

# Възможности за ограничаване на негативното въздействие на устойчивите органични замърсители върху околната среда и здравето на хората.

## I. Методи за разграждане на устойчиви органични замърсители

Л. Петров\*, Ч. Бонев, С. Раковски, Г. Кадинов, Ч. Владов

*Институт по катализ, Българска академия на науките, 1113 София  
Факс: (02) 9712967; ел. поща: petrov@ic.bas.bg*

Постъпила на 15.05.2007 г.

### 1. Въведение

Стокхолмската конвенция за устойчивите органични замърсители (УОЗ) е създадена с цел опазване здравето на хората и околната среда от въздействието им. Конвенцията е приета на 23 май 2001 г. с подписите на 92 държави и Европейската общност. Република България подписва Стокхолмската конвенция за УОЗ също на 23 май 2001 г. На 30 септември 2004 г. конвенцията е ратифицирана със закон от Народното събрание (обн. ДВ, бр.89/12.10.2004 г.) и влиза в сила за България на 20 март 2005 г. Устойчивите органични замърсители притежават токсични свойства, устойчиви са на разграждане, натрупват се в организмите, пренасят се по въздуха, водата и чрез мигриращите биологични видове през международните граници и се отлагат далече от мястото на тяхното изпускане, където акумулират в сухоземните и водните екосистеми. В конвенцията са включени 12 устойчиви органични замърсители: устойчивите хлорорганични пестициди (алдрин, диелдрин, токсафен, мирекс, ендрин, хлордан, ДДТ, хептахлор, и хексахлорбензен), индустриалните химикали – полихлорирани бифенили (ПХБ) и емисии от непреднамерено производство, генерирани от антропогенни източници (полихлорирани дибензодиоксини (ПХДД), полихлорирани дибензофуранни (ПХДФ), полихлорирани бифенили и хексахлорбензен (ХХБ). Диоксините и фураните са продукти, които се образуват по време на изгаряне на различни органични материали. Общото за всички е, че са силно отровни и през хранителната верига могат да попаднат в човека, акумулират се в него и водят до тежки разстройства и смърт. Това е причината ООН чрез Програмата за околната среда на Обединените нации UNEP (United Nations Environment Programme) да започне интензивни мероприятия за предотвратяване на тази заплаха.

Най-очевидният начин за преодоляване на този проблем е да се създадат нови вещества с подобни на УОЗ свойства и УОЗ да се спрат от производство. ДДТ, например, е забранено за производство от 60-те години на миналия век. От друга страна, произвежданите УОЗ и съществуващите запаси от тях на склад са и ще продължават да представляват реална опасност.

Съвременното състояние на проблема с УОЗ изисква създаването на научно-технологични решения за ефективна, пълна или частична дезактивация на УОЗ. Решение за дезактивацията, което е очевидно, е УОЗ да се изгарят като наркотичните вещества в пещите на металургичните и циментови заводи или в тези за изгаряне на градските отпадъци. Друго естествено възникващо решение е устойчивите органични замърсители да се депонират, както това се прави с отработеното гориво от АЕЦ.

Трудностите при разлагане на УОЗ са свързани с високата стойност на енергията на връзката C–Cl, равна на 84 kcal/mol. Поради тази причина разрушаването им с различни химически, физически и биологични методи е едно сериозно предизвикателство.

С химическите методи се цели връзките C–Cl да се трансформират във връзки C–H или метал-хлор. В повечето случаи с тези методи могат да се дезактивират както чисти УОЗ, така и УОЗ с много ниски концентрации.

Чрез биологичните методи се цели преобразуване на връзката C–Cl с участието на живи организми – бактерии, микроби, гъбички и др. и обикновено по този начин те се използват за почистване на замърсени почви и води с ниски концентрации на УОЗ.

С физическите методи, с помощта на лъчение, електрично поле, триене и др., се цели молекулите на УОЗ да получат големи порции енергия, които да доведат до тяхното разрушаване.

Разработването на ефективни и икономични процеси за разлагане на хлорорганичните съединения (ХОС) е съществен етап от нашето устойчиво развитие и опазването на околната среда.

Патентната литература предлага голямо разнообразие от нови химически, биологически и физически методи или комбинации от тях за разрушаване на хлорорганични съединения [1,2].

Основните методи за дезактивация на ХОС и УОЗ са:

- Химически методи [3]: горене [4,5], реакционна деструкция, каталитично окисление, редукция и хидролиз, други;

- Физически методи [6–8]: депониране, адсорбиране, флокулация, механодеструкция, абсорбционна деструкция, електродеструкция, други;

- Биологични методи [9,10]: ензимно разлагане, микробиологично разлагане.

По-надолу ще направим преглед на съществуващата литература по въпроса за обезвреждане на ХОС, включващ устойчивите органични замърсители (УОЗ), а именно алдрин, диелдрин, ДДТ, ендрин, мирекс, токсафен, хексахлорбензен, хептахлор, хлордан и ПХБ. Ще бъдат засегнати и въпроси по намаляване на съдържанието на генерирани устойчиви органични замърсители в емисии, главно по обезвреждането на полихлорирани дибензодиоксини и полихлорирани дибензофурани.

## 2. Химически методи

### 2.1. Горене

Японски автори [11] са разработили метод за редуциране на ХОС, такива като диоксин, ПХБ и ДДТ, като те се смесват с органосилициеве съединения съдържащи SiH групи и сместа се нагрява от 150 до 1300°C. Органосилициевите съединения са с обща формула  $RaHbSiO(4-a-b)/2$ , където:  $R$  е заместена или незаместена въглеродна група, състояща се от 1 до 12 въглеродни атома, за предпочитане е метилна група;  $a$  и  $b$  са числа удовлетворяващи условието  $0 \leq a < 2.0$ ,  $0 < b < 1.0$  и  $0 < a + b < 2.5$ . Структурата на органосилициевото съединение може да бъде линейна, разклонена или циклична като вискозитетът им да е до 10000 cst при 25°C с брой на силициевите атоми от 10 до 100 и брой на SiH групи от 10 до 100. За изгарянето на материал, вероятно генериращ хлорирани съединения при изгарянето (отпадъци и смет преди изгаряне), за предпочитане е количеството на добавяното органосилициево съединение да е в съотношение 0.001–5 тегл. части на 100 тегл. части от материала, който ще се изгаря.

Описан е процес за почистване и разлагане на въздушни замърсители от бояджийските цехове на автомобилните предприятия [12]. Той включва етапи на пропускане на замърсения въздушен поток през адсорбент (активен въглен). Адсорбентът се регенерира периодично ка-

то през него се пропуска флуид. Той разтваря адсорбираните замърсители и ги транспортира към почистващ апарат от типа на затворена примка. Отделения от регенериран флуид материал се кондензира. Кондензатът се фракционира на фракция обогатена със замърсители и фракция бедна на тях. Обогатената фракция обикновено се изгаря, докато бедната фракция служи като гориво.

### 2.2. Реакционна деструкция

Разработен е метод, в който УОЗ се разлагат с декомпозиращ реагент, наречен NaПЕГ (полиетилен гликол) [13]. Той се получава чрез: (1) внимателно и постепенно разтваряне на натрия в ПЕГ 400 при 80–120°C на въздух или (2) системата на първия етап се продухва с азот за избягване запалването на отделящият се водород. Определено количество NaПЕГ нагрято при 100°C се смесва с разтвор на УОЗ в циклохексан в отворена система в присъствие на кислород. При тази температура циклохексанът се изпарява веднага и се осъществява директен контакт на NaПЕГ с УОЗ. След десетина минути реакционната смес се смесва с дестилирана вода и се бърка няколко минути, след което се добавя циклохексан. Анализът на органичния разтвор показва  $97 \pm 3\%$  разлагане на УОЗ. Хлорът от УОЗ се трансформира главно в натриев хлорид. Извършени са разлагания на следните УОЗ: Inerteen RTM – търговско масло, съдържащо ПХБ производство на Westinghouse Co, „NEAT“ ruanol AROCHLOR 1248 – масло с ПХБ, изомери на трихлорбензена, чист хексахлорбензен, хексахлорциклохексан, Kerone RTM и ДДТ.

При сравняване на този метод с методите на изгаряне и адсорбция с активен въглен или смола се установява едно важно предимство, а именно, получаване на безпроблемни отпадъчни продукти: регенериран ПЕГ и натриев хлорид, в сравнение с диоксини, фурани и въглен или смола с адсорбирани ПХБ в другите два способа.

Някои автори използват като реагент М'ОН/ПЕГМ [14,15]. М'ОН е алкален хидроксид, а ПЕГМ е полиетиленгликол метилов етер. Същността на метода е проста: смесват се ПЕГМ с гранули на калиева основа (85%), хептан и стандартен разтвор на Arochlor 1260 в N-декозан при разбъркване и температура 75°C. Трансформаторно масло с ПХБ се обработва при температура 60–130°C. Времето за разлагане зависи от типа и молекулното тегло на полиетиленгликола. Предимствата на този метод е, че скоростта на разпадане на ПХБ е няколко пъти по-висока в сравнение с други реагентни методи. Общият недостатък на реагентните методи е, че са по-скъпи.

Публикуван е метод за разпадане на ХОС в замърсени почви и масла [7]. Същността на метода се заключава във взаимодействие на ХОС с реагент състоящ се от: (1) ПЕГ NixolenTM, алкохол или полихидрокси съединение, (2) основа и (3) окислителен агент или източник на радикали в отсъствие на кислород.

Методика и състав за почистване на замърсени с ХОС и други замърсители почви, утайки и води се използват чрез взаимодействие на замърсените обекти с композиция от желязо на прах, железен сулфид и алкохол [16]. Подобни методи са описани и в патенти [17–19] и публикации [20–22].

Някои японски автори [23,24] са изследвали кинетиката на реакцията на ХОС като ги обработват с железен прах, както вече бе споменато [16]. Наскоро Матесън и Тратнек [22] определиха скоростта на реакцията на трихлоретилен и тетрахлоретилен с желязо, а Гилъм [25] съобщи, че е отстранил 90% от трихлоретилена и 88% от тетрахлоретилена от повърхностна вода като пропуска през 1.5 m дебел проницаем реакционен слой, състоящ се от 22 тегл.% гранулирано желязо и 78 тегл.% пясък. За съжаление наблюдаваната скорост на тези реакции е ниска и разпадането е незначително.

