



УКРАЇНА

(19) UA (11) 76472 (13) C2

(51) МПК (2006)

B09B 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

1

2

(21) 2004010038

(22) 08.01.2004

(24) 15.08.2006

(46) 15.08.2006, Бюл. № 8, 2006 р.

(72) Ранський Анатолій Петрович, Панасюк Олександр Григорович, Бурмістр Михайло Васильович, Лук'яненко Володимир Васильович, Шебітченко Людмила Никифоровна, Сандомирський Олександр Вікторович

(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(56) UA 20133, B09B3/00, 25.12.1997

UA 34806, B09B3/00, 15.03.2001

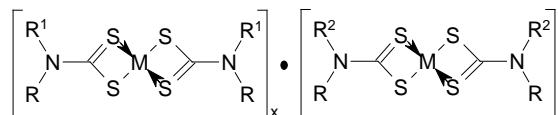
SU 1790459, B09B3/00, 23.01.1993

RU 2122539, C07C333/32, 27.11.1998

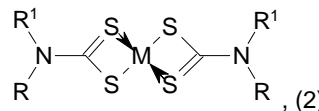
US 3992448, C07C155/10, 16.11.1976

(57) 1. Спосіб переробки багатоконпонентних пестицидних препаратів (ПП) класу тіурамдисульфідів, до складу яких входить тетраметилтіурамдисульфід та його похідні, який включає переробку сульфідом натрію з подальшою обробкою реакційної маси еквівалентною кількістю солі міді (II) або цинку, який **відрізняється** тим, що переробці підлягають багатоконпонентні пестицидні препарати групи А: ТМТД, ЕТМС, ЕТДС, карбатион, набам (парцет); препарати групи В: фентіурам, пентатіурам, вітатіурам, сероцин; препарати групи С: цинеб, хомецин (купрозан), полікарбацін, цирам, полімарцин, поліхом, дітан (купромікс), дітан-45, антракол, які обробляють неорганічним відновником класу сульфідів лужних металів та тіосульфатів: $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Na_2S_z , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ тощо, корегують кислотою рН реакційної маси з подальшим розділенням останньої на окремі

складові водою та/або органічним розчинником та обробкою продуктів відновлення солями перехідних металів - Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , з утворенням метал-хелатів та/або їх сумішей загальних формул (1) та/або (2)



, (1)



, (2)

де $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$; $\text{R}+\text{R}^1=\text{R}+\text{R}^2=-(\text{CH}_2)_2-$, $x=1-10$; $y=1-6$; $z=1,5-8$ $\text{M}=\text{Cu}^{2+}$, Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} .

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що при переробці ПП групи В як органічний розчинник використовують ароматичні вуглеводні, нижчі аліфатичні спирти та/або 1,2-дихлоретан.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що при переробці ПП групи С останні при необхідності обробляють послідовно водою та водним розчином кислоти НХ де $\text{X} = \text{Cl}^-$, OAc^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ при $t=20-100^\circ\text{C}$ протягом 10-60 хвилин, фільтрують та відновлюють, а об'єднані водні фільтрати застосовують для обробки продуктів відновлення пестицидів груп А, В або С.

Винахід відноситься до способів переробки високотоксичних речовин, зокрема, непридатних до використання пестицидних препаратів, до складу яких входять тіурамсульфіди, шляхом відновлення останніх та подальшого отримання менш токсичних дитіокарбамінатів перехідних металів, які можуть знайти повторне використання як поліфункціональні добавки до вуглеводневих матеріалів (мастил, олив тощо),

ультраприскорювачі вулканізації ненасичених каучуків, в кабельній та гумовотехнічній промисловості.

