

ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Інститут ЕКОЛОГІЇ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ КІБЕРНЕТИКИ
Кафедра ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

ДОПОВІДЬ НА ТЕМУ:

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАГЕНТНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ
ВИСОКОТОКСИЧНИХ СІРКОВМІСНИХ РЕЧОВИН

Підготував: асп. Тітов Т. С.

Науковий керівник: д. х. н., проф. Ранський А. П.



Об'єкти, що підлягають утилізації:

1. Високотоксичні відпрацьовані лужні розчини від очищення сирої нафти, що містять меркаптани R-SH, сульфідни Na_2S , гідросульфідни NaHS , полісульфідни Na_2S_x ;
2. Непридатні до цільового використання пестицидні препарати: Тіурам, Фентіурам;
3. Головна фракція сирого бензолу коксохімічних виробництв, що містить високотоксичний сірковуглець CS_2 .

Концепція реагентної утилізації сірковмісних речовин включає:

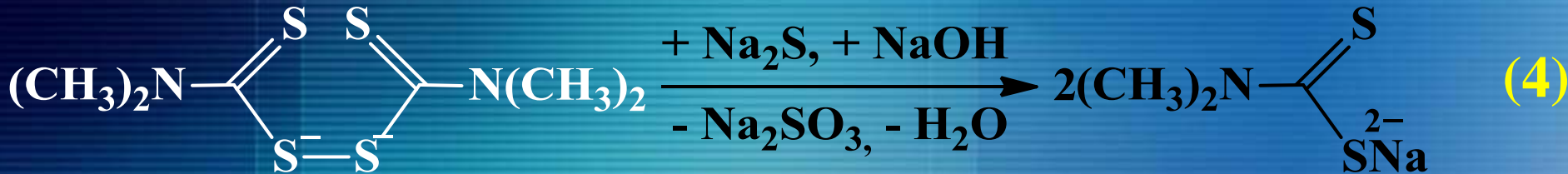
1. Дослідження кислотно-основної взаємодії;
2. Дослідження окисно-відновної взаємодії;
3. Дослідження реакції комплексоутворення в органічних та водно-органічних розчинниках.

Раніше нами досліджена реагентна переробка високотоксичних відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів очищення сирої нафти [Пат. 34806 А, Україна, МПК⁶ B09B 3/00, Бюл. № 2, 2001 р.]:

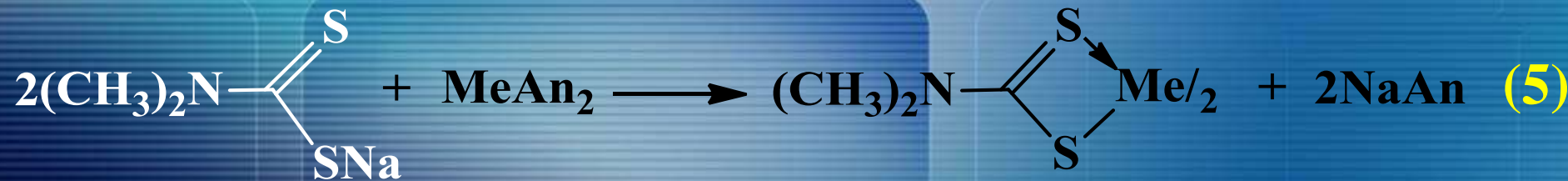


з отриманням полісульфідів міді як перспективних присадних матеріалів до високотемпературних консистентних мастил для високонавантажених вузлів тертя.

Так, в роботі [Пат. 20133 А, Україна, МПК⁶ В09В 3/00, Бюл. № 6, 1997 р.] була відпрацьована схема реагентної переробки пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам:



При цьому натрієві солі N,N-діалкілдитіокарбамінової кислоти були модифіковані до відповідних метал-хелатів за схемою:



Практичне використання продуктів, виділених при сумісній утилізації високотоксичних сірковмісних сполук:

- 1. Інгібітори кислотної корозії чорних та кольорових металів;**
- 2. Присадні матеріали до індустріальних олів І-20, І-20А, І-40, І-40А;**
- 3. Перспективні присадні матеріали до високотемпературних консистентних мастил для високонавантажених вузлів тертя.**
- 4. Термостабілізуючі добавки до пластичних композицій на основі поліетилену високого (ПЕВТ) та низького (ПЕНТ) тиску.**

Об'єкт дослідження третього блоку сірковмісних речовин:

