

Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

На правах рукопису

ТИТОВ ТАРАС СЕРГІЙОВИЧ

УДК 504.064.4 + 661.221+ 547.494

**ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ КОКСОХІМІЧНИХ
ВИРОБНИЦТВ ХІМІЧНИМ ВИЛУЧЕННЯМ СІРКОВУГЛЕЦЮ ІЗ
БЕНЗОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ**

21.06.01 – екологічна безпека

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник
Ранський Анатолій Петрович
доктор хімічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01

М. В. Мілюкін

Вінниця – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1 ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ЗМЕНШЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ДОВКІЛЛЯ ШЛЯХОМ ВИЛУЧЕННЯ СІРКОВУГЛЕЦЮ ІЗ БЕНЗОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ.....	14
1.1. Екологічні аспекти вилучення сірковуглецю із бензольної фракції коксохімічних виробництв.....	15
1.2. Хімічні властивості сірковуглецю та їх можливе використання при реагентній переробці бензольної фракції.....	16
1.2.1. Взаємодія сірковуглецю з неорганічними реагентами.....	16
1.2.2. Взаємодія сірковуглецю з алкіл-, діалкіл- та ариламинами.....	18
1.2.3. Взаємодія сірковуглецю з аліфатичними спиртами.....	23
1.2.4. Взаємодія сірковуглецю з аліфатичними меркаптанами.....	26
1.3. Дослідження фізико-хімічних характеристик дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів металів.....	28
1.3.1. ІЧ-спектри.....	28
1.3.2. Електронні спектри.....	30
1.3.3. Магнітні та термічні дослідження комплексних сполук 3d-металів на основі дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбонової кислот.....	31
1.4. Обґрунтування можливості практичного використання продуктів реагентної переробки сірковуглецю бензольної фракції.....	32
1.5. Висновки та обґрунтування задач досліджень.....	34
РОЗДІЛ 2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СІРКОВУГЛЕЦЮ БЕНЗОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ, МЕТОДИКИ ЙОГО ХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК.....	36
2.1. Фізико-хімічні характеристики вихідних речовин.....	36

2.1.1. Склад, фізико-хімічні та токсикологічні характеристики бензольної фракції сірковуглецю та чистого сірковуглецю.....	36
2.1.2. Фізико-хімічні характеристики реагентів.....	38
2.2. Визначення складу бензольної фракції сірковуглецю та сполук, отриманих хімічним вилученням сірковуглецю.....	40
2.2.1. Визначення вмісту сірковуглецю бензольної фракції хроматографічним методом.....	40
2.2.2. Визначення елементного складу синтезованих сполук.....	42
2.2.3. Визначення будови синтезованих сполук.....	44
2.3. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції коксохімічних виробництв.....	45
2.3.1. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції з отриманням дитіокарбаматів металів.....	46
2.3.2. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції з отриманням ксантогенатів металів.....	50
2.3.3. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції з отриманням тритіокарбонатів металів.....	51
2.4. Дослідження триботехнічних властивостей сполук, отриманих хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції.....	52
2.4.1. Триботехнічні випробування з використанням машини тертя СМЦ-2.....	52
2.4.2. Триботехнічні випробування з використанням машини тертя МФТ-1.....	54
2.4.3. Триботехнічні випробування з використанням чотирикулькової машини тертя.....	56
2.5. Квантово-хімічні розрахунки для сполук, отриманих хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції.....	60
2.6. Висновки.....	61
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ СІРКОВУГЛЕЦЮ ІЗ БЕНЗОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ.....	62

3.1. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції первинними та вторинними амінами.....	63
3.2. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції нижчими спиртами.....	74
3.3. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції аліфатичними меркаптанами.....	81
3.4. Узагальнення досліджень хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції при дії первинних/вторинних амінів, нижчих спиртів та меркаптанів в присутності лужних каталізаторів.....	82
3.5. Висновки.....	83
РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИБОТЕХНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ ДОДАТКІВ ДО ІНДУСТРІАЛЬНИХ ОЛИВ.....	85
4.1. Протизношувальні та антифрикційні властивості дитіокарбаматів, ксантогенатів та комплексів деяких 3d-металів з іншими сульфурвмісними лігандами в індустриальних оливах.....	88
4.2. Технологічний дизайн та можливості прогнозованого використання продуктів хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції як додатків до індустриальних олив.....	97
4.3. Висновки.....	106
РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЧНЕ, ЕКОЛОГІЧНЕ ТА ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ ХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ СІРКОВУГЛЕЦЮ ІЗ БЕНЗОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ.....	107
5.1. Рекуперація сірковуглецю в технологічному циклі ректифікації коксохімічних виробництв.....	107
5.2. Екологічні аспекти хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції коксохімічних виробництв.....	111
5.3. Економічна доцільність хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції коксохімічних виробництв.....	114
5.4. Висновки.....	116

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	118
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	120
Додаток А Дослідження фізико-хімічних характеристик дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів металів.....	150
Додаток Б ІЧ-спектри деяких дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів лужних та 3d-металів.....	157
Додаток В Машини тертя для дослідження триботехнічних властивостей синтезованих сполук.....	179
Додаток Г Структури дитіокарбаматів, ксантогенатів та дитіофосфатів металів, досліджених та оптимізованих програмним пакетом GAUSSIAN-09.....	181
Додаток Д Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики пестицидних препаратів на основі алкіламонієвих солей алкілфеноксикарбонових кислот, які можуть бути використані для хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції.....	188
Додаток Е Акти впровадження результатів дисертаційної роботи.....	188

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

асим	асиметричні
БФС	бензольна фракція сірковуглецю
ВП	вибіркове перенесення
ГДК	гранично-допустима концентрація
ДМФА	диметилформамід
д.с	дуже сильні
д.сл	дуже слабкі
ДТФ	дитіофосфати
ІЧ	інфрачервоний
КХЗ	коксохімічний завод
ЛД ₅₀	доза препарату, що призводить до загибелі 50 % піддослідних тварин
НПП	непридатний пестицидний препарат
пл	плече на смузі спектра
с	сильні
сим	симетричні
сл	слабкі
ср	середні
T _{пл.}	температура плавлення (розкладання)
ТМТД	тетраметилтіурадисульфід
ТГФ	тетрагідрофуран
ТФД	1,2-біс(трифлуорметил)дитіолен;
ТХАН	трихлоацетат натрію
УФ	ультрафіолетовий
ХЗЗР	хімічні засоби захисту рослин
Alk	алкіл
Ar	арил
Nu	нуклеофіл
pK _a	показник кислотності

HL ¹	$C_6H_5CH_2NHC(=S)SH$	N-бензилдитіокарбамінова кислота
HL ²	$(CH_3)_2NC(=S)SH$	N,N-диметилдитіокарбамінова кислота
HL ³	$(C_2H_5)_2NC(=S)SH$	N,N-діетилдитіокарбамінова кислота
HL ⁴	$(C_3H_7)_2NC(=S)SH$	N,N-дипропільдитіокарбамінова кислота
HL ⁵	$(C_4H_9)_2NC(=S)SH$	N,N-дибутилдитіокарбамінова кислота
HL ⁶	$(i-C_5H_{11})_2NC(=S)SH$	N,N-діізопентилдитіокарбамінова кислота
HL ⁷	$O(CH_2CH_2)_2NC(=S)SH$	морфоліддитіокарбамінова кислота
HL ⁸	$CH_3OC(=S)SH$	метилксантогенова кислота
HL ⁹	$C_2H_5OC(=S)SH$	етилксантогенова кислота
HL ¹⁰	$C_2H_5SC(=S)SH$	етилтритіокарбонінова кислота

