

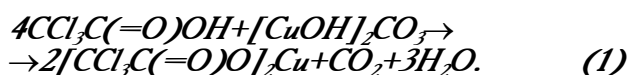
А.П. РАНСЬКИЙ, О.А. ГОРДІЄНКО, М.В. ЄВСЄЄВА, Т.М. АВДІЄНКО

## УТИЛІЗАЦІЯ ХЛОРОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

Вінницький національний технічний університет  
ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Досліджені умови виділення з непридатних пестицидних препаратів хлоровмісних алкілкарбонових кислот. На основі пестициду трихлорацетату натрію досліджена модельна рівноважна система реагентного перероблення пестицидних препаратів на основі похідних хлоровмісних алкілкарбонових кислот. Запропонована принципова технологічна схема реагентного перероблення досліджених пестицидних препаратів.

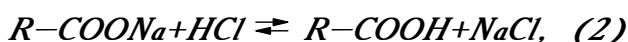
Раніше нами була досліджена утилізація деяких непридатних до використання пестицидних препаратів на основі похідних хлоровмісних алкілкарбонових кислот [1–10]. Встановлено, що реагентне перероблення досліджених пестицидних препаратів призводить до утворення органічних амонієвих солей і солей металів хлоровмісних алкіл-, арил- та арилоксикарбонових кислот, за винятком пестицидного препарату трихлорацетату натрію (ТХАН), який може декарбоксилуватись до кінцевого хлороформу з виходом 70 мас.%. Так, в роботі [6] встановлено, що при дії технічної хлоридної кислоти на водний розчин пестицидного препарату ТХАН з концентрацією 59 мас.% і вище відбувається розширення реакційної маси з утворенням нижнього прошарку — концентрованого розчину трихлороцтової кислоти (ТХОК). При цьому нижній прошарок, що містить трихлороцтову кислоту, обробляли гідроксокарбонатом купрум(II) за схемою:



Хід реакції контролювався візуально до закінчення виділення вуглекислого газу. Тому в роботі [6] не був досліджений склад утвореного нижнього прошарку на наявність суміші кислот ТХОК і НСІ. Крім цього, в роботі [6] залежність виходу ТХОК від концентрації водних розчинів ТХАН і НСІ була досліджена у вузьких концентраційних інтервалах, що суттєво знижує можливість та технологічність даного процесу.

Метою даної роботи було здійснення додаткових досліджень реагентної переробки непридатних пестицидних препаратів із класу похідних хлоровмісних алкілкарбонових кислот для збільшення виходу діючих речовин та наступної їх хімічної модифікації.

Експериментальна частина  
Похідні хлоровмісних алкілкарбонових кислот утилізували за схемою:



де  $\text{R}=\text{CCl}_3$  (пестицидний препарат ТХАН);  $\text{R}=\text{ClCH}_2$  (пестицидний препарат натрієва сіль монохлороцтової кислоти);  $\text{R}=\text{CH}_2\text{CCl}_2$  (пестицидний препарат далапон).

У якості модельної системи реагентного перероблення пестицидних препаратів на основі похідних хлоровмісних алкілкарбонових кислот досліджували реакцію:



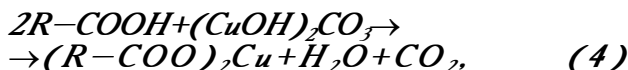
При дослідженні умов протікання рівноважних реакцій (2) і (3) враховували не лише максимальний вихід ТХОК, а і необхідність визначення технологічних параметрів процесу, при яких утворюється мінімальна кількість вторинних розчинів, що а ріогі передбачало дослідження концентрованих вихідних розчинів взаємодіючих речовин.

Як вихідні компоненти використовували пестицидний препарат ТХАН з вмістом діючої речовини 81 мас.% та концентровану НСІ. При дослідженні залежності виходу ТХОК від концентрації розчину трихлорацетату натрію використовували розчини з концентрацією ТХАН 35–60 мас.% та НСІ — 35 мас.%. Приготувати розчини з вищою концентрацією ТХАН не вдалося, оскільки пестицидний препарат у воді повністю не розчинявся. При дослідженні залежності виходу ТХОК від концентрації НСІ використовували розчин пестицидного препарату з концентрацією ТХАН 57 мас.% та розчини кислоти з масовою часткою 16–38 мас.%