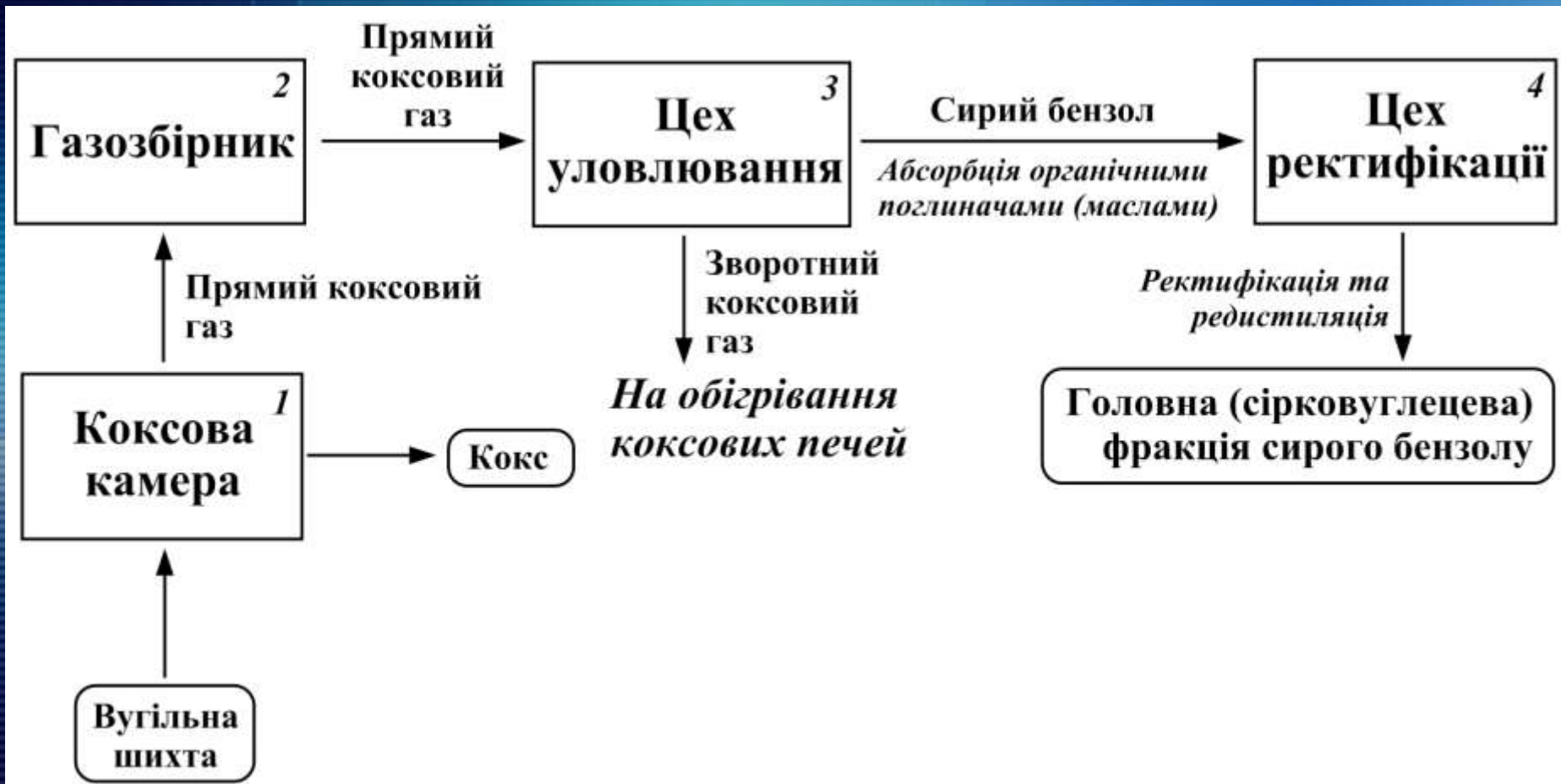
Головна фракція сирого бензолу ВАТ «Ясинівський коксохімічний завод» (м. Макіївка, Донецька обл.)



Мета дослідження:

Розробити нові методи переробки сірковуглецю головної фракції сирого бензолу, зокрема шляхом його хімічного модифікування реагентами з отриманням цінних хімічних продуктів, які б знайшли подальше використання в промисловості та були б безпечними при використанні, зберіганні та транспортуванні.

Технологічна схема коксохімічного виробництва з наступним утворенням головної (сірковуглецевої) фракції (за напівбезперервною схемою «ГИПРОКОКС»)



Вміст хімічних продуктів прямого коксового газу

Компонент	Концентрація, г/м ³
Пари води (піролізної та вологи шихти)	250-450
Пари смоли	80-150
Ароматичні вуглеводні	30-40
Аміак	8-13
Нафталін	до 10
Сірководень	6-40
Ціановодень	0,5-2,5

Також до складу прямого коксового газу входять сірковуглець (CS_2), сульфоксид вуглецю (COS), тіофен (C_4H_4S) та його гомологи, легкі піридинові основи (0,4-0,6 г/м³), феноли тощо.

Групи сполук низькокиплячої (відгін до 180 °С) фракції сирого бензолу

Група	Основні сполуки, що входять до складу групи	Вміст, %
Ароматичні вуглеводні	бензол, толуол, диметилбензоли (ксилоли), етилбензол, триметилбензоли, етилтолуоли	80-95
Ненасичені сполуки	циклопентадієн, стирол, кумарон, інден з гомологами, циклогексан, метилциклогексен	5-15
Сірковмісні сполуки	сірководень, сірковуглець, тіофен, метилтіофен, диметилтіофени, триметилтіофени	0,2-2,0 (в перерахунку на сірку)
Насичені вуглеводні жирного та гідроароматичного ряду	циклопентан, метилциклопентани, циклогексан, метилциклогексани, гептан, гексан	0,3-2,0
Решта	фенол, азотисті сполуки, нафталін	менше ніж 1,0

Для очищення сирого бензолу та його фракцій від ненасичених та сірковмісних сполук в промисловості знайшли застосування сірчаноокислотне очищення, каталітичне гідроочищення та напівбезперервна технологічна схема «ГИПРОКОКС» роздільної переробки двох бензолів – першого та другого.

Фізичні характеристики та склад сірковуглецевої фракції Ясинівського коксохімічного заводу

Назва показника (компоненту)	Значення
Густина при 20 °С, г/см ³	0,87-0,93
Розгонка, °С:	
початок кипіння.....	30-38
температура при відгонці:	
90 %.....	60-65
95 %.....	66-75
Склад, %	
бензол.....	24,0-40,6
сірковуглець.....	22,7-32,8
тіофен.....	6,0-6,9
циклопентадієн.....	5,5-13,0
дициклопентадієн.....	1,6-15,9
сірководень, насичені вуглеводні, амілени та інші ненасичені сполуки.....	10,1-30,4

Кількість (вихід) сірковуглецевої (головної) фракції є порівняно малою (2-3 % від першого бензолу) і, як і склад, залежить від умов ректифікації та складу вихідного сирого бензолу.

В наш час переробку сірковуглецевої фракції проводять методом термічної полімеризації, що базується на властивості циклопентадієну утворювати під час нагрівання дициклопентадієн із різко відмінною від решти компонентів фракції температурою кипіння. Дициклопентадієн, що утворюється, відділяється шляхом наступної ректифікації.

Основні фізико-хімічні характеристики чистого сірковуглецю

Показник та одиниця виміру	Значення
Характеристика молекули CS ₂ :	
структурна формула.....	S=C=S
молярна маса, г/моль.....	76
Точки фазового переходу:	
температура плавлення, °С	-111,6
температура затвердіння, °С.....	-116,8
температура кипіння, °С.....	46
Термодинамічні та оптичні властивості (при 20 °С):	
масова теплоємність c_p рідкого сірковуглецю, Дж/(кг·К)	1000
теплота випаровування при 0 °С, Дж/г.....	374,7
теплота плавлення, Дж/г.....	57,78
теплота згорання (рідкого), кДж/моль.....	1075
показник заломлення для D-лінії натрію ($\lambda = 589,3$ нм).....	1,6276

Незалежно від способу отримання сірковуглецю його виробництва відносяться 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 пожежонебезпечністю сірковуглецю, що має дуже низьку температуру спалаху та самозаймання, здатністю сірковуглецю електризуватись, утворювати вибухонебезпечні суміші з киснем повітря в широких межах концентрацій.