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний розвиток науки і техніки неможливий без коксохімічних та металургійних виробництв, експлуатація та розвиток яких пов'язані із значним забрудненням навколишнього середовища. В Україні нараховується 16 коксохімічних заводів, які щорічно виробляють 19,6 млн. т коксу та напівкоксу, а також утворюють близько 3 тис. т токсичної бензольної фракції сірковуглецю (далі БФС) з вмістом останнього 25 – 32 %. На сьогодні в Україні відсутня промислово розроблена технологія виділення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв. Існуючий промисловий метод переробки БФС з виділенням циклопентадієну супроводжується значними втратами сірковуглецю та бензолу, що підвищує еколого-техногенну небезпеку даного процесу. При використанні БФС як складової котельного палива, щорічно в атмосферу потрапляє близько 2 млн. м³ SO₂ та 1 млн. м³ CO₂, а тому даний метод також є непридатним.

Між тим сірковуглець як тіоангідрид тритіокарбонної кислоти є реакційноздатною сполукою, що здатна вступати в хімічну взаємодію з великою кількістю інших реагентів вже за кімнатної температури. Однак, нами не знайдено промислового використання хімічних методів вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв як в Україні, так і в світовій практиці. Також відсутні будь-які фізико-хімічні обґрунтування можливого використання хімічного методу вилучення сірковуглецю із БФС, а також даних щодо можливого практичного використання виділених хімічних сполук як додатків до вуглеводневих матеріалів (інгібіторів корозії металів, флотореагентів, додатків до олів тощо).

Виходячи із вищенаведеного, підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв шляхом хімічного вилучення сірковуглецю із БФС та дослідження фізико-хімічних основ його взаємодії з такими нуклеофільними реагентами як аміни, нижчі спирти та меркаптани в лужному середовищі, є актуальною задачею сьогодення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась відповідно до державної науково-дослідної роботи Міністерства

освіти і науки України «Наукові основи мінімізації техногенних ризиків в умовах виробництва енергоносіїв із органічних відходів» (2010 – 2013 роки, № держ. реєстрації 0111U001106) та науково-дослідної роботи «Розробка ресурсо- та енергозберігаючих технологій переробки екологічно небезпечних промислових та побутових відходів» (2014 – 2015 роки, № держ. реєстрації 0114U004690), в яких здобувач брав безпосередню участь як виконавець.

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв шляхом хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з отриманням кінцевих сполук, цінних для подальшого практичного використання.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені такі задачі наукового дослідження:

– дослідити та розробити методи хімічного вилучення сірковуглецю із БФС шляхом утворення лужних солей дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбоненової кислот та наступного їх комплексоутворення з деякими 3d-металами в бензольному розчині;

– дослідити фізико-хімічні властивості синтезованих сполук, встановити їх склад та будову, а також залишкову кількість сірковуглецю в бензольному розчині;

– дослідити практичне використання продуктів хімічної взаємодії сірковуглецю – дитіокарбаматів та ксантогенатів, а також їх метал-хелатних комплексів як додатків до індустріальних олів;

– оцінити підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв з врахуванням зменшення екотоксичної небезпеки сірковуглецю за рахунок його глибокого хімічного перетворення;

– запропонувати загальну технологічну схему хімічного вилучення сірковуглецю із БФС і розробити рекомендації щодо застосування методів хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з метою підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв.

Об'єкт дослідження: процеси переробки екологічно небезпечних відходів коксохімічних виробництв.

Предмет дослідження: методи хімічного вилучення та модифікування високотоксичного сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв.

Методи дослідження. Концентрацію сірковуглецю в БФС визначали хроматографічним методом (газовий хроматограф КристалЛюкс-4000). Вміст металів у складі синтезованих сполук визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії (спектрофотометр С-115 ПКРС, спектрофотометр С-115 М1 з приставкою КАС 120.1). Будову синтезованих сполук досліджували методами ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття (ІЧ-фур'є спектрометр Nicolet iS10). Триботехнічні характеристики мастильних композицій визначали на машинах тертя СМЦ-2, МФТ-1 та чотирикульковій машині тертя. Квантово-хімічні розрахунки синтезованих сполук виконано в програмному пакеті GAUSSIAN-09 при оптимізації геометрії молекул напівемпіричними методами в наближенні РМ6.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше досліджено хімічне вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв взаємодією з нижчими спиртами та етилмеркаптаном в лужному середовищі з отриманням ксантогенатів та тритіокарбонатів металів. Дістав подальшого розвитку метод хімічного вилучення сірковуглецю із БФС взаємодією з первинними та вторинними амінами з отриманням дитіокарбаматів металів.

2. Вперше встановлено ряди протизношувальної та антифрикційної активності для досліджених дитіокарбаматів, ксантогенатів та комплексних сполук деяких 3d-металів з іншими сульфурвмісними лігандами, що дозволить отримати мастильні композиції із заздалегідь прогнозованими триботехнічними властивостями.

3. Вперше встановлено взаємозв'язок протизношувальних властивостей досліджених додатків від ковалентності (іонності) хімічного зв'язку координаційних центрів сульфурвмісних лігандів на прикладі сполук Купруму(II) та Цинку.

4. Встановлено, що при хімічній взаємодії CS_2 БФС з алкіламонієвими солями арил- та алкілфеноксикарбонових кислот екологічність продуктів реакції зменшується в 77,6 – 144,0 рази порівняно з вихідними речовинами.

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному:

– розроблено методики хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв;

– результати проведених наукових досліджень дають можливість хімічним методом вилучати сірковуглець із БФС, отримати ефективні протизношувальні та антифрикційні добавки до індустріальних оливо, а також зменшити екотоксичність вихідних продуктів;

– виділені на першій стадії хімічного вилучення сірковуглецю лужні солі дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбоненової кислот можуть бути використані як індивідуальні речовини (синтони) в органічному синтезі;

– розроблено технологічну схему хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв, що дозволяє рекомендувати її як додатковий блок лінії переробки сирого бензолу та впровадити на коксохімічних заводах України та в світовій практиці.

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі ВНТУ під час викладання таких дисциплін: «Органічна хімія в технологічних процесах», «Техноекологія», «Аналітична хімія природнього середовища», «Управління та поводження з відходами» для студентів напряму підготовки 6.040106 – «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування».

Оптимальні технологічні умови хімічного вилучення сірковуглецю із БФС, отримані в даній дисертаційній роботі, апробовані спеціалістами ТОВ «Подільські екологічні системи і технології» на дослідно-промисловій установці з отриманням Na-солі діетилдитіокарбамінової кислоти з виходом 94,3 %.

