

УДК 502.37:66.094.941:661.16

¹А.П. Ранський, д.х.н., проф.²Р.В. Петрук, асп.

ПОВНИЙ ЛУЖНИЙ ГІДРОЛІЗ НЕКОНДИЦІЙНОГО ПЕСТИЦИДНОГО ПРЕПАРАТУ ДИМЕТОАТ З ОТРИМАННЯМ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ПРОДУКТІВ

Вінницький національний технічний університет

¹E-mail: ranskyi@gmail.com²E-mail: prroma@mail.ru

Наведено результати дослідження лужного гідролізу пестицидного препарату диметоат. Розглянуто результати оптимізації умов отримання кінцевого ортофосфату натрію. Змодельовано залежність проходження реакції від часу.

Ключові слова: диметоат, лужний гідроліз, реагентна переробка, фосфоровмісні пестицидні препарати.

Постановка проблеми

В Україні щороку накопичується значна кількість високотоксичних промислових органічних відходів, до складу яких відносяться непридатні до використання і заборонені до застосування пестицидні препарати (ПП).

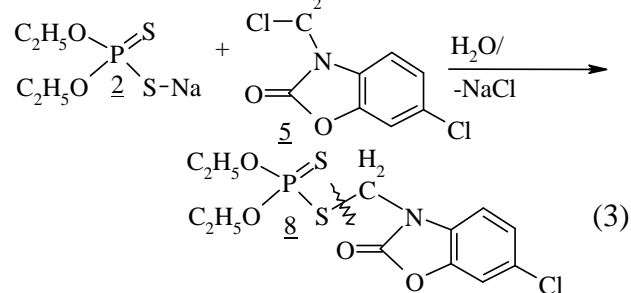
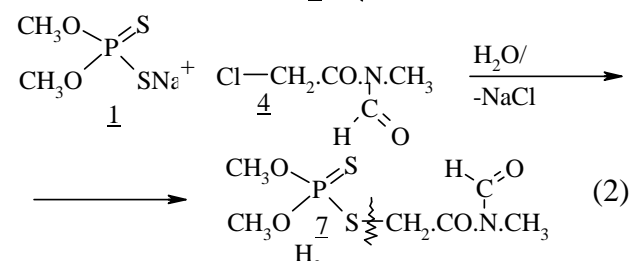
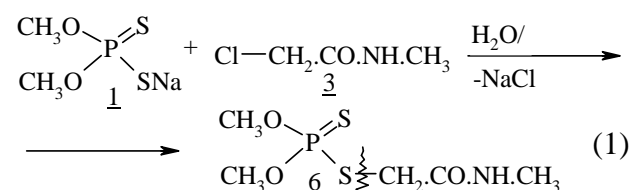
У світовій практиці найбільш поширеним є метод термічного знешкодження ПП, який у технологічному відношенні є найбільш простим та дослідженим [1–3]. Але первинна простота технологічного процесу термічного знешкодження ПП різко ускладнюється в ході вирішення питань з очищення вторинних газових викидів, що при цьому утворюються. Вартість цієї операції становить 40 % вартості всього технологічного процесу термічного знешкодження.

Ураховуючи дефіцит органічної сировини в Україні, запропонована альтернативна термічному знешкодженню технологія реагентної переробки фосфоровмісних пестицидів (ФОП) зі збереженням хімічної структури модифікованих діючих речовин та їх наступним корисним використанням [4].

Аналіз досліджень і публікацій

Під час виконання цих робіт використовували дані заключної стадії синтезу ФОП [5], а також фундаментальні адитивні властивості хімічних зв'язків в органічних молекулах [6].

