

Изобретение относится к способам переработки непригодных к дальнейшему использованию пестицидов, в частности, натриевым и аммониевым солям трихлоруксусной кислоты с целью снижения экологической нагрузки за счет возможного их повторного использования в качестве добавок к индустриальным маслам.

Известен способ обезвреживания высокотоксичных веществ, включая и пестициды, основанный на термическом разложении последних в объеме глины (Авт. св. СССР №1790459, кл. В09В3/00 от 23.01.93, Бюл. №3).

Недостатком этого способа является высокая его энергоемкость, а так же образование при термическом разложении, например, хлорароматических производных высокотоксичных веществ 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 течение 1 - 8 часов (Авт. св. СССР №1768875, кл. F23G7/00 от 15.10.92, Бюл. №38) - 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 - 80
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-, серо-, фосфор- и азотсодержащие пестициды, образуются летучие высокотоксичные органические продукты разложения, включающие и диоксины. Кроме того, необходимо дальнейшее обезвреживание воды или обработанной жидкости, содержащей хлориды, сульфаты или фосфаты щелочных металлов. К недостаткам также следует отнести высокую энергоемкость процесса и время их утилизации.

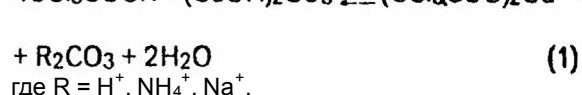
Задача изобретения - экологически чистое обезвреживание непригодных к дальнейшему использованию пестицидов, путем их технологической (реагентной) переработки, включающей образование металлхелатов или солей органических кислот с последующим их использованием в качестве добавок к индустриальным маслам.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе переработки высокотоксичных веществ, заключающем термическую обработку их, согласно изобретению, 40% водные растворы натриевой и аммониевой солей трихлоруксусной кислоты обрабатывают гидроксокарбонатом меди при температуре 25 - 50°C в течение 35 - 60 минут с последующим выделением медной (II) соли трихлоруксусной кислоты и использованием в качестве присадки к индустриальным маслам.

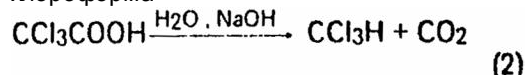
Ранее в качестве присадок широко исследовались соли длинноцепочных карбоновых кислот (Кужаров А.С., Чуаев В.В., Меринов Б.В., Сучков В.В., Кудрявцев В.И. Исследование структуры граничного слоя и влияние

комплексообразующих присадок на триботехнические свойства пары трения медный сплав - сталь // Трение и износ. - Т.8. - №5, сентябрь-октябрь 1987), сами карбоновые кислоты (Masuko M., Qhmori T., Okabe H. Anti-wear properties of hydroxycarboxylic acid with straight alkyl chains // Tribology International. - 1988. - 21. - №4. - P.199 - 203) и сложные эфиры на их основе (Барчаган Г.П., Чигаренко Г.Г., Пономаренко А.Г. Влияние строения сложных эфиров на процесс избирательного переноса // Химия и технология топлив и масел. - 1979. - №7. - С.36 - 39; Барчаган Г.П., Чигаренко Г.Г., Пономаренко А.Г. Исследование избирательного переноса в среде сложных эфиров монокарбоновых кислот // Химия и технология топлив и масел. - 1978. - №10. - С.59 - 61). Как правило, исследовались алифатические карбоновые кислоты с алкильными радикалами C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub>, что обеспечивало их хорошую растворимость в индустриальных маслах (липофильность). Исходя из концепции избирательного процесса, как саморегулирующегося процесса в паре трения бронза - сталь (Ранский А.П. Концепция избирательного переноса, как саморегулирующегося процесса / Деп. в УкрИНТЭИ, г.Киев, 1992. - Б.ук. №1821 - УК-92. - С.27), нами исследованы карбоновые кислоты с короткой цепью C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. Предполагалось, что комплексы меди, например, на основе замещенных уксусной кислоты, согласно последних данных (Полищук А.П., Тимофеева Т.В. Жидкокристаллические металлодержащие фазы // Успехи химии. - Т.62 (4). - 1993. - С.319 - 350), будут образовывать упорядоченные граничные структуры вдоль поверхности трения, снижать тем самым коэффициент трения, уменьшать износ и увеличивать нагрузочные характеристики.

Согласно предложенному изобретению регенерацию пестицидов на основе трихлоруксусной кислоты проводят обработкой последних гидроксокарбонатом меди (II) по схеме

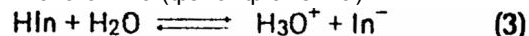


Реакция по схеме (1) идет быстро уже при незначительном нагревании, однако при этом требуется известная осторожность, так как при нагревании реакционной массы возможно разложение (декарбоксилирование) трихлоруксусной к-ты или ее солей до хлороформа



Для достижения максимального выхода трихлорацетата меди (II) были определены технологические параметры проведения реакции, представленной на схеме (1).

Технический продукт, в виде выпускаемой в промышленности препаративной формы, в случае непригодной к дальнейшему использованию трихлоруксусной кислоты (ТУ 6 - 09 - 1926 - 72) анализировали на содержание основного вещества титрованием раствора его навески 0,1N раствором едкого натра в присутствии индикатора кислого типа (фенолфталеина)



до появления красной окраски (pH = 8,0 - 9,6). При

этом кривая титрования соответствовала классической кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.

