

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

ДОПОВІДЬ НА ТЕМУ:

ТЕХНОЛОГІЇ УТИЛІЗАЦІЇ СІРКОВУГЛЕЦЮ ГОЛОВНОЇ ФРАКЦІЇ СИРОГО БЕНЗОЛУ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Автори: *асп. Тітов Т. С., асп. Гордієнко О. А.*

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



Об'єкт дослідження:

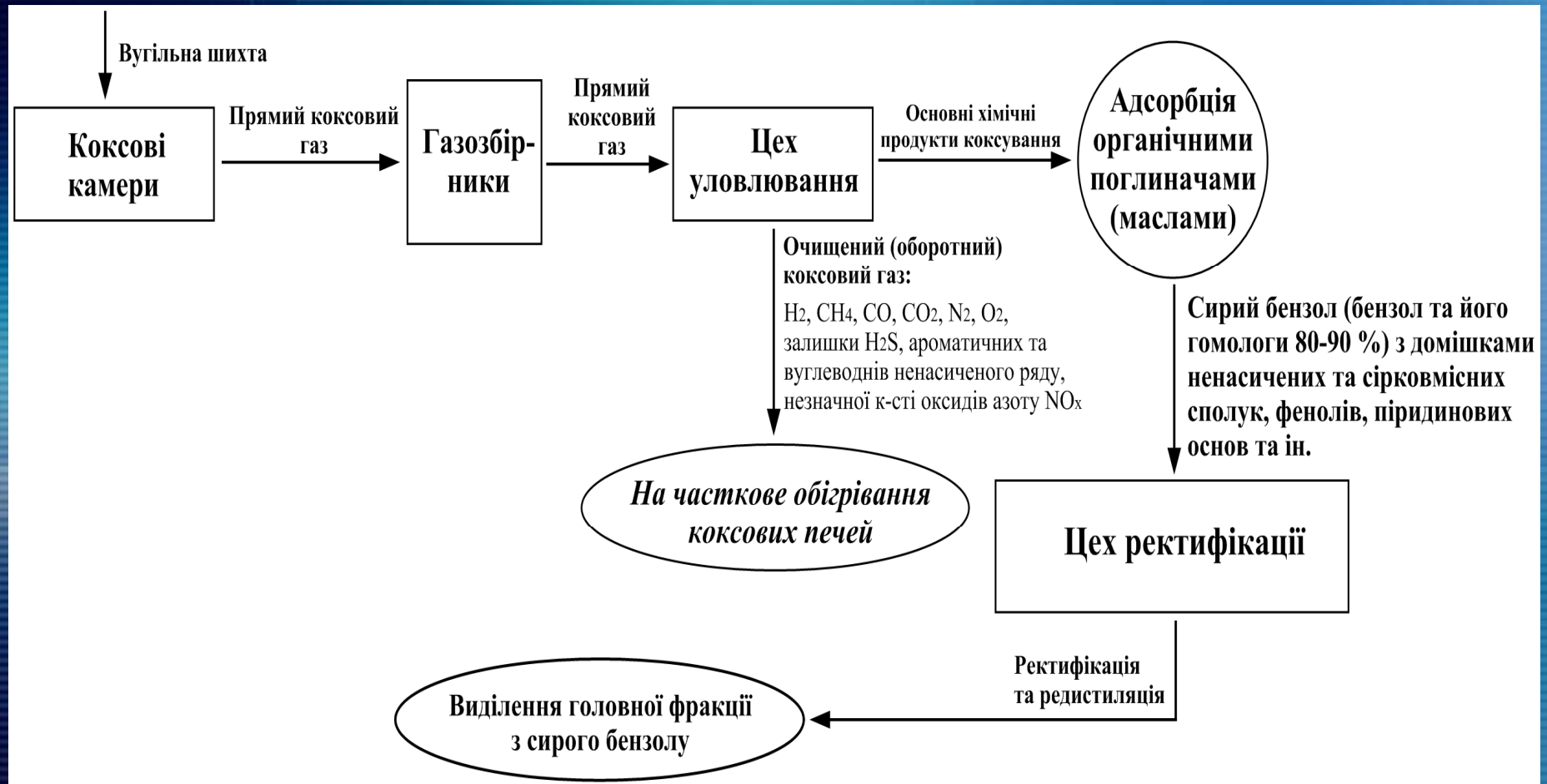
Головна фракція сирого бензолу ВАТ «Ясинівський коксохімічний завод» (м. Макіївка)



