# **1.4 РЕФЕРАТ ПРАЦІ**

***Подання на премію Президента України для молодих вчених***

Вінницький національний технічний університет

КОМПЛЕКСНИЙ МЕТОД РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ НЕПРИДАТНИХ ОСОБЛИВО ТОКСИЧНИХ ФОСФОРВМІСНИХ ТА СІРКОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ З ОТРИМАННЯМ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ І ВІДНОВЛЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ НА ТЕРИТОРІЯХ СХОВИЩ ЯДОХІМІКАТІВ

**Петрук Роман Васильович**,

к.т.н., доцент кафедри екології та екологічної безпеки ВНТУ

**Безвозюк Ірина Іванівна**,

к.т.н., доцент, доцент кафедри екології та екологічної безпеки ВНТУ

В Україні зберігається значна кількість залишків невикористаних, невпізнаних та некондиційних токсичних пестицидних препаратів (ПП). За офіційними даними на території України облікова їх кількість останнім часом складає 17,9 тис. тонн, з яких близько 1 тис. тонн ще зберігається у Вінницькій області. Крім того, за даними Національної доповіді про стан навколишнього природного середовища в Україну щорічно ввозяться понад 25 тис. тонн пестицидів, з яких значна кількість складає фосфоровмісні та сірковмісні ПП. При цьому частина завезених пестицидів не використовується у термін їх придатності. Під час їх зберігання, особливо на відкритих місцях, та використання вони потрапляють в підземні і ґрунтові води, а потім разом з водою їх залишки проникають в рослини та по харчовому ланцюгу в організми тварин, а також з продуктами харчування – в організм людини, зумовлюючи виникнення різноманітних важких захворювань і отруєнь.

Сучасні методи знезараження пестицидів, шляхи реабілітації і рекультивації місць їх зберігання, моделі поширення забруднюючих речовин в ґрунті, підземних та поверхневих водах недостатньо досліджені. Особливу групу непридатних пестицидів (НП) складають пестициди (ФП) та сірковмісні (СП), дія яких на живі системи та методи знешкодження і отримання з них корисних продуктів досліджувалась в недостатній мірі. Крім того, НП в результаті тривалого зберігання у зруйнованих спеціалізованих хімскладах, сховищах, місцях зберігання і накопичення згубно впливають на навколишнє середовище та живі системи. Фізико-хімічні параметри поширення непридатних пестицидних препаратів (зокрема, глибина та площа забруднення навколо складів) недостатньо досліджені.

Методи переробки фосфорвмісних та сірковмісних пестицидів внаслідок їх токсикологічної специфіки та особливої отруйності для людини і природи також майже не досліджувались. В недостатній мірі вони представлені в літературних джерелах, а дані стосовно них є розрізненими і фрагментарними. Сучасні методи утилізації пестицидних препаратів не передбачають отримання з них корисних та екологічно безпечних продуктів, а це, в свою чергу, створює додаткове техногенне навантаження на навколишнє середовище за рахунок накопичення значних об’ємів токсичних відходів.

До цього часу проблему непридатних пестицидів вирішували лише в контексті утилізації або вивезення їх за межі держави, а інша складова цієї проблеми – відновлення ґрунтів та рекультивація забруднених земель на державному рівні практично не вирішувалась. Тому проблему переробки ФП необхідно вирішувати комплексно, системно, враховуючи науково обґрунтовані методи, засоби та рекомендації.

Важливий вклад у методологію екологічно безпечного знешкодження і утилізації пестицидів та інших отрутохімікатів і небезпечних відходів внесли вітчизняні та зарубіжні вчені, зокрема: Мельников М.М., Ранський А.П., Петрук В.Г., Патика В.П., Крайнов І.П., Мальований М.С., Репетто Р., Мартін Е.С., Тонг С.Ц. та інші науковці.

Враховуючи особливу небезпеку та токсичний вплив на довкілля і людину непридатних пестицидних препаратів, а також невирішеність проблеми відновлення забруднених ними прилеглих до хімскладів і місць накопичення територій, актуальним є розроблення саме комплексного методу переробки пестицидів з отриманням екологічно безпечних та корисних вторинних продуктів з одночасним відновленням забруднених земель.

**Мета і задачі дослідження.** Метою даної роботи є наукове обґрунтування комплексного методу переробки непридатних фосфоровмісних та сірковмісних пестицидів з отриманням корисних продуктів та рекультивації забруднених ґрунтів навколо хімскладів, що приведе до відновлення природного стану функціонування екосистем та підвищення екологічної безпеки регіону.

Задачі досліджень:

1. проаналізувати методи, засоби та технології переробки фосфоровмісних і сірковмісних ПП, рекультивації та ремедіації земель навколо хімскладів та місць накопичення, а також їх впливу на живі системи для усунення екологічного ризику і відновлення функціонування екосистем.;
2. дослідити процес реагентної переробки фосфоровмісних і сірколвмісних пестицидних препаратів на прикладі Диметоату та Фозолону, як типових представників цього класу пестицидів;
3. дослідити вміст пестицидів у пробах ґрунту та води на території поблизу місць накопичення пестицидів у Вінницькій області та визначити глибину, відстань, концентрацію просочування та поширення токсичних отрутохімікатів в ґрунти та підземні води, а також їх вплив на навколишнє природне середовище та, зокрема, на здоров'я людей;
4. дослідити практичне використання продуктів переробки пестицидів з урахуванням екологічної безпечності для довкілля та людей;
5. оцінити негативний вплив та еколого-економічні показники переробки фосфорвмісних препаратів на прикладі Диметоату та Фозолону;
6. розробити практичні рекомендації щодо зменшення негативного впливу від зберігання ПП та підвищення рівня екологічної безпеки Вінницького регіону.
7. провести аналіз техногенної небезпеки, зумовленої впливом сірковмісних пестицидних препаратів на людину та довкілля з урахуванням їх регіонального розміщення;
8. систематизувати токсикологічні, санітарно-гігієнічні та фізико-хімічні характеристики сірковмісних пестицидних препаратів з метою визначення ефективних методів реагентної переробки;
9. провести експериментальні дослідження для визначення основних закономірностей виділення тетраметилтіурамдисульфіда із пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам з врахуванням техногенного навантаження на регіон;
10. дослідити можливість та перспективні напрямки повторного використання тетраметилтіурамдисульфіда та його похідних;
11. обґрунтувати технологічні рішення щодо реагентної переробки пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам з урахуванням їх регіонального розміщення;
12. оцінити техногенний ризик, заподіяну екологічну шкоду та обґрунтувати раціональну організацію робіт по реагентній переробці пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Вперше розроблено комплексний метод реагентної переробки фосфорвмісних пестицидів, який відрізняється від відомих можливістю отримання нетоксичних речовин та корисних продуктів, зокрема, присадних матеріалів для індустріальних мастил та подвійних мікродобрив, знешкодженням сумішей непридатних пестицидів без попередньої ідентифікації та одночасним відновленням забруднених отрутохімікатами ґрунтів у місцях їх накопичення, що дає можливість зменшити екологічні ризики від зберігання та використання непридатних пестицидів, а також отримати значний еколого-економічний ефект.
2. Вперше встановлено ефект синергізму при лужному гідролізі непридатних фосфорвмісних пестицидів, який відрізняється тим, що у порівнянні з окремо взятими препаратами зростає швидкість гідролізу їх сумішей, що суттєво спрощує технологічний процес переробки та позбавляє необхідності високозатратної детальної ідентифікації сумішей невпізнаних пестицидів.
3. Вперше встановлено залежність просякання у глибину та поширення на відстань залишків пестицидів у ґрунтах та підземних водах поблизу хімскладів, яка має експоненційний характер, що дозволило визначити загальну кількість забруднених ґрунтів та оцінити шляхи міграції і їх токсичний вплив на довкілля.
4. Дістали подальшого розвитку методи рекультивації спеціальних місць зберігання непридатних пестицидів, які відрізняються тим, що врахована специфіка фосфорвмісних пестицидів, яка полягає у їх високій токсичності та швидкому розкладанні в ґрунті і засвоєнні рослинами, що дозволило розробити науково обґрунтовані рекомендації відновлення забруднених отрутохімікатами територій.
5. Дістало подальшого розвитку обґрунтування відносної екологічної небезпеки початкових та кінцевих сполук переробки фосфорвмісних пестицидів, що дозволило зменшити їх екологічну токсичність та передбачити можливі негативні наслідки від тривалого зберігання отрутохімікатів.
6. Удосконалено метод реагентної переробки сірковмісних пестицидних препаратів (ПП) Тіурам та Фентіурам, який полягає в оптимізації термодинамічних, кінетичних та технологічних параметрів знешкодження ПП і отриманні вторинних продуктів, що дає можливість не тільки спростити технологію утилізації ТМТД та його похідних, але й підвищити екологічну безпеку довкілля.
7. Обґрунтована і підтверджена вулканізаційна активність синтезованих N,N-диметилдитіокарбаматів 3d-металів в складі технічних гумових сумішей, що дало можливість підвищити їх кінетичні та пружно-міцнісні параметри в порівнянні з відомими промисловими прискорювачами вулканізації та ефективно використати ці екологічно безпечні вторинні продукти
8. Модифіковано реакцію десульфуризації Тіураму, в результаті якої, на відміну від раніше відомого механізму утворення дисульфід-сульфіду під дією нуклеофільних реагентів, в проміжній стадії отримується елементна сірка, що дозволило суттєво зменшити токсичність Тіураму, а, відтак, і екологічне навантаження та використати сірку, зокрема, в гумотехнічній промисловості.
9. Встановлено ефект “синергізму” термостабілізуючої активності синтезованих N,N-диметилдитіокарбаматів міді(ІІ) та цинку, що в порівнянні з промисловими стабілізаторами класу HALS, які є складовими композиційних матеріалів на основі поліетилену високого тиску, дає можливість суттєво покращити його міцність та рекомендувати ці сполуки як пластифікуючі і термостабілізуючі добавки.

**Загальна кількість публікацій авторів**.

Петрук Р.В.: 51 публікація, зокрема, 4 монографії та підручники у співавторстві, 21 наукова стаття та патенти, з яких 1 у журналі з переліку «Scopus»та 3 у журналах з переліку «Rinc» з ненульовим імпакт-фактором.

За темою наукової праці: 44

Безвозюк І.І.: 40 публікацій, зокрема 5 монографій у співавторстві, 12 наукових робіт та патентів, з яких 1 у журналі з переліку «Rinc»з ненульовим імпакт-фактором.

За темою наукової праці: 26

**Науково-технічні результати**:

На основі комплексного методу переробки НП розроблено рекомендації щодо реагентного знешкодження, які відповідають вимогам природоохоронного законодавства України. Розроблені методи дозволяють використовувати типове обладнання хімічних процесів на підприємствах України. Досліджено використання продуктів переробки ФП в якості мікродобрив та протизносних і антифрикційних присадок до індустріальних мастил.

На основі дослідження просякання та поширення пестицидів поблизу місць зберігання НП розроблено рекомендації щодо рекультивації забруднених земель та територій.

Результати досліджень впроваджено та використовуються у Державному управлінні охорони навколишнього середовища у Вінницькій області та Державній екологічній інспекції у Вінницькій області, а також у навчальному процесі і науковій діяльності кафедр екології та екологічної безпеки і хімії та безпеки життєдіяльності Вінницького національного технічного університету , зокрема під час викладання екологічних дисциплін: «Управління та поводження з відходами», «Екологічна безпека», «Техноекологія», «Ландшафтна екологія», на що є відповідні акти впровадження.

Впровадження результатів роботи в масштабах держави дозволить вирішити проблему НП з максимальною ефективністю в порівнянні з існуючою системою вивезення пестицидів на переробку за кордон.

Запропоновані рекомендації щодо реагентної переробки пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам, які відповідають основним вимогам Закону України “Про Загальнодержавну програму поводження з токсичними відходами ” (Розділи ІІ, ІІІ), з можливим використанням типового обладнання хімічних підприємств України. Досліджено ефективне використання ТМТД та його похідних як:

* прискорювачів сірчаної вулканізації гум на основі поліізопрену;
* протизносних та антифрикційних добавок до індустріальних олив;
* термостабілізуючих добавок до композиційних матеріалів на основі поліетилену високого тиску або вторинного поліетилену;
* поліметалічних колекторів, що мають високу хемосорбційну спроможність до утворення метал-хелатів до знезараження стічних вод гальванічних виробництв, що знайшло своє використання на Новомосковському механічному заводі.

Досліджено економічну ефективність кожного із методів. Метод гідролізу 1:1 з отриманням присадки ДФ-11М має достатньо високі економічні показники і зумовлюєзначну економічну ефективність. Внаслідок цього він може застосовуватися в якості інвестиційного проекту навіть за умов високого рівня кредитної ставки.

Результатом переробки некондиційних пестицидних препаратів шляхом лужного гідролізу є неорганічні солі та деякі аміни, які більш безпечні для довкілля і можуть знайти використання в якості вторинних продуктів.

Окрім цього при переробці пестицидних препаратів запропонованими методами зменшується екотоксичність на 97 % і може використовуватись для зниження екологічної небезпеки інших пестицидів.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Петрук Р.В.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Безвозюк І.І.