

УДК 66.094.2:661.6

Ю.В. ХОХА, канд. геол. наук, науковий співробітник Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна

Л.С. ЖЕРЕБЕЦЬКА, інженер II категорії Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна

О.В. ЛЮБЧАК, канд. геол. наук, науковий співробітник Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, Україна

ЗНЕШКОДЖЕННЯ ФОСФОРОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК У ВІДНОВНОМУ СЕРЕДОВИЩІ, ЯК АЛЬТЕРНАТИВА СПАЛЮВАННЮ

Коротко розглянуті питання накопичення небезпечних сірко- та фосфоровмісних сполук на території України. Окреслені небезпеки, пов'язані з їх потраплянням в оточуюче середовище. Надана характеристика основних методів знешкодження застарілих пестицидів. Запропонована методика утилізації сірко- та фосфоровмісних пестицидів методом високотемпературного відновлення в процесі газифікації вуглецю водяною парою. Термодинамічними методами розрахований склад продуктів відновлення. Показана перспективність використання цієї технології.

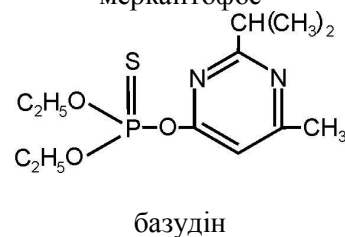
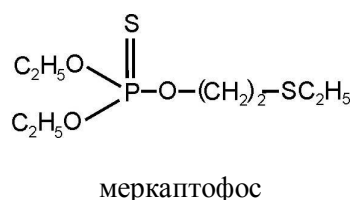
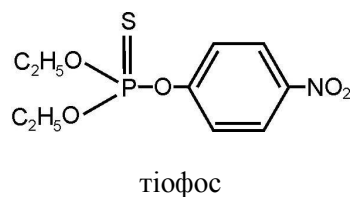
Ключові слова: відновлення, спалювання, знешкодження пестицидів, фосфоровмісні сполуки, сірковмісні сполуки, газифікація.

Стрімкий розвиток сільського господарства, що спостерігався протягом всього 20-го сторіччя та триває зараз, став відповіддю науки і споріднених з нею технологій на зростаючі потреби людства в зернових та інших рослинних культурах. Суттєвим кроком у розвитку сільськогосподарських технологій було винайдення хімічних засобів захисту рослин – пестицидів. Протягом минулого сторіччя відбулось розділення цих засобів на окремі групи – за дією, що вони спричиняють або іншими ознаками: фунгіциди, гербіциди, інсектициди, зооциди, і т.п. Переважно, засоби захисту рослин являють собою органічні сполуки, що вміщують гетероатоми.

Фосфорорганічні речовини зайняли достойне місце серед засобів захисту рослин, що зумовлено високою біологічною активністю багатьох сполук цього ряду. Досліджено та досі продукується багато фосфорорганічних сполук – пестицидів (ФОС). Серед них є речовини, заборонені до використання: базудін, бутифос, меркаптофос, метилмеркаптофос, метилнітрофос, тіофос та інші.

З аналізу літературних джерел випливає, що більшість заборонених та/або високотоксичних ФОС являють собою вуглеводні, які

вміщують фосфор одночасно з сіркою або галогеном, наприклад наведемо сірковмісні:



Активне використання ФОС-пестицидів сприяло суттєвому зростанню врожайності та здешевленню вартості кінцевої продукції. Проте, відчутна вигода від застосування ФОС в сільському господарстві призвела до неконтрольованого їх використання. Пестициди накопичувались на складах колгоспів та радгоспів, часто невідповідно обладнаних, тара втрачала маркування та герметич-

ність. Коли в СРСР почалися кризові процеси, держава втратила контроль над такими небезпечними об'єктами. Унаслідок загального спаду виробництва потреба в отрутохімікатах різко зменшилась. Тим часом невикористані пестициди залишилися на складах, втрачаючи придатність та початковий хімічний склад, перетворюючись на суміш речовин з невизначеним складом.