Практичне значення отриманих результатів, їх корисність та новизна підтвержені 6 патентами України та відповідними актами впровадження.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних за темою досліджень, плануванні та проведенні експериментів, обробці експериментальних даних та апробації отриманих наукових результатів на наукових конференціях. Постановка мети, визначення задач досліджень, аналіз отриманих результатів,

підготовка публікацій та обговорення висновків дисертаційної роботи здійснені спільно з науковим керівником д.х.н, проф. А. П. Ранським. Хроматографічне визначення сірковуглецю в БФС проведено на базі ДП «Дніпропетровський державний науково-технічний центр стандартизації, метрології та сертифікації» (м. Дніпропетровськ) спільно з провідним спеціалістом О. В. Сандомирським. Дослідження ІЧ-спектрів синтезованих сполук проведено в Інституті геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України (м. Дніпропетровськ) за сприяння к.т.н., с.н.с. О. В. Бурчака та к.б.н, с.н.с. О. К. Балалаєва. Визначення металів методом атомно-абсорбційної спектроскопії проводили на базі Вінницької обласної державної екологічної інспекції спільно з головним спеціалістом О. В. Суровцевою. Дослідження синтезованих сполук як додатків до індустриальних олив проводили на кафедрі зносостійкості і надійності машин Хмельницького національного університету (д.т.н., проф. Диха О. В.) та на кафедрі машинобудування та інженерної механіки ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ (к.т.н., доц. Ситар В. І.).

Апробація роботи. Результати досліджень, представлені в дисертаційній роботі, доповідались на V та VI Міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (УДХТУ, м. Дніпропетровськ, 2011 р. та 2013 р.), V Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (ДонНУ, м. Донецьк, 2011 р.), X Міжнародній науково-технічній конференції «AIBA-2011» (НАУ, м. Київ, 2011 р.), Міжнародних науково-практичних конференціях «III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю» (ВНТУ, м. Вінниця, 2011 р.) та «IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю» (ВНТУ, м. Вінниця, 2013 р.), Міжнародній виставці та конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов» WasteECO-2012 (м. Харків, 2012 р.), III Міжнародній науково-технічній конференції «Прогрес в технології переробки горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів» FUEL III (УДХТУ, м. Дніпропетровськ, 2013 р.), VII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній

промисловості» (Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, 2014 р.), V Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (НАУ, м. Київ, 2014 р.) та щорічній регіональній науково-технічній конференції професорсько-викладацького складу, співробітників та студентів ВНТУ (м. Вінниця, 2011 – 2014 рр.).

Публікації. Основні результати роботи опубліковані в 30 наукових працях. З них: 8 наукових статей у фахових виданнях України, 2 наукові статті в закордонних фахових виданнях (система РІНЦ); 6 патентів України на корисну модель, 14 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (288 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 188 сторінок, вона містить 43 таблиці та 19 рисунків.

РОЗДІЛ 1

ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ЗМЕНШЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА
ДОВКІЛЛЯ ШЛЯХОМ ВИЛУЧЕННЯ СІРКОВУГЛЕЦЮ ІЗ БЕНЗОЛЬНОЇ
ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Коксохімічний та металургійний комплекси, які становлять основу експортного потенціалу України, нараховують 16 коксохімічних та 14 металургійних заводів, які в процесі своєї роботи суттєво негативно впливають на людину та навколишнє середовище через утворення великої кількості рідких та твердих відходів, серед яких чимало високотоксичних летких органічних сполук [1, 2]. Крім того, під час виробництва коксу утворюється БФС із значним вмістом високотоксичного сірковуглецю. Так, на коксохімічних виробництвах України щорічно виробляється 19,6 млн. т коксу та напівкоксу та утворюється близько 3 тис. т БФС з вмістом сірковуглецю 25 – 32 % [3, 4]. При цьому наявні промислові методи переробки БФС є матеріало- та енергоємними, а сам процес – пожежо- та вибухонебезпечним, що супроводжується великими втратами сірковуглецю, бензолу, циклопентадієну та інших хімічних складових промислової переробки кам'яного вугілля [5]. Термічні методи знешкодження БФС призводять до утворення значної кількості токсичних та небезпечних для довкілля продуктів горіння сірковуглецю та інших сульфурвмісних речовин [2, 6].

У зв'язку з цим постає ряд завдань по розробці нових процесів та технологій, направлених на зменшення обсягів утворення відходів та реалізацію безвідходного коксохімічного виробництва, що є актуальним в умовах обмеженої сировинної бази в Україні. Тому актуальним є вилучення високотоксичного сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв шляхом його реагентної переробки з отриманням цінних продуктів, які б знайшли подальше практичне використання в різноманітних технічних галузях.

Необхідно відмітити, що згідно з сучасним європейським законодавством [7], пріоритетними задачами в галузі переробки відходів (промислових та побутових) є принцип уникання їхнього утворення та, при їх наявності, застосування повторного

використання, але не спалювання [8]. В США (US Department of Energy, DOE) даний принцип «зеленої хімії» знайшов конкретне відображення у вигляді визначення брендової «Топ 10 DOE». Цю брендову десятку хімічних сполук отримують із відновлювальної вуглеводневої сировини реагентними (хімічними) методами з дотриманням наступних критеріїв [9]:

- сполуки та технології повинні бути добре висвітлені в хімічній літературі;
- сполуки та їхнє промислове використання повинні бути добре представлені в хімічній технології;
- повинні бути відомі шляхи їх виробництва в значних масштабах (багатотонажне виробництво);
- синтезовані сполуки повинні бути синтонами для отримання широкого спектру кінцевих сполук (наприклад, додатків до мастил, інгібіторів корозії, флотореагентів, лікарських препаратів, хімічних засобів захисту рослин (далі ХЗЗР) тощо);
- впровадження пілотної, демонстраційної або дослідно-промислової установки не повинно викликати значних ускладнень;
- продукція, що при цьому випускається, повинна бути затребувана ринком;
- виробництво продукції в промислових масштабах повинно бути добре відомим на світовому ринку.

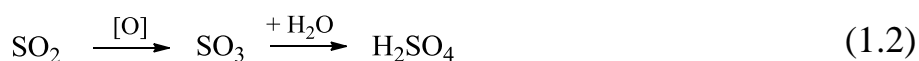
Означені важливі концептуальні положення «зеленої хімії» були використані раніше при реагентній переробці промислових відходів [10 – 12], а також є базовими для проведення наукових досліджень даної роботи, а саме для розробки екологічно безпечної технології переробки сірковуглецю БФС коксохімічних виробництв у продукцію промислового використання.

1.1. Екологічні аспекти вилучення сірковуглецю із бензольної фракції коксохімічних виробництв

На сьогодні в Україні відсутня промислово розроблена технологія виділення сірковуглецю з БФС коксохімічних виробництв. Натомість існує лише метод переробки БФС з виділенням циклопентадієну, який при нагріванні димеризується до дициклопентадієну. Останній відділяють ректифікацією утвореної суміші

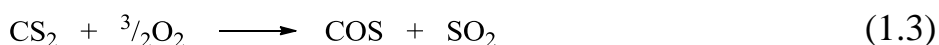
хімічних компонентів [13]. Виділення циклопентадієну при цьому супроводжується майже повною втратою сірковуглецю, і тому даний метод не може бути використаним для утилізації самого сірковуглецю.

За деякими джерелами [4, 14] БФС з вмістом CS_2 до 35 %, що накопичується на коксохімічних підприємствах, використовується як компонент котельного палива. При повному згоранні CS_2 в складі БФС утворюються кислотні оксиди, що потрапляючи в атмосферу, спричиняють кислотні дощі та поглиблюють парниковий ефект на планеті [4, 15]:



Щорічне спалювання БФС призводить до потрапляння в атмосферу майже 2 млн. м³ SO_2 та 1 млн. м³ CO_2 .

