

УДК 632.95 + 614.7

Гордієнко О.А., Ранський А.П., Прокопчук С.П., Васильківський І. В. (Україна, Вінниця)

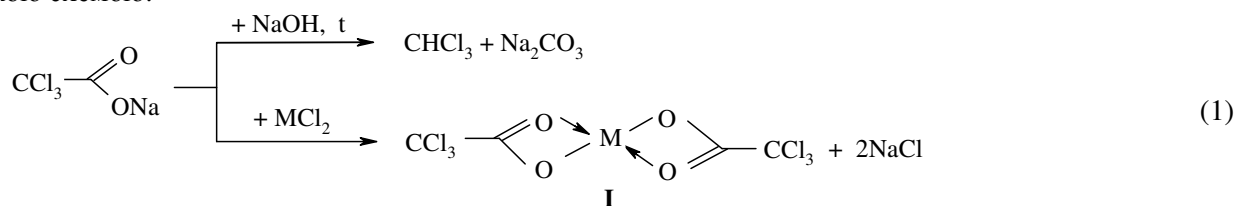
РЕАГЕНТИ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ НЕПРИДАТНИХ ХЛОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

До недавнього часу хлорвмісні пестицидні препарати (ХПП) за масштабами виробництва та використання в сільському господарстві займали перше місце серед пестицидних препаратів інших класів [1]. Висока персистентність ХПП сприяла їх накопиченню в продуктах рослинного і тваринного походження та загальному забрудненню навколишнього середовища. За визначенням Стокгольмської конвенції (17.05.2004 р.) до стійких органічних забруднювачів (СОЗ) належать дванадцять сполук, вісім з яких є ХПП з специфічними фізико-хімічними та токсикологічними властивостями [2]. Рішенням міжнародної конвенції, яку підписала і Україна (Закон «Про ратифікацію Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі» був ратифікований Верховною Радою України в 2007р.), речовини, що входять до «чорної дюжини», були заборонені до використання. Інші ХПП, окрім ДДТ, гексахлорбензолу, хлордану, гептахлору, токсафену, дільдрину, ендрину, мірексу, що не входять в цей перелік, можна класифікувати за природою діючої речовини: алкілкарбонові кислоти та їх похідні; арилкарбонові кислоти та їх похідні; арилоксикарбонові кислоти та їх естери, Na-, K- та діалкіламонієві солі. Вище зазначені технічні препарати (непридатні ХПП) були вибрані нами як об'єкти реагентного знешкодження [3].

Сьогодні розроблені багаточисельні способи термічного знешкодження пестицидних препаратів [4, 5]: високотемпературне спалювання у складі скляної шихти [6, 7]; високотемпературне знешкодження в каталітичних та інших апаратах в температурному інтервалі 900 – 1100 °С [8 – 11]; низькотемпературне каталітичне розкладання при 400 – 600 °С [12]. Крім того, відомий спосіб рідкофазного знешкодження пестицидних препаратів фенокисильного ряду в апаратах електродного типу в розчині сульфатної кислоти 40 – 96 % мас. [13] та рідинного електрохімічного окислення пестицидних препаратів у водних розчинах сульфатної кислоти [14]. Використання ультрафіолетового випромінювання (термофотолізу) при знешкодженні ХПП дає змогу зменшити температурний інтервал їх деструкції до 200 – 300 °С [15, 16]. В роботі [17] досліджена ефективність окислювального та фотоокислювального очищення води від пестицидних препаратів триазинового ряду, гексахлорциклогексану (ГХЦГ) та інших пестицидних препаратів при сумісній дії озону та пероксиду водню концентрації 9 мг/дм³ і тривалості експозиції 10 хв. Встановлено, що пестицидні препарати, які містять у своєму складі легкоокислювані групи (P-S та C-S зв'язки пестицидів метафос, прометрин, зеніор) добре утилізуються при озонуванні. При утилізації пестицидних препаратів, що містять важкоокислювані діючі речовини (цимбуш, карате) доцільно використовувати фотоозонування при сумісній дії (O₃ + H₂O₂). Для поліхлорованих пестицидних препаратів (ГХЦГ) досліджені методи виявились малоефективними.

Наведені в роботах [1 – 17] дані по знешкодженню пестицидних препаратів об'єднує те, що вони стосуються досліджень та способів утилізації, при яких відбувається повна чи часткова деструкція діючих речовин таких технічних об'єктів. Принципова різниця розроблених нами способів утилізації ХПП заключається в тому, що при цьому діючі речовини виділяються без зміни їх хімічної будови, частково модифікуються та впроваджуються для повторного використання в різних технічних галузях.

