

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ

УДК 661.162.2

Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Буденкова Н. М., к.х.н., доцент, Пророк О. А., аспірант (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

РОЗРОБКА ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ СХЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ ДИНІТРОТОЛУЕНСУЛЬФОНАТНИХ ВІДХОДІВ

Досліджені сучасні методи знешкодження рідких відходів органічного походження, зокрема сполук динітротолуїдинового ряду. Обраний, як основний, метод утилізації рідких відходів гербіцидів динітротолуїдинового ряду – концентрування з наступним спалюванням і переробкою в готові продукти. Запропонована функціональна схема повної утилізації динітротолуенсульфонатних відходів. Надані рекомендації і технічні рішення по розробці відповідної технології.

Ключові слова: гербіциди, утилізація, електрохімічна деструкція органічних речовин, технологія переробки, спалювання, будівельні матеріали.

Гербіциди – хімічні препарати (або їхні композиції), що використовуються для боротьби з небажаною рослинністю. Широке застосування цих речовин у сільському господарстві привело до істотного збільшення врожаїв. Однак невміле чи надмірну їх використання призводить до забруднення ґрунту і води, що, у свою чергу, викликає загибель птахів і дрібних тварин, і навіть загрозу здоров'ю людини. Масштаби застосування в якості гербіцидів нітротолуєнових сполук значні завдяки їх невеликій вартості, високій ефективності і помірній токсичності.

Обсяг застосування гербіцидів весь час зростає, тому що без них неможливе одержання хороших і стійких врожаїв сільськогосподарських культур [1, С. 5]. Разом з ростом їх застосування відбувається і удосконалення асортименту. Персистентні препарати замінюються менш персистентними і менш токсичними для об'єктів навколишнього середовища.

Аналіз зміни асортименту препаратів показує, що ряд класів сполук поступово втрачає ведучу роль, з'являються нові препарати з низькими нормами витрат і малою персистентністю. Дещо знижується застосування динітротолуїдинів, тому що при їх застосуванні можливе утворення токсичних метаболітів. Однак масштаби застосування сполук даної групи гербіцидів залишаються все ще великими, їх

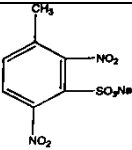
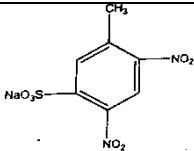
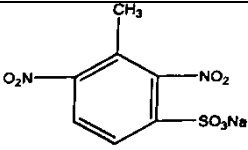
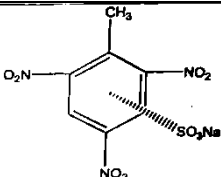
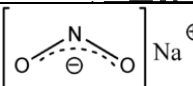
витрати зменшилися всього приблизно на 15%.

В останні роки людина все в більше приходить до розуміння того, що неправильне вирішення питань раціонального використання природних ресурсів та охорони навколишнього середовища може поставити під сумнів саму можливість подальшого існування цивілізації. Тому комплексне використання сировинних ресурсів планет – первинних та вторинних, повсюдне впровадження технологій очищення відходів, їх утилізації, переробки та повторного використання є **актуальною проблемою**.

Об'єктом нашого **дослідження** є натрієві солі метил динітробензенсульфокислоти (молекулярна формула $C_7H_5N_2NaO_7S$) : натрій 3-метил-2,6-динітробензенсульфонат, натрій 5-метил-2,4-динітробензенсульфонат, 3-метил-2,4-динітробензенсульфонат, які є ізомерами (клас небезпеки H315-H319-H335).

Таблиця 1

Склад відходів для переробки

| № | Назва та хімічна формула | Структурна формула | Масовий вміст, %. |
|---|---|---|-------------------|
| 1 | Натрій 3-метил-2,6- динітробензенсульфонат $NaO_3SC_6H_2(NO_2)_2CH_3$ |  | 5,67 |
| 2 | Натрій 5-метил-2,4- динітробензенсульфонат $NaO_3SC_6H_2(NO_2)_2CH_3$ |  | 12,65 |
| 3 | Натрій 3-метил-2,4- динітробензенсульфонат $NaO_3SC_6H_2(NO_2)_2CH_3$ |  | 1,31 |
| 4 | Натрій 2,4,6-тринітрометилбензен- сульфонат $NaO_3SC_6H_2(NO_2)_3CH_3$ |  | 7,82 |
| 5 | Натрію нітрит $NaNO_2$ |  | 8,18 |
| 6 | Інші нітрогенопохідні метил- бензенсульфонату | | 0,4 |

Відходи, що надходять на переробку, являють собою гомогенну систему, яка знаходиться в рідкому агрегатному стані, жовтогарячого кольору із темним забарвленням у вигляді концентрату із $pH = 7$, $Eh = +200$ мВ, густиною $1,1$ т/м³, з неприємним запахом ароматичних нітроорганічних сполук. Кількість надходження 10 м³/добу, вміст сухого залишку – 36% .