Слід зазначити, що в результаті спалювання CS_2 при недостатчі кисню, може утворюватись високотоксичний сульфоксид карбону [16 – 20]:



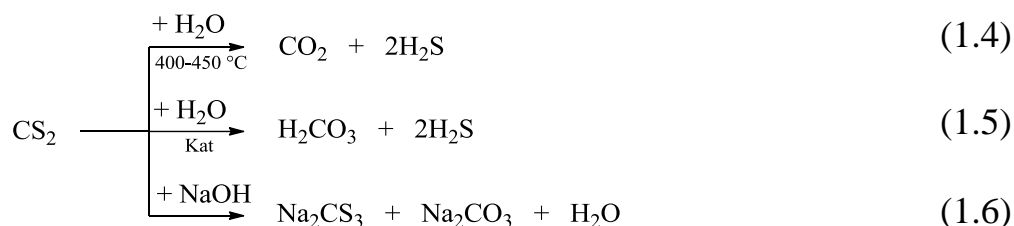
Усі наведені реакції згорання чи часткового окиснення сірковуглецю свідчать про утворення великої кількості токсичних газоподібних сполук, що згубно впливають на здоров'я людини та стан навколишнього середовища.

Таким чином, спалювання сірковуглецю є шкідливим та неприйнятним методом утилізації цієї високотоксичної хімічної складової БФС, а тому раціональна утилізація та реагентна переробка сірковуглецю з отриманням кінцевих корисних продуктів є актуальним та важливим завданням сьогодення.

1.2. Хімічні властивості сірковуглецю та їх можливе використання при реагентній переробці бензольної фракції

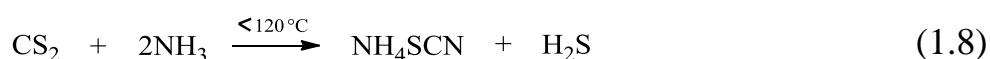
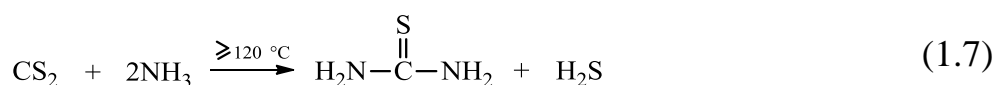
1.2.1. Взаємодія сірковуглецю з неорганічними реагентами

В хімічному відношенні сірковуглець є дитіоангідридом тритіокарбонної кислоти [17, 21], що визначає його високу реакційну здатність та можливість гідролізуватись в різних умовах:

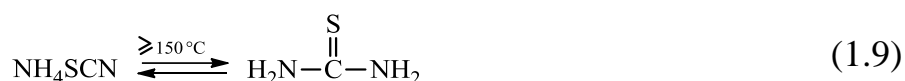


Використання оксидів металів як каталізаторів (1.5) дозволяє знизити температуру гідролізу [18], а при використанні лугів (1.6) – утворювати відповідні солі лужних металів [16, 22 – 24].

Сірковуглець також взаємодіє з водним розчином аміаку за схемами [25, 26]:



з наступною ізомеризацією тіоціанату амонію до тіосечовини [27]:



Ці властивості сірковуглецю використані авторами робіт [5, 6, 28] для його вилучення із БФС. Вибір аміаку як реагенту для виділення сірковуглецю пов'язують з його відносною дешевизною, доступністю та вибірковою хімічною взаємодією з сірковуглецем. Так, досліджено хімічну взаємодію CS_2 БФС з водним розчином аміаку в автоклаві при температурі 80 – 150 °С та встановлено, що при оптимальному співвідношенні $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 7 : 1$ ступінь вилучення CS_2 становить 99,8 %. Очевидно, що автори обґрунтовують свої результати, виходячи із механізму взаємодії аміаку з сірковуглецем, що був запропонований раніше [26 – 28] та додають, що у випадку виділення сірководню (схеми (1.7) та (1.8)) останній зв'язується в сульфід амонію за реакцією:

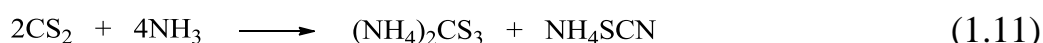


Авторами [6] зазначено, що отримані при цьому сполуки можуть бути використані для виробництва різноманітних хімічних речовин.

На жаль, автори не наводять даних щодо дослідження складу кінцевих неорганічних сполук, до яких безумовно входить хімічно зв'язаний сірковуглець,

очевидно, оперуючи лише даними хроматографічного контролю за ступенем вилучення CS₂ із БФС та даними робіт [26 – 28] щодо можливої хімічної взаємодії CS₂ в таких умовах.

Отже, відповідно до наведених реакцій (1.7) – (1.10), під час взаємодії сірковуглецю з водним розчином аміаку можна отримати тіосечовину, тіоціанат та сульфід амонію, а також солі дитіокарбамінової кислоти як проміжні продукти реакції (1.7). А в спиртовому розчині, залежно від умов проведення експерименту, можливе утворення тритіокарбонату та тіоціанату амонію [17]:



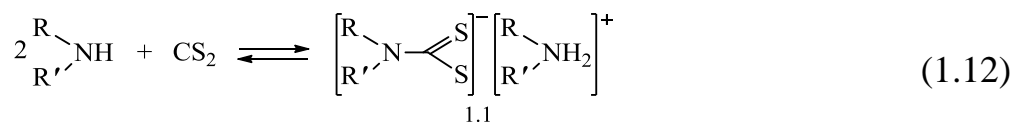
чи дитіокарбамату амонію за температури -5 °С в середовищі етилацетату.

Встановлено, що при 150 – 250 °С під тиском 40 – 90 атм та співвідношенні CS₂ : NH₃ = 3 : 1 утворюється тіоціанат амонію, тіосечовина та гуанідин, а у водному розчині при надлишку сірковуглецю – тритіокарбонат амонію [16].

1.2.2. Взаємодія сірковуглецю з алкіл-, діалкіл- та ариламинами

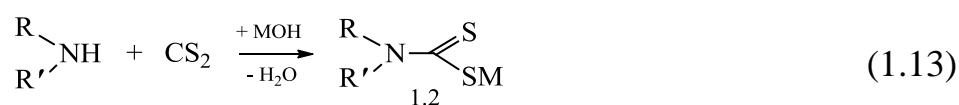
Подібно карбаміновим кислотам загальної формули RR'NC(=O)OH (R, R' – Alk чи Ar) існує велика кількість дитіокарбамінових кислот та їх солей – дитіокарбаматів [29] загальної формули RR'NC(=S)SM (R, R' – Alk чи Ar, M = Na⁺, K⁺).

Так, реакцією сірковуглецю з еквівалентною кількістю первинного та/або вторинного аліфатичного аміну в присутності інертного розчинника отримують амонієві солі алкіл- та/або діалкілдитіокарбамінової кислоти за типовою схемою [16]:



де R = H, R' = Alk; R = R' = Alk.

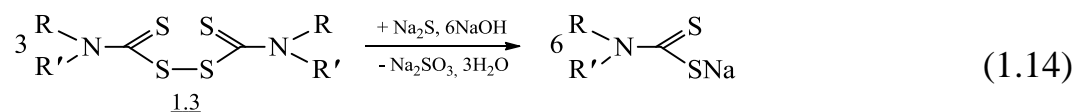
Якщо дану реакцію проводити в лужному середовищі, то утворюються, відповідно, лужні солі алкіл- та/або діалкілдитіокарбамінових кислот [17, 29]:



де R = H, R' = Alk; R = R' = Alk; M = Na⁺, K⁺.