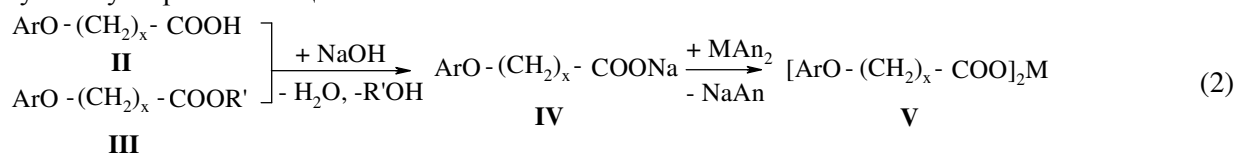
В роботах [18 – 20] нами були досліджені реагентні методи переробки пестициду ТХАН за такою схемою:



де M²⁺ = Ni, Cu, Co, Zn.

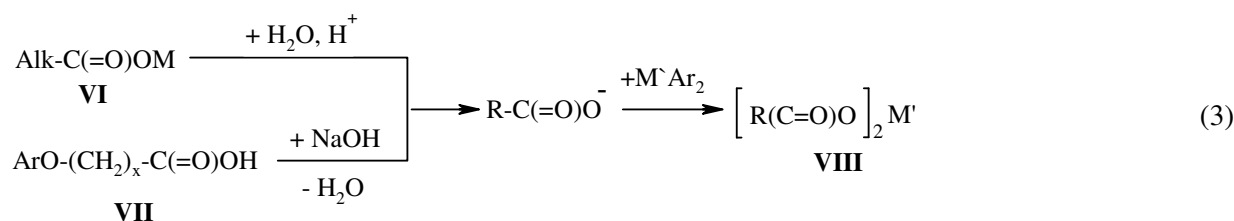
При декарбоксілюванні виділяли хлороформ (72 % мас.), а в реакціях із солями 3d-металів – метал-хелати I на основі трихлороцтової кислоти.

В роботі [21] було встановлено, що хлорвмісні арилоксикарбонові кислоти та їх естери, сполуки II та III, відповідно, при дії 5 – 10 % розчину лугу NaOH переходять у проміжні сполуки IV з наступним утворенням кінцевих метал-хелатів V за схемою:



де Ar = 2,4-ClC₆H₃, 2-CH₃-4-Cl-C₆H₃; x = 1 - 3; R' = C₄H₉, C₈H₁₇; M²⁺ = Ni, Cu, Co, Zn; An⁻ = 1/2SO₄, NO₃, Cl.

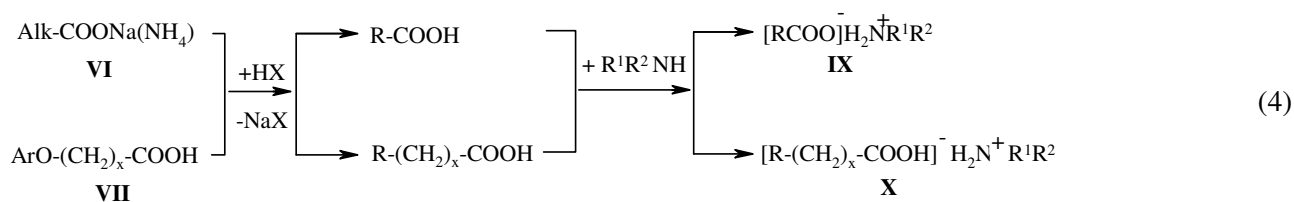
В роботі [22] досліджено деякі реакції переробки пестицидних препаратів на основі алкілкарбонових кислот VI (трихлорацетат натрію, трихлорацетат амонію, далапон, монохлорацетат натрію або кальцію) та арилоксикарбонових кислот VII (2,4-Д; 2,4-ДМ; тордон; 2М-4Х; 2М-4ХМ; 2М-4ХП; хлорфенак; дихлорпроп; 4-ХФУК; амібен, банвел Д, гарлон) за подібною схемою:



де R = Alk, Ar; Alk = CCl₃, CH₂Cl, CH₃CCl₂; Ar = 2,4-Cl-C₆H₃, 2-CH₃-4-Cl-C₆H₃; 4-Cl-C₆H₄, 2-OCH₃-3,6-Cl-C₆H₂, 2,5-Cl-3-NH₂-C₆H₂; x = 1 - 3; M⁺ = Na, NH₄, 1/2Ca; M' = Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺; An⁻ = Cl, NO₃, 1/2SO₄

Кінцевими сполуками такої взаємодії як для пестицидних препаратів VI так і для пестицидних препаратів VII є відповідні метал-хелати перехідних 3d-металів загальної формули VIII.

