

Т. С. Тітов,
М. В. Хутько,
С. П. Прокопчук,
М. В. Євсєєва

ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ ХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ СІРКОВУГЛЕЦЮ З ГОЛОВНОЇ ФРАКЦІЇ СИРОГО БЕНЗОЛУ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

В роботі розглянуто технологічні особливості виділення головної фракції сирого бензолу на сучасних коксохімічних виробництвах, проведено огляд наявних методів переробки головної фракції та утилізації сірковуглецю, запропоновано реагентний метод вилучення сірковуглецю з утворенням солей N,N-діалкілдитіокарбамінових кислот та їхнє подальше перспективне практичне використання.

Ключові слова: коксохімічне виробництво, головна фракція сирого бензолу, утилізація, сірковуглець, дитіокарбамати, присадки

Abstract

In this paper the technological features of the extraction of head fraction of crude benzene in modern coke productions has been considered and has been made a review of the existing methods of the processing of head fraction and utilization of carbon disulfide. Reagent method of the extraction of carbon disulfide with the formation of N,N-dialkylthiocarbamates has been suggested as well as their further possible practical application.

Keywords: coke production, head fraction of crude benzene, utilization, carbon disulfide, dithiocarbamates, additives

Інтенсивні газові викиди від підприємств металургійного комплексу на сьогодні є однією з найактуальніших техногенних проблем у нашій країні та у всьому світі. Коксохімічна промисловість України – невід’ємна частина металургійного комплексу, одна з галузей важкої промисловості, яка негативно впливає на навколишнє середовище, оскільки під час виробництва утворюється значна кількість високотоксичних органічних речовин. Крім цього, має місце утворення великої кількості вугільного пилу в процесі підготовки вугілля перед коксуванням. Так, під час збагачення рядового вугілля на коксохімічних заводах утворюється більш як 12 млн. т. відходів за рік, які містять значну кількість вугілля.

Важливим аспектом охорони довкілля під час діяльності коксохімічних підприємств є розроблення нових процесів і технологій, направлених на зменшення обсягів утворення відходів та реалізацію безвідходного коксохімічного виробництва [1].

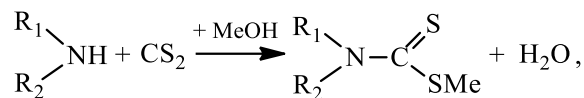
У цій роботі нами проаналізовано наявні промислові методи переробки головної фракції сирого бензолу, які є досить матеріало- та енергоємними, а сам процес – пожежо- та вибухонебезпечним і супроводжується великими втратами сірковуглецю (до 30 %), бензолу, циклопентадієну, сировиною для отримання яких є такий невідновлюваний природний ресурс, як кам’яне вугілля. Потрапляючи в атмосферу, ці речовини завдають шкоди навколишньому середовищу внаслідок своєї високої токсичності [2].

Тому актуальним залишається питання раціональної з екологічного погляду переробки головної (або сірковуглецевої) фракції сирого бензолу та виділення, зокрема такого токсичного компонента, як сірковуглець, шляхом його хімічного модифікування з отриманням цінних хімічних продуктів, які отримують подальше використання в промисловості.

Переробку сірковуглецевої фракції проводять методом термічної полімеризації, що ґрунтується на властивості циклопентадієну утворювати під час нагрівання дициклопентадієн, температура кипіння якого різко відрізняється від температур решти компонентів фракції. Дициклопентадієн, що утворюється, відділяють шляхом подальшої ректифікації.

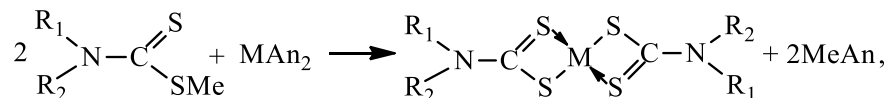
Незважаючи на те, що з усіх сірковмісних сполук сирого бензолу промислове значення має лише сірковуглець, якщо його в сірковуглецевій фракції мало (менше, ніж 10-15 %), то її переробляють тільки для виділення дициклопентадієну та бензолної фракції [1]. Такий спосіб переробки головної фракції сирого бензолу має низку недоліків: значні витрати часу та енергії, використання громіздкого обладнання, великі втрати сірковуглецю під час самого процесу. Іншим способом «утилізації» головної фракції є нераціональне та екологічно неприпустиме її спалювання як пального на різних промислових підприємствах.

Зважаючи на те, що виділення сірковуглецю в чистому вигляді несе еколого-техногенну небезпеку, було розроблено двостадійну (однореакторну) технологію утилізації сірковуглецю в складі сірковуглецевої фракції, що включає утворення солей N,N-діалкілдитіокарбамінової кислоти із сірковуглецю головної фракції без виділення чи концентрування останнього [3–4]:



де $R_1 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$; $R_2 = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$; $Me = Na, K, NH_4^+, R_1NH_3^+$

та подальше їхнє перетворення у відповідні N,N-діалкілдитіокарбамати деяких s-, p- та d-металів за схемою:



де $M = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$; $An = Cl^-, NO_3^-, \frac{1}{2} SO_4^{2-}$.

Було встановлено, що діалкілдитіокарбамати використовують як присадки до індустриальних оливо, які мають протизносні, протизадирні, антиокислювальні та антикорозійні властивості, завдяки одночасній наявності в їхніх структурах таких елементів, як Сульфур і Нітроген. Сумісна наявність цих елементів забезпечує олівам кращі антиокислювальні та протикорозійні властивості порівняно зі сполуками, що містять окремо Сульфур або Нітроген.

Діалкілдитіокарбамати металів загальної формули $[R^1R^2NC(=S)S]_nMe'$, де Alk: $R_1 = R_2$, $R_1 \neq R_2$, гетероциклічний радикал; $Me' = Zn, Cd, Ni, Co, As, Bi, Sb, Se, Ba, Mg$; $x = 2, 3$, завдяки їхнім високим протикорозійним властивостям, використовують у моторних оливах, що працюють при підвищених температурах.

Практичне застосування таких сполук отримала присадка Ванлюб-61 (Ванлюб-AZ), яка складається із 50 % мас. діалкілдитіокарбаматів металів (Cd, Zn) у моторній оливі, а також присадка S-6852 – діалкілдитіокарбамат барію [5].

Інші вчені пропонують використовувати як антиокислювальні присадки до оливо дитіокарбамати загальної формули $R^1R^2NC(=S)SR^3$, де $R_1 = R_2 =$ алкіл, циклоалкіл, арил чи гідроксилвмісні вуглеводневі радикали; насичені та ненасичені N,O-вмісні гетероциклічні радикали; R_3 – полібутеновий радикал із середньою молекулярною масою меншою за 1500 [6].

Дитіокарбамати мають також цінні аналітичні властивості, що дозволяє застосовувати їх як реагенти різного цільового призначення, а висока реакційна здатність і відносна простота синтезу зумовлюють їхнє широке використання в органічному синтезі, флотації під час збагачення, вулканізації каучуку, у медицині та біології як протектори радіаційного захисту (дитіокарбамати рідкоземельних металів), а також як вихідні сполуки під час синтезу ХЗЗР [7].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лейбович Р. Е. Технология коксохимического производства / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – М. : Металлургия, 1982. – 360 с.
2. Крутько И. Г. Извлечение сероуглерода из головной фракции сырого бензола раствором аммиака. Состав и свойства органической и водной фаз / И. Г. Крутько, А. В. Кипря, А. С. Комаров // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – 2011. – Вип. 17. – С. 167–171.
3. Пат. 43463 Україна, МПК (2009) C01B 21/00. Спосіб очищення бензолної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю / А. П. Ранський, В. В. Лук'яненко, А. В. Лук'яненко, В. М. Боднарчук; заявник та патентовласник А. П. Ранський, В. В. Лук'яненко, А. В. Лук'яненко, В. М. Боднарчук. – № u200811294; заявл. 18.09.2008; опубл. 25.08.2009, Бюл № 16/2009.

4. Пат. 43462 Україна, МПК (2009) C01B 21/00. Спосіб очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю / А. П. Ранський, В. В. Лук'яненко, А. В. Лук'яненко, В. М. Боднарчук; заявник та патентовласник А. П. Ранський, В. В. Лук'яненко, А. В. Лук'яненко, В. М. Боднарчук. – № u200811292; заявл. 18.09.2008; опубл. 25.08.2009, Бюл № 16/2009.

5. Присадки к смазочным маслам. Труды ИХП АН АЗССР. – Баку : Изд. АН АЗССР, 1967. – Вып. 1. – 298 с.

6. Пат. 3399041 США. Stabilization of hydrocarbon lubricating oils, greases and fuels / Leo J. McCabe. – № 522044 ; заявл. 21.01.66 ; опубл. 27.08.68.

7. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько. – М. : Химия, 1984. – 342 с.

Титов Тарас Сергійович – канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: tarastitov88@gmail.com

Хутько Марина Василівна – зав. лабораторіями кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Прокопчук Сергій Павлович – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Євсєєва Марія Василівна – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри фармацевтичної хімії, Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова, м. Вінниця

Taras S. Titov – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: tarastitov88@gmail.com

Maryna V. Khutko – Head of laboratories of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

Serhii P. Prokopchuk – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

Maria V. Evseeva – Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Pharmaceutical Chemistry, National Pirogov Memorial Medical University, Vinnytsia