

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А. В. ДУМАНСЬКОГО



ТИТОВ ТАРАС СЕРГІЙОВИЧ

УДК 504.064.4 + 661.221+ 547.494

**ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ КОКСОХІМІЧНИХ
ВИРОБНИЦТВ ХІМІЧНИМ ВИЛУЧЕННЯМ СІРКОВУГЛЕЦЮ ІЗ
БЕНЗОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ**

21.06.01 – екологічна безпека

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Ранський Анатолій Петрович,
Вінницький національний технічний
університет,
завідувач кафедри хімії та хімічної технології

Офіційні опоненти доктор технічних наук, професор
Гомеля Микола Дмитрович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
завідувач кафедри екології та технології
рослинних полімерів,
м. Київ

доктор хімічних наук, професор
Розанцев Георгій Михайлович,
Донецький національний технічний
університет,
завідувач кафедри неорганічної хімії,
м. Вінниця

Захист відбудеться «24» березня 2016 року о 16 годині 00 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульвар Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий « 16 » лютого 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01,
доктор хімічних наук



М. В. Мілюкін

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасний розвиток науки і техніки неможливий без коксохімічних та металургійних виробництв, експлуатація та розвиток яких пов'язані із значним забрудненням навколишнього середовища. В Україні нараховується 16 коксохімічних заводів, які щорічно виробляють 19,6 млн. т коксу та напівкоксу, а також утворюють близько 3 тис. т токсичної бензольної фракції сірковуглецю (далі БФС) з вмістом останнього 25 – 32 %. На сьогодні в Україні відсутня промислово розроблена технологія виділення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв. Існуючий промисловий метод переробки БФС з виділенням циклопентадієну супроводжується значними втратами сірковуглецю та бензолу, що підвищує еколого-техногенну небезпеку даного процесу. При використанні БФС як складової котельного палива, щорічно в атмосферу потрапляє близько 2 млн. м³ SO₂ та 1 млн. м³ CO₂, а тому даний метод також є непридатним.

Між тим сірковуглець як тіоангідрид тритіокарбонної кислоти є реакційноздатною сполукою, що здатна вступати в хімічну взаємодію з великою кількістю інших реагентів вже за кімнатної температури. Однак, нами не знайдено промислового використання хімічних методів вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв як в Україні, так і в світовій практиці. Також відсутні будь-які фізико-хімічні обґрунтування можливого використання хімічного методу вилучення сірковуглецю із БФС, а також даних щодо можливого практичного використання виділених хімічних сполук як додатків до вуглеводневих матеріалів (інгібіторів корозії металів, флотореагентів, додатків до олив тощо).

Виходячи із вищенаведеного, підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв шляхом хімічного вилучення сірковуглецю із БФС та дослідження фізико-хімічних основ його взаємодії з такими нуклеофільними реагентами як аміни, нижчі спирти та меркаптани в лужному середовищі, є актуальною задачею сьогодення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась відповідно до державної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України «Наукові основи мінімізації техногенних ризиків в умовах виробництва енергоносіїв із органічних відходів» (2010 – 2013 роки, № держ. реєстрації 0111U001106) та науково-дослідної роботи «Розробка ресурсо- та енергозберігаючих технологій переробки екологічно небезпечних промислових та побутових відходів» (2014 – 2015 роки, № держ. реєстрації 0114U004690), в яких здобувач брав безпосередню участь як виконавець.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв шляхом хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з отриманням кінцевих сполук, цінних для подальшого практичного використання.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені такі задачі наукового дослідження:

– дослідити та розробити методи хімічного вилучення сірковуглецю із БФС шляхом утворення лужних солей дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбонної кислот та наступного їх комплексоутворення з деякими 3d-металами в бензольному розчині;

– дослідити фізико-хімічні властивості синтезованих сполук, встановити їх склад та будову, а також залишкову кількість сірковуглецю в бензольному розчині;

– дослідити практичне використання продуктів хімічної взаємодії сірковуглецю – дитіокарбаматів та ксантогенатів, а також їх метал-хелатних комплексів як додатків до індустріальних оливо;

– оцінити підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв з врахуванням зменшення екотоксичної небезпеки сірковуглецю за рахунок його глибокого хімічного перетворення;

– запропонувати загальну технологічну схему хімічного вилучення сірковуглецю із БФС і розробити рекомендації щодо застосування методів хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з метою підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв.

Об’єкт дослідження: процеси переробки екологічно небезпечних відходів коксохімічних виробництв.

Предмет дослідження: методи хімічного вилучення та модифікування високотоксичного сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв.

Методи дослідження. Концентрацію сірковуглецю в БФС визначали хроматографічним методом (газовий хроматограф КристалЛюкс-4000). Вміст металів у складі синтезованих сполук визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії (спектрофотометр С-115 ПКРС, спектрофотометр С-115 М1 з приставкою КАС 120.1). Будову синтезованих сполук досліджували методами ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття (ІЧ-фур’є спектрометр Nicolet iS10). Триботехнічні характеристики мастильних композицій визначали на машинах тертя СМЦ-2, МФТ-1 та чотирикульковій машині тертя. Квантово-хімічні розрахунки синтезованих сполук виконано в програмному пакеті GAUSSIAN-09 при оптимізації геометрії молекул напівемпіричними методами в наближенні РМ6.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше досліджено хімічне вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв взаємодією з нижчими спиртами та етилмеркаптаном в лужному середовищі з отриманням ксантогенатів та тритіокарбонатів металів. Дістав подальшого розвитку метод хімічного вилучення сірковуглецю із БФС взаємодією з первинними та вторинними амінами з отриманням дитіокарбаматів металів.

2. Вперше встановлено ряди протизношувальної та антифрикційної активності для досліджених дитіокарбаматів, ксантогенатів та комплексних сполук деяких 3d-металів з іншими сульфурвмісними лігандами, що дозволить отримати мастильні композиції із заздалегідь прогнозованими триботехнічними властивостями.

3. Вперше встановлено взаємозв’язок протизношувальних властивостей досліджених додатків від ковалентності (іонності) хімічного зв’язку координаційних центрів сульфурвмісних лігандів на прикладі сполук Купруму(II) та Цинку.

4. Встановлено, що при хімічній взаємодії CS_2 БФС з алкіламонієвими солями арил- та алкілфеноксикарбонових кислот екотоксичність продуктів реакції зменшується в 77,6 – 144,0 рази порівняно з вихідними речовинами.

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному:

- розроблено методики хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв;
- результати проведених наукових досліджень дають можливість хімічним методом вилучати сірковуглець із БФС, отримати ефективні протизношувальні та антифрикційні добавки до індустриальних олиव, а також зменшити екотоксичність вихідних продуктів;
- виділені на першій стадії хімічного вилучення сірковуглецю лужні солі дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбоненової кислот можуть бути використані як індивідуальні речовини (синтони) в органічному синтезі;
- розроблено технологічну схему хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв, що дозволяє рекомендувати її як додатковий блок лінії переробки сирого бензолу та впровадити на коксохімічних заводах України та в світовій практиці.

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі ВНТУ під час викладання таких дисциплін: «Органічна хімія в технологічних процесах», «Техноекологія», «Аналітична хімія природнього середовища», «Управління та поводження з відходами» для студентів напряму підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування».

Оптимальні технологічні умови хімічного вилучення сірковуглецю із БФС, отримані в даній дисертаційній роботі, апробовані спеціалістами ТОВ «Подільські екологічні системи і технології» на дослідно-промисловій установці з отриманням Na-солі діетилдитіокарбамінової кислоти з виходом 94,3 %.

Практичне значення отриманих результатів, їх корисність та новизна підтверджені 6 патентами України та відповідними актами впровадження.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних за темою досліджень, плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних та апробації отриманих наукових результатів на наукових конференціях. Постановка мети, визначення задач досліджень, аналіз отриманих результатів, підготовка публікацій та обговорення висновків дисертаційної роботи здійснені спільно з науковим керівником д.х.н, проф. А. П. Ранським. Хроматографічне визначення сірковуглецю в БФС проведено на базі ДП «Дніпропетровський державний науково-технічний центр стандартизації, метрології та сертифікації» (м. Дніпропетровськ) спільно з провідним спеціалістом О. В. Сандомирським. Дослідження ІЧ-спектрів синтезованих сполук проведено в Інституті геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України (м. Дніпропетровськ) за сприяння к.т.н., с.н.с. О. В. Бурчака та к.б.н, с.н.с. О. К. Балалаєва. Визначення металів методом атомно-абсорбційної спектроскопії проводили на базі Вінницької обласної державної екологічної інспекції спільно з головним спеціалістом О. В. Суровцевою. Дослідження синтезованих сполук як додатків до індустриальних олив проводили на кафедрі зносостійкості і надійності машин Хмельницького національного університету (д.т.н., проф. Диха О. В.) та на кафедрі машинобудування та інженерної механіки ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ (к.т.н., доц. Ситар В. І.).

Апробація роботи. Результати досліджень, представлені в дисертаційній роботі, доповідались на V та VI Міжнародних науково-технічних конференціях

студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (УДХТУ, м. Дніпропетровськ, 2011 р. та 2013 р.), V Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (ДонНУ, м. Донецьк, 2011 р.), X Міжнародній науково-технічній конференції «AIBA-2011» (НАУ, м. Київ, 2011 р.), Міжнародних науково-практичних конференціях «III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю» (ВНТУ, м. Вінниця, 2011 р.) та «IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю» (ВНТУ, м. Вінниця, 2013 р.), Міжнародній виставці та конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов» WasteECO-2012 (м. Харків, 2012 р.), III Міжнародній науково-технічній конференції «Прогрес в технології переробки горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів» FUEL III (УДХТУ, м. Дніпропетровськ, 2013 р.), VII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, 2014 р.), V Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (НАУ, м. Київ, 2014 р.) та щорічній регіональній науково-технічній конференції професорсько-викладацького складу, співробітників та студентів ВНТУ (м. Вінниця, 2011 – 2014 рр.).

Публікації. Основні результати роботи опубліковані в 30 наукових працях. З них: 8 наукових статей у фахових виданнях України, 2 наукові статті в закордонних фахових виданнях (система РИНЦ); 6 патентів України на корисну модель, 14 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (288 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 188 сторінок, вона містить 43 таблиці та 19 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету, задачі, об'єкт та предмет досліджень, охарактеризовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Наведено дані щодо особистого внеску здобувача, апробацію та публікації основних результатів досліджень, описано структуру та об'єм дисертаційної роботи.

