

Гуринович А. Д., Житенёв Б. Н., Любчук Ю. Е.

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ПЕСТИЦИДОВ УЛУЧШЕННЫМИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ

Введение. Современные сооружения очистки сточных вод в основном базируются на биологических методах, в результате такой обработки стойкие органические загрязнения: металлоорганические комплексы: гуматы и фульваты металлов, лекарственные препараты, пестициды, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), синтетические красители, фенолы и др. беспрепятственно попадают в водоемы – приемники сточных вод, накапливаясь в воде и донных отложениях. Это является причиной присутствия в природной среде веществ оказывающих влияние на гормональную активность как животных, так и человека. Этот класс веществ объединяется термином «соединения с гормональной активностью» (СГА). С учетом сходства химической структуры и свойств СГА можно разделить на четыре класса:

- лекарственные препараты;
- средства личной гигиены;
- пестициды;
- промышленные химические вещества и побочные продукты [1].

Даже в чрезвычайно малых концентрациях стойкие органические загрязнители проявляют генотоксический, иммунотоксический и канцерогенный эффекты, негативно влияют на репродуктивную функцию человека, создавая реальную угрозу здоровью настоящего и будущего поколений. В связи с этим международным сообществом проблема стойких органических загрязнителей определена как глобальная экологическая угроза, требующая принятия немедленных мер по ее ликвидации. 17 мая 2004 г. вступила в действие Стокгольмская конвенция, принятая в г. Стокгольме 22 мая 2001 г., главной целью которой является охрана окружающей среды и здоровья человека от воздействия стойких органических загрязнителей. Республика Беларусь официально присоединилась к Стокгольмской конвенции в феврале 2004 г., приняв на себя соответствующие обязательства по ее выполнению.

В список стойких органических загрязнителей Стокгольмской конвенции включены девять хлорорганических пестицидов: альдрин, хлордан, дильдрин, эндрин, гептахлор, гексахлорбензол, мирекс, токсафен, ДДТ. Пестициды, относящиеся к стойким органическим загрязнителям, характеризуются преимущественно высокой токсичностью, устойчивы к разрушению в естественных условиях, проявляют биокумулятивные свойства и мобильность в пищевых цепях [2].

Эксплуатирующиеся в данное время системы подготовки воды для хозяйственно-питьевых целей по существу лишены методов, препятствующих проникновению пестицидов в очищенную воду. Этим можно объяснить повышенное внимание исследователей к разработке новых технологических приемов очистки воды. Методы удаления пестицидов можно разделить на деструктивные и консервативные: в первом случае происходит разрушение, во втором, концентрирование их в других фазах [1].

Улучшенные окислительные технологии являются наиболее эффективными методами деструктивной очистки воды от пестицидов. Примерами таких окислительных процессов могут служить: озонирование, Фентон-процесс (Fe(II)/Fe(III) с H_2O_2), прямой фотолиз (УФ), $\text{УФ} / \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{УФ} / \text{O}_3$ (фотоозонирование), электрохимическое окисление и т. д.

В работе [3] приведены результаты исследований по очистке модельного раствора, содержащего атразин и пестициды, обработка производилась путем озонирования с последующим облучением УФ-радиацией. Лабораторный озонатор имел производительность 1 г $\text{O}_3/\text{ч}$, емкость барботажного реактора 0,5 л, интенсивность УФ-излучения 1,6 Вт/дм^2 , длительность обработки 15 мин. эффективность удаления составила 94%.

Авторы [4] отмечают, проблемой является то, что озон слабо растворяется в воде. Выполнены эксперименты, в которых при озонировании использовались неполярные соединения в виде перфто-

ратов, это приводило к повышению растворимости и устойчивости озона, модельным загрязнителем являлся пестицид атразин, с использованием реагента из названной группы эффективность его деструкции при озонировании возрастала с 56 до 87%.

В работе [5] исследовалась деструкция пестицида ацетохлора прямым озонированием. В лабораторных условиях модельная вода содержала пестицид в концентрации 200 мг/л, полезная емкость реактора 0,8 л, скорость вращения мешалки до 1000 об/мин, изучалось влияние двух факторов: парциальное давление озона и температура раствора. При парциальном давлении O_3 488 Па, содержании ацетохлора 100 мг/л и температуре 47 град $^{\circ}\text{C}$ полная деструкция ацетохлора наблюдалась через 40 мин.