Відомий спосіб утилізації високотоксичних речовин введенням їх у скляну шихту з подальшою обробкою при температурі $1000-1500^\circ\text{C}$ протягом 1-8 год. [А.С. СССР №1768875 МКИ5 F23G 7/00 Спосіб уничтожения токсичных веществ // Б.И. Но, Ю.Л. Зотов, А.А. Озеров, Е.В. Шишкин;

(13) C2

(11) 76472

(19) UA

№4921290/33(22) от 21.01.91, опубл. 15.10.92, БИ №38 1992].

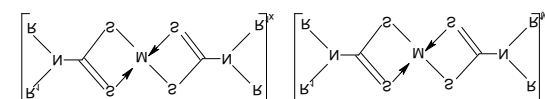
Недоліком відомого способу є те, що при високій температурі подібні сірко- та хлоровмістні пестициди розкладаються з утворенням високотоксичних речовин - сірководню, сірковуглецю, хлористого водню та інших, що потребує їх додаткової абсорбції, що ускладнює технологію їх утилізації. Іншим недоліком способу є висока енергоємність процесу.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, є спосіб переробки високотоксичних речовин, наприклад, пестициду ТМТД шляхом відновлення останнього сульфідно-лужним розчином з концентрацією солей 5-30% при температурі 40-50°C протягом 40-60 хвилин та подальшою обробкою реакційної маси еквівалентною кількістю солі перехідного металу з утворенням малотоксичних диметилдитіокарбамінатів міді(II) та цинку [Пат України №34805А МПК6 В 09 В 3/00 Спосіб переробки високотоксичних речовин // Райський А.П., Панасюк О.Г., Шибітченко Л.Н., Побірченко О.В., Бойко С.Р., Сухой М.П., заявл. 08.07.1999, № 99073882, опубл. 15.03.2001, Бюл. №2, 2001 - прототип].

Недоліком способу є обмеженість вибору тіурамвмісних пестицидів, що переробляються; обмежений перелік солей перехідних металів, які запропоновані для осадження.

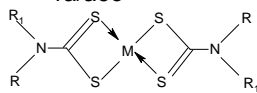
В основу винаходу поставлене завдання вдосконалення комплексного способу переробки пестицидних препаратів, до складу яких входять тіурам-сульфіди, дитіокарбамати та інші діючі речовини, з метою отримання малотоксичних корисних речовин та їх можливого повторного використання.

Поставлене завдання вирішується тим, що в відомому способі переробки пестицидного препарату ТМТД, до складу якого входить тетраметилтіу-рамдисульфід, який включає його реагентну переробку сульфідом натрію з подальшою обробкою реакційної маси еквівалентною кількістю солі міді(II) або цинку з утворенням відповідних диметилдитіокарбаматів металів, згідно винаходу, багатокомпонентні пестицидні препарати груп А, В та С обробляють неорганічним відновником ($\text{Na}_2\text{S}9\text{H}_2\text{O}$, Na_2S_a , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ тощо), корегують кислоту рН реакційної маси з подальшим розділенням останньої на окремі складові водою та/або органічним розчинником та обробкою продуктів відновлення солями перехідних металів – Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} з утворенням метал-хелатів та/або їх сумішей загальних формул (Т) та/або (2):



(1)

та/або



(2)

де $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^2+\text{R}^2=(\text{CH}_2)_2$, $x=1:10$; $y=1:6$; $a=1,5:8$
 $\text{M}=\text{Cu}^{2+}$, Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} .

Причому пестицидні препарати тіурамсульфідів групи А належать до ряду: "ТМД-ЕТМС-карбатіон-набам (парцет)". [Справочник по пестицидам. Под. ред. проф. А.В. Павлова. Изд. 3-е. Киев: Урожай, 1986. - 432с. Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, Т.Н. Пылова. Химические средства защиты растений. Справочник М.: Химия, 1980. - 287с.].

Пестицидні препарати тіурамсульфідів групи В належать до ряду: „фентіурам-пентатіурам-вітатіурам-сероцин" [Справочник по пестицидам. Под. ред. проф. А.В. Павлова. Изд. 3-е. Киев: Урожай, 1986. - 432 с.; Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, Т.Н. Пылова. Химические средства защиты растений. Справочник М.: Химия, 1980. - 287с.], як органічний розчинник використовують ароматичні вуглеводні, нижчі аліфатичні спирти AlkOH та/або 1,2-дихлоретан.

