

Novi postupak prerade industrijskog otpada koji sadrži flotoreagense na bazi ksantata

Milutin M. Milosavljević¹, Dušan Ž. Mijin², Sandra S. Konstantinović³, Nataša M. Elezović¹, Ljiljana M. Takić³, Ljubinka M. Dražević¹

¹Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Kosovskoj Mitrovici, Kosovska Mitrovica, Srbija

²Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

³Tehnološki fakultet Leskovac, Univerzitet u Nišu, Leskovac, Srbija

Izvod

U ovom radu je opisan novi laboratorijski postupak prerade industrijskog otpada na bazi ksantata i dat poluindustrijski postupak prerade sa definisanim tehnološkim parametrima. U prvoj fazi prerade se izdvajaju komponente koje ulaze u sastav otpadnog ksantata. Druga faza prerade predstavlja tretman izdvojenih komponenta u prvoj fazi, pri čemu se izdvojeni ksantati i diksantogenati upotrebljavaju za sintezu alkiltionkarbamata, koji nalaze primenu u flotaciji kao selektivni flotoreagensi. Laboratorijskim postupkom prerade dobijeni su tionkarbamati u prinosu od 69,7–87,7%, dok se poluindustrijskim postupkom, za odabrane šarže odgovarajućeg sastava, tionkarbamati dobijaju u prinosu od 74,2–80,5%.

Ključne reči: otpadni ksantat, diksantogenat, tionkarbamati, natrijum-ksantogenacetat.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Flotacioni reagensi na bazi ksantata mogu se laganijom u dužem vremenskom periodu transformisati u industrijski otpad. Osim toga, ako se reakcija sinteze ili proces sušenja ne vode po definisanim parametrima u industrijskim pogonima u kojima se proizvode flotoreagensi, mogu nastati otpadne šarže koje se lageruju kao otpad. Ovaj otpad predstavlja opasnost po čovekovu sredinu pa se mora zbrinuti na propisani način, ali se i može iskoristiti za dobijanje korisnih industrijskih proizvoda. Naime, tretmanom se industrijski otpadni ksantati mogu prevesti u komercijalni proizvod iz grupe tionkarbamata koji imaju izraženu selektivnost u primeni. Alkiltionkarbamati, koji se dobijaju tretmanom otpadnog ksantata, nastaju u drugoj fazi prerade tretmanom sa odgovarajućim aminom i natrijum-hipohloritom, ukoliko je polazni reaktant izolovani diksantogenat. Ukoliko je u prvoj fazi prerade izdvojen ksantati, deluje se sa natrijum-monohloracetatom (NaMXAc) i alkilaminom, pri čemu se, takođe, dobijaju alkiltionkarbamati.

Tionkarbamati su jedinjenja koja u osnovi predstavljaju derivate tiokarbaminske kiseline [1] i tio- i tion-estre. Njihove strukturne karakteristike, kao što je direktna veza tioacil-grupe i azota, doprinose njihovoj izraženoj biološkoj aktivnosti [2]. Ova jedinjenja poseduju veoma širok spektar delovanja, pa se industrijski proizvode i koriste kao fungicidi [3–5], baktericidi [4,6], herbicidi [7,8], germicidi [9], pesticidi [10–12], insek-

ticidi [13,14] itd. Osim toga, alkiltionkarbamati nalaze primenu kao ubrzivači polimerizacije i selektivni flotoreagensi [15]. Tiokarbamati se mogu dobiti reakcijom *O,S*-diestra ditiokarboksilne kiseline u vodenom ili alkoholnom rastvoru sa primarnim ili sekundarnim aminima, kao i reakcijom hlorida *O*-estra monotiokarbonske kiseline sa aminima [16]. Tiokarbamati se, takođe, dobijaju reakcijom, u jednom stupnju, alkalnih ksantata, amina i oksidacionog sredstva [17]. Sintaza tiokarbamata iz tiola i izocijanata se može izvoditi u prisustvu katalizatora sa i bez prisustva rastvarača [18]. Osim poznatih postupaka sinteze [19–23], tiokarbamati se mogu dobiti i reakcijom natrijum- ili kalijum-ksantata u vodenom rastvoru sa primarnim ili sekundarnim aminima i u prisustvu elementarnog sumpora [24]. Tiokarbamati se mogu dobiti i reakcijom ksantata i amina u prisustvu nikel(II)-sulfata heptahidrata kao katalizatora [25], a reakcijom oksidacije aaminskih soli ksantogene kiseline pomoću vodonik-peroksida ili natrijum-hipohlorita ostvaruje se visok prinos izopropiltionkarbamata [26]. Oksidacijom aaminskih soli ditiokarbaminskih kiseline pomoću amonijum-peroksodisulfata kao oksidacionog sredstva dobijaju se tiuramdisulfidi [27], pa su analogno dobijeni tionkarbamati oksidacijom aaminskih soli ksantogene kiseline upotrebom kalijum-peroksodisulfata kao oksidacionog sredstva [28].

Sintaza *N*-alkil-, *N,N*-dialkil- i *N*-cikloalkil-*O*-izobutiltionkarbamata se odigrava reakcijom natrijumove soli izobutiltionkarbamata sa odgovarajućim aminom. Takođe, opisani su katalizovani postupci sinteze: reakcijom izobutyl-alkohola, amina i bis(benzotriazolil)metantiona u prisustvu katalizatora 1,5-diazabiciklo[5.4.0]undek-5-ena, reakcijom KIBX i amina u prisustvu katalizatora Pd na aktivnom uglju [29] i

NAUČNI RAD

UDK 66:547.815:628.3/5

Hem. Ind. 68 (3) 331–339 (2014)

doi: 10.2298/HEMIND130618059M

Prepiska: M. Milosavljević, Fakultet Tehničkih nauka, Univerzitet u Kosovskoj Mitrovici, Knjaza Miloša 7, 38220 Kosovska Mitrovica, Srbija.

