

УДК 623:504.05

Окислительное обезвреживание товарной формы пестицида цинеб

Т. Н. ВОЛГИНА, В. Т. НОВИКОВ, А. И. ТАТАРКИНА

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
проспект Ленина, 30, Томск 634050 (Россия)**E-mail: Volgina_t@mail.ru*

(Поступила 24.02.14; после доработки 18.03.14)

Аннотация

Исследован способ окислительной минерализации товарной формы пестицида цинеб в мягких условиях. Разрушение органических компонентов препарата 2-го класса опасности до малотоксичных соединений происходит в объеме электролита под действием окислителей, образующихся электрохимически *in situ* в сернокислотных растворах цинеба. Одновременно с этим на катоде более чем на 90 % восстанавливаются ионы цинка, образовавшиеся в результате гидролиза действующего вещества цинеба – цинковой соли этилен-N,N-бис-(дитиокарбаминовой) кислоты.

Ключевые слова: обезвреживание пестицидов, цинеб, непрямо́е электроокисление, электролиз серной кислоты, гидролиз, минерализация, глубокое окисление

ВВЕДЕНИЕ

С развитием сельского хозяйства и промышленности ежегодно увеличивается число разработок и растут объемы производства специальных препаратов – пестицидов, предназначенных для уничтожения различных видов организмов-вредителей. Список этих веществ постоянно пополняется за счет появления новых, более эффективных аналогов. Как следствие, проводится выбраковка, списание и накопление запрещенных к применению или пришедших в негодность препаратов. Склады для хранения таких некондиционных пестицидов несут экологическую угрозу, поскольку возможен смыв отравляющих веществ в водоемы, россыпь их при хранении и транспортировке. К тому же при бесстарном хранении ядохимикаты приобретают иное химическое строение и непредсказуемую токсичность вследствие взаимодействия друг с другом, водой и кислородом воздуха.

Сократить количество такого рода хранилищ в России и снизить антропогенную на-

грузку на объекты окружающей среды можно только путем обезвреживания накопившихся некондиционных токсикантов. Однако существующие технологии, такие как сжигание и плазмохимическое разрушение, не удовлетворяют требованиям экологичности и эффективности, требуют больших капиталовложений и не всегда могут применяться для обезвреживания смесей пестицидов неустановленного состава и строения.

В последнее время внимание исследователей все чаще привлекают электрохимические методы. Среди них лидирующее положение занимает непрямо́е электроокисление – процесс, в котором при электролизе электролита генерируются различные сильные окислители, обеспечивающие минерализацию органических веществ разного строения. Подбирая тип электролита, материал электродов и параметры процесса окисления, можно обезвредить любой пестицид и подобные экотоксиканты.

Цель данной работы – исследование процесса обезвреживания пестицида цинеб комп-

лексом окислителей ($H_2S_2O_8$, H_2SO_5 , H_2O_2 , O_2 и O_3), образующихся на свинцовых электродах при прохождении электрического тока через сернокислотные растворы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Минерализацию цинеба до нетоксичных компонентов проводили в бездиафрагменном электролизере (объемом 30 дм^3), оснащенном свинцовыми электродами с рабочей площадью 10 см^2 и магнитной мешалкой, в 30–70 % растворах серной кислоты, при плотности тока $0.1\text{--}1 \text{ А/см}^2$, температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Концентрация цинеба составляла 100 мг/л и 100 мг в 30 мл сернокислотного раствора (примерно 3.3 г/л).

Эффективность окисления товарной формы пестицида в лабораторных условиях оценивали простыми и доступными физико-химическими методами анализа: 1) путем спектрофотометрических измерений исследуемых растворов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра; 2) определяя суммарное содержание органических веществ на микропроцессорном анализаторе Экотест-120; 3) измеряя концентрацию ионов цинка в объеме раствора дитизионовым методом [7] и методом инверсионной вольтамперометрии [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Цинеб – фунгицид из группы карбаматов [1], который используют в виде 0.3–0.5 % водных суспензий для профилактики различных болезней растений. Согласно ТУ6-01-501-75, действующим веществом препарата является цинковая соль этилен-N,N-бис-(дитиокарбаминной) кислоты (ЭБДКЦ) (рис. 1) с концентрацией 80 мас. %. Вспомогательными компонентами служат поверхностно-активное вещество марки ОП-7 (в качестве смачивателя) и сульфитно-спиртовая барда (в качестве стабилизатора суспензии).

Присутствие цинеба в среде обитания строго регламентировано (табл. 1) и в допустимых пределах не представляет опасности. В почвах при агрохимических нормах расхода он разлагается в течение 2–12 недель, в

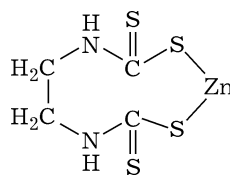


Рис. 1. Цинковая соль этилен-N,N-бис-(дитиокарбаминной) кислоты.