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 послідуочим утворенням головної (сірковуглецевої) фракції (за напівбезперервною схемою Гіпрококса)

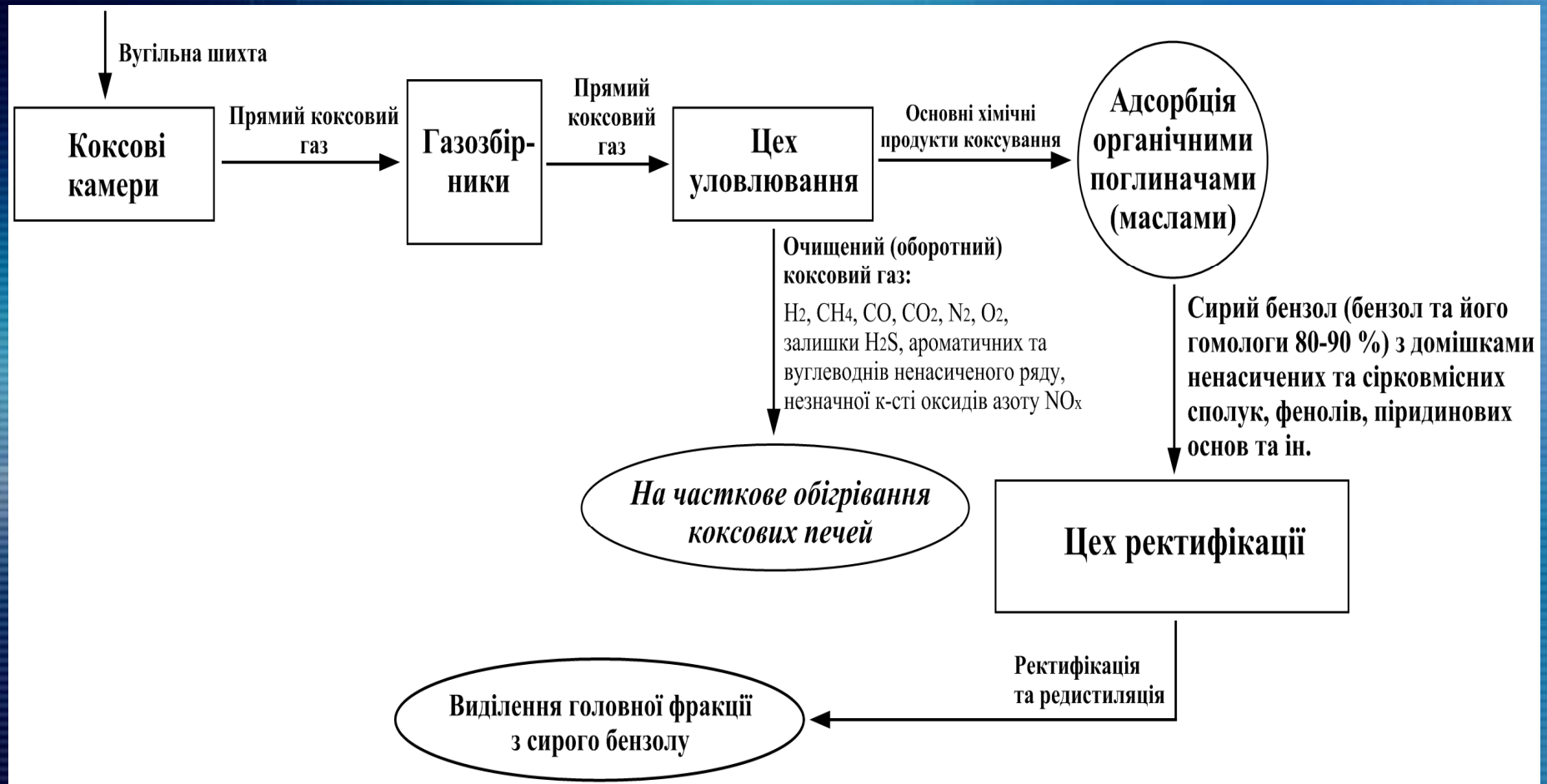


Вміст хімічних продуктів прямого коксового газу

Компонент	Концентрація, г/м ³
Пари води (піролізної та вологи шихти)	250-450
Пари смоли	80-150
Бензольні 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 (CS₂), вугле-цю сульфоксид (COS), тіофен (C₄H₄S) та його гомологи, легкі піридинові ос-нови (0,4-0,6 г/м³), феноли тощо.