Спеціальний доповідач ООН по питаннях про несприятливі наслідки незаконних перевезень та захоронення токсичних та небезпечних відходів пан Окечукву Ібенау в своїй доповіді щодо України [1] зауважив, що за урядовими даними об'єм таких непридатних пестицидів оцінюється у 20900 т, що можна порівняти з запасами усіх застарілих пестицидів африканського континенту. Він також звертає увагу на неналежне зберігання цих речовин, враховуючи, що у доповнення до 109 централізованих сховищ в Україні існує біля 5000 сховищ, які належать приватним або змішаним (за формами власності) підприємствам. У протиріччя з вищенаведеними цифрами, Спеціальний доповідач повідомляє, що в Київській області на приватних складах зберігається більше 100 тис. т застарілих пестицидів. Це ще раз вказує на те, що реальні масштаби проблеми можуть бути у рази більшими, аніж офіційно заявлені.

В тому ж документі зазначено, що Україна не володіє технологіями, які дозволяють належним чином використати або знешкодити накопичені на її території токсичні речовини. Паном Ібенау висловлена занепокоєність з приводу наслідків можливого використання технології спалювання для знищення пестицидів, оскільки цей метод критикується міжнародними експертами по знешкодженню стійких органічних забруднювачів. Знищенням отрутохімікатів в Україні займається, в основному, лише одне підприємство – ТзОВ "Елга" (м. Шостка, Сумська обл.), яке має відповідний сертифікат та ліцензію з 1991 року та використовує метод низькотемпературного багатоконтурного піролізу [2]. Наскільки відомо, за роки свого існування на ТзОВ "Елга" знищено біля 1 тис. т непридатних пестицидів. Цього, звісно, більш ніж недостатньо для вирішення задачі знищення непридатних пестицидів.

В двотисячних роках, на території окремих областей України, проводились випро-

бування мобільних установок для спалювання непридатних пестицидів. Наприклад, в 2008 році такі дослідження здійснювались в Полтавській області (установка виготовлена Українським державним науково-технічним центром "Енергосталь", м. Харків). Врахувавши потенційну небезпечність цих дослідів та недоліки технології спалювання, екологічна інспекція видала заборону на випробування мобільної установки.

Ситуація, яка склалась в Україні у сфері поводження з пестицидами внаслідок надмірного їх накопичення, досягла критичної межі і вимагає термінового вирішення. Утилізації підлягають заборонені до використання пестициди, а також, ті з них, що з різних причин втратили свої властивості або маркування.

Існують дані, які свідчать про те, що підвищення захворюваності населення України пов'язане із загальним забрудненням довкілля, в якому пестицидна складова має суттєву частку. Частина учених стурбована можливими довгостроковими наслідками для здоров'я людини, викликаними тривалим впливом дуже малих доз пестицидів. Останнім часом в області хімії, біології та медицини все більше появляється робіт по вивченню побічних ефектів малих та надмалих концентрацій біологічно активних речовин.

Так, в США досліджувалась потенційна дія на організм людини фосфорорганічних пестицидів в концентраціях 10^{-6} – 10^{-7} М. В результаті досліджень було виявлено, що при таких незначних концентраціях ФОС відбувається їх взаємодія зі складовими крові та інших тканин організму викликаючи синдром «відставленої нейротоксичності ФОС» [3]. Він проявляється в паралічах та інших хворобах, що виникають через певний проміжок часу. Більше того відомо, що пестициди підвищують чутливість до інших фізіологічно активних речовин. В зв'язку з великою небезпечністю ФОС-пестицидів в деяких країнах, зокрема в Великобританії та США, ця проблема вирішується на державному рівні.

Все це свідчить про те, що ФОС препарати за своїм фізіологічним впливом на живі організми можна порівняти з високотоксичними отруйними речовинами уповільненої дії. Саму препаративну форму застарілого пестициду слід розглядати як зовсім но-

вий об'єкт – хімічний мутант з невідомими фізико-хімічними та токсикологічними характеристиками.

