

Т.В. ТАРАСОВА

Государственное учреждение “Институт геохимии окружающей среды НАН Украины”, г. Киев

ПРОБЛЕМА ДОЛГОВРЕМЕННОГО ХРАНЕНИЯ ЗАПРЕЩЕННЫХ И НЕПРИГОДНЫХ К УПОТРЕБЛЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

Приведен анализ причин коррозионной деструкции железобетонных контейнеров для долговременного хранения запрещенных и непригодных к использованию химических средств защиты растений. Обсуждается комплексное агрессивное влияние химикатов на структуру бетона, которое необходимо учитывать при выборе методов хранения пестицидов.

Введение

Запасы устаревших, запрещенных и непригодных к употреблению химических средств защиты растений (далее ХСЗР) представляют серьезную долгосрочную угрозу для здоровья людей и состояния окружающей среды, ибо, в большинстве своем, относятся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ) [1].

После запрета в СССР особо опасных препаратов (ДДТ, ГХЦГ, гранозан и др.) в 70-80-х годах прошлого века, повсеместно, практически во всех сельскохозяйственных районах Украины проводилась кампания по сбору запрещенных и непригодных к употреблению пестицидов с целью их транспортировки на химические предприятия, где эти препараты должны были быть обезврежены. В силу объективных и субъективных причин, на химические комбинаты было отправлено мизерное количество этих отходов, большая же их часть хранится до сих пор на складах объединений «Сельхозхимии» на территориях бывших колхозов и совхозов. По результатам инвентаризации, которая была проведена территориальными органами Минприроды Украины в 2005–2006 годах, объем накопившихся ХСЗР в Украине составил около 21,38 тыс. тонн, причем около 30% из них относятся к I-II классу опасности [2]. Среди препаратов, а их насчитывалось более 150 наименований, имеются химикаты, контакт и смешивание которых может привести к химическим реакциям, разогреванию, выделению высокотоксичных газов (фосгена, фосфина, сероуглерода, азота и др.), а также к воспламенению и взрыву этих смесей [3,4]. Как правило, условия хранения пестицидов не удовлетворяют требованиям экологических и санитарных норм. Сооружения не приспособлены для хранения ядохимикатов, конструкции складов подвергаются коррозии и разрушаются. Нарушена целостность тары и упаковки и отсутствует маркировка. За время хранения непригодные пестициды неоднократно переупаковывались, в результате чего происходило смешивание препаратов.

С целью решения этой проблемы, в 1998-2004 гг. под эгидой Министерства охраны окружающей среды Украины, были проведены работы по «контейнеризации» ХСЗР. Опробование метода осуществлялось в Ольшанице Киевской области, где в железобетонные контейнеры было загружено 139 тонн пестицидов разного химического состава. Контейнеры емкостью 1,3 куб.м изготавливались из железобетона на основе обычного портландцемента. В контейнер загружались не только твердые пестициды (дусты, порошки), но и жидкие, которые предварительно перед контейнеризацией смешивали с перлитом. Вопреки долгосрочным гарантиям (50-100лет), контейнеры с ядовитой смесью спустя один год эксплуатации протекли (рис.1). Тем не менее, массовая «контейнеризация» пестицидов продолжалась несколько лет в Черкасской, Львовской,

Херсонской, Киевской и Одесской областях. Почти везде наблюдалась та же картина: контейнеры протекали и разрушались.



Рис.1. Железобетонные контейнеры с пестицидами, пгт Олышаница, Киевской области

Попробуем разобраться в причинах неудачного эксперимента с контейнеризацией пестицидов. Анализ старых стандартов (ГОСТов и технических условий) на препараты ХСЗР (1956-1973 гг.) показал, что в препаратах пестицидов кроме токсично действующего вещества, имеются различные ингредиенты (ПАВ, растворители, неорганические наполнители). В таблице 1 приведены составы типичных препаратов ХСЗР, которые применялись в 60-70-х годах прошлого века [5, 6].

Таблица 1. Состав некоторых препаратов ХСЗР («жидких форм») и условия хранения по данным стандартов (технических условий) (1960-1985 гг.)