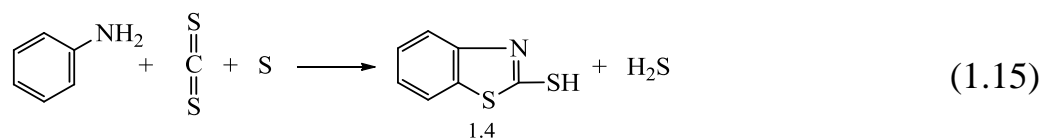
Можливість синтезу дитіокарбаматів металів та їх вихід залежить від умов проведення реакції, основності та будови вихідних амінів [29, 30].

В роботах [11, 31] діалкілдитіокарбамати лужних металів 1.2 отримували із тіурамів 1.3 як складових непридатних пестицидних препаратів (НПП):



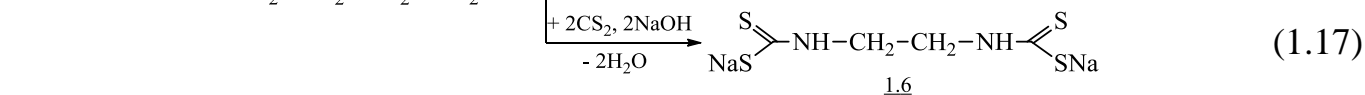
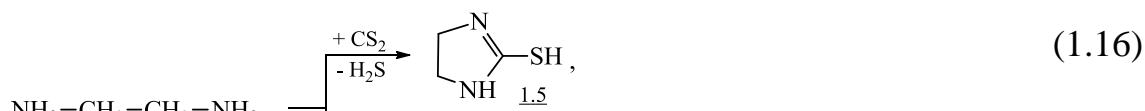
де R = R' = Alk.

Крім діалкілдитіокарбаматів, із сірковуглецю, аніліну та сірки в присутності луку можна отримати промисловий прискорювач – меркаптобензтіазол (каптакс) за температури 250 – 280 °C та тиску 7,5 МПа [16]:



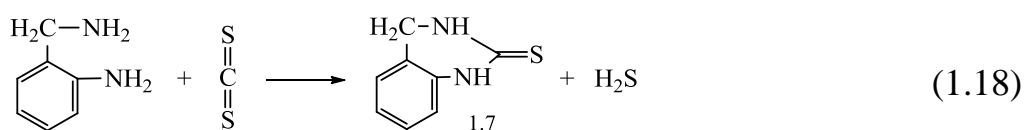
У роботі [17] констатується, що за відсутності луку реакція сірковуглецю з ароматичними амінами перебігає за іншим шляхом, з утворенням арилтіосечовини та невеликої кількості ароматичних ізотіоціанатів Ar-N=C=S.

Із сірковуглецю, у випадку використання аліфатичних діамінів та залежно від співвідношення реагентів та умов реакції, отримували сполуки 1.5 та 1.6 [16, 32, 33]:



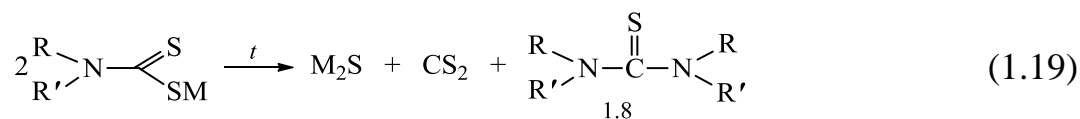
Кінцевий продукт реакції (1.16) – 2-меркаптоімідазолін 1.5 застосовується як прискорювач вулканізації хлоропренового каучуку за температури 120 – 200 °C, що надає гумовим виробам високі механічні властивості [34]. Сполука 1.6 та її похідні – широко відомі як ХЗЗР: Набам (динатрієва сіль), Цинеб (сіль Цинку), Манеб (сіль Мангану) тощо [11, 35].

Взаємодія сірковуглецю з ароматичними діамінами відбувається з замиканням гетероциклу [16, 17]:



Фізичні властивості, механізм розкладу, а також кислотно-основні та окисно-відновні властивості дитіокарбаматів лужних металів детально представлені в

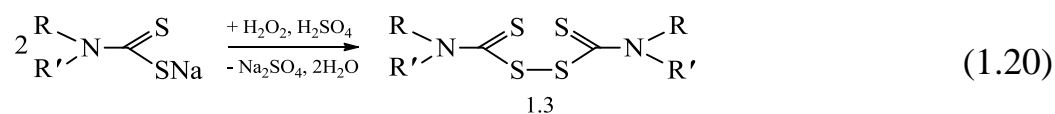
роботах [29, 36, 37]. Так, в твердому стані N,N-діалкілдитіокарбамати здатні повільно розкладатись [36]:



де R = H, R' = Alk; R = R' = Alk; M = Na⁺, K⁺.

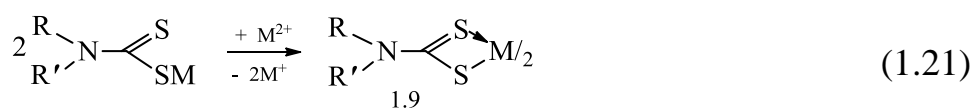
Процес термодеструкції інтенсифікується при підвищенні температури.

Діалкілдитіокарбамати лужних металів здатні окиснюватись, наприклад, до тіурамів 1.3 пероксидом гідрогену за схемою [16, 17, 29, 38 – 40]:



Тіурами знайшли широке застосування як ультраприскорювачі вулканізації ненасичених каучуків [11, 41].

Дитіокарбамати при додаванні солей важких металів у водних розчинах утворюють яскраво забарвлені метал-хелати 1.9 з низькими значеннями добутку розчинності [11, 29, 37, 42]:



де R = H, R' = Alk; R = R' = Alk; M⁺ = Na, K; M²⁺ = Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Fe, Cd.

Реакціям, що подані загальною схемою (1.21), присвячена величезна кількість робіт: монографій [29, 43], оглядових статей [37], патентів [44] та оригінальних статей [33, 45 – 49] в галузі загальної та координаційної хімії. Так, наприклад, монографія В. М. Бирько [29] містить 1873 посилань на роботи стосовно цього класу сполук лише до середини 80-х років минулого століття. Велика кількість досліджень з використанням дитіокарбаматів в аналітичній хімії була проведена видатними українськими хіміками-аналітиками Ю. І. Усатенко та Ф. М. Тулюпою [50 – 56]. Тому в подальшому огляді утворення комплексних сполук на основі дитіокарбамінових лігандів, ми зупинимось лише на отриманні змішанолігандних комплексів більш складної будови (табл. 1.1) та комплексних сполук з вищими ступенями окиснення центральних іонів (табл. 1.2) для того, щоб ще раз підкреслити величезні синтетичні можливості даних органічних лігандів як продуктів хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв.