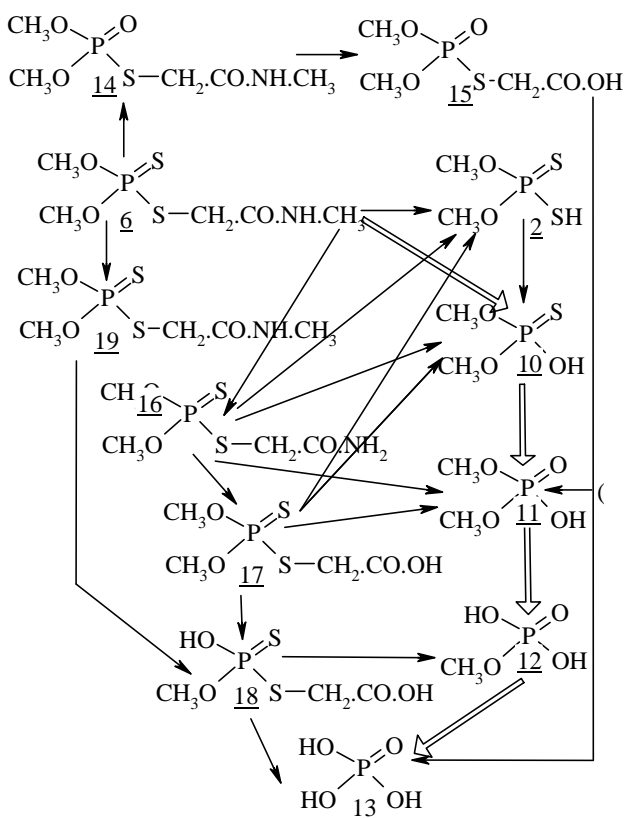
Так, синтез деяких ФОП 6–8 можна зобразити схемами:



Наведені реакції (1)–(3) вказують на те, що синтез таких ФОП відбувається взаємодією диалкілдитіофосфату натрію (1, 2) з відповідними хлорвмісними складовими (3–5) у водно-органічних розчинах з утворенням кінцевих інсектоакарицидів (диметоат-6, антіо-7 та фозолон-8).

У роботі [6] припущено, що лужний гідроліз на першій стадії буде проходити по зв'язку Сульфур-Карбон досліджених фосфоромісних ПП.

Додаткове підтвердження цих теоретичних узагальнень отримано у ході аналізу опублікованих даних фірми «BASF AG» (м. Леверкузен, Німеччина) стосовно метаболізму (*in vivo*) інсектициду диметоат:



При цьому кінцевим продуктом метаболізму проміжних сполук 9, 16, 19, як і у нашому випадку, є ортофосфорна кислота 13.

Мета роботи – дослідити повний лужний гідроліз ПП диметоат, підтвердити можливість проходження аналогічних хімічних перетворень при реагентному знешкодженні ФОП (*in vitro*) порівняно з метаболізмом таких сполук в живих тканинах (*in vivo*).

Експериментальна частина

Об'єктом для дослідження лужного гідролізу взято некондиційний ФОП диметоат, який в Україні продається під назвою Бі-58 (0,0-диметил-S- (N- метилкарбомойл-метил)-

дітіофосфат), вироблений хімічною фірмою BASF (ТОВ «БАСФ Т.О.В.», Київ), кінцева дата споживання якого закінчилась у 2008 р.

Хід реакції контролювали за допомогою ТШХ (silufiol UV-254, елюент толуол+ етанол + оцтова кислота = 7:1:0.1, проявляли в парах I₂) та якісних реакцій на іони S²⁻ (розчин Pb(OAc)₂ на фільтрувальному папері) і PO₄³⁻ (утворення подвійної солі NH₄PO₄MoO₃), відбираючи проби кожні 30 хв [7].

Карбон у складі синтезованих сполук визначали на аналізаторі Carbo Erba, а на метали – на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 ПКРС та С-115 М1 з приставкою КАС 120.1.

Гідроліз ПП диметоат проводили в тригорлому реакторі, обладнаному механічною мішалкою, зворотним холодильником Лібиха та крапельною воронкою або лінією подачі інертного газу N₂ на стадії перетворення Na₂S → H₂S для примусового вилучення останнього з реактора утворення натрій ортофосфату (рис. 1).

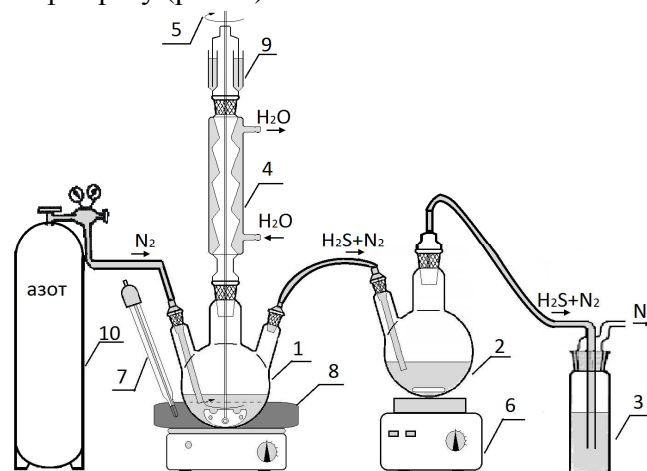


Рис.1 Лабораторна установка для дослідження лужного гідролізу пестицидного препарату Бі-58 (диметоат):