Технологічна схема коксохімічного виробництва з послідуочим утворенням головної (сірковуглецевої) фракції (за напівбезперервною схемою Гіпрококса)

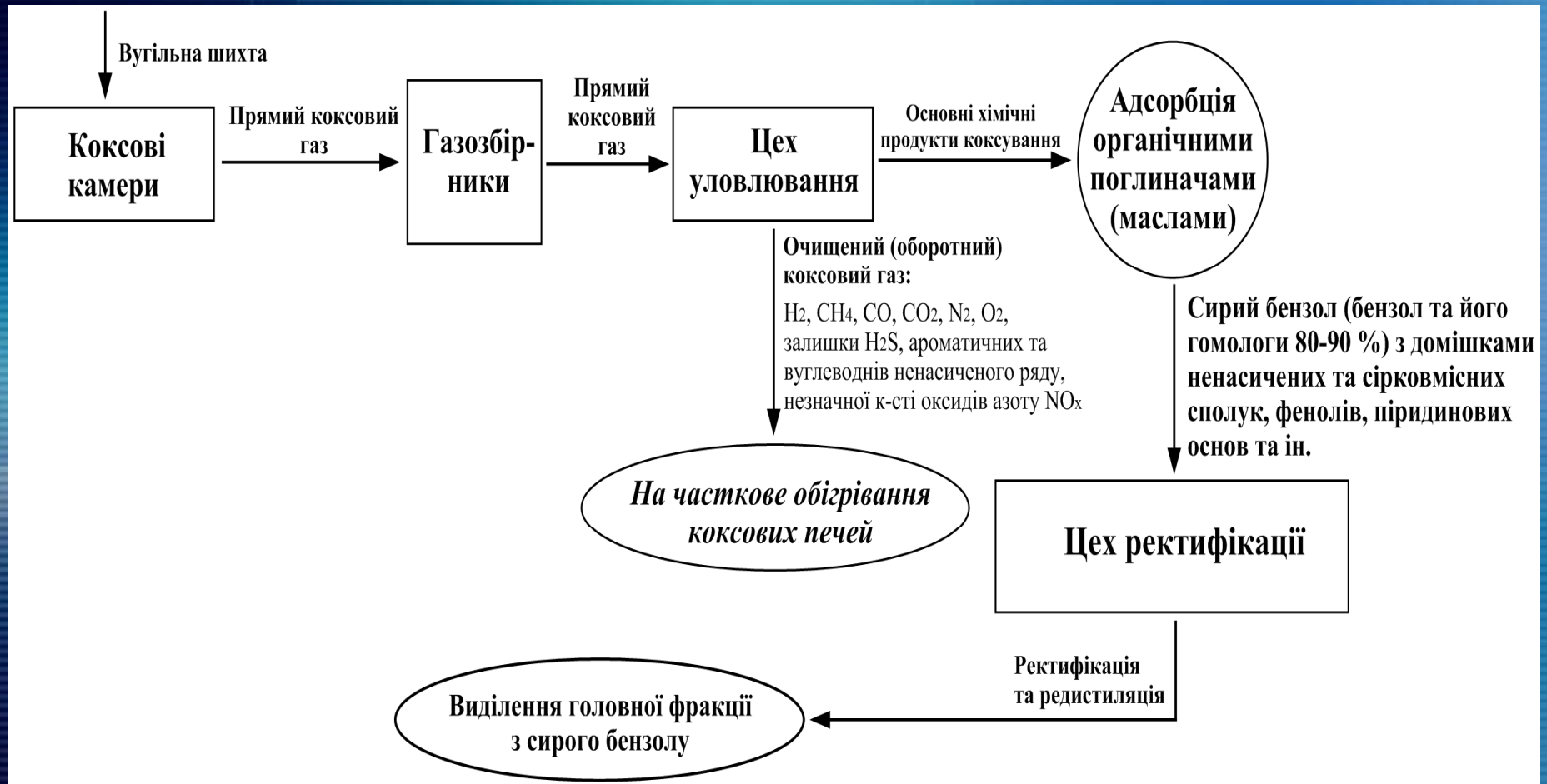


Вихід хімічних продуктів коксування донецького вугілля різного ступеню метаморфізму

Показник	Вихід продуктів коксування, % мас. до сухого вугілля			
	Г	Ж	К	ОС
Марка вугілля				
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

Вихід та якість хімічних продуктів коксування залежать від численних факторів, серед яких – ступінь метаморфізму вугілля, вихід летких речовин, вологості, технологічного режиму коксування тощо.