Название препарата (Технические условия)	Состав препарата (ТУ, ГОСТ)	Содержание в %	Требования к условиям хранения
Гамма -изомер гексахлорана – 16%-ная минерально-масляная эмульсия (ТУ 6-01- 840- 73)	Гамма – изомер ГХЦГ технический (ТУ 6- 01-190-75) Концентрат сульфитно-спиртовой бражки (ОСТ 81-79-74) Вода Масло индустриальное (веретенное) по ГОСТ 1707-51 Полимеры нефтяные (тяжелый компонент) по ТУ 38 -3011-75	35 6 29-30 15 Остальное	Расфасовывался в чистые стальные бочки по ГОСТ 6247 – 72 емкостью 100 л.
Полидофен – 60-% ный эмульгирующий концентрат (ТУ 6– 01 – 456 – 76)	Полихлоркамфен технический по ГОСТ 1659 -71 ДДТ технический по ГОСТ 6287 – 66 (Б) Растворитель для пестицидов (ТУ-38-101393-73) Сольвент нефтяной (ОСТ 10214 – 62) Вещество вспомогательное ОП-7 по ГОСТ 8433 – 57	40 20 12 16 12	ГОСТ 14189 – 69 в сухие, герметичные, закрываемые стальные бочки по ГОСТ 6247 – 72 или по ГОСТ 13950 – 68 (емкостью 20 л).
Метилмеркаптофос –50%-ный	Метилмеркаптофос	50	Разливали в сухие и чистые стальные

концентрат (МРТУ 6-01-26 – 64)	ОП-7 или ОП-10	20	штампованные канистры емкостью 20 л. Перед заливом производили проверку герметичности канистр пневматически, при давлении 0,3 атм. (избыточное). Заполнение канистры производят на 90% от общего объема.
	Метилнафталиновая фракция (ВТУ СТУ – 77-4-61-63)	30	
Нитрафен (ТУ 84-456-74)	Натриевые соли продуктов нитрования алкилфенолов, натриевых солей щавелевой кислоты и продуктов окисления алкилфенолов	57	ГОСТ 14189-69 - стальные барабаны емкостью 25 л. Допускалась упаковка в металлические барабаны емкостью 50 л по ГОСТ 5044 – 71.
	Вспомогательные вещества ОП-7, ОП-10 Вода	2 остальное	
Гептахлор – концентрат эмульсии 60% (ВТУ БУ – Х4-61) -	Гептахлор (ВТУ БУ – Х4-61)	60	Сухие герметичные бочки объемом 100 л или в стальные барабаны со сварными швами, объемом 10 л. Хранить в крытых помещениях.
	Эмульгатор (ОП-7 или ОП-10 по ГОСТ 8433 – 57)	20	
	Растворитель (топливо дизельное марки 3 или масло трансформаторное по ГОСТ 093 – 56)	20	
ДДТ – 50%-ная эмульсия - паста (ТУ МХП 4487-56)	ДДТ технический (ГОСТ 6287 – 66(Б))	50	Железные бочки емкостью до 150 л, с открывающимися днищами, железные бидоны объемом 15-25 л
	Масло индустриальное ГОСТ 1707–01	35	
	Концентрат ССБ по ГОСТ 8518 – 57	15	

Таким образом, в составе препаратов «жидких форм» (концентратов эмульсий, паст, минерально-масляных эмульсий и пр.) могли содержаться такие ингредиенты:

- эмульгаторы ОП-7 и ОП-10 (ГОСТ 8433-57);
- концентрат сульфитно-спиртовой бражки (ОСТ 81-79-74);
- сульфанол (ТУ 6-01-862-75);
- масло веретенное (ГОСТ 1707-51);
- масло нефитоцидное (ТУ 38 –101392-73);
- топливо дизельное (ГОСТ 305-73, ГОСТ 5249-69);
- полимеры нефтяные (ТУ 38-3011- 75);
- ксилол нефтяной (ГОСТ 9410-71);
- ксилол нефтяной технический (ГОСТ 9410 – 60);
- ксилол чистый каменноугольный (ГОСТ 9499 – 62);
- эмульсоген Ф – 40"Б";
- эмульгатор ОП-4 (ТУ 6-02-618– 70);
- растворитель для пестицидов (ТУ 38-101393-73);
- сольвент нефтяной (ОСТ 10214 – 62);
- циклогексанон (МРТУ 6-07-201-67);
- фенол синтетический технический и др.