- 1 – реактор лужного гідролізу;
- 2 – реактор утворення сульфиду міді CuS;
- 3 – поглинальна склянка для уловлювання залишкових кількостей («хвостів») H₂S (колба Дрекслея);
- 4 – зворотний холодильник Лібиха;
- 5 – перемішувачий пристрій;
- 6 – магнітна мішалка;
- 7 – контактний термометр;
- 8 – нагрівальна баня;
- 9 – гідрозатвор;
- 10 – балон з азотом

Таблиця 1

Вихід Na_3PO_4 залежно від умов проведення лужного гідролізу ПП диметоат

| Масова концентрація NaOH, % | Умови проведення реакції | | Вихід Na_3PO_4 , % мас |
|-----------------------------|--------------------------|----------|--|
| | τ , хв | t , °C | |
| 15 | 120 | 85 | 36,24 |
| 15 | 150 | 85 | 37,02 |
| 15 | 180 | 85 | 37,34 |
| 15 | 210 | 85 | 37,40 |
| 15 | 120 | 105 | 87,15 |
| 15 | 150 | 105 | 87,56 |
| 15 | 180 | 105 | 87,74 |
| 15 | 210 | 105 | 87,78 |
| 20 | 120 | 85 | 44,35 |
| 20 | 150 | 85 | 44,53 |
| 20 | 180 | 85 | 45,12 |
| 20 | 210 | 85 | 45,16 |
| 20 | 120 | 105 | 85,14 |
| 20 | 150 | 105 | 90,42 |
| 20 | 180 | 105 | 91,06 |
| 20 | 210 | 105 | 91,08 |
| 30 | 120 | 85 | 39,40 |
| 30 | 150 | 85 | 40,12 |
| 30 | 180 | 85 | 40,36 |
| 30 | 210 | 85 | 40,48 |
| 30 | 120 | 105 | 86,96 |
| 30 | 150 | 105 | 87,56 |
| 30 | 180 | 105 | 87,88 |
| 30 | 210 | 105 | 88,01 |

Примітка. Масова концентрація диметоату дорівнює 40 %, ПП: NaOH=1:7

Реактор 1 мав зовнішній обігрів за допомогою бані з теплоносієм та контактним термометром для автоматичного регулювання температури.

Для отримання натрій ортофосфату у тригорлий реактор завантажили 52,5 мл (0,1 моль) 40%-ного розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі, поступово перемішуючи, добавляли 140 мл водного 20%-ного розчину NaOH (0,7 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 год за температури 95–98 °C.

Реакційну масу розділяли на ділильній воронці на два прошарки:

- органічний (верхній), що має яскравосиній колір, густіший;
- водний (нижній) що має світлоблакитний колір.

Водну фазу охолоджували та отримували сіро-білий осад натрій ортофосфату.

Осад виділяли фільтруванням на фільтрі Шота та промивали холодною (5°C) водою.

Вихід становив 14,92 г (91,06 % мас).

Залежно від умов проведення лужного гідролізу ФОП диметоат вихід натрій ортофосфату коливався в межах 36,24–91,06 % мас. (табл. 1).

Для отримання купрум (II) сульфід у після стадії синтезу натрій ортофосфату реакційну масу підкисляли хлороводною кислотою до pH=1-2, подавали інертний газ N_2 , інтенсивно перемішуючи її якірною мішалкою та примусово відділяли сірководень.

Сірководень барботували в 160 мл 20%-ного розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, який попередньо був завантажений у реактор 2 (рис. 1).

Реакцію утворення сульфід міді (II) проводили, інтенсивно перемішуючи реакційну масу магнітною мішалкою.

Для більш повного вилучення сірководню після реактора 2 в загальній схемі використовували колбу Дрекселя 3.