Для виділення трихлороцтової кислоти пес-

тищидний препарат ТХАН розчиняли у воді при нагріванні до 50°C та фільтрували від нерозчинного залишку. До фільтрату при перемішуванні додавали хлоридну кислоту. У залежності від концентрації трихлорацетату натрію у вихідному розчині отримували однофазну (35–47 мас. % ТХАН) або двофазну систему (48–60 мас. % ТХАН). У першому випадку для виділення ТХОК в окрему фазу до отриманих розчинів (досліди 1–4, табл. 1) додавали кристалічний хлорид натрію, який розчинявся у воді краще за малорозчинну трихлороцтову кислоту, “висолюючи” при цьому останню в окрему фазу. Нижній прошарок – концентрований водний розчин трихлороцтової кислоти – відділяли за допомогою ділільної лійки. Концентрацію ТХОК ( $K_a=2,2 \cdot 10^{-1}$  [11]) визначали титруванням розчином NaOH в присутності фенолфталеїну як кислотно-основного індикатора. Концентрацію хлориду натрію визначали аргентометрично методом Фольгарда [12].

Солі куприму(II) отримували за схемою:



де  $R=CCl_3, ClCH_2$ .

Солі карбонових кислот  $(R-COO)_2Cu$  виділяли повільним упарюванням реакційної маси, охолодженням та їх фільтруванням на фільтрі Шюта з наступним висушуванням в ексикаторі над хлоридом кальцію.

ІЧ-спектри виділених і синтезованих сполук реєстрували на спектрометрі Specord IR-75 в інтервалі 400–4000  $cm^{-1}$  в таблетках з КВг. Елементний аналіз на Карбон та Гідроген виконували на аналізаторі Carlo Erba, а на Купрум – на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 ПКРС.

Результати та їх обговорення

Результати, що отримані при дослідженні модельної системи та виділенні ТХОК, наведені у табл. 1 та надані графічно на рис. 1.

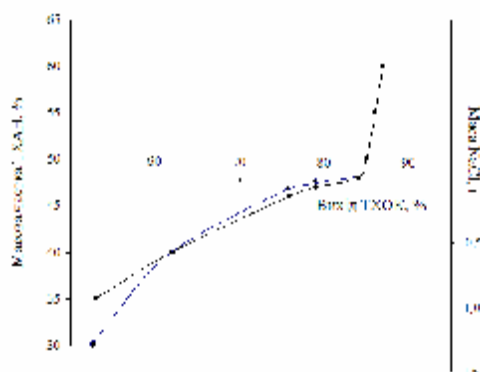


Рис. 1. Залежність виходу ТХОК від концентрації ТХАН (П%) і NaCl (%) в потрійній системі ТХОК+NaCl+H<sub>2</sub>O

Дані, що наведені в табл. 1, свідчать про те, що при концентрації ТХАН  $\geq 50$  мас. % концентрація кінцевої ТХОК у нижньому прошарку реакційної маси досягає максимуму і в подальшому практично не змінюється. При цьому на межі розділу фаз завжди візуально спостерігали утворення прошарку суспензії хлориду натрію. Пов'язуючи цей факт з наведеною на схемі (3) рівноважною системою, а також збільшення виходу ТХОК із збільшенням концентрації ТХАН, можна зробити висновок, що підвищення концентрації NaCl в реакційній масі приводить до збільшення виходу ТХОК, що на перший погляд протирічить принципу Ле Шательє. Цей факт можна пояснити тим, що при збільшенні концентрації NaCl у водному розчині відбувається “висолювання” ТХОК у вигляді окремого прошарку, який не змішується з утвореним верхнім водно-сольовим прошарком. З метою перевірки цього припущення у верхній прошарок реакційної маси (досліди 1–4), який в першому наближенні можна розглядати як складну потрійну систему: NaCl+H<sub>2</sub>O+ТХОК, додавали відповідну кількість NaCl. При цьому, як і передбачалось, утворювалась насичена фаза

Таблиця 1

Вміст ТХОК у потрійній системі: ТХОК+NaCl+H<sub>2</sub>O

Номер досліджу	Масова частка ТХАН, %	m NaCl*, г	Нижній прошарок (концентрований розчин ТХОК)		Верхній прошарок (технічний водний розчин)	
			m ТХОК, г	Вихід ТХОК, %	m ТХОК, г	C, г/л
1	35	1,25	3,92	53	3,40	202
2	40	0,60	4,58	62	2,72	205
3	45	0,10	5,56	76	1,76	177
4	47	0,05	5,84	79	1,49	186
5	48	–	6,18	84	1,16	117
6	50	–	6,21	85	1,09	136
7	55	–	6,36	86	0,97	159
8	60	–	6,42	87	0,91	163

Примітка: \* - маса хлориду натрію, який додатково додавався для отримання двофазної системи та виділення ТХОК

Фізико-хімічні характеристики хлоровмісних алкілкарбонових кислот [13]

Формула	T <sub>пл</sub> /T <sub>кип</sub> , °C	Зовнішній вигляд	Молекулярна маса	Знайдено, мас. %		Брутто-формула	Розраховано, мас. %	
				С	Н		С	Н
CCl <sub>3</sub> COOH	50,0*/–	білі кристали	163,40	14,61	0,61	C <sub>2</sub> HNO <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	14,70	0,62
ClCH <sub>2</sub> COOH	63,0/–	білі кристали	94,50	25,33	3,20	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Cl	25,42	3,18
CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> COOH	–/91,0**	безбарвна рідина	142,98	25,30	2,80	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	25,20	2,82

Примітки: \* – температура плавлення b-форми 49,6°C, тоді як a-форми 58°C; \*\* – температура кипіння при 14 мм. рт. ст.

Таблиця 3

Фізико-хімічні характеристики синтезованих солей хлоровмісних алкілкарбонових кислот

Формула	T <sub>пл</sub> , °C	Зовнішній вигляд	Вихід, %	Знайдено, мас. %		Брутто-формула	Розраховано, мас. %	
				С	Cl		С	Cl
[CCl <sub>3</sub> C(=O)O] <sub>2</sub> Cu·3H <sub>2</sub> O	95–97	зелені кристали	88	10,24	14,84	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>6</sub> Cu	10,86	14,37
[ClCH <sub>2</sub> C(=O)O] <sub>2</sub> Cu·2H <sub>2</sub> O	98–100	зелені кристали	85	17,18	22,20	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	16,77	22,18

NaCl (верхній прошарок) та ТХОК (нижній прошарок). Наведені у табл. 1 дані представлені графічно на рис 1.

Наведена на рис. 1 залежність показує, що при концентрації ТХАН у реакційній масі ≥ 48 мас. % відбувається розшарування та виділення ТХОК. За меншої концентрації ТХАН додавання розрахованої кількості NaCl приводить не до зміщення рівноваги реакції (3) у бік вихідних речовин, а до "висолювання" та збільшення виходу ТХОК. Практичне співпадіння критичних точок на кривих 1 та 2, що відповідають насиченим розчинам відносно NaCl, та максимальному виходу ТХОК підтверджують справедливність зроблених нами припущень.

Після оброблення верхнього прошарку реакційної маси хлоридом натрію та відокремлення ТХОК з метою вилучення залишкових її кількостей додавали у водний розчин солі купрум(II) за схемою (4). Фізико-хімічні характеристики синтезованих кислот та їх солей наведені, відповідно у табл. 2 та 3.

Склад синтезованих, виділених та очищених сполук доводили елементним аналізом, а їх будову – ІЧ-спектроскопією. У ІЧ-спектрах алкілкарбонових кислот спостерігали наявність широкої смуги валентних коливань групи ОН при 3300–2500 см<sup>-1</sup>, сильної смуги валентних коливань карбонільної групи при 1750–1650 см<sup>-1</sup> та середньої смуги площинних деформаційних коливань групи С(=O)Н при 1410–1400 см<sup>-1</sup>. У випадку солей карбонових кислот коливання функціональної карбоксильної групи –С(=O)O<sup>-</sup> зазнають змін. Так, валентні асиметричні коливання карбоксильної групи COO<sup>-</sup> зафіксовані в інтервалі 1610–1550 см<sup>-1</sup>, а симетричні валентні коливання карбоксильної групи середньої інтенсивності – в інтервалі 1420–1400 см<sup>-1</sup>. Отримані результати спектроскопічних досліджень підтверджуються літературними даними [14].

При дослідженні залежності виходу ТХОК

від концентрації HCl встановлено, що при використанні хлоридної кислоти 20–38 мас. % утворювались два прошарки (досліди 2–6), за нижчої концентрації HCl розшарування фаз не спостерігали (дослід 1). У останньому випадку для виділення ТХОК в окрему фазу до отриманого розчину додавали кристалічний хлорид натрію (табл. 4).

Таблиця 4

Залежність виходу ТХОК від концентрації HCl

Номер досліду	Масова частка HCl, %	m NaCl*, г	Вихід ТХОК, %
1	16	0,65	63
2	20	–	74
3	25	–	82
4	30	–	85
5	34	–	86
6	38	–	87

Примітка: \* – маса хлориду натрію, який додатково додавався для отримання двофазної системи та виділення ТХОК (концентрація ТХАН складала 57 мас. %)

Встановлені закономірності для дослідженої модельної системи (рівняння (3)), а також необхідність визначення оптимальних технологічних параметрів виділення алкілкарбонових кислот із препаративної форми непридатних до використання пестицидних препаратів, дозволяють запропонувати наступну принципову схему перетворення, наведену на рис. 2.

Згідно з запропонованою схемою водний розчин хлориду натрію повторно використовується для виділення кінцевих алкілкарбонових кислот.

Таким чином, на прикладі пестицидного препарату ТХАН встановлено, що максимальний вихід хлоровмісних алкілкарбонових кислот залежить від співвідношення компонентів в потрійній системі ТХОК+NaCl+H<sub>2</sub>O. Додавання до такої системи надлишкової кількості NaCl дозволяє виділити

додаткову кількість хлорвмісних алкілкарбонових кислот із дослідженої потрійної системи.



Рис. 2. Принципова технологічна схема реagentного перероблення хлорвмісних алкілкарбонових кислот на прикладі пестицидного препарату ТХАН

### Висновки

1. У якості модельної досліджена реакція



та запропоновані умови виділення похідних хлорвмісних алкілкарбонових кислот.

2. Встановлена залежність практичного виходу хлорвмісних алкілкарбонових кислот від концентрації пестицидного препарату, хлоридної кислоти та хлориду натрію.

3. Встановлена критична концентрація NaCl у верхньому прошарку (220 г/л) для пестицидного препарату ТХАН, при якій відбувається розшарування та виділення карбонової кислоти.

4. Запропонована принципова технологічна схема перероблення пестицидних препаратів з метою виділення хлорвмісних алкілкарбонових кислот та їх модифікування у відповідні солі купруму(II).

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 25367А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти / А.П. Ранський, М.П. Сухий, О.В. Гайдідей. – № 96010263; Заявл. 23.01.96; Опубл. 25.12.98, Бюл. № 6. – 4 с.
2. Побирченко О.В., Ранський А.П. Утилізація пестицида ТХАН методом декарбоксілювання // Хімічеська промисленність. – 1998. – Вып. 2. – С.60-62.
3. Утилізація пестициду ТХАН. Фотометричний метод контролю / А.П. Ранський, О.В. Гайдідей, О.В. Сандомирський, Т.М. Авдієнко // Хім. пром. Украї-

ни. – 2004. – № 1. – С.50-52.

4. Реagentна переробка пестициду ТХАН та фотометричний метод контролю вторинних відходів / Ранський А.П., Гайдідей О.В., Сандомирський О.В., Петрук Г.Д., Авдієнко Т.М. // Оптико-електронні і інформаційно-енергетичні технології. – 2002. – № 2(4). – С.194-197.

5. Ранський А.П., Сухой М.П., Гайдідей О.В. Теоретические аспекты защиты окружающей среды от токсичного воздействия неприменяемых пестицидов // Охрана окружающей среды: научно-информационный сборник. – Черкассы, 1995. – Вып.2. – С.11-15.

6. Гайдідей О.В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов: Дис...канд. техн. наук: 21.06.01. – Днепропетровск, 2003. – 202 с.

7. Пат. 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 / А.П. Ранський, О.Г. Панасюк. – № 2004010057; Заявл. 08.01.04; Опубл. 15.05.06, Бюл. № 5. – 4 с.

8. Пат. 75669 Україна, МПК6 В 09 В 3/00, А 62 D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / А.П. Ранський, О.Г. Панасюк, М.В. Герасименко, Л.Н. Шибітченко. – № 2004010064; Заявл. 08.01.04; Опубл. 15.05.06, Бюл. № 5. – 4 с.

9. Пат. 75930 Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / А.П. Ранський, О.Г. Панасюк. – № 2004010065; Заявл. 08.01.04; Опубл. 15.06.06, Бюл. № 6. – 4 с.

10. Ранський А.П., Гордієнко О.А. Хлорвмісні органічні пестицидні препарати як об'єкти реagentного знешкодження // Вісник Вінницького політес. ін.-ту. – 2009. – № 5. – С.20-25.

11. Хімічеська енциклопедія: В 5 т. – М.: Большая Российская энцикл., 1998. – Т.5. – 783 с.

12. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. – М.: Химия, 1970. – 456 с.

13. Пат. 48144 Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних алкілкарбонових кислот / А.П. Ранський, О.А. Гордієнко, М.В. Євсєєва. – № u200909019; Заявл. 31.08.09; Опубл. 10.03.10, Бюл. № 5. – 4 с.

14. Сильвирстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектриметрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – 590 с.

Надійшла до редакції 11.10.2010