

Н.А. Хоп'як,
С.Т. Омельчук*,
А.К. Маненко,
Н.О. Крупка,
С.І. Матисік,
С.Т. Зуб,
Б.Т. Грималюк

МЕТОД ЗНЕШКОДЖЕННЯ КУБОВОГО ЗАЛИШКУ ВИРОБНИЦТВА ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДУ ЗА ДОПОМОГОЮ ЕКОСОРБЕНТУ ГЛАУКОНІТОЛІТУ НА ЛЬВІВСЬКОМУ ПІДПРИЄМСТВІ «ГАЛИЧФАРМ» - «КОРПОРАЦІЯ АРТЕРІУМ»

Львівський національний медичний університет імені Данила Галицького
кафедра гігієни та профілактичної токсикології
Національний медичний університет імені О.О. Богомольця*
кафедра гігієни та екології

Ключові слова:

диметилсульфоксид,
глауконітолїт, індекс
токсичності, сумарний індекс
небезпеки

Key words: dimethyl sulfoxide,
glauconitolite, toxicity index, total
index of danger

Резюме. Проведена гигиеническая оценка возможности использования природного экосорбента глауконитолита для обезвреживания кубового остатка производства диметилсульфоксида на предприятии "Галичфарм"- "Корпорация Артериум". Установлено, что кубовый остаток до обработки экосорбентом принадлежит по показателям суммарного индекса опасности, биохимической и химической потребности в кислороде к I классу опасности, после обработки – к IV классу и может без ограничений вывозиться на полигоны твердых бытовых отходов.

Summary. The hygienic estimation of use of natural ecosorbent glauconitolite for destroying of stillage bottom of dimethylsulfoxide at the enterprise "Halychfarm"- "Corporation Arterium" was carried out. It was determined that stillage bottom before its processing with ecosorbent belongs to I-st class of danger (by values of total index of danger, biochemical and chemical oxygen demand), after processing glauconitolite – to IV-th class of danger and without restrictions may be removed on the grounds of hard domestic wastes.

Диметилсульфоксид (димексид, ДМСО) використовується в медичній і ветеринарній практиці як протизапальний, місцевоанестезуючий, антисептичний препарат [14]. На "Галичфармі" за рік переробляється 112 т ДМСО і випускається 1 млн. флаконів очищеного до 99,5 % "Димексиду". Процес очищення ДМСО здійснюється у два етапи: перший – очищення підігрітого до 100 °С ДМСО калію гідратом окису; другий – перегонка у випарних апаратах і теплообмінниках. На обох етапах утворюється 5,3 т/рік кубового залишку (КЗ) у вигляді темно-коричневої рідини з різким часниково-сірководневим неприємним запахом на рівні 3,5-4 балів, яка перед вивезенням за межі підприємства повинна проходити знезаражування.

Метою роботи стала гігієнічна оцінка можливості використання природного екосорбенту глауконітолїту для знешкодження кубового залишку виробництва диметилсульфоксиду на "Галичфармі"- "Корпорация Артериум".

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Масову частку ДМСО та інших домішок у КЗ визначали згідно з [7], окрім сульфатів, вміст яких встановлювали за [2], і сульфідів – за [1,13].

Для встановлення класу небезпечності відходів розраховували індекс токсичності кожного інгредієнта КЗ і сумарного індексу небезпечності згідно з [4] до і після знешкодження глауконітолїтом [6]. Індекс токсичності (K_i) розраховували за формулою:

$$K_i = \frac{\lg(LD_{50})_i}{(S + 0,1F + C_n)_i} \quad (1)$$

LD_{50} – середня смертельна доза за введення у шлунок;
 S – коефіцієнт розчинності хімічного інгредієнта у воді (розчинність хімічного інгредієнта у воді в г на 100 г води при температурі не вище 20 °С поділити на 100);

F – коефіцієнт леткості хімічного інгредієнта (тиск насиченої пари в мм рт. ст. інгредієнтів відходу при температурі 25 °С, що мають температуру кипіння при 760 мм рт. ст. не вище 80 °С; поділити на 760);

C_n – кількість інгредієнта у загальній масі відходу, т/т;
 i – порядковий номер конкретного інгредієнта.