Пестицидні препарати тіурамсульфідів групи С належать до ряду: "цинеб-хомецин (купрозан)-полікарбадин-цирам-полімарцин-поліхом-дітан-купромікс-дітан-45-антракол" [Справочник по пестицидам. Под. ред. проф. А.В. Павлова. Изд. 3-е. Киев: Урожай, 1986. - 432с.; Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, Т.Н. Пылова. Химические средства защиты растений. Справочник М.: Химия, 1980. - 287с.]. Останні за необхідності обробляють послідовно водою та водним розчином кислоти HX при $t=20-100^\circ\text{C}$ протягом 10-60 хвилин, фільтрують та відновлюють, а об'єднані водні фільтрати застосовують для обробки продуктів відновлення пестицидів груп А, В або С, де $\text{X} = \text{Cl}^-$, Oac^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$.

Суттєвою відмінністю винаходу в порівнянні з прототипом є:

- сумісна утилізація двох високотоксичних відходів - пестицидних препаратів - похідних дитіокарбамінової кислоти;
- можливість утилізації відповідно запропонованої технології всіх пестицидних препаратів-похідних дитіокарбамінової кислоти;
- можливість використання деяких пестицидних препаратів (група С) як металовмісної сировини при отриманні кінцевих дитіокарбаматів перехідних металів.

Наводимо конкретні приклади виконання винаходу.

Приклад 1. Переробка непридатного ПП "полікарбадин".

Переробці підлягає 39,0г 80%-го технічного ПП "полікарбадину", який завантажують у реактор, устатований механічною мішалкою, зворотним холодильником, поміщений у баню з теплоносієм. Потім додають 50мл розчину, який містить 10% NaOH та 2,4% Na_2S , нагрівають до 60-70°C та витримують при перемішуванні протягом 1год., фільтрують, охолоджують до кімнатної температури та підкислюють 18мл 15%-го розчином оцтової кислоти, додають розчин 8,0г цинкового купоросу в 40мл теплої води. Осад, що утворюється, відфільтровують, промивають, висушують. Вихід технічного етилен-біс-дитіокарбамату цинку 28г.

Приклад 2. Переробка непридатного ПП

"фентіурам".

Переробці підлягає 20,0г технічного "фентіураму", який завантажують у реактор, устаткований механічною мішалкою, зворотним холодильником, поміщений у баню з теплоносієм. Потім додають 150мл 12%-ного NaOH та 7,7г Na₂S₉H₂O, нагрівають до 45°C та витримують при перемішуванні протягом 1год. Осад ГХЦГ фільтрують, промивають водою, висушують. Вихід 3,6г. Об'єднані фільтрати додають до розчину 2,8г мідного купоросу в 10мл гарячої води, витримують ще 10хв. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають ретельно водою, висушують. Вихід суміші технічних N,N-диметилдитіокарбамату міді(II) та 2,4,5-трихлорфеноляту міді(II) 11,3г.

Наведені вище приклади виконання винаходу свідчать про можливість реагентної переробки непридатних до використання та заборонених до застосування багатокомпонентних ПП, які містять тіурамсульфіди та дитіокарбамати. Запропонована реагентна переробка виключає деструкцію значних кількостей діючих речовин ПП з утворенням токсичних продуктів розкладу. Дитіокарбаміати металів, отримані в результаті переробки, можуть знайти застосування як ультраприскорювачі вулканізації гум, добавки до олів та мастил тощо. Див., зокрема: [В.И. Овчаров, А.П. Ранский, Г.О. Ненашев - О вулканизационной активности ряда производных дитиокарбаминовой кислоты // Каучук и резина - 1996. - №3. - С.15-17].