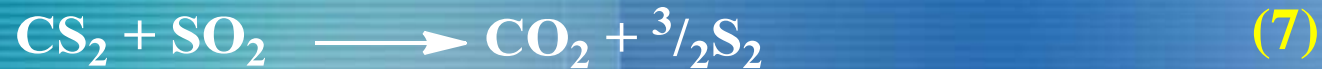
Оскільки сірковуглець є надзвичайно отруйним та легко самозаймається, його виділення із головної фракції в чистому вигляді пов'язане з пожежо- та вибухонебезпечністю.

Найбільш поширені методи утилізації сірковуглецю

Для знешкодження сірковуглецю, що міститься в головній фракції, практикується його спалювання в складі пічного палива на КХЗ України:



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



Більш прийнятними методами знешкодження сірковуглецю є наступні:

1. Окислення перманганатом калію при нагріванні з утворенням сульфатів двох металів та елементної сірки:



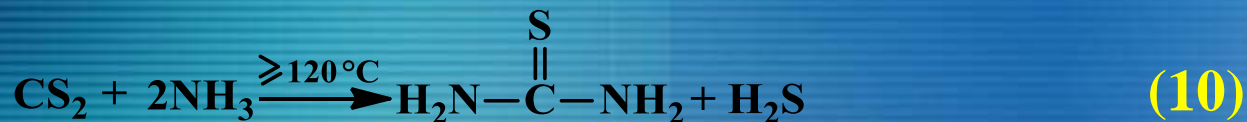
2. Гідроліз сірковуглецю водяною парою при температурі 400-450 °С. Проте в цьому разі утворюється високо-токсичний сірководень:



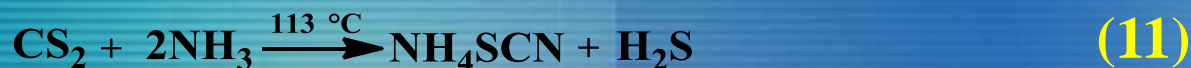
Аміак як реагент для виділення сірковуглецю з головної фракції сирого бензолу

Як реагент для виділення сірковуглецю із головної фракції був випробуваний водний розчин аміаку. Аміак є відносно недорогим та доступним реагентом, що може вибірково взаємодіяти з сірковуглецем головної фракції. Отримані при взаємодії сірковуглецю з аміаком сполуки можуть бути використані для виробництва важливих та цінних хімічних продуктів.

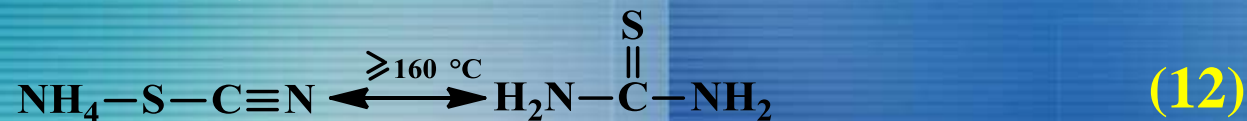
В залежності від температури, хімізм процесу взаємодії сірковуглецю з аміаком може бути проілюстрований наступними реакціями:



Одним із проміжних продуктів даної реакції є дитіокарбамат амонію.

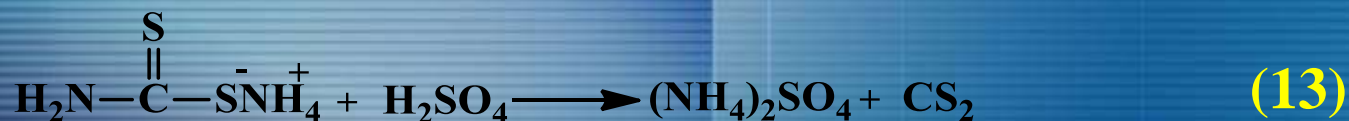


Роданід амонію ізомеризується в тіосечовину за такою схемою:



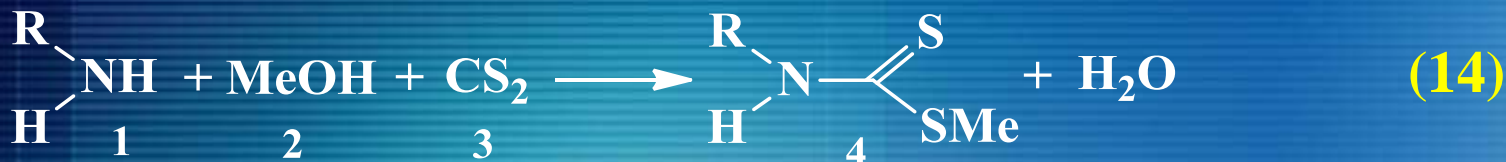
У відповідності до наведених реакцій при взаємодії сірковуглецю з аміаком можна отримати роданід амонію, тіосечовину, солі дитіокарбамінової кислоти.

Кислотний розклад дитіокарбамату амонію, що реалізується при звичайних умовах, дозволяє регенерувати сірковуглець:



Таким чином, стає можливою реалізація технології виробництва чистого сірковуглецю з головної фракції у вигляді готового продукту. Однак з точки зору екобезпеки пропонується технологія має один недолік, а саме – утворення небажаного побічного продукту – токсичного сірководню.

Двостадійна (однореакторна) схема утилізації сірководню з утворенням алкіларіл- та (біс)-дитіокарбаматів лужних металів



Технологічні параметри проведення синтезу:

Сполука 1	Сполука 2	Сполука 3	Співвідношення 1 : 2 : 3, частин	Температура протягом синтезу, °C	Час синтезу, год	Вихід сполуки 4, % мас.
[C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₃]Cl	KOH	CS ₂	1 : 3 : 1,1	0-5 65-75	2 1/2	86,6
H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	NaOH	CS ₂	1 : 3 : 2,2	0-5 50-65	2 1/2	58,7
H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	KOH	CS ₂	1 : 3 : 2,2	55-60	1	74,0

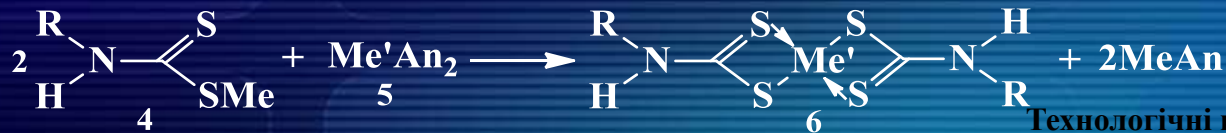
Деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук 4:

Замісник	Метал	Брутто-формула	Колір сполуки та зовнішній вигляд	t _{пл.(розкл.)} , °C	Виразовано, % мас.	
					Знайдено, % мас.	
R	Me				N	Me
C ₆ H ₅ CH ₂	K	C ₈ H ₈ NS ₂ K	білий кристалічний	103-107	6,33	17,66
					6,21	17,34
Na(=S)SCNH(CH ₂) ₂ *	Na	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Na ₂	білий кристалічний	192-200	10,93	17,93
					10,67	17,81
K(=S)SCNH(CH ₂) ₂	K	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ K ₂	білий кристалічний	210-217	9,71	27,10
					9,52	26,89

Примітка: * – дане позначення замісника R відноситься лише до органічної солі 4, сполука 1 в такому випадку: H₂N-CH₂-CH₂-NH₂.

та наступним перетворенням у відповідні алкіларіл- та (біс-)дитіокарбамати деяких 3d-металів

за схемою:



(15)

Технологічні параметри проведення синтезу:

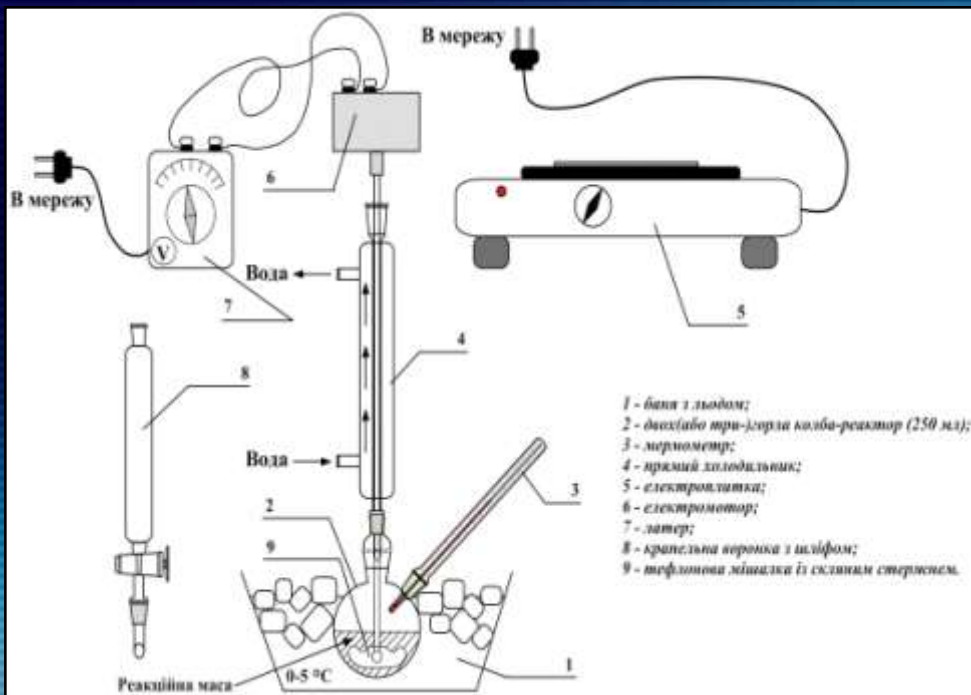
Сполука 4	Сполука 5	Співвідношення 4 : 5, частин	Температура протягом синтезу, °C	Час синтезу, год	Вихід сполуки 6, % мас.
C ₆ H ₅ CH ₂ NHCS(=S)K	CuSO ₄	2 : 1	18-23	1/3	90,3
C ₆ H ₅ CH ₂ NHCS(=S)K	NiCl ₂	2 : 1	18-23	1/3	83,9
K(S=)SCHN(CH ₂) ₂ NHCS(=S)K	CuSO ₄	1 : 2	18-23	1/4	88,3
K(S=)SCHN(CH ₂) ₂ NHCS(=S)K	ZnSO ₄	1 : 2	18-23	1/4	83,7
K(S=)SCHN(CH ₂) ₂ NHCS(=S)K	CoCl ₂	1 : 2	18-23	1/4	89,5
K(S=)SCHN(CH ₂) ₂ NHCS(=S)K	NiCl ₂	1 : 2	18-23	1/4	94,2

Деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук 6:

Замісник R	Метал Me'	Брутто-формула	Колір сполуки та зовнішній вигляд	t _{пл.(розкл.)} , °C	Вираховано, % мас.	
					Знайдено, % мас.	
					N	Me
C ₆ H ₅ CH ₂	Cu	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ S ₄ Cu	чорний аморфний	73-77	6,54	14,84
					6,24	14,63
C ₆ H ₅ CH ₂	Ni	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ S ₄ Ni	світло-зелений порошкоподібний	165-175	6,62	13,87
					6,23	13,55
Cu/ ₂ (S=)SCNH(CH ₂) ₂	Cu	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Cu _n *	чорний порошкоподібний	108-119	10,23	23,20
					9,88	22,96
Zn/ ₂ (S=)SCNH(CH ₂) ₂	Zn	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn _n	білий порошкоподібний	77-85	10,16	23,71
					9,79	23,58
Co/ ₂ (S=)SCNH(CH ₂) ₂	Co	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Co _n	чорний порошкоподібний	>200	10,40	21,88
					10,13	21,65
Ni/ ₂ (S=)SCNH(CH ₂) ₂	Ni	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Ni _n	світло-зелений порошкоподібний	152-160	10,41	21,81
					10,25	21,67

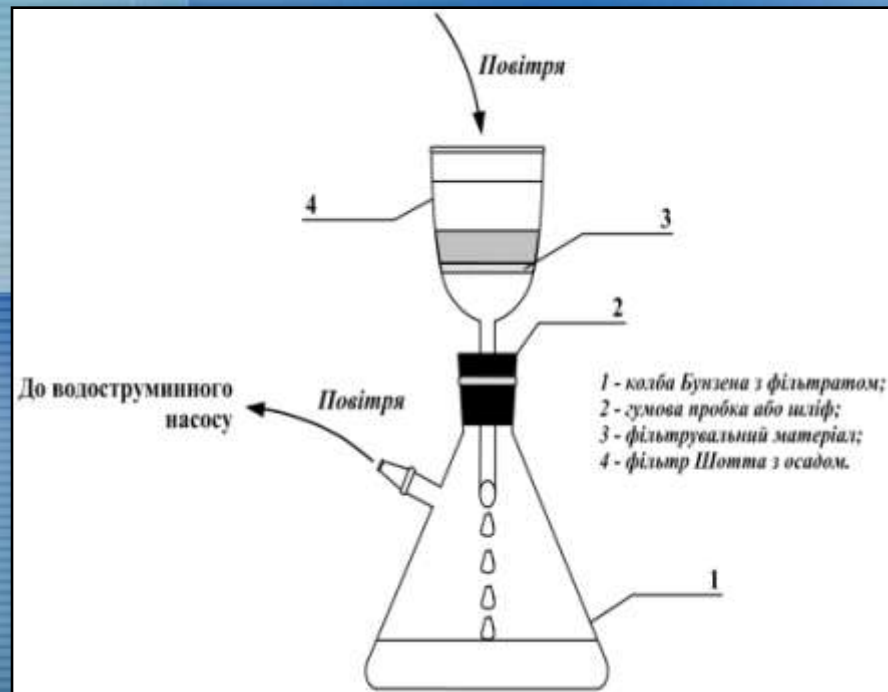
Примітка: * – один мономерний ланцюг.

Лабораторні установки для синтезу та виділення кінцевих продуктів

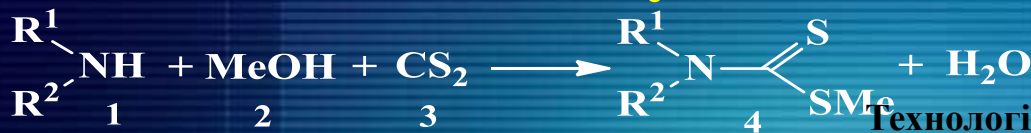


Синтез

Виділення



Двостадійна (однореакторна) схема утилізації сірководню з утворенням діалкілдитіокарбаматів лужних металів



(16)

Технологічні параметри проведення синтезу:

Сполука 1	Сполука 2	Сполука 3	Співвідношення 1 : 2 : 3, частин	Температура протягом синтезу, °C	Час синтезу, год	Вихід сполуки 4, % мас.
(CH ₃) ₂ NH	NaOH	CS ₂	1 : 1,5 : 1,1	0-5 65-75	2 1/2	92,4
(C ₂ H ₅) ₂ NH	NaOH	CS ₂	1 : 1,5 : 1,1	0-5 60-70	2 1/2	95,8
(C ₃ H ₇) ₂ NH	NaOH	CS ₂	1 : 1,5 : 1,1	0-5 55-65	2 1/2	97,0
(C ₄ H ₉) ₂ NH	NaOH	CS ₂	1 : 1,5 : 1,1	0-5 60-70	2 1/2	96,0
(<i>i</i> -C ₅ H ₁₁) ₂ NH	NaOH	CS ₂	1 : 1,5 : 1,1	0-5 50-65	1,5 2	75,1

Деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук 4:

Замісник		Метал	Брутто-формула	Колір сполуки та зовнішній вигляд	t _{пл.(розкл.)} , °C	Вираховано, % мас.	
R ¹	R ²	Me				Знайдено, % мас.	
						N	Me
CH ₃	CH ₃	Na	C ₃ H ₆ NS ₂ Na	білий кристалічний	122-126	9,78	16,05
						9,52	15,81
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Na	C ₅ H ₁₀ NS ₂ Na	білий кристалічний	90-95	8,18	13,42
						7,92	13,18
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Na	C ₇ H ₁₄ NS ₂ Na	білий кристалічний	52-56	7,03	11,53
						6,87	11,39
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Na	C ₉ H ₁₈ NS ₂ Na	білий кристалічний	39-43	6,16	10,11
						5,96	9,88
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	Na	C ₁₁ H ₂₂ NS ₂ Na	білий кристалічний	76-80	5,48	9,00
						5,27	8,75

та наступним перетворенням у відповідні діалкілдитіокарбамати деяких s-, p- та d-металів за

схемою:



Технологічні параметри проведення синтезу:

