

І. І. Тхор ; А. П. Ранський; д. х. н., проф.; Р. В. Петрук

РЕАГЕНТНА ПЕРЕРОБКА ТА РАЦІОНАЛЬНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ СІРКОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

Розроблено реагентну переробку сірковмісних ПП, що була пов'язана з відновленням тетраметилтіурамдисульфїду (ТМТД), що входить до їх складу, до мени токсичних дитіокарбамат іонів з послїдуючим утворенням дитіокарбаматів металів, які можуть знайти повторне використання як поліфункціональні добавки до вуглеводних матеріалів, ультраприскорювачів вулканізації ненасичених каучуків в кабельній та гумо-технічній промисловості.

Вступ

В результаті накопичення на території України значних об'ємів непридатних до використання та заборонених до застосування пестицидних препаратів категорії «А», «Б» та «В», проблема екологічної безпеки набула особливої гостроти. Остаточна їх кількість не встановлена, не зважаючи на неодноразову спробу провести всебічну державну інвентаризацію (останній раз станом на 01.01.2003р.), що вказує на негативний стан їх обліку та зберігання. Наявний стан зберігання пестицидних препаратів позначився на багаторазовому перебільшенні їх ГДК у ґрунтах цілого ряду областей України, а в найбільш промисловому Донецько-Придніпровському регіоні (Луганська, Донецька, Дніпропетровська та Запорізька області) до їх наявності у критичних концентраціях.

Актуальність проблеми

Відсутність відповідного технічного обладнання, прогресивних технологій та Національної програми поводження з токсичними відходами призводить до погіршення стану довкілля і, як результат, до суттєвого зросту кількості захворювань у Центральній та Північно-Східній частині держави, де він перевищує середні показники, відповідно, на 8,2 і 3,5 %. Наведені дані свідчать про те, що пестицидні препарати категорії «А», «Б» та «В» можна вважати високотоксичними ксантобіотиками.

У світовій практиці не існує спеціально розроблених прийнятних реагентних методів утилізації заборонених пестицидних препаратів. Також відсутня наукова методологія та розробка базових технологій для проведення таких робіт. Як правило, переробка зводиться до матеріально не відновлювальних методів спалювання, контейнеризації або захоронення на спеціально відведених майданчиках.

Означені факти, а також можливість ефективного використання виділених діючих речовин пестицидних препаратів у різних промислових галузях визначило розробку реагентних методів вилучення тетраметилтіурамдисульфїда (ТМТД) із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам.

Таж дана робота стосується актуального науково-практичного завдання, що пов'язане зі зниженням техногенного впливу на людину та довкілля сірковмісними пестицидними препаратами шляхом їх реагентної переробки, з урахуванням встановлених при цьому теоретичних закономірностей та практичної апробації отриманих результатів.

Постановка задачі

При цьому вирішувались наступні задачі, що являлись складовою визначеного раніше науково-методологічного підходу (рис1):

- проведення аналізу техногенних ризиків, зумовлених впливом сірковмісних пестицидних препаратів на людину та довкілля з урахуванням їх регіонального розміщення;
- систематизування токсикологічних, санітарно-гігієнічних та фізико-хімічних характеристик сірковмісних пестицидних препаратів з метою визначення ефективних методів реагентної переробки;



Рис.1. Логічна схема розробки наукової методології переробки і знешкодження високотоксичних речовин

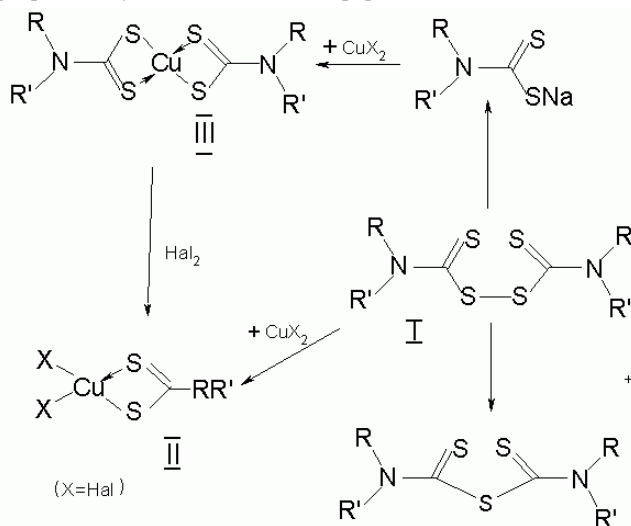


Рис.2 Схема отримання деяких комплексних сполук Cu (I), Cu (II) на основі похідних тіураму (ТМТД)