Количество определяемого вещества определяли по формуле

$$C_{\text{ТХН}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{ТХУ}}}$$

где  $C_{\text{ТХН}}$  и  $C_{\text{NaOH}}$  - нормальные концентрации, соответственно, кислоты и щелочи;

$V_{\text{NaOH}}$  - объем щелочи известной концентрации, пошедшей на титрование аликвоты трихлоруксусной кислоты определяемой концентрации.

При параллельном титровании навесок трихлоруксусной кислоты раствором щелочи не менее трех раз были получены удовлетворительные по сходимости результаты.

Содержание основного вещества в солях трихлоруксусной кислоты, например, в трихлорацетате натрия (ТУ 6 - 01 - 756 - 76) определяли косвенным путем по органически связанному хлору. Для этого навеску технического продукта непригодного к дальнейшему использованию омыляли раствором едкого натра (или калия) при кипячении, а затем хлориды определяли обратным титрованием раствора по Фольгарду. При этом удовлетворительные результаты титрования по сходимости сильно зависели от полноты омыления исходной соли.

Приводим примеры конкретного исполнения.

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

Пример 2. Навеску 10,0г аммониевой соли трихлоруксусной кислоты (технического пестицида) помещают в реактор и растворяют в 15мл воды, а затем добавляют туда же при постоянном перемешивании и подогреве до 50°C 11,2г гидрокарбоната меди (малахита). Реакционную массу выдерживают при этой температуре в течение 1 часа до окончания выделения углекислого газа. Образовавшийся кристаллический осадок отфильтровывают и сушат.

Аналогичным образом получают трихлорацетат меди (II) и из других непригодных к дальнейшему использованию пестицидов на основе трихлоруксусной кислоты.

В табл.1 приведены технологические

параметры образования трихлорацетата меди (II) из непригодного к дальнейшему использованию пестицида в виде аммониевой соли трихлоруксусной кислоты. При этом изменялись следующие параметры: температура реакции, время и концентрация пестицида.

Результаты, полученные при обработке аммониевой соли трихлоруксусной кислоты гидрокарбонатом меди (II), приведены в табл.2. В результате анализа полученных данных (см. табл.2) были определены оптимальные параметры реагентной переработки пестицидов на основе трихлоруксусной кислоты.

Так, обработка пробы пестицида весом 10,0г при исходных концентрациях меньше 26мас.% и температуре ниже 20°C в течение 25 минут и меньше приводит к образованию медной (II) соли трихлоруксусной кислоты в количестве 93% от теоретического (опыт 1, 2). Проведение этой же обработки (опыты 9, 10) в более жестких условиях: температура 55 - 60°C, концентрация исходного пестицида 42 - 44мас.% за время 65 - 70 минут приводит к образованию медной (II) соли трихлоруксусной кислоты в количестве 98,0 - 98,5мас.%.

Из приведенного ранее примера 1 (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 утилизации кислых оксидов в скрубберах может быть приемлемой лишь в случае низкотемпературного выпаривания воды и отдельного выделения натриевых солей: нитратов, хлоратов и хлоритов, в том случае, когда горячая техническая вода растворов снова подается в рабочую зону муфельной печи, вышеперечисленные соли подвергаются повторной термической диссоциации и образованием кислых оксидов, что не позволяет решить поставленную задачу.

Предложенная нами технология реагентной обработки пестицидов на основе трихлоруксусной кислоты 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. Кроме того она позволяет эффективно использовать выделенные вещества как присадки к индустриальным маслам общего назначения.

Т а б л и ц а 1

Условия образования трихлорацетата меди (II) из аммониевой соли трихлоруксусной кислоты

№ опыта	Температура, °С	Время, мин	Концентрация пестицида, мас. %
1	15	25	26
2	20	30	28
3	25	35	30
4	30	40	32
5	35	45	34
6	40	50	36
7	45	55	38
8	50	60	40
9	55	65	42
10	60	70	44

Т а б л и ц а 2

Результаты реагентной обработки аммониевой соли трихлоруксусной кислоты и количество выделенной медной (II) соли трихлоруксусной кислоты

№ опыта	Количество прореагировавшей аммониевой соли трихлоруксусной кислоты		Количество выделенной медной (II) соли трихлоруксусной кислоты		
	г	мас. %	теоретич. г	практически	
				г	мас. %
1	5,67	63,0	6,10	5,67	93,0
2	6,57	73,0	7,10	6,64	93,5
3	6,84	76,0	7,39	6,95	94,0
4	6,93	77,0	7,48	7,11	95,0
5	6,98	77,5	7,54	7,24	96,0
6	7,02	78,0	7,58	7,45	98,0
7	7,11	79,0	7,68	7,49	97,5
8	7,20	80,0	7,78	7,62	98,0
9	7,29	81,0	7,87	7,71	98,0
10	7,47	83,0	8,07	7,95	98,5

П р и м е ч а н и е. Количество прореагировавшей аммониевой соли трихлоруксусной кислоты и количество образовавшейся медной (II) соли трихлоруксусной кислоты приведены исходя из навески исходного пестицида равной 10,0 г (пример 2).