Сполука 4	Сполука 5	Співвідношення 4 : 5, частин	Температура протягом синтезу, °C	Час синтезу, год	Вихід сполуки 6, % мас.
(CH ₃)NCS(=S)Na	MgSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	44,9
(CH ₃)NCS(=S)Na	CaCl ₂	2 : 1	18-23	1/4	50,1
(CH ₃)NCS(=S)Na	Sr(NO ₃) ₂	2 : 1	18-23	1/4	42,2
(CH ₃)NCS(=S)Na	Ba(NO ₃) ₂	2 : 1	18-23	1/4	42,4
(CH ₃)NCS(=S)Na	SnCl ₂	2 : 1	18-23	1/4	90,1
(CH ₃)NCS(=S)Na	Pb(NO ₃) ₂	2 : 1	18-23	1/4	76,4
(CH ₃)NCS(=S)Na	CuSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	96,4
(CH ₃)NCS(=S)Na	ZnSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	91,0
(CH ₃)NCS(=S)Na	Cr ₂ (SO ₄) ₃	6 : 1	18-23	1/4	86,1
(CH ₃)NCS(=S)Na	MnSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	84,5
(CH ₃)NCS(=S)Na	FeSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	94,7
(CH ₃)NCS(=S)Na	FeCl ₃	3 : 1	18-23	1/4	75,7
(CH ₃)NCS(=S)Na	CoSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	86,6
(CH ₃)NCS(=S)Na	NiCl ₂	2 : 1	18-23	1/4	97,2
(CH ₃)NCS(=S)Na	CdSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	87,9
(CH ₃)NCS(=S)Na	Hg(NO ₃) ₂	2 : 1	18-23	1/4	77,7
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	CoSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	81,7
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	ZnSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	93,2
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	NiCl ₂	2 : 1	18-23	1/4	96,8
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	FeCl ₃	3 : 1	18-23	1/4	88,7
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	Cr ₂ (SO ₄) ₃	6 : 1	18-23	1/4	33,0
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	Pb(NO ₃) ₂	2 : 1	18-23	1/4	95,6
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	CdSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	91,6
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	MnSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	95,9
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	AgNO ₃	1 : 1	18-23	1/4	91,6
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	Al(NO ₃) ₃	3 : 1	18-23	1/4	26,5
(C ₇ H ₅)NCS(=S)Na	CuSO ₄	2 : 1	18-23	1/4	94,3
(<i>i</i> -C ₅ H ₁₁)NCS(=S)Na	CuSO ₄	2 : 1	18-23	1/6	84,9
(<i>i</i> -C ₅ H ₁₁)NCS(=S)Na	ZnSO ₄	2 : 1	18-23	1/6	95,2
(<i>i</i> -C ₅ H ₁₁)NCS(=S)Na	CoSO ₄	2 : 1	18-23	1/6	91,8
(<i>i</i> -C ₅ H ₁₁)NCS(=S)Na	NiCl ₂	2 : 1	18-23	1/6	75,7

Деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук 6:

Замісники		Групи металів*	Метал		Брутто-формула	Колір сполуки та зовнішній вигляд	t _{пл.} (розкл) °C	Вирахувано, % мас.	
			Me	n				Знайдено, % мас.	
R ¹	R ²							N	Me
CH ₃	CH ₃	s-метали	Mg	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Mg	білий порошкоподібний	> 250	10,58	9,18
CH ₃	CH ₃		Ca	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ca	білий порошкоподібний	> 300	9,99	14,29
CH ₃	CH ₃		Sr	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Sr	білий порошкоподібний	> 300	8,54	26,71
CH ₃	CH ₃		Ba	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ba	білий порошкоподібний	> 250	7,42	36,35
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	p-метали	Al	3	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ Al	світло-сірий порошкоподібний	>300	8,91	5,72
CH ₃	CH ₃		Sn	2	C ₆ H ₁₂ S ₄ N ₂ Sn	жовтий	153-161	7,80	33,05
CH ₃	CH ₃		Pb	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Pb	світло-сірий порошкоподібний	172-178	6,01	45,96
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			2	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Pb	жовтувато-білий порошкоподібний	176-183	5,56	41,13
CH ₃	CH ₃	d-метали	Cu	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cu	коричневий порошкоподібний	182-190	9,22	20,90
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			2	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cu	коричневий порошкоподібний	177-186	9,02	20,78
i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁			2	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ S ₄ Cu	темно-коричневий порошкоподібний	79-86	7,78	17,65
CH ₃	CH ₃		Zn	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	білий порошкоподібний	255-263	5,11	11,86
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			2	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Zn	білий порошкоподібний	149-159	9,16	21,38
i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁			2	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ S ₄ Zn	біло-рожевий порошкоподібний	112-119	8,87	21,13
CH ₃	CH ₃		Cr	3	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ Cr	темно-зелений порошкоподібний	> 200	7,74	18,06
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			3	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ Cr	синій порошкоподібний	> 300	7,45	17,84
CH ₃	CH ₃		Mn	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Mn	жовто-сірий порошкоподібний	176-183	5,28	12,33
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			3	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ Mn	коричнево-фіолетовий порошкоподібний	45-52	10,18	12,60
CH ₃	CH ₃		Fe	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Fe	чорний порошкоподібний	173-179	9,93	12,37
CH ₃	CH ₃			3	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ Fe	чорний порошкоподібний	127-134	8,46	10,47
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			3	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ Fe	чорний порошкоподібний	220-231	8,29	10,29
CH ₃	CH ₃		Co	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Co	зелений порошкоподібний	259-266	9,49	18,60
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			2	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Co	зелений порошкоподібний	225-230	9,18	18,42
i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁			2	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ S ₄ Co	зелений порошкоподібний	238-246	8,41	10,99
CH ₃	CH ₃		Ni	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ni	світло-зелений порошкоподібний	267-274	8,24	10,78
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			2	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Ni	світло-зелений порошкоподібний	217-225	9,46	18,85
i-C ₅ H ₁₁	i-C ₅ H ₁₁			2	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ S ₄ Ni	світло-зелений порошкоподібний	154-162	9,26	18,62
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅			2	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Ni	світло-зелений порошкоподібний	154-162	10,09	13,41
CH ₃	CH ₃	Ag	1	C ₅ H ₁₀ NS ₂ Ag	жовто-білий порошкоподібний	125-129	9,84	13,15	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cd	світло-жовтий порошкоподібний	> 300	8,39	11,15	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		2	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cd	білий порошкоподібний	244-251	7,96	10,81	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	9,36	19,68	
CH ₃	CH ₃	Cd	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cd	світло-жовтий порошкоподібний	> 300	9,14	19,36	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		2	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cd	білий порошкоподібний	244-251	7,88	16,58	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	7,61	16,21	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	5,35	11,25	
CH ₃	CH ₃	Hg	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	4,96	11,05	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	9,37	19,62	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	8,98	19,36	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	7,89	16,52	
CH ₃	CH ₃	Hg	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	7,64	16,12	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	5,35	11,21	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	4,97	11,01	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	5,47	42,11	
CH ₃	CH ₃	Hg	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	5,32	41,85	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	7,94	31,85	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	7,61	31,64	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	6,85	27,48	
CH ₃	CH ₃	Hg	2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	6,69	27,12	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	6,35	45,48	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	5,97	45,36	
CH ₃	CH ₃		2	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	сірий порошкоподібний	159-167	5,97	45,36	

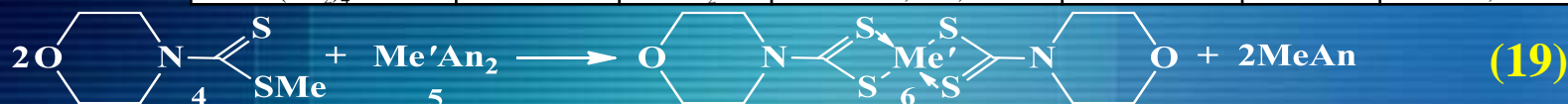
Примітка: * – згідно до положення в періодичній системі хімічних елементів.