Таблиця 1.1

Змішанолігандні комплекси на основі діетилдитіокарбаматів

Вихідна система	Комплексна сполука	Література
CuCl_2 – бензойно-дитіокарбаматний ангідрид – ацетон	$\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]\text{Cl}\}_2$	[57]
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2$ – (бензол+етанол = 3 : 1)	$\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]\text{Cl}\}_2$	[58]
$\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]\text{Cl}\}_2$ – піридин/піколін	$\{\text{CuCl}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]\}\text{L}$ (L = піридин/піколін)	[59]
$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{Ni}(\text{MNT})_2$ – $\text{Ni}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2$ – ацетонітрил (киплячий)	$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Ni}(\text{MNT})[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]$	[60]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SNa}$ – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – NO^+ – інертна атмосфера	$\{\text{Fe}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2\}\text{NO}$	[61]
$\text{Fe}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2$ – ТФД* – ТГФ	$\{\text{Fe}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]\}\text{ТФД}$	[62]
TiCl_4 – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{SNa}$ – дихлорметан	$\{\text{Ti}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_3\}\text{Cl}$	[63, 64]

Наведені в табл. 1.1 дані вказують на те, що при синтезі змішанолігандних комплексних сполук використовують, як правило, органічні розчинники (бензол, етанол, ацетонітрил, дихлорметан), а саму реакцію проводять при температурах, що значно перевищують 20 – 25 °С. Тобто для синтезу змішанолігандних комплексних сполук, у нашому випадку, необхідно окремо виділяти лужні солі дитіокарбамінової кислоти.

Комплексні сполуки з високими ступенями окиснення центральних іонів отримують, зазвичай, їх окисненням. При цьому вони, як правило, є електролітами та містять катіон $[\text{M}(\text{RR}'\text{NC}(=\text{S})\text{S})_n]^+$ ($n = 3$, $\text{M} = \text{Mn}^{4+}$, Fe^{4+} , Co^{4+} , Ni^{4+} ; $n = 2$, $\text{M} = \text{Cu}^{3+}$) та можуть бути виділені лише тоді, коли аніон є великим за розміром. Отримані комплекси наведені в табл. 1.2.

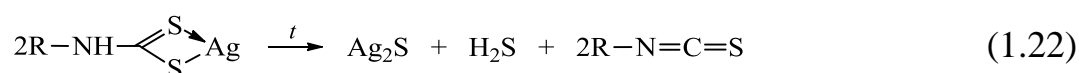
Таблиця 1.2

Комплекси дитіокарбаматів з вищими ступенями окиснення центральних іонів

Вихідна система	Комплексна сполука	Література
$\text{Cu}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2 - \text{MBr}_2 - \text{Br}_2$ (M = Zn, Cd, Hg)	$\{\text{Cu}_3[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_6\}(\text{MBr}_3)_2$	[65, 66]
$\text{Cu}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2 - \text{Br}_2/\text{Cl}_2$	$\{\text{Cu}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]\}\text{X}_2$ (X = Cl, Br)	[67, 68]
$\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2 -$ $\text{I}_2/\text{FeCl}_3/\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\{\text{Cu}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2\}\text{X}$ (X = I_3^- , $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$)	[69, 70]
$\text{Ni}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_2 - \text{Br}_2$	$\{\text{Ni}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_3\}\text{Br}$	[67, 71]
$\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_3 - \text{BF}_3$	$\{\text{Co}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_3\}\text{BF}_4$	[72, 73]

Метал-хелати діалкілдитіокарбаматів здатні окиснюватись. При цьому встановлено, що центральний атом металу підвищує свій ступінь окиснення, а також відмічається нестійкість новоутворених комплексів у водних розчинах [74]. Так, дослідниками [39] описано механізм окиснення комплексів деяких металів під дією молекулярного броду в середовищі різних органічних розчинників.

Окремі метал-хелати 1.9 при нагріванні розкладаються до відповідного сульфіді та естеру ізотіоціанової кислоти, наприклад:



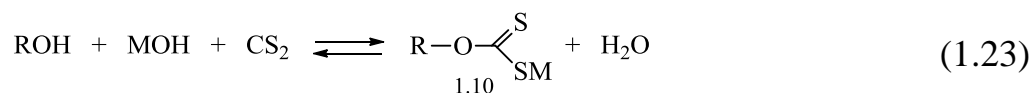
Рядом авторів детально розглянуто термічний розклад деяких дитіокарбаматів купруму(II), ніколу(II) [75], а також цинку(II), кадмію(II) та меркурію(II) [45, 76].

Метал-хелати 1.9 використовуються в різноманітних технічних галузях народного господарства. Їх вулканізуюча, термоокислювальна та інгібуюча активність досліджена в роботах [77 – 80]. Разом із ксантогенатами дитіокарбамати можуть входити до складу флотореагентів для збагачення природних руд кольорових металів [81].

Крім синтезу метал-хелатів, процес комплексоутворення дитіокарбаматів (1.21) використовується також для видалення катіонів металів із відпрацьованих водних розчинів різноманітних виробництв [82, 83], в т.ч. і гальванічних.

1.2.3. Взаємодія сірковуглецю з аліфатичними спиртами

Ксантогенати – сполуки, що дістали широке практичне застосування в промисловості, техніці та інших галузях, – являють собою солі загальної формули $[\text{ROC}(=\text{S})\text{S}]_n\text{M}$ (де R – вуглеводневий радикал, а M^{n+} – катіон металу). Їх отримують взаємодією сірковуглецю з спиртовими розчинами лугів [84 – 89]:



де R = Alk; $\text{M}^+ = \text{Na}, \text{K}$.

Реакція екзотермічна, протікає досить швидко, з утворенням кристалічного осаду ксантогенату відповідного металу [87, 90]. Очевидно, що при цьому внаслідок обмінної взаємодії спочатку утворюються алкоголяти лужних металів, які є основними каталізаторами реакції (1.23) [84, 88].

Проведення реакції (1.23) із кількакратним надлишком спирту [90 – 92], використанням неполярних ароматичних розчинників (бензол, толуол) для азеотропної відгонки води [93] дозволяє отримати ксантогенати 1.10 з більшим виходом, що вказує на зворотність даного процесу та здатність сполук 1.10 до гідролізу.

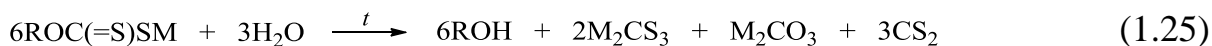
В промисловості ксантогенати 1.10 отримують за способами, описаними в роботах [90, 91]. При цьому сировиною можуть бути різноманітні технічні продукти, які містять спирти чи сірковуглець [84].

За зовнішнім виглядом ксантогенати – світло-жовті або жовті кристали (ксантогенати лужних металів 1.10) або забарвлені аморфні порошки (ксантогенати 3d-металів 1.13). Фізичні характеристики деяких ксантогенатів наведено в роботі [84].

