

Т. С. Тітов
Т. І. Сидорук
С. С. Крило
А. О. Мельник
Р. А. Стасійчук

ХІМІЧНЕ ВИЛУЧЕННЯ СІРКОВУГЛЕЦЮ ГОЛОВНОЇ ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ З УТВОРЕННЯМ ДІАЛКІЛДИТІОКАРБАМАТІВ МЕТАЛІВ

Вінницький національний технічний університет

Анотація

В роботі розглянуто технологію хімічного вилучення високотоксичного сірковуглецю з головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв. Отримані діалкілдитіокарбамати металів досліджені як прискорювачі сірчаної вулканізації поліізопрену та 1,3-бутадієну.

Ключові слова: хімічне вилучення, сірковуглець, коксохімічне виробництво, діалкілдитіокарбамати, прискорювачі вулканізації

Abstract

In this paper the technology of chemical extraction of highly toxic carbon disulfide from the head fraction of crude benzene of coke chemical productions was considered. The obtained dialkyldithiocarbamates of metals were studied as accelerators of sulfur vulcanization of polyisoprene and 1,3-butadiene.

Keywords: chemical extraction, carbon disulfide, coke chemical production, dialkyldithiocarbamates, vulcanization accelerators

Вступ

Підприємства коксохімічної промисловості України є невід'ємною складовою металургійного промислового комплексу. В той же час коксохімія – одна з галузей промисловості, яка значно забруднює навколишнє середовище за рахунок утворення великої та різноманітної кількості органічних сполук та відсутності надійних технологічних рішень їх концентрування та виділення.

Нагрівання вугілля без доступу повітря до 900-1050 °С призводить до його термічного розкладання з утворенням летких продуктів і твердого залишку – коксу. Основні продукти коксування: кокс (96-98 % вуглецю); коксовий газ (60% водню, 25% метану, 7% оксиду вуглецю (II) та ін). Побічні продукти: кам'яновугільна смола (бензол, толуол), аміак (з коксового газу) та ін. Леткі продукти виводяться і надходять в загальний газозбірник, де з них конденсується смола та аміачна вода. З газу, що не конденсується, виділяють аміак і легкі ароматичні вуглеводні (головним чином бензол). З метою отримання добрив аміак пропускають через розчин сірчаної кислоти до утворення сульфату амонію, що використовується в сільському господарстві. Ароматичні вуглеводні виділяють шляхом поглинання їх розчинником і подальшим фракційним розділенням дробною розгонкою. З кам'яновугільної смоли шляхом фракціонування отримують також гомологи бензолу, фенол (карболову кислоту), нафталін та ін. Склад кам'яновугільної смоли наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Склад кам'яновугільної смоли [1]

| Фракція | Вихід, % від маси смоли | Інтервали кипіння, °С | Густина при 20°С, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ | Речовини, що виділяються |
|--------------------|-------------------------|-----------------------|--|---------------------------------------|
| Легка | 0,2-0,8 | до 170 | 900-960 | бензол та його гомологи, сірковуглець |
| Фенольна | 1,7-2,0 | 170-200 | 1000-1010 | феноли, піридинові основи |
| Нафталінова | 8,0-10,0 | 210-230 | 1010-1020 | нафталін, тіонафтен |
| Важка (поглинаюча) | 8,0-10,0 | 230-270 | 1050-1070 | метилнафталіни, аценафтен |

| Фракція | Вихід, % від маси смоли | Інтервали кипіння, °С | Густина при 20°С, кг/м ³ | Речовини, що виділяються |
|-------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--|
| Антраценова | 20,0-25,0 | 270-360 (та до 400) | 1080-1130 | антрацен, фенатрен, карбазол та ін.. |
| Пек | 50,0-65,0 | вище 360 | 1200-1300 | пірен та інші високо конденсовані ароматичні сполуки |

Суміш паро- та газоподібних продуктів коксування, яка надходить в газозбірники із коксових камер, утворює так званий прямий коксовий газ. Вміст компонентів прямого коксового газу, наведений в таблиці 2.