Перший розділ містить аналіз літератури, в якому розглянуто основні хімічні властивості сірковуглецю та фізико-хімічні характеристики продуктів його взаємодії – дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів, а також їх метал-хелатних комплексів. Наведено основні процеси переробки БФС, обґрунтовано доцільність хімічного вилучення сірковуглецю на основі принципу «зеленої хімії» (US Department of Energy, DOE) та сформульовано мету та основні напрямки дослідження.

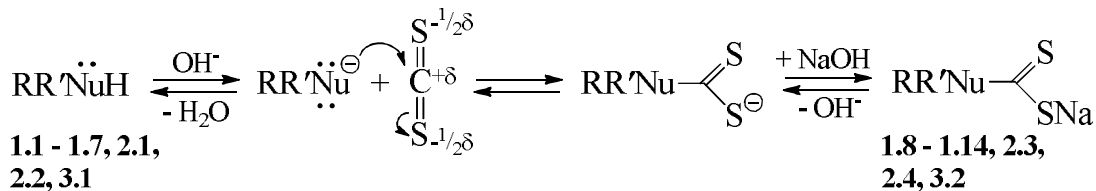
Другий розділ містить характеристику вихідних речовин та методики експериментальних досліджень. В роботі використано БФС з вмістом CS₂ 31,7 % (ПАТ «Ясинівський коксохімічний завод», м. Макіївка, Донецька обл.).

Хімічне вилучення сірковуглецю із БФС проводили з використанням нижчих первинних та вторинних амінів, спиртів та етилмеркаптану в лужному середовищі. Наведено методики визначення складу вихідної БФС, синтезованих сполук, отриманих хімічним вилученням CS₂ із БФС та методи визначення їх будови.

Наведено методики дослідження практичного використання синтезованих сполук як додатків до індустриальних олив та програмне забезпечення для квантово-хімічних розрахунків деяких досліджених сполук (пакет GAUSSIAN-09) та оптимізації геометрії молекул (напівемпіричний метод з наближенням PM6).

Третій розділ включає результати досліджень хімічного вилучення сірководню з БФС шляхом його хімічної взаємодії з нижчими первинними та вторинними амінами, спиртами та етилмеркаптаном в лужному (NaOH, KOH) середовищі за загальною реакцією (схема 1):

Схема 1



де R = C₆H₅CH₂, R□ = H (1.1); R = R□ = CH₃ (1.2); R = R□ = C₂H₅ (1.3); R = R□ = C₃H₇ (1.4); R = R□ = C₄H₉ (1.5); R = R□ = *i*-C₅H₁₁ (1.6); R + R□ = O(CH₂CH₂)₂ (1.7); Nu – «N» – первинні та вторинні аміни;

R + R□ = CH₃ (2.1); R + R□ = C₂H₅ (2.2); Nu – «O» – нижчі спирти;

R + R□ = C₂H₅ (3.1); Nu – «S» – етилмеркаптан;

R = C₆H₅CH₂, R□ = H (1.8); R = R□ = CH₃ (1.9); R = R□ = C₂H₅ (1.10); R = R□ = C₃H₇ (1.11); R = R□ = C₄H₉ (1.12); R = R□ = *i*-C₅H₁₁ (1.13); R + R□ = O(CH₂CH₂)₂ (1.14); Nu – «N» – Na-солі дитіокарбаїнової кислоти;

R + R□ = CH₃ (2.3); R + R□ = C₂H₅ (2.4); Nu – «O» – Na-солі ксантогенової кислоти;

R + R□ = C₂H₅ (3.2); Nu – «S» – Na-сіль етилтрітіокарбонової кислоти.

Встановлено, що наявність в реакційній масі лугу підвищує реакційну здатність вихідних реагентів RR'NuH: первинних та вторинних амінів (1.1 – 1.7), нижчих спиртів (2.1, 2.2) та етилмеркаптану (3.1) за рахунок утворення більш реакційноздатного нуклеофілу RR'Nu[⊖], який атакує електрофільний центр сірководню та утворює кінцеві сполуки 1.8 – 1.14, 2.3, 2.4, 3.2. За відсутності лужного каталізатору цільова реакція дитіокарбоксілювання амінів, спиртів та етилмеркаптану не відбувається. Замість цього проходять побічні реакції, наприклад, у випадку (C₂H₅)₂NH утворюється 1,1,3,3-тетраетилтіосечовина. Умови хімічного вилучення CS₂ із БФС при дії нуклеофільних реагентів різної природи наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Умови хімічного вилучення CS₂ із БФС при дії нуклеофільних реагентів RR'NuH

Кінцева сполука	Вихідні сполуки		Температура, °C	Час, хв	Вихід, %
	співвідношення CS ₂ : RR'NuH : MOH, моль	послідовність завантаження			
(C ₂ H ₅) ₂ NC(=S)SNa, 1.10	1,0 : 1,1 : 1,0	CS ₂ + [(C ₂ H ₅) ₂ NH + NaOH]*	0 – 5 20 – 25	60 15	96,7
C ₂ H ₅ SC(=S)SNa, 3.2	1,0 : 1,5 : 1,0	C ₂ H ₅ SH + NaOH + CS ₂	0 – 5	40	83,8
CH ₃ OC(=S)SK, 2.3	1,0 : 2,0 : 1,0	CH ₃ OH + KOH + CS ₂	0 – 5	10	81,9

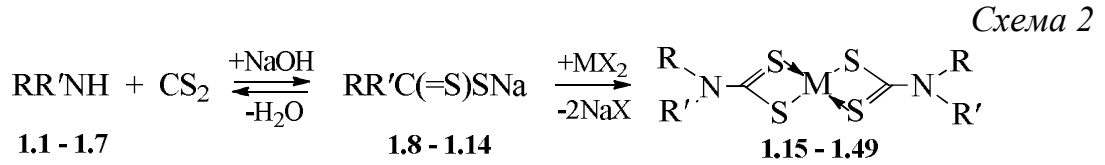
Примітка: * – одночасне введення (C₂H₅)₂NH та NaOH.

Наведені в табл. 1 дані показують, що хімічне вилучення сполук **1.10**, **2.3**, **3.2** проходить в різних умовах з різними виходами. З метою максимального вилучення

CS₂ із БФС нами були досліджені основні фактори та встановлені оптимальні умови отримання сполук **1.10**, **2.3**, **3.2**.

Реакція дитіокарбоксілювання (схема 1) є ключовою стадією хімічного вилучення сірковуглецю із БФС, а тому вона є головною складовою даного розділу.

Дослідження вилучення CS₂ із БФС дією первинних і вторинних амінів проводили за основною реакцією (схема 2):



де R = C₆H₅CH₂, R' = H, M = Cu²⁺ (**1.15**); R = C₆H₅CH₂, R' = H, M = Ni²⁺ (**1.16**); R = R' = CH₃, M = Mg²⁺ (**1.17**); R = R' = CH₃, M = Ca²⁺ (**1.18**); R = R' = CH₃, M = Sr²⁺ (**1.19**); R = R' = CH₃, M = Ba²⁺ (**1.20**); R = R' = CH₃, M = Sn²⁺ (**1.21**); R = R' = CH₃, M = Pb²⁺ (**1.22**); R = R' = CH₃, M = Cu²⁺ (**1.23**); R = R' = CH₃, M = Zn²⁺ (**1.24**); R = R' = CH₃, M = Cr³⁺ (**1.25**); R = R' = CH₃, M = Mn²⁺ (**1.26**); R = R' = CH₃, M = Fe²⁺ (**1.27**); R = R' = CH₃, M = Fe³⁺ (**1.28**); R = R' = CH₃, M = Co²⁺ (**1.29**); R = R' = CH₃, M = Ni²⁺ (**1.30**); R = R' = CH₃, M = Cd²⁺ (**1.31**); R = R' = CH₃, M = Hg²⁺ (**1.32**); R = R' = C₂H₅, M = Pb²⁺ (**1.33**); R = R' = C₂H₅, M = Cu²⁺ (**1.34**); R = R' = C₂H₅, M = Zn²⁺ (**1.35**); R = R' = C₂H₅, M = Cr³⁺ (**1.36**); R = R' = C₂H₅, M = Fe³⁺ (**1.37**); R = R' = C₂H₅, M = Co²⁺ (**1.38**); R = R' = C₂H₅, M = Ni²⁺ (**1.39**); R = R' = C₂H₅, M = Ag⁺ (**1.40**); R = R' = C₂H₅, M = Cd²⁺ (**1.41**); R = R' = *i*-C₅H₁₁, M = Cu²⁺ (**1.42**); R = R' = *i*-C₅H₁₁, M = Zn²⁺ (**1.43**); R = R' = *i*-C₅H₁₁, M = Co²⁺ (**1.44**); R = R' = *i*-C₅H₁₁, M = Ni²⁺ (**1.45**); R + R' = O(CH₂CH₂)₂, M = Cu²⁺ (**1.46**); R + R' = O(CH₂CH₂)₂, M = Zn²⁺ (**1.47**); R + R' = O(CH₂CH₂)₂, M = Co²⁺ (**1.48**); R + R' = O(CH₂CH₂)₂, M = Ni²⁺ (**1.49**).

Встановлено лінійну залежність виходу сполук **1.8** – **1.14** від основності вихідних амінів **1.1** – **1.7** (рис. 1), що є практичним підтвердженням теоретичних основ реакції дитіокарбоксілювання амінів, спиртів і етилмеркаптану в лужному середовищі, наведених на схемі 1.