Дехалогенирането на замърсени с ХОС материали се извършва като се използва един превъзходен реагент: 2-метоксиетанол, и катализатор – коронен етер и Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba или Al хидроксид [26]. Методът е ефективен и сравнително евтин.

Хауърд и Сидуел [27] описват един метод за химическа детоксикация на ХОС в частност на диоксин до пълното му разлагане като се загрява материала, който го съдържа, с излишък на: (1) алкохолат на алкален метал с алкохоли  $C=1\div 5$ , полиалкоксиалкангликол с  $C=4\div 20$ , алканополиол с  $C=2\div 5$  с 23 хидроксила и моноалкил етер на тези алканополиоли с алканоли с  $C=1\div 4$ , или (2) смес на упоменатите алкохоли с алкални реагенти като хидроксили, карбонати при температура на взаимодействие 140–220°C и време достатъчно за пълното разпадане на замърсителите. След това суспендираните във вода замърсители се екстрахират с органичен разтворител за отделяне на утайката (например от диоксини) и рециклиране на разтворителя. Дадени са схеми на апаратурата за разлагане.

Очистване на почви във вид на твърди дисперсии или суспензии, в разтворител с т.к. 200°C или вода, се извършва като се добавя алкален или алкалоземен карбонат, бикарбонат или хидроксид, донор на водород и каталитични количества въглерод във вид на въглексидат и сместа се нагрива до обезводняване, след което се достигат температури от 200–400°C. След приключване на процеса сместа се подкислява до неутрални стойности [28]. Методът е подходящ за разлагане на ХОС с концентрации до 100000 ppm, а в случаите на алдрин, диелдрин и някои други хлорсъдържащи пестициди и в чист вид. Замърсен с 10% алдрин висококипящ алифатен течен материал се смесва с воден разтвор на натриев карбонат в съотношение 1:1, в който е добавена цукроза в отношение 1:10 по отношение на карбоната. Разтворът служи като източник на водород. Сместа при разбъркване се нагрива до 290–320°C за един-два часа. Концентрацията на алдрин бързо намалява до границата на чувствителността на метода на анализ.

Разработен е метод и за обезвреждане на твърди материали, замърсени с хидрофобни органични съединения, чрез екстракция и обработване с алкални соли [29].

Хлорното съдържание в ХОС в присъствие и отсъствие на въздух и влага може да бъде намалено като ХОС се поставят в контакт с дехалогениращ реагент, състоящ се от метален комплекс – бис-( $\eta^5$ -циклопентадиенил) титанов хлорид и редуциращ агент – натриев тетрахидроборат [30].

Уилуърдинг [31] създава метод за разпадане на ПХБ в неводни среди като се използват хлориди и бромиди на Al, Ti, Sn, Fe и др. Така например при смесване на трансформаторно масло Univolt N-61 на Exxon, St. Paul, Minnesota с около 500 ppm Aroclor 1260 ПХБ на National Electric, St. Paul, Minnesota с  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$  и 25% разтвор на КОН в метанол сместа постепенно се нагрива до 325°C и тази температура се поддържа 1.5–2.0 ч. В края в сместта ПХБ напълно са разложени.

Табаей и сътр. [32] описват използването на ПЕГ или тетраетиленгликол в катализирана с метален катализатор редукция на ХОС с натриев борхидрид.

Разработен е реагент и метод за разлагане на екологически неприемливи замърсяващи материали [33]. Реагентът за превръщане на замърсените материали в безопасни е алуминиев оксид, силициев диоксид, зеолит със средни и големи пори, хидроксид или хидроксиден предшественик на алкален метал и калциев оксид. Методът включва смесване на ефективно количество от реагента със замърсения материал и сушене.

Създаден е метод за генериране на супероксидни йони *in situ*, катализиран от анилин, азот-заместени анилинови съединения или фенилхидразинови съединения [34]. Супероксидните йони са много ефективни в разрушаването на ХОС, такива като ПХБ и подобни материали.

Има редица опити за разпадане на пестициди с използване на метали. Например, съобщава се за разпадането на ДДТ при взаимодействието му с фино диспергиран цинк ( $pH < 4$ ) или от желязо покрито с тънък слой от мед или сребро в умерено кисела среда [18].

Карфагна и сътр. [35] описват използването на магнезиев хидрид и различни метални халогениди в реакцията на редукция на монохлорзаместени съединения.

Доказано е, че ДДТ, хлордан и др. силно се адсорбират от почвите. Те могат да бъдат разложени с метален цинк в умерено кисела среда или с метални двойки такива като желязо/мед [18].

Други автори [36] намират, че замърсени с ПХБ почви се почистват, чрез добавяне към тях на ефективни количества цинк на прах.

### 2.3. Каталитична редукция, окисление и хидролиз

#### 2.3.1. Редукция

Редуktionното разпадане на УОЗ с помощта на метали или метални двойки е разработено в детайли като

хлорните атоми се отделят от органичните системи като метални хлориди [18,37]. Последните патенти се отнасят до полуразпадане на пестицидите, в които те се залепват към покритите с метал частици. При това киселинността на средата достига  $pH=1.5\div 4.0$ . По-ранните патенти засягат обработването на кисели водни потоци с количество на метала (2:1) малко над стехиометричното.

За увеличаване на скоростта на редукционното разпадане на устойчиви органични замърсители е използван промотиран с мед железен катализатор [19]. Двойката мед-желязо се получава като прах от гъбесто желязо се залива с воден разтвор на меден хлорид в съотношение 1 g желязо и 1 мол еквивалент меден хлорид. Сивият цвят на железния прах веднага се променя и става чернокафяв, поради утаяване на медта върху железните частици. Филтрираните и изсушени частици се смесват с промит бял No. 30, фин филтриращ пясък (30–42 меш, 56% с 420 mm диаметър) и се получава редукционна смес (18.3% Fe–Cu, 81.7% пясък). Замърсена с 25.5 g l<sup>-1</sup> хлордан вода с начално pH от 8.4 до 7.0 се пропуска през колона запълнена с редукционната смес. На изхода не се идентифицира хлордан в границите на чувствителност от (<0.1 g l<sup>-1</sup>). Замърсена с 4.1 mg l<sup>-1</sup> токсафен вода с pH=11.5–7.0 след преминаване през редукционната колона е с концентрация (около 0.5 g l<sup>-1</sup>). В друг тест през същата реакционна колона се пропуска замърсена вода с ендрин, хептахлор и хексахлорциклопентадиен с концентрации от 30 g l<sup>-1</sup> при pH=7.0 и на изхода концентрацията е (<0.1 g l<sup>-1</sup>).

Създаден е метод [38] за хидродегалогениране на ХОС като последните реагират с водород в присъствие на катализатор Pd/C. Източник на водород може да бъде водород, хидразин хидрат, хидразинова сол или борхидриди. Процесът се води при температури 20–50°C и налягане от 1–8 атм., но е чувствителен към вода.

Лубину и сътр. [39] активират натриев хидрид с метални соли и редуцират ХОС.

Редуктивно дехалогениране е описано от Кичън [40] като ХОС се третира с ултравиолетова светлина и водород в отсъствие на окислител.

Намалване на токсичността на ХОС (ДДТ, хлордан и др.) чрез редукционно дехалогениране може да бъде постигнато като се използва цинк и умерено кисела среда [18].

Създаден е процес [41] за усвояване на халогена като ХОС, вода и кислород се пропуска над катализатор при висока температура. В резултат на това се образува въглероден оксид и хлороводород.

Предложен е и процес [42,43], в който ХОС реагират с въздух или кислород над катализатор – нанесени преходни метали върху зеолит или алуминиев оксид при температура около 500°C.

Разработен е комбиниран метод за ефективно разлагане на ХОС чрез едновременното действие върху замърсени води с фотокатализатор TiO<sub>2</sub>, ултразвук и свет-

лина [44]. Така например, във фотореактор се смесват вода замърсена с ХОС и катализатор 0.2 тегл.% TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, anatase) с размер на частиците 2 μ. Реакторът се облъчва с живачна лампа, Blak-Ray B-100A 100 W, при 350 nm и интензивност 7000 mW cm<sup>-2</sup> от разстояние 12–13 cm. Разтворът се облъчва със звукова енергия с половин инчов титанов рог потопен на 1 cm в разтвора, захранван от Heat Systems XL2020 475 W ултразвуков генератор и амплитуда на вибриране при крайника на рога до 120 mm, който за този звънец осигурява 130 W. По време на процеса реакторът се охлажда за да се поддържа температура на разтвора 35°C. За 2 часа замърсителите напълно се разрушават.

Хатано и Накао [45] дехалогенират ПХБ чрез хидрогениране и използване на алкален водно-алкохол разтвор, водород, и хидрогениращ катализатор като Реней никел и Pd/C.

Разработен е метод за разлагане на ХОС в почви като се използва сулфоксиден катализатор и алкален метал [46]. Определено количество пясъклива почва от района на щат Ню Йорк се смесва със замърсено с 480 ppm ПХБ трансформаторно масло, с твърда КОН и полиетиленгликол Dowanol ТМН, ПЕГ400, ДМСО, загрява се до 180°C под азот за 1 час. След това сместта се охлажда и се декантира. Твърдия остатък се промива с дестилирана вода за да се отстрани утаиленият се реагент и водоразтворимите ПХБ – реакционни продукти. Остатъчната концентрация на ПХБ е 0.04 ppm, почистващата ефективност е >99.99%. Подобен резултат се получава ако замърсителят е тетрахлорбензодиоксин.