Таблиця 2 – Вихід хімічних продуктів коксування донецького вугілля (% мас.)

| Марка вугілля | Г | Ж | К | ОС |
|--------------------------------|-------|-------|-------|------|
| Пірогенетична волога | 5,27 | 5,10 | 2,87 | 1,70 |
| Смола | 4,83 | 4,41 | 3,07 | 1,85 |
| Сирий бензол | 1,37 | 1,05 | 0,80 | 0,38 |
| Газ | 14,74 | 13,00 | 10,85 | 9,90 |
| Аміак | 0,22 | 0,22 | 0,26 | 0,20 |
| Вуглекислий газ та сірководень | 1,00 | 1,19 | 0,74 | 0,11 |

Таблиця 3 – Вміст хімічних продуктів прямого коксового газу (г/м³)

| | |
|--|---------|
| Пари води (піролізної та вологи шихти) | 250-450 |
| Пари смоли | 80-150 |
| Бензолні вуглеводні | 30-40 |
| Аміак | 8-13 |
| Нафталін | до 10 |
| Сірководень | 6-40 |
| Ціановодень | 0,5-2,5 |

Крім того, до складу прямого коксового газу входять сірковуглець (CS₂), вуглецю сульфоксид (COS), тіофен (C₄H₄S) та його гомологи, легкі піридинові основи (0,4-0,6 г/м³), феноли тощо.

При обробці прямого коксового газу в апаратах цеху уловлювання із нього виділяються основні хімічні продукти коксування та утворюється очищений коксовий газ, який називається оборотним, так як частину його подають на додаткове обігрівання коксових печей. Оборотний коксовий газ складається переважно з компонентів, що не конденсуються при звичайних умовах (H₂, CH₄, CO, CO₂, N₂, O₂ та ін.), а також із залишків сірководню, ароматичних вуглеводнів, вуглеводнів ненасиченого ряду та незначної кількості оксидів азоту NO_x [2].

Вихід та якість хімічних продуктів коксування залежать від численних факторів, серед яких – ступінь метаморфізму вугілля, вихід летких речовин, вологості, технологічного режиму коксування тощо. Так, вихід хімічних продуктів коксування з донецького вугілля різного ступеню метаморфізму, у % мас. до сухого вугілля, наведено в таблиці 3.

Крім цього при роботі коксохімічних батарей виділяється легка головна фракція, що містить до 30 % сірковуглецю. Сірковуглець – важка безбарвна рідина. Чистий свіжо перегнаний сірковуглець має ефірний запах, але при тривалому зберіганні запах стає гострим, нагадуючи редьку. Його густина складає 1,29 г/мл при 0 °С, в твердому стані – 1,53 г/мл. Сірковуглець плавиться вже при -111,6 °С, а кипить при 46 °С.

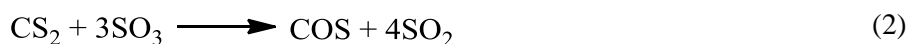
Незалежно від способу отримання сірковуглецю його виробництво відноситься до особливо небезпечних, що обумовлено високою токсичністю сірковуглецю (ГДК парів сірковуглецю у виробничих приміщеннях у різних країнах складає від 10 до 60 мг/м³, смертельна доза сірковуглецю складає 10 г/м³), а також високою пожежонебезпекою сірковуглецю, що має дуже низьку температуру спалаху та самозаймання, здатністю сірковуглецю електризуватись, утворювати вибухонебезпечні суміші з киснем повітрям в широких межах концентрацій. Пари сірковуглецю спричиняють ураження головним чином нервової системи, а довготривала робота в атмосфері сірковуглецю із перевищенням ГДК може призвести до хронічних отруєнь, що проявляються в різноманітних формах нервових та психічних розладів [3].

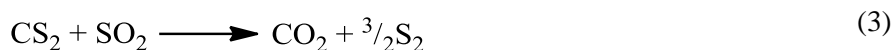
Сучасні методи знешкодження сірковуглецю головної фракції

Для знешкодження сірковуглецю, що міститься в головній фракції, практикується його спалювання в складі півного палива:



При недостатній кількості кисню можливе утворення CS, COS та парів сірки, а також перебіг побічних реакцій:

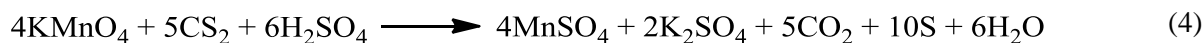




Таким чином, в результаті спалювання сірковуглецю утворюється велика кількість високотоксичних сполук сірки.

Більш прийнятними методами знешкодження сірковуглецю є наступні:

а) окислення перманганатом калію при нагріванні з утворенням сульфатів двох металів та елементної сірки:



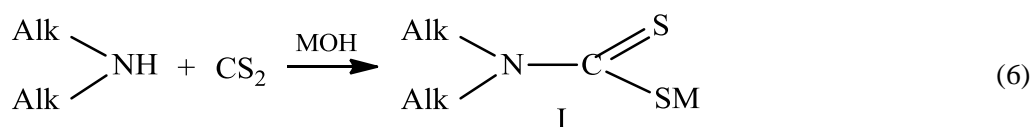
б) гідроліз сірковуглецю водяною парою при температурі 400-450 °С:



В останньому випадку утворюється високотоксичний сірководень [4].