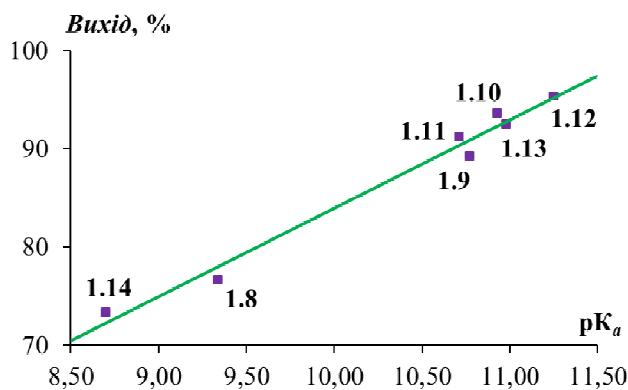


Рис. 1. Залежність виходу сполук **1.8** – **1.14** від основності (pK_a) вихідних амінів

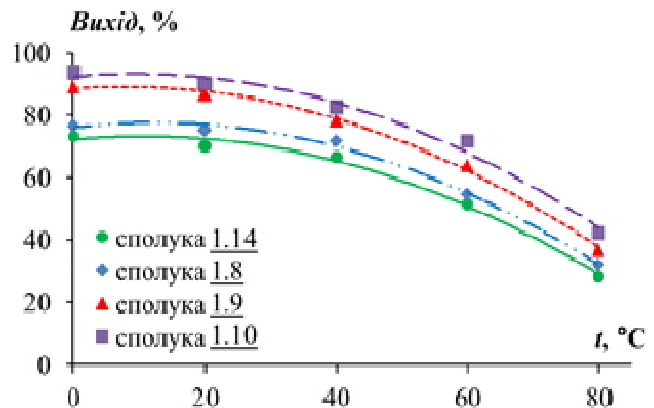


Рис. 2. Залежність виходу сполук **1.8**, **1.9**, **1.10** та **1.14** від температури

Наведені на рис. 2 дані показують, що вихід сполук **1.8** – **1.14** в температурному інтервалі 0 – 10 °C практично не змінюється; в температурному інтервалі 10 – 30 °C зменшення виходу цільових продуктів становить 2,5 – 3,5 %, але не перевищує 5,0 % незалежно від хімічної природи аміну. Підвищення температури з 40 до 80 °C супроводжується значним (в 2 рази і більше) зменшенням виходу сполук **1.8** – **1.14**, тому даний температурний інтервал для вилучення CS₂ із БФС є неприйнятним.

Результати досліджень впливу співвідношення та послідовності завантаження (порядку взаємодії) реагентів, а також тривалості проведення реакції наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Умови отримання $(C_2H_5)_2NC(=S)SNa$ при хімічному вилученні CS_2 із БФС

Досл.	Вихідні сполуки		Температура, °С	Тривалість, хв	T _{пл.} , °С	Вихід, %
	співвідношення $CS_2 : (C_2H_5)_2NH : NaOH$, моль	послідовність завантаження				
1	2,0 : 1,0	$(C_2H_5)_2NH + CS_2$	0 – 5	60	68 – 76	92,8*
			20 – 25	15		
2	1,0 : 1,0 : 1,0	$(C_2H_5)_2NH + NaOH + CS_2$	0 – 5	60	91 – 95	84,6
			20 – 25	15		
3	1,0 : 1,5 : 1,0	$CS_2 + (C_2H_5)_2NH + NaOH$	0 – 5	60	88 – 94	82,2
			20 – 25	15		
4	1,0 : 1,5 : 1,1	$(C_2H_5)_2NH + NaOH + CS_2$	0 – 5	60	92 – 95	83,5
			20 – 25	15		
5	1,0 : 1,1 : 1,0	$CS_2 + NaOH + (C_2H_5)_2NH$	0 – 5	60	90 – 95	68,4
			20 – 25	15		
6	1,0 : 1,0 : 1,5	$(C_2H_5)_2NH + NaOH + CS_2$	0 – 5	60	92 – 95	73,3
			20 – 25	15		
7	1,0 : 1,1 : 1,0	$CS_2 + (C_2H_5)_2NH + NaOH$	0 – 5	60	94 – 95	80,3
			20 – 25	15		
8	1,0 : 1,1 : 1,0	$CS_2 + [(C_2H_5)_2NH + NaOH]**$	0 – 5	60	92 – 95	96,7
			20 – 25	15		

Примітки: * – вихід 1,1,3,3-тетраетилтіосечовини;

** – одночасне введення двох компонентів в реакційну масу.

Можливість взаємодії активного дитіоангідриду (CS_2) тритіокарбонної кислоти як з амінами і лугами окремо, так і при їх сумісній присутності, пояснюють результати кінцевого виходу $(C_2H_5)_2NC(=S)SNa$ залежно від послідовності завантаження реагентів, що наведені в табл. 2. Оптимальним стехіометричним співвідношенням є невеликий надлишок аміну (п. 7, 8), що пов'язано з великою його леткістю, а найбільш прийнятною послідовністю введення компонентів є одночасне залучення до реакційного середовища луку та аміну (п. 8). Крім того встановлено, що основний час реакції не перевищує 60 хв, а час агрегації продуктів реакції 15 хв (п. 1 – 8, табл. 2).

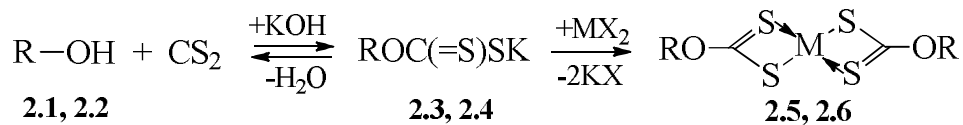
Нами встановлена подальша модифікація хімічного вилучення CS_2 із БФС шляхом реакції комплексоутворення сполук **1.8** – **1.14** з солями металів MX_2 та утворенням метал-хелатів **1.15** – **1.49**. Досліджено, що сполуки **1.15** – **1.49** можна отримати як із виділенням лужних солей, так і без виділення шляхом послідовного введення солей MX_2 в реакційну масу.

В ІЧ спектрах сполук **1.8** – **1.14** спостерігали дві смуги валентних $\nu(C-N)$ і деформаційних $\delta(CH_3)$ коливань алкільного фрагменту, відповідно, з максимумами поглинань в області 2982 – 2902 та 1347 – 1300 cm^{-1} . Для валентних коливань $\nu(C=C)$ ароматичного ядра (**1.8**) характерна смуга поглинань 1627 cm^{-1} (плече 1630 cm^{-1}) та слабка смуга 1566 cm^{-1} . Спектри сполук **1.8** – **1.14** містять однотипні смуги поглинань C–N групи: $\nu_1(C-N)$ та $\nu_2(C-N)$, відповідно, з максимумом поглинань в

області 1466 – 1424 та 1129 – 1118 см^{-1} , а також валентні коливання $-\text{C}(=\text{S})\text{S}$ групи: $\nu(\text{>C}-\text{S})$ та $\nu(\text{C}=\text{S})$, відповідно, в області 1225 – 1078 та 1068 – 1030 см^{-1} . При комплексоутворенні валентні коливання алкільного фрагменту, що є не досить чутливими у порівнянні з $\nu(\text{C}-\text{N})$ групи, зазнають незначного зміщення 4 – 12 см^{-1} у високочастотну область. Суттєве зміщення коливань $\nu(\text{C}-\text{N})$ групи у високочастотну область складає 28 – 107 см^{-1} та однозначно вказує на утворення комплексних сполук. Така ж тенденція спостерігається і у випадку коливань $-\text{C}(=\text{S})\text{S}$ групи: $\nu_1(\text{>C}-\text{S})$ та $\nu_2(\text{C}=\text{S})$ зі зміщенням у високочастотну область, відповідно, на 8 – 71 та 33 – 63 см^{-1} .

Дослідження вилучення CS_2 із БФС дією нижчих спиртів проводили за реакцією (схема 3):

Схема 3



де $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ (2.5); $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ (2.6).

Мотивація використання нижчих спиртів при хімічному вилученні CS_2 із БФС полягала в тому, що нижчі спирти є відносно дешевими та доступними вітчизняними реагентами, а продукти реакції – ксантогенати металів 2.3 – 2.6 ефективними додатками до олів та флотореагентами в гірничодобувній промисловості.

Нами вперше встановлена можливість хімічного вилучення CS_2 із БФС з використанням нижчих спиртів в лужному середовищі з утворенням ксантогенатів лужних металів 2.3, 2.4 та їх модифікованих форм – метал-хелатів 2.5, 2.6, а також досліджені оптимальні умови їх отримання. Встановлено, що ксантогенати лужних металів 2.3, 2.4, на відміну від раніше досліджених дитіокарбаматів 1.8 – 1.14, менш стійкі до гідролізу, а тому при проведенні досліджень тривалість та температура реакції (табл. 3) були мінімізовані.

Таблиця 3

Умови отримання $\text{CH}_3\text{OC(=S)SK}$ при хімічному вилученні CS_2 із БФС
коксохімічних виробництв

Дослід	Вихідні сполуки		Температура, °C	Тривалість, хв	$T_{\text{пл}}$, °C	Вихід, %
	співвідношення $\text{CS}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{KOH}$, моль	послідовність завантаження				
1	1,0 : 1,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	0 – 5	10	235 – 237	77,5
2	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	0 – 5	10	233 – 237	81,9
3	1,0 : 3,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	0 – 5	10	234 – 237	82,4
4	1,0 : 4,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	0 – 5	10	234 – 237	83,1
5	1,0 : 5,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	0 – 5	10	233 – 237	83,7
6	1,0 : 1,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	15 – 20	60	230 – 237	62,1
7	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	15 – 20	60	234 – 237	71,7
8	1,0 : 3,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	15 – 20	60	232 – 237	74,1
9	1,0 : 4,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	15 – 20	60	235 – 237	74,3
10	1,0 : 5,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	15 – 20	60	235 – 237	75,2

Отримані дані (рис. 3) показують, що сполука **2.3** утворюється з виходом 79,4 % уже за перші 10 хв реакції, а наступне збільшення часу реакції до 60 хв приводять до зменшення виходу лише на 7,7 %, очевидно, за рахунок проходження побічних реакцій гідролізу сполуки **2.3**. Дослідженням виходу сполуки **2.3** від температури реакції (рис. 4) встановлено, що максимальний вихід 81,9 % спостерігається при охолодженні реакційної маси до 0 – 5 °С. Незначне підвищення температури до 10 – 15 °С суттєво не впливає на зменшення виходу сполуки **2.3** (1,1 – 2,5 %), тоді як підвищення температури до 45 °С істотно зменшує її вихід на 19,5 %.