В роботі [23] досліджено інший підхід реagentної переробки пестицидних препаратів на основі похідних алкіл- та арилоксикарбонових кислот. В останньому випадку хімічна модифікація полягала в переведенні карбоксильної групи в молекулярну форму: -C(=O)OH з наступним утворенням не солей металів алкіл- або арилоксикарбонових кислот загальної формули VIII, а діалкіламонієвих солей карбонових кислот, відповідно IX та X.



де R = Alk, Ar; Alk = CCl₃, CH₂Cl, CH₃CCl₂; Ar = 2,4-Cl-C₆H₃, 2-CH₃-4-Cl-C₆H₃; 4-Cl-C₆H₄, 2-OCH₃-3,6-Cl-C₆H₂, 2,5-Cl-3-NH₂-C₆H₂; x = 1 - 3; X⁻ = Cl, NO₃, 1/2SO₄; R¹ = R² = CH₃, C₂H₅.

Таким чином, із наведених схем 1 – 4 реagentної переробки ХПП на основі алкіл-, арил та арилоксикарбонових кислот та їх похідних можна зробити висновок про можливість ефективної хімічної модифікації діючих речовин препаративних форм пестицидних препаратів. При цьому необхідно відзначити простоту хімічних перетворень, яка, за винятком реакції декарбоксилювання пестицидного препарату ТХАН, оснований на кислотно-основній взаємодії та реакціях подвійного обміну в водно-органічних середовищах. Важливою особливістю запропонованих реagentних методів переробки непридатних ХПП є те, що виділені та частково модифіковані хімічні реagentи можна ефективно використовувати в різних промислових галузях: в якості інгібіторів корозії при добуванні та транспортуванні газу та газового конденсату [24, 25]; сумішних композицій для фінішної обробки

металевих поверхонь деталей машин та механізмів [26]; як присадки до промислових мастил [27, 28], або в якості стабілізуючих добавок до вторинних поліолефінів [29]. Проведені розробки та отримані при цьому результати підтверджують тезу про доцільність даних досліджень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шевченко М. А., Таран П. Н., Гончарук В. В. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. – Л.: Химия, 1988. – 184 с.
2. Ранский А. П., Коваленко В. С., Ткачук М. Ф., Ильченко В. И., Герасименко М. С., Петрук В. Г., Тхор И. И., Ранский Т. А. Стойкие органические загрязнители экосистемы // Химия и хим. технология. – 2006. – № 5. – С. 239 – 245.
3. Ранський А. П., Гордієнко О. А. Хлорвмісні органічні пестицидні препарати як об'єкти реагентного знешкодження // Вісник ВПІ. – 2009. – № 5. – С 52 –60.
4. Петрук В. Г., Яворська О. Г., Васильківський І. В., Ранський А. П. Термічне знезараження непридатних хімічних засобів захисту рослин. – Універсум-Вінниця, 2005. – 247 с.
5. Ранский А. П., Герасименко М. В., Ильченко В. И., Шебитченко Л. Н., Тхор И. И., Петрук Р. В. Термическое обезвреживание непригодных пестицидных препаратов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008. – № 2. – С. 198 – 205.
6. Патент 5409 Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб нейтралізації токсичних пестицидів / Анциферов А. В., Кисельов М. М., Філатов В. Ф. – № 20040503726; заявл. 18.05.04; опубл. 15.03.05, Бюл. № 3.
7. А. с. 1768875 А1 СССР, МКИ5 F 23 G 7/00. Способ уничтожения токсичных веществ / Но Б. И., Зотов Ю. Я. – № 4921290/33; заявл. 21.01.91; опубл. 15.10.92, Бюл. № 38.
8. Патент 12783 Україна, МПК6 В 09 В 3/00, F 23 G 7/00. Установка для знешкодження пестицидів та отрутохімікатів і подібних до них хімічних речовин / Бондаренко В. С. – № 4200512612; заявл. 27.12.05; опубл. 30.01.06, Бюл. № 2.
9. Патент 27700 Україна, МПК6 В 09 В 3/00, С 04 В 7/44. Спосіб спалювання відходів будь-якого походження, що містять токсичні речовини і продукт випалу / Піша Філіп, FR. – № 93003310; заявл. 02.04.91; опубл. 16.10.00, Бюл. № 5.
10. Пат. 68883 Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб знищення високотоксичних відходів / Гаврилов Р. В., Гладкий В. В., Безкорисний О. П., Постнікова В. О.; заявник і власник патенту Спеціальне конструкторсько-технологічне бюро з криогенної техніки фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б. І. Веркіна НАН України. – № 20031110296; заявл. 12.11.03; опубл. 16.08.04, Бюл. № 8.
11. Патент 80379 Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб термічного знешкодження отрутохімікатів / Рижавський А. З., Ровенський О. І., Пірогов О. Ю., Зимогляд А. В. – № а 200609769; заявл. 12.09.06; опубл. 10.09.07, Бюл. № 14.
12. Патент 2093228 РФ, МКИ6 А 62 D 3/00. Спосіб обезвреживання хлорсодержащих углеводородов / Чесноков В. В., Буянов Р. А., Пахомов Н. А. – № 95112828/25; заявл. 27.07.95; опубл. 20.10.97.
13. Патент 2163158 РФ, МКИ7 А 62 D 3/00. Спосіб окислительного жидкофазного обезвреживания пестицидов феноксильного ряда / Ивасенко В. П., Кукурина О. С. – № 99121480/12; заявл. 12.10.99; опубл. 20.02.01, Бюл. № 11.
14. Волгина Т. Н., Новиков В. Т. Влияние технологических параметров на процесс жидкофазного электрохимического окисления пестицидов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15, № 3. – С. 329 – 331.
15. Патент 8328 Україна, МПК7 В 09 В 3/00. Спосіб знешкодження токсичних сполук / Мілоцький В. В., Целіщев О. Б., Ільїн В. М., Ільїна С. Е., Полторацький Г. Б. – № 4200505007; заявл. 26.05.05; опубл. 15.07.05, Бюл. № 7.
16. Патент 74760 Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб знешкодження високотоксичних речовин / Мілоцький В. В., Целіщев О. Б., Ільїна С. Е., Яворський А. Й., Гранкін В. П., RU, Остапенко В. О., RU. – № а 200508849; заявл. 19.09.05; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.
17. Гончарук В. В., Вакуленко В. Ф., Самсони-Годоров О. А., Гречко А. В., Костоглод Н. Ю., Шевченко Т. Л., Подрезов О. Н. Фотоокисление пестицидов озоном и пероксидом водорода при подготовке питьевой воды // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 4. – С. 397 – 410.
18. Гайдидей О. В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов: Дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01. – Днепропетровск, 2003. – 202 с.