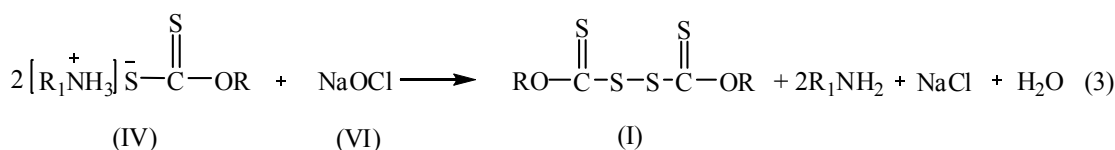
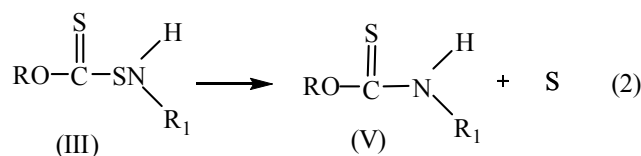
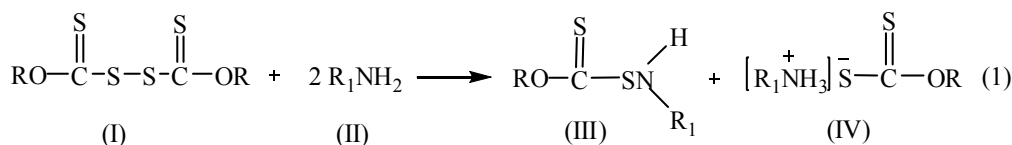
E-pošta: milutin.milosavljevic@pr.ac.rs

Rad primljen: 18. jun, 2013

Rad prihvaćen: 17. jul, 2013

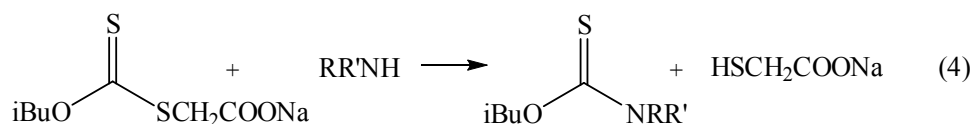
reakcijom natrijumove soli izobutilksantogen sirćetne kiseline i odgovarajućih amina u prisustvu nano katalizatora [30].

Cilj istraživanja u ovom radu je optimizacija uslova laboratorijskog tretmana otpadnog industrijskog ksantata i definisanje tehnoloških parametara odgovarajućeg poluindustrijskog postupka. U tom smislu je najpre utvrđen hemijski sastav otpadnog ksantata, zatim su razdvojene njegove komponente i na kraju je izvršena reakcija diksantogenata sa primarnim i sekundarnim aminima uz upotrebu natrijum-hipohlorita kao oksidacionog sredstva [26], pri čemu se dobijaju tionkarbamati kao komercijalni proizvodi:



U ovim reakcijama, diksantogenat (I) reaguje sa alkilaminom (II), pri čemu nastaju međuprodukt sulfenamid (III) i aminska so alkilksantogene kiseline (IV) (reakcija (1)). U sledećem stupnju (reakcija (2)), sulfenamid se razlaže na sumpor i alkiltionkarbamata (V). Dalje, oksidacijom aminske soli ksantogene kiseline (IV) pomoću natrijum-hipohlorita (VI) nastaje diksantogenat (I) (reakcija (3)), a zatim se reakcija nastavlja sukcesivno.

Ksantat, koji se izdvaja iz industrijskog otpada, prelađuje se do odgovarajućeg alkiltionkarbamata reakcijom sa natrijum-monohloracetatom, a zatim dodavanjem amina u nastali natrijum-alkilksantogenacetat [29], reakcija (4):



Nakon izdvajanja proizvoda tionkarbamata, iz dobijenog natrijum-tioglikolata se, dodavanjem hlorovodonične kiseline i ekstrakcijom sa diizopropil-etrom, dobija tioglikolna kiselina.

EKSPERIMENTALNI DEO

Laboratorijski postupak tretmana otpadnog ksantata

Laboratorijski postupak razdvajanja komponenta u otpadnom ksantatu. U čašu zapremine 1 dm³ ubaci se 100 g otpadnog ksantata, doda 400 cm³ vode i uključi magnetna mešalica, tako da se mešanje vrši u toku 30 min. Nakon toga smeša se filtrira na Bihnerovom levku, filtraciona pogača ispira sa 200 cm³ vode, a potom suši u vakuum sušnici na 30 °C (10 mm Hg). Pri tome se dobija 80 g etildiksantogenata, čija je struktura potvrđena FTIR i ¹H-NMR podacima [26]. Filtrat se prebaci u

levak za odvajanje, i gornji deo, koji predstavlja organsku fazu – izobutil-alkohol, se odvaja od vodenog dela (izdvojeno je 1,7 cm³ izobutil-alkohola). Vodena faza se analizira volumetrijski u cilju određivanja količine prisutnog ksantata, alkalija, tritiokarbonata i sulfida. Na osnovu standardne volumetrijske metode analize [31,32] utvrđeno je da se u vodenom delu nalazi 0,52 g natrijum-hidroksida, 5,5 g kalijum-izobutilksantata i 1,1 g kalijum-tritiokarbonata. Svi ispitivani uzorci otpadnog ksantata su tretirani po ovom postupku.

Laboratorijski postupak tretmana izdvojenih komponenta u otpadnom ksantatu

Tretman diksantogenata iz filtracione pogače. U tro-

grli balon od 250 cm³, opremljen povratnim kondezatorom, levkom za kapanje, termometrom i magnetnom mešalicom, doda se 100 cm³ vode i 20,65 g (0,075 mol) 98% etildiksantogenata i uključi mešalica. U reakcionu smešu se lagano dodaje 12,25 cm³ (0,15 mol) of 68% etilamina tokom jednog časa, tako da temperatura

polagano raste od 19 do 30 °C. Nakon toga, dodaje se kap po kap 20,50 g (0,075 mol) natrijum-hipohlorita (130 g aktivnog $\text{Cl}_2/1000 \text{ cm}^3$ rastvora). Temperatura reakcije smeše raste do 45 °C u toku dodavanja od 1,0 h, kada je reakcija završena. Tokom reakcije izdvajaju se koloidne čestice sumpora, čija količina odgovara stehiometriji reakcije. Reakciona smeša se profiltrira na Bihnerovom levku, pri čemu se izdvaja sumpor kao filtrataciona pogača, a filtrat je *N*-etil-*O*-etilitionkarbamata, koji je dispergovan u vodenoj fazi. Filtrat se prebaci u levak za odvajanje, odvoji gornja organska faza koja predstavlja proizvod reakcije. Proizvod se prečišćava vakuum destilacijom i hvata frakcija na 105–106 °C (660 Pa), pri čemu se dobija 18,80 g bezbojnog *N*-etil-*O*-etilitionkarbamata (81,8%). Čistoća dobijenog proizvoda određena gasnohromatografskom metodom (GC) iznosi 97,1%.

Na analogan način sintetisana su i drugi tionkarbamati.