Технологічна схема коксохімічного виробництва з послідуочим утворенням головної (сірковуглецевої) фракції (за напівбезперервною схемою Гіпрококса)



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, стирол	80-95
Ненасичені сполуки	циклопентадієн, стирол, кумарон, інден з гомологами, циклогексан, метилциклогексен	5-15
Сірковмісні сполуки	сірководень, сірковуглець, тіофен, метилтіофен, ди- метилтіофени, 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 Гіпрококса 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	0,93-0,98
Розгонка, °С:	
початок кипіння.....	30-38
температура при відгонці:	
90 %.....	60-65
95 %.....	66-75
Склад, %	
бензол.....	24,00-40,63
сірковуглець.....	17,29-28,75
...	5,96-6,91
тіофен.....	5,48-12,98
циклопентадієн.....	1,55-15,91
дициклопентадієн.....	
сірководень, насичені вуглеводні, амілени та інші ненасичені сполуки.....	10,12-30,42

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 послідувочої 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	-111,61
температура затвердіння, °С.....	-116,8
температура кипіння, °С.....	46,25
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:



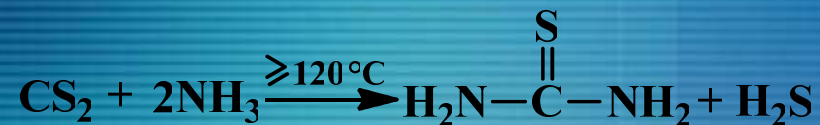
2. Гідроліз сірковуглецю водяною парою при температурі 400-450 °С. Проте в цьому разі утворюється високо-токсичний сірководень:



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.

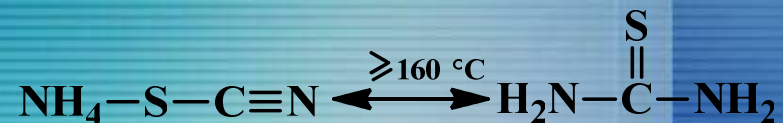
В залежності від температури, хімізм процесу взаємодії сірковуглецю з аміаком може бути проілюстрований наступними реакціями:



Одним із проміжних продуктів даної реакції є дитіокарбамат амонію.



Роданід амонію ізомеризується в тіосечовину за такою схемою:



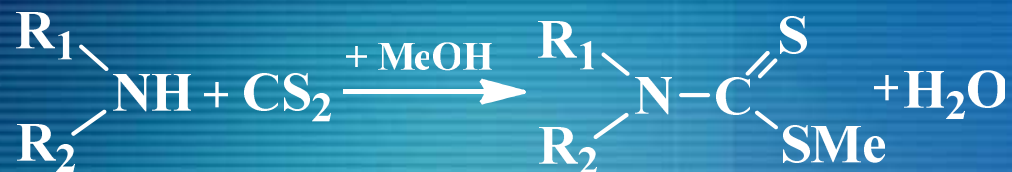
У відповідності до наведених реакцій при взаємодії сірковуглецю з аміаком можна отримати роданід амонію, тіосечовину, солі дитіокарбамінової кислоти.

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



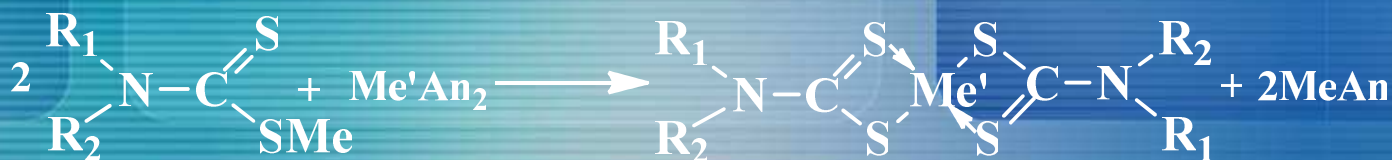
Таким чином, стає можливою реалізація технології виробництва чистого сірковуглецю з головної фракції у вигляді готового продукту. Однак з точки зору екобезпеки пропонується технологія має один недолік, а саме – утворення небажаного побічного продукту – токсичного сірководню.