Реакцію утворення сульфід міді (II) вважали закінченою за відсутності якісної реакції на сірководень нітрату свинцю (II) в газовому потоці N_2 після реактора 3.

Утворений чорний осад в реакторах 2 і 3 об'єднували, фільтрували, промивали водою та висушували на повітрі. Вихід становив 18,33 г (95,86 % мас.).

Вихід та фізико-хімічні властивості інших сульфідів металів наведено в табл. 2.

Для отримання купрум(II)амоній ортофосфату у тригорлий реактор завантажували 52,5 мл (0,1 моль) 40%-ного розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі, поступово перемішуючи, добавляли 140 мл водного 20%-ного розчину NaOH (0,7 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 год за температури 95–98 °C.

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики сульфідів металів

| Сполука | Мол. маса, г/моль | Колір | t _{пл} , °C | S, % | M, % | Вихід, % мас |
|---------|-------------------|--------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| CuS | 95,61 | Чорний | >200 | $\frac{63,70}{66,46}$ | $\frac{32,14}{33,53}$ | 95,86 |
| ZnS | 97,47 | Білий | Розкл. | $\frac{63,08}{67,10}$ | $\frac{30,92}{32,89}$ | 94,02 |
| NiS | 90,75 | Чорний | >200 | $\frac{63,63}{64,66}$ | $\frac{34,76}{35,33}$ | 98,41 |
| CoS | 90,99 | Чорний | >200 | $\frac{64,61}{64,76}$ | $\frac{35,12}{35,2}$ | 99,77 |

Примітка. Чисельник – знайдено; знаменник – визначено.

Реакційну масу підкисляли хлороводновою кислотою до pH=1-2 та примусово віддаляли сірководень, подаючи інертний газ N₂, як у попередньому синтезі.

Після повного вилучення сірководню реакційну масу розділяли на ділительні і до нижнього (водного) прошарку без охолодження при перемішуванні послідовно добавляли 35 мл (0,1 моль) 10%-ного водного розчину амоніаку та 40 мл (0,1 моль) 40%-ного розчину CuSO₄.

Реакційну суміш перемішували протягом 5 хв та відстоювали при кімнатній температурі 4,0 год, відділяли осад декантацією, фільтрували та висушували на повітрі.

Вихід становив 17,4 г (98,2 % мас). Вихід та фізико-хімічні характеристики інших подвійних солей ортофосфорної кислоти наведено в табл. 3.

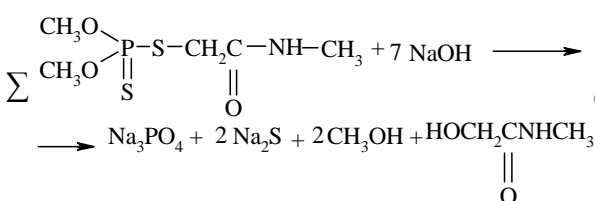
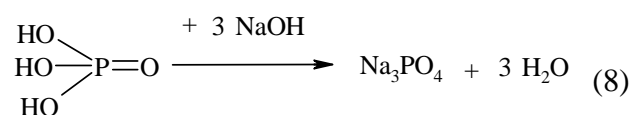
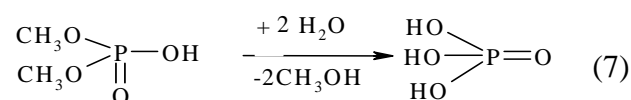
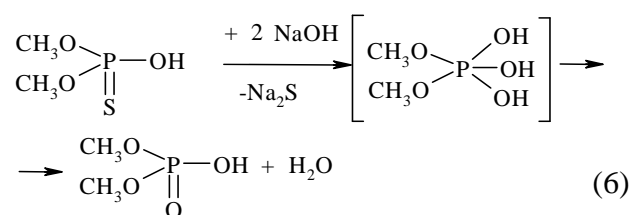
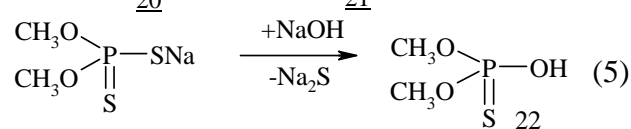
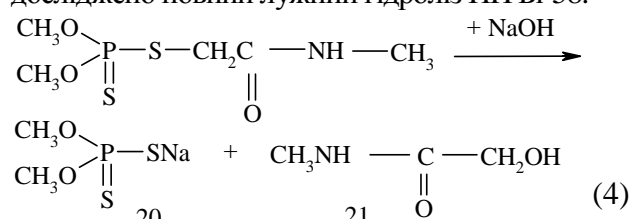
Для отримання суміші купрум (II) сульфиду та купрум (II) амоній ортофосфату у тригорлий реактор завантажували 52,5 мл (0,1 моль) 40%-ного розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі поступово, перемішуючи, добавляли 140 мл водного 20%-ного розчину NaOH (0,7 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 год за температури 95–98 °C. Після цього в реакційну масу без охолодження, перемішуючи, послідовно добавляли 120 мл (0,3 моль) 40%-ного водного розчину CuSO₄ та 35 мл (0,1 моль) 10%-ного водного розчину амоніаку.