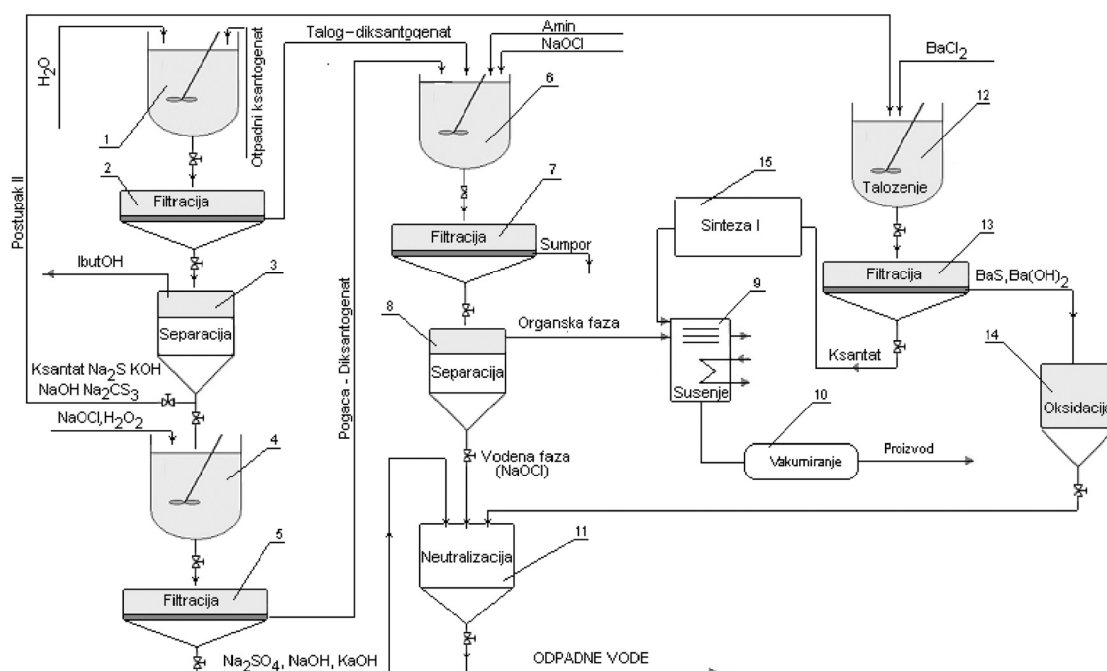
Tretman filtrata. Filtrat dobijen treiranjem otpadnog ksantata se prebaci u reakcioni balon od 2 dm³ snabdeven mešalicom, levkom za kapanje, termometrom i povratnim hladnjakom. Zatim se doda 300 cm³ vode i pomoću levka za kapanje dodaje 10 % rastvor BaCl_2 dok ne prestane izdvajanje čestica suspenzije. Nakon toga nastala suspenzija se filtrira na Bihnerovom levku, talog odvađa i tretira sa 30 cm³ 30% H_2O_2 do potpunog rastvaranja, a zatim neutrališe i ispušta u vodu. Izdvojeni filtrat (rastvor ksantata) se koristi kao polazni reaktant za reakcije sinteze *N*-alkil- i *N,N*-dialkil-*O*-izobutitionkarbamata.

Sinteza *N*-alkil- i *N,N*-dialkil-*O*-izobutitionkarbamata iz ksantata i alkilamina. Izdvojeni filtrat, koji predstavlja rastvor izobutil-ksantata (iButX) (0,6 mol), se prebaci u reakcioni balon od 2 dm³ koji je snabdeven mešalicom, levkom za kapanje, termometrom i povratnim hladnjakom. Uključi se mešalica i pomoću levka za kapanje dodaje pripremljen rastvor natrijum-monohloracetata (NaMXAc) [28] 0,5 mola, uz održavanje temperature reakcije smeše od 35 do 40 °C u toku 2 časa, pri čemu nastaje natrijumova so izobutilksantogensirćetne kiseline (NaiButXAc). Zatim se, takođe, pomoću levka za kapanje, dodaje smeša 46 g (0,6 mol) 60,0% etilamina i 80 g (0,6 mol) 30% rastvora natrijum-hidroksida uz održavanje temperature reakcije smeše od 40 do 45 °C u toku 2 časa. Nakon završetka reakcije, reakciona smeša se razdvaja u levku za odvajanje, organska faza se ispira razblaženom hlorovodoničnom kiselinom (1:1) i vodom do pH 6, a iz vodenog dela se izdvaja tioglikolna kiselina. Organska faza se suši anhidrovanim natrijum-sulfatom, filtrira i destiliše frakcionom vakuum destilacijom, pri čemu se dobija 77,0 g (78,0 %) *N*-etil-*O*-izobutitionkarbamata. Čistoća dobijenog proizvoda određena gasnohromatografskom metodom (GC) iznosi 98,0%.

Na analogan način sintetisana su i drugi tionkarbamati.

Poluindustrijski postupak tretmana izdvojenih komponentata u otpadnom ksantatu

Šema tehnološkog postupka tretmana industrijskog otpada koji potiče od otpadnog ksantata je prikazana na šemi 1.

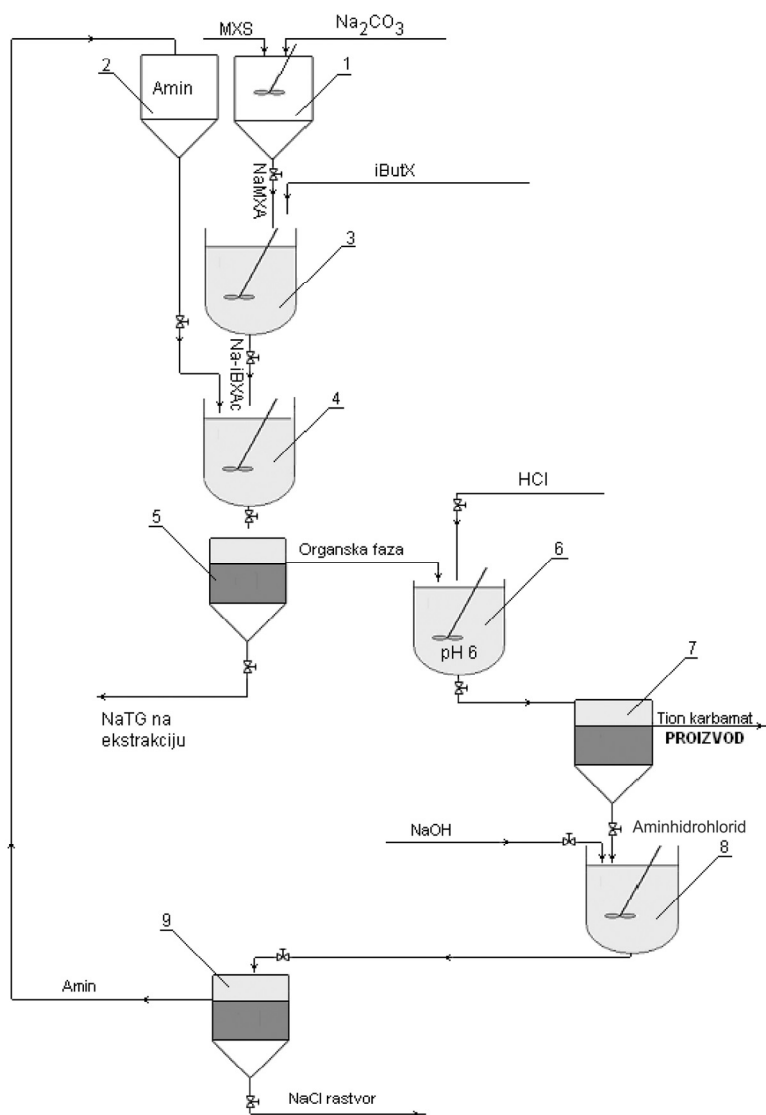


Šema 1. Šema tehnološkog postupka tretmana otpadnog ksantata.
Scheme 1. Scheme of waste xanthate treatment.