Традиційно, знешкодження або утилізацію ФОС здійснюють трьома базовими способами: окисненням (спалюванням), відновленням та реагентним. Останні набули широкого застосування у знешкодженні бойових отруйних речовин, наприклад в РФ використовують полідегазуючу рецептуру РД-4М. Ми вирішили зупинитись на розгляді перших двох методик з урахуванням потенційно менших витрат на утилізацію одиниці ФОС та швидкості проведення процесу, у порівнянні із реагентними способами (обробка токсичної речовини останнім методом може тривати до 100 діб!).

Нами проведено порівняння складу продуктів знешкодження фосфорорганічних сполук методом окиснення та відновлення за умови термодинамічної рівноваги. Розрахунок здійснювався для ізотермічного режиму способом мінімізації ізобарно-ізотермічного потенціалу. Для врахування впливу тиску використовувалось рівняння стану Соавара-Редліха-Квонга. Діапазон розрахункових температур 950–1250°C, тиск становив 1, 5 та 10 бар. Основну увагу було зосереджено на дослідженні процесу високотемпературного відновлення фосфор-сіркоорганічної сполуки (ФСС). В систему вводиться сірка та фосфор (у формі органічної сполуки) у кількості 1 моль S та 1 моль P.

Високотемпературне відновне середовище пропонується створювати в процесі газифікації вуглецю водяною парою, з одержанням т.з. водяного газу – суміші водню та окису вуглецю (II). Вибір цього способу пов'язаний із очікуваною дешевизною одержання реагентів та доброю вивченістю процесу, який застосовується в промислових масштабах з другої половини 19-го сторіччя.

В систему крім тестових сполук закладався вуглець (у твердій фазі і надлишку), метан, водень, вода, окиси вуглецю (II та IV), метан, оксид фосфору (P_4O_{10}), фосфор (у газовій фазі, з урахуванням розрахункових температур) та фосфін (PH_3). Фосфоровмісні кислоти не вводились, оскільки при температурах більших за 200°C вони розкладаються. При розрахунку спалювання (окиснення) в систему додавався кисень. Сірка була врахована такими сполуками: молекулярна сірка, сірководень, сірковуглець, ок-

сисульфід вуглецю (COS) та окиси сірки. Азот не враховувався, тобто передбачається, що спалювання проводиться при додаванні збагаченого повітря або кисню.

Як і очікувалось, єдиними продуктами спалювання ФСС, за умов надлишку кисню при нормальному тиску, є окиси фосфору та сірки (P_4O_{10} , SO_2). Втім, при недостатньому вмісту кисню у відношенні до метану, а саме – менше за $1(CH_4):1,5(O_2)$, в продуктах реакції з'являється низка побічних продуктів: PH_3 , P, H_2S , COS, S, що свідчить про утворення відновного середовища. І дійсно, за таких умов в продуктах реакції наявні водень та окис вуглецю (II), при чому співвідношення окисів вуглецю складає приблизно 1:1. Із зменшенням кількості кисню в продуктах окиснення цілком прогнозовано зростає частка оксиду вуглецю (II) та продуктів, відмінних від оксидів сірки та фосфору.

У відновному середовищі, яке створюється під час газифікації вуглецю водяною парою (за умов надлишку вуглецю), спостерігається цілком інший характер знешкодження ФСС. Основними продуктами процесу у випробуваних температурних межах є фосфор та сірководень. Проте, в складі системи завжди наявні й інші сполуки, а саме: фосфін, сірка, сірковуглець та окисульфід вуглецю. Зі зміною тиску відбувається перерозподіл елементів між вказаними сполуками, його характер показано на рисунку 1, де по осі абсцис відкладені температури, ординат – частка продукту в молях.

Досвід газифікації вугілля, яке завжди містить у своєму складі сірку, показує, що в первинному синтез-газі зазвичай наявні сірководень та окисульфід вуглецю. В промисловості впроваджено чимало способів очистки газів газифікації (так само, як і природного та інших промислових газів) від сірковмісних сполук. Всі ці процеси зорієнтовані в першу чергу на вилучення сірководню та окисульфїду вуглецю. Наприклад, широкого розповсюдження знайшли методи десульфурізації з використанням розчинів алканоламінів, наприклад моно- (MEA) та діетаноламіну або метилдіетаноламін (MDEA), де розчинником є вода або метанол. Компанія SHELL на 150 заводах в усьому світі використовує ADIP PROCESS, де реагентом є водний розчин діізопропано-

ламіну (DIPA). Також знайшли застосування методи адсорбції на активованому вугіллі, обробленому розчинами оксидів металів, вилучення сірковмісних газів гідросумішшю

оксиду та ацетату цинку (CHEMSNEET) та багато інших [4]. Всі вони забезпечують очищення газів від сірковмісних компонентів до рівня 1-4 ‰.