Двостадійна (однореакторна) технологія утилізації сірковуглецю з утворенням алкіл- та діалкілдитіокарбаматів



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

та наступне їх перетворення у відповідні діалкілдитіокарбамати деяких двовалентних металів за схемою:



де, $Me' = Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$;

$An = Cl^-, NO_3^-, \frac{1}{2}SO_4^{2-}$.

Фізико-хімічні показники алкіл- та діалкілдитіо-карбаматів загальної формули $R_1R_2NC(=S)SMe$

№ сполуки	Замісники		Катіон Me^+	Молекул. маса	Брутто- формула	$T_{пл.},$ °C	Вихід, %
	R_1	R_2					
1	CH_3	CH_3	Na	143	$C_3H_6S_2NNa$	438*	85
2	C_2H_5	C_2H_5	Na	171	$C_5H_{10}S_2NNa$	93-95	81
3	C_3H_7	C_3H_7	Na	199	$C_7H_{14}S_2NNa$	54-59	95
4	C_4H_9	C_4H_9	Na	227	$C_9H_{18}S_2NNa$	39-40	92
5	C_2H_5	H	$C_2H_5NH_3$	166	$C_5H_{14}S_2N_2$	38-42	90

Примітка: * – температура самозаймання.

Фізико-хімічні показники діалкілдитіокарбаматів металів загальної формули $Me'L_2$

Групи металів відносно положення в ПС*	Загальна формула метал-хелату	Брутто-формула	Вихід %	$T_{пл.}$ (з розкл.), °C	Колір сполуки	Мол. маса	Вираховано, %		Знайдено, %	
							N	Me'	N	Me'
s - метали	MgL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Mg$	41,8	> 260	білий	264	10,58	9,18	10,06	8,95
	CaL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Ca$	40,3	> 300	білий	280	9,99	14,29	9,58	14,07
	SrL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Sr$	35,6	> 310	білий	328	8,54	26,71	8,17	26,20
	BaL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Ba$	36,4	> 280	білий	377	7,42	36,35	7,14	36,02
p - метали	SnL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Sn$	85,3	152-160	жовтий	359	7,80	33,06	7,34	32,91
	PbL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Pb$	72,6	170-180	світло-сірий	447	6,26	46,29	5,88	45,81
d - метали	CuL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Cu$	95,4	185-200	коричневий	304	9,22	20,91	8,89	20,54
	ZnL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Zn$	88,8	254-257	білий	305	9,16	21,38	8,66	21,27
	CdL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Cd$	83,9	> 325	світло-жовтий	352	7,94	31,86	7,43	31,48
	HgL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Hg$	76,9	160-171	сірий	441	6,35	45,48	6,02	44,95
	MnL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Mn$	82,8	175-190	жовто-сірий	295	9,49	18,60	9,09	18,14
	FeL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Fe$	92,4	175-180	чорний	296	9,46	18,85	8,97	18,37
	CoL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Co$	83,5	260-275	зелений	299	9,36	19,69	9,24	19,20
NiL_2	$C_6H_{12}N_2S_4Ni$	96,2	270-285	світло-зелений	299	9,37	19,62	9,03	19,25	

Примітки: умовне позначення органічного ліганду L: $(CH_3)_2NC(=S)S$;

* ПС – періодична система хімічних елементів Д. І. Менделєєва.

Висновки:

- 1.** Наведено та проаналізовано технологічні особливості утворення, виділення та очищення головної фракції сирого бензолу від сірковуглецю на сучасних коксохімічних виробництвах.
- 2.** Наведено склад та фізико-хімічні особливості головної фракції сирого бензолу ЯКХЗ, що містить високотоксичний сірковуглець.
- 3.** Розглянуто реагентні методи вилучення сірковуглецю, зокрема, шляхом його хімічного зв'язування в алкіл- та діалкілдитіокарбамати.

Дякую за увагу