Двостадійна (однореакторна) схема утилізації сірководню з утворенням морфоліддитіокарбаматів лужних та деяких 3d-металів



Технологічні параметри проведення синтезу:

Сполука 1	Сполука 2	Сполука 3	Співвідношення 1 : 2 : 3, частин	Температура протягом синтезу, °C	Час синтезу, год	Вихід сполуки 4, % мас.
O(CH ₂) ₄ NH	NaOH	CS ₂	1 : 1,5 : 1,1	0-5	1	96,3



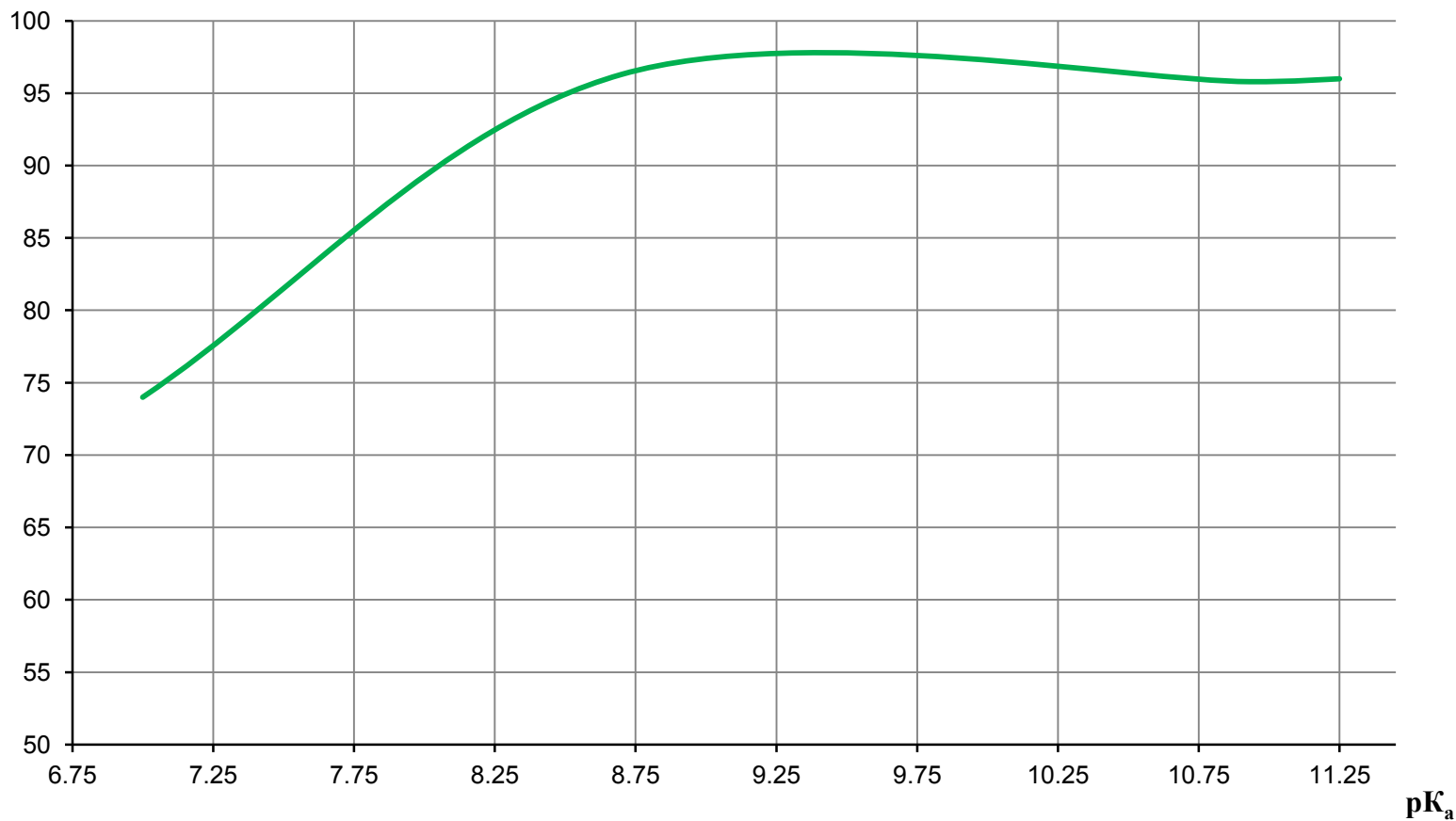
Сполука 4	Сполука 5	Співвідношення 4 : 5, частин	Температура протягом синтезу, °C	Час синтезу, год	Вихід сполуки 6, % мас.
O(CH ₂) ₄ NCS(=S)Na	CuSO ₄	2 : 1	18-23	1/6	92,0
O(CH ₂) ₄ NCS(=S)Na	ZnSO ₄	2 : 1	18-23	1/6	91,5
O(CH ₂) ₄ NCS(=S)Na	CoCl ₂	2 : 1	18-23	1/6	87,2
O(CH ₂) ₄ NCS(=S)Na	NiCl ₂	2 : 1	18-23	1/6	90,9

Деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук 4 та 6:

Структурна формула	Брутто-формула	Колір сполуки та зовнішній вигляд	t _{пл.(розкл.)} , °C	Вираховано, % мас.	
				Знайдено, % мас.	
				N	Me
	C ₅ H ₈ S ₂ NONa	білий кристалічний	309-314	7,56	12,41
	C ₁₀ H ₁₆ S ₄ N ₂ O ₂ Cu	темно-коричневий порошкоподібний	294-303	7,22	16,37
	C ₁₀ H ₁₆ S ₄ N ₂ O ₂ Zn	білий порошкоподібний	>250	7,14	16,00
	C ₁₀ H ₁₆ S ₄ N ₂ O ₂ Co	темно-зелений порошкоподібний	181-189	7,19	16,77
	C ₁₀ H ₁₆ S ₄ N ₂ O ₂ Ni	зелений порошкоподібний	>300	6,86	16,39
				7,31	15,37
				7,03	15,20
				7,31	15,31
				7,17	15,19

Залежність виходу дитіокарбаматів лужних металів від константи іонізації амінів

Вихід, % мас.