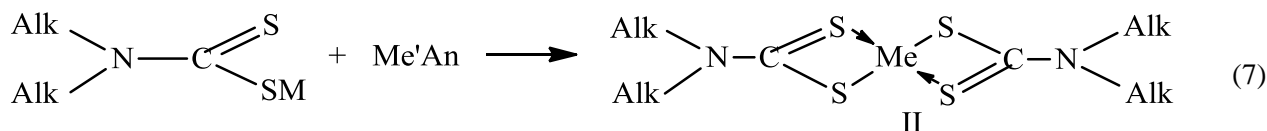
Результати дослідження

Раніше нами було розроблено двостадійну (однореакторну) технологію утилізації сірковуглецю в складі головної фракції Ясинівського КХЗ (м. Макіївка), що включала утворення солей діалкілдитіокарбамінової кислоти [5]:



де, Alk=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉; M=K⁺, Na⁺, NH₄⁺

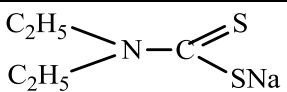
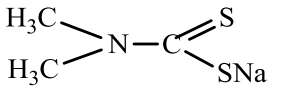
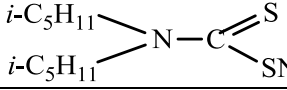
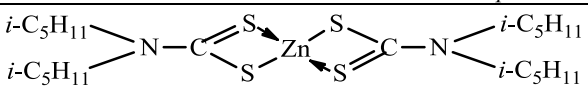
та наступне їх перетворення у відповідні діалкілдитіокарбамати деяких 3d-металів за схемою [6]:

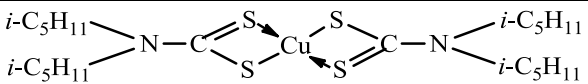
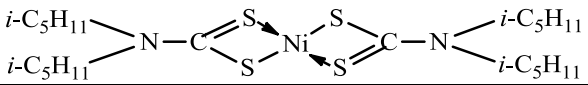
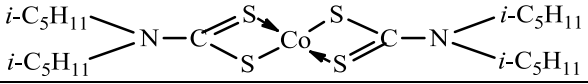


де, Me'⁺=Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺; An⁻=Cl⁻, NO₃⁻, 1/2SO₄²⁻

Деякі фізико-хімічні константи отриманих сполук наведено в таблиці 4.

Таблиця 4 – Деякі фізико-хімічні константи отриманих сполук

| № п/п | Структурна формула сполуки | Брутто-формула | Молекулярна маса | Колір сполуки | Температура плавлення, °С | Вихід, % |
|--|---|--|------------------|-------------------|---------------------------|----------|
| <i>діалкілдитіокарбамати натрію</i> | | | | | | |
| 1 |  | C ₅ H ₁₀ S ₂ NNa | 171 | світло-коричневий | 90 | 95,8 |
| 2 |  | C ₃ H ₆ S ₂ NNa | 143 | білий | 122 | 84,9 |
| 3 |  | C ₁₁ H ₂₂ S ₂ NNa | 365 | жовтувато-білий | 100 | 67,0 |
| <i>діалкілдитіокарбамати деяких 3d-металів</i> | | | | | | |
| 4 |  | C ₂₂ H ₄₄ S ₄ N ₂ Zn | 529 | біло-рожевий | 112 | 79,2 |

| № п/п | Структурна формула сполуки | Брутто-формула | Молекулярна маса | Колір сполуки | Температура плавлення, °С | Вихід, % |
|-------|---|--|------------------|------------------|---------------------------|----------|
| 5 |  | C ₂₂ H ₄₄ S ₄ N ₂ Cu | 528 | темно-коричневий | 110 | 71,3 |
| 6 |  | C ₂₂ H ₄₄ S ₄ N ₂ Ni | 523 | світло-зелений | 154 | 63,4 |
| 7 |  | C ₂₂ H ₄₄ S ₄ N ₂ Co | 523 | зелений | 238 | 76,3 |

Отримані дитіокарбамати металів можна використовувати:

а) як ультраприскорювачі вулканізації гумових сумішей на основі натуральних та синтетичних каучуків та латексів;

б) як селективні флотаційні реагенти в гірничодобувній промисловості [4].