Найбільш відомими методами знешкодження важкоокиснюваних забруднень органічного походження є захоронення, спалювання, окиснення різними окисниками [2, С. 196].

Захоронення – один з основних і дешевих методів позбавлення від відходів. Однак, такий метод – це відкладена проблема зі знезараження токсичних відходів, який має такі недоліки: вилучення земельних площ з обороту; дороговартісні заходи щодо проведення моніторингу навколишнього середовища на об'єктах розміщення відходів; побічні хімічні реакції, що відбуваються в масі відходів і можуть призвести до надзвичайних ситуацій; можливість стійкого забруднення ґрунту в місцях поховань.

Спалювання – найбільш ефективний та інколи єдиний можливий метод знешкодження. Зниження утворення токсичних викидів при спалюванні можливо при інжектуюванні кисню з високою швидкістю в первинну камеру і камеру допалювання. Шляхом попереднього термічного розкладу органічної частини токсичних речовин в безкисневому середовищі (піроліз) можна підвищити ефективність спалювання, однак при цьому збільшується кількість небезпечних відходів в суміші, яка спалюється.

Перспективною в науковому і практичному плані є технологія деструкції токсичних забруднень органічного походження шляхом окиснення у рідкій фазі. Для рідкофазної деструкції забруднень використовують наступні окисники: кисень повітря, озон, перманганати, біхромати, нітратну кислоту, активний хлор, пероксидні органічні та неорганічні сполуки, реактив Фентона та ін. При дії активного хлору основним процесом деструкції молекул органічної речовини є окисний гідроліз. Більшість забруднень органічного походження окиснюються активним хлором з невеликою швидкістю, тому процес потребує введення великої кількості окисника. Дослідження на похідних фенолу показали, що на окиснення 1 моля сполуки до малеїнової кислоти витрачається 16 моль-еквівалентів активного хлору. Введення великих доз окисника призводить до ускладнення технологічного процесу, в зв'язку з необхідністю дехлорування стоків. Також утворюються токсичні побічні продукти, в тому числі діоксини

[3, С. 168].

В роботі [4, Р. 2080] викладені позитивні результати застосування озонування для деструкції деяких сполук органічного походження. Проміжними продуктами озонування зазвичай є низькомолекулярні карбонові кислоти або альдегідокислоти. Озонування в рідкій фазі супроводжується великою витратою O_3 , тому даний метод є енерговитратним. Наприклад, для деструкції 1 кг фенолів необхідно 21 кг O_3 , на одержання якого витрачається біля 550 кВт·год електроенергії. Також при озонуванні необхідне додаткове очищення викидів від важких металів, які утворюються при деструкції металоорганічних молекул пестицидів.

Порівняно з іншими реагентами-окисниками пероксид гідрогену має ряд переваг: у воді розпадається до H_2O і O_2 , можлива обробка розчинів в широкому інтервалі температур, рН і Eh, велика розчинність у воді, простота апаратного оформлення процесів очищення. Недоліком є великі витрати окисника. Даний недолік усувається застосуванням різних високоактивних каталізаторів, на яких ступінь окиснення за 20° С і тривалості обробки 1 година сягає 90% [4,

Р. 2085]. Висока ступінь розкладу досягається в результаті застосування системи H_2O_2/Fe^{2+} (так званого реактиву Фентона). При цьому утворюється шлам, що містить в основному $Fe(OH)_3$, котрий здатний до сорбції органічних сполук. Встановлено, що окиснення реактивом Фентона оптимально відбувається при рН=3, а ступінь окиснення органічних речовин залежить від співвідношення H_2O_2 і Fe^{2+} . Недоліками пероксиду гідрогену є його нестабільність (особливо в присутності солей металів), особливі умови зберігання і транспортування даного реагенту. А також неможливість видалення іонів металів з рідкої фази при окисненні металоорганічних сполук без введення хімічних реагентів.