Патентован е метод за замяна на хлорните атоми в ХОС, в замърсена с тях почва, с водород получен в насцентно състояние в присъствие на катализатор [47]. В реактор се смесват замърсена почва, цинкова прах, органична киселина, катализатор и вода. Източник на насцентен водород е взаимодействието на цинк с карбонилна органична киселина, такава като оцетна или мравчена, лимонена или винена. Катализаторът е метален никел или кобалт, молибден, итрий, иридий. Температурата на процеса е 75–130°C за около 4–8 часа. Отделящите се пари се кондензират. След дехалогенирането материалът се филтрува и се промива с вода.

Имамура и сътр. [48] описват изгарянето на ХОС в присъствие на смесени катализатори от оксидите на титана и силиция или на титана, силиция и циркония.

Стойковски и сътр. [49] разглеждат частичното разлагане на ПХБ с натриев борхидрид и никел-борен катализатор.

Рола [50] съобщава за използване на NaBH<sub>4</sub> и хексадецилтрибутилфосфониев бромид като катализатор за редуциране на различни ХОС.

Описано е използването на калаен катализатор, присъединен към разтворим полиетилен или полистирен за редукция на ХОС [51].

Хидродегалогенирането на ХОС се извършва с водород и катализатор Pd/C [38]. Методът позволява да се

обработват водни потоци със съдържание на ХОС <2 ppm до 1000 ppm и повече. Типичните концентрации на ХОС обикновено са в границите 100–200 ppm.

### 2.3.2. Окисление

Разпадането на ХОС се извършва в присъствие на стехиометрични количества кислород и вода по отношение на хлорните и въглеродни атоми в присъствие на катализатор от оксиди на титана, ванадия, волфрама, молибдена, силикати или алуминати при температура до 550°C [52]. Този процес е подходящ за разлагане на диоксини и фурани в почви, отпадъци, отходни газове, филтри от заводи за изгаряне на отпадъци.

Патентовано е каталитично разлагане на ХОС с мощта на метални катализатори [53]. ХОС трябва да са в газова фаза, което изисква температури между 450 и 650°C в отсъствие на кислород. Газ-носителят е инертен газ или азот с висока чистота за да се избегне образуването на диоксини и фурани.

Разпадането на ХОС се извършва при температури 800–1200°C в присъствие на алуминий, активиран въглен или закоксуван алуминий [54].

Давидов и сътр. разработват метод за фотокаталитично разлагане на ХОС като се използват зеолит и/или мезопорест материал носител за фотокатализаторите, основани на титанов диоксид и УВ светлина [55]. Методът е приложим предимно за течна фаза.

Създаден е процес за разлагане на ХОС, в който суспензия от фотокатализатор (фини частици от титанов диоксид) и течен ХОС в алкална среда се облъчва с УВ светлина [56]. По този начин практически се достига до пълно разлагане на ХОС.

Предложен е фотокаталитичен процес за разлагане на ХОС чрез облъчване с УВ светлина в газова фаза без окислителен агент [57]. Създаден е метод за разлагане на ПХБ като се разтварят в алкален алкохолат и разтворът се облъчва с УВ светлина [58]. Фотокаталитично разлагане на ПХБ също е патентовано [59].

Процесът за отстраняване и разлагане на ХОС в течен и газов поток се извършва чрез пълното им окисление в присъствие на катализатор – въглен, дотиран с оксиди на преходни метали и температура около 400°C [60]. Процесът включва предварителна адсорбция с последващо окисление. Катализаторът се приготвя като порест въглен Ambersorb.RTM.572 и отлежава 12 часа, след това се нагрява до температура 180°C под вакуум в продължение на едно денонощие. Адсорбентът се обработва с кобалтов нитрат в количество да се получи 2 тегл.% кобалтов оксид в катализатора. Две адсорбционни колони (11 cm диаметър, 90 cm дълга стъклена тръба) работят в паралел като едната работи, а другата се регенерира. Оборудването включва още: топлообменници, ротаметър, патронни филтри, приемни съдове за кондензат и каталитичен деструктиращ реактор. Една от колоните се зарежда с Ambersorb.RTM.563, а другата с Ambersorb.RTM.572 адсорбент. Изворна вода,

замърсена с военно реактивно гориво JP-4, се зарежда в двете колони отдолу. Регенерацията се извършва отдолу с наситена пара, докато температурата достигне 150°C, след което потокът попада в каталитичния реактор с температура 175°C, в който е зареден катализатор 2 тегл.% CoO/Ambersorb RTM 572. Реакторът е снабден с байпас. По този начин на обезвреждане на ХОС са известни и други патенти [41–43].

Метод за дълбоко окисление на ХОС [61] се състои в пропускане на ХОС над стехиометрично количество кислород (въздух) над различни катализатори от въглен като мултипорест въглен, получен при термичната деструкция на въглеводородни смоли, съдържащ макропори над 50 nm, мезо пори 2–50 nm и микро пори до 2 nm със специфично тегло 600–900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, или такива, когато активният въглен е дотиран с Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> или комбинации от тях. Процесът се води при температури до 400°C. Методът е приложим за отстраняване на ХОС от почви, води, други разтворители и въздух. На окислителното каталитично разпадане са посветени и други американски патенти [41–43].

Окислителното дехалогениране на ХОС е много чувствително към влагата. Това налага предварително ХОС да се екстрахира и след това да се обработват. Освен това процесът изисква повишена температура [32].

Разработен е метод за обработване на отпадъчни води замърсени с органични съединения в т.ч. ХОС [62]. Добавя се водороден пероксид (озон) в количество да дезинфекцира водата и да се създаде остатъчна концентрация, отделяне на твърдия материал от водата, добавяне към водата на ново количество водороден пероксид (озон), което заедно с остатъчното и при облъчване с УВ светлина води до окисляване на замърсителите, аериране на въздух, отделяне на летливите органични съединения и отстраняване на част от остатъка от окислителния агент, адсорбиране на летливите съединения, коригиране на рН на водата до приемливи стойности, доразлагане на окислителния агент с активен въглен или катализатор.

### 2.4. Други химични методи

Описано е отстраняването на ХОС като диоксини, ПХБ и др. от замърсени води [63]. Показано е, че комбинацията от физикохимични и биологични обработки води до отстраняване на ХОС. Етапът на предварителната обработка на замърсените материали включва неутрализация, окисление и утаяване. Методът позволява да се отстранят до 90% от диоксините, ПХБ и др. Остатъкът се премества в специален реактор с прахообразен активен въглен и се прави суспензия с концентрация 5 g l<sup>-1</sup>. След биологичната обработката концентрацията на ХОС пада до 0.8 ppm. Публикуван е и обзор по отстраняване на ХОС чрез различни видове обработки [64].

Разработен е двустепенен процес за разпадане на ХОС в отпадни смоли на електротехнически съоръжения [65]. Той се състои от: (1) обработване на смолата с достатъчно количество органичен разтворител – минерално масло така, че да се образува течна фаза, в която да са разтворени наличните ХОС (ПХБ); и (2) химическо разлагане на ХОС в течната фаза чрез обработване с диспергиран в минерално масло натрий.

Предложен е деструктивен метод и съответен апарат за обработване *in situ* на почви и води замърсени с органични замърсители [66]. Методът включва следните етапи: (1) определяне на природата и степента на замърсяване; (2) установяване на хидрологията и геологията на замърсената територия; (3) определяне на обема и концентрацията на реакционния разтвор необходим за обеззаразяването; (4) инжектиране под налягане на реакционния разтвор в замърсената територия с един или повече инжектора забити в почвата, херметични и разположени така, че да осигурят потока от реакционен разтвор да премине в замърсената територия и добре да се разпредели в почвата; (5) взаимодействие на разтвора със замърсителите; и (6) определяне края на реакцията. Разтворът е водороден пероксид и воден разтвор на железен сулфат, калаен комплекс и сулфонатен емулгатор. Дадени са схеми на инжектора и на технологията за почистване.

### 3. Биологически методи

Фирмата Зенека АД (Канада) [67] е разработила метод за обеззаразяване на почви от ХОС като се използват колонии от различни анаеробни и аеробни бактерии. За тази цел замърсената почва с популации от различни анаеробни и аеробни бактерии се смесва с хранителна среда и се държи при температура 20–65°C, влажност 40–100% при редокс потенциал (–200 mV). При тези условия значителна част от ДДТ се разпада. След това редокс потенциалът се променя до (+100 mV). В зависимост от концентрацията на ДДТ тези стадии могат да се повторят многократно до достигане на санитарните норми.

Процес за микробиално разлагане на ДДТ се състои в обработването му с определени непатогенни, въглеродород утилизирани видове микроорганизми, например *Nocardia*, *Candida* и пеницилиум. Времето за обработване зависи от концентрацията на ДДТ [68]. Процесът е ефективен за разлагане на ДДТ във води в т.ч. промишлени отпадъчни води.

Универсален метод за разпадане на ХОС се реализира чрез провеждане на оксиредукционна реакция [69]. Използва се генериращ свободни радикали катализатор, базиран на пероксидази, получени от живи организми, такива като бели гнилостни гъбички, с посредник – вератрилов алкохол, йод, метоксибензен, Mn(II) и АВТS (2,2'-азино-бис(3-етилбензтиазолин-6-сулфонова киселина), редуциращи агенти, включващи ЕДТА, окса-

лат, хидрохинони, хинони и хинон редуктаза и хидропероксид. Генериращият свободни радикали катализатор се активира в присъствие на хидропероксид, реагира с посредника и образува свободни радикали от посредника, които са окислителни, те реагират с редуциращия агент и образуват свободни радикали на редуктора, които също са редутори. Свободните радикали на окислителя и редуктора реагират непосредствено с ХОС. Окислителни и/или редуциращи реакции могат да включват органични интермедиати, такива като хидрохинони, алкилантрахинони, анилини, хидразини или метални хелатни комплекси. В някои случаи реагентът е катализатор, който непрекъснато се регенерира.

Съобщено е за разпадането на замърсители на околната среда до въглероден диоксид с използването на бели гнилостни гъбички [70].

Фотохимично стимулиране на микробиалното разпадане на ХОС се провежда едновременно с обработване на замърсителите в замърсената среда с разпадащи лигнинна бели гнилостни гъбички *Phanerochaete Chrysosporium* ATCC 64046 и ултравиолетова светлина [71].