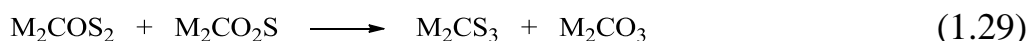
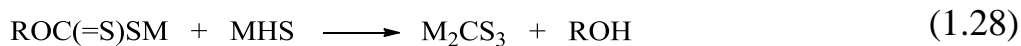
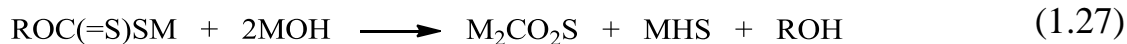
Необхідно відмітити, що в хімічному плані найбільш реакційноздатними є ксантогенати лужних металів, що позначається на реакціях їх гідролізу, взаємодії з кислотами та лугами, окиснення, комплексоутворення, заміщення іонів металів на радикали. Так, у водних розчинах ксантогенати лужних металів гідролізуються за схемою:



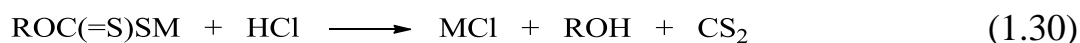
Проте при нагріванні гідроліз проходить з утворенням інших продуктів [94]:



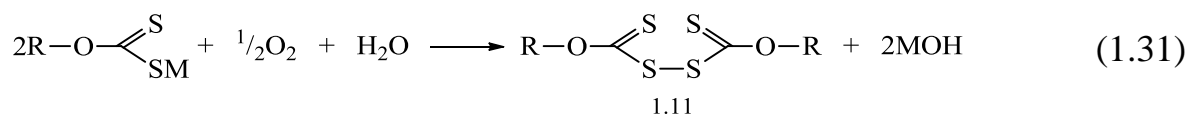
Ксантогенати підлягають і лужному гідролізу [84]:



При дії лугів та нагріванні ксантогенати важких металів розкладаються до сульфідів відповідних металів. Цьому процесу сприяє підвищення температури. Концентровані мінеральні кислоти розкладають ксантогенати на сірковуглець та спирт [84]:



При дії окисників на ксантогенати лужних металів останні окиснюються до диксантогену [84, 95 – 98]:



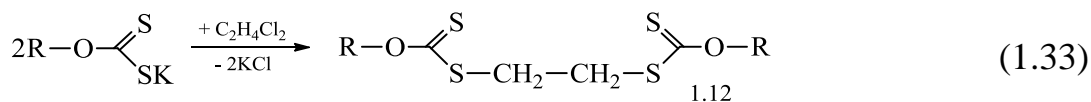
де R = Alk; M⁺ = Na, K.

Деякі автори констатують, що при тривалій дії окисника відбувається більш глибоке розщеплення органічної частини молекули ксантогенату [84]:



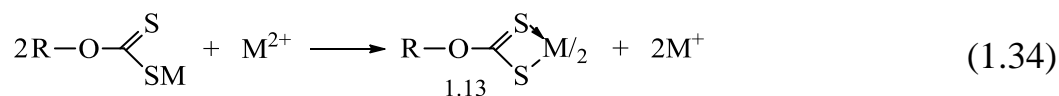
З відновниками ксантогенати не взаємодіють, тому що атоми Сульфуру в дитіокарбокисьльному фрагменті перебувають в ступені окиснення -2 та самі проявляють при цьому відновні властивості.

Продукти взаємодії сірковуглецю з спиртами в лужному середовищі (ксантогенати) – сполуки, що широко застосовуються в промисловості та техніці, наприклад, як ефективні добавки до індустріальних мастил та олив, що в кількості 0,001 – 10 % надають останнім високі протизадирні та антиокислювальні властивості [24, 99, 100]. Реакцією ксантогенатів лужних металів з дихлоретаном отримують низку цінних протизадирних добавок 1.12 [24]:



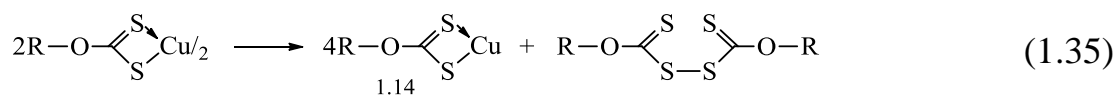
Завдяки властивості іону металу легко заміщуватись різноманітними радикалами – алкільними чи арильними – ксантогенати лужних металів широко застосовуються в синтезі барвників та тіосполук [84].

Для отримання ксантогенатів важких металів – промислових прискорювачів вулканізації та флотореагентів – використовують реакцію обміну між солями цих металів та ксантогенатами лужних металів у водних розчинах [84, 101, 102]:



де R = Alk; M⁺ = Na, K; M²⁺ = Cu, Zn, Co, Ni.

Проте, більшість з таких хелатів є нестійкими на повітрі [33], схильними до диспропорціонування з утворенням більш стійких комплексів [86, 103, 104]:



Так, одним із них є ксантогенат Купруму(I) 1.14 [105], флотаційні властивості якого в суміші з диксантогеном досліджено в роботі [103].

Синтезу координаційних сполук 3d-металів на основі похідних ксантогенової кислоти 1.13, не дивлячись на їх широке практичне використання, присвячено значно менше робіт. Очевидно, це пов'язано з тим, що вже при кімнатній температурі ($\approx 24^\circ C$) ксантогенова кислота розкладається на спирт та сірковуглець: $ROC(=S)SH \rightleftharpoons ROH + CS_2$, причому реакція має автокаталітичний характер, де каталізатором є спирт, що виділяється при розкладанні. Тому вихід та стійкість, наприклад, до гідролізу утворених ксантогенатів металів менша, ніж у дитіокарбаматів аналогічних металів. Умови отримання деяких комплексів наведено в табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Комплексні сполуки деяких ксантогенатів металів

Вихідна система	Комплексна сполука	Література
1	2	3
$C_2H_5OC(=S)SNa - CuAn_2$ (An = Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , CH ₃ COO ⁻ тощо)	$Cu_2[C_2H_5OC(=S)S]_2$	[106]

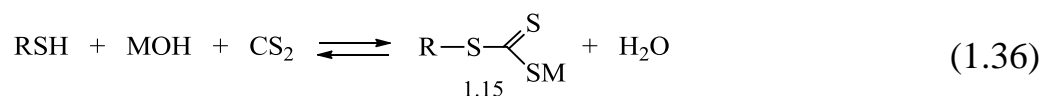
Продовження табл. 1.3

1	2	3
$C_2H_5OC(=S)SNa - ZnAn_2$	$Zn[C_2H_5OC(=S)S]_2$	[107]
$C_2H_5OC(=S)SNa - CoAn_3$ – органічний розчинник	$Co[C_2H_5OC(=S)S]_3$	[108]
$C_2H_5OC(=S)SNa - NiAn_2$ – органічний розчинник	$Ni[C_2H_5OC(=S)S]_2$	[108]
$i-C_3H_7OC(=S)SK - Fe(NO_3)_3$ – органічний розчинник	$Fe[i-C_3H_7OC(=S)S]_3$	[109]
$C_2H_5OC(=S)SK - Pb(NO_3)_2$ – органічний розчинник	$Pb[C_2H_5OC(=S)S]_2$	[110]
$C_2H_5ONa - CS_2 - SnCl_2$ – органічний розчинник	$Sn[C_2H_5OC(=S)S]_2$	[111]

Комплексні сполуки, що наведені в табл. 1.3, мають у своєму складі іони металів (Cu^+ , Co^{3+} , Ni^{2+}) в різних ступенях окиснення. Встановлено, що ксантогенати металів утворюються тим важче, чим вищий їх ступінь окиснення. Однак, ця закономірність не завжди підтверджується. Так, в роботі [108] після ретельної кристалізації було встановлено утворення ксантогенату саме тривалентного кобальту.

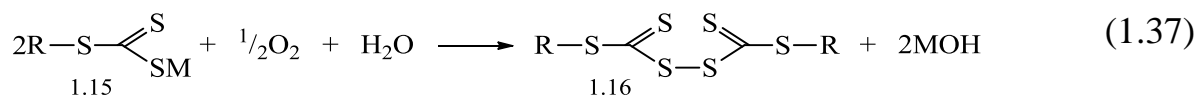
1.2.4. Взаємодія сірковуглецю з аліфатичними меркаптанами

Взаємодією сірковуглецю з аліфатичними меркаптанами в присутності луку отримують промислові флотореагенти – тритіокарбонати загальної формули $[RSC(=S)S]_nM$ (де R – вуглеводневий радикал, а M^{n+} – катіон металу) за схемою [112, 113]:



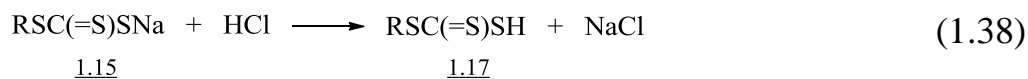
де R = Alk; $M^+ = Na, K$.

