УДК: 502.37 : 621.89.099 + 547.386

Т. С. Тітов
О. М. Сандул
Т. І. Сидорук

N,N-ДІАЛКІЛДИТІОКАРБАМАТИ МЕТАЛІВ, ОТРИМАНІ РЕАГЕНТНИМ ВИЛУЧЕННЯМ СІРКОВУГЛЕЦЮ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ, ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ДОДАТКИ ДО ІНДУСТРІАЛЬНИХ ОЛИВ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

В роботі розроблено метод реагентного вилучення високотоксичного сірковуглецю із головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв шляхом утворення N,N-діалкілдитіокарбаматів деяких 3d-металів, елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією встановлено їх склад та будову. З використанням машин тертя (чотирикулькової та типу СМЦ-2), а також математичних програмних пакетів для обробки результатів вимірювання, досліджені мастильні композиції з N,N-діалкілдитіокарбаматами металів та встановлено їх кращі протизношувальні властивості в порівнянні з чистою індустріальною оливою І-40А.

Ключові слова: сірковуглець, головна фракція сирого бензолу, коксохімічне виробництво, діалкілдитіокарбамати, додатки до індустріальних олив, протизношувальні властивості.

Abstract

This work develops a reagent-based method for removing highly toxic carbon disulfide from the head fraction of crude benzene produced in coke plants. The method involves the formation of N,N-dialkyldithiocarbamates of certain 3d-metals; their composition and structure were determined using elemental analysis and IR spectroscopy. Lubricant compositions containing these metal N,N-dialkyldithiocarbamates were evaluated using friction testing machines (a four-ball tester and an SMC-2 type tester), with measurement data processed via mathematical software packages. The results demonstrate that these compositions exhibit superior anti-wear properties compared to pure I-40A industrial oil.

Keywords: carbon disulfide, head fraction of crude benzene, coke plant, dialkyldithiocarbamates, industrial oil additives, anti-wear properties

Вступ

Коксохімічний та металургійний комплекси України, що становлять основу експортного потенціалу України і нараховують 16 коксохімічних заводів та ще близько 30 коксових батарей [1], в процесі своєї роботи чинять суттєвий негативний вплив на людину та навколишнє середовище через утворення великої кількості високотоксичних летких органічних речовин та пилу, що забруднюють в першу чергу атмосферне повітря. Крім того, під час виробництва коксу, утворюється головна фракція сирого бензолу із значним вмістом такого високотоксичного та хімічно активного компоненту як сірковуглець.

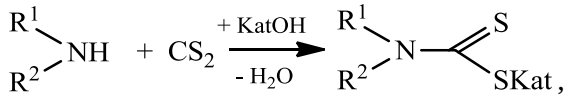
Наявні промислові методи переробки головної фракції сирого бензолу є досить матеріало- та енергоємними, а сам процес – пожежо- та вибухонебезпечним і супроводжується великими втратами сірковуглецю (до 30 %), бензолу, циклопентадієну, сировиною для отримання яких є такий невідновлюваний природний ресурс, як кам’яне вугілля [2].

Тому важливим аспектом діяльності коксохімічних підприємств є розроблення нових процесів і технологій, направлених на зменшення обсягів утворення відходів та реалізацію безвідходного коксохімічного виробництва, актуальним в умовах обмеженої сировинної бази на Україні, залишається питання раціональної з технолого-екологічної точки зору переробки головної фракції сирого бензолу та, особливо, високотоксичного сірковуглецю, шляхом його хімічного модифікування з отриманням цінних хімічних продуктів для подальшого практичного використання в різноманітних технічних галузях, в т. ч. для отримання ефективних додатків до базових олив [3], використання яких має тенденцію до збільшення через постійне підвищення експлуатаційних вимог до якості олив [4].

Результати дослідження

Серед досліджених P,S,N-вмісних антифрикційних, протизношувальних, протизадирних, антикорозійних та антиокислювальних додатків до індустріальних олив широкого поширення дістали тіоаміди, дитіокарбамати, дитіофосфати, а також інші органічні сполуки та їх комплекси [3]. В продовження цих робіт нами були досліджені дитіокарбамати деяких 3d-металів як продукти реагентної переробки сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв України [5].

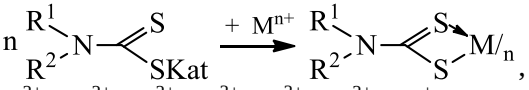
Досліджені N,N-діетилдитіокарбамат натрію та біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)купруму(II), цинку, кобальту(II) та ніколу(II) як додатки до індустріальних олив, отримували з використанням діетиламіну марки «ч» та сірковуглецю головної фракції сирого бензолу, відібраної на ПАТ «Ясинівський коксохімічний завод» (м. Макіївка, Донецька обл.), з вмістом CS2 31,7 %. Синтез досліджуваних додатків проводили за такою загальною схемою [6]:



(1)

де $R^1 = R^2 = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, *i*-C_5H_{11}, Kat = Na^+; R^1 = H, $R^2 = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, $C_6H_5CH_2$, Kat = K^+, $R_1NH_3^+$.

Реакцію проводили при мольному співвідношенні амін : луг : CS_2 = 0,5-1 : 1,5 : 1,1 та при постійному охолодженні реакційної маси до 0-5 °С протягом 2 год. та при наступному її нагріванні до 55-65 °С. Отримані дитіокарабмати лужних металів при обробленні водними розчинами неорганічних солей p- и d-металів утворюють яскраво забарвлені важкорозчинні хелати [7]:



(2)

де $M^{n+} = Sn^{2+}$, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Ag^+.

Склад і будову отриманих N,N-діалкілдитіокарбаматів доводили елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією дифузного відбиття.

Мастильні композиції готували, розчиняючи в органічному розчиннику необхідну кількість додатку з наступним додаванням до індустріальної оливи І-40А та перемішуванням до гомогенізації суміші. Склад досліджуваних композицій наведений в табл. 1.

Таблиця 1 – Склад мастильних композицій на основі N,N-діетилдитіокарбаматів металів

Номер композиції	$[(C_2H_5)_2NC(=S)S]_nMe^{n+}$			Хлороформ		Олива І-40А, мл
	Me^{n+}	г	% мас.	мл	% мас	
1	Na^+	0,9	1,0	–	–	до 100
2	Cu^{2+}	0,9	1,0	6,0	9,7	до 100
3	Zn^{2+}	0,9	1,0	6,0	9,7	до 100
4	Co^{2+}	0,9	1,0	6,0	9,7	до 100
5	Ni^{2+}	0,9	1,0	6,0	9,7	до 100
6	І-40А без додатків			–	–	100

Випробування отриманих сполук проводились на чотирикульковій машині тертя [8]. Моделювання процесу зношування матеріалів здійснено за результатами випробувань за чотирикульковою схемою (степенева апроксимація). Для оцінки сталого зношування за чотирикульковою схемою приймемо модель у вигляді залежності інтенсивності зношування від безрозмірного параметра навантаження $\left(\frac{\sigma}{HB}\right)$:

$$\frac{du_W}{dS} = K_W \left(\frac{\sigma}{HB}\right)^m , \qquad (3)$$

Де u_W – лінійне зношування нижніх куль, м;

HB – твердість за Бринелем, МПа;

S – шлях тертя для нижніх кульок, м;

σ – тиск у контакті, Н/мм^2

K_W, m – безрозмірні параметри закономірності зношування.

Для визначення залежностей для розрахунку параметрів закономірності зношування (3) в роботі використана теорія методу випробувань за чотирикульковою схемою [9].

В результаті випробувань отримані результати, які представлені графічно на рис. 1 та рис. 2.