Биоразпадането на ХОС предизвиква значителен интерес поради възможността за използването му за почистване на замърсени повърхности и промишлени замърсявания *in situ* [72,73]. Редица изследвания показват, че белите гнилостни гъбички *P. Chrysosporium* са способни да разпаднат различни високоустойчиви и токсични съединения [72,73].

За щастие ХОС са податливи на фотодеструкция с ултравиолетова светлина [74]. Наблюдавано е, че облъчването със светлина, имитираща слънчевата повишава минерализацията на ХОС в присъствие на микробиална популация [75–77].

Публикуван е патент [78] за предпазване на почва и наземна вода от замърсяване. Подготвя се компост от подбран суров растителен материал от видове, в които съотношението на въглерода към азота е от 10:1 до 30:1. С такива показатели са растенията от групите на *Leguminosae* и *Gossypium hirsutum* (памук). При подходящи условия те генерират хумусни вещества, които поддържат микрофлора и фауна способна, вложена в замърсени почви, да разлага хлорорганичните съединения. По предмета на този патент има и литературни източници, например [79,80].

Създаден е процес за фотохимично стимулирано микробиологично разлагане на ХОС [81]. Замърсената среда се обработва едновременно с УВ светлина и разпадащи лигнинна гъбички от вида *Phanerochaete chrysosporium* ATCC 64046 – бели гнилостни гъбички.

Предложено е биоразпадане на ХОС с използване на новооткрити форми на живот [82].

Микробиално разпадане на ПХБ с концентрации 100–200 mg kg<sup>-1</sup> в почви се извършва с ПХБ разпадащи микроби от вида *Arthrobacter strain B1B* [83].

Микробиалното разпадане включва: (1) подготвяне на образец чрез събиране на материал от замърсеното

с токсични вещества място; (2) установяване на микробите живеещи в образеца; (3) разделяне на микробите по видове; (4) очистване на микробите, които могат да разпадат токсичните вещества; (5) прилагане на вида в замърсеното място и (6) следене за процеса на разпадане [83–84].

Очистване на органохлорни пестициди се извършва, чрез въвеждане на метанотропни бактерии в замърсените почви, ако те не присъстват в тях. Добавя се метан и въздух [85].

Универсален метод за биологично разлагане на разнообразни антропогенни замърсители, в т.ч. пестициди, се състои в смесване на килограм от замърсената проба с 0.1–1000 g от твърда химическа смес, състояща се от растителни влакна и ензими [86]. Растителните влакна са избрани от *Leguminosae* и *Phaeophyta* в количества от 20 до 97 тегл.% и *Gossypium* и *Cannabaceae* в количества от 3 до 80 тегл.% и един или повече ензими в количества от 0.0001 до 3 тегл.%. Методът включва: (1) екстракция и абсорбция на ХОС от замърсената среда; (2) създаване, усилване и поддържане на анаеробни условия, които повишават биологически стимулираната денитрификация на магнезиевата редукция и железния редукционен процес; (3) поддържане на редукционни условия за биологически стимулираната денитрификация, трансформацията и/или детоксификация на ХОС с природно срещани микроорганизми; (4) осигуряване на източник на комплекс от въглеродни вещества, анаеробни електронни акцептори и хранителна среда за поддържане растежа на разпадащите замърсителите микроорганизми и (5) осигуряване на източник на различни типове микроорганизми.

Естествените бактерии от вида *Alcaligenes spp.*, *Pseudomonas spp.* и *Enterobacter spp.* могат да разлагат пестициди и ПХБ [84,85].

Създаден е метод за разлагане на ПХБ в почви [89]. Към замърсената почва се добавят шест вида микроорганизми, способни да разлагат ПХБ, при условия осигуряващи развитието на микроорганизмите. Методът е ефективен и достатъчно евтин.

Предложен е метод [90] за екстракция на органични замърсители от замърсени почви без по нататъшно замърсяване на почвата с органични замърсители, като я обработват с воден разтвор на циклодекстрин или негови производни. Методът дава възможност да се ускори биоочистването с живи организми, тъй като в замърсената почва се внася храна за тях, и е ефективен за отстраняване на въглеводороди, полиароматни въглеводороди и техни полихлорирани производни.

Разработен е метод [91] за разлагане на ХОС, състоящ се в смесване на ХОС с микроорганизми от групата на *Rhodococcus sp.* и *Pseudomonas cepacia* ATCC 55487 при стайна температура. Предварително ХОС се нагряват до 50–150°C за 0.5–5 часа. Методът позволява да се разлагат ПХБ, ПББ, дифенилфеноли, ДДТ и ПАВ в почви, отстой, утайки и химически отпадъци.

Бърдж [92] и Гуенци и Биърд [93] изследват използването на летливи или нелетливи „alfalfa“ съединения, получени при дистиляцията на alfalfa-воден разтвор, за повишаване на анаеробното разлагане на ДДТ в почви.

ХОС в почви и/или утайки се обезвреждат като се обработват с популации от жизнеспособни анаеробни и аеробни микроби, способни да трансформират замърсители от ДДТ-тип в безвредни материали [67].

Замърсени с ДДТ почви се очистват като се повтарят цикли от анаеробно и аеробно торене при специфични условия на водно съдържание, температура, редокс потенциал и присъствие на микроби, способни да трансформират ДДТ в безопасни продукти [67].

ПХБ в почви и утайки се трансформират в безвредни продукти микробиално с прилагане на променлив редокс потенциал от –200 mV до +100 mV. Предлага се и разлагане на хлордан, диелдрин, токсафен, алдрин, ендрин и хептахлорпероксид и полихлорирани бензоли [94].

Създаден е метод [95] за отстраняване на ХОС от почви и повърхностна вода чрез добавяне към тях на микробиална култура от рода *Arthrobacter*, адаптирана за разлагане на ХОС. Микробиалната култура е нанесена на активен въглен и се създават подходящи условия за нейното развитие. Тя отстранява ХОС, например ДДТ, диелдрин, токсафен, алдрин и др. Почвата и водата се обработват на място или се извличат, очистват се и се връщат. Отстраняват се и токсафен, ДДТ, диелдрин или алдрин [96].

#### 4. Физически методи

Канадски изследователи [97] използват микровълнова техника за разпадане на ПХБ, ДДТ и др. Предварително ХОС се диспергират в  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$  и след това се загряват в микровълнова пещ, като особено внимание се отделя на контролирането на температурата.

Изучен е процес [98], в който ХОС се разпадат като се смесват със железен прах в присъствие на кислород и се подлагат на интензивно микровълново облъчване в диапазона 1.5–3 GHz за 1 мин. Образуването на железни хлориди се установява по кафяво-зеленикавия цвят. След първия етап се разлагат над 50% от хлорорганичните съединения.

Тундо [99] създава метод за разграждане на ХОС като към тях добавя смес от реагенти, включваща ПЕГ, основа и източник на свободни радикали като  $\text{H}_2\text{O}_2$ , персоли или метали във висша степен на окисление и реакцията се провежда в присъствие на електрическо поле, ултразвук или микровълни.

Предложена е комбинация от ултравиолетова и МВ радиация като стимулиращ фактор в разпадането на ПХБ [100].

Описани са метод и апарат с използване на слънчева енергия за разлагане на отровни и опасни материали [101,102]. Методът е много подходящ за разлагане ПХБ и при обработка на пари, течности и твърди материали

с малки технологически промени. По този начин се избягват рисковете свързани с разпадане на ХОС при високотемпературното им изгаряне.

Премахването на ХОС като ДДТ и ПХБ в концентрации от 0.001 до 10 ppm от водни разтвори може да се извърши с полиолефинов микропорест адсорбент със специфична повърхност от 10 до 40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> [103].

Роджърс и сътр. [28] създават метод за разпадане и отстраняване на ХОС като се използват алкални и алкалоземни метали и карбонати, бикарбонати и хидроксиди, донори на водород като течни мазнини и каталитични форми на въглерод като карбохидрат и повишени температури от бани от стопени метали или сол, плазма или волтова дъга.

Най-практикуваният метод за унищожаване на ХОС е изгарянето им, но независимо от високата ефективност на разлагането се появяват вторични проблеми, свързани с образуване на диоксини и фурани [104].

Шу и Джентемпо [105] описват метод за разпадане на ХОС във вода чрез предварителна екстракция на ХОС с въгледороден разтворител и облъчване на екстракта с УВ светлина до разпадане на ХОС, а Барбени и сътр. [106] използват системата TiO<sub>2</sub>–УВ или слънчева светлина.

Де Оливейра и сътр. [107] обсъждат използването на TiO<sub>2</sub> в комбинация с УВ >340 nm, а Зеп [108] – комбинация от ултравиолетова светлина и озон.

Ситънфийлд [109] разрушава ХОС в течности като добавя равно количество алкален или алкалоземен хидроксид или карбонат и разтвора или суспензията обработва с ултразвук.

Представен е метод за обработване на водни течности замърсени с ХОС със светлина 300–360 nm и ултразвук 10–100 kHz в присъствие на фотокатализатор TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, FeO, GaPO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub> и SiC [44].

Робертсън [110] създава метод и апарат за разпадане на токсични вещества в почви. Прави се екстракция на замърсената почва, дестилация на разтворителя и остатъка от замърсители се изгаря в плазмено оръдие. Плазменото оръдие се състои от два електрода с волтова дъга между тях като температурата достига 6650–8870°C. Методът е приложим за всички ХОС.

Разгледана е чувствителността на ХОС към фотодеструкция от ултравиолетова светлина [74]. Облъчването увеличава скоростта на минерализация в речните утайки, съдържащи смесена микробиална популация [75].

Микробиалното действие на *Pseudomonas sp.* с последващо облъчване разпада жълтите метаболити на 2,4-дихлорбифенила [76].

В друго изследване [77] ХОС се обработват едновременно с озон и ултравиолетова светлина и след това се извършва микробиално разлагане с *Pseudomonas putida*. Предварителното облъчване с ултравиолетова светлина подпомага метаболитното разлагане.

Предлага се метод за почистване на следи от въгледороди в замърсени води [111] чрез адсорбция.

Андерсън и сътр. [112] описват разпадането на ПХБ чрез фотокатализ – ултравиолетова светлина и пореста керамична титанова мембрана.

В друг патент [113] замърсеният материал се смесва с циментов разтвор, съдържащ минерални свързващи вещества като природни и синтетични зеолити и фелдшпати.

Преглед на физикохимични процеси на адсорбция с активен въглен може да бъде намерен в научни публикации [114,115].

Предложен е метод за изолиране на нелетливи органични съединения като ХОС [116]. През замърсения твърд или течен образец се пропуска поток от прегрята пара и летливи и трудно летливи водоразтворими и водонеразтворими разтворители. След това се прави парна дестилация. Остатъкът се изследва с подходящи аналитични методи.

Разпадане на устойчиви замърсители в почви се осъществява чрез обработването им със стабилизиращ и деструктиращ реагент. Тази процедура намалява пропускливостта на почвата и едновременно се осъществява непрекъснатата деструкция на ХОС [117]. Стабилизиращите реагенти са порланд цимент, разтворим силикатен цимент, позоланова вар, позоланов цимент, цимент, глинен цимент, глина, смес от железни хлориди, прах и разтвор от метални соли от които те се утаяват, а деструктиращият агент е катализатор желязо, желязо-мед и желязо-паладий, паладий/въглен, платина/въглен, родий/въглен.

Описано е фотохимично дехалогениране на ХОС с УВ облъчване в диапазона 185–400 nm [40].

Като и сътр. [118] разлагат ХОС като ги привеждат в контакт с функционална вода при светлинна радиация, където функционалната вода е с рН = 1–4, окислително-редукционен потенциал 800–1500 mV (работен електрод – платина, еталонен електрод – сребро/сребърен хлорид) и концентрация на хлор 5–150 mg l<sup>-1</sup>. Светлинната радиация е при ≥300 nm и интензивност ≤10 mW cm<sup>-2</sup>. Процесът се води при стайна температура и атмосферно налягане. Предлагат се и апарати за провеждане то му. Този патент се основава на патенти [62,119].

Разработен е метод за обеззаразяване на почви от ХОС, такива като ДДТ, състоящ се в: (1) изгребване на пръстта от замърсеното място; (2) сепарация – разделяне частиците по размер чрез изсипване на поток от пръстта, (а) по-големите частици са в по-тежката част на потока и съдържат по-малко ХОС и (б) повече ХОС се съдържат в по-лекия поток с по-малки по размери частиците; (3) потокът от 2б се подлага на механо-химическо смилане с подходящ реагент или агенти за да се редуцират ХОС; (4) смленият материал се събира с фракция 2а, която допълнително е промита с вода и (5) връщане на почвата обратно на мястото ѝ [120].

Редуциране на нивото на ХОС се извършва и като те се смилат с желязо и/или стоманена шлага в топкова мелница [121].

В патенти [120,121] се предлага обеззаразяване на почва от ХОС като ДДТ чрез редуцирането им. Процесът се провежда като фракции от замърсени с ХОС почви се смилат в топкова мелница с желязо на прах или стоманена шлака.

Австралийски автори [122] използват възможностите за механохимическа активация в топкови мелници на реакциите на разпадане на ХОС – такива като алдрин, диелдрин, ДДТ, ендрин, мирекс, токсафен, хексахлорбензен, хептахлор, хлордан и ПХБ в присъствие на подходящи реагенти, метали Al, Fe, Zn, оксиди на алкалоземни метали и др. и температура от стайна до 200°C.

## 5. Специални методи за дезактивиране на ПХБ

Създаден е метод за почистване на мазнини и масла, съдържащи ниски концентрации от ароматни халогенирани съединения [123]. Мазнините и маслата се обработват с адсорбиращ агент с пореста структура като активен въглен с повърхност около 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> и обем на порите около 1 ml g<sup>-1</sup> и силициев диоксид и апротен полярен разтворител задържан в порите, като ДМИ (1,3-диметил-имадазолин), ДМФА, ДМСО и др. или с нанесени в порите финодиспергирани метални частици на паладий или родий. Извличането на ПХБ се извършва като замърсеното масло се разбърква с адсорбента със скорост 300 об/мин при стайна температура в продължение на 1 денонощие. Пропитият с извлечените от маслата ПХБ се екстрахира със същия разтворител, който е бил нанесен в порите. При друг метод обработката се извършва с адсорбиращ агент – твърда киселина, от който след това ХОС се екстрахират с органичен разтворител [124,125]. Подходящи за разграждане по този начин са още диоксини, фурани, хлордан, хептахлор, алдрин, диелдрин, ендрин, хексахлорбензен, ДДТ, токсафен, мирекс и др.

Отстраняването на халогенирани алифатни и ароматни съединения от петролни продукти може да се извърши чрез екстракция с полярен разтворител [126]. Предпочитан полярен разтворител е диметилформамид с добавена към него вода или полихидрокси съединение. Първоначално замърсителите се екстрахират с високополярният разтворител. След това следва екстракция на халогенсъдържащите съединения от високополярният в нискополярен разтворител. Съединенията се отделят чрез вакуумна дестилация. По такъв начин разтворителите използвани при екстракцията се възстановяват и процесът лесно може да се оптимизира за непрекъснато действие.

Метод за екстракция на ПХБ е описан в патент [127]. Процесът включва екстракция на ПХБ от трансформаторно масло и други диелектрични флуиди с първи реагент полиетиленгликол и втори – циклохексан и реагент, получен от реакцията на натрий или натриева основа, полиетиленгликол и кислород за разграждане и детоксикация на ПХБ. Работи се при температура на околната

среда или при нормалната температура за работа на трансформаторите, т.е., от 40 до 95°C.

Предлага се разлагане на ХОС като органичният замърсител реагира със стопилка на хидроксид на алкален метал и нитрат на алкален метал [128]. Продуктите са халогенна сол, СО и Н<sub>2</sub>О. При излишък на нитрат солите се утаяват лесно и без проблеми се отстраняват. Методът е частично пригоден за деструкция на ПХБ.

ПХБ [129] реагират с NaOH или KOH в присъствие на алуминиев оксид или диатомит. Смес от диатомит, гасена вар и калиева основа (10:1:1) се смесва с течността и се разбърква, или течността се пропуска през колона съдържаща тази смесь. Пречистващата течност се смесва с алкален метален хидроксид и се пропуска през колона с адсорбент. Методът е разработен за петролни дестилати и трансформаторни масла. Необходимо е адсорбентът да се нагрее до 600°C, за да се освободи хидроксибифенила.

ХОС реагира с (1) реагент, съдържащ полиетиленгликол, Nixolen RTM, алкохол или полихидроксисъединение, (2) основа, (3) окислител или източник на радикали в отсъствие на кислород [99]. Използва се микровълново лъчение при обезвреждането на ПХБ. Методът е подходящ за пречистване на минерални масла, съдържащи ПХБ, полихлорирани дибензодиоксини и дибензофурани, ДДТ и др. Подходящ е и за почистване на порести повърхности. Избягва се опасността от запалване. При висока температура има опасност от експлозия поради получаването на водород, въглероден оксид, метан и етилен.

Описан е процес за разлагане на ПХБ [130]. ПХБ реагират с метален натрий или калий. Образуват се хлориди (NaCl и KCl). Смесването се извършва в инертна атмосфера и сместа се загрява до 180°C. Необходимо е реакционната смесь за пречистване (инертен носител и метален натрий или калий) да е с плътност поне 2 g cm<sup>-3</sup>. Минералното масло не се разгражда и може да се използва повторно след приключване на процеса. Недостатък на метода е, че се образуват агрегати на микрочастиците с металния натрий и маслото може частично да се разгражда.

Предложен е метод за непрекъснато отстраняване на ПХБ от масла чрез непрекъснатата екстракция със селективен разтворител на ПХБ, включващ частична дестилация на екстракта от екстракционната в дестилационната зона, охлаждане и разделяне на остатъка на две фази (разтворител и масло), непрекъснато рециклиране на главната порция на маслената фаза, докато екстрактът се ректифицира до обогатителната секция на екстракционната зона, където ПХБ се екстрахират от рециклираната порция чрез разтворителя [131].

Описан е процес [132] за обработка на отпадъчния материал с редуциращ газов реагент, за предпочитане водород с температура около и над 600°C. Така получената гореща реакционна смесь се подлага на окисление при температура над 1000°C. Системата включва реду-

ционен съд, където пулверизираният материал реагира с водород и след престой, достатъчен за редуциране на органичните съединения, газообразните странични продукти постъпват в горивна камера за окисление.

Редукционното дехалогениране на полихлорароматни съединения е описано в патент [133]. Процесът включва реакция на съединенията във въгледородно или силиконово масло или органичен разтворител с алкален метал (литий, натрий, калий) в присъствието на амониева сол. Получават се хидрогенирани ароматни съединения и метални халогениди. Реакцията се извършва в инертна атмосфера при температура от 40 до 60°C. Като амониеви соли се използват амониев дихидрогенфосфат, амониев бикарбонат, амониев ацетат, амониев формиат.

Нов щам *Pseudomonas* е способен да използва 4-хлоробифенил като единствен източник на енергия и въглерод. Бактерията *Pseudomonas MB86* разгражда 4-хлоробифенила до 4-хлороацетофенон и други метаболити. Бактерията принадлежи към американската колекция от клетки и е с идентификационен номер ATCC 53728 [134].

Отпадният материал се редуцира с газообразен редуктор, например водород, при около 600°C, газообразните продукти се кондензират и охлаждаат в присъствието на водна мъгла при 5°C и кондензираните органична и водна част се събират, като водната част се рециклира [135]. Получените при редуцията халогенсъдържащи въгледороди се кондензират в присъствието на водна мъгла при 85°C. Киселата водна фаза се събира и неутрализира.

Описано е електрохимично дехалогениране на халогенсъдържащи съединения [136]. Електрохимична клетка, в която са включени едно или повече халогенни органични съединения, разтворител електролит, достатъчно разтворима електропровеждаща сол в количество 0.0005 до 0.02 М и поне едно електрон-пренасящо съединение със съотношение към солта 0.1:1 до 21:1 тегловни процента. През сместа се пропуска електричен ток.

Взаимодействие на маслото с твърд окислител се извършва в присъствие на  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при ефективност 99.95%. Други твърди окислителни са манган, хром, ванадий, хромати, бихромати. Предимството е, че процесът протича при температурата на околната среда [137].

Разграждането на полихлорирани бифенили се извършва при контакт с катализатор Люисова киселина в безводна среда в присъствие на катиони свързващи хлора от полихлорирани бифенили и утаяващи го като хлориди. Вещества, използвани като люисови киселини, са метални халогениди, в частност комбинация от алуминиев хлорид и ферихлорид [138]. Предпочитан катион е  $\text{K}^+$  под формата на  $\text{KOH}$ . Предимство на метода е, че е приложим при реактор с прекъснато и непрекъснато действие, подходящ за ПХБ в нищожни количества. Ако се използва за почви Люисовата киселина може да бъде просто и самият съд.

Предложен е метод [139], при който органичните замърсители се привеждат във воден разтвор за микробиалното им разлагане. Използват се бактерии, които усвояват въглерода. Сместа се пропуска през серия от свързани биореактори. Летливите токсични съединения се връщат обратно за повишаване ефективността на де-струкцията. Бактериите са от рода *Acinetobacter* и *Pseudomonas*.

Реагентът трябва да съдържа апротонен разтворител (ацетон, пиридин, ацетонитрил, бензонитрил, адипонитрил, DMF, N-метил-2-пиролидон, THF, сулфоксан, DMSO, сулфозан, хексаметилфосфорамид), донор на водород (N-заместени анилини, фенилхидразин, 1,1-дифенилхидразин), вещество отделящо хидроксиден или алкоксиден йон (оксиди на алкалните и алкалоземните метали, биметални оксиди, хидроксиди, карбонати, бикарбонати, фосфати и алкоксиди с 1–4 въглеродни атома) и кислород. Образува се супероксид *in situ*. Процесът се катализира от антрахинон [140].

Предложен е и патент за сорбция на ПХБ от водни разтвори и смеси върху полимерни материали [141]. ПХБ могат да бъдат десорбирани за по-нататъшно обработване и разграждане. Фази на процеса са: (1) обработване на средата с воден разтвор на ПАВ, разтварящ халогенираните органични съединения; (2) сорбция на органичните замърсители върху полимерен материал с ефективност най-малко 80%; (3) разделяне на абсорбента от средата.

Халогенсъдържащото съединение реагира с метален хидроксид ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{KOH}$ ) и алкохол (метанол, етанол, изопропанол) при прилагане на електричен ток. Газът (хлор) се събира и обезврежда [142].

Органохлорните съединения се обезвреждат при взаимодействие с алкален хидроксид в алкохолен разтвор и присъствието на достатъчно количество хетерогенен хидрогениращ катализатор [143]. Процесът се провежда при относително ниски температури (50–150°C) и ниско налягане без допълнително добавяне на водород. Обработване на отпадъците с водород е посочено в патенти [144,145], с хидрофосфат – [146], с натриев борохидрид – [147] и с метали и метални съединения – [148].

Реагентът, свързан върху твърд носител, се използва в имобилизиран вид за обезвреждане на ПХБ в течности [147]. Реагентът е комбинация от неалкален метал, полиетиленгликол (или Nixolen), и хидроксид (или алкохолат). Като неалкални метали се използват алуминий, калций, желязо, магнезий, манган, никел, паладий, силиций, калай, титан и цинк. Хидроксидите са на алкален или алкалоземен елемент или алкохолат  $\text{C}_1\text{-C}_6$ . Използва се полиалкиленгликол или полимер на етилен и пропиленов оксид. Методът може да се използва за обезвреждане на ПХБ, полихлорирани дибензодиоксини и дибензофурани, ДДТ и дихлордифенилдихлороетилен (ДДЕ).

Предложен е метод [150], който е приложим за де-струкция на ПХБ в трансформатори и трансформаторни

масла *in situ*. Обектът или сместа се облъчват с използвано ядрено гориво или друг изотопен източник на високоенергетично ядрено лъчение. Предимството е в допълнителното използване на отработено ядрено гориво.

ПХБ се преработват до хлороводород и бифенил в присъствието на водород, халогеноводород и катализатор [151]. Катализатори са молибден, кобалт, никел, иридий, платина, волфрам, осмий, мед и сребро, в комбинация по два метала.

Двустепенен процес за почистване на смоли и катрани, баласт от работата на флуоресцентни лампи, от полихлорирани ароматни съединения (ПХБ) е разработен в патент [152]. Първоначално смолата или катрана с ХОС се разтварят в минерално масло с втори разтворител (изооктан, изопропанол или метанол). След това към разтвора се добавя разтвор на NaOH или КОН в полиетиленгликол, калиев третичен бутоксид в минерално масло или алкална дисперсия на натрий, калий или литий в минерално масло, които разграждат ПХБ.

## **6. Намаляване на съдържанието на генерирани устойчиви органични замърсители в емисии**

### *6.1. Източници на диоксини и фурани*

В много от развитите страни изгарянето на отпадъци се разглежда като главен източник на емисията на полихлорирани дибензодиоксини и полихлорирани дибензофурани. ПХДД/ПХДФ се класифицират като едни от устойчивите органични замърсители, т.е. органични замърсители характеризирани се с много висока токсичност и стабилност в околната среда и изключително опасни поради биоаккумуляционния си ефект.

Очевидно не съществува проста връзка между първоначалните концентрации на хлора и ПХДД/ПХДФ във входящите и изходящите количества. Необходим е позадълбочен анализ на състава на отпадъците, на технологии за изгаряне (разпределение въздух/гориво, топлинна екстракция, техники за намаляване на първичните замърсители), на вторичните и третични технологии за намаляване на количествата на ПХДД/ПХДФ, на получаваните твърди и течни остатъци. Не на последно място в оценката на използваната технология е финансовият резултат от прилагането ѝ.

#### *6.1.1. Образуване на първични замърсители*

Основни параметри влияещи върху образуването на диоксините са температурата на горивния процес, времето на контакт и турбулентността на потока. Въпреки доброто изгаряне образуваната пепел може в зависимост от състава си да катализира образуването на ПХДД/ПХДФ в температурния интервал 200–400°C. Инжектиране на амонячен разтвор за селективно некаталитично редуциране на азотните оксиди може да има положителен ефект върху образуването на ПХДД/ПХДФ.

### *6.2. Методи за почистване на отпадъчни газове*

#### *6.2.1. Адсорбция на ПХДД/ПХДФ върху активен въглен*

Адсорбцията на ПХДД/ПХДФ върху активен въглен се прилага в индустриалната практика от края на 80-те години. Това е икономически най-изгодната техника за намаляване на емисиите във въздуха. Фини частици от активен въглен и/или друг материал се инжектират в димните газове и се събират върху платнен филтър. Въведените твърди частици адсорбират органичните съединения и освен това катализират протичането на кондензационните процеси при последния етап на отлагането на частиците върху филтъра. Главното затруднение в реализацията на този метод е как да се отървем от замърсителите адсорбирани върху въглена. Понякога, но много рядко, се практикува повторно инжектиране в горивната камера.

Други негорливи замърсители (например живак) пречат в общия случай на съставките на неорганичната пепел. За това се прилага двойното филтриране, но са необходими допълнителни грижи за да се избегне киселинната кондензация и слепването във втората фаза. Инжектирането на активен въглен при относително висока температура (>200°C) може да причини запалване на частиците и сериозни поражения на филтъра.

#### *6.2.2. Кондензация*

Повечето от токсичните съединения ПХДД/ПХДФ имат парни налягания съпоставими със съществуващите норми за тяхното съдържание във въздуха, следователно разделянето е по-добре да се извършва при пониска температура. Системата с мокро пречистване има преимущество при по-ниски температури в сравнение със сухата или полусухата система, но трябва да се има предвид хидрофобният характер на ПХДД/ПХДФ.

#### *6.2.3. Мокро пречистване*

Технологията използва сорбент (най-често активен въглен) диспергиран във вода. Твърдото разделяне от пречистващата система може да бъде много ефективно по отношение на ПХДД/ПХДФ. Както в случая с използването на адсорбент в газова фаза, проблем е третирането на отработения сорбент или твърдия отпадък съдържащи ПХДД/ПХДФ. Предварителни резултати показват, че крайната концентрация на ПХДД/ПХДФ в газова фаза може да бъде толкова ниска, колкото тази получена при каталитичните системи. Избора между сухи или мокри системи се базира главно на икономическата оценка.

#### *6.2.4. Каталитично разграждане*

Каталитичното разграждане, което обикновено е третичен етап на обезвреждането на замърсителите, е най-ефективната технология за опазване на околната среда, тъй като замърсителите се разрушават. Деструкцията на ПХДД/ПХДФ се извършва най-често чрез катали-

тично окисление. За емисии на ПХДД/ПХДФ (по-ниски от въведените норми) това е най-модерната и сигурна промишлена система. За съжаление цената и е много висока и изисква наличие на квалифициран персонал и специфично оборудване. Ефективността на инсталацията зависи от свойствата на използвания катализатор и параметрите на процеса.

От гледна точка на химичния процес трябва специално да се имат предвид изискваното ниво на изключително ниската крайна концентрация и необходимостта да се вземат под внимание всички замърсители, които често имат доста различен състав и свойства.

### 6.3. Патенти за почистване на отпадни материали от диоксини

Газов поток, съдържащ диоксини, някои от които са в газообразно състояние, се охлажда до 100–110°C [153]. Диоксините в газовата фаза се превръщат в суспензия и твърдите частици след това се улавят и се разграждат термично. Температурата на горивния процес е 1000°C. Температурата на изгаряне може да се понижи чрез въвеждане на водни пари в газовия поток. За разделянето на по-големите частици газовият поток се пропуска през камера в посока отдолу нагоре. Когато газовата фаза съдържа и кисели компоненти, в потока се въвежда вещество с основен характер и по този начин киселинните примеси се превръщат в соли, а газовият поток се охлажда до 125°C.

Предложен е процес за дехалогениране на замърсени отпадъчни материали [154,155]. Реагентът включва 2-метоксиетанол и хидроксид на един от следните елементи: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магнезий, калций, стронций, барий или алуминий. Получава се 2-метоксиетанолат на съответния метал. Реакционната смес се нагрява при температура от 20 до 135°C за време, достатъчно за пълно дехалогениране на органичните замърсители. Този период е по-малък от 24 часа. Методът е подходящ и за обработване на трансформаторни масла, диелектрични флуиди, бежири, халогенирани странични продукти на производството на халогенирани хербициди и почви, замърсени с горепосочените материали. Методът е приложим за обезвреждане на ПХБ, ПХДД и ПХДФ.

Патентован е и друг процес за дехалогениране на замърсени отпадъчни материали [26]. Реакционната смес включва катализатор коронен етер, халогенсъдържащото ароматно съединение, хидроксид на един от следните метали: литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магнезий, калций, стронций, барий или алуминий, и алкохол (метанол или етанол). Хидроксидът и алкохолът образуват метален алкохолат. Реакционната смес се нагрява за време и при температура достатъчни за дехалогениране на ароматните съединения (ПХБ, ПХДД и ПХДФ).

Възможно е подтискане на образуването на диоксин при изгаряне на отпадни материали [156]. Методът се

отнася за обработка на пепелта, получена при изгарянето на твърди отпадни материали. Чрез използването на инхибитори адсорбиращи се върху праха непосредствено преди иницирането на каталитичната реакция за подтискане на процесите върху праховите частици в отходната зона на горивната камера, или чрез прилагането на инхибиторите преди изгарянето, се постига намаляване на количеството диоксини в изходящия поток.

Описан е метод за обработка на отпадъчни газове [157]. Методът се състои в използването на двукомпонентен катализатор, ефективен при разграждане и отстраняване на отровни органохлорни съединения, като диоксини и подобни на тях съединения, съдържащи се в получените газове при изгарянето на отпадъци. Катализаторът включва компоненти А и В. Компонент А е носител, за предпочитане с пореста структура и представляващ едно- или многокомпонентен оксид на поне един метал от групата титан, силиций и цирконий, а компонент В е активния компонент, отложен върху носителя А и включващ поне един благороден метал и други специално подбрани метали и техни оксиди.

Публикуван е метод за отстраняване на хлорорганични съединения от отпадни газове на горенето [158]. Газовата смес се охлажда до температура между 150 и 350°C, и се привежда в контакт с катализатор, включващ поне един метал от групата платина, паладий, рутений, манган, мед, хром и желязо и техни оксиди. Катализаторът е нанесен върху повърхността на носител, съдържащ титанов диоксид, алуминиев оксид и силициев диоксид. Хлорорганичните замърсители се разграждат; процесът е с висока ефективност.

Съществува метод за обработка на токсични ароматни халогенсъдържащи съединения чрез ароматно електрофилно заместване [159]. Халогенираните ароматни съединения се обезвреждат чрез електрофилно заместване последвано от нуклеофилно дехалогениране. Електрофилният реагент може да бъде смес на  $\text{POCl}_3$  с трифлуорометансулфонова киселина или диметилформамид; смес на азотна киселина и сярна киселина; смес на  $\text{ClSO}_3\text{H}$ ; смес на сярна киселина и серен триоксид; сериста киселина; смес на  $\text{RN}$  и  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{BF}_3$ , където  $\text{R}$  е права или разклонена алкилова група  $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ , а  $\text{X}$  е халоген; и смес на  $\text{RCOCl}$  и  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{BF}_3$ , където  $\text{R}$  е права или разклонена алкилова група с 1 до 20 въглеродни атома или арилова група. Реагентът е в количество, достатъчно за електрофилното заместване на халогенното съединение, където халогенният атом на халогенираното ароматно съединение е електрофилно заместен от нехалогенна група от електрофилния ароматен реагент, като в резултат халогенираното съединение се дехалогенира.

Патентовани са метод за обезвреждане на органични и неорганични вещества и инсталация за неговото провеждане [160]. Веществата се привеждат в газообразно състояние и се разлагат в и/или над течна баня на метална сплав при понижено налягане. Образуваните се от-

ходни газове се компресират, събират, пречистват и разделят. За предотвратяване на образуването на диоксини и фурани газообразните вещества се зареждат електрично при понижено налягане в индукционна пещ, съдържаща стопилка от желязна сплав, в частност разтопена стомана, и се разграждат в отсъствие на кислород.

Предложен е катализатор за обработка на отпадъчни газове съдържащи диоксини, метод за получаването му и метод за приложението му [161]. Използва се двукомпонентен катализатор, нанесен върху зеолит или борицилиево-алуминиев смесен оксид. Катализаторът съдържа като първи компонент платина, паладий или иридий, или техни оксиди, а като втори компонент – сребро, мед, желязо, антимон, селен, телур и тантал или техни оксиди. Моларното съотношение между силициевия диоксид и алуминиевия оксид в носителя е по-голямо от 30. Катализаторът е приложим за газови смеси съдържащи диоксини и хлороводород.

Описан е метод за обезвреждане на отпадъчни газове като газовата смес се привежда в контакт с натриев фосфит, калциев фосфат, натриев хипофосфит и калций като редуциращи агенти, при температура между 150 и 850°C. При този процес също се обезврежда и хлороводородът [162].

Изобретени са фотохимична система и метод за обезвреждане на диоксини и бифенили от индустриални отпадъчни газове [163]. Методът се базира на фотохимичен процес, при който напълно или частично се отстраняват ПХДД и ПХДФ. Светлина с определена дължина на вълната облъчва газовия поток и се абсорбира от хлорирани диоксини и фурани в присъствието на водородсъдържащ донор на свободни радикали. По този начин органохлорните съединения напълно или частично се дехлорират.

Предложен е процес за намаляване на съдържанието на халогенирани въглеводороди [164]. Методът се състои в каталитично обезвреждане на полихлорирани фурани и диоксини. Катализаторът включва титанов диоксид, въглерод и поне един активен компонент, избран от групата на оксидите и смесените оксиди на преходните метали, лантаноидите, актиноидите, алкалните и алкалоземните метали, алуминия, калая и силиция. Газовата смес реагира върху катализатора, при температури под 250°C.

#### 6.4. Очистване от диоксини при инсинерация

Описан е метод и апарат за разлагане на ХОС в отходните газове от инсинератори на отпадъци или подобни на тях, чрез инжектиране в отходния газ на състав съдържащ поне един от оксидите на тривалентния или четиривалентния манган, или чрез пропускане на отходния газ през реактор с пълнеж от единична или няколко заменяеми камери запълнени с поне един от оксидите на три- или четиривалентния манган. Патентът предвижда регенерация на използвания манганов оксид [165].

Предложен е катализатор и процес за подобро очистване от халогенирани органични съединения на отходни газове. Катализаторът включва титанов диоксид и ванадиев оксид, разпределение на порите с максимум в областта 0.01–0.05  $\mu\text{m}$  и втори максимум в областта 0.1–0.8  $\mu\text{m}$  и оксид на още поне един метал от групата включваща манган, кобалт, никел, цинк, цирконий, ниобий, молибден, калай, тантал, лантан и церий. Катализаторът и процесът са приложими за очистване от полихалогенирани дибензодиоксини, полихалогенирани дибензофурани и полихалогенирани бифенили [166].

Патентован е метод за фотохимично отстраняване или намаляване на концентрацията на ПХДД или ПХДФ в промишлени газови потоци. Газовият поток се облъчва със светлина в определена спектрална област, вредните вещества абсорбират светлината в присъствие на донор на водород като се превръщат в по-слабо халогенирани продукти. Газовият поток може да се обработи предварително за отстраняване на определен продукт преди светлинната обработка. Потокът може да се подложи на определена светлинна обработка с цел превръщане на вредните вещества в продукти, които впоследствие не водят до образуване на ПХДД и ПХДФ [163].

Публикуван е патент за процес и съоръжение за отстраняване на прах, флуороводород, хлороводород, серен диоксид, серен триоксид, тежки метали, съединения на тежки метали, ПХДД и ПХДФ от отходни димни газове чрез обработване на последните със сорбент в циркулиращ кипящ слой. Процесът се характеризира с използването на смес от  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , поне един природен зеолит и въглеродсъдържаща субстанция, обработка на отходните димни газове със сорбента при 120–180°C в присъствие на вода или въздух в реактор с кипящ слой при скорост на газа 2–10  $\text{m s}^{-1}$ , скорост на циркулация на твърдото вещество 10–100, средна плътност на суспензията в реактора 1–10  $\text{kg тв. в-во N}^{-1}\text{m}^{-3}$  газ и отстраняване на сорбента чрез филтруването му [167].

Хлорирани органични съединения и диоксини могат да бъдат отстранявани и чрез филтруване. Предлага се метод и съоръжение (филтър) за отстраняване на различни видове хлорирани органични съединения под формата на частици или газове. Филтърът съдържа влакна и неорганично свързващо вещество [168].

Предложен е метод и адсорбиращ прах за отстраняване на живак и други метали, както и фурани, диоксини и други органични вещества от газови потоци с висока температура и висока влажност. Методът използва адсорбиращ прах съдържащ въглерод и ефективно количество от меден хлорид, който е подходящ за отстраняване на метали и органични съединения. Прахът може да съдържа калциев хидроксид, сяра, калиев перманганат, калиев йодид и комбинация от тях [169].