Novi postupak za preradu otpadnog ksantata, prikazan na šemi 1, počinje tako što se u mešaču – pozicija 1, otpadni ksantat tretira industrijskom vodom, filtrira – pozicija 2, separiše – pozicija 3, pri čemu se izdvaja izobutil-alkohol kao gornja organska faza, a vodeni deo se oksidiše pomoću natrijum-hipohlorita ili vodonik-peroksida – pozicija 4, filtrira – pozicija 5, filtrat prebaci u neutralizator – pozicija 11, a nakon toga ispušta u otpadne vode, a proizvod (filtraciona pogača) koristi kao reaktant – pozicija 6, za sintezu alkiltionkarbamata pomoću alkilamina i natrijum-hipohlorita. Nakon filtracije – pozicija 7, izdvaja se kao pogača sumpor, a filtrat se prebaci na separaciju – pozicija 8. Organska faza se suši – pozicija 9, vakuumira – pozicija 10 i izdvojeni proizvod (*N*-alkil- ili *N,N*-dialkil-*O*-izobutiltionkarbamata) pakuje. Vodena faza iz separatora – pozicija 8, se prebaci u neutralizator – pozicija 11, i ispušta u otpadne vode.

Druga ispitana mogućnost definisanog poluindustrijskog postupka se odnosi na tretman vodenog dela iz separatora – pozicija 3, šema 1. Vodeni deo iz separatora – pozicija 3, se prebaci u taložnik – pozicija 12, u koji se dodaje 10% rastvor BaCl_2 radi razdvajanja prisutnog ksantata od ostalih primesa koje se talože (sulfidi, tritiokarbonati, alkalije). Reakciona smeša se zatim prebaci u filter uređaj Nuč – pozicija 13, filtraciona pogača se oksidiše – pozicija 14, prebaci u neutralizator – pozicija 11 i ispušta u otpadne vode. Filtrat iz Nuča – pozicija 13, koji je rastvor ksantata u vodi, se prebaci u tehnološki deo za sintezu – pozicija 15 (predstavljena kompletno na šemi 2), pri čemu se dobija, takođe proizvod *N*-alkil- ili *N,N*-dialkil-*O*-izobutiltionkarbamata.

Iz šeme 2 se vidi da nakon sinteze natrijumove soli monohlorisrćetne kiseline (MXS) u reaktoru – pozicija 1, nastala se reaguje sa kalijum-izobutilksantatom (izdvojenim filtracijom, šema 2 – pozicija 13) u reaktoru 3.



Šema 2. Šema tehnološkog postupka tretmana izobutilksantata izdvojenog iz otpadnog ksantata (Sinteza I – pozicija 15, Šema 1).
Scheme 2. Scheme of isobutylxanthate (obtained by waste xanthate treatment) (Synthesis I – position 15, Scheme 1).

Aminoliza nastale natrijumove soli etilksantogen sirćetne kiseline se vrši u reaktoru – pozicija 4, pomoću amina, koji se dodaje iz dozera za amin – pozicija 2. Nakon toga, organska faza se izdvaja u separatoru – pozicija 5 od vodenog rastvora natrijum-tioglikolata (NaTGK) koji se, dalje, neutrališe i ekstrahuje tioglikolna kiselina. Izdvojena organska faza se neutrališe pomoću hlorovodonične kiseline (1:1) u neutralizatoru – pozicija 6, separiše u separatoru – pozicija 7, a proizvod *N*-alkil ili *N,N*-dialkil-*O*-izobutiltionkarbamata suši, vakumira i pakuje. Vodeni deo iz separatora – pozicija 7, koji predstavljaaminsku so hlorovodonične kiseline, se neutrališe pomoću natrijum-hidroksida – pozicija 9, u neutralizeru – pozicija 8, nakon čega se izdvaja amin u separatoru – pozicija 10, koji se ponovo vraća u proces – pozicija 2, a vodeni rastvor natrijum-hlorida ispušta u otpadne vode.

Instrumentalne metode

Gasnohromatografska analiza je rađena na aparatu Perkin-Elmer 8700, koji je opremljen plameno-jonizujućim detektorom i punjenom kolonom sa 5% OV-210 na Gas-Chrom Q: dužina 2 m, prečnik 0.3175 cm (1/8"). Uslovi izvođenja gasno hromatografske analize: temperatura injektora: 250 °C; temperatura detektora: 270 °C; temperatura kolone programski mod: 50 °C (5 min) → 10 °C/min → 130 °C (15 min); noseći gas: azot (čistoća 99,99%) – protok 1 cm³/min; protok vazduha: 250 cm³/min (čistoća 99,99%); protok vodonika: 25 cm³/min (čistoća 99,99%).

¹H-NMR spektri su snimani na aparatu Bruker AC 250 na 250 MHz. Spektri su snimani na sobnoj temperaturi u deuterisanom hloroformu (CDCl₃) u 5 mm kivetama. Infracrveni spektri (FTIR) su dobijeni na aparatu FTIR BOMEM (Hartmann&Braun).

REZULTATI I DISKUSIJA

Laboratorijski postupak tretmana industrijskog otpadnog ksantata

U eksperimentalnom delu ovog rada opisan je laboratorijski postupak tretmana otpadnog ksantata, pri čemu se dobijaju polazni reaktanti za sintezu alkiltionkarbamata. Prva faza u ovom postupku predstavlja razdvajanje i identifikaciju prisutnih komponenata. U ta-

beli 1 su predstavljeni rezultati dobijeni u prvoj fazi laboratorijskog tretmana otpadnog ksantata. Uočava se da sastav otpadnog ksantata u tretiranom uzorku varira, s tim da je diksantogenat uglavnom prisutan u većoj količini (78 do 84%), osim u uzorku 2 (11%). Uzorak 2 sadrži 44,3% natrijum-etilksantata, što ukazuje da nije došlo do oksidacije i značajne degradacije komercijalnog pakovanja. Kod ostalih uzoraka vidi se da je došlo do oksidacije (prisustvo diksantogenata) i delimične degradacije proizvoda (prisustvo alkohola i alkalija). Prisustvo tritiokarbonata varira od 0,8 do 1,5%. U uzorku 2 određeno je, takođe, prisustvo 1,5% Na₂CS₃, što ukazuje na prisustvo veće količine alkalije koja je reagovala sa ugljen-disulfidom. Pored toga, postoji mogućnost da je dodata veća količina od stehiometrijske ili da nije završena reakcija pripreme alkoholata u toku sinteze ksantata.