Одним із важливих напрямків розвитку гумотехнічних виробів є здешевлення виробництва їх складових інгредієнтів. Враховуючи важливість концепції екологічно чистих технологій та необхідність реалізації природоохоронних засобів, надзвичайно актуальним є добування таких інгредієнтів шляхом реалізації замкнутих технологічних циклів із забезпеченням мінімізації відходів на заключній стадії. Розроблений процес технології виділення (хімічного зв'язування) сірковуглецю і є частиною цієї загальної концепції. Хімізм перетворень, як правило, добре досліджено, а сама технологія не потребує значних капіталовкладень, або спеціального хімічного обладнання. Такі перетворення ідуть при нормальних умовах, забезпечуючи при цьому високий вихід кінцевих продуктів.

В продовження цих робіт нами були досліджені сполуки I та II як індивідуальні прискорювачі сірчаної вулканізації поліізопрену та 1,3-бутадієну. Дослідження діалкілдитіокарбаматів (II) деяких 3d-металів як індивідуальних прискорювачів вулканізації поліізопрену та 1,3-бутадієну проводили, використовуючи модельні композиції наступного складу (в масових частках): СКІ-3 (100), сірка (1,0), оксид цинку (5,0), стеаринова кислота (2,0), досліджуваний прискорювач (2,5-10⁻³ моль).

Вулканізаційну активність досліджуваних прискорювачів порівнювали з ефективністю відомих (промислових) органічних прискорювачів вулканізації з такою ж еквівалентною концентрацією. Встановлено, що вулканізуюча активність отриманих метал-хелатів суттєво залежить від природи катіону металу: Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺. При цьому сполуки I, до складу яких не входять катіони перехідних 3d-металів, практично не проявляють властивостей, характерних для прискорювачів сірчаної вулканізації, наприклад, поліізопрену [7].

Висновки

1. Удосконалена технологія реагентного знешкодження (хімічного зв'язування) високотоксичного сірковуглецю в складі головної фракції, що утворюється при коксуванні вугілля, шляхом утворення діалкілдитіокарбаматів лужних та деяких перехідних 3d-металів.

2. Отримані сполуки досліджені як індивідуальні прискорювачі сірчаної вулканізації поліізопрену та 1,3-бутадієну.

3. Встановлено, що вулканізуюча активність метал-хелатів суттєво залежить від природи катіону металу отриманих метал-хелатів діалкілдитіокарбамінової кислоти.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Коляндр Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / Л. Я. Коляндр. – Харьков, 1962. – 472 с.
2. Лейбович Р. Е. Технология коксохимического производства / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – 3-те вид., допов. та перероб. – М. : Металлургия, 1982. – 360 с.

3. Химия и технология сероуглерода / [А. А. Пеликс, Б. С. Аранович, Е. А. Петров, Р. В. Котомкина] – Л. : Химия, 1986. – 224 с.
4. Получение дитиокарбаматов металлов при обезвреживании сероуглерода, образующегося на коксохимических предприятиях Украины / О. В. Резниченко, М. В. Евсеева, А. П. Ранский [и др.] // Сотрудничество для решения проблемы отходов : 7-я Международная конф., 8-9 апреля 2010 г. : тезисы докл. – Харьков, 2010. – С. 23.
5. Пат. 43463 Україна, МПК9 С 01 В 21/00. Спосіб очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М.; заявник та патентовласник Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М. – № u200811294 ; заявл. 18.09.2008 ; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.
6. Пат. 43462 Україна, МПК9 С 01 В 21/00. Спосіб очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М.; заявник та патентовласник Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М. – № u200811292 ; заявл. 18.09.2008 ; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.
7. Пат. 20133А Україна, МПК6 В 09 В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Сухий М. П., Ранський А. П., Овчаров В. І., Шаповалова Л. В., Рябченко І. В., Орел О. М.; заявник та патентовласник Український державний хіміко-технологічний університет. – № 95083672 ; заявл. 04.08.1995 ; опубл. 25.12.1997, Бюл. № 6.

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

Сидорук Тетяна Іванівна – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця;

Крило Сергій Сергійович – студент групи ТЗД-23б, факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця;

Мельник Анастасія Олександрівна – студентка групи ТЗД-23б, факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця;

Стасійчук Роман Анатолійович – студент групи ТЗД-23б, факультет будівництва, цивільної та екологічної інженерії, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця.

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

Tetiana I. Sydoruk – Ph.D. (Chem.), Docent, Associate Professor of the Department of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia;

Serhii S. Krylo – student, Faculty of Construction, Civil and Environmental Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia;

Anastasia O. Melnyk – student, Faculty of Construction, Civil and Environmental Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia;

Roman A. Stasiychuk – student, Faculty of Construction, Civil and Environmental Engineering, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia