

Винахід відноситься до способів переробки високотоксичних речовин, наприклад пестицидів, а саме - відпрацьованих лужно-сульфідних розчинів нафтопереробних заводів з допомогою непридатних для цільового використання пестицидів у корисні та менш шкідливі речовини, які можуть використовуватись як поліфункціональні добавки до індустріальних та моторних мастил, ультраприскорювачі вулканізації ненасичених каучуків, в кабельній та гумово-технічній промисловості.

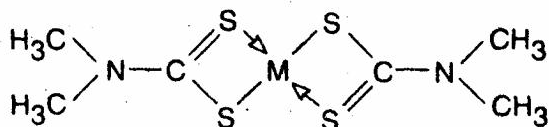
Відомий спосіб утилізації високотоксичних речовин, зокрема, пестицидів, шляхом їх термічного розкладу в масі глини [Авт. св. СССР № 1790459, кл. В09 В 3/00, 23.01.93, Бюл. №3, В.А. Мальхи др.].

Недоліком цього способу є велика енергоємність процесу, а також можливість утворення високотоксичних діоксинів при термообробці хлорароматичних похідних.

Відомий спосіб утилізації токсичних речовин введенням їх у скляну шихту з подальшою обробкою при температурі 1000-1500°C протягом 1-8 годин (Авт. св. СССР № 1768875, кл. F 23 G 7/00, 15.10.92, Бюл. № 38 Б.И.).

Недоліком цього способу є низький ступінь знешкодження високотоксичних речовин, обумовлений тим, що на першій стадії термообробки шихти, яка містить непридатні для використання хлор-, сірку-, фосфор- та азотовмісні пестициди, утворюються леткі високотоксичні органічні продукти розкладу включаючи і діоксини. В результаті цього стає необхідним подальше знешкодження води чи рідини, що містить хлориди, сульфати або фосфати лужних металів. Іншими недоліками даного способу є й висока енергоємність та тривалість процесу.

Найбільш близьким за технічною суттю та досягнутим результатам до винаходу є спосіб переробки високотоксичних речовин, наприклад пестицидів, що включає їх взаємодію з сульфідно-лужною сумішшю (з концентрацією лугу 8-12 мас. %) при температурі 55-65°C протягом 20-30 хвилин і подальшою обробкою реакційної маси еквівалентною кількістю солі металу до утворення метал-хелатів загальної формули

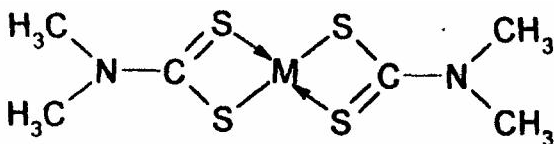


де $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ [Пат. України № 20133, кл. В 09 В 3/00, 25.12.97, Бюл. № 6] (прототип).

Недоліком прототипу є низька ступінь конверсії пестицидів, а також застосування реагентної обробки високотоксичних пестицидів за допомогою сульфідно-лужної суміші заданої концентрації, спеціально приготованої на основі хімічно чистих компонентів, що значно підвищує собівартість кінцевого продукту і лише частково вирішує проблему утилізації.

В основу винаходу поставлена задача вдосконалення способу переробки високотоксичних відходів шляхом комплексної переробки лужно-сульфідних розчинів нафтопереробних заводів та пестицидів (тіураму) з метою їх утилізації та подальшого цільового використання отриманих сполук.

Поставлене завдання досягається тим, що у відомому способі переробки високотоксичних речовин, зокрема пестицидів, який включає термообробку та відновлення технічного тіураму лужним розчином сульфиду натрію з подальшою обробкою реакційної маси еквівалентною кількістю солі міді (II) або цинку та утворення метал-хелатів загальної формули



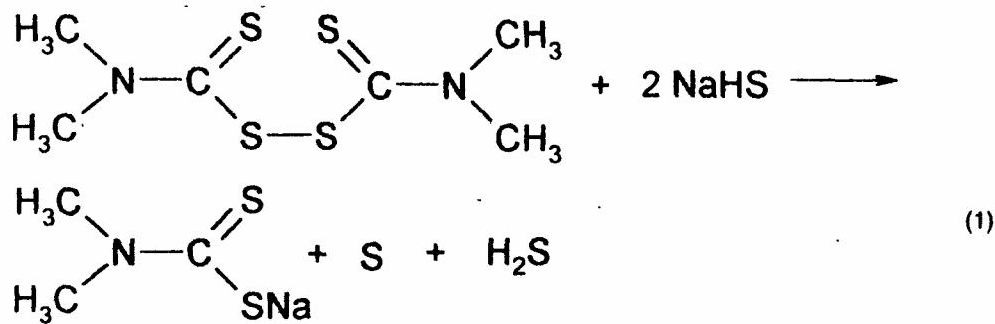
де $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$,

згідно з винаходом, як лужний розчин сульфиду натрію застосовують відпрацьований сульфідно-лужний розчин нафтопереробних заводів з концентрацією солей 5 - 30% і переробку ведуть при температурі 40 - 50°C протягом 40 - 60 хвилин.

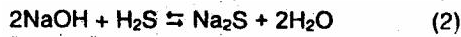
Суттєвою відмінністю винаходу є одночасна утилізація двох високотоксичних відходів виробництва - лужно-сульфідних розчинів та тіураму, при їх взаємодії в умовах відносно низьких температур та низької концентрації лугу. Подальша обробка розчином солі перехідного металу призводить до утворення відповідних диметилдитіокарбаматів, які знайшли застосування у гумово-технічній промисловості (В.И. Овчаров, А.П. Ранский, Г.О. Ненашев. О вулканизационной активности ряда производных дитиокарбамино-вой кислоты / Каучук и резина, 1996. №3, С. 15-17; Овчаров В.И. Ранский А.П., Ненашев Г.О. Изучение вулканизационной активности ряда производных дитиокарбаминовой кислоты. Тез. докл. Второй российской научно-практической конференции резинщиков "Сырье и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее". - Москва, 1995, С. 70).

Згідно з запропонованим винаходом, утилізація діючої речовини технічного тіураму - тетраметилтіурамдисульфиду (ТМТД) з допомогою відпрацьованого сульфідно-лужного розчину проводять за наступною схемою.

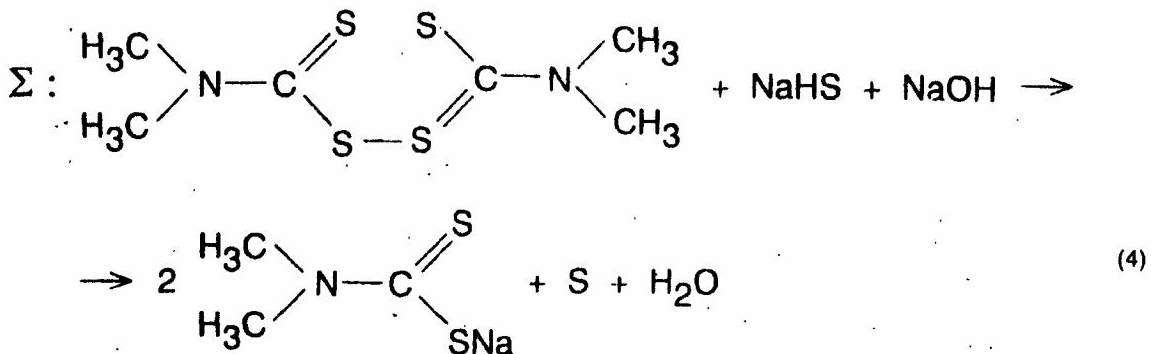
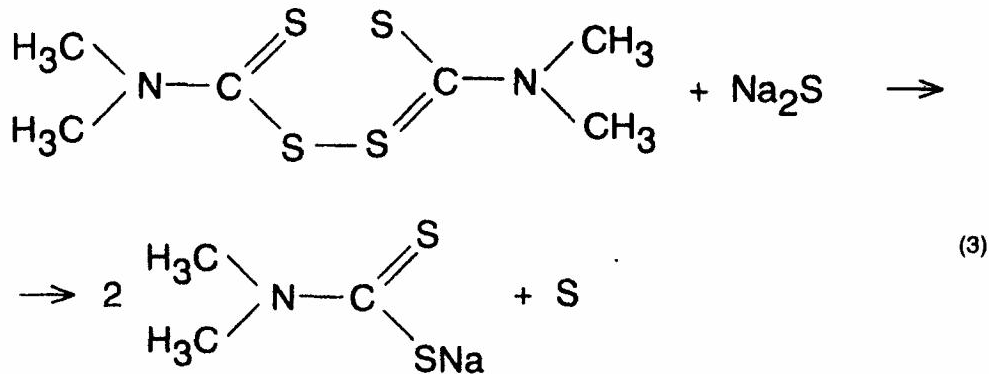
Спочатку ТМТД реагує з гідросульфідом натрію:



Утворений при цьому сірководень реагує з водним розчином лугу, в якому розчинений ТМТД:



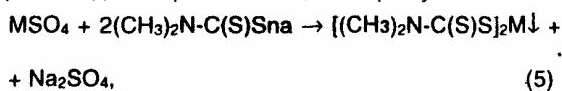
Решта ТМТД реагує з Na_2S з відпрацьованого розчину та утвореним по реакції (2):



Таким чином, частина ТМТД реагує відповідно з сумарним рівнянням (4), частина - згідно з рівнянням (3).

В порівнянні з прототипом застосування відпрацьованого: лужно-сульфідного розчину має перевагу в тому, що наявність більш активного гідросульфиду натрію активізує процес відновлення за рахунок утворення в реакційній масі надлишкової кількості сірководню, що пом'якшує умови перебігу процесу та сприяє підвищенню виходу.

Диметилдитіокарбамати Zn, Cu отримують по схемі:



де $\text{M} = \text{Cu}^{2+}\text{Zn}^{2+}$.

Наводимо приклади конкретного виконання.

Приклад 1 (прототип). Наважку 10,0 г технічного тіураму завантажують у реактор і додають послідовно сульфід натрію у вигляді кристалогідрату $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в кількості 10 г та 6% розчин гідроксиду натрію. Відновлення дисульфиду до натрієвої солі тіураму проводять згідно з рівнянням (3) на водяній бані при температурі 50°C на протязі 15 хвилин. Температурний режим підтримують автоматичним регулятором температури та контактним термометром. Реакційну воду конденсують в холодильнику, а сірководень, що утворився в результаті розкладу тіураму, віддувають інертним газом (азот) в інший реактор, куди знову додають розчин лугу та необхідну кількість водного розчину диметиламіну.

Утворення диметилдитіокарбамату цинку в першому та другому реакторах проводять через 30 хвилин після початку реакції при добавлянні 5 г ZnCl_2 . Реакційну масу в обох реакторах об'єднують, а утворений осад відфільтровують, промивають водою, висушують. Вихід 4,73 г.

Приклад 2. Наважку 10,0 г технічного тіураму (ТМТД) завантажують у реактор, обладнаний мішалкою та крапельною воронкою, і додають 18,5 мл 5%-ного розчину NaOH . Реакційну масу перемішують до максимально можливого розчинення тіураму. В суспензію, що утворилася, з крапельної воронки протягом 30 хвилин при

перемішуванні приливають 12 мл відпрацьованого лужного розчину при температурі 40°C. Незначну кількість сірководню, утвореного при частковому розкладі тіураму, та залишки сірководню - після неповного поглинання лужним розчином - віддувають інертним газом з реактора в поглинач, наповнений 5%-ним розчином NaOH (цей розчин надалі застосовується для розчинення нових порцій тіураму). Реакційну масу витримують при температурі реакції протягом 10 хвилин, після чого відфільтровують нерозчинні домішки. При необхідності доводять кислотність розчину до значень pH = 7 - 8. До цього розчину при перемішуванні додають розчин 17г ZnSO₄·7H₂O в 40 мл H₂O - до утворення осаду диметилдитіокарбамату цинку (реакція (5)). Осад відфільтровують, промивають невеликою кількістю води, висушують. Вихід продукту 4,87 г.

Приклад 3. В 4-горлий реактор, обладнаний крапельною воронкою, газовідвідною трубкою і поміщений у водяну баню, вносять 10 г технічного ТМТД (вміст діючої речовини 80%) і поступово додають 18 мл 5%-ного розчину NaOH. Суміш перемішують протягом 10-20 хвилин при температурі 40-50°C, і починають повільно прикапувати 12 мл відпрацьованого лужного розчину (з швидкістю ~ 0,5 мл за хвилину). Температуру 40°C підтримують за допомогою реле та контактного термометра. Після закінчення прикапування розчину луґу реакційну масу перемішують протягом 30 - 40 хвилин, підтримуючи температуру реакції. Незначну кількість сірководню та сірководню, що утворилися в процесі реакції, віддувають інертним газом в поглинач, заповнений 5%-ним розчином NaOH, добутий розчин надалі застосовується для розчинення нових порцій ТМТД. Одержаний розчин фільтрують, відділяючи нерозчинні домішки та коригують значення pH до слаболужного або нейтрального середовища. Розчин при перемішуванні додають до розчину мідного купоросу (8,6 г в 30 мл води), відфільтровують диметилдитіокарбамат міді (II), що утворився, ретельно промивають його водою і висушують на повітрі. Вихід становить 5,66 г.

В результаті обробки даних, зведених до таблиць 1, 2, визначені оптимальні параметри сульфідно-лужної обробки тіураму. Наприклад, при обробці проби пестициду масою 10,0 г (дослід 2-4, табл. 1, 2) особливо в умовах малих концентрацій NaOH, необхідного для розчинення ТМТД в інтервалі температур 40 - 50°C протягом 40 - 45 хвилин приводить і до 47 - 65% виходу продукту. Проведення такої обробки (дослід 5-6) у більш жорстких умовах (температура 50°C, концентрація розчину NaOH - 10%, сумарна концентрація сульфідів - 27 - 30%, тривалість процесу 50 - 60 хвилин) приводить до виходу продукту 61 - 87%. Подальше підвищення температури при водить до незначного зниження виходу продукту (дослід 7). На основі перерахованих дослідів нами вибрані оптимальні умови проведення процесу.

Запропонована нами технологія сульфідно-лужної обробки непридатних для використання пестицидів виключає глибоку деструкцію діючої речовини ТМТД, проста в технологічному оформленні і може бути впроваджена на типовому хімічному обладнанні діючих очисних споруд. З врахуванням дефіциту хімічної сировини на Україні ця технологія дозволяє регенерувати цінні хімічні сполуки та ефективно застосовувати їх в гумово-технічній промисловості.

Таблиця 1

Умови обробки технічного ТМТД відпрацьованим сульфідно-лужним розчином

№ п/п	Вміст гідросульфідів та сульфідів у відпрацьованому розчині, %		Температура, °C	Загальний час процесу, хв	Концентрація розчину NaOH на розчинення ТМТД, %
	Na ₂ S	NaHS			
1	—	—	50	15	6
2	11,06	8,98	40	40	5
3	11,55	8,76	45	45	10
4	5,34	17,7	50	45	10
5	17,14	0	50	50	10
6	0	27,5	50	60	5
7	0	27,7	70	60	5

Таблиця 2

Експериментальні та розрахункові дані з переробки відпрацьованих лужних розчинів та тіураму**

№ п/п	Маса (г) тіураму, який про-реагував з NaHS (реакція 1)	Маса (г) NaOH, витраченого на нейтралізацію H ₂ S (реакція 2)	Маса (г) тіураму, який прореагував з Na ₂ S:		Маса (г) технічного тіураму, який прореагував	Загальний вихід солі (%):		Маса (г) добутої Cu-солі	Маса (г) добутої Zn-солі
			з утворенням Na ₂ S (по реакції 2)	з відпрацьованим Na ₂ S (реакція 3)		Zn	Cu		
1	—	—	—	—	—	46,5	—	—	4,73*
2	240,25	64,1	240,25	425,29	905,79	47	56	513,2	433,3
3	234,39	62,5	234,39	444,0	912,78	52,5	63	581,8	487,8
4	473,55	126,3	473,55	205,2	1152,3	59	65	757,9	692,0
5	0	0	0	658,9	658,9	61	67	446,7	409,1
6	735,75	196,2	735,75	0	1471,5	81,5	87	1295,3	1220,8
7	740,5	197,5	740,5	0	1481,0	75	83	1243,8	1130,7

* Дані приведені з табл. 1, дослід 3 (див. прототип).

** У всіх дослідях використовували технічний тіурам, який містить 80% діючої речовини ТМТД. Розрахунки проводили, виходячи з 1000 г відпрацьованого лужного розчину сульфідів та гідросульфідів.