Diksantogenat izdvojen iz otpadnog ksantata se tretira po postupku opisanom u eksperimentalnom delu, pri čemu se dobijaju odgovarajući alkiltionkarbamati. Rezultati reakcije sinteze etiltionkarbamata, polazeći od etildiksantogenata izdvojenog iz otpadnog ksantata i različitih alkilamina u prisustvu oksidacionog sredstva natrijum-hipohlorita, prikazani su u tabeli 2.

Na osnovu rezultata predstavljenih u tabeli 2 i poređenja sa literaturnim podacima [25,26,28], može se zaključiti da se pri optimalnim uslovima sinteze u ovom radu, dobijaju dobri prinosi i čistoća *N*-alkil- i *N,N*-dialkil-*O*-etiltionkarbamata. Niži prinosi reakcije su postignuti u sintezi *N,N*-di-*n*-propil-*O*-etiltionkarbamata (78,5%) i, *N*-izopropil-*O*-etiltionkarbamata (76,3%), a najniži prinos je ostvaren u sintezi *N,N*-diizopropil-*O*-etiltionkarbamata (69,7%).

Struktura svih sintetisanih *N*-alkil- i *N,N*-dialkil-*O*-etiltionkarbamata prikazanih u tabeli 2, potvrđena je na osnovu dobijenih FTIR i ¹H-NMR spektara i u saglasnosti je sa literaturnim podacima [20].

Ksantat izdvojen iz otpadnog ksantata se tretira po postupku opisanom u eksperimentalnom delu za reakciju sinteze tionkarbamata. U reakciji izdvojenog ksantata sa natrijum-monohloracetatom nastaje natrijum-izobutilksantogenacetat (NaiButXAc), koji reakcijom sa alkilaminima daje odgovarajuće tionkarbamate. Rezultati dobijeni u reakcijama sinteze tionkarbamata, polazeći od kalijum-izobutilksantata, izdvojenog tretmanom otpadnog ksantata, predstavljeni su u tabeli 3.

Tabela 1. Sastav otpadnog ksantata lagerovanog u H. I. Župa Kruševac. Sulfidi nisu identifikovani (određeni)
Table 1. Composition of waste xanthate from Chemical Industry Župa, Kruševac

| Uzorak | Diksantogenat | | Alkalije | | Ksantat | | Alkohol | | Tritiokarbonati | |
|--------|---------------|-------------|----------|-------------|--------------------|-------------|----------|-------------|---------------------------------|-------------|
| | Naziv | Količina, % | Naziv | Količina, % | Naziv | Količina, % | Naziv | Količina, % | Naziv | Količina, % |
| 1 | Izobutil | 82,0 | NaOH | 0,52 | K- <i>i</i> -butil | 5,5 | izobutil | 1,7 | K ₂ CS ₃ | 1,1 |
| 2 | Etil | 11,0 | NaOH | 1,43 | Na-etil | 44,3 | – | – | Na ₂ CS ₃ | 1,5 |
| 3 | Etil | 84,0 | NaOH | 0,56 | Na-etil | – | – | – | Na ₂ CS ₃ | 1,2 |
| 4 | Izobutil | 78,0 | NaOH | 0,90 | K- <i>i</i> -butil | 13,0 | izobutil | 2,7 | K ₂ CS ₃ | 1,0 |
| 5 | Izobutil | 83,0 | NaOH | 0,95 | K- <i>i</i> -butil | 12,0 | izobutil | 2,3 | K ₂ CS ₃ | 0,8 |

Tabela 2. Prinosi i čistoće tionkarbamata dobijenih postupkom tretmana etildiksantogenata izdvojenog iz otpadnog ksantata
Table 2. Yields and purity of thioncarbamates obtained by the treatment of ethyldixanthogenate obtained from waste xanthate

| R.b. | Jedinjenje | Amin | Reakciono vreme h | Reakciona temperatura °C | Temperatura ključanja, °C | | Prinos % | GC čistoća % |
|------|---------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------|-------------|-----------------|
| | | | | | Eksp. ^a | Lit. [15] ^b | | |
| 1. | EtOC(S)NH ₂ | Et NH ₂ | 2,0 | 33–40 | 108–109 | 108–110 | 81,8 | 97,1 |
| 2. | EtOC(S)NEt ₂ | Et ₂ NH | 2,7 | 35–42 | 115–120 | 109–120 | 82,5 | 97,2 |
| 3. | EtOC(S)NHPr | Pr NH ₂ | 2,5 | 35–43 | 124–128 | 126–128 | 82,0 | 97,9 |
| 4. | EtOC(S)NPr ₂ | Pr ₂ NH | 3,2 | 37–45 | 128–130 | 130 | 78,5 | 98,0 |
| 5. | EtOC(S)NH <i>i</i> -Pr | <i>i</i> -Pr NH ₂ | 3,1 | 38–46 | 126–129 | 127–129 | 76,3 | 99,1 |
| 6. | EtOC(S)Ni-Pr ₂ | <i>i</i> -Pr ₂ NH | 4,3 | 42–48 | 130–135 | 132–134 | 69,7 | 98,2 |

^aVakuum 25 mbar; ^bvakuum 26 mbar

Tabela 3. Prinosi i čistoća dobijenih tionkarbamata postupkom tretmana kalijum-izobutilksantata izdvojenog iz otpadnog ksantata
Table 3. Yields and purity of thioncarbamates obtained by the treatment of potassium isobutylxanthate isolated from waste xanthate

| R.b. | Jedinjenje | Amin | Reakciono vreme h | Reakciona temperatura °C | Temperatura ključanja, °C | | Prinos % | GC čistoća % |
|------|------------------------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------------|------------------------|-------------|-----------------|
| | | | | | Eksp. ^a | Lit. [15] ^b | | |
| 1. | <i>i</i> -ButOC(S)NH ₂ | EtNH ₂ | 35–45 | 2,2 | 121–123 | 120–122 | 78,0 | 98,0 |
| 2. | <i>i</i> -ButOC(S)NH <i>n</i> Pr | <i>n</i> PrNH ₂ | 35–50 | 2,1 | 131–133 | 130–132 | 82,4 | 98,1 |
| 3. | <i>i</i> -ButOC(S)NH <i>n</i> Bu | <i>n</i> BuNH ₂ | 30–45 | 2,0 | 141–144 | 140–142 | 77,6 | 97,3 |
| 4. | <i>i</i> -ButOC(S)NEt ₂ | Et ₂ NH | 35–50 | 2,8 | 145–148 | 144–146 | 75,01 | 98,0 |
| 5. | <i>i</i> -ButOC(S)NPr ₂ | Pr ₂ NH | 35–45 | 2,0 | 178–180 | 178–179 | 85,4 | 97,6 |
| 6. | <i>i</i> -ButOC(S)NBu ₂ | Bu ₂ NH | 35–45 | 2,1 | 194–195 | 192–194 | 87,7 | 98,3 |