воде при температуре $18\text{--}20 \text{ }^\circ\text{C}$ и pH 6 он полностью деструктурирует в течение 4 сут, а при pH 3.5 – в течение 2 ч [2].

Однако при неблагоприятных условиях хранения некондиционных форм пестицида цинеб становится нестабильным и разлагается более чем на 50 % в течение одного года с образованием канцерогенных метаболитов (см. табл. 1, рис. 2) – этилендиамина **I**, этилентииомочевины **II**, этилентиураммоноосульфида **III** и сероуглерода.

Известно [4], что действующее вещество технической формы цинеба в водных растворах H_2SO_4 гидролизует по реакции ЭБДКЦ $\rightarrow NH_2\text{--}CH=CH\text{--}NH_2 + CS_2 + Zn^{2+}$

Проведенные эксперименты показали (табл. 2), что максимальная скорость гидролиза ЭБДКЦ достигается в 30 % растворах H_2SO_4 , где одновременно с уменьшением содержания органического углерода отмечается максимально возможное количество ионов цинка в растворе и сероуглерода в газовой фазе.

Данные табл. 2 свидетельствуют о том, что гидролиз ЭБДКЦ в растворах с высоким содержанием цинеба протекает медленно, и для снижения значения химического потребления

ТАБЛИЦА 1

Предельно допустимые концентрации в водных объектах рыбохозяйственного значения и класс опасности компонентов пестицида цинеб и их метаболитов [8]

Вещества	ПДК, мг/л	Класс опасности
N,N'-этилен-бис-дитиокарбамат цинка	0.0004	2
ОП-7	0.3	3
Цинк	0.01	3
Сероуглерод	1	2
Этилендиамин	0.001	3
Этилентииомочевина	0.001	3
Этилентиураммоноосульфид	0.0002	1

ТАБЛИЦА 2

Изменение химического потребления кислорода при гидролизе цинеба в сернокислотном растворе, мг О/л

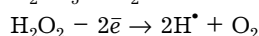
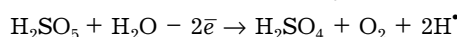
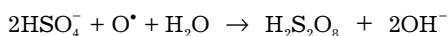
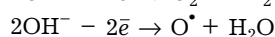
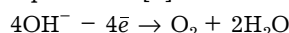
Время гидролиза, ч	Концентрация серной кислоты, мас. %			Концентрация Zn^{2+} , мг/л
	30	50	70	
0	950	950	950	54
25	750	827	873	12.2
50	683	798	854	543.6
75	672	780	843	543.6
90	668	770	836	543.6

кислорода (ХПК) до 30 мг О/л (в соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водотоков и водоемов в местах рекреационного водопользования) необходим большой период времени. Это связано с тем, что образующиеся промежуточные продукты более устойчивы в кислой среде, нежели исходное соединение. Помимо этого происходит накопление в объеме ионов цинка (см. табл. 2), для осаждения которых необходимо вводить дополнительные химические реагенты.

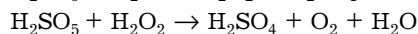
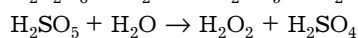
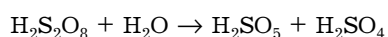
Известно, что дальнейшее превращение органических компонентов до простейших соединений возможно при добавлении таких индивидуальных окислителей, как кислород, озон, перманганаты, бихроматы, азотная кислота, оксиды металлов, реактив Фентона и др. [3]. Однако наиболее эффективен процесс, который позволяет получать окислители *in situ*, например, при пропускании постоянного электрического тока через водные растворы серной кислоты [6]. Данный подход позволяет комбинировать электрохимические и химические превращения в одной системе. Предположительно, при непрямом электро-

окислении гидролизованной смеси товарной формы цинеба параллельно протекают следующие процессы:

1. Синтез окислителей в прианодном пространстве [9]:



2. Синтез окислителей в электролите [9]:



3. Окисление органических компонентов цинеба в объеме электролита и на аноде по схеме: органическое соединение \rightarrow спирты \rightarrow альдегиды \rightarrow карбоновые кислоты \rightarrow диоксид углерода, диоксид серы и вода.

4. Электрохимическое восстановление некоторых органических продуктов деструкции цинеба и ионов цинка: $Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$.

При концентрации H_2SO_4 40 мас. % и плотности тока 0.75 A/cm^2 потенциал свинцового катода равен $-1.2 \dots -1.3 \text{ В}$, а потенциал анода, представляющий собой диоксид свинца, составляет 2 В (относительно х. с. э.). При таком распределении потенциалов бес-

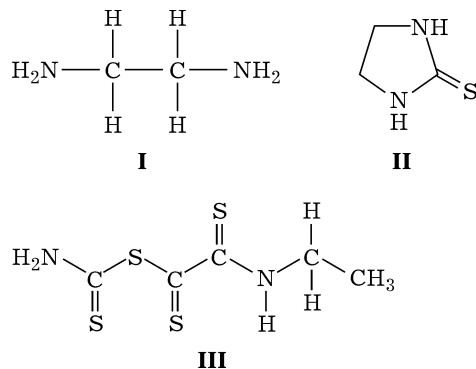


Рис. 2. Органические метаболиты цинеба.

ТАБЛИЦА 3

Изменение содержания ХПК и Zn^{2+} в процессе непрямого электроокисления цинеба, мас. %

Показатели	Время, мин				
	0	60	120	180	240
ХПК	100	75	62	57	48
Zn^{2+}	100	38	23	12.5	2.5

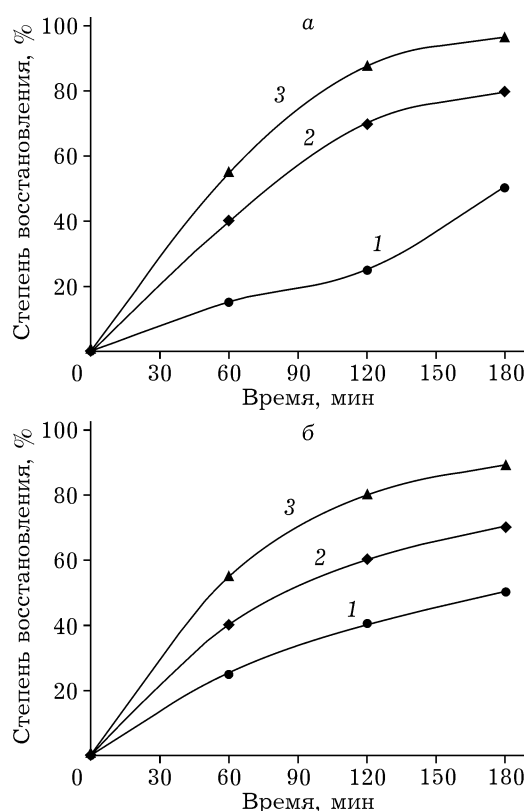


Рис. 3. Влияние концентрации электролита H_2SO_4 (C_s) при плотности тока $D_i = 0.50 \text{ A/cm}^2$ (а) и плотности тока при $C_s = 50 \text{ мас. \%}$ (б) на степень восстановления ионов цинка в процессе непрямого электроокисления цинеба ($C_{\text{ц}} = 3.3 \text{ г/л}$, $T = 293 \text{ К}$): а – C_s , %: 30 (1), 50 (2), 70 (3); б – D_i , A/cm^2 : 0.1 (1), 0.25 (2), 0.5 (3).

печиваются наиболее благоприятные условия выделения цинка из раствора (табл. 3).

Проведенные исследования показали, что на эффективность восстановления Zn^{2+} влияют сила

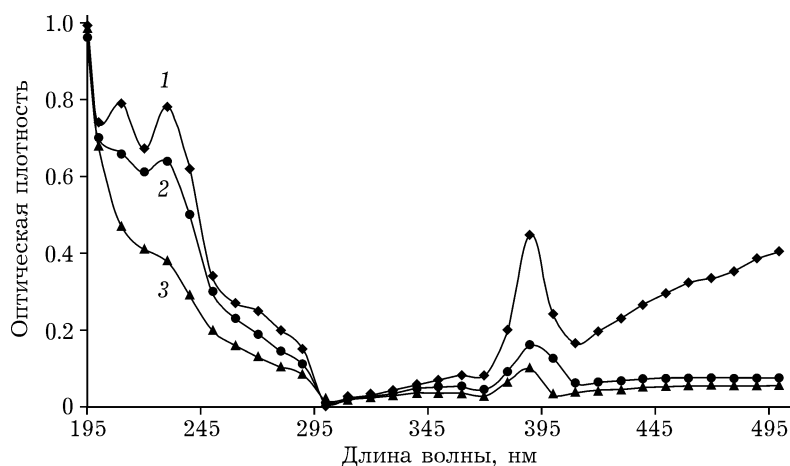


Рис. 4. Спектры поглощения сернокислотных растворов в процессе непрямого электроокисления цинеба. Время обработки, мин: 0 (1), 4 (2), 30 (3).

ТАБЛИЦА 4

Изменение содержания Zn^{2+} при электролизе, мас. %

Соединения	Время, мин				
	0	30	60	90	120
Цинеб	100	13.5	2.4	1.2	0
ГСО цинка	100	8.3	0.4	0	–

тока и скорость гидролиза ЭБДКЦ, которая зависит от концентрации серной кислоты (рис. 3).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации серной кислоты повышается скорость гидролиза цинеба. В результате высвобождается максимальное количество ионов Zn^{2+} , которые далее восстанавливаются на катоде до Zn^0 (см. рис. 3, а).

Применение кислоты с концентрацией более 50 мас. % приводит к уменьшению электрической проводимости раствора, что значительно повышает энергозатраты на электрохимический процесс восстановления металла. Следовательно, эффективность выделения металла из раствора в значительной мере определяется плотностью тока D_i . Оптимальное значение D_i лежит в диапазоне 0.5–0.75 A/cm^2 (см. рис. 3, б), так как при $D_i < 0.25 \text{ A/cm}^2$ скорость выделения ионов металла на катоде резко снижается, а при плотностях тока более 0.75 A/cm^2 органические составляющие цинеба минерализуются с образованием большого количества газов. Это может привести к уносу части непрореагировавших компонентов в виде аэрозоля.

ТАБЛИЦА 5

Степень деструкции цинеба (a) при электрохимических процессах

Процессы	Время, ч	$C_{ц}$, мг/л	a , мас. %
Электрокоагуляция [4]	1	28	85
Электрохимическое окисление [4]	1	28	95
Непрямое электроокисление	0.5	100	90
Жидкофазное окисление в 30 % H_2SO_4	1.5	100	70

Примечание. $C_{ц}$ – концентрация цинеба.

При высоких значениях плотности тока наблюдается сильная коррозия электродов (Pb – катод, PbO_2 – анод) и загрязнение электролита токсичным свинцом в виде Pb^{2+} и $PbSO_4$.

Для установления негативного влияния органических и неорганических примесей, находящихся в товарной форме цинеба, на процесс восстановления ионов цинка проведен электролиз государственного стандартного образца (ГСО) Zn^{2+} в сернокислой среде (табл. 4).

Наличие в товарной форме пестицида малорастворимых в воде компонентов незначительно сказывается на скорости восстановления Zn^{2+} . Следовательно, цинк будет эффективно выделяться не только из раствора, но и из эмульсии и суспензии. Одновременно с выделением металла на катоде протекает процесс глубокого окисления исходных органических составляющих фунгицида и продуктов их деструкции, на что указывают данные физико-химических методов исследования (см. табл. 3, рис. 4).

Экспериментальные данные показывают (табл. 5), что при непрямом электроокислении цинеб минерализуется в три раза быстрее, чем при жидкофазном окислении, причем наиболее интенсивно это происходит в первые 6–7 мин процесса. Хотя выход по току, рассчитанный исходя из количества восстановившихся ионов цинка при силе тока 1 А и времени 0.5 ч, составляет всего 3 %, данный способ выгодно отличается от других, чисто электрохимических процессов возможностью осуществлять глубокое окисление высококонцентрированных сернокислотных растворов органических компонентов пестицида до простых соединений с той же эффективностью, что и при низких исходных концентрациях.

Качественный анализ показал, что конечные газообразные продукты процесса представлены аммиаком, серо- и диоксидом углерода, которые после выхода из электролизера абсорбируются водой. Отработанный электролит, содержащий простые органические и неорганические соединения, после нескольких циклов использования подвергается нейтрализации. Получаемый отход относится к 4-му классу опасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что применение метода непрямого электроокисления обеспечивает полную минерализацию органических компонентов пестицида цинеб до простых и нетоксичных соединений в объеме электролита и осаждение образующихся ионов цинка из раствора на свинцовом катоде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мельников Н. Н. Пестициды. М.: Химия, 1987. 712 с.
- 2 Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 1982. 280 с.
- 3 Шевченко М. А., Марченко П. В., Таран П. Н., Лизунов В. В. Окислители в технологии водоподготовки. Киев: Наук. думка, 1979. 173 с.
- 4 Шевченко М. А., Таран П. Н., Гончарук В. В. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. JL: Химия, 1989. 184 с.
- 5 Волгина Т. Н., Катюхин В. Е., Новиков В. Т. // Завод. лаб. 2008. № 10. С. 13–15.
- 6 Волгина Т. Н., Кукурина О. С., Мокринская Е. В. // Фундаментальные исследования. 2013. № 8, Ч. 3. С. 565–569.
- 7 ГОСТ 18293–72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. 16 с.
- 8 Постановление Правительства Российской Федерации № 484 от 28 июня 2008 г. "О порядке разработки

и утверждения нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций

вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения”.

9 Позин М. Е. Перекись водорода и перекисные соединения. Л.: Госхимиздат, 1951. 475 с.