Сполуки 1.15 не стійкі до дії окисників, наприклад, кисню повітря та окиснюються до дисульфідів 1.16 [43]:

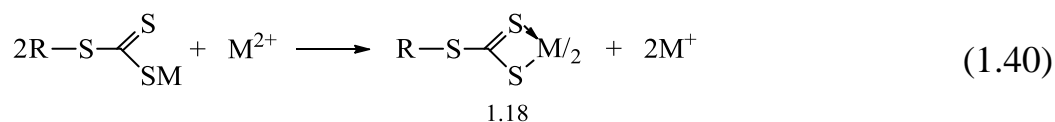


де R = Alk; $M^+ = Na, K$.

Тритіокарбонати лужних металів 1.15 при обробці розведеними мінеральними кислотами утворюють нестійкі тритіокарбоневі кислоти 1.17 згідно схем [43]:

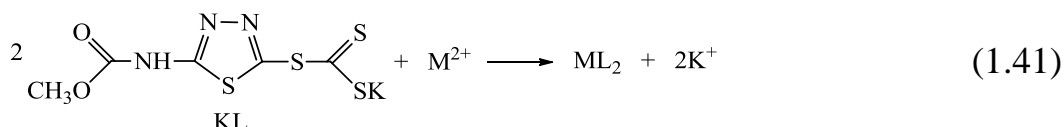


Аналогічно ксантогенатам, тритіокарбонати 3d-металів добувають реакцією подвійного обміну солей цих металів та тритіокарбонатів лужних металів за схемою [114, 115]:



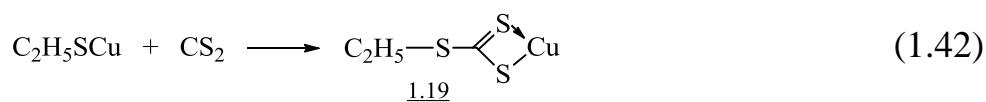
де R = Alk; M⁺ = Na, K; M²⁺ = Cu, Zn, Co, Ni, Fe³⁺.

Даний підхід є загальноприйнятним для синтезу інших комплексів з більш складними тритіокарбонатними лігандами. Так, в роботі [116] з метою дослідження антибактеріальної активності *in vitro* проти *Pseudomonas aeruginosa* та *Staphylococcus aureus* були синтезовані тритіокарбонатні комплекси Cd(II), Mn(II) та Fe(III) за схемою:



де M²⁺ = Cd, Mn, Fe³⁺.

Іншими авторами [117] обговорюється можливість отримання деяких тритіокарбонатів 3d-металів із сірковуглецю та відповідного меркаптиду:



При цьому зазначається, що комплекси 1.18 частково розчиняються в органічних розчинниках. Цей факт нами був врахований при реагентній переробці сірковуглецю БФС з утворенням відповідних комплексних сполук, адже основним компонентом даної фракції є бензол.

Подібно ксантогенатам 3d-металів 1.13, деякі тритіокарбонати є нестійкими сполуками навіть за кімнатної температури [115]. Цими ж авторами наголошується, що алкілтритіокарбонати з розгалуженими вуглеводневими радикалами є більш стійкими, ніж їхні лінійні аналоги. На стійкість таких сполук також впливає природа металу-комплексоутворювача. Флотаційні властивості та практичне використання сполук даного класу розглянуті в роботах [97, 112, 118, 119].

1.3. Дослідження фізико-хімічних характеристик дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів металів

1.3.1. ІЧ-спектри

Інтерпретацію ІЧ-спектрів дитіокарбаматів металів пояснюють наявністю в їх складі канонічної структури $\text{RR}'\text{N}^{\oplus}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S}^{\ominus} \\ \text{S}^{\ominus} \end{array} \text{X}$ (де $\text{X} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$), яка визначає суттєву відмінність «чистих» коливань в органічних молекулах, а саме фрагментів $-\text{C}=\text{N}-$, $\text{>C}=\text{S}$ та $-\text{C}-\text{S}$, у порівнянні зі структурою 1.20. Тому більшість науковців інтерпретацію ІЧ-спектрів дитіокарбаматів проводять з врахуванням наявності в їх структурі тіоуреїдного фрагменту $-\text{C}(=\text{S})\text{NH}-$ [37, 76]. Практично у всіх літературних джерелах зафіксовано майже аналогічні валентні та деформаційні коливання алкільних радикалів в області, відповідно, $2980 - 2850 \text{ см}^{-1}$ та $1390 - 1356 \text{ см}^{-1}$ [45, 120]. Більш складною виглядає інтерпретація коливань тіоуреїдної групи. При цьому валентним коливанням $\nu(\text{C}-\text{N})$ приписують області $\nu_1 1690 - 1640 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_2 1500 - 1400 \text{ см}^{-1}$ [30, 45, 76]. Валентні коливання дитіокарбокисьільної групи мають також дві області поглинань $\nu(\text{>C}-\text{S}) 1280 - 1250 \text{ см}^{-1}$ [121] та $\nu(\text{C}=\text{S}) 1050 - 950 \text{ см}^{-1}$ [30, 37, 45]. Крім того, в деяких джерелах [45, 76], мабуть, в залежності від роздільної здатності приладу, фіксують зв'язок $\text{M}-\text{S}$ в низькочастотній області $420 - 200 \text{ см}^{-1}$.

В табл. А.1 (додаток А) наведено характеристичні валентні та деформаційні коливання диметилдитіокарбаматів металів загальної формули $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}(=\text{S})\text{S}]_n\text{M}$ (де $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$) [121].

ІЧ-спектри ксантогенатів металів, подібно дитіокарбаматам, визначає наявність

в їх складі структури $\text{RO}^{\oplus}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S}^{\ominus} \\ \text{S}^{\ominus} \end{array} \text{X}$ (де $\text{X} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$). При цьому

утворення метал-хелатів 3d-металів автори робіт [120, 122, 123] визначали за зміщенням валентних та деформаційних коливань цих сполук у порівнянні з солями лужних металів.

Встановлено, що найбільш характеристичними є коливання алкільного фрагменту ($\nu(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C}-\text{H})$), фрагменту Карбону, що включає

оксигеновий місток ($\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{C-O-C})$), а також коливання групи C–S дитіокарбоксильного фрагменту $-\text{C}(=\text{S})\text{S}^-$ з врахуванням наявної канонічної структури 1.21. В табл. А.2 (додаток А) наведено характеристичні коливання комплексних сполук купруму(І) на основі ксантогенових кислот [124].

При цьому автори дуже сильні коливання в області $1080 - 1010 \text{ см}^{-1}$ характеризують як маятникові коливання $\rho(\text{CH}_3)$ метильної групи. На наш погляд, ці висновки є помилковими через те, що їх слід розглядати як валентні коливання $\nu(\text{C=S})$. Підтвердженням цьому є наявність цих частот у випадку дитіокарбаматів 3d-металів (табл. А.1, додаток А) як структурних аналогів ксантогенатів.

При розгляