

Изобретение относится к способам переработки высокотоксичных веществ, в частности пестицидов, в полезное и более безвредное, а именно, в вещества, которые могут быть использованы в малотоннажной химии в качестве полифункциональных добавок к индустриальным маслам, ультраускорителей вулканизации ненасыщенных каучуков, в кабельной и резино-технической промышленности.

Известен способ обезвреживания высокотоксичных веществ, включая и пестициды, основанный на термическом разложении последних в объеме глины [Авт.св. СССР № 1790459, кл. В 09 В 3/00, 23.01.93, бюл. № 3. В.А.Малыхи др.].

Недостатком этого способа является, с одной стороны, высокая энергоемкость процесса, а с другой то, что действующие вещества из класса хлорароматических производных пришедших в негодность пестицидов при термической обработке образуют высокотоксичные вещества из класса диоксинов.

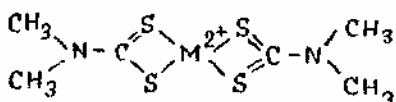
Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому изобретению является способ уничтожения токсичных веществ путем введения их в стекольную шихту с последующей обработкой при температуре 1000-1500°C в течении 1-8 часов [Авт.св. СССР 1768875, кл. F 23 G 7/00, 15.10.92. бюл. № 38, Б.И. (прототип)]. Так, например, пришедший в негодность пестицид вводят в шихту, содержащую двуокись кремния и карбонат или гидроксид натрия при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Двуокись кремния	40-60
Карбонат или гидроксид натрия	15-25
Пестицид	5-25

Недостатком прототипа является низкая степень обезвреживания высокотоксичных веществ, обусловленная тем, что на первой стадии термообработки шихты включающей пришедшие в негодность хлор-, серу-, фосфор- и азотсодержащие пестициды образуются летучие высокотоксичные органические продукты разложения, включая и диоксины. Кроме того необходимо дальнейшее обезвреживание воды или отработанной жидкости, содержащей соли хлоридов сульфатов или фосфатов щелочных металлов. К недостаткам также следует отнести высокую энергоемкость процесса и время их утилизации.

Задача изобретения - безотходная переработка высокотоксичных веществ, в частности пестицидов, в полезные и более безвредные продукты путем реагентов обработки пестицидов.

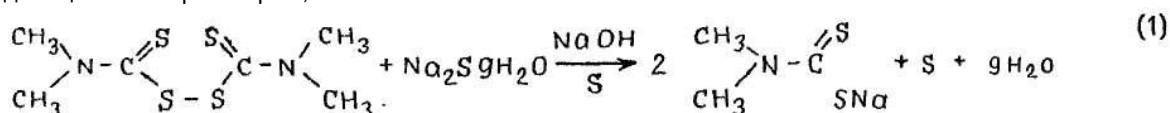
Поставленная задача решается тем, что в известном способе переработки высокотоксичных веществ, включающем термическую обработку их, согласно изобретению, пестициды обрабатывают сульфидно-щелочной смесью с концентрацией щелочи 8-12 мас. % при температуре 55-65°C в течение 20-30 мин с последующей обработкой реакционной массы эквивалентным количеством соли металла с образованием металл-хелатов общей формулы:



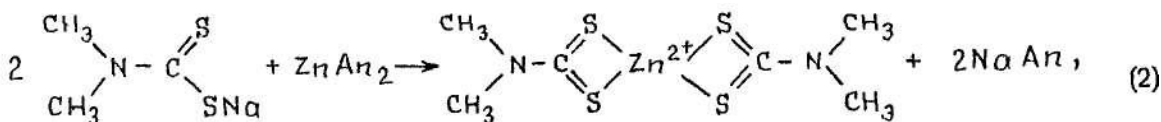
где M^{2+} = Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Fe.

Отличительным существенным признаком заявляемого изобретения является реагентная обработка пришедших в негодность пестицидов с выделением диметилдитиокарбаматов металлов и их последующим полезным использованием в резино-технической промышленности.

Согласно предложенному изобретению для регенерации пестицида (тиурама) последний обрабатывают сульфидно-щелочным раствором, согласно схемы:

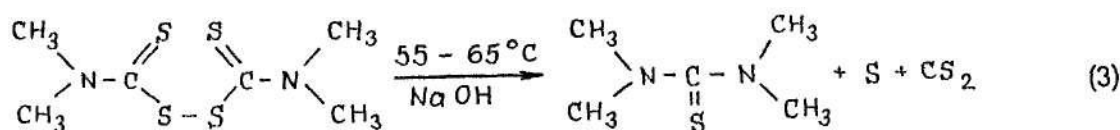


Например, диметилдитиокарбамат цинка получают добавлением соли цинка в этом же реакторе без выделения натриевой соли диметилдитиокарбамата по схеме



где $\text{An} = \text{NO}_3^-, \text{TaI}^-, \text{SO}_4^{2-}$

При этом проходит нежелательная побочная реакция, связанная с разложением тиурама при нагреве в щелочном растворе:



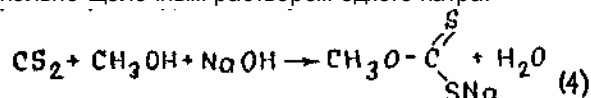
С целью достижения максимального выхода N,N-диметилдитиокарбамата натрия определяют технологические параметры, позволяющие получить, например, цинковую соль дитиокарбоновой кислоты с

максимальным выходом.

Количество разложившегося тиурама определяют по количеству выделяемого CS₂ (метод Гофмана) [Бырько В.М. Дитиокарбаматы. - М. Наука, 1984, - 342 с].

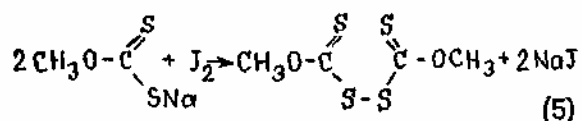
В заявляемом способе количество CS₂ определяют модифицированным методом Гофмана. Модификация метода заключается в том, что на первой стадии реакцию систему предварительно продувают инертным газом (азот, аргон) в течении 30 минут. Это позволяет убрать из первой поглотительной склянки ацетат кадмия и бариевую соль ЭДТА, используемые по классическому методу Гофмана определения сероуглерода.

Образующийся в результате разложения тиурама сероуглерод поглощают в первых двух склянках метанольно-щелочным раствором едкого натра:



Третья и четвертая поглотительные склянки служат для поглощения следов сероуглерода.

В дальнейшем метанольно-щелочные растворы ксантогената натрия первой и второй поглотительных склянок объединяют и оттитровывают спиртовым раствором иода. При этом происходит образование диксантогената натрия, по следующей схеме



По количеству иода, пошедшего на титрование, определяют количество разложившегося тиурама по формуле:

$$m = \frac{2 \cdot N \cdot V \cdot \text{Э} \cdot M_B}{1000 \cdot M_{BJ_2}} \text{ ТМТД},$$

где N - нормальность раствора иода, равная 0,2 N;

Э - Эквивалент иода, равный 127 у.е.;

V - объем раствора иода, пошедший на титрование, мл;

M_{ТМТД} = 240 у.е.;

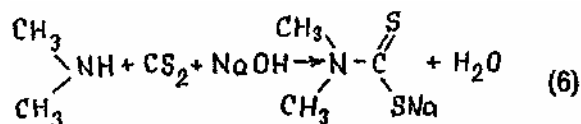
M_{BJ₂} = 254 у.е.

Приводим примеры конкретного исполнения.

Пример 1 (прототип). Шихту, состоящую из 10,0 г тиурама, 60,0 г двуокиси кремния, 20,0 г щелочи и 10,0 г карбоната кальция в специальном лотке из огнеупорного кирпича помещают в рабочую зону муфельной печи с температурой 1000°C, где выдерживают в течение 5 часов. Газообразные продукты разложения компонентов шихты проходят санитарную факельную печь дожигания с рабочей температурой 900°C с конечным образованием оксидов разложения шихты: оксидов серы, азота и углерода. Образовавшиеся кислоты оксиды проходят два скруббера, где поглощаются щелочным раствором до образования соответствующих натриевых солей, остальные газообразные продукты разложения пестицидов выбрасываются в атмосферу. Затем горячие рабочие растворы щелочных компонентов подают в зону шихты, где после испарения воды сульфаты и фосфаты натрия разлагались с образованием оксида натрия и кислотных оксидов серы и фосфора. Последние отдувают инертным газом из рабочей зоны и фиксируют индикаторным методом.

Пример 2. Навеску 10,0 г технического пестицида (тиурама) помещают в первый реактор, а затем добавляют туда же из мерников последовательно сульфид натрия в виде кристаллогидрата Na₂S₉H₂O в количестве 10,0 г и 10%-ный раствор щелочи NaOH. Восстановление дисульфида до натриевой соли тиурама ведут согласно уравнению (1) на водяной бане при температуре 65°C.

Температурный режим поддерживают автоматическим регулятором температуры и контактным термометром. Реакционная вода конденсировалась холодильником, а образовавшийся в результате разложения тиурама сероуглерод отдувают инертным газом (азот) во второй реактор, куда из мерников подают раствор щелочи и необходимое количество водного раствора диметиламина. При этом образование натриевой соли тиурама проходит согласно следующего уравнения:



Образование, например, цинковой соли тиурама в первом и втором реакторах проводят через 30 минут после начала реакции, добавлением кристаллогидрата ZnCl₂ в количестве 4 г.

Реакционную массу в реакторах 1 и 2 объединяют, а выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат в сушильном шкафу.

Аналогичным образом получают другие металл-хелаты на основе N,N -диметилдитиокарбамата натрия добавлением эквивалентного количества соответствующей соли металла.

В табл.1 приведены технологические параметры сульфидно-щелочной обработки непригодных к дальнейшему использованию пестицидов "Тиурам" и "Фентиурам". При этом изменялись следующие параметры (опыты 1-10): температура процесса, время проведения обработки концентрация используемого

раствора едкого натра.

Результаты, полученные при титровании спиртовым раствором иода, приведены в табл.2.

В результате обработки данных, приведенных на примере цинковой соли тиурама, были определены оптимальные параметры реагентной обработки непригодных к дальнейшему использованию пестицидов. Так, обработка пробы пестицида весом 10,0 г (опыты 1-3) в условиях малых концентраций (2-6 мас.% NaOH) и в интервале температур 30~50°C за 5-15 минут приводит в лучшем случае лишь к суммарному образованию цинковой соли тиурама в количестве 46,5% от максимально возможного. Проведение этой же обработки (опыты 7-10) в более жестких условиях: температура 70-85°C, концентрация едкого натра 14-20 мас.% за время 35-50 минут приводит к образованию цинковой соли тиурама в количестве 73,4-66,3 мас.%.

Из приведенного примера (прототип) видно, что предложенная высокотемпературная технология утилизации непригодных пестицидов в составе шихты связана с образованием большого количества кислотных оксидов, других газообразных продуктов термического разложения органических веществ, среди которых могут находиться и высокотоксичные. Предложенная технология улавливания кислых оксидов а скрубберах может быть приемлемой лишь в случае низкотемпературного выпаривания воды и отдельного выделения натриевых солей: хлоридов, сульфатов и фосфатов. В том случае, когда горячая техническая вода растворов снова подается в рабочую зону муфельной печи, вышеперечисленные соли подвергаются повторной термической диссоциации с образованием кислых оксидов, что не позволяет решить поставленную задачу.

Предложенная нами технология сульфидно-щелочной обработки непригодных пестицидов не связана с деструкцией действующего вещества пестицидов и с образованием кислых оксидов и других газообразных продуктов щелочного гидролиза. Она проста в технологическом и аппаратном оформлении и может быть внедрена на типовом химическом оборудовании действующих очистных сооружений. С другой стороны, в случае существующего дефицита химического сырья на Украине эта технология позволяет рекуперировать ценные химические соединения с целью их эффективного использования в резино-технической промышленности.

Таблица 1

Условия выделения действующего вещества из пестицида "Тиурам", "Фентиурам"

№ опыта	Температура, °С	Время, мин	Концентрация NaOH, мас. %
1	30	5	2
2	40	10	4
3	50	15	6
4	55	20	8
5	60	25	10
6	65	30	12
7	70	35	14
8	75	40	16
9	80	45	18
10	85	50	20

Таблица 2

Результаты титрования растворов ксантогената натрия 0,2 н. спиртовым раствором иода и количество образовавшихся диметилдителиокарбаматов металлов (на примере Zn-соли)

№ опыта	К-во прореаг. ТМТД в I р-ре		Объем иода, пошедшего на титрование, мл	К-во разложившегося ТМТД во II р-ре		Общее к-во прореаг. ТМТД	
	г	%		г	%	г	%
1	0,86	10,8	10,4	0,5	6,3	1,36	17,1
2	1,09	13,7	12,7	0,61	7,6	1,7	21,3
3	3,1	38,7	12,9	0,62	7,8	3,72	46,5
4	5,3	66,2	12,9	0,62	7,8	5,92	74
5	5,16	64,4	20,0	0,96	12,0	6,12	76,4
6	5,47	68,4	15,0	0,72	9,0	6,19	77,4
7	4,59	57,4	26,7	1,28	16,0	5,87	73,4
8	3,9	48,7	37,1	1,78	22,3	5,58	71
9	3,83	47,9	39	1,87	23,4	5,7	71,3
10	3,14	39,3	45	2,16	27	5,3	66,3

Продолжение табл. 2

№ опыта	К-во образ. Zn-соли ТМТД в I р-ре	К-во образ. Zn-соли ТМТД во II реакторе	Общее к-во образ. Zn-соли ТМТД	
	г	г	г	%
1	1,10	0,64	1,74	17,1
2	1,39	0,78	2,17	21,3
3	3,94	0,79	4,73	46,5
4	6,74	0,79	7,53	74
5	6,56	1,22	7,78	76,4
6	6,96	0,92	7,88	77,4
7	5,84	1,63	7,47	73,4
8	4,96	2,27	7,23	71,0
9	4,88	2,38	7,26	71,43
10	4,00	2,75	6,75	66,3