В якості окисного способу деструкції органічних речовин застосовуються і електрохімічні методи. Особливо широко ці методи застосовують для виділення важких металів з рідких відходів, які містять органічні речовини. Металовмісні токсиканти відновлюють на катоді. Проведення електролізу при постійному струмі є більш економічним, ніж при змінному. Електроліз ведуть при густині струму до 10 А/см², відношення поверхні аноду до поверхні катоду дорівнює 1 [5, С. 158]. При проведенні електрохімічної деструкції забруднень органічного походження суттєве значення має вибір матеріалу анода. Для руйнування токсичних речовин, в якості анодного матеріалу в електролізерах частіше застосовують оксидні Ru/Ti або корозійнос-

тійкі електроди з гальванічно-нанесеним шаром Pt на титанову або ніобієву основу. Найбільш широко в електрохімічних методах знезараження металоорганічних пестицидів застосовується електрокоагуляція із застосуванням залізних електродів. Електрохімічне окиснення можна проводити в присутності H_2O_2 . Визначено, що для пестициду цинеба з концентрацією $2,8 \text{ мг/дм}^3$ і часу електролізу – 60 хвилин ступінь деструкції складає 95%. При пропусканні струму крізь залізні електроди відбувається утворення іонів Fe^{2+} , які з пероксидом гідрогену складають систему Фентона. При непрямому електроокисненні органічні речовини приводять в контакт з водною фазою, де шляхом анодного окиснення безперервно одержують окисник, який окиснює органічні речовини до вуглекислого газу. До переваг електрохімічного методу слід віднести відсутність необхідності застосування дороговартісних реагентів, а також можливість виділення окремих компонентів. Недоліками цього методу є руйнування поверхні електродів, великі витрати металу електродів, висока енергоємність процесу, а також необхідність додаткового очищення розчинів після окиснення органічних компонентів.

Наведені деструктивні методи забезпечують досить високу швидкість і повне руйнування шкідливих компонентів, але пов'язані з великими капітальними і енергетичними витратами. Вони також мають деякі труднощі в дозуванні окисників, потребують складного апаратного оформлення, підвищеної температури і тиску, переробки і очищення великих об'ємів гарячих газів і рідких відходів, які містять в тому числі важкі метали.

Деструкцію органічних забруднень вивчали різними окиснювачами з контролем середовища за фізико-хімічними параметрами системи.

Таблиця 2

Схеми обробки відходів реагентами і візуальні спостереження

| № | Схема обробки | Візуальні спостереження за розчином |
|---|--|--------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| 1 | СВ + Бентонітова глина + Силікат Na^+ + $Ca(OH)_2$ + Флокулянт Перемішуємо Відстоюємо => $V_{OC}=25\%$ | зміна забарвлення не спостерігається |
| 2 | Окиснення (реакція Фентона) $СВ+ FeSO_4 + H_2O_2$ $pH=2,2 Eh=510$ Перемішуємо 30хв + $Ca(OH)_2$ до $pH=10$ Фільтруємо => $V_{OC}=20\%$ | зміна забарвлення не спостерігається |

продовження табл. 2

| 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|
| 3 | Електрокоагуляція в бездіафрагментному електролізері з залізними електродами в присутності $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ $V_{\text{OC}}=20\%$, $t_{\text{обр}}=30$ хв | зміна забарвлення не спостерігається |
| 4 | СВ+ $\text{CuSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ +Флокулянт Перемішуємо 10 хв і відстоюємо $V_{\text{OC}} = 20\%$ | зміна забарвлення не спостерігається |
| 5 | Обробка окиснювачем СВ + Cl_2 (Гіпохлорит натрію) + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | зміна забарвлення не спостерігається |
| 6 | Обробка відновником Na_2SO_3 без коригування рН | зміна забарвлення не спостерігається |
| 7 | Обробка коагулянтами СВ+ Полвак + NaOH до рН=7,2 перемішування 10 хв, відстоювання, фільтрування $V_{\text{OC}} = 10\%$ | утворення пластівців, зміна забарвлення не спостерігається |
| 8 | Обробка коагулянтами СВ + $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ до рН=11 перемішування 10 хв, фільтрування і відстоювання $V_{\text{OC}} = 20\%$ | утворення пластівців, зміна забарвлення не спостерігається |

В результаті проведених досліджень, встановлено, що сучасні методи знешкодження важкоокиснюваних забруднень органічного походження із застосуванням хімічних реагентів окисників, відновників, коагулянтів, електрохімічних способів і їх комбінації не може бути рекомендовано технічним рішенням для утилізації даної категорії стоків. **На підставі аналізу наукових даних та експериментальних досліджень**, як основний обрано метод регенерації рідких відходів гербіцидів динітротолуїдинового ряду – концентруванням з наступним спалюванням і утилізацією в готові продукти.