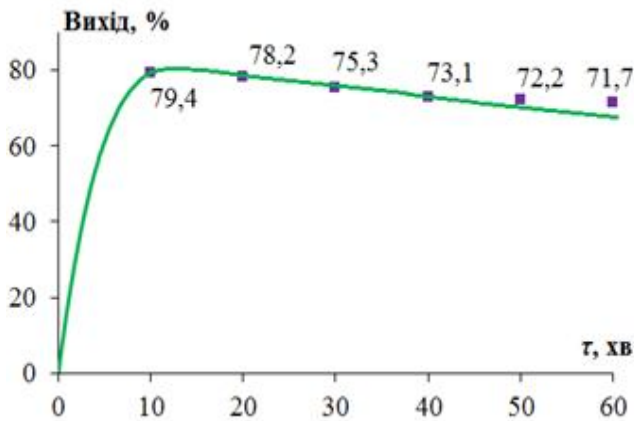


Рис. 3. Залежність виходу $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{S})\text{SK}$ від часу реакції. Умови: $T = 15 - 20$ °С; співвідношення температури реакції. Умови: $\tau = 10$ хв; $\text{CS}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{KOH} = 1 : 2 : 1$

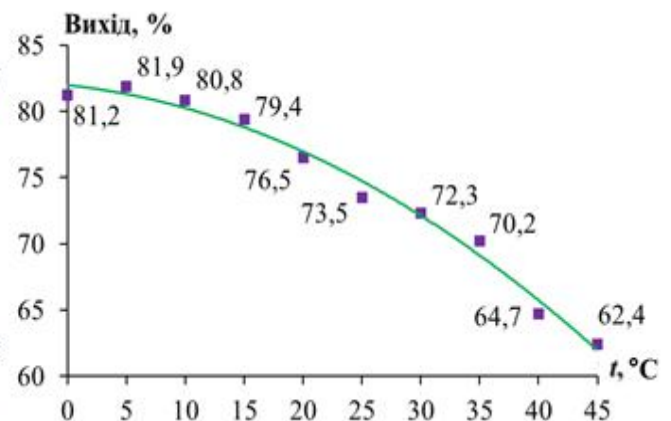


Рис. 4. Залежність виходу $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{S})\text{SK}$ від температури реакції. Умови: $\tau = 10$ хв; співвідношення $\text{CS}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{KOH} = 1 : 2 : 1$

Результати досліджень впливу інших факторів (мольне співвідношення та послідовність завантаження реагентів) на вихід сполуки **2.3** наведено в табл. 3 та

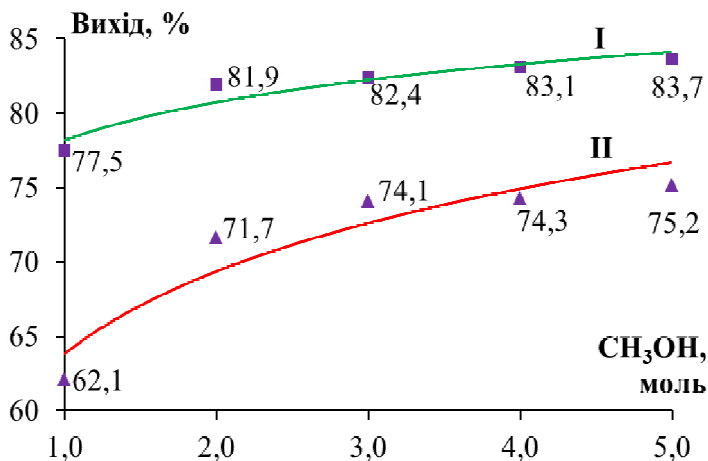


Рис. 5. Залежність виходу $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{S})\text{SK}$ від надлишку метанолу. Умови: I – $\tau = 10$ хв, $T = 0 - 5$ °С; II – $\tau = 60$ хв, $T = 15 - 20$ °С

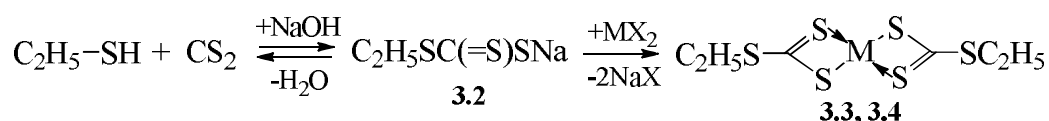
на рис. 5. З метою збільшення виходу сполук **2.3** та **2.4** в рівноважній реакції (схема 3) було вивчено вплив надлишкової кількості метанолу в досліджених системах (пп. 1 – 5, табл. 3) за температури 0 – 5 °С (інтервал I) та (пп. 6 – 10, табл. 3) за температури 15 – 20 °С (інтервал II). Встановлено, що в інтервалі I збільшення метанолу в п'ять разів збільшує вихід сполуки **2.3** лише на 6,2 %, тоді як збільшення в два рази – на 4,4 %.

Інша залежність встановлена в температурному інтервалі II: збільшення метанолу в п'ять разів збільшує вихід сполуки **2.3** на 13,1 %, але не перевищує загальний вихід в 75,2 %. Умови отримання дитіокарбаматів (табл. 2) та ксантогенатів (табл. 3) лужних металів суттєво відрізняються між собою, що можна пояснити не лише різною реакційною здатністю досліджених амінів та нижчих спиртів, а й стійкістю до гідролізу синтезованих сполук, відповідно, **1.8 – 1.14** та **2.3, 2.4**.

В ІЧ-спектрах сполук **2.3** – **2.6** спостерігали дві смуги валентних $\nu(\text{C}-\text{H})$ і деформаційних $\delta(\text{CH}_3)$ коливань алкільного фрагменту, відповідно, з максимумами поглинання в області 3008 – 2934 та 1450 – 1431 cm^{-1} , а також їх зміщення на 14 – 23 cm^{-1} у високочастотну область у випадку утворення метал-хелатів **2.5**, **2.6**. Характерними є сильні валентні коливання $\nu_1(\text{>C}=\text{O})$ в області 1230 – 1203 cm^{-1} та їх зміщення у високочастотну область на 16 – 27 cm^{-1} у випадку утворення комплексних сполук **2.5**, **2.6**. Валентні коливання груп $\nu_1(\text{>C}=\text{S})$ та $\nu_2(\text{C}=\text{S})$, що зафіксовані, відповідно, в області 1134 та 1065 cm^{-1} , зазнають зміщення у високочастотну область при комплексоутворенні на 15 – 40 cm^{-1} .

Дослідження вилучення CS_2 із БФС дією етилмеркаптану проводили за реакцією (схема 4):

Схема 4



де $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ (**3.3**); $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ (**3.4**).

Синтез тритіокарбонатів металів **3.2** – **3.4** обумовлений встановленням принципової можливості хімічного вилучення CS_2 із БФС меркаптанами та розширенням, таким чином, номенклатури синтезованих сполук, а також можливим їх практичним використанням в різних галузях промисловості. Наведений на схемі 4 метод отримання тритіокарбонатів металів є технологічно універсальним, що дозволяє отримувати сполуки **3.3**, **3.4** як із попереднім виділенням натрієвої солі етилтритіокарбонової кислоти **3.2**, так і без нього. Умови отримання сполук **3.2** – **3.4** наведено в табл. 4. Встановлено, що оптимальними умовами отримання етилтритіокарбонатів металів є: співвідношення CS_2 : етилмеркаптан : $\text{NaOH} = 1,0$:

Таблиця 4

Умови отримання етилтритіокарбонатів металів при хімічному вилученні CS_2 із БФС коксохімічних виробництв

Сполука	Співвідношення, моль			Температура, °C	Час, хв	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Вихід, %
	CS_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	NaOH				
3.2	1,0	1,5	1,0	0 – 5	40	205 – 211	83,8
3.3	1,0	1,5	1,0	0 □ – 5	40	82 – 98	78,3
				15 □ 20	20		
□.4	1,0	1,5	1,0	0 – 5	40	>280	47,6

1,5 : 1,0; порядок взаємодії: [етилмеркаптан + NaOH] + CS_2 ; тривалість реакції – 40 хв; температура реакції – 0 – 5 °C. Будову сполук **3.2** – **3.4** підтверджували методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри сполук **3.2** – **3.4** мають смуги поглинання при частотах 1053 – 1028 cm^{-1} , 984 – 952 cm^{-1} та 655 – 605 cm^{-1} , які є характерними,

відповідно, для валентних коливань $\nu_1(\text{C}=\text{S})$, $\nu_2(\text{C}=\text{S})$ та $\nu_3(\text{C}-\text{S})$ груп.

Четвертий розділ включає результати триботехнічних досліджень синтезованих метал-хелатів на основі дитіокарбамінової **1.9**, **1.10**, **1.23**, **1.24**, **1.29**, **1.30**, **1.34**, **1.35**, **1.38**, **1.39**, ксантогенової **2.5**, **2.6** кислот та інших сульфурвмісних лігандів **4.1**, **4.2**, **5.1**, **5.2** в індустриальній оливі І-40А на машинах тертя СМЦ-2, МФТ-1 та чотирикульковій машині.

Дослідження на машині тертя СМЦ-2. Склад мастильних композицій, отримані результати протизношувальних та антифрикційних властивостей сполук **1.9**, **1.23**, **1.24**, **1.29**, **1.30** наведено в табл. 5.

Таблиця 5

Протизношувальні та антифрикційні властивості мастильних композицій на основі N,N-диметилдитіокарбаматів металів

Композиція	Склад композиції					I · 10 ⁻⁴ , г	f _{тр} · 10 ⁻²		
	комплексна сполука				ДМФА, мл			I-40A, мл	
	ліганд	M ⁿ⁺	сполука	%					
1		Na ⁺	1.9	0,10	15,0	97,3	2,3	4,0	
2		Cu ²⁺	1.23	0,05	15,0	97,4	19,2	3,3	
3		Ni ²⁺	1.30	0,05	15,0	97,4	5,7	3,0	
4		Co ²⁺	1.29	0,05	15,0	97,4	5,2	2,7	
5		Zn ²⁺	1.24	0,25	10,0	102,6	6,5	2,7	
6	I-40A без додатків					–	–	38,7	6,0

Наведені в табл. 5 дані дають змогу зробити наступні висновки:

– досліджені додатки залежно від природи металу мають такий ряд протизношувальної активності: Na > Co > Ni > Zn > Cu, тоді як ряд антифрикційної активності суттєво змінюється: Co ≈ Zn > Ni > Cu > Na;

– досліджені додатки відносно чистої оливи I-40A зменшують зношування в парі тертя «бронза-сталь» в 2,0 – 17,0 разів, а коефіцієнт тертя в 1,5 – 2,2 рази.

Дослідження на машині тертя МФТ-1. Склад мастильних композицій, отримані результати протизношувальних та антифрикційних властивостей сполук **1.34**, **1.35**, **2.5**, **2.6**, **4.1**, **4.2**, **5.1**, **5.2** наведено в табл. 6.