Твердые же формы ХСЗР (смачивающиеся порошки, порошки, дусты, гранулированные препараты), кроме действующего вещества, могли содержать следующие наполнители: каолин, суперфосфат гранулированный; суперфосфат гранулированный аммонизированный (ГОСТ 4456–55), аэросил, фосфоритная мука, тальк молотый, трепел зернистый, мел сепарированный, сажа белая. Кроме того, в состав этих препаратов также входили вещества вспомогательные: ОП–7, ОП–10; концентрат сульфитно-спиртовой барды; концентрат сульфитно-дрожжевой бражки; масло индустриальное (ГОСТ 1707–01, ГОСТ 8675–62); фурфурол технический (ГОСТ 10437–71).

Таким образом, как твердые, так и жидкие формы препаратов ХСЗР могли содержать различные по физическим и химическим свойствам органические растворители и всевозможные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Непригодные к употреблению и запрещенные химические средства защиты растений отличаются различными химическими и физическими свойствами, что обусловлено разнообразием их состава. К физическим свойствам, которые влияют на выбор конструкции и материала емкости для хранения пестицидов относятся: температура замерзания и кристаллизации, вязкость, испаряемость, тепловое расширение, сжимаемость, а к химическим – коррозионная активность [4].

Цементный камень бетонных контейнеров также не является инертным к воздействию агрессивных сред и быстро подвергается разрушению в результате коррозионных процессов, имеющих, как правило, химический или физико-химический характер. Оценка степени агрессивности среды по отношению к данному материалу зависит от состава действующей агрессивной среды и условий взаимодействия среды с материалом. Степень агрессивного воздействия на бетонную поверхность зависит не только от химической природы – состава агрессивной среды, но и от влажности газовой среды, качественных характеристик и состава бетона. Коррозии содействует разупрочнение структуры, трещинообразование в бетоне, вызываемое различными причинами: расширением при экзотермии цемента нагреванием солнечными лучами, переменным увлажнением и замораживанием, ударным воздействием, перенапряжением и т. д., то есть именно теми условиями, в которых находятся контейнеры [8, 12].

Классическое коррозионное воздействие кислот на поверхность бетона может быть обусловлено тем, что некоторые пестициды и минеральные удобрения содержат в своем составе в свободном или связанном виде кислоты. Серная кислота, например, входит в состав кельтана, медного купороса [3, 4]. Выделяет хлористый водород при повышении температуры и влажности кафтан, карбин, дихлорэтан, фталан. Причем, слабокислая среда может оказать более сильное коррозионное воздействие на бетон, чем концентрированные кислоты [12, 14].

По мнению В.М.Москвина, Ф.М.Иванова, С.И. Алексеева и др. [12] хотя коррозионные процессы в твердых средах при обычной температуре и влажности без участия жидкой фазы не происходят, различные сыпучие материалы, с которыми могут контактировать железобетонные конструкции, при определенных условиях являются агрессивной средой для бетонной поверхности. Степень коррозионной опасности порошкообразной твердой среды определяется увлажнением ее в результате конденсации влаги. Конденсация влаги в порошкообразном материале, который находится на воздухе, обусловлена двумя факторами – капиллярной конденсацией влаги в промежутках между частицами порошка и гигроскопичностью материала. Гигроскопичные твердые материалы сами создают жидкую фазу, образующуюся за счет влаги воздуха, что благоприятствует развитию коррозионного процесса.

Анализ литературных данных свидетельствует, что причиной разрушения бетонной поверхности контейнеров могут быть не только действующие вещества химических

препаратов ХСЗР, но и вспомогательные вещества (растворители и поверхностно-активные вещества), которые находятся в их составе.

Специфически действуют на бетон жидкие углеводороды. Проникая в поры бетона, они вытесняют воду с поверхности минералов цементного камня и в зависимости от своей вязкости, летучести или испаряемости в последующем (при этом камень восстанавливает свои свойства), или остаются в порах цементного камня (масла), что приводит к понижению его прочности. Эффект разупрочнения цементного камня под действием углеводородных нефтяных сред во времени зависит от плотности и количества полярных смол и является необратимым процессом и проявится тем быстрее, чем ниже вязкость углеводородной среды. К снижению прочности приводят нефтяные среды в следующем порядке: керосин, дизельное топливо, минеральное масло. Эффект разупрочнения под действием углеводородных нефтяных сред зависит также от вида структуры цементного камня в бетоне и его проницаемости. Для структур цементного камня, обладающих малым содержанием макрокапилляров первой группы, длительное время не наблюдается эффекта разупрочнения. Снижение прочности цементных бетонов после их пребывания в агрессивных средах в течение 5 лет в зависимости от вида структуры и проницаемости составило: для керосинов 5 до 25%; дизельного топлива от 15 до 45%; минерального масла – от 25 до 65%. Таким образом, в результате агрессивного влияния на бетон дизельного топлива и машинного масла, бетон теряет через год 50% прочности без внешних признаков коррозионного воздействия [13]. Именно такие вещества использовались в качестве основных вспомогательных компонентов препаратов ХСЗР.

По данным Ю.А. Саввиной [10], активность углеводородных нефтяных сред при действии на растворы и бетоны зависит от наличия в их составе активных полярных смол (серо- и азотосодержащих), вводимых в качестве присадок или остающихся после переработки. Эти ПАВ, проникая в микротрещины структуры, способствуют разрушению сплошности структуры в бетонах.

Поверхностно-активные вещества, которые входят в состав препаративных форм ХСЗР относятся к специфической группе жидких агрессивных сред, которые, являясь адсорбционно-активными веществами, хотя и не взаимодействуют химически с цементным камнем, влияют на его прочностные свойства. Их действие основано на физико-химическом явлении – адсорбции поверхностно-активных веществ на поверхности твердой фазы цементного камня. В результате образования моно- или полимолекулярного слоя и проникания молекулы адсорбируемого вещества в микродефекты – микрощели твердого тела – его прочность понижается [12].

На кинетику коррозионного поражения железобетона влияют свойства бетона (плотность, пористость) и характеристика агрессивной среды (концентрация, влажность, температура) [8, 9, 14].

Интенсивность переноса вещества через бетон при данных внешних условиях зависит от структуры бетона. В структуре бетона имеется тонкодисперсная часть (гелевая составляющая цементного камня), а также крупные поры с размерами сечений в десятые доли миллиметра. Более крупные поры и каналы обладают во много раз более высокой проницаемостью, чем тонкие. Именно этим, как правило, можно объяснить постоянно наблюдаемое различие в показателях проницаемости лабораторных образцов бетона и бетона в конструкциях. В конструкции появляются дополнительные фильтрующие дефекты в результате водоотделения под крупным заполнителем и арматурой, дефекты уплотнения в районе закладных деталей и т.д. Кроме того, при размерах конструкции значительно больших, чем размеры стандартных образцов, вероятность появления в бетоне сквозных каналов с сечением на 1-2 порядка большим, чем среднее сечение каналов цементного камня, существенно возрастает.

Даже при известной однородности составляющих бетон материалов, одинаковых технологиях приготовления бетона и его укладки, зависимость между проницаемостью бетона и его плотностью является весьма условной.

По выражению академика П.А.Ребиндера [12], бетон является "живой" системой, в которой протекают непрерывные процессы, связанные с выделением влаги, переходами одних форм влажности в другие, кристаллизацией и перекристаллизацией минералов, входящих в состав цементного камня и т.д. Все эти процессы оказывают существенное влияние на форму, диаметр и количество пор в бетоне, по которым происходит перенос газов и жидкостей через бетон. По мнению С.А.Рейтлингера и Ю.В.Чеховского [7] достаточно правильное представление о структуре и проницаемости бетона может быть получено лишь при условии исследования свойств бетонов в процессе изменения во времени.

Изменения свойств бетона определяются, главным образом, гидратацией цемента, поэтому свойства последнего оказывают на эти закономерности решающее влияние. Процесс гидратации является ведущим и его протекание определяет изменение структуры и свойств бетона. Влияние же отдельных факторов на свойства бетона в процессе изменения его структуры и при эксплуатации может меняться [8, 12, 14].

Пористая структура цементного камня в бетоне обуславливает его способность пропускать жидкости или газы под действием различных градиентов. Движение жидкости или газа через толщу бетона может осуществляться под действием градиента напора. Возможен и диффузионный перенос через бетон агрессивных компонентов, содержащихся в жидкой или газообразной внешней среде, под действием разности концентрации этих компонентов. Побудительной силой движения жидкостей или газов может быть разница температур по обе стороны конструкции, а также различная влажность бетона в различных частях конструкции. И температурный, и влажностный градиенты также обуславливают перенос влаги, что приводит к выравниванию влажности в бетоне вследствие движения влаги в парообразном или жидком состоянии. Вместе с жидкой влагой переносятся и растворенные вещества [7, 11]. В нашем случае (контейнеры хранились под открытым небом) могли происходить все вышеуказанные физические процессы. Характер протечек и разрушений бетонной поверхности контейнеров с пестицидами подтверждает наличие происходящих фильтрационных и коррозионных процессов.

Надо отметить, что в условиях длительного хранения к агрессивному влиянию коррозионно активных веществ приплюсовывается агрессивное влияние на разупрочнение структуры бетона адсорбционно-активных сред. Какой бы мы не добились прочности и плотности бетона – углеводородные среды и ПАВ через короткий промежуток времени снизят прочность бетона и конструкции постепенно будут разрушены.

Выводы

Разные количественные сочетания ингредиентов ХСЗР, их физические и химические свойства, а также свойства поверхностно-активных веществ и растворителей требуют отдельных исследований по подбору способов обращения с ними, в том числе по подбору материалов и конструкций тары. Вредное влияние каждой из сред ХСЗР, а также их сочетания имеют в каждом отдельном случае свои особенности, которые необходимо максимально учесть при применении и выборе оптимальных методов временного хранения, способов защиты от коррозии, проницаемости тары для хранения отходов пестицидов.

Долговечность контейнеров с отходами химических средств защиты растений или их смесей, идентифицировать которые практически невозможно, гарантировать нельзя. Из каких бы материалов ни были изготовлены контейнеры, речь может идти только о кратковременном хранении отходов пестицидов.

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2007 році. – К.: 2008. – 175 с.
2. Мельников Н.Н., Волков А.И., Короткова О.А. Пестициды и окружающая среда. – М.: Химия, 1977. – С. 34-56.
3. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1985. – 712 с.
4. Никитин В.С. Пожарная опасность пестицидов. – М.: Росагропромиздат, 1988. – 125 с.
5. Химические средства защиты растений. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов. 1964. – 654 с.
6. Химические средства защиты растений. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов. 1979. – 423 с.
7. Рейтлингер С.А., Чеховский Ю.В. Механизмы переноса газов и жидкостей через бетон и методы исследования структуры пор бетона. – М.: ВНИСТ Главгаза СССР, 1961. – 65с.
8. Коррозионная и химическая стойкость материалов: Справ. под ред. Н. А. Доллежала, – М.: Химия, 1954. – 545 с.
9. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. – М.: Стройиздат, 1968. – 187 с.
10. Саввина Ю.А. Влияние адсорбционно-активных сред на свойства бетона // Строительство трубопроводов. – 1969. – №8. – С.46-49.
11. Хейфец И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. – М.: Химия, 1982. – 450 с.
12. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузеев Э.А. Коррозия бетона и железобетона. Методы их защиты. – М.: Стройиздат, 1980. – 218 с.
13. Хоменко В. П. Стойкость бетона и меры защиты его от коррозии. – К.: Будівельник, 1966. – 68 с.
14. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. – М.: Стройиздат, 1969. – 264 с.

Т.В. Тарасова

ПРОБЛЕМА ДОВГОСТРОКОВОГО ЗБЕРІГАННЯ ЗАБОРОНЕНИХ ТА НЕПРИДАТНИХ ДО ВИКОРИСТАННЯ ХІМІЧНИХ ЗАСОБІВ ЗАХИСТУ РОСЛИН

Наведений аналіз причин корозійної деструкції залізобетонних контейнерів для довготермінового зберігання заборонених і непридатних до використання хімічних засобів захисту рослин. Агресивний комплексний вплив хімікатів на структуру бетону має особливості, які необхідно враховувати при виборі методів зберігання пестицидів.

T.V. Tarasova

THE PROBLEM OF LONG-TERM STORAGE PROHIBITED AND UNSUITABLE FOR USE OF CHEMICAL PLANT PROTECTION

The reasons of corrosion degradation of reinforced concrete containers for long term storage of banned and unusable pesticides are discussed. The total aggressive effects of chemicals on concrete structures that need to take into account in selection methods of storage pesticides are described.