^aVakuum 25 mbar; ^bvakuum 20 mbar

Reakcije sinteze *N*-alkil i *N,N*-dialkil-*O*-izobutiltionkarbamata predstavljaju reakcije nukleofilne supstitucije u kojoj nukleofil (amin) napada tiokarbonilni ugljenik NaiButXAc. Struktura nukleofilne čestice utiče, kako na brzinu, tako i na prinos proizvoda reakcija [29]. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3, vidi se da su postignuti značajni prinosi proizvoda kao i stepeni čistoće, što ukazuje na visok stepen konverzije amina. Upoređujući ostvarene prinose sa prinosima do sada objavljenih komparativnih postupaka, može se zaključiti da su ovi niži, ali kako su polazni reaktanti izdvojeni iz otpadnog ksantata, može se smatrati da su zadovoljavajući [28].

Poluindustrijski postupak tretmana industrijskog otpadnog ksantata

Na osnovu laboratorijskih istraživanja tretmana industrijskog otpadnog ksantata i dobijenih rezultata,

razvijen je poluindustrijski postupak tretmana, kojim se praktično dobijaju kao proizvodi tionkarbamati, a ostali sastojci, sadržani u otpadu, uspešno razdvajaju i lageruju. Opisani tehnološki postupak prerade otpadnog ksantata, u stvari predstavlja novi tehnološki postupak sinteze alkiltionkarbamata iz industrijskog otpada koji sadrži ksantat.

Rezultati poluindustrijske prerade otpadnog ksantogenata su prikazani u tabelama 4 i 5. U tabeli 4 su prikazani rezultati prve faze tretmana industrijskog otpada koji sadrži ksantat (sastav dat u tabeli 1).

Tabela 4 pokazuje utrošak sirovina i količina izdvojenih komponenti. Izdvojeni izobutil-alkohol se može upotrebiti za sintezu izobutilksantata, a diksantogenat i vodeni rastvor ksantata za drugu fazu prerade prikazane na šemama 1 i 2. U drugoj fazi prerade, tj.

Tabela 4. Tretman industrijskog otpadnog ksantata sastava prikazanog u tabeli 1
Table 4. Treatment of industrial waste xanthate presented in Table 1

| Šarža r.b. | Sirovine ^a | | | | Temp. °C | Reakcioni uslovi | | Izdvojene komponente | | |
|------------|------------------------|-------------------------------|---|------------------------------|-------------|------------------|-----------|----------------------------|---------------------|---------------|
| | Voda m ³ | BaCl ₂ (10%) kg | H ₂ O ₂ (30%) m ³ | HCl (15 %) m ³ | | Vreme, h | | Alkohol dm ³ | Diksantogenat kg | Ksantat kg |
| | | | | | | Rastvaranja | Taloženja | | | |
| 1 | 900 | 23,0 | 0,015 | 0,030 | 30,0 | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 79,0 | 5,0 |
| 2 | 1000 | 27,0 | 0,016 | 0,330 | 32,0 | 1,5 | 1,2 | – | 9,5 | 40,0 |
| 3 | 1300 | 18,0 | 0,011 | 0,036 | 31,0 | 0,6 | 1,1 | – | 87,0 | – |
| 4 | 1000 | 30,0 | 0,017 | 0,037 | 32,0 | 1,3 | 1,2 | 5,1 | 82,0 | 8,0 |
| 5 | 1100 | 24,0 | 0,015 | 0,034 | 30,0 | 1,2 | 1,2 | 1,8 | 80,2 | 4,3 |

^aKoličina otpadnog ksantata je 100 kg

Tabela 5. Rezultati druge faze prerade izdvojenih komponenata (diksantogenata i ksantogenata – tabela 4)
Table 5. Results of the second step of separated components treatment (dixanthogenates and xanthogenates – Table 4)

| Šarža r.b. | Proizvod | Reaktanti ^a | | | | | | Reakcioni uslovi | | Sporadni proizvodi | | Temp. ključanja, °C | | Proizvodi | |
|---------------|----------------------------|--------------------------|--------------------|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------|---------|------------------------|--------------|------------------------|----------------------------------|--------------|----------------------|
| | | Diksan- togenat kg | Ksan- tat kg | ClCH ₂ COOH kg | Na ₂ CO ₃ kg | Etil- amin m ³ | NaOCl m ³ | Vreme h | t °C | Tiogli- kolat kg | Sumpor kg | Eksp. ^b | Lit. | Prinos kg | GC ^c % |
| 1. | iBuOC(S)NH ₂ Et | 79,0 ^d | 5,0 ^d | 2,6 | 1,5 | 0,40 | 0,66 | 3,0 | 45,0 | 3,9 | 16,1 | 119–121 | 120– 122 [28] ^e | 73,3 | 76,596,8 |
| 2. | EtOC(S)NH ₂ Et | 9,5 ^f | 40,0 ^f | 30,5 | 17,3 | 0,03 | 0,04 | 4,2 | 47,1 | 43,2 | 3,2 | 106–109 | 108– 110 [15] ^g | 37,2 | 74,295,1 |
| 3. | EtOC(S)NH ₂ Et | 87,0 ^h | - | - | - | 0,22 | 0,37 | 4,0 | 45,0 | - | 29,4 | 107–110 | 108– 110 [15] ^g | 104,680, | 596,2 |

^aClCH₂COOH (96%), EtNH₂ (70%, $\rho = 0,88 \text{ g/cm}^3$), NaOCl (161,1 g akt. Cl₂/1000 cm³), Na₂CO₃ (95%); ^bvakuum 25 mbar; ^cGC čistoća; ^dreaktant dobijen u šarži 1 – tabela 4; ^evakuum 20 mbar; ^freaktant dobijen u šarži 2 – tabela 4; ^gvakuum 26 mbar; ^hreaktant dobijen u šarži 3 – tabela 4

tretmana izdvojenog diksantogenata i ksantata dobijaju se komercijalni proizvodi – odgovarajući tionkarbamati (tabela 5).

U tabeli 5 su prikazani rezultati poluindustrijske proizvodnje tionkarbamata polazeći od izdvojenih reaktanata u postupku tretmana tri šarže otpadnog ksantata različitog sastava. U prvoj šarži se koriste reaktanti izobutildiksantogenat i izobutillsantat dobijeni u prvoj šarži prerade, tabela 4, pri čemu nastaje proizvod *N*-etil-*O*-izobutiltionkarbamata. U ovom tretmanu su izdvojeni reaktanti tretirani oksidacionim sredstvom natrijum-hipohloritom i etilaminom. Dakle, budući da je izdvojena mala količina izobutitil-ksantata, primenjena je oksidacija prikazana na šemi 1 – pozicija 4 i filtracija – pozicija 5, a nakon toga sinteza – pozicija 6. Na ovaj način se ksantat oksidiše u diksantogenat i zajedno sa već izdvojenim ksantogenatom u prvoj fazi tretmana upotrebljava kao reaktant u reaktoru 6, šema 1.