- проведення експериментальних досліджень для визначення
- основних закономірностей виділення ТМТД із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам з врахуванням техногенного навантаження на регіон;
- дослідження можливостей та перспективних напрямків повторного використання ТМТД та його похідних;
- обґрунтування технологічних рішень щодо реагентної переробки пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам з урахуванням їх регіонального розміщення;
- оцінка техногенного ризику та заподіяної екологічної шкоди, обґрунтування раціональної організації робіт по переробці препаратів Тіурам та Фентіурам.

Обґрунтування експериментальних результатів

Практичне вирішення задач по реагентному вилученню ТМТД наведена на рис.2. При цьому дією сульфідно-лужного розчину на досліджені ПП були селективно виділені Na-сіль диметилдітіокарбамінової кислоти, або при додатковому введенні солей міді (II), координаційних сполук

міді (III) або міді (II).[1] Технологічні дослідження реагентного вилучення ТМТД наведено на рис.3.

При цьому обробка пестицидної суміші на I-й стадії органічним розчинником дозволила в значній мірі зменшити залишкову кількість діючих речовин ПП в вторинних відходах. Кінцевими продуктами наведеної технології є дитіокарбамати металів з використанням замкнених циклів органічного (діоксан, бензол) та водного розчинників.

На рис.2. нами були приведені деякі хімічні перетворення ТМТД з утворенням комплексних сполук перехідних 3-d металів (Cu^{2+} , Na^+ , Co^{2+} , Zn^{2+} та інші), фізико-хімічні властивості яких наведено в табл.1,2

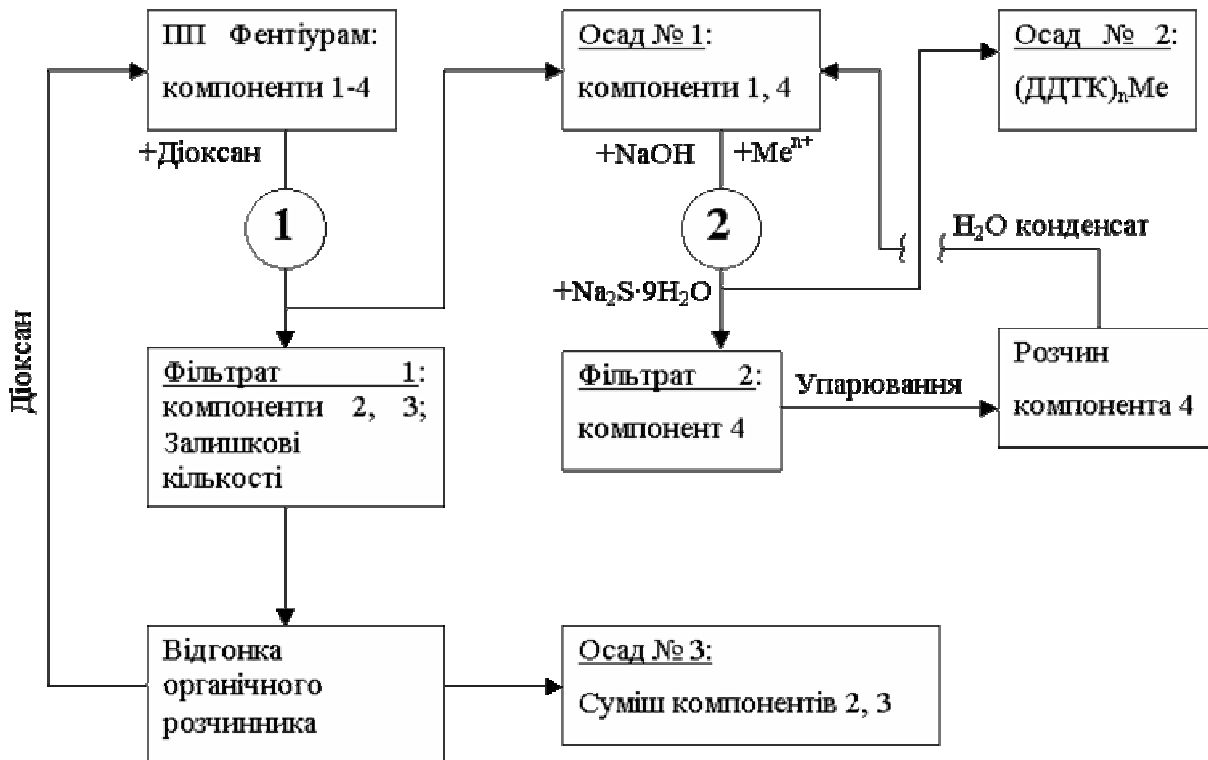


Рис. 3. Модифікована схема реагентного вилучення ТМТД із пестицидного препарату Фентіурам

Фізико-хімічні характеристики синтезованих метал-хелатів на основі модифікованої форми тіурамів

Згальна формула метал-хелату	Брутто-формула	Мол. вага	Колір сполуки	T _{пл.} (з розпл) °C	Вихід, % мас.
Cu ^I L	C ₃ H ₆ NS ₂ Cu	183,74	темно-коричневий	220—225	83,5
Cu ^{II} L ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cu	303,94	коричневий	185-200	95,4
Co ^{II} L ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Co	299,30	зелений	260-275	83,5
Zn ^{II} L ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	305,79	білий	254-256,5	88,8
Ni ^{II} L ₂	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ni	299,10	світло-зелений	270-285	96,2

Примітка: умовне позначення $(CH_3)_2NC(=S)S^- - L^-$

Так на рис 4 наведено типовий ІЧ-спектр ТМТД, який порівнювали з ІЧ-спектрами синтезованих метал-хелатів, які надалі було досліджено як термостабілізуючі добавки до ненасичених канчуків на основі СКН-2 при практичному використанні.

Структура отриманих метал-хелатів була визначена за допомогою ІЧ-спектроскопії. При цьому комплексоутворення визначали завдяки характеристичним коливанням дитіокарбамідного ліганда (ТМТД) та кінцевих метал-хелатів. Кількісна характеристика означених зсувів наведена в табл. 2.

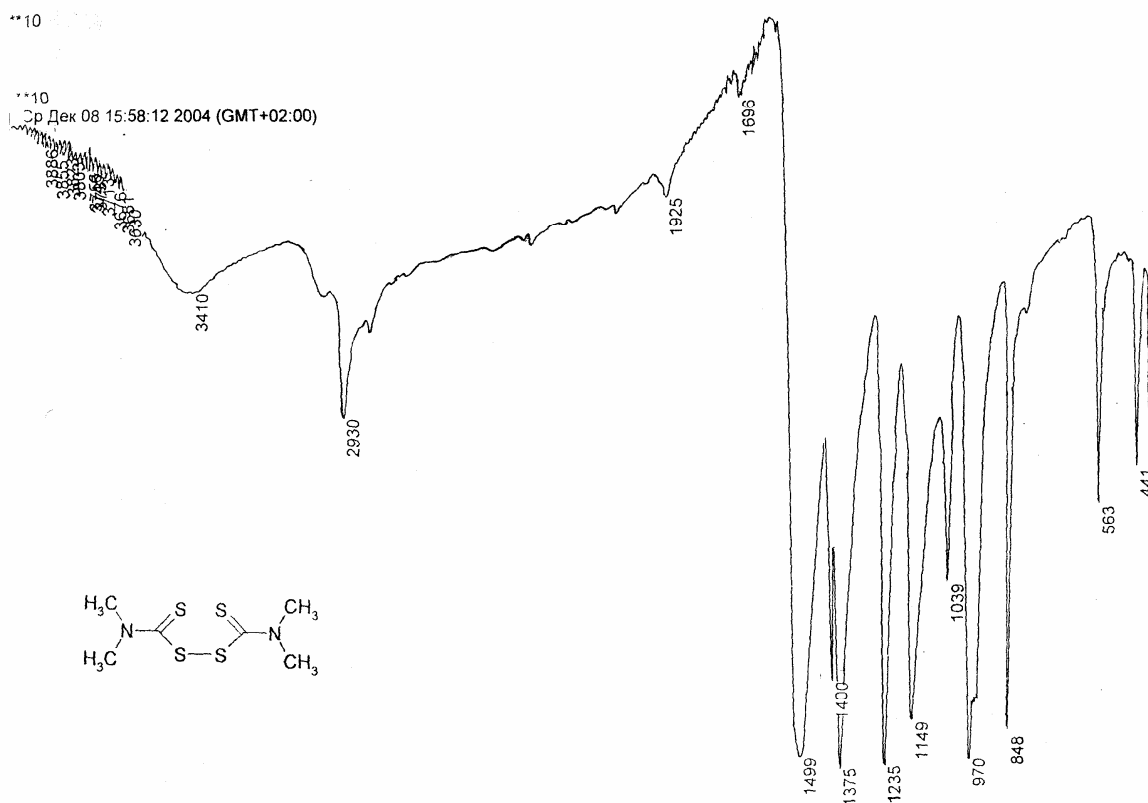
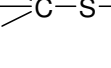
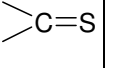