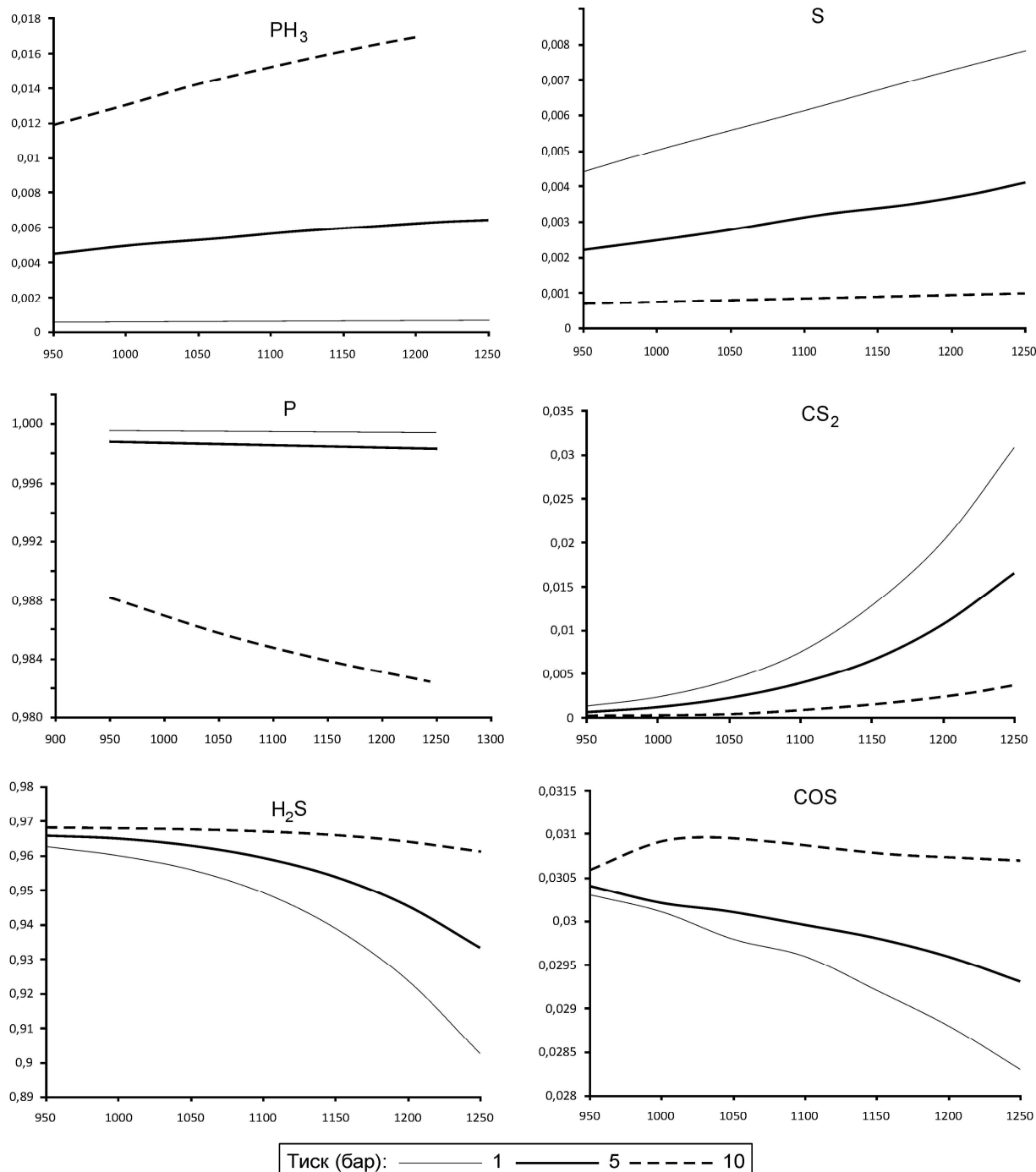


Рисунок 1 - Характер утворення продуктів відновлення ФСС у високотемпературному середовищі за наявності водню та оксиду вуглецю (II)

Вилучення кислих газів, таких як оксиди сірки та фосфору відбувається в багатоярусних зрошувальних колонах, з обробкою газів содовим розчином. Також показали свою ефективність скрубери Вентурі (при вида-

лення мікрочастинок оксидів) та пінні апарати. Ефективність, у перерахованих випадках, характеризується ступенем вилучення оксидів. Для оцінки нами вибрано очищення газів при виробництві фосфору, оскільки

вони характеризують наявність оксидів фосфору та фосфіну, які також присутні в продуктах окислення та відновлення ФСС. В залежності від вибраного апаратного оформлення коефіцієнт вилучення для оксидів фосфору складає від 65,3 до 75 %, оксиду сірки – більше 94 %, фосфіну не перевищує 50 % [5].

Вилучення оксиду сірки SO_2 з газів на діючих виробництвах реалізовано різними методами. З відомих способів [6] в першу чергу треба звернути увагу на "сухі" методи з використанням різноманітних реагентів: активованого вугілля, оксидів марганцю, гідроокису алюмінію зі здрібненим вапняком, доломітового пилу, лужноземельних сполук і т.п. Також знайшли застосування і "мокрі" методи, подібні до способів вилучення оксиду фосфору, наприклад абсорбція на основі сполук аміаку (процеси "IGP", "Cominco", "Соксал" і т.д.). Всі ці методи активно впроваджуються у виробництво, де достатньо ефективно очищують значні обсяги забруднених димових газів.

Найбільш небезпечним продуктом, що утворюється при знешкодженні ФСС можна вважати фосфін. Нажаль, він характеризується найменшим коефіцієнтом вилучення при застосуванні традиційних технологій. Треба зазначити, що гази, які залишаються після вузла конденсації, на переважній більшості фосфорних заводів спалюються на "свічці", що не можна визнати найкращим технічним рішенням [7]. Проте, у випадку очищення газів від фосфіну варто звернути увагу на наступне: коли сировина для отримання фосфору лише сушиться, то після конденсації фосфін відсутній. Це пояснюється утворенням кислого середовища ($\text{pH} = 1,7 \div 2,8$) за рахунок P_4O_6 , наявного у газі. В той самий час, на заводах, де фосфорит попередньо відпалюють, конденсація відбувається у лужному середовищі ($\text{pH} \approx 8,5$) і концентрація фосфіну після конденсації навпаки збільшується [5]. Зворотна

реакція поглинання фосфіну у кислому середовищі відбувається тільки за наявності фосфат-іону.

З вищенаведеного випливає, що очищення газів після знешкодження ФСС, як у випадку окиснення, так і для відновлення, являє собою непросте завдання. Повне вилучення оксидів сірки та фосфору, сірководню, фосфіну та інших сполук неможливе, втім, якщо гази на виході мають концентрації нижчі за встановлені ГДК, технології вилучення токсичних домішок можуть застосовуватись на виробництві.

Зауважимо, що у випадку знешкодження ФСС не йдеться за великотоннажні промислові установки, що працюють в цілодобовому режимі. Радше, це міні-заводи, з незначними потужностями, тому очікувані викиди небезпечних речовин будуть мізерними. З цієї точки зору, у виборі методу очищення газів варто орієнтуватись на матеріаломісткість обладнання та мінімальне використання реагентів, аніж на високий ступінь очищення.

Основну увагу треба зосередити на самому процесі деструкції високомолекулярних ФСС та зробити вибір між окисненням та відновленням. Термодинамічні дослідження показують, що при застосуванні високотемпературного відновлення під час газифікації вуглецю водою, процес варто проводити при нормальному тиску та помірних температурах, зважаючи, звісно, на його кінетику. Перевагою відновлення над окисненням може стати відсутність потреби у терміновому загартовуванні продуктів знешкодження для запобігання зворотному утворенню високотоксичних продуктів. Це особливо помітно для галогеновмісних ФОС, де під час окиснення неминуче утворюються діоксини, та за відсутності ефективного загартовування їх кількості стають помітними. Щодо глибини переробки ФСС в процесі газифікації вуглецю водяною парою, остаточну відповідь дадуть заплановані експерименти.

Перелік посилань

1. Доклад Специального докладчика по вопросу о неблагоприятных последствиях незаконных перевозок и захоронения токсичных и опасных продуктов и отходов для осуществления прав человека г-на Окечукву Ибеану. Добавление: Поездка на Украину. – 2008. – 23 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://daccess-dds-ny.un.org/doc/UNDOC/GEN/G08/113/46/PDF/G0811346.pdf?OpenElement>.

2. Отчет по проекту: Управление обращением с химическими веществами и осуществление СПМРХВ в Украине в 2006 – 2008 гг. – 2009. – 78 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://do.gendocs.ru/docs/index-164043.html>.

3. Лошадкин Н.А. Случаи массовых заболеваний неясной этиологии: токсикологические аспекты. Роль малых доз физиологически активных веществ / Н.А. Лошадкин, В.А. Голденков, В.В. Дикий и др. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – т. XLVI, № 6. – С. 46-57.

4. ADVANCED COAL GASIFICATION TECHNICAL ANALYSES. APPENDIX 4. – 1986. – С. 298-409 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/GRI/gri-86_0009-1/86_0009-1, Part 4, Pages 298 - 409.pdf.

5. Очистка газов в производстве фосфора и фосфорных удобрений / Под ред. Э.Я. Тарата. – Л.: Химия, 1979. – 208 с.

6. Бернер Г.Я. Очистка газов от сернистых соединений за рубежом / Г.Я. Бернер // Новости теплоснабжения. – 2008. – № 4. – С. 35-36.

7. Балабеков О.С. Очистка газов в химической промышленности / О.С. Балабеков, Л.Ш. Балтабаев. – М.: Химия, 1991. – 256 с.

*Стаття надійшла до редколегії 03.09.2013 р. українською мовою.
Стаття рекомендована членом редколегії д-ром геол. наук О.К. Тяпкіним.*

Ю.В. ХОХА, Л.С. ЖЕРЕБЕЦЬКА, О.В. ЛЮБЧАК

*Інститут геології і геохімії горючих ископаємих НАН України,
г. Львов, Україна*

УНИЧТОЖЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ, КАК АЛЬТЕРНАТИВА СЖИГАНИЮ

Кратко рассмотрена проблема накопления опасных серосодержащих и фосфорсодержащих соединений на территории Украины. Показана опасность их попадания в окружающую среду. Дана характеристика основных методов уничтожения устаревших пестицидов. Предложен метод утилизации стойких органических загрязнителей способом высокотемпературного восстановления в процессе газификации углерода водяным паром. Термодинамическими методами рассчитан состав продуктов восстановления. Показана перспективность использования предложенной технологии.

Ключевые слова: восстановление, сжигание, уничтожение пестицидов, фосфорсодержащие соединения, серосодержащие соединения, газификация.

Yu. KHOKHA, L. ZHEREBETSKA, O. LUBCHAK

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

DESTRUCTION OF PHOSPHOROUS-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS BY REDUCTION, AS ALTERNATIVE TO BURNING

The problem of accumulation of dangerous sulphur- and phosphorous-containing compounds in territory of Ukraine is short considered. Danger of their escape in an environment is shown. The basic methods of an erasure of out-of-date pesticides are defined. The method of salvaging of persistent organic contaminants by a mode of high-temperature reduction in the process of gasification of carbon by steam is offered. Compositions of products of reduction are calculated. Perspectivity of use of the offered process engineering is shown.

Keywords: reduction, burning, destruction of pesticides, phosphorous-containing compounds, sulphurous compounds, gasification.