U drugoj šarži koriste se reaktanti etildiksantogenat i kalijum-etilksantat dobijeni u drugoj šarži prerade, tabela 4, pri čemu nastaje proizvod *N*-etil-*O*-etil-tionkarbamata. Kako je prisutna značajna količina ksantata, u ovom postupku tretmana rađene su obe metode sinteze prikazane na šemama 1 i 2. Diksantogenat je tretiran analogno prethodnoj šarži, dok je ksantat tretiran natrijum-monohloracetatom – pozicija 3, šema 2 i vršena aminoliza etilaminom – pozicija 4, šema 2. U ovom postupku tretmana nastaju kao nusproizvodi tioglikolat i analogno prethodnom, sumpor.

U trećoj šarži koristi se etildiksantogenat dobijen u trećoj šarži prerade, tabela 4, pri čemu nastaje proizvod *N*-etil-*O*-etil-tionkarbamata. Zbog prisustva samo diksantogenata, u ovom postupku tretmana rađena je samo oksidacija pomoću natrijum-hipohlorita u prisustvu etilamina, šema 1 – pozicija 6. Pri tome se dobija sumpor kao nus-proizvod, koji se izdvaja kao filtraciona pogača na filter uređaju – pozicija 7, šema 1.

Na osnovu rezultata dobijenih poluindustrijskim postupkom proizvodnje, može se zaključiti da se lagrovani otpadni ksantat može tretirati na dva načina. Nakon prve faze tretmana (tabela 4), definiše se procentualni sastav, odnosno učešće izdvojenih ksantata i diksantogenata u otpadnom ksantatu. Dalji tretman na poluindustrijskom nivou zavisi od definisanog sastava u prvoj fazi prerade. Ukoliko je značajno učešće diksantogenata u odnosu na ksantat, primenjuje se oksidaciona metoda u prisustvu odgovarajućeg amina. Ovim postupkom se minimalne količine prisutnog ksantata oksidišu do diksantogenata i dalje pripajaju izdvojenom diksantogenatu na tretman. Ukoliko je značajno prisustvo ksantata, tretman se vrši reakcijom aminolize prethodno sintetisanog ksantogenacetata sa odgovarajućim aminima. Na ovaj način se prikazanim poluindustrijskim postupkom izdvojeni ksantat i diksantogenat iz otpadnog ksantata, kompletno prevode u odgovarajući tionkarbamata.

U sve tri šarže tretmana prikazane u tabeli 5, ostvarena je značajna konverzija (preko 70%), a dobijeni komercijalni proizvodi tionkarbamati imaju visok stepen čistoće određen GC metodom.

Struktura izdvojenih komponenata i svih sintetisanih proizvoda je potvrđena savremenim instrumentalnim metodama [28,30].

ZAKLJUČAK

U radu je opisan novi laboratorijski postupak tretmana industrijskog otpadnog ksantata. Opisanim postupkom je izvršena identifikacija i razdvajanje upotrebljenog otpadnog ksantata na sastavne komponente. Iz izdvojenih sastavnih komponenata diksantogenata i ksantata izvršena je sinteza tionkarbamata u laboratorijskim uslovima. Takođe, opisan je poluindustrijski postupak sinteze *N*-alkil- i *N,N*-dialkil-*O*-izobutiltion karba-

mata, polazeći od industrijskog otpadnog ksantata, koji se izdvaja kao filtrat nakon prve faze tretmana, u vodi kao rastvaraču. Ovakav put sinteze daje dobre prinose, a kao nusproizvod nastaje natrijum-tioglikolat koji se zakišeljavanjem prevodi u tioglikolnu kiselinu, što sa aspekta čistih tehnologija predstavlja metodu koja se može koristiti u industriji. Takođe, u ovom radu je dat postupak sinteze tionkarbamata reakcijom diksantogenata, koji je izolovan iz industrijskog otpada kao filtraciona pogača. Ovakav put prerade je interesantan sa aspekta jednostepenog postupka u jednoj šarži i pored dobrih prinosa i izdvajanja sumpora kao nusproizvoda, koristi kao rastvarač vodu koja se nakon izdvajanja finalnog proizvoda može ispuštati u vodotokove.

Zahvalnica

Autori zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (Projekat III 43007).