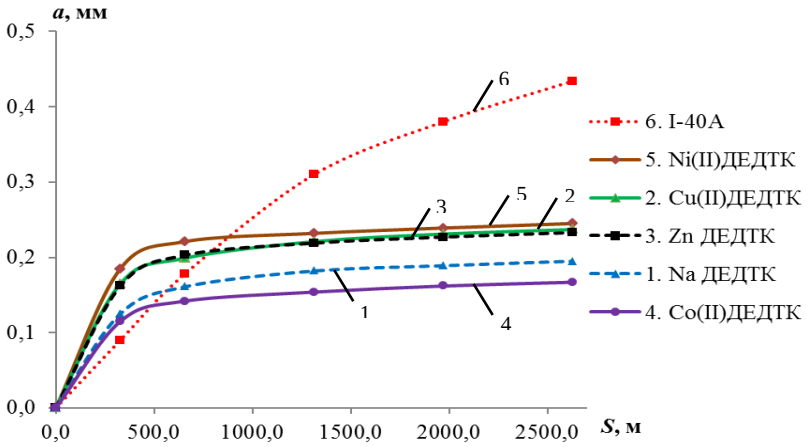


Рис. 1. Залежність радіусу площини контакту від шляху тертя

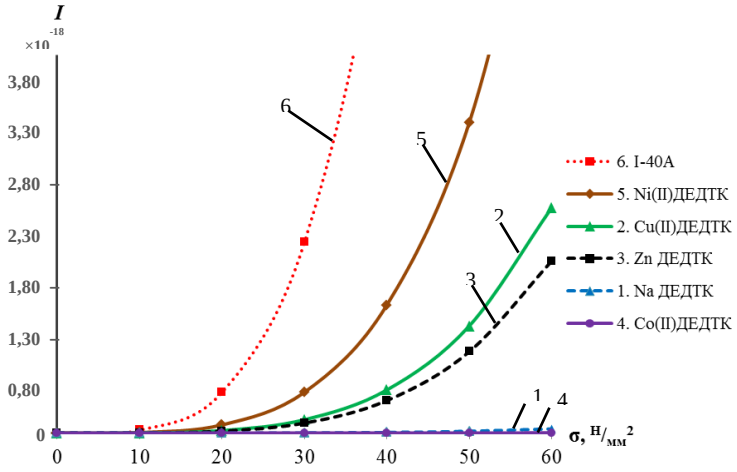


Рис. 2. Залежність інтенсивності зношування від значення контактного тиску

При цьому найкращі протизношувальні властивості були встановлені для мастильної композиції № 4. Метал-хелати купруму(II), цинку та ніколу(II) показали дуже близькі результати, в той час як натрієва сіль N,N-діетилдитіокарбамінової кислоти в порівнянні з дослідженими метал-хелатами показала аномально високі протизношувальні властивості.

Подібні результати були отримані при випробуванні мастильних композицій на основі N,N-диметилтіокарбаматів вищезгаданих металів на машині тертя типу СМЦ-2 з парами тертя «колодка-ролик» в традиційних умовах, що описані в роботі [10]. Але в цьому випадку N,N-диметилдитіокарбамат купруму(II) по триботехнічним показникам значно поступається своїм аналогам (особливо це стосується N,N-диметилдитіокарбамату кобальту(II).

Відносно чистої оливи І-40А можна констатувати, що хімічно модифіковані форми сірковуглецю (діалкілдитіокарбамати металів) є перспективними додатками до індустріальних олив.

Висновки

1. Розроблено метод реагентного вилучення високотоксичного сірковуглецю із головної фракції сирого бензолу шляхом утворення на його основі N,N-діалкілдитіокарбаматів деяких 3d-металів.

2. Елементним аналізом та ІЧ-спектроскопією встановлено склад та будову виділених метал-хелатів дитіокарбамінової кислоти.

3. З використанням машин тертя (чотири кулькової та типу СМЦ-2), а також математичних програмних пакетів для обробки результатів вимірювання, досліджені мастильні композиції з N,N-

діалкілдитіокарбаматами металів та встановлено їх кращі протизношувальні властивості в порівнянні з чистою індустріальною оливою І-40А.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. С. І. Дорогунцов та ін., *Розміщення продуктивних сил України*. Київ, Україна: КНЕУ, 2000.
2. І. Г. Крутько , О. В. Кіпря, та О. С. Комаров, “Вилучення сірковуглецю з головної фракції сирого бензолу розчином аміаку. Склад і властивості органічної та водної фаз,” *Наукові праці Донецького національного технічного університету*, вип. 17, с. 167–171, 2011.
3. А. П. Ранський, С. В. Бойченко, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко, та В. А. Волошинець, *Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання*. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2012.
4. С. В. Бойченко, та В. Г. Спіркін, *Вступ до хіммотології палив та олив. Ч. 1*. Одеса, Україна: Астропринт, 2009.
5. Т. С. Тітов, О. В. Диха, О. А. Гордієнко, та О. В. Груздєва, “Дослідження протизношувальних властивостей N,N-діалкілдитіокарбаматів деяких 3d-металів як додатків до індустріальних олив,” *Проблеми трибології,”* № 1, с. 105–113, 2013.
6. А. П. Ранський, Т. С. Тітов, та О. В. Бондарчук, “Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю,” Патент України С01В 21/00. № 69639 МПК12, 10.05.2012.
7. А. П. Ранський, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк, та О. В. Полонець, “Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю,” Патент України С01В 21/00. № 69645 МПК12, 10.05.2012.
8. О. В. Диха, та В. І. Мокрицький, “Модернізація чотирикулькової машини тертя,” *Проблеми трибології,”* № 4, с. 193−195, 2001.
9. О. В. Диха, “Закономірності зношування та випробування зразків із мастильними матеріалами,” *Проблеми тертя та зношування,”* вип. 47, с. 228–241, 2007.
10. Т. С. Тітов, А. М. Дудка, А. П. Ранський, та В. І. Ситар, “Дослідження дитіокарбаматів металів як присадок до індустріальної оливи І-40А,” *Питання хімії та хімічної технології,”* № 1, с. 185–186, 2013.

Тітов Тарас Сергійович – канд. хім. наук, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: tarastitov88@gmail.com

Сандул Ольга Миколаївна – доктор філософії, асистент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: sandulola11@gmail.com

Сидорук Тетяна Іванівна – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця, e-mail: tpanchenko88@gmail.com

Titov Taras S. – Ph.D. (Chem.), Associate Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: tarastitov88@gmail.com

Sandul Olga M. – Ph.D., Assistant of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: sandulola11@gmail.com

Sydoruk Tetiana I. – Ph.D. (Chem.), Docent, Associate Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: tpanchenko88@gmail.com