Метою подальших досліджень була розробка функціональної схеми утилізації органічних забруднень, зокрема сполук динітротолуїдинового ряду та надання рекомендацій і технічних рішень по розробці відповідної технології.

Проведений аналіз показав, що для знешкодження випробуваних забруднень варто застосувати спалення з попереднім концентруванням рідких відходів.

Різноманітність компонентів, що присутні у рідких відходах органічного походження, зокрема сполук динітротолуїдного ряду, зумовлює економічну недоцільність їх виділення у вільному чи зв'язаному вигляді з метою подальшого використання.

На рисунку представлено схему знешкодження та утилізації нітротолуенсульфонатних відходів, яка включає концентрування, спалювання відходів, вловлювання оксидів нітрогену та відділення сульфуровмісної золи. Сульфуровмісну золу можна використати як добавку в бетони, керамзит, асфальт та інші матеріали [6]. Відомо, що для одержання керамзиту з мінімальною густиною та поліпшення процесу випалу варто застосовувати мінеральні і органічні добавки до вихідної глинистої сировини. Корегуючі добавки, зокрема сульфуровмісна зола, сприяють зниженню температури початку переходу маси в піропластичний стан, розширенню температурного інтервалу спучування, збільшення об'єму газів, які виділяються в інтервалі температур спучування. Це знижує густину керамзиту.

Оскільки в одержаній золі високий вміст натрію сульфату її можна переробляти разом з хлоровапняною суспензією на гіпс. Санітарно-гігієнічне вивчення гіпсового в'язучого, одержаного із застосуванням відходів, показало відповідність продукту гігієнічним вимогам до будівельних матеріалів.

Наявність в сульфуровмісній золі інших мінеральних компонентів (NaCl , Na_2S , сажа), крім натрію сульфату, дозволяє застосовувати її для виробництва розчинного скла – будівельного в'язучого [6]. Характеристики зразків силікат-глиби, одержаних за содово-сульфатною технологією із застосуванням технічно чистих реактивів і сульфуровмісної золи значно співпадають.

Порівняльний аналіз сировини для виготовлення будівельних матеріалів та склад відходів при спалюванні забруднень органічного походження, зокрема сполук динітротолуїдинового ряду дозволяє запропонувати застосовувати ці відходи для виробництва натрій-кальцій-силікатного скла (нерозчинного). Для розкладу натрію сульфату-компоненту сульфуровмісної золи можна використати деревне вугілля, тирсу або деякі органічні речовини. Як відновник працює сажа із сульфуровмісної золи. Застосування такої добавки також підвищує якість та знижує собівартість скла.

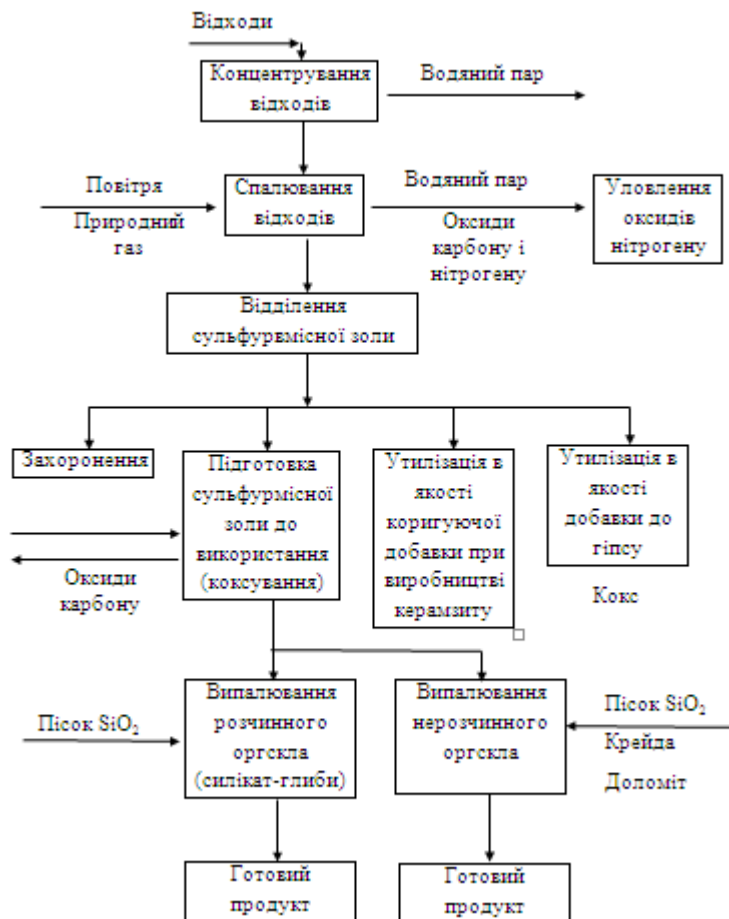


Рисунок. Функціональна схема утилізації органічних забруднень, зокрема сполук динітролуїдинового ряду

Таким чином, з метою утилізації рідких відходів динітролуїдинового ряду експериментально досліджено методи знезараження важкоокиснюваних органічних речовин, запропоновано функціональну схему, надано рекомендації зі створення відповідної технології.

1. Мельников Н. Н. Пестициды и окружающая среда / Н. Н. Мельников – Химическая промышленность. – № 3 (131). – 1992. – С. 3–8.
2. Халтурин В. Г. Термическая конверсия ядохимикатов / В. Г. Халтурин, Н. Ш. Гайбадуллин, В. А. Комарова – М. : СИБИКО, 2001. – С. 195–198.
3. Волгина Т. Н. Современные методы обезвреживания некондиционных пестицидов / Т. Н. Волгина, В. Т. Новиков, Д. В. Ругцова // Ползуновский вестник. – № 3. – 2010. – С. 166–170.
4. Carpi A., Lidberg S. E. Environ // Science and Technology, V. 31, № 7, 1997. – P. 2085–2091.
5. Обезвреживание, утилизация и переработка отходов производства тринитротолуола / К. М. Иоганов, А. М. Пыжов,

И. К. Кукушкин, Я. С. Попов // Вестник СамГУ. – Естественнонаучная серия. – 2013. – № 6(107). – С. 153–166. **6.** Способ получения растворимого стекла / А. М. Пыжов [и др.] Патент РФ на изобретение. № 2379233. Заявка № 2008134815. Приоритет 25 августа 2008 г. Опубл. 20.01.2010 г. Бюл. № 2.

Рецензент: к.т.н., с.н.с., профессор Яцков М. В. (НУВГП)

Korchyk N. M., Candidate of Engineering (Ph.D.), Associate Professor, Budenkova N. M., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, Prorok O. A., Post-graduate Student (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

DEVELOPMENT OF THE FUNCTIONAL DISPOSAL SCHEME FOR DINITROTOLUTENSULFONATE WASTES

Modern methods have been investigated for neutralizing organic origin liquid wastes, in particular compounds of the dinitrotoluidine series. The process of destruction of organic contaminants by means of various oxidants with environmental control on the physical and chemical parameters of the system was investigated. As a result of the conducted research, it has been established that modern neutralization methods for heavy oxidizing pollutants of organic origin with the chemical reagents – oxidizing agents, reducing agents, coagulants, electrochemical methods and their combination cannot be recommended as a technical solution for the disposal of this wastes category. As the main recycling method for liquid wastes, which contains dinitrotoluidine series herbicides, was chosen the method, which based on concentration process, followed by combustion and recycling into finished products. A functional scheme is proposed for the complete disposal of dinitrotoluenesulphonate wastes.

Recommendations and technical solutions for the development of the appropriate technology are given.

Keywords: herbicides, recycling, destruction of organic matter, processing technology, combustion, building materials.

Корчик Н. М., к.т.н., доцент, Буденкова Н. М., к.х.н., доцент, Пророк О. А., аспирант (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ СХЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ДИНИТРОТОЛУЕНСУЛЬФОНАТНЫХ ОТХОДОВ

Исследованы современные методы обезвреживания жидких отходов органического происхождения, в частности соединений динитротолуидинового ряда. Выбран, как основной, метод утилизации жидких отходов гербицидов динитротолуидинового ряда – концентрирование с последующим сжиганием и утилизацией в готовые продукты. Предложена функциональная схема полной утилизации динитротолуенсульфонатных отходов. Даны рекомендации и технические решения по разработке соответствующей технологии. *Ключевые слова:* гербициды, утилизация, деструкция органических веществ, технология переработки, сжигание, строительные материалы.
