

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОТОКСИЧНЫХ СЕРУ- И ЦИАНОСодержаЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

*А.Э. Антошин¹, С.А. Лермонтов², Ю.Н. Рейхов¹,
В.И. Тугушов, К.В. Тугушов¹*

¹ Академия гражданской защиты МЧС РФ, кафедра устойчивости
экономики и жизнеобеспечения

² Институт физиологически активных веществ РАН, лаборатория
органического синтеза

Проведен анализ чрезвычайных ситуаций на объектах по хранению химических средств защиты растений, выбраны структурные фрагменты серусодержащих пестицидов, позволяющие осуществлять их утилизацию. Осуществлены экспериментальные исследования по определению качественного и количественного состава серусодержащих пестицидов с просроченным сроком хранения; проведен сравнительный анализ путей утилизации препаративных форм тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД); разработана технология одновременной утилизации препаративных форм ТМТД и цианосодержащих соединений.

Quantitative and qualitative composition of overexpired pesticides was determined experimentally. A novel technology of simultaneous utilization of overexpired Tetramethyldithiuram and inorganic cyanides was developed.

Пик применения высокотоксичных веществ и химических средств защиты растений (ХСЗР, пестицидов) в Российской Федерации приходится на 80-е годы прошлого века. В это время их антропогенное воздействие на окружающую природную среду стало представлять серьезную угрозу нормальному функционированию различных экосистем. На основании санитарно-гигиенических и экологических исследований список разрешенных к применению пестицидов постоянно пересматривали. После выявления высокотоксичных свойств или экологической опасности ряд пестицидов был запрещен. Одновременно из-за плохих условий и истечения сроков хранения приходили в негодность и разрешенные к применению ХСЗР. Все вышеперечисленное привело к накоплению значительных запасов некондиционных и запрещенных к применению пестицидов, которые являются потенциальным источником химической опасности и чрезвычайных ситуаций (ЧС).

Проблемы нежелательного воздействия пестицидов на окружающую среду и здоровье человека, а также утилизации пестицидов с ис-

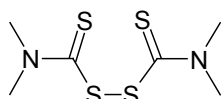
текшим сроком годности, не соответствующих техническим нормам и запрещенных к применению, до сих пор остаются неразрешенными. Из года в год регистрируются случаи отравления пестицидами различной степени тяжести, а также чрезвычайные происшествия, связанные, в первую очередь, с пожарами на складах по хранению пестицидов, а также утечками из могильников ядохимикатов. Часть складов ХСЗР находится в аварийном состоянии, что повышает риски возникновения ЧС, в результате которых высокотоксичные вещества могут попасть в окружающую природную среду и оказать отрицательное воздействие на здоровье населения.

В 2003–2006 годах происходили серьезные пожары на складах пестицидов в Воронежской, Волгоградской, Саратовской, Кировской и Псковской областях. В результате этих ЧС происходило заражение местности продуктами сгорания и возгонки, у населения были отмечены симптомы отравления, десятки человек обращались за медицинской помощью.

Между тем, ряд пестицидов содержит ценные в синтетическом отношении структурные

элементы, что в условиях истощения или утраты сырьевых источников делает актуальной проблему их утилизации.

Около трети всех органических пестицидов содержит серу. Наиболее распространенным серосодержащим пестицидом среди препаратов с истекшим сроком хранения является тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД).



ТМТД

По разным оценкам ТМТД и комбинированные препараты, содержащие его в качестве одного из компонентов, составляют от 4 до 18% от всего количества запрещенных к применению пестицидов. В СССР ТМТД производили по ГОСТ 740-76, а также в смеси с инсектоfungицидами и фунгицидами в виде ряда комбинированных препаратов.

Токсикологические свойства ТМТД изучены достаточно подробно.

Характерные признаки тяжелой интоксикации ТМТД – изъязвление и воспаление слизистой оболочки полости рта, гастромегалия и ингибирование холинэстеразы. Лица, имевшие профессиональный контакт с ТМТД и работавшие в среде, концентрация препарата в которой превышала ПДК, жаловались на слезотечение, кашель, раздражение носоглотки, изредка на боль в области сердца, сердцебиение, рвоту, повышенную утомляемость. У отдельных лиц отмечались носовые кровотечения, высыпания на коже рук, зуд на открытых участках тела и повышенная чувствительность к алкоголю (при его приеме развивалась гиперемия лица и верхней половины тела, тахикардия, повышенное потоотделение, головные боли, тошнота и даже коллапс) [1–3].

В 1992 году ТМТД был исключен из «Перечня разрешенных к применению пестицидов» [4].

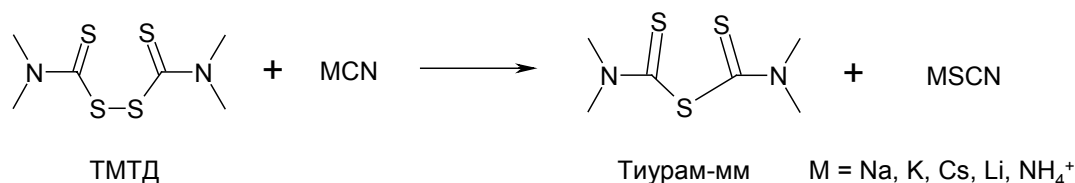
Между тем, химические свойства этого серосодержащего соединения позволяют рассматривать его как источник синтетических фрагментов, позволяющих организовать его экономически выгодную утилизацию.

Известно, что ТМТД является не только биологически активным соединением, но и эффективным ускорителем вулканизации, применение которого позволяет получать резины с повышенной теплостойкостью. Это соединение обеспечивает высокую скорость серной вулканизации и способно вулканизировать диеновые каучуки без элементарной серы. Следовательно, наиболее очевидным способом утилизации ТМТД было бы его извлечение из препаративных форм, отобранных в реальных условиях хранения, и доведение его до показателей качества, необходимых для применения на заводах резинотехнических изделий.

Кроме того, несомненный интерес представляла возможность десульфирования ТМТД с получением тетраметилтиураммоносульфида (Тиурам-мм). Это соединение также используют в качестве активного ускорителя вулканизации смесей на основе натурального, бутадиенстирольного и бутадиен-нитрильного каучуков. Тиурам-мм менее токсичен по сравнению с ТМТД.

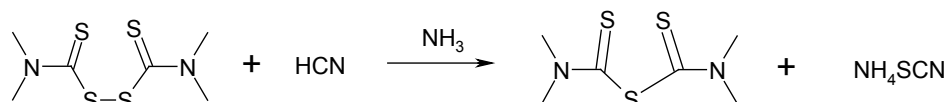
По литературным данным, в качестве десульфорирующего реагента в основном используют синильную кислоту или ее соли, а также трифениларсин [5–7].

Схема реакции состоит в окислении цианид-аниона серой из дисульфидного мостика ТМТД до роданида:



Реакцию проводят в среде разбавителя (вода, тетрагидрофуран, диоксан, диметилформамид, смесь растворителей), обычно используют 1–40%-ную суспензию ТМТД в разбавителе.

Тиурам-мм получают с выходом 95,5–98,7%, чистота полученного таким способом продукта лежит в пределах 96,4–98,2%.



Еще одним видом распространенных токсичных отходов являются соли синильной кислоты (неорганические цианиды). Известно, что эти соли (цианистый натрий, цианистый калий) весьма нестабильны при хранении. При нарушении герметичности упаковки под действием влаги и углекислоты происходит разложение цианидов до карбонатов. Применение некондиционных цианидов в химических реакциях в ряде случаев затрудняет выделение целевых продуктов, а сами цианиды подлежат дегазации как высокотоксичные соединения.

С целью утилизации некондиционного цианистого калия, хранившегося на складе одной из войсковых частей, нами была исследована возможность его применения для десульфирования ТМТД. Содержание основного вещества в данной партии цианистого калия не превышало 65%.

Таким образом, целью настоящего исследования является разработка химических методов одновременной утилизации серу- и цианосодержащих веществ путем их совместной перера-

В качестве близкого метода получения Тиурама-мм можно рассматривать десульфирование ТМТД синильной кислотой в водно-аммиачной среде [7].

Реакция протекает с высокой скоростью и без образования побочных продуктов при 20–70°C, что обеспечивает выделение Тиурама-мм высокой степени чистоты.

ботки в продукцию, потребляемую резинотехнической промышленностью.

Обсуждение результатов

Препаративные формы ТМТД были отобраны на складах «Агропромхимии» Вольского района Саратовской области (партия 1), доставлены из объединения «Валуйкиагропромхимия» (партия 2), Дагестана (партия 3), «Кильмезьягропромхимии» (партия 4). Тара была частично повреждена, препаративная форма содержала крупные комки. Все образцы имели просроченный срок хранения более 5 лет.

Данные элементного анализа препаратов приведены в табл. 1.

Массовая доля остатка после просева на сите с сеткой 014К по ГОСТ 3584-73, составляла более 16% для всех партий.

В результате комплексных физико-химических исследований с помощью методов ПМР, ИК- и УФ-спектроскопии установлено, что препаративные формы с просроченным гарантийным сроком хранения в среднем содержат от 40 до 80% ТМТД, 15–20% минеральных наполнителей и от 5 до 20% смол полисульфидов не установленного строения.

Для извлечения ТМТД из препаративных форм мы использовали следующие растворители: ацетон, хлороформ, бензол и этанол.

Наиболее подходящим с технологической точки зрения для извлечения ТМТД оказался хлороформ. Его применение позволило дости-

Таблица 1. Данные элементного анализа препаративных форм ТМТД

№ партии	Среднее содержание элементов, %			
	C	H	N	S
1	22,0–26,6	3,7–5,1	7,6–8,0	36,4–37,4
2	21,7–26,6	3,4–5,3	7,7–8,0	36,0–36,8
3	22,5–26,4	3,4–4,8	7,4–7,9	38,6–39,7
4	21,6–26,7	3,7–4,1	7,7–7,9	38,9–39,5
ТМТД	30,0	5,0	11,7	53,5

гать 50%-ного выхода по целевому продукту от массы исходной препаративной формы.

Использование ацетона давало сравнимый (48%) выход ТМТД, однако в этом случае требовалось проводить промывку ТМТД-сырца глубоко охлажденным (до -30°C) растворителем, что экономически менее выгодно.

Бензол наряду с целевым продуктом экстрагировал полисульфидные смолы, которые загрязняли ТМТД при кристаллизации. Для получения конечного продукта необходимой степени чистоты требовалась повторная перекристаллизация.

Выход ТМТД при использовании этанола был наименьшим (36%) по целевому продукту.

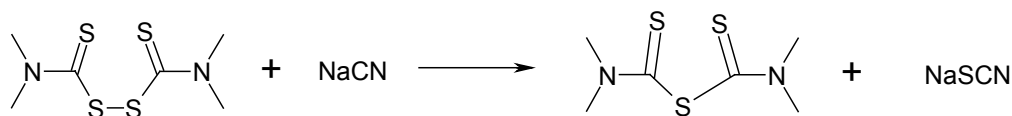
Выделенный из препаративной формы ТМТД представлял собой порошок белого цвета с желтоватым оттенком. Его температура плавления в зависимости от используемого для извлечения растворителя лежала в пределах $149\text{--}153,5^{\circ}\text{C}$, что превышало заложенные в ГОСТ 740-76 показатели (температура плавления не ниже 145°C). Массовая доля золы не

превышала 0,015% (показатель, нормируемый ГОСТ 740-76, $-0,3\%$).

Качество полученного нами ТМТД проверяли в заводских лабораториях ОАО «Курскрезинатехника» и ОАО «Балаковорезинотехника». Полученный нами ТМТД был применен в различных рецептурах резинотехнических изделий, в том числе, стандартной на основе неопренов, а также в обкладочной и в прослоечной хлоропреновой рецептуре. Установлено, что все образцы резинотехнических изделий по своим показателям качества, в том числе, условной прочности, относительному удлинению, твердости по Шору и истираемости соответствовали стандартам качества.

Десульфирование ТМТД

Для десульфирования выделенного из препаративных форм ТМТД использовали его реакцию с водным раствором цианистого натрия в водной среде при 55°C :



Установлено, что в реакцию можно брать ТМТД-сырец без осушки, время реакции – 20–30 минут.

Выход Тиурама-мм лежит в пределах 86–90%. Влияние соотношения между исходными реагентами и выходом целевого продукта показано в табл. 2.

Таким образом, использование большого избытка цианида натрия по отношению к ТМТД

нецелесообразно, поскольку ведет к увеличению объема сточных вод, подлежащих дегазации.

Сырой Тиурам-мм подвергают дополнительной очистке перекристаллизацией из ацетона.

Качество полученного нами Тиурама-мм проверяли в тех же заводских лабораториях, причем Тиурам-мм испытывали параллельно с ТМТД в стандартных рецептурах.

Испытания показали улучшение по сравнению со стандартной неопреновой рецептурой технологических характеристик подвулканизации (T5) и Монсанто при 151°C (100×60) Ts.

Применение Тиурама-мм в хлоропреновой рецептуре позволило получать реологические характеристики (Ts и T90) и физико-механические по-

Таблица 2. Влияние мольного соотношения ТМТД/NaCN на выход Тиурама-мм

№ п/п	Мольное соотношение ТМТД/NaCN	Выход Тиурама-мм, %
1	1/1	86
2	1/1,1	90
3	1/1,2	90
4	1/1,3	90

казатели на уровне показателей резиновых смесей с импортным Тиурамом-мм.

Полученные данные показали целесообразность применения Тиурама-мм в рецептурах на основании хлоропреновых каучуков для улучшения стабильности смесей при переработке в производстве.

Следующей стадией нашей работы было изучение возможности применения некондиционного цианистого калия для десульфирования ТМТД. Оказалось, что некондиционный цианид можно вводить в реакцию даже без предварительной очистки, опираясь только на данные количественного анализа по содержанию основного вещества. Масса взятого в реакцию некондиционного цианида рассчитывалась с учетом избытка KCN в 0,1 моль.

Использование некондиционного цианистого калия привело к небольшому (до 73%) снижению выхода целевого Тиурама-мм. Качество продукта, полученного по этому методу, соответствовало требованиям технических стандартов.

Предложенные способы утилизации некондиционных форм ТМТД защищены патентом Российской Федерации [8].

Выводы

1. Проведен анализ проблемы хранения и утилизации запасов запрещенных к применению и некондиционных пестицидов в Российской Федерации и охарактеризованы возникающие при этом ЧС.

2. Выделены структурные фрагменты и группы серусодержащих пестицидов, пригодные к утилизации физическими и химическими методами.

3. Разработана технология утилизации препаративной формы пестицида Тирам путем его переработки физическими методами в эффективный вулканизатор резин ТМТД.

4. Проведены экспериментальные исследования химических превращений высокотоксичных серу- и цианосодержащих соединений.

5. Разработана технология совместной утилизации ТМТД и некондиционных солей синильной кислоты путем переработки в высокоэффективный вулканизатор резин Тиурам-мм.

7. Проведен сравнительный анализ свойств синтезированных вулканизаторов и качества полученных на их основе резинотехнических изделий. Подтверждено соответствие качества синтезированных нами вулканизаторов требованиям ГОСТов и ТУ и высокое качество выработанных на их основе резинотехнических изделий.

Экспериментальная часть

Пример 1. 1226 г Тирама растворяют в 4,5 л хлороформа, отфильтровывают от нерастворимого наполнителя. Хлороформ из фильтрата упаривают при перемешивании до загустевания раствора (отгоняют приблизительно 3,3–3,7 л растворителя). Раствор охлаждают и выдерживают не менее 2 ч при температуре 15–25°C до выделения осадка. Осадок фильтруют, промывают на фильтре 1 л хлороформа, предварительно охлажденного до температуры –20°C, и сушат на воздухе. Получают 610 г ТМТД (50% от массы переработанной формы пестицида).

Температура плавления 149–152°C (литературные данные [9]: температура плавления 148–154°C).

Найдено %: S – 53,5; N – 11,5.

Вычислено %: S – 53,3; N – 11,7.

Пример 2. В условиях опыта 1 проводят выделение ТМТД с помощью ацетона до стадии отмытки выпавшего осадка. Осадок на фильтре промывают 0,8 л охлажденного до –30°C ацетона и сушат на воздухе. Получают 590 г (48% от массы препаративной формы пестицида).

Температура плавления 150–153,5°C.

Найдено %: S – 53,4; N – 11,6.

Пример 3. Десульфирование ТМТД в Тиурам-мм.

В четырехгорлую круглодонную колбу объемом 6 л, снабженную мешалкой, капельной во-

ронкой, обратным холодильником и термометром, помещают 800 г (3,33 моль) ТМТД, доливают 4 л воды и включают мешалку.

Затем добавляют немного концентрированной H_2SO_4 до кислой реакции по лакмусу (5–6 капель) и нагревают реакционную массу до $55^\circ C$. К полученной суспензии медленно добавляют раствор, состоящий из 200 г (4,08 моль) NaCN в 1,2 л воды. По окончании прибавления всего количества раствора NaCN реакционную смесь выдерживают 20 мин при $55^\circ C$. После охлаждения реакционной массы выпавший осадок фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции (5–6 л) и сушат.

Полученный Тиурам-мм растворяют при нагревании в 950 мл ацетона. Горячий раствор фильтруют, охлаждают до выпадения осадка. Выпавший осадок фильтруют, промывают 100 мл охлажденного до $-30^\circ C$ ацетона и сушат. Получают 596–624 г (86–90%) Тиурама-мм.

Температура плавления $106,5\text{--}108^\circ C$ (требования к техническому продукту [6]: температура плавления – не менее $105^\circ C$).

Вычислено %: S – 46,2; N – 13,5.

Найдено %: S – 46,4; N – 13,5.

Литература

1. Уждавини Э.Р. Гигиенические аспекты применения органических соединений серы в народном хозяйстве // В сб.: Получение и свойства органических соединений серы. М.: Химия. 1998, 560 с.
2. Павлова С.Д., Чарыничев Д.Д., Трендафилова Р.Б. Гигиена труда. 1989. № 9, с. 12–15.
3. Квартковина Л.К. Вопр. гигиены труда. Волгоград. 1983. 38, № 2, с. 5–11.
4. Защита раст. 1992. № 4.
5. Mustafa A., Sidky M.M., Zayed S. A.D., Abdo W.M. Spaltungsreaktion mit organischen Disulfiden // Monatsh. Chem. 1967. 98, № 2, с. 2310–2314.
6. Пат. 3992448 США. № 540190; Заявл. 10.01.75; Оpubл. 16.11.76.
7. Заявка 54-61123 Япония. Заявл. 21.10.77; Оpubл. 17.05.79.
8. Пат. 2122539 Россия. Заявл. 18.07.94; Оpubл. 27.11.98.
9. Справочник по пестицидам / Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. М.: Химия. 1985, 352 с.