Після розрахунку K_i вибирали не більше 3, але не менше 2 провідних інгредієнтів відходів, які мають найменші K_i . При цьому, якщо виконуються наступні дві умови: $K_1 < K_2 < K_3$ і

$2K_1 > K_3$, то сумарний індекс небезпечності (K_{Σ}) розраховували за формулою:

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n K_i, n \leq 3 \quad (2)$$

У випадку невиконання другої умови, тобто $2K_1 < K_3$, сумарний індекс небезпечності розраховували за формулою (2) з урахуванням лише значень K_1 і K_2 при $n=2$.

Умовні величини LD_{50} для інгредієнтів відходу визначали відповідно до показників класу їх небезпечності у повітрі робочої зони за допомогою таблиці 5.2 [4]; показники розчинності і леткості для розрахунку S і F знаходили за допомогою довідника [11].

Клас небезпечності визначали також за інтегровальними показниками біохімічного і хімічного споживання кисню (БСК₂₀ і ХСК відповідно) за [8,9,12].

Процес знешкодження кубового залишку виробництва ДМСО проводили у бетонозмішувачі протягом однієї години шляхом змішування одного об'єму КЗ з 2 об'ємами хлорного вапна, 0,5 об'єму кальцію гідроксиду і 3 об'ємами природного екосорбента глауконітоліту. Хлорне вапно вносили у бетонозмішувач по одній порції (0,1 об'єму) кожні шість хв., щоб не допустити перегріву КЗ і викиду реакційної суміші, оскільки проходить екзотермічна реакція. У процесі знешкодження відбувається окиснення сполук КЗ з утворенням сполук шестивалентної сірки, які не мають неприємного запаху і є екологічно нешкідливими.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що до складу КЗ входять: ДМСО – 82,28 % (0,8228 частки об'єму), диметилсульфон (шестивалентна сірка) – 2,27 %, зола – 3,20 %, калію гідроксид – 0,28 %, калію сульфід – 0,42 %, меркаптиди – 0,27 %, полісульфіди – 0,204 %, неідентифіковані леткі домішки (меркаптиди і полісульфіди) – 5,25 %, неідентифіковані малолеткі домішки (меркаптиди і полісульфіди) – 5,826 %. Інгредієнти відповідно належать до IV, IV, IV, II, III, II, IV, IV, IV класів шкідливості.

Розрахунок індексу токсичності для окремих компонентів КЗ (табл. 1) засвідчив, що найменші показники характерні для ДМСО ($K_1=2,2$), калію гідроксиду ($K_2=2,4$) і меркаптідів ($K_3=14,2$). З урахуванням того, що $K_1 < K_2 < K_3$ і $2K_1 < K_3$, сумарний індекс небезпечності незнешкоджених відходів становить $K_{\Sigma}=1/4 \times (2,2+2,4)=1,2$, тобто відходи належать до надзвичайно небезпечних

($K_{\Sigma} < 1,3$) згідно з [4]. За величинами інтегровальних показників БСК₂₀ і ХСК (20000 і 65000 мгО₂/дм³ відповідно) незнешкоджений кубовий залишок також можна віднести до I класу небезпеки [10].

При знешкодженні КЗ глауконітолітом утворюються нешкідливі речовини: сірка елементарна – 10 %; кальцієві солі сірковмісних сполук – 38,32 %; кальцію гідроксид – 1,68 %; глауконітоліт – 50 %. З урахуванням кількості утвореної сірки елементарної і кальцієвих солей сірковмісних сполук можна зробити висновок, що видалення ДМСО, меркаптідів і полісульфідів у присутності глауконітоліту перебігало швидко і в повному обсязі. Індекс токсичності (табл. 2) для кальцієвих солей сірковмісних сполук становить 11,2 (K_1), сірки елементарної – 41,8 (K_2) і кальцію гідроксиду – 228,2 (K_3). Зважаючи на сорбційні властивості глауконітоліту, K_i для нього не розраховували, а приймали за "0". Оскільки $K_1 < K_2 < K_3$ і $2K_1 < K_3$, то сумарний індекс небезпечності знешкодженого КЗ становить $K_{\Sigma}=1/4 \times (11,2+41,8)=13,3$, що вказує на його малу небезпечність. Величини БСК₂₀ і ХСК (150 і 260 мгО₂/дм³) також дозволяють віднести КЗ до IV класу небезпечності.

Механізм впливу глауконітоліту полягає в тому, що він за принципом фізичної адсорбції [5] зв'язує ДМСО, меркаптиди і полісульфіди, які в подальшому окиснюються до елементарної сірки, кальцієвих солей сірковмісних сполук і мобілізованими на його поверхні сіркобактеріями. На вивільнені місця знову сорбуються ДМСО, меркаптиди і сульфідів, які зазнають мікробного окиснення. Схожі явища описані в літературі [3] під назвою процесів біосорбції або біорегенерації. Таким чином, мікроорганізми, які знаходяться на поверхні глауконітоліту, опиняються у сприятливих умовах, за яких відбувається швидка дифузія ДМСО.

Сорбційні властивості глауконітоліту визначаються іонною формою мінерала. Процес сорбції іонів сірки, меркаптідів, полісахаридів зростає у ряді: необроблений глауконітоліт – NH₄-форма глауконітоліту – Ca-форма глауконітоліту – Na-форма глауконітоліту. Збільшення сорбції досліджуваних іонів пов'язано із зростанням міжплощинної відстані у структурі глауконітоліту у результаті адсорбції гідратованих іонів Li, K, Ca, Na, NH₄. Встановлено ряд сорбції елементів, в якому вони можуть мінятися місцями: La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, NH₄⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺. Такі зміни пов'язані з присутністю у глауконітолітовому концентраті 5-10 % сумішей монтморилоніту, кварцу, інших

мінералів, а також з неоднорідністю фазового складу взірців глауконітоліту. Наявність змішаношарових утворень структур “глауконіт-монт-

морилоніт” у складі глауконітоліту становить 5-7 % і визначає величину сорбційної ємності мінералу [11].

Таблиця 1

Величини K_i компонентів кубового залишку до знешкодження глауконітолітом

Назва речовини	% вмісту	Частка (Св)	Клас шкідливості	LD50, мг/кг	lg LD50	S	F	K_i
ДМСО	82,28	0,8228	IV	10000	4,00	100/100=1	3,48/760=0,0046	2,2
Диметилсульфон (сірка шестивалентна)	2,27	0,0227	IV	16000	4,20	10/100=0,1	2,2/760=0,0029	34,1
Зола	3,20	0,032	IV	20000	4,30	1/100=0,01	0	102,4
Калію гідроксид	0,28	0,0028	II	150	2,17	90/100=0,9	2,0/760=0,0026	2,4
Калію сульфід	0,42	0,0042	III	5000	3,69	20/100=0,2	1,0/760=0,0013	18,1
Меркаптиди	0,27	0,0027	II	150	2,17	15/100=0,15	2,15/760=0,0028	14,2
Полісульфіди	0,204	0,00204	IV	3700	3,56	1/100=0,01	2,2/760=0,0029	288,7
Неідентифіковані леткі домішки	5,25	0,0525	IV	5000	3,69	1/100=0,01	2,28/760=0,003	58,8
Неідентифіковані малолеткі домішки	5,826	0,05826	IV	5000	3,69	1/100=0,01	0,076/760=0,0001	54,1

Отже, процес знешкодження кубових залишків виробництва ДМСО заслуговує на позитивну оцінку, оскільки утворюються кальцієві солі сірковмісних сполук та сірка шестивалентна елементарна, які мають властивості неелектролітів і нерозчинні, а сморідні речовини меркаптани дезодоруються за рахунок їх окиснення до сульфонів (сірка шестивалентна), при цьому запах

знижується до одного балу. Після вивантаження в тару (дерев'яну, металеву) відходи протягом години перетворюються на тверду масу і можуть бути без обмежень використані на полігонах твердих побутових відходів як ізолювальний матеріал – код 1.39.03 – гашене вапно, вапняк, шлами після гасіння [6] або у кар'єрах, що рекультивуються.