Таблиця 6

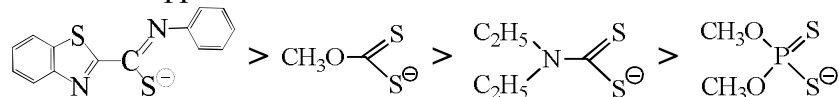
Протизношувальні та антифрикційні властивості мастильних композицій з додатками на основі сульфурвмісних лігандів деяких 3d-металів

Композиція	Склад композиції					I · 10 ⁻⁴ , г	f _{тр} · 10 ⁻²		
	комплексна сполука				ДМФА, мл			I-40A, мл	
	ліганд	M ²⁺	сполука	%					
1		Zn	5.2	0,15	12,0	до 100	3,0	2,8	
2		Cu	5.1	0,15	12,0	до 100	13,5	3,8	
3	CH ₃ OC(=S)S ⁻	Zn	2.6	0,15	12,0	до 100	10,1	3,1	
4		Cu	2.5	0,15	12,0	до 100	14,4	4,3	
5	(C ₂ H ₅) ₂ NC(=S)S ⁻	Zn	1.35	0,15	12,0	до 100	12,2	3,2	
6		Cu	1.34	0,15	12,0	до 100	14,6	4,5	
7	(CH ₃ O) ₂ P(=S)S ⁻	Zn	4.2	0,15	12,0	до 100	18,5	3,6	
8		Cu	4.1	0,15	12,0	до 100	15,8	5,2	
9	I-40A без додатків					–	100	40,1	6,8

Наведені в табл. 6 дані дають змогу зробити наступні висновки:

– протизношувальні та антифрикційні властивості сполук, що отримані на машинах тертя СМЦ-2 та МФТ-1, мають суттєву різницю, особливо це стосується антифрикційних властивостей ($f_{\text{тр}}$);

– для лігандів цинкових та мідних комплексів можна навести такий ряд протизношувальної та антифрикційної активності:



– досліджені добавки відносно чистої оливи І-40А зменшують зношування в парі тертя «бронза-сталь» в 2,2 – 13,4 рази, а коефіцієнт тертя в 1,3 – 2,4 рази.

Дослідження на чотирикульковій машині тертя. Склад мастильних композицій наведено в табл. 7, а дані отриманих протизношувальних властивостей – на рис. 6, 7.

Таблиця 7

Склад мастильних композицій на основі N,N-діетилдитіокарбаматів металів

Композиція	Комплексна сполука				Хлороформ, мл	І-40А, мл
	ліганд	сполука	M^{n+}	%		
1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}^-$	1.10	Na^+	1,0	–	до 100
2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}^-$	1.34	Cu^{2+}	1,0	6,0	до 100
3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}^-$	1.35	Zn^{2+}	1,0	6,0	до 100
4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}^-$	1.38	Co^{2+}	1,0	6,0	до 100
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}^-$	1.39	Ni^{2+}	1,0	6,0	до 100
6	І-40А без додатків				–	100

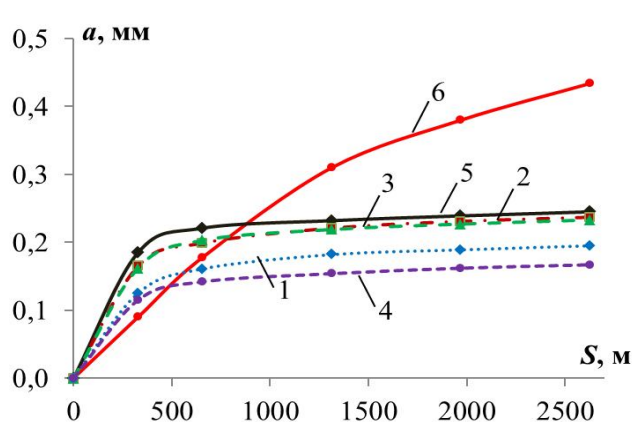


Рис. 6. Залежність радіуса площини контакту від шляху тертя ($\sigma = 50 \text{ Н/мм}^2$)

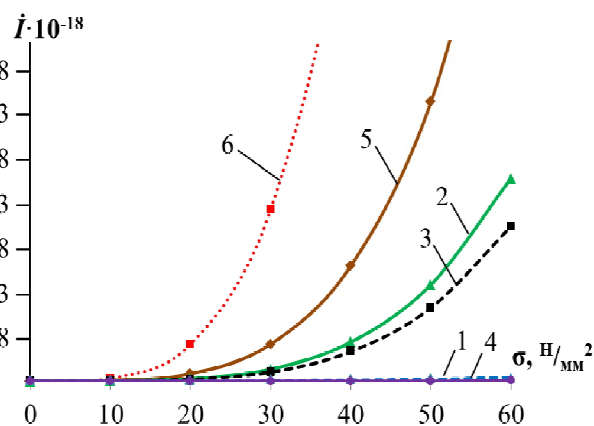


Рис. 7. Залежність інтенсивності зношування від значення контактної тиску ($\sigma = 10 - 60 \text{ Н/мм}^2$)

На відміну від машин тертя СМЦ-2 та МФТ-1, де зношування реєстрували ваговим методом (Δm), на чотирикульковій машині тертя останній визначали за площиною плями зношування ($R = a$) в парі тертя «сталь-сталь». Графічні залежності (рис. 6, 7) показують, що найкращі протизношувальні властивості має композиція п. 4 (табл. 7).

Високі триботехнічні властивості синтезованих сполук **1.9, 1.10, 1.23, 1.24, 1.29, 1.30, 1.34, 1.35, 1.38, 1.39, 2.5, 2.6, 4.1, 4.2, 5.1, 5.2** в оливі І-40А, отримані на різних машинах тертя, свідчать про їх можливе успішне використання в індустріальних оливах.

З метою прогнозування ефективності триботехнічних властивостей хімічних сполук (додатків), виділених реагентними методами із токсичних промислових

відходів, в рамках фундаментальної залежності «структура-властивості» була встановлена кореляція між їх протизношувальними властивостями та іонними потенціалами металів φ (рис. 8), а також сумарним зарядом координуючих центрів сульфурвмісних лігандів (S^1+S^2) досліджених сполук, що мають у своєму складі метал-хелатний вузол MS_4 та MN_2S_2 .

Іонні потенціали металів визначали за формулою:

$$\varphi = \frac{Z_{ef}}{r} = \frac{Z - S}{r}, \quad (1)$$

де Z_{ef} – ефективний заряд ядра атома, еВ;
 Z – загальна кількість електронів у атомі;
 S – стала екранування зовнішнього електрона ядра атома іншими електронами;
 r – орбітальний радіус іона, м.

На рис. 8а наведено кореляційну залежність між розрахованими нами іонними потенціалами металів, що входять до складу досліджених метал-хелатів **1.34**, **1.35**, **1.38**, **1.39**, та їх протизношувальними властивостями, отриманими на чотирикульковій машині тертя.

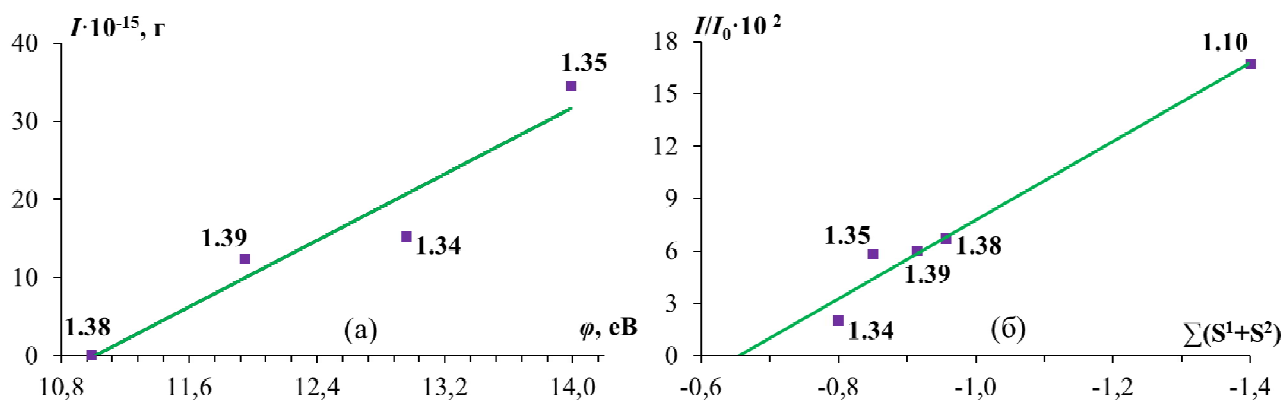


Рис. 8. Залежність протизношувальних властивостей досліджених сполук:

(а) від потенціалів іонізації металів, що входять до їх складу (чотирикулькова машина тертя), відповідно, **1.38 > 1.39 > 1.34 > 1.35**;

(б) від сумарного заряду (S^1+S^2) на координуючих центрах органічних лігандів, що входять до їх складу (машина тертя СМЦ-2), відповідно, **1.34 > 1.35 > 1.39 > 1.38 > 1.10**

Встановлено прямий зв'язок між іонними потенціалами металів, що входять до складу комплексних сполук, та їх протизношувальними властивостями: чим менший іонний потенціал центрального іону, тим кращі протизношувальні властивості має досліджений додаток. Встановлений зв'язок підтверджується також графічною залежністю між протизношувальними властивостями та сумарним зарядом (S^1+S^2) на координуючих центрах досліджених додатків (рис. 8б), розрахованим квантово-хімічним методом: чим меншою є зарядова складова на центральному іоні металу φ та на лігандній частині (S^1+S^2), тим менш іонним є хімічний зв'язок в досліджених

Таблиця 8
Розраховані дані іонних потенціалів металів

Метал	Z	S	Z_{ef}	$r \cdot 10^{-10}$, м	φ , еВ
Na	11	8,80	2,20	0,278	7,91
K	19	16,80	2,20	0,592	3,72
Fe	26	22,25	3,75	0,370	10,14
Co	27	23,10	3,90	0,355	10,99
Ni	28	23,95	4,05	0,339	11,95
Cu	29	24,80	4,20	0,324	12,96
Zn	30	25,65	4,35	0,311	13,99

метал-хелатах і тим кращими є протизношувальні властивості досліджених додатків.

На рис. 9 наведена графічна залежність протизношувальних властивостей, відповідно, цинкових та мідних комплексів на основі сульфурвмісних лігандів різної природи, що мають єдині координаційні центри MS_4 та MN_2S_2 від сумарного заряду координуючих центрів (S^1+S^2).