Авторы [6] приводят результаты лабораторных исследований по деструкции пестицида алахлора (АЛХ) с использованием озона, катализаторами являлись катионы Fe^{2+} 0–1,5 мг/л, Mn^{2+} 0–1,0 мг/л, гуминовые субстанции 0–12,5 мг/л. Процесс проводился в колонке 70/300 мм, расход газа 30 мл/мин, продукция озона 1,68 мг/мин, экспозиция 30 мин, содержание АЛХ 10 мг/л, режим контактный. Установлено, что деструкция АЛХ происходит при воздействии ОН радикалов, роль прямого контакта АЛХ с молекулами O_3 незначительна. Оптимальное содержание Fe^{2+} и Mn^{2+} по 0,5 мг/л, гуминовых субстанций 5 мг/л, удаление АЛХ в оптимальном варианте около 80%.

В работе [7] в лабораторных условиях изучалось влияние различных методов очистки СВ, содержащих пестициды, на их токсичность и биоразлагаемость, среди этих методов преимущественно применялась комбинация озонирования и коагуляции. Установлено, что совместное применение этих методов имеет синергитический эффект, при этом токсичность поступающих СВ, оцениваемая показателем ЛД50, может уменьшаться на 24% и более при увеличении биоразлагаемости. Приводятся значения констант скоростей окисления при озонировании.

Авторами [8] осуществлен пилотный эксперимент по разработке метода очистки сточных вод, содержащих пестициды алахлор, атразин, хлорфенвинфос, диурон и изопротурон, а также несколько продуктов, применявшихся в фармпроизводстве (все компоненты в виде смеси). Глубокое удаление присутствующих в модельных сточных водах загрязнений достигалось озонированием с последующей биодеструкцией.

В работе [9] отмечается, что в настоящее время в природные водоисточники поступают различные устойчивые и токсичные загрязнители, например пестициды, которые необходимо удалять при подготовке питьевой воды. В лабораторных условиях исследовалась возможность деструкции бензофенона (БФ), 10 мг/л. Вода подвергалась озонированию в присутствии катализатора. Реактор представлял собой цилиндр с внутренним диаметром 50 мм и объемом 3 л, его внутренняя керамическая поверхность имела ячеистую структуру, в которую импрегнировались соединения марганца, железа, калия, что обеспечивало высокую каталитическую активность; через реактор прокачивался озонсодержащий газ. При совместном влиянии всех факторов деструкция БФ достигала 90%.

Авторы [10] в лабораторных условиях испытывали различные методы деструкции диазинона (ДЗ) который является фосфорорганическим инсектицидом, широко применяемым в сельхозпроизводстве и относится к группе опасных загрязнителей природных водоисточников. Исследовали применение УФ-радиации, озонирования, реагента Фентона, в комбинациях УФ-радиация + H_2O_2 ; $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ и использование реагента Фентона + УФ-радиация. Установлено, что во всех случаях механизмы деструкции ДЗ имеют различия и эффективность его удаления определяется суммарной концентрацией гидроксил-радикалов и др. окислительных агентов.

Любчук Ю.Е., м. т. н., инженер КУП «Брестводоканал». Брест, ул. Красногвардейская, 125.

Для проведения экспериментов был взят имидаклоприд – препарат, широко используемый в сельском хозяйстве. Имидаклоприд – системный инсектицид нового поколения, принадлежащий к химическому классу азотсодержащих гетероциклических пестицидов. Токсиколого-гигиеническая характеристика:

- канцерогенность;
- эндокринные заболевания;
- репродуктивная токсичность, тератогенный эффект;
- ингибирование ацетилхолинэстеразы;
- нейротоксичность, раздражение кожи, глаз, дыхательных путей.
- Классификация ВОЗ – II класс опасности (средне-опасный).
- Физико-химические свойства:
- растворимость в воде при 20°C – 610 мг/л (высокая);
- период полураспада в почве, по данным лабораторных исследований Евросоюза, составляет 77-341 дней (устойчивый);
- водный фотолит при pH 7 (DT₅₀) – 4,7 дня;
- водный гидролиз при 20°C и pH 7 – стабильный (очень устойчивый).

Название по классификации IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry): 1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine.

Название по CAS (Chemical Abstracts Service): 1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimine.

Брутто формула: C₉H₁₀ClN₅O₂.

Имидаклоприд является действующим веществом отечественных препаратов, таких как Танрек, Корадо, Конфидор Экстра, Искра Золотая, Зубр, Колорадо, Когинор, Варрант, Биотлин, Командор, Табу, Чинук, Престиж и др. польских препаратов: Nuprid, ProAgro, Gaucho 350 FS, Mospilan 20 SP, Calypso 480, SC Montur 190 FS, Chinook.

Имидаклоприд определялся спектрофотометрическим методом на сканирующем спектрофотометре СФ-2000 в ультрафиолетовом диапазоне, максимум поглощения на длине волны 270 нм (рис. 1).



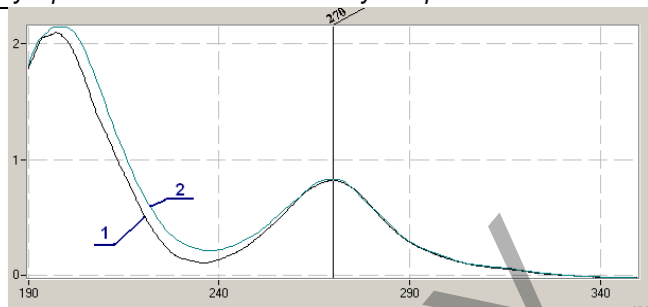
Рисунок 1 – Спектрограмма водного раствора имидаклоприда (5 мг/л)

Были проведены эксперименты по интенсификации очистки воды от имидаклоприда улучшенными окислительными технологиями: обработкой пероксидом водорода в присутствии катализаторов; прямым озонированием; ультрафиолетовым облучением.

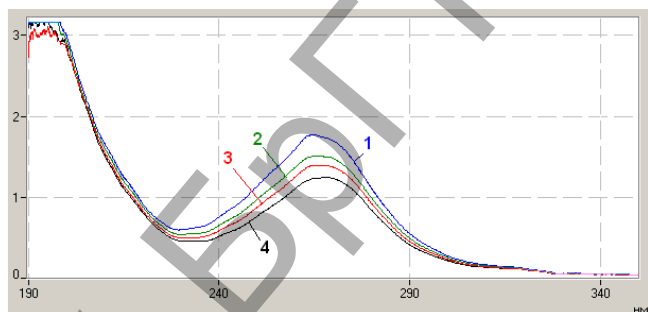
Эксперименты с пероксидом водорода проводились при различных значениях pH (от 2 до 10), в присутствии различных катализаторов: диоксида титана (TiO₂), диоксида марганца (MnO₂), соли железа (II). Во всех случаях изменений концентраций ИМД в растворе не наблюдалось (рис. 2).

Исследования по очистке воды от ИМД прямым озонированием проводились на его растворе концентрацией 20 мг/л, доза озона составляла 20 мг/л, что соответствовало соотношению имидаклоприда к озону 1:1. Контроль за изменением концентрации имидаклоприда осуществлялся с помощью спектрофотометра в ультрафиолетовой области спектра. По истечении 5 минут, эффект очистки составил около 40 % (рис. 3).

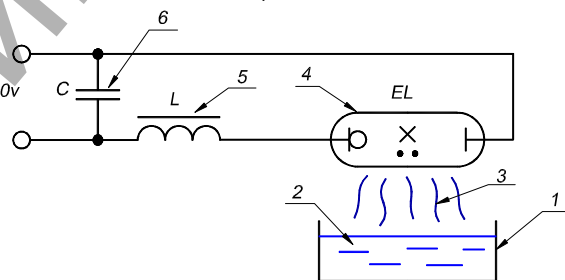
Целью исследований также являлось изучение кинетики деструктивной очистки воды от ИМД ультрафиолетовым облучением. В качестве источника УФ использовалась кварцевая аргонно-ртутная горелка, интенсивность излучения составляла 35 мДж/см². Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 4.



1 – исходный раствор имидаклоприда 10 мг/л, 2 – имидаклоприд + H₂O₂
Рисунок 2 – Спектрограммы раствора имидаклоприда при обработке H₂O₂



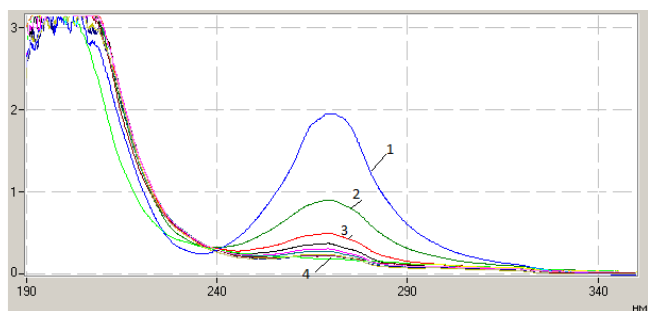
1 – исходный раствор имидаклоприда 20 мг/л; 2 – спектрограмма через 1 минуту от начала озонирования; 3 – спектрограмма 3 минуты от начала озонирования; 4 – через 5 минут от начала озонирования
Рисунок 3 – Спектрограммы раствора имидаклоприда в процессе озонирования



1 – чашка Петри; 2 – раствор имидаклоприда; 3 – ультрафиолетовое излучение; 4 – кварцевая горелка ДРЛ-250; 5 – дроссель; 6 – конденсатор
Рисунок 4 – Схема экспериментальной установки

Наиболее эффективно деструкция ИМД протекает в течение первых 20 секунд (рис. 5), при этом эффект составляет около 80%, затем процесс замедляется, это можно объяснить тем, что при больших концентрациях большая вероятность попадания квантов в молекулы исходного вещества.

Из результатов исследований видно, что фотолит имидаклоприда под действием УФ, протекает достаточно быстро, это позволяет производить деструкцию этого пестицида в установках проточного типа.



1 – спектр исходного раствора имидаклоприда, 20 мг/л; 2 – спектр раствора обработанного УФ в течение 10 с.; 3 – тоже в течении 20 с.; 4 – тоже в течении 90 с.
Рисунок 5 – Спектры растворов ИМД, обработанных УФ излучением

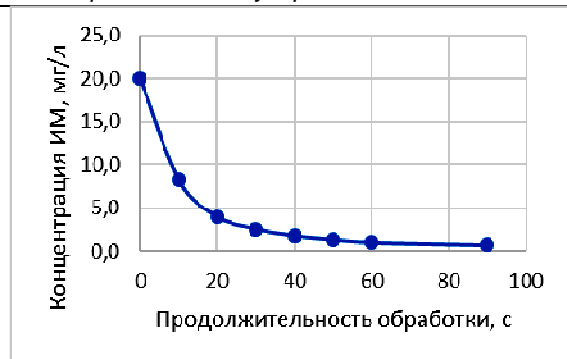


Рисунок 6 – Деструкция ИМД обработкой УФ излучением

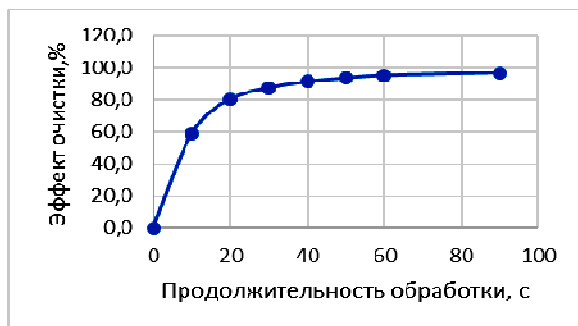


Рисунок 7 – Эффект очистки воды от ИМД обработкой УФ излучением (интенсивность излучения 35 мДж/см²)

Заключение. Выполнены теоретические и экспериментальные исследования по очистке воды от пестицидов улучшенными окислительными технологиями на примере имidakлоприда.

Проведены эксперименты по интенсификации очистки воды от имidakлоприда улучшенными окислительными технологиями: обработкой пероксидом водорода в присутствии катализаторов; прямым озонированием; ультрафиолетовым облучением.

Исследования по обработке раствора имidakлоприда пероксидом водорода в присутствии катализаторов диоксида титана (TiO₂), диоксида марганца (MnO₂), соли железа (II) показали, что во всех случаях наблюдалось разложение пероксида водорода с образованием кислорода (по уравнению: 2H₂O₂ = 2H₂O + O₂ ↑), снижения концентрации имidakлоприда не наблюдалось.

В результате экспериментов по деструкции имidakлоприда прямым озонированием установлено, что при удельной дозе озона 1 мг/мг, продолжительности контакта 300 секунд концентрация ИМД уменьшается на 40%.

Наибольшая эффективность деструкции имidakлоприда наблюдалась в результате ультрафиолетового облучения. При интенсивности излучения 35 мДж/см², продолжительности обработки 90 секунд эффект деструкции ИМД составил 97%.

GURINOVICH A.D., ZHITENEV B.N., LYUBCHUK Yu.E. Wastewater treatment from pesticides by improved oxidation technologies

The article presents the results of experiments on wastewater treatment from pesticides on the example of Imidacloprid, a new generation of systemic insecticide belonging to the chemical class of nitrogen-containing heterocyclic pesticides. Studied: treatment of hydrogen peroxide in the presence of catalysts; direct ozonation; ultraviolet irradiation. The highest efficiency of destruction of Imidacloprid was observed as a result of ultraviolet radiation. At the radiation intensity of 35 MJ/cm². The treatment duration of 90 seconds, the effect of destruction of the ID was 97%.

УДК 628.543

Урецкий Е. А., Дарманян А. П., Мороз В. В.

РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ РЕАГЕНТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕСТНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ЛАКОКРАСОЧНЫХ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПРИБОРО- И МАШИНОСТРОЕНИЯ

Предприятия приборо- и машиностроения, как правило, помимо гальванических производств имеют и окрасочное производство. Крайне опасными загрязнителями сточных вод этих производств являются минеральные (хром, никель, цинк, соединения свинца,

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кофман, В.Я. Очистка воды и сточных вод от соединений с гормональной активностью (обзор) / В.Я. Кофман // Водоснабжение и санитарная техника. – 2012. – № 6 – С. 16–28.
2. Национальный план выполнения обязательств, принятых Республикой Беларусь по Стокгольмской конференции о стойких органических загрязнителях, на 2007–2010 годы и на период до 2008 года / Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, Глобальный экологический фонд, Всемирный банк. – Минск : Белсэс, 2006. – 200 с.
3. Гончарук, В.В. Способ и устройство для подготовки воды. Спосіб очистки води / В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, А.М. Сова, О.О. Самсоні-Тодоров // Пат. 58327 Украина, МПК 7 С 02 F 1/32, С 02 F 1/78. Ін-т колоїд. хімії та хімії води НАНУ. N 2002119410; Заявл. 26.11.2002; Опубл. 15.07.2003. Укр. UA.
4. Kasprzyk-Hordern, V. Увеличение эффективности озонирования при подготовке воды / V. Kasprzyk-Hordern, K. Gromadzka, P. Andrzejewski, J. Nawrocki // Zastosowanie faz niepolarnych do zwiekszenia efektywnosci procesu ozonowania w technologii uzdatniania wody. – Ochr. srod. – 2003. – N 3. – С. 65–69.
5. Kene, M. Обработка воды, содержащей ацетохлор, озонированием / M. Kene, J. Kumik // Ozonization of acetochlor: Kinetics, by-products and toxicity of treated aqueous solutions. Chem. and Biochem. – Eng. Quart. – 2004. – N 3. – С. 241–247, 319.
6. Hai-Yan, L. Удаление алахлора в каталитических процессах / Li Hai-Yan, Qu Jiu-Hui, Zhao Xiang, Liu Hui-Juan // Removal of alachlor from water by catalyzed ozonation in the presence of Fe²⁺, Mn²⁺, and humic substances. – J. Environ. Sci. and Health. B. – 2004. – N 5–6. – С. 791–803.
7. Gunes, Y. Оценка токсичности сточных вод при их очистке с применением озонирования / Y. Gunes, I. Talinli, A. Ongen // Inhibition evaluation of a liquid hazardous waste detoxified by ozone oxidation. Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1): The 1 European Conference, Chania, Sept. 7–9, 2006: book of Abstracts. – Chania: Techn. Univ. Crete, 2006. – С. 112.
8. Maldonado, M.I. Деструкция пестицидов и других загрязнителей в процессе озонирования / M.I. Maldonado, S. Malato, L.A. Perez-Estrada, W. Gernjak, I. Oller, X. Domenech, J. Peral // Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. – J. Hazardous Mater. – 2006. – N 2. – С. 363–369.
9. Yan-jun, H. Обработка водных растворов озонированием / Hou Yan-jun, Ma Jun, Sun Zhi-zhong, Yu Ying-hui, Zhao Lei // Degradation of benzophenone in aqueous solution by Mn-Fe-K modified ceramic honeycomb-catalyzed ozonation. – J. Environ. Sci. – 2006. – N 6. – С. 1065–1072.
10. Real, F.J. Удаление диазинона в различных окислительных процессах / F.J. Real, F.J. Benitez, J.L. Acero, M. Gonzalez // Removal of diazinon by various advanced oxidation processes. – J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 2007. – N 6. – С. 566–574.

Материал поступил в редакцию 15.05.2018