LITERATURA

- [1] W. Walter, K.D. Bode, Syntheses of thiocarbamates, *Angew. Chem.* **79** (1967) 281–293.
- [2] A.B. Glazsrin, A.N. Denisov, V.P. Talzi, B.P. Savin, Tiokarbamats, Prommiennostm po proizvodstvu mineralnih udobreniy, seriz, Himicheskie sredstva zaoitmi rasteniy, Nauchno-isledovalteski institut Tehniko-ekonomicheskii isledovanii, Moskva, 1988, pp. 1–32.
- [3] D. Minić, Hemija pesticida, Beograd, 1994, str. 282.
- [4] M.H. Chisholm, M.W. Extine, Reactions of transition metal-nitrogen σ bonds. 3. Early transition metal *N,N*-dimethylcarbamates. Preparation, properties, and carbon dioxide exchange reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 782–792.
- [5] S. Takahashi, M. Hamada, M. Yashima, K. Kaneko, K. Sato, M. Nakamura, Thiocarbamate fungicides, *JP* 48018455 (1973) [CAN80:141799].
- [6] S.P. Ewing, D. Lockshon, W.P. Jencks, Mechanism of cleavage of carbamate anions, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3072–3084.
- [7] M.M. Milosavljević, S. Ražić, Synthesis of *N*-alkyl *O*-ethylthiocarbamate and *N,N*-dialkylthiocarbamate and kinetics investigation by the integral mode of the tangential method, *Vaprosy himii i himicheskoi tehnologii* **3** (2005) 50–54.
- [8] R.A. Gray, G.K. Joo, *S-n*-Butyl-*N,N*-diisopropyl thiocarbamate as a selective herbicide in cotton, *US* 4509974 (1985).
- [9] F. Kunihiro, S. Kuniak, Germicidal and acaricidal compositions, *US* 4101670 (1978).
- [10] J.K. Rinehart, *S*-naphthyl *N*-alkylthiolcarbamates, *US* 4059609 (1977).
- [11] J.K. Rinehart, Method of controlling pea aphids, *US* 4055656 (1977).
- [12] P.G. Ruminski, Fluoroalkenyl compounds and their use as pest repellents, *US* 5457134 (1995).
- [13] J. Ni, J. Li, L. Zhu, H. Su, S. Xu, Composite with insecticidal, acaricidal and fungicidal activity, *CN* 1385068 (2002) [CAN139:334328].
- [14] H. Kisida, M. Hatakoshi, Thiocarbamate compounds, and their use, *US* 4486449 (1984).
- [15] M. Milosavljević, Kinetika i optimizacija reakcija sinteze tion- i tiolkarbamata, Doktorska disertacija, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, 2006.
- [16] H. Millauer, G. Edelmann, Process for the preparation of thiocarbamic acid *O*-esters, *US* 3963768 (1976).
- [17] G. Calcagno, Preparation of thion- and thiol-carbamic esters, *US* 4298524 (1981).
- [18] B. Movassagh, M. Soleiman-Beigi, Synthesis of thiocarbamates from thiols and isocyanates under catalyst- and solvent-free conditions, *Monatsh. Chem.* **139** (2008) 137–140.
- [19] V.J. Hall, G. Siasios, E.R.T. Tiekink, Triorganophosphine-gold(I) carbonimidothioates, *Aust. J. Chem.* **46** (1993) 561–570.
- [20] M. Milosavljević, A.D. Marinković, S. Đorđević, Sinteza *N*- i *N,N*-dialkil-*S*-alkiltiol-karbamata premeštanjem *N*- i *N,N*-dialkil-*O*-alkiltionkarbamata, *Hem. Ind.* **60** (2006) 27–32.
- [21] B. Movassagh, Y. Zakinezhad, A New one-pot synthesis of thiocarbamates from isocyanates and disulfides in the presence of Zn/AlCl₃ System, *Chem. Lett.* **34** (2005) 1330–1331.
- [22] F. Karrer, Phenoxy-phenoxy-alkyl-thionocarbamate compounds, *US* 4060629 (1977).
- [23] P. Reich, D. Martin, Cyanic acid esters. IV. Molecule spectroscopic investigations of cyanic acid esters, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2063–2069.
- [24] W. Walter, K.D. Bode, Oxidation products of thiocarbonylic acid amides. XV. Oxidation of thiocarbamic acid *O*-aryl esters to ortho-substituted aryloxyiminomethanesulfenic acids, *Liebigs Ann.* **698** (1966) 122–130.
- [25] G. Johnson, M.F. Rafferty, Amide, sulfonamide, urea, carbamate, thiocarbamate, and thiourea derivatives of 4-hydroxybenzylamine having anti-inflammatory and analgesic activity, *US* 4980366 (1990).
- [26] S.S. Milosavljević, A. D. Marinković, M. M. Milosavljević, Novi postupak sinteze *N*-alkil- i *N,N*-dialkil-*O*-etil- i *O*-izopropiltiokarbamata oksidacijom aminskih soli ksantogene kiseline, *Hem. Ind.* **64** (2010) 401–409.
- [27] L. Eisenhuth, H. G. Zengel, Proces for the preparation of thiuram disulfides, *US* 4459424 (1984).
- [28] M.Ž. Sovrlić, M.M. Milosavljević, A.D. Marinković, J.S. Đukanović, D.V. Brković, S.S. Konstantinović, Usporedna analiza oksidativnih postupaka sinteze *N*-alkil, *N,N*-dialkil i *N*-cikloalkil-*O*-izobutil tionkarbamata, *Hem. Ind.* **65** (2011) 541–549.
- [29] M. Milosavljevic, M. Sovrlić, A. D. Marinković, D. D. Milenković, A synthesis of *N*-alkyl and *N,N*-dialkyl *O*-ethyl thiocarbamates from diethyl dixanthogenate using different oxidants, *Monats. Chem.* **141** (2010) 749–755.
- [30] M.M. Milosavljević, G.D. Vuković, A.D. Marinković, R.R. Aleksić, P.S. Uskoković, Synthesis of *N*-(3- and 4-substituted phenyl)-*O*-isobutyl thionocarbamates from *O*-iso-

- butyl xanthate and amines using a nano-platinum multi-walled carbon nanotube catalyst, *Monats. Chem.* **142** (2011) 1045–1053.
- [31] M. Jelikić-Stankov, V. Kapetanović, K. Karljiković-Rajić, M. Aleksić, S. Ražić, S. Uskoković-Marković, J. Odović, Kvantitativna hemijska analiza, praktikum za studente farmacije, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 1996, str. 39–120.
- [32] C. Du Rietz, Xanthate analysis by means of potentiometric titration. Some chemical properties of the xanthates, *Sven. Kem. Tidskr.* **69** (1957) 310–327.

SUMMARY

A NEW PROCEDURE FOR THE TREATMENT OF AN INDUSTRIAL WASTE CONTAINING FLOTATION REAGENTS

Milutin M. Milosavljević¹, Dušan Ž. Mijin², Sandra S. Konstantinović³, Nataša M. Elezović¹, Ljiljana M. Takić³

¹*Faculty of Technical Sciences, Knjaza Miloša 7, 38220 Kosovska Mitrovica, Serbia*

²*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnedžijeva 4, P.O. Box 3503, 11120 Belgrade, Serbia*

³*Faculty of Technology, University of Niš, 16000 Leskovac, Serbia*

(Scientific paper)

Flotation reagents can be transformed to industrial waste if they are stored for a long period of time. Also, if synthesis or drying process is not performed under defined conditions in industrial plants, which produce flotation reagents, batch of waste may arise and be stored as a waste. The chemical composition of this waste depends on the phase in which it was created, but typically includes: unreacted alkali hydroxide, solvent - alcohol and trithiocarbonate and oxidation product – dixanthogenate. In this paper a new laboratory procedure for the treatment of such wastes is described. The identification and separation of industrial waste components is also included. From the separated dixanthogenate and xanthate a laboratory synthesis of thioncarbamates is given. In addition, a semi-industrial treatment of waste xanthate is presented. Synthesis of *N*-alkyl and *N,N*-dialkyl-*O*-isobutylthioncarbamates were obtained from the filtrate obtained in the first step. As a by-product, sodium thioglycolate was produced. This by-product is transformed to a thioglycolic acid by the addition of an acid. Also, the synthesis of thioncarbamates from dixanthogenates, isolated from industrial waste as a cake, is described. Described waste treatment is additionally interesting due to the production of sulphur as another by-product. Laboratory synthesis gave thioncarbamates in yields from 69.7 to 87.7%, while the semi-industrial process for the selected batches produced thioncarbamates in yields from 74.2 to 80.5%. Taking into account the importance of the synthesized compounds as selective flotation reagents, a new procedure of their synthesis from industrial waste is characterized by good yields and purity of the obtained compounds, the simplicity of process, low environmental impact and short reaction times of synthesis.

Keywords: Waste xanthate • Dixanthogenate • Thioncarbamate • Sodium xanthogenacetate