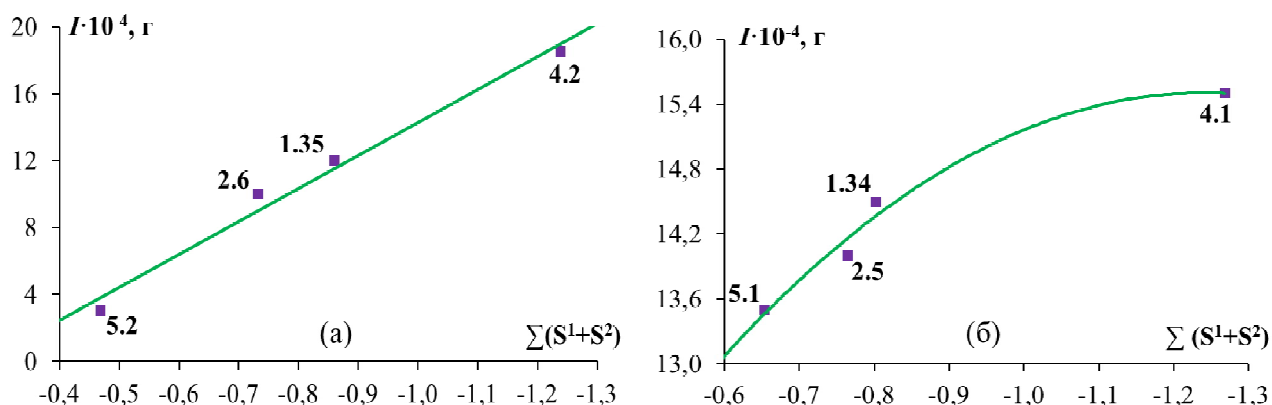
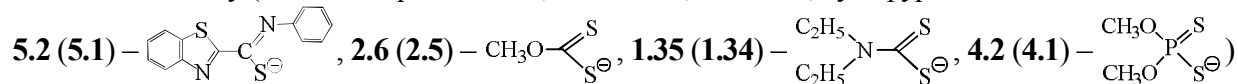


Рис. 9. Залежність протизношувальних властивостей комплексних сполук Цинку (а) та Купруму (б), відповідно, **5.2 (5.1) > 2.6 (2.5) > 1.35 (1.34) > 4.2 (4.1)** від сумарного заряду (S^1+S^2) на координуючих центрах сульфурвмісних лігандів (для сполук **5.1** та **5.2** – від (N^1+S^1), що входять до їх складу (машина тертя МФТ-1, тиск $P = 0,102$ МПа, сульфурвмісні ліганди:



Встановлені графічні залежності (рис. 9) мають однаковий характер. Лише у випадку цинкових комплексів різниця у зношуванні пари тертя становить $3,0 - 18,5 \cdot 10^{-4}$ г, тоді як для мідних – лише $13,5 - 15,0 \cdot 10^{-4}$ г, що можна пояснити різною природою металу. Для Цинку триботехнічні характеристики отриманих комплексних сполук суттєво відрізняються між собою, тоді як для Купруму така розбіжність менш характерна.

П'ятий розділ містить технологічне, екологічне та економічне обґрунтування доцільності хімічного вилучення CS_2 із БФС коксохімічних виробництв.

Технологічна частина включає модифікацію існуючої технології ректифікації сирого бензолу шляхом дослідженого нами хімічного вилучення CS_2 із БФС та наступною подачею уже очищеного бензолу (вміст CS_2 не перевищує 0,9 – 1,7 %) на стадію повторної ректифікації. Технологічна схема блочно-модульної установки хімічного вилучення CS_2 із БФС з отриманням дитіокарбаматів 3d-металів наведена на рис. 10.

Згідно даної схеми сірковуглець БФС надходить із цеху уловлювання сирого бензолу маслом-поглиначем в реактор *поз.2*, куди одночасно подають алкіламін та підготовлений до необхідної концентрації водний розчин гідроксиду натрію з реактора *поз.1*. Процес ведуть при постійному перемішуванні та охолодженні, контролюючи необхідне співвідношення реагентів. Утворені дитіокарбамати лужних металів перемішують протягом 1 год, при необхідності розбавляють водою до повного їх розчинення та направляють в роздільну колону *поз.3*. Після розділення водно-неорганічний шар подають в реактор *поз.4*, а з реактора *поз.5* подають концентрований водний розчин солі MX_2 . Реакційну масу перемішують

протягом 15 – 20 хв підтримуючи температуру в межах 15 – 25 °С. Утворені дитіокарбамати 3d-металів подають на центрифугу *поз.6* для фільтрування. Фільтрат, що містить залишки вихідних реагентів та водорозчинні продукти реакції, насосом *поз.7* подають на колону з адсорбентом *поз.8*, а потім в установку зворотного осмосу *поз.9* для остаточного знесолення. Очищену воду направляють в резервуар *поз.10* для повторного використання. Бензольний розчин (очищена БФС) із відділення хімічного вилучення CS₂ подають в цех ректифікації на стадію повторної ректифікації.

Екологічна частина включала дослідження підвищення екологічної безпеки коксохімічного виробництва шляхом хімічного вилучення CS₂ із БФС та зменшення токсичного впливу останнього в робочій зоні за рахунок його глибокого хімічного перетворення в суттєво менш токсичні сполуки.

Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв досліджено із врахуванням зменшення техногенних ризиків, що в свою чергу пов'язували із зменшенням екоотоксичної небезпеки (Е, екотоксу) сірковуглецю та продуктів його хімічної переробки за формулою:

$$E = \frac{P \cdot N}{ЛД_{50}}, \quad (2)$$

де Р – персистентність (період напіврозкладу токсичної речовини);
N – максимальна норма витрати ПП за діючою речовиною, кг/га;
ЛД₅₀ – середня смертельна доза при пероральному надходженні в організм щурів, мг/кг.

При цьому, зміну екоотоксичності протягом досліджених хімічних перетворень розраховували за формулою:

$$E_p = \frac{\sum E_{BP}}{\sum E_{PP}}, \quad (3)$$

де $\sum E_{BP}$ – екоотоксичність вихідних речовин;

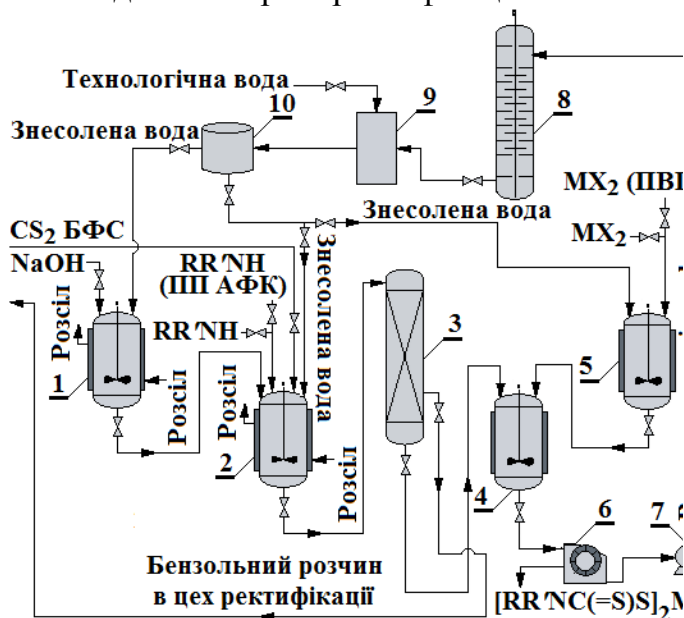


Рис. 10. Технологічна схема блочно-модульної установки хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв:

1 – реактор для приготування розчину луку, 2 – реактор для утворення дитіокарбаматів лужних металів, 3 – роздільна колона, 4 – реактор для утворення дитіокарбаматів 3d-металів, 5 – реактор для приготування розчинів солей 3d-металів, 6 – центрифуга, 7 – насос, 8 – колона з адсорбентом, 9 – установка зворотного осмосу для знесолення води, 10 – резервуар для знесоленої води;

прийняті скорочення: ПП АФК – пестицидні препарати алкіламонієвих солей алкілфеноксикарбонових кислот, ПВГ – промивні води гальванічних виробництв

Таблиця 9

Екоотоксичність органічних речовин при сумісній реагентній переробці ПП та CS₂ БФС

Дослід	Препарат (речовина)	Персистентність Р, місяці	Норма витрати N, кг/га	ЛД ₅₀ , мг/кг	Екотокс Е	Е _р
1	2,4-Д ДМА	3,0	4,8	1200	1,2·10 ⁻²	77,6
	Цирам	1,0	3,0	1340	2,2·10 ⁻³	
	2,4-Д МЕ	3,0	6,0	1500	1,2·10 ⁻²	

$\sum E_{\text{ГР}}$ – екотоксичність продуктів реакції.

2	Банвел	3,5	46,8	2375	$6,9 \cdot 10^{-2}$	144
	Цирам	1,0	3,0	1340	$2,2 \cdot 10^{-3}$	
	Дикамба	3,5	7,0	4200	$5,8 \cdot 10^{-3}$	
3	CS ₂	3,5	1,0	3,2	1,09	–

Отримані дані (табл. 9) свідчать про те, що при хімічній взаємодії бензольного розчину сірковуглецю (CS₂ БФС) з алкіламонієвими солями арил- та алкілфеноксикарбонових кислот, екотоксичність продуктів реакції порівняно з вихідними речовинами зменшується в 77,6 – 144,0 рази.

Економічну складову хімічного вилучення CS₂ із БФС розраховували як різницю між прибутком від можливого продажу біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) як продукту промислового призначення та прямими затратами на його виробництво. Встановлено, що річний неоподаткований прибуток від хімічного вилучення CS₂ із БФС з отриманням кінцевого біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) з виходом 94,3 % становить 12,7 млн. грн.

ВИСНОВКИ

В дисертації вирішено наукову задачу підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв встановленням закономірностей хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції шляхом її обробки нуклеофільними реагентами, що дозволяє зробити такі висновки:

1. Досліджено систему CS₂ (бензольна фракція) – нуклеофіл – луг та встановлено оптимальні умови хімічного вилучення сірковуглецю:

– при використанні первинних/вторинних амінів: співвідношення CS₂ (бензольна фракція) : амін : луг = 1,0 : 1,1 : 1,0; послідовність завантаження CS₂ (бензольна фракція) + (амін + луг); час реакції 60 хв за температури 0 – 5 °С та 15 хв за температури 20 – 25 °С;

– при використанні нижчих спиртів: співвідношення CS₂ (бензольна фракція) : спирт : КОН = 1,0 : 2,0 : 1,0; послідовність завантаження (спирт + КОН) + CS₂ (бензольна фракція); час реакції 10 хв за температури 0 – 5 °С;

– при використанні етилмеркаптану: співвідношення CS₂ (бензольна фракція) : етилмеркаптан : NaOH = 1,0 : 1,5 : 1,0; послідовність завантаження (етилмеркаптан + NaOH) + CS₂ (бензольна фракція); час реакції 40 хв за температури 0 – 5 °С.