19. Патент 25367А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти / Ранський А. П., Сухий М. П., Гайдідей О. В. – № 96010263; заявл. 23.01.96; опубл. 25.12.98, Бюл. № 6.
20. Побирченко О. В. Ранский А. П. Утилизация пестицида ТХАН методом декарбоксилирования // Химическая промышленность. – 1998. – Вып. 2. – С. 60 – 62.
21. Патент 75667 Україна, МПК6 В 09 В 3/00, А 62 D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г. – № 2004010057; заявл. 08.01.04; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.
22. Патент 75669 Україна, МПК6 В 09 В 3/00, А 62 D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Герасименко М. В., Шебітченко Л. Н. – № 2004010064; заявл. 08.01.04; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.
23. Патент 75930 Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г. – № 2004010065; заявл. 08.01.04; опубл. 15.06.06, Бюл. № 6.
24. Заявка на корисну модель № 2000116157 Україна, МКИ6 С23F. Інгібітор корозії / А. П. Ранський, О. Г. Панасюк, О. В. Гайдідей, М.Ф. Ткачук, О. Я. Горб, М. Ф. Кічігін (Україна), Ю. І. Куделін (Росія); заявл. 01.01.2000.
25. Побирченко О. В. Ингибиторы питтинговой коррозии для газового конденсата / О. В. Побирченко, А. П. Ранский, И. Г. Плошенко // Вопросы химии и хим. технологии. – 1998. – № 1. – С.11 – 12.
26. Патент 52311А Україна, МПК7 С 23 С 22/02. Спосіб фінішної обробки металевих поверхонь деталей машин та мехнізмів / Плошенко І. Г., Митрохін О. А., Ранський А. П., Гайдідей О. В., Панасюк О. Г. – № 2002042740; заявл. 05.04.02; опубл. 16.12.02, Бюл. № 12.
27. Побирченко О. В. Химическое модифицирование поверхностей трения присадками на основе действующих веществ не востребуемых пестицидов // Вопросы химии и хим. технологии. – 1998. – № 4. – С.27 – 29.
28. Патент 22286А Україна, МДЖ6 С 10 М 105/22, С 10 М 133/54. Мастильна композиція / Плошенко І. Г., Побірченко О. В., Ранський А. П., Моносов О. Б., Панасюк А. Г. – № 97052474; заявл. 28.05.97; опубл. 03.02.97, Бюл. № 3.
29. Лукьяненко В. В., Ранский А. П., Бурмистр М. В. Экологические аспекты переработки вторичного полиэтилена в кровельные материалы / Тез. докл. Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харьков, 2004. – С. 70.