Описан е патент за инсталация за очистване на емисии, която лесно може да се свърже за постоянно даже към съществуваща крупнотонажна пещ за изгаряне. В инсталацията може чрез фотокаталитично действие на

83. D. E. Crowley, D. D. Focht, E. S. Gilbert, B. S. Hernandez, US Patent 5968360 (1999).
84. J. F. Colaruotolo, R. H. Olsen, P. A. Vandenberg, US Patent 4477570 (1984).
85. E. A. Shaw, US Patent 5908774 (1999).
86. E.-C. Hince, US Patent 6617150 (2003).
87. L. J. Nadeau, F. M. Menn, A. Breen, G. S. Saylor, Appl. Envir. Microbiol. 60 (1994) 51.
88. J. M. Aislabie, N. K. Richards, H. L. Boul, N. Z. J. Agr. Res. 40 (1997) 269.
89. S. Abdullah, US Patent 5932472 (1999).
90. J. Szejtli, E. Fenyvesi, US Patent 5425881 (1995).
91. R. K. Rothmel, R. Unterman, US Patent 5567324 (1996).
92. W. D. Burge, J. Agr. Food Chem. 19 (1971) 375.
93. W. D. Guenzi, W. E. Beard, *Science* 156 (1967) 1116.
94. G. P. Moser, N. C. C. Gray, D. J. Gannon, US Patent 6083738 (2000).
95. R. C. Bost, T. Barber, WO Patent 9851420 (1998).
96. J. A. Pinckard, US Patent 4164405 (1979).
97. P. Aysola, P. D. Anderson, D. Perry, C. H. Langford, US Patent 4980039 (1990).
98. J. K. S. Wan, US Patent 4345983 (1982).
99. P. Tundo, US Patent 4632742 (1986).
100. W. Tumiatti, G. Nobile, P. Tundo, European Patent 257170 (1988).
101. J. E. Bennington, G. E. Bennington, F. E. Bernardin, Jr., D. J. Patterson, W. J. Weber, Jr., US Patent 4432344 (1984).
102. G. W. Gibson, US Patent 4549528 (1985).
103. J. W. Soehngen, US Patent 4276179 (1981).
104. C. Rappe, Environ. Sci. Technol. 18 (1984) 78A.
105. C. C. Chou, J. J. Gentempo, US Patent 4764278 (1988).
106. M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarello, M. Gratzel, N. Serpone, Nouv. J. Chim. 8 (1984) 547.
107. J.-C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed, P. Pichat, Environ. Sci. Technol., 24 (1990) 990.
108. R. G. Zepp, Environ. Sci. Technol., 22 (1988) 256.
109. M. Sittenfeld, US Patent 4477357 (1984).
110. S. Robertson, US Patent 5078868 (1992).
111. M. Robinson, M. Holcomb, US Patent 4919819 (1990).
112. M. A. Anderson, S. Tunesi, Q. Xu, US Patent 5035784 (1991).
113. J. Davidovits, US Patent 4859367 (1989).
114. W.-C. Ying, W. J. Weber, Jr., J. Water Pollution Control Federation 51 (1979) 2661.
115. C. G. Grieves, L. W. Crame, D. G. Vernardo, W.-C. Ying, J. Water Pollution Control Federation 52 (1980) 483.
116. J. Iwamura, US Patent 6613197 (2003).
117. B. Batchelor, A. M. Hapka, G. J. Igwe, R. H. Jensen, M. F. McDevitt, D. S. Schultz, J. M. Whang, US Patent 6492572 (2002).
118. K. Kato, Y. Yamada, E. Sugawa, M. Sakuranaga, A. Kuriyama, T. Imamura, Y. Kawabata, US Patent 6616815 (2003).
119. L. Putz, C. Putz, R. Witt, US Patent 5980727 (1999).
120. B. G. Black, NZ Patent 510522 (2003).
121. B. Kuipers, B. G. Black, NZ Patent 504341 (2003).
122. P. Donecker, P. G. McCormick, R. Street, S.-A. Rowlands, US Patent 5648591 (1997).
123. K. Nakajoh, T. Muramatsu, Y. Maezawa, M. Kon, T. Todoroki, K. Nishizawa, A. Ohara, US Patent 6998050 (2006).
124. K. Nakajoh, T. Muramatsu, Japanese Patent 2002-028370 (2002).
125. K. Nakajoh, T. Muramatsu, Japanese Patent 2002-028371 (2002).
126. J. M. Googin, J. M. Napier, M. A. Travaglini, US Patent 4405448 (1983).
127. L. J. Pytlewski, E. J. Thorne, US Patent 4430208 (1984).
128. S. G. Howell, W. R. Birchall, US Patent 4497782 (1985).
129. B. S. Thyagarajan, US Patent 4612404 (1986).
130. J.-M. Lalancette, G. Belanger, US Patent 4639309 (19876).
131. P. F. Way, US Patent 4764256 (1988).
132. D. J. Hallett, US Patent 4819571 (1989).
133. J. A. Hawari, R. Samson, US Patent 4950833 (1990).
134. M. R. Barton, US Patent 4999300 (1991).
135. D. J. Hallett, K. R. Campbell, US Patent 5050511 (1991).
136. S. T. Darian, US Patent 5102510 (1992).
137. P. D. Anderson, B. C. Pant, Z. Wang, C. H. Langford, P. Aysola, US Patent 5118429 (1992).
138. M. Wilwerding, R. Hoch, US Patent 5152844 (1992).
139. F. J. Castaldi, US Patent 5232596 (1993).
140. D. T. Sawyer, S. Jeon, P. K. S. Tsang, US Patent 5358657 (1994).
141. J. L. Webb, T. M. Sivavec, D. G. Gascoyne, US Patent 5391300 (1995).
142. P. A. Rundhaug, US Patent 5534124 (1996).
143. I. Pri-Bar, D. Azoulay, O. Buchman, US Patent 5490919 (1996).
144. T. N. Kalnes, R. B. James, Jr., US Patent 4840721 (1989).
145. T. N. Kalnes, R. B. James, Jr., D. W. Staggs, US Patent 4818368 (1989).
146. S. K. Boyer, US Patent 4618686 (1986).
147. T. Novinson, US Patent 4804779 (1989).
148. R. S. Olson, J. P. Surls, Jr., B. F. West, US Patent 4435379 (1984).
149. W. Tumiatti, US Patent 5663479 (1997).
150. D. H. Meikrantz, B. J. Mincher, R. E. Arbon, US Patent 5799257 (1998).
151. C. J. R. Fookes, US Patent 5951852 (1999).
152. L. A. Gonzalez, B. F. Sim, H. E. Kowalyk, J. D. H Marcus, US Patent 6555728 (2003).
153. A. J. Teller, US Patent 4502396 (1985).
154. Y. Halpern, A. J. Friedman, US Patent 5043054 (1991).
155. R. A. Mueller, R. A. Partis, US Patent 5147893 (1992).
156. F. W. Karasek, K. P. Naikwadi, O. Hutzinger, US Patent 5113772 (1992).
157. Y. Imoto, K. Hara, M. Hiraoka, K. Sano, A. Inoue, US Patent 5254797 (1993).
158. M. Hiraoka, T. Iwasaki, H. Tsuboi, T. Noto, M. Yamagishi, T. Yokoyama, Y. Suzuki, Y. Imoto, K. Hara, O. Ishikawa, US Patent 5260044 (1993).
159. A. J. Friedman, Y. Halpern, US Patent 5290432 (1994).
160. J. Steins, H. Berger, O. Koller, US Patent 5304230 (1994).
161. T. Sakurai, T. Iwasaki, E. Shibuya, US Patent 5783515 (1998).
162. M. Moriya, M. Kawashima, T. Ogawa, K. Terada, US Patent 6490984 (2002).
163. J. R. Richards, D. M. Richards, T. T. Brozell, T. E. Holder, D. G. Goshaw, US Patent 6541677 (2003).
164. S. Fischer, G. Pajonk, F. Witzel, US Patent 6589495 (2003).
165. H. Nagano, K. Miyazawa, US Patent Application 20030095918 (2003).
166. A. Morita, J. Kugai, S. Masaki, N. Sugishima, US Patent 6855304 (2005).
167. H. Herden, B. Roth, R. Mergler, B. Stegemann, H. Sauer, US Patent Application 20030019356 (2003).
168. K. Honda, M. Ohuchi, M. Yamashita, H. Nakamura, O. Kajikawa, T. Kajikawa, T. Fujii, US Patent 6890374 (2005).
169. Y. El-Shoubary, R. Maes, US Patent 6558642 (2003).
170. H. Taoda, Y. Yamada, K. Aizawa, US Patent 6838059 (2005).
171. D. Lenoir, P. Samaras, K.-W. Schramm, A. Ketrup, US Patent 6924408 (2005).
172. J. Ishii, T. Ariyama, T. Okada, M. Asanuma, M. Hattori, US Patent 6815573 (2004).
173. S.-H. Lee, J.-S. Ahn, J.-H. Kim, B.-J. Kim, US Patent 6803340 (2004).
174. R. T. Yang, R. Long, T. Takahashi, US Patent 6511527 (2003).

## Possibilities of reducing the negative effect of persistent organic pollutants on environment and human health. I. Methods for persistent organic pollutant destruction

L. Petrov\*, Ch. Bonev, S. Rakovsky, G. Kadinov,  
Ch. Vladov

*Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences,  
1113 Sofia, Bulgaria  
Fax: +359-2-9712967; e-mail: petrov@ic.bas.bg*

### Abstract

A brief literature survey is given of various treatment methods of destruction of chloro organic compounds. These mainly include

persistent organic pollutants as outlined by the Stockholm Convention (2001): aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, dioxins, endrin, furans, hexachlorobenzene, heptachlor, mirex, polychlorinated biphenyls, and toxaphene). Scientific and patent literature shows that hazardous chemicals and pesticides are successfully eliminated by various chemical, physical, and biological methods. Chemical methods include incineration, destruction through chemical reaction, catalytic oxidation and reduction, hydrolysis, etc. Among the physical methods one should outline adsorption techniques, flocculation, mechanical destruction, absorptive destruction, electric destruction, safe disposal. Biological methods involve enzymatic degradation and microbial destruction. Special treatment technologies including catalytic methods are also concerned.

*Keywords:* Persistent organic pollutants; Chloro organic compounds; Pesticides; Polychlorinated biphenyls; Dioxins; Furans; Destruction methods.