Реакційну масу перемішували протягом 5 хв, охолоджували, фільтрували та виділяли суміш солей CuS+CuNH₄PO₄.

Вихід становив 35,67 г (96,98 % мас.).

Результати дослідження

На підставі загальних теоретичних передбачень про реакційну спроможність органічних сполук [8] та фундаментальні адитивні властивості хімічних зв'язків в органічних молекулах [6] досліджено повний лужний гідроліз ПП Бі-58:



Таблиця 3

Фізико-хімічні характеристики подвійних солей ортофосфорної кислоти загальної формули MNH_4PO_4

| Сполука | Мол. маса | Колір | $t_{пл}, ^\circ C$ | P, % | N, % | M, % | Вихід, % мас |
|--------------------------|-----------|------------|--------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|--------------|
| $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ | 245, 40 | Білий | Розкл. | $\frac{12,23}{12,61}$ | $\frac{5,39}{5,70}$ | $\frac{9,21}{9,91}$ | 98,0 |
| $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ | 155, 35 | Білий | Розкл. | $\frac{19,44}{19,93}$ | $\frac{8,80}{9,01}$ | $\frac{14,93}{15,65}$ | 98,1 |
| $FeNH_4PO_4 \cdot H_2O$ | 186, 88 | Зелений | >200 | $\frac{15,95}{16,57}$ | $\frac{7,03}{7,49}$ | $\frac{28,05}{29,89}$ | 98,3 |
| $ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ | 196, 45 | Білий | >200 | $\frac{15,14}{15,76}$ | $\frac{6,76}{7,13}$ | $\frac{31,93}{33,29}$ | 96,6 |
| $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ | 186, 02 | Рожевий | Розкл. | $\frac{16,32}{16,64}$ | $\frac{7,17}{7,52}$ | $\frac{28,56}{29,53}$ | 98,0 |
| $CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$ | 194, 57 | Блакитний | >200 | $\frac{15,83}{15,91}$ | $\frac{6,85}{7,19}$ | $\frac{32,08}{32,66}$ | 98,2 |
| $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ | 189, 97 | Фіолетовий | >200 | $\frac{16,01}{16,30}$ | $\frac{7,03}{7,36}$ | $\frac{30,67}{31,03}$ | 99,2 |
| $HgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ | 331, 61 | Жовтий | Розкл. | $\frac{8,76}{9,34}$ | $\frac{3,99}{4,22}$ | $\frac{60,03}{60,48}$ | 98,8 |
| $NiNH_4PO_4 \cdot H_2O$ | 189, 71 | Зелений | Розкл. | $\frac{15,87}{16,32}$ | $\frac{7,14}{7,38}$ | $\frac{30,27}{30,93}$ | 96,5 |

Примітка. Чисельник – знайдено, знаменник – визначено.

Гідроліз ПП Бі-58 [реакції (4)–(8)], очевидно, можна розглядати, виходячи зі стійкості хімічних зв'язків P=S (P–S), та P=O (P–O), відповідно у вихідній молекулі 0,0-диметил-S-(N-метилкарбомойл) дитіофосфату (сполука б) та гідролізованій її формі у вигляді натрієвої солі 0,0 – диметилдитіофосфатної кислоти (сполука 23), використовуючи значення для енергії дисоціації та довжини зв'язків цих сполук (табл. 4, 5).

Наведені в табл. 4 дані енергії дисоціації зв'язків P=O та P=S вказують на те, що останні мають набагато менші значення, тобто у випадку гідролізу сполуки б утворюється сполука 23 зі збільшенням енергії зв'язку P=O в межах 226–251 кДж/моль [9].

Молекула стає більш стабільною. Такі ж висновки можна зробити, аналізуючи зміну довжини зв'язків P–S і P–O, у випадку деяких сполук фосфору та Сульфуру [9;10].

Таблиця 4

Енергія дисоціації зв'язків P=O та P=S в органічних сполуках, кДж/моль

| Сполука | $D_{P=O}$ | Сполука | $D_{P=S}$ |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| $Cl_3P=O$ | 535,55 | $Cl_3P=S$ | 292,88 |
| $(C_2H_5O)_3P=O$ | 631,79 | $(C_2H_5O)_3P=S$ | 380,74 |
| $(C_3H_7O)_3P=O$ | 610,87 | $(C_3H_7O)_3P=S$ | 384,93 |

Таблиця 5

Довжина зв'язків P–O та P–S в сполуках фосфору, нм

| Сполука | P–O | P=O | Сполука | P–S | P=S |
|---------|-------|-------|---------|-------|-------|
| | 0,154 | 0,147 | | 0,208 | – |
| | – | 0,145 | | 0,209 | 0,195 |

Зв'язки P=O та P–O значно коротші за зв'язки P=S та P–S, що, в свою чергу, вказує на те, що 3d-орбіталі фосфору більш ефективно перекриваються з p_{π} -орбітальними Оксигену, ніж у випадку Сульфуру.

Зміна величини заряду на атомі фосфору, що викликана замісниками, суттєво впливає на властивості d-орбіталей або на p_{π} - d_{π} -спряження, наприклад, з двома p_{π} -орбітальними Оксигену.

Таким чином, ступінь d_{π} -орбітальної участі залежить від часткової віддачі електронів з p_{π} -орбіталі Оксигену або Сульфуру до атома фосфору, а міцність утвореного зв'язку буде визначатись інтегралом перекривання, тобто в першому наближенні енергією дисоціації (табл. 4) або довжиною зв'язку (табл. 5).

Вихід натрій ортофосфату від умов проведення реакції (табл. 1) вказує на ефективність проведення гідролізу ПП Бі-58.

Установлено, що Na_3PO_4 утворюється з максимальним виходом при співвідношенні ПП Бі-58 – NaOH = 1:7, при концентрації 0,0-диметил-S-(N-метилкарбомоїлметил) дитіофосфату 40 % в препаративній формі, концентрації NaOH 20 % мас., часу реакції 3,0–3,5 год та температурі реакції 100–105 °С.

Залежність оптимізації утворення фосфат-іонів від часу проведення реакції показано на рис.2, а тривимірною інтерпольованою та

апроксимована карта поверхні утворення фосфат-іонів від температури та часу реакції гідролізу – на рис. 3.

Графічна залежність (рис. 2, 3) вказує на те, що у відпрацьованих умовах лужний гідроліз ПП Бі-58 проходить на 90–95 %. При цьому інтерполяцію та апроксимацію проводили за допомогою програмного пакета MathCad 2000.

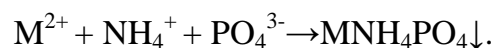
Математична залежність виражається функцією:

$$f(t) = 35 \log(t) + 73,$$

де t – час, хв.

Виходячи з концепції поводження з токсичними відходами, включаючи і пестицидні препарати [10; 11], гідроліз ПП Бі-58 проводили з урахуванням можливого корисного використання кінцевих продуктів процесу.

Подвійні солі металамоній ортофосфату отримували за схемою



Отримані подвійні металамоній ортофосфати можуть ефективно використовуватись у сільському господарстві як мікродобрива, подібно до препарату РЕКОМ (Міком) [4].

Фізико-хімічні характеристики синтезованих підвійних металамонієвих ортофосфатів наведено в табл. 3.

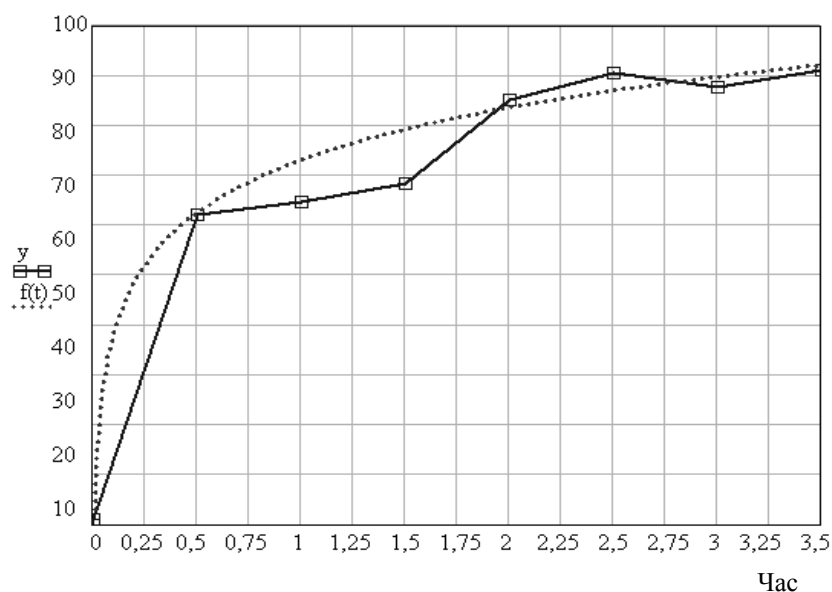


Рис. 2. Залежність утворення фосфат-іонів при лужному гідролізі ПП диметоат від часу реакції за $T = 100$ °С

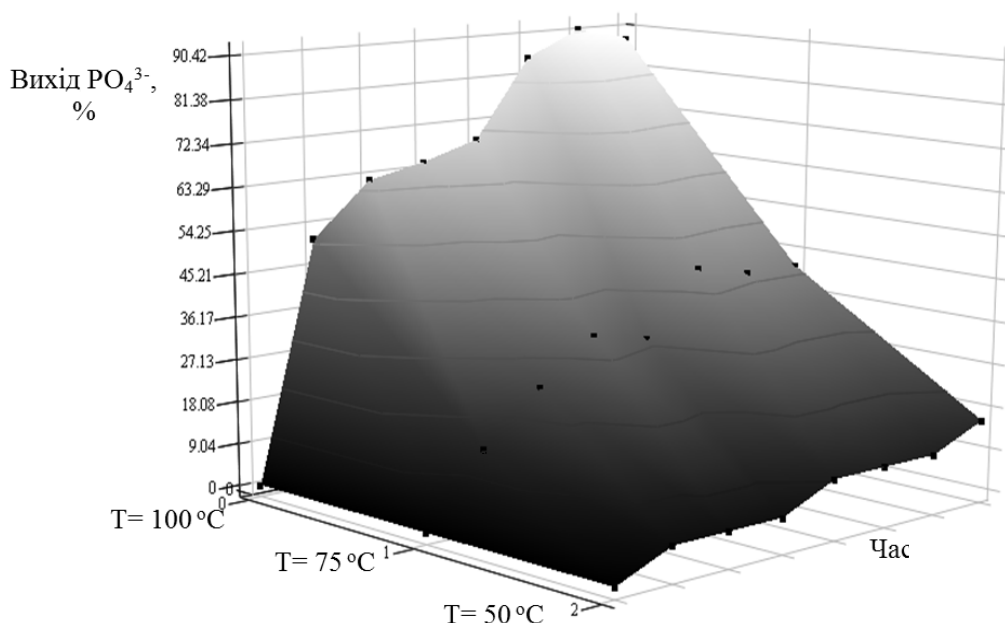
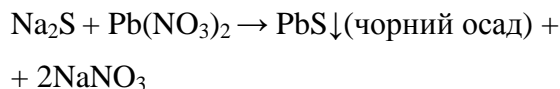
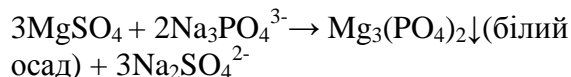


Рис.3. Карта поверхні утворення-фосфат іонів при лужному гідролізі ПП диметоат від температури та часу реакції

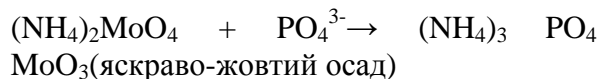
Аналітичний контроль реакції проводили за допомогою якісних реакцій на сульфід-іон:



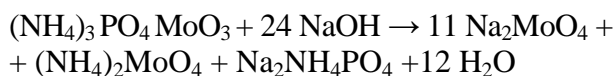
При цьому фіксували утворення чорного осаду сульфиду свинцю. Якісна реакція на фосфат-іони стосувалась утворення нерозчинних солей:



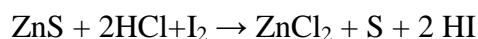
Кількісне визначення вмісту фосфат-іонів PO_4^{3-} проводили методом амоній-молібдатного кислотного-основного титрування:



Далі до отриманого яскраво-жовтого осаду додавались надлишок NaOH до розчинення осаду і відтитровувався луг кислотою HCl в присутності фенолфталеїну:



Кількісне визначення вмісту сульфідів S^{2-} проводили методом йодометричного титрування:



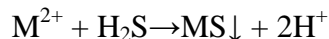
Надлишок йоду відтитровувався $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для осадження сполук аніонів S^{2-} та PO_4^{3-} використовували $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Зазначені аніони утворюють стійкі осади ZnS та $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Відібрані в процесі гідролізу проби по 5 мл досліджувалися на вміст фосфат-іонів, оскільки їх концентрація є маркером повноти проходження реакції.

Кожна з проб піддавались титрометричному аналізу. Дані визначення наведено в табл. 6.

У металургійній промисловості та машинобудуванні знайшли широке використання сульфід металів (дисульфід молібдену, полісульфіди мід (II) та інші сполуки), тому при розділенні реакційної маси був досліджений синтез сульфідів металів за схемою:



Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук загальної формули MS наведено в табл. 2.

Висновки

1. Досліджено повний лужний гідроліз некондиційного ПП Бі-58.

Таблиця 6

Залежність часу перебігу реакції від її виходу

| | | | | | | | | |
|----------|---|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| Час, хв | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 | 210 |
| Вихід, % | 0 | 62,04 | 64,57 | 68,2 | 85,14 | 90,42 | 87,56 | 91,06 |

2. Установлено оптимальні технологічні параметри гідролізу ПП Бі-58 та утворення неорганічних солей як кінцевих продуктів реакції:

- натрій ортофосфату;
- металамоній ортофосфату;
- сульфід металу.

3. Запропоновано використання синтезованих сполук у сільському господарстві, металургії та машинобудівній промисловості.

Література

1. *Богушевская К. К.* Термические методы обезвреживания отходов / К. К. Богушевская, Г. П. Беспаятный. – Л.: Химия, 1975. – 176 с.
2. *Ранский А.П.* Термическое обезвреживание непригодных пестицидных препаратов / А.П. Ранский, М.В. Герасименко, Р.В. Петрук // Химия ксенобионтиков. Собр. общ. III. Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №2. – С. 65–71.
3. *Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів / під ред. В.Г. Петрука.* – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2003. – 254 с.
4. *Хареба О.В.* Вплив комплексного мікродобрива міком на врожайність та якість огірка за вирощування в плівкових теплицях / О.В. Хареба // Наук. доп. НУБіП України. – 2011. – Вип. 2.
5. *Днепровский А.С.* Теоретические основы органической химии / А.С. Днепровский, Т.Н. Темникова. – Л.: Химия, 1979. – 519 с.
6. *Мельников Н.Н.* Пестициды / Н.Н. Мельников // Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. – 712 с.
7. *Мага І.М.* Визначення диметоату методом тонкошарової хроматографії / І.М. Мага, Б.М. Шагра. – Ужгород: Хімія, 2010. – С. 130–134.
8. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций / пер. с нем. д.х.н. В.П. Потапова. – М.: Мир, 1977. – 658 с.
9. *Хадсон Р.* Структуры и механизм реакций фосфорорганических соединений / Р. Хадсон. – М.: Мир, 1967. – 358 с.
10. *Картмелл Э.* Валентность и строение молекул / Э. Картмелл, Г. Фоулс. – М.: Химия, 1979. – 258 с.
11. *Ранский А.П.* Комплексный подход к переработке и утилизации отходов различных промышленных предприятий / А.П. Ранский // Металлургическая и горнодобывающая промышленность. – 1999. – №2. – С. 95–97.

Стаття надійшла до редакції 10.10.2011.