2. Встановлено утворення в одну стадію дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів деяких 3d-металів шляхом послідовного додавання до бензольної фракції нуклеофілів та водних розчинів солей 3d-металів. Склад та будову синтезованих сполук досліджено елементним аналізом, методами ІЧ- та атомно-абсорбційної спектроскопії. Ефективність запропонованого методу вилучення сірковуглецю із бензольної фракції підтверджується високим виходом кінцевих метал-хелатів (82 – 97 %) та низьким вмістом залишкового сірковуглецю в бензольній фракції (0,9 – 1,7 %).

3. Досліджено протизношувальні та антифрикційні властивості дитіокарбаматів натрію, купруму, цинку, кобальту(II) та ніколу(II) та ксантогенатів купруму і цинку. Встановлено, що введення даних сполук в індустріальну оливу І-40А покращує триботехнічні властивості мастильних композицій: зношування та коефіцієнт тертя зменшуються, відповідно, в 2,0 – 16,8 та 1,3 – 2,4 рази порівняно з чистою оливою І-40А.

4. Встановлено залежність протизношувальних властивостей мастильних композицій від природи металу та лігандного оточення досліджених додатків: чим менший іонний потенціал та зарядова складова центрального іону, а також сумарний заряд (S^1+S^2) на лігандній частині, тим кращими є протизношувальні властивості дослідженого додатку.

5. Встановлено підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв із врахуванням зменшення екотоксичної небезпеки сірковуглецю за рахунок його глибокого хімічного перетворення. Показано, що при хімічній взаємодії CS_2 бензольної фракції з алкіламонієвими солями арил- та алкілфеноксикарбонових кислот екотоксичність продуктів реакції зменшується в 77,6 – 144,0 рази порівняно з вихідними речовинами.

6. Запропоновано технологічну схему хімічного вилучення CS_2 із бензольної фракції коксохімічних виробництв з використанням алкіламінів в лужному середовищі. Показано, що розроблена технологія може бути ефективно використана на стадії ректифікації органічних сполук коксохімічного виробництва, що дозволить покращити екологічний стан як самого виробництва, так і навколишнього середовища.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Механізм вибіркового перенесення з точки зору резонансного потенціалу за Нечаєвим / [А. П. Ранський, Н. О. Діденко, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк] // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2010. – № 4. – 4 с. Режим доступу до журн.: <http://praci.vntu.edu.ua/article/view/1277/658>

Дисертантом синтезовано дитіокарбамати деяких 3d-металів із використанням сірковуглецю БФС та отримано мастильні композиції на їх основі для триботехнічних досліджень.

2. Утилізація лужно-сульфідних розчинів промислових виробництв / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, О. А. Гордієнко, Т. С. Тітов, О. В. Полонець] // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2012. – № 1 – С. 30–33.

Участь дисертанта полягає в розробленні принципової схеми сумісної утилізації відпрацьованих лужно-сульфідних розчинів та промивних вод гальванічних виробництв.

3. Ранський А. П. Екологічно безпечна реагентна переробка сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв [електронний ресурс] / А. П. Ранський, Т. С. Тітов // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2011. – № 4. – 8 с. Режим доступу до журн.: <http://praci.vntu.edu.ua/article/view/1408/1010>

Участь дисертанта полягає в аналізі існуючих методів утилізації сірковуглецю в складі БФС та розробленні нових схем його хімічного вилучення.

4. Дослідження дитіокарбаматів металів як присадок до індустріальної оливи І-40А / [Т. С. Тітов, А. М. Дудка, А. П. Ранський, В. І. Ситар] // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 1. – С. 185–186.

Особистий внесок автора полягає в синтезі дитіокарбаматів металів та отриманні мастильні композиції на їх основі для триботехнічних досліджень.

5. Тітов Т. С. Дослідження триботехнічних властивостей N,N-діалкілдитіокарбаматів як продуктів реагентної переробки сірковуглецю коксохімічних виробництв / Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Т. М. Авдієнко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 246–247.

Участь автора полягає в синтезі дитіокарбаматів металів, а також приготуванні мастильні композиції на основі синтезованих сполук та базової оливи І-40А.

6. Дослідження протизношувальних властивостей N,N-діалкілдитіокарбаматів деяких 3d-металів як додатків до індустриальних олив / [Т. С. Тітов, О. В. Диха, О. А. Гордієнко, О. В. Груздева] // Проблеми трибології. – 2013. – № 1. – С. 105–113.

Особистий внесок автора полягає у синтезі дитіокарбаматів та отриманні мастильних композицій на їх основі для триботехнічних досліджень.

7. Технологические аспекты реагентной переработки сероуглерода головной фракции сырого бензола коксохимических предприятий / [А. П. Ранский, Т. С. Титов, О. А. Гордиенко, А. К. Балалаев] // Экологический вестник России. – 2013. – № 4. – С. 48–51.

Дисертантом проаналізовано існуючі методи утилізації сірковуглецю БФС, розроблено нові реагентні методи, а також технологічну схему переробки сірковуглецю БФС в додатки до олив.

8. Ранский А. П. Получение ксантогенатов металлов реагентной переработкой сероуглерода головной фракции коксохимических предприятий / А. П. Ранский, Т. С. Титов, Т. Н. Авдиенко // Экологический вестник России. – 2013. – № 11. – С. 18–21.

Участь автора полягає в розробленні нового методу хімічного вилучення сірковуглецю із БФС в ксантогенати металів, а також відповідної технологічної схеми.

9. Economic efficiency and anthropogenic risks of regeneration of industrial oils / [A. Ranskiy, O. Gordienko, T. Titov, S. Tkachenko, A. Pivovarov] // Proceedings of the National Aviation University. – 2013. – Vol. 57, № 4. – P. 129–134.

Дисертантом приготувані мастильні композиції на основі базової оливи I-40A та додатків – диметилдитіокарбаматів купруму(II) та цинку.

10. Технологічний дизайн присадок до індустриальних олив, отриманих реагентною переробкою високотоксичних промислових відходів / [Т. С. Тітов, А. П. Ранський, О. В. Диха, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко] // Проблеми трибології. – 2014. – № 4. – С. 81–89.

Участь дисертанта полягає в проведенні квантово-хімічних розрахунків зарядів на координуючих центрах молекул додатків із класу дитіокарбаматів, ксантогенатів, дитіофосфатів та тіоамідів.

11. Пат. 69639 Україна, МПК12 C01B 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Тітов Т. С., Бондарчук О. В. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201111887 ; заявл. 10.10.2011 ; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9.

Особистий внесок автора полягає у виведенні формули винаходу, дослідженні хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з утворенням діалкілдитіокарбаматів лужних металів.

12. Пат. 69645 Україна, МПК12 C01B 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Тітов Т. С., Безвозюк І. І., Полонець О. В. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201111896 ; заявл. 10.10.2011 ; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9.

Особистий внесок дисертанта полягає у виведенні формули винаходу, дослідженні хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з утворенням діалкілдитіокарбаматів деяких s-, p-, та d-металів.

13. Пат. 69780 Україна, МПК12 C01B 21/00. Спосіб утилізації сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів на основі похідних

хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Тітов Т. С., Гордієнко О. А. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201113233 ; заявл. 09.11.2011 ; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9.

Особистий внесок автора полягає у виведенні формули винаходу, дослідженні хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з утворенням діалкілдитіокарбаматів лужних металів.

14. Пат. 70039 Україна, МПК12 В09В 3/00. Спосіб утилізації сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Тітов Т. С. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201113204 ; заявл. 09.11.2011 ; опубл. 25.05.2012, Бюл. № 10.

Особистий внесок автора полягає у виведенні формули винаходу, дослідженні хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з утворенням діалкілдитіокарбаматів деяких s-, p-, та d-металів.

15. Пат. 93608 Україна, МПК14 С01В 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Тітов Т. С., Прокопчук С. П., Авдієнко Т. М. ; патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201404292 ; заявл. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

Особистий внесок автора полягає у виведенні формули винаходу, синтезі метил- та етилксантогенатів калію з використанням сірковуглецю БФС коксохімічного виробництва.

16. Пат. 93610 Україна, МПК14 С01В 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Тітов Т. С., Безвозюк І. І., Балалаєв О. К. ; патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201404296 ; заявл. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

Особистий внесок автора полягає у виведенні формули винаходу, дослідженні хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з утворенням метилксантогенатів купруму(І) та цинку.

17. Тітов Т. С. Реакція взаємодії сірковуглецю з первинними та вторинними амінами / Т. С. Тітов, Н. В. Педешко, А. П. Ранський // Хімічні проблеми сьогодення : V Всеукраїнська конференція студентів, аспірантів і молодих вчених : тези допов. – Донецьк : ДонНУ, 2011. – С. 157.

Особистий внесок дисертанта полягає у дослідженні взаємодії сірковуглецю з первинними та вторинними амінами в лужному середовищі.

18. Дослідження поліфункціональних властивостей N,S-вмісних органічних сполук та їх метал-хелатів в індустріальних оливах / [А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко, Т. С. Тітов, М. В. Євсєєва, С. В. Бойченко] // АВІА-2011 : X Міжнародна науково-технічна конф. : тези допов. – К. : НАУ, 2011. – Т. 3. – С. 104–107.

Участь дисертанта полягає в синтезі лужних солей та метал-хелатів деяких 3d-металів N,N-діалкілдитіокарбамінової кислоти із сірковуглецю БФС.

19. Тітов Т. С. Реагентне вилучення сірковуглецю бензольної фракції коксохімічних виробництв шляхом утворення натрієвих солей діалкілдитіокарбамінової кислоти та кінцевих діалкілдитіокарбаматів 3d-металів / Т. С. Тітов, О. А. Гордієнко // АВІА-2011 : X Міжнародна науково-технічна конф. : тези допов. – К. : НАУ, 2011. – Т. 3. – С. 108–111.

Дисертантом отримано лужні солі та метал-хелати деяких 3d-металів N,N-діалкілдитіокарбамінової кислоти із сірковуглецю БФС.

20. Экологические вопросы коксохимических производств и пути их решения / [Т. С. Титов, С. В. Пелишенко, О. А. Гордиенко, Р. В. Петрук, А. В. Сандомирский] // Хімія та сучасні технології : V Міжнародна науково-технічна конф. : тези допов. – Дніпропетровськ : ДВНЗ «УДХТУ», 2011. – Т. 1. – С. 267.

Участь автора полягає в розробленні двостадійної (однореакторної) схеми хімічного вилучення сірковуглецю із БФС.

21. Тітов Т. С. Технології утилізації сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв / Т. С. Тітов, О. А. Гордієнко // Екологія-2011 : III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2011. – Т. 2. – С. 608–613.

Участь автора полягає в проведенні аналізу наукової літератури щодо існуючих методів вилучення сірковуглецю БФС та запропонуванні нових та більш перспективних.

22. Комбінована переробка високотоксичних відходів промислових виробництв / [А. П. Ранський, О. В. Полонець, Т. І. Панченко, Т. С. Тітов, Р. В. Петрук] // Екологія-2011 : III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2011. – Т. 2. – С. 620–622.

Особистий внесок дисертанта полягає в розробленні схеми хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з отриманням цінних кінцевих продуктів.

23. Ранский А. П. Реагентная переработка высокотоксичных серосодержащих соединений [электронный ресурс] / А. П. Ранский, Т. С. Титов, О. В. Полонец // WasteECo-2012 : матеріали Міжнародної виставки та конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харків, 2012. Режим доступу: <http://waste.ua/eco/2012/hazardous-waste/sulfur/>

Дисертантом синтезовано та виділено N,N-діалкілдитіокарбамати лужних та деяких 3d-металів із сірковуглецю БФС.

24. Ранский А. П. Совместная утилизация сероуглерода головной фракции коксохимических предприятий и некондиционных пестицидных препаратов [электронный ресурс] / А. П. Ранский, Т. С. Титов, О. А. Гордиенко // WasteECo-2012 : матеріали Міжнародної виставки та конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харків, 2012. Режим доступу: <http://waste.ua/eco/2012/hazardous-waste/pesticide/>

Дисертантом синтезовано N,N-діалкілдитіокарбамати лужних металів із сірковуглецю БФС та вторинних амінів, отриманих реагентною переробкою деяких некондиційних хлорвмісних пестицидних препаратів.

25. Модифікування регенерованих індустриальних олив сірковмісними присадними матеріалами / [О. А. Гордієнко, Р. В. Петрук, Т. С. Тітов, Т. І. Панченко, А. П. Ранський] // Проблеми хімотології : матеріали IV Міжнародної науково-технічної конф. – Одеса : Астропринт, 2012. – С. 191–192.

Участь автора полягає в розробленні схеми хімічного вилучення сірковуглецю БФС коксохімічних виробництв з отриманням додатків до індустриальних олив.

26. Тітов Т. С. Технології переробки високотоксичного сірковуглецю коксохімічних виробництв в додатки до індустриальних олив / Т. С. Тітов, А. П. Ранський, А. П. Березюк // Хімія та сучасні технології : VI Міжнародна науково-технічна конф. : тези допов. – Дніпропетровськ: ДВНЗ «УДХТУ», 2013. – Т. 1. – С. 120–121.

Особистий внесок дисертанта полягає в синтезі дитіокарбаматів металів із сірковуглецю БФС та отриманні мастильних композицій на їх основі.

27. Переробка високотоксичного сірковуглецю коксохімічних виробництв в додатки до індустріальних олив / [Т. С. Тітов, С. П. Прокопчук, А. П. Березюк, О. В. Груздева] // IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – С. 450–452.

Участь дисертанта полягає в синтезі дитіокарбаматів лужних та деяких 3d-металів, отриманні мастильних композицій на їх основі.

28. Гордієнко О. А. Технологічний дизайн додатків до індустріальних олив на основі вторинної органічної сировини / О. А. Гордієнко, А. П. Ранський, Т. С. Тітов // IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – С. 440–442.

Дисертантом розроблено схему хімічного вилучення сірковуглецю із БФС в додатки до олив.

29. Тітов Т. С. Реагентна переробка сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв / Т. С. Тітов, А. П. Ранський // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : VII Міжнародна науково-технічна конф. : збірник тез допов. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С. 75.

Особистий внесок автора полягає в розробленні схеми хімічного вилучення сірковуглецю із БФС такими нуклеофільними реагентами, як первинні та вторинні аміни, нижчі спирти та меркаптани.

30. Тітов Т. С. Дослідження протизношувальних властивостей дитіокарбаматів металів як продуктів реагентної переробки сірковуглецю коксохімічних виробництв / Т. С. Тітов, Ю. Ю. Сидорчук, К. К. Жуйко // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів. Монографія : матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції. – Київ : НАУ, 2014. – С. 182–186.

Особистий внесок автора полягає в отриманні мастильних композицій на основі N,N-діетилдитіокарбаматів лужних та деяких 3d-металів, отриманих із сірковуглецю БФС.

АНОТАЦІЯ

Тітов Т. С. Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ, 2016.

Дисертаційна робота присвячена підвищенню екологічної безпеки коксохімічних виробництв шляхом хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції та дослідженню фізико-хімічних основ його взаємодії з нуклеофільними реагентами з утворенням лужних солей дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбоненової кислот та наступного їх комплексоутворення з деякими 3d-металами в бензольному розчині. Досліджено систему сірковуглець – нуклеофіл – луг та встановлено оптимальні умови хімічного вилучення сірковуглецю. Досліджено протизношувальні та антифрикційні властивості дитіокарбаматів та ксантогенатів металів як додатків до індустріальних олив та встановлено залежність протизношувальних властивостей мастильних композицій від природи металу та лігандного оточення досліджених додатків. Досліджено підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв із врахуванням зменшення екотоксичної небезпеки сірковуглецю за рахунок його глибокого хімічного

перетворення. Встановлено, що при хімічній взаємодії сірковуглецю бензольної фракції з алкіламонієвими солями арил- та алкілфеноксикарбонових кислот, екоотоксичність продуктів реакції зменшується в 77,6 – 144,0 рази порівняно з вихідними речовинами. Запропоновано технологічну схему хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції коксохімічних виробництв з використанням алкіламінів в лужному середовищі, що може бути ефективно використана на стадії ректифікації органічних сполук коксохімічного виробництва та дозволить покращити екологічний стан як самого виробництва, так і навколишнього середовища.

Ключові слова: екологічна безпека, коксохімічне виробництво, бензольна фракція, хімічне вилучення, дитіокарбамати, ксантогенати, добавки, екоотоксичність.

АННОТАЦІЯ

Титов Т. С. Повышение экологической безопасности коксохимических производств химическим извлечением сероуглерода из бензольной фракции. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертационная работа посвящена повышению экологической безопасности коксохимических производств путем химического извлечения сероуглерода из бензольной фракции и исследовании физико-химических основ его взаимодействия с нуклеофильными реагентами с образованием щелочных солей дитиокарбаминовой, ксантогеновой и тритиокарбоновой кислот и последующего их комплексообразования с некоторыми 3d-металлами в бензольном растворе. Исследовано систему сероуглерод – нуклеофил – щелочь и установлено оптимальные условия химического извлечения сероуглерода. Установлено образование в одну стадию дитиокарбаматов, ксантогенатов и тритиокарбонатов некоторых 3d-металлов путем последовательного добавления к бензольной фракции нуклеофилов и водных растворов солей 3d-металлов. Эффективность предложенного метода извлечения сероуглерода из бензольной фракции подтверждается высоким выходом конечных металл-хелатов (82 – 97 %) и низким содержанием остаточного сероуглерода в бензольной фракции (0,9 – 1,7 %). Исследовано противоизносные и антифрикционные свойства дитиокарбаматов и ксантогенатов металлов в качестве присадок к промышленным маслам. Установлено, что противоизносные и антифрикционные свойства смазочных композиций улучшаются, соответственно, в 2,0 – 16,8 и 1,3 – 2,4 раз по сравнению с чистым маслом И-40А. Также установлено зависимость противоизносных свойств смазочных композиций от природы металла и лигандного окружения исследованных присадок: чем меньше ионный потенциал и зарядовая составляющая центрального иона, а также суммарный заряд на лигандной части, тем лучше противоизносные свойства исследованной присадки. Повышение экологической безопасности коксохимических производств исследовано с учетом уменьшения техногенных рисков, что, в свою очередь, связывали с уменьшением экотоксической опасности сероуглерода и продуктов его химической переработки за счет его глубокого химического преобразования. Установлено, что при химическом взаимодействии

сероуглерода бензольной фракции с алкиламмониевыми солями арил- и алкилфеноксикарбоновых кислот, экотоксичность продуктов реакции уменьшается в 77,6 – 144,0 раза по сравнению с исходными веществами. Предложено технологическую схему химического извлечения сероуглерода из бензольной фракции коксохимических производств с использованием алкиламинов в щелочной среде, что может быть эффективно использовано на стадии ректификации органических соединений коксохимического производства и позволит улучшить экологическую обстановку как самого предприятия, так и окружающей среды.

Ключевые слова: экологическая безопасность, коксохимическое производство, бензольная фракция, химическое извлечение, дитиокарбаматы, ксантогенаты, присадки, экотоксичность.

ABSTRACT

Taras S. Titov. Increase of environmental safety of coke production by chemical removal of carbon disulfide from benzene fraction. – Manuscript.

The thesis for obtaining Ph.D. of chemical sciences by specialty 21.06.01 – environmental safety. – A. V. Dumanskiy Institute of Colloid and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2016.

The thesis is dedicated to increase of the environmental safety of coke production by chemical removal of carbon disulfide from the benzene fraction and development of physical and chemical foundations of its interaction with nucleophilic reagents with the formation of alkaline salts of dithiocarbamic, xantic and trithiocarbonate acids and their subsequent complexation with some 3d-metals in benzene solution. The system carbon disulfide – nucleophile – alkali was studied and established optimal conditions of chemical removal of carbon disulfide. Anti-wear and friction properties of dithiocarbamates and xanthates of metals as additives to industrial oils were explored. It was established the dependence of anti-wear properties of lubricating compositions on the nature of the metal and ligand surrounding of the studied additives. An increasing of environmental safety of coke production was explored in view of reducing ecotoxic hazard of carbon disulfide due to its deep chemical transformation. It was established that during the chemical interaction between CS₂ and alkylammonium salts of aryl- and alkylphenoxycarboxylic acids, the ecotoxicity of the products decreases by 77.6 – 144.0 times comparatively to the primal substances. It was proposed the technological scheme of chemical removal of carbon disulfide from the benzene fraction of coke production using alkylamines in an alkaline media that can be used effectively on distillation stage of organic compounds of coke production and will improve the ecological state both the production and the environment.

Keywords: environmental safety, coke production, benzene fraction, chemical removal, dithiocarbamates, xanthates, additives, ecotoxicity.

Підписано до друку 03.02.2016 р. Формат 29.7×42 ¼
Наклад 100 прим. Зам. № 2016-029.
Віддруковано в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі
Вінницького національного технічного університету
м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95. Тел.: 59-87-38
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.