Рис.4 ІЧ-спектр тетраметилтіурамдисульфіда

Спектри ТМТД та хелатних комплексів на його основі

Сполука	ІЧ-коливання, см ⁻¹							S-S, ν	Інші коливання
	(CH ₃) ₂ N -, δ _{сим.}	CH ₃ -група		C-N-група		-C(=S)-S ⁻ _ група			
		C-H, ν	CH ₃ , δ	C-N, ν ₁	C-N, ν ₂				
L ^I -L ^I	3410	2930	1375	1499	1149	1235	1039	563	1400, 970, 848, 441
NaL ^I	3480	2945	1360	1500	1460	1280	1080	-	1420, 1160, 980, 920, 860, 830, 660, 600
Cu ^I L ₂ ^I	3432	2923	1388	1524		1250	1049	-	1150, 976, 620, 445
Cu ^{III} L ^I Br ₂	3432	2921		1617, 15,77		1236	1048	-	1404, 1164, 964, 441
Fe ^{II} L ₂ ^I	3420	2990, 2940	1380, 1360	1510	1150	1280, 1215	1010	-	1440, 920, 860, 790, 605, 440
Co ^{II} L ₂ ^I		2933	1395	1535	1155	1260	1060	-	1450, 955, 590, 450
Ni ^{II} L ₂ ^I		2920	1400	1550	1150	1250	1060	-	1445, 980, 830, 450
Zn ^{II} L ₂ ^I	3020	2940	1395	1535	1160	1250	1060	-	1445, 1045, 575, 455

Виділений ТМТД та отримані на його основі дитіокарбамати металів були досліджені в різних технічних галузях як:

термостабілізуючі добавки до синтетичних каучуків та полімерних матриць на основі вторинного поліетилену;

протизносні та антифрикційні добавки до індустриальних мастил спеціального призначення;

селективні реагенти для виділення катіонів металів гальванічних виробництв, включаючи важкі (Cd, Sn, Pb, Hg),[2]

Висновок

Таким чином, можна констатувати, що розроблені реагентні методи переробки ПП Тіурам та Фентиурам дозволяють зменшити екологічне навантаження на людину та довкілля, з послідовним корисним використанням виділених та синтезованих сполук в різних технологічних галузях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Петрук В. Г., Яворська О. Г., Васильківський І. В., Ранський А. П., Іщенко В. А., Петрук Р. В., Кватернюк С. М., Петрук Г. Д., Тхор І.І. Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів. Монографія/ Під ред. д. т. н., проф. Петрука В. Г. – Вінниця: Універсум-Вінниця, 2005. –254с.
2. Петрук В. Г., Тхор І.І., Ранський А. П. Новые аспекты реагентной переработки пестицида Фентиурам // В сборнике научных статей XIII Международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов» – Харьков, 2005 – Т. 2. – С. 228-230.
3. Петрук В. Г., Ранський А. П., Тхор І. І. Практическое применение модифицированных химических соединений на основе ТМТД // В сб. научных статей XIII Международной научно-практической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов» – Харьков, 2005 – Т. 2. – С. 231-232.