Таблиця 2

Величини K_i компонентів кубового залишку після знешкодження глауконітолітом

Назва Речовини	% вмісту	Частка (Св)	Клас шкідливості	LD ₅₀ , мг/кг	lg LD ₅₀	S	F	K_i
Сірка елементарна	10,00	0,1	IV	17000	4,23	0,001	0,001	41,8
Кальцієві солі сірковмісних сполук	38,32	0,3832	IV	20000	4,30	0,0001	0,0001	11,2
Кальцію гідроксид	1,68	0,0168	IV	14500	4,16	0,0013	0,0013	228,2
Глауконітоліт	50,00	0,5	IV	100000	5,00	0	0	0

ВИСНОВКИ

1. Під час виробництва диметилсульфоксиду утворюється кубовий залишок у вигляді темно-коричневої рідини з різким часниково-сірководневим неприємним запахом на рівні 3,5-4 балів, який за величиною сумарного індексу небез-

печності (1,2), показниками біохімічної і хімічної потреби в кисні (20000 і 65000 мгО₂/дм³) належить до I класу небезпечності.

2. Після оброблення кубового залишку виробництва диметилсульфоксиду хлорним вапном,

кальцію гідроксидом і глауконітолітом сумарний індекс небезпечності зріс до 13,3, зменшилися показники біохімічної і хімічної потреби в кисні (відповідно 150 і 260 мгО₂/дм³), запаху (один бал), що дозволяє віднести дані відходи до IV

класу небезпечності і свідчить про високу адсорбційну здатність глауконітоліту і його придатність для знешкодження кубових залишків диметилсульфоксиду.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бусев А. И. Аналитическая химия серы / А. И. Бусев, Л. Н. Симонова. – М., 1975. – 272 с.
2. ГОСТ 10671.5-74. Реактивы. Методы определения примеси сульфатов.
3. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения : автореф. дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук / Е. А. Григорьева. – Челябинск, 2004. – 20 с.
4. ДСанПіН 2.2.7.029-99. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу безпеки для здоров'я населення.
5. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення, та якість води / А. К. Запольський. – К. : Вища школа, 2005. – С. 337–338.
6. Маненко А.К. ТУ У 02497915.001-2001. Глауконітоліт природний і модифікований / А.К. Маненко, Н.А. Хоп'як. – Львів, 2001. – 12с.
7. МВ 6-09-30-87. Требования к построению, содержанию, изменению методик выполнения газохроматографических компонентов проб химических органических продуктов.
8. МВВ 081/12-0014-01. Поверхневі води. Методика виконання вимірювань біохімічного споживання кисню (БСК5).
9. МВВ 081/12-0019-01. Поверхневі води. Методика виконання вимірювань хімічного споживання кисню біхроматним окисненням (ХСК).
10. Предельное количество токсичных промышленных отходов, допускаемое для складирования в накопителях (на полигонах) твердых бытовых отходов: (нормативный документ), утвержденный гл. гос. сан. врачом СССР № 3897-85 от 30 мая 1985 // Збірник важливих офіційних матеріалів з санітарних і протиепідемічних питань. – К., 1996. – Т. 5, Ч. 1. – С. 269.
11. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавич. – М. : Химия, 1977. – 376 с.
12. СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. – М., 1987.
13. ТУ 6-09-3818-89. Диметилсульфоксид (метилсульфоксид).
14. Steinberg A. The employment of dimethyl sulfoxide as an anti-inflammatory agent and steroid-trans- porter in diversified clinical diseases / A. Steinberg // An. New York Academy of Sciences. – 2006. – Vol. 141. – P. 532–550.