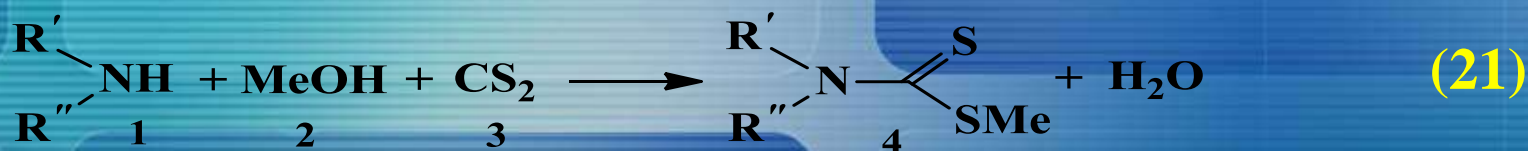
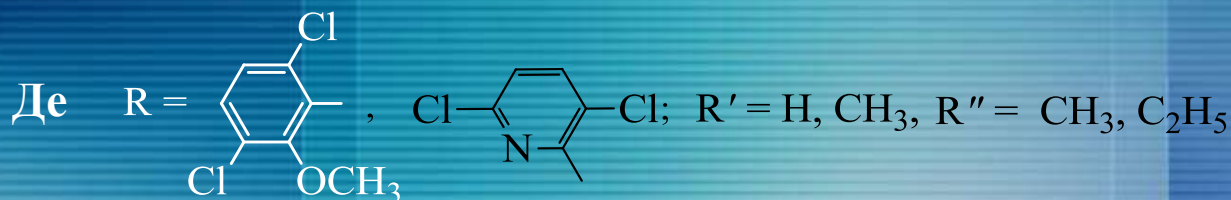


Сумісна утилізація сірководню та некондиційних пестицидних препаратів:

Аміноскладову у вигляді солянокислих солей виділяли як складову частину при реагентній переробці пестицидних препаратів

[Пат. 48145, Україна, МПК⁹ В09В 3/00, Бюл. № 5, 2010 г.;

Пат. 48146, Україна, МПК⁹ В09В 3/00, Бюл. № 5, 2010 г.]



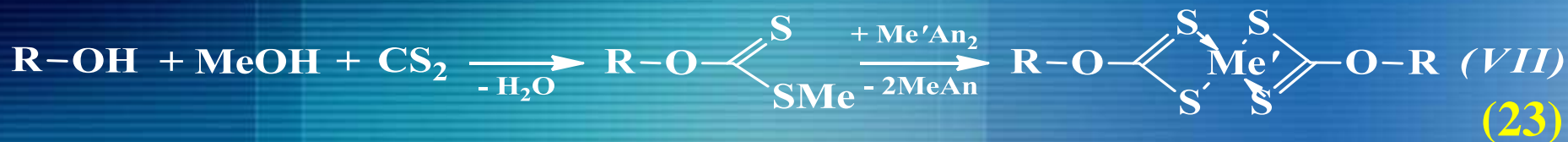
Аміни отримували шляхом нейтралізації органічних амонієвих солей:



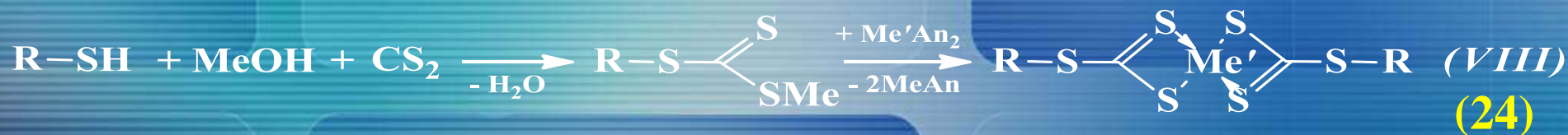
Практичне використання продуктів, виділених при сумісній утилізації сірковуглецю коксохімічних підприємств та некондиційних пестицидних препаратів:

- 1. Поліфункціональні добавки до індустріальних та моторних олив;**
- 2. Індивідуальні прискорювачі сірчаної вулканізації поліізопрену та 1,3-бутадієну;**
- 3. Селективні флотаційні реагенти в гірничодобувній промисловості.**
- 4. Ефективні протектори радіаційного захисту;**
- 5. Реактиви для хімічної синтетичної практики.**

Двостадійна (однореакторна) схема утилізації сірководню з утворенням ксантогенатів та тритіокарбонатів лужних та деяких 3d-металів



Де $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$; $\text{Me} = \text{Na}^+, \text{K}^+$; $\text{Me}' = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$;
 $\text{An} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$.



Де $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Me} = \text{Na}^+, \text{K}^+$; $\text{Me}' = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$;
 $\text{An} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$.

В и с н о в к и :

- 1.** Наведено об'єкти та проаналізовано напрямки досліджень реагентної утилізації високотоксичних сірковмісних речовин.
- 2.** Наведено схеми реагентної переробки високотоксичних відпрацьованих сульфідно-лужних розчинів очищення сирової нафти та пестицидних препаратів Тіурам та Фентіурам з подальшим практичним застосуванням отриманих сполук.
- 3.** Показано технологічні особливості утворення, виділення та очищення головної фракції сирого бензолу від сірковуглецю на сучасних коксохімічних виробництвах, розглянуто як існуючі методи утилізації сірковуглецю (в т.ч. реагентні), так і перспективні – шляхом хімічного модифікування з аліфатичними, гетероциклічними амінами, нижчими спиртами та меркаптанами.
- 4.** Досліджено вплив технологічних параметрів при утилізації сірковуглецю (в т.ч. константи іонізації амінів) на вихід дитіокарбаматів лужних металів.
- 5.** Показана можливість сумісної утилізації сірковуглецю коксохімічних підприємств та некондиційних пестицидних препаратів, а також використання кінцевих сполук на практиці.

Дякую за увагу