

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А.К. Посвященная

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.Н. Волгина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: soch94@mail.ru

На современном этапе развития сельскохозяйственного производства ассортимент химических и биологических средств защиты растений постоянно изменяется: исключаются препараты, вызывающие отдаленные экологические последствия, а список полезных средств пополняется более безопасными и эффективными соединениями с новым механизмом действия.

2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) представляет собой летучее белое твердое вещество без запаха, которое очень плохо растворимо в воде. Это самый распространенный системный гербицид, является действующим веществом 22 препаратов (из них 12-смесевые), разрешенных к использованию в России. Применяется в виде сложных эфиров, натриевой, диметил- и диэтиламиновой солей.

Будучи чужеродным химическим веществом, вносимым в окружающую среду, 2,4-Д представляет опасность для природы и здоровья человека. Считается, что наибольшее количество 2,4-Д накапливается в водных объектах (стабильность 2,4-Д в водной среде достигает 3 месяцев), в результате выщелачивания из почв в поверхностные воды. Поэтому из-за значительных объемов производства и применения 2,4-Д входит в приоритетный список препаратов, подлежащих строгому контролю. Так ПДК 2,4-Д в питьевой воде составляет 0,03 мг/дм³, в природной это значение не должно превышать 1.

В настоящее время для обезвреживания 2,4-Д используют различные методы: биологический [1], термический, плазмохимический [2], фотокаталитический [3] и др. Чаще всего обезвреживание 2,4-Д, выщеперечисленными методами, может приводить к образованию веществ, обладающих одинаковой или большей токсичностью, чем исходная кислота. Поэтому все чаще встает вопрос о разработке более эффективных процессов обезвреживания таких токсикантов до малоопасных или безопасных продуктов.

Целью данной работы является исследование процесса деструкции 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты под действием окислительной системы, генерируемой при пропускании электрического тока через водные растворы серной кислоты.

При электролизе серной кислоты образуется целый ряд активных окислителей (пероксид водорода, озон, кислород, моно- и надсерная кислоты), под действием которых протекает многоступенчатая деструкция 2,4-Д, что подтверждают спектры, приведенные на рисунке 1, где наглядно показано какие изменения претерпевает структура исходной хлорорганической молекулы. До начала окисления максимумы поглощения 2,4-Д лежали в области 210...240 (характеризует ароматическую структуру – наличием кратных связей в бензольном кольце) и 280...290 нм (характеризует связь заместителей с ароматическим кольцом – наличием электродонорного заместителя). Через 15 минут процесса наблюдается сглаживание максимума в более длинноволновой области (что свидетельствует об отрыве заместителя от ароматического кольца) и появление нового максимума поглощения в диапазоне 250...260 нм, а также проявление более четкого максимума при 210 нм, свидетельствующее об образовании стабильного промежуточного продукта, схожего со структурой хинонов. Согласно экспериментальным данным, содержание данного продукта в первые минуты процесса растет и, достигнув максимума на 15 минуте, далее уменьшается в результате дальнейшего окисления с образованием органических кислот, которые в свою очередь также являются промежуточными продуктами деструкции 2,4-Д. Максимальное количество кислот (в пересчете на уксусную) образуется в течение первых 2-х часов процесса (табл. 1). И спустя еще 60 минут их концентрация снижается в 3 раза, а конечными продуктами деструкции являются углекислый газ и вода.

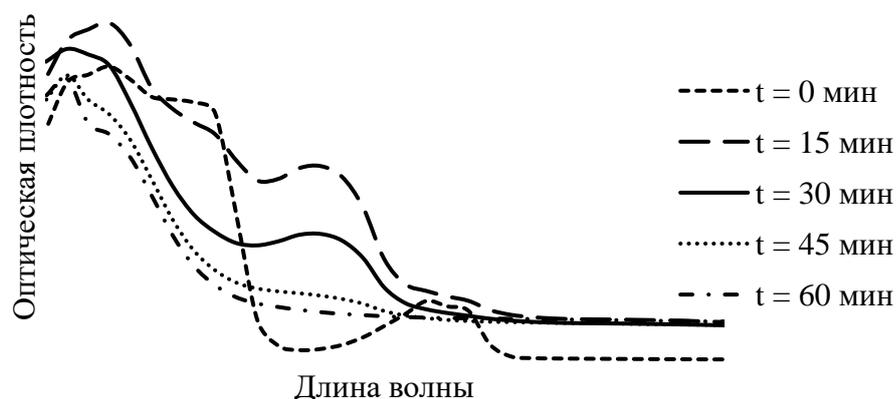


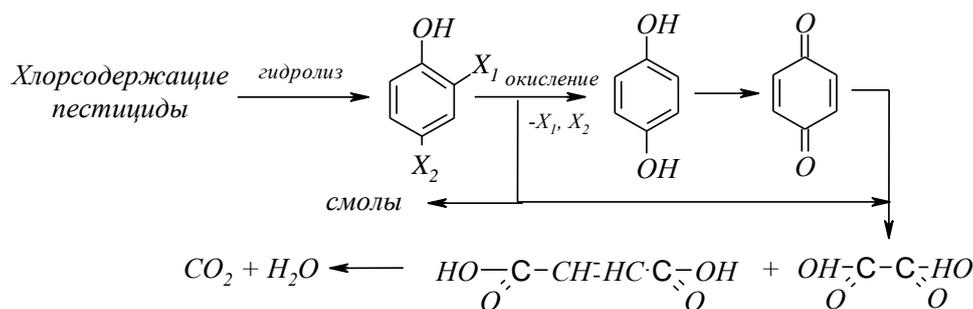
Рис. 1. Спектры поглощения сернокислотного раствора 2,4-Д в процессе деструкции

Уменьшение оптической плотности максимума на 210 нм свидетельствует о разрушении ароматического кольца, как сопряженной системы, однако процесс этот протекает достаточно медленно, что также подтверждается данными бромометрического титрования (табл. 1)

Таблица 1 – Изменение бромного числа и содержания карбоновых кислот (мг/дм³) при окислительной деструкции 2,4-Д с начальной концентрацией 1 г/дм³

Время процесса, мин	0	60	120	180
Бромное число, г Br на 100 г	22,21	21,95	17,38	15,24
Кислотное число, мг KOH на 1 г	0	365	425	156

Следует отметить, что наряду с окислением 2,4-Д в кислой среде подвергается также гидролизу. Таким образом, основываясь на литературных данных и проведенных нами исследованиях можно предположить, что деструктивное окисление 2,4-Д под действием окислителей генерируемых электрохимически протекает по схеме:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hmelevskaya M. S., Akhramovich T. I., Ignatovets O. S., Leontiev V. N., Feskova A. The natural ways of degradation of pesticides based on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid // Proceedings of BSTU. – 2016. – V. 4. – P. 124–128.
2. Oost G. Van, Hrabovsky M., Khvedchyn I., Sauchyn V., Shvarkov D. Destruction of toxic organic compounds in a plasmachemical reactor // Vacuum. – 2013. – V. 88. – P. 165–168.
3. Abdennouri M., Baâlala M., Galadi A., El Makhfouk M., Bensitel M., Nohair K., Sadiq M., Boussaoud A., Barka N. Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays // Arabian Journal of Chemistry. – 2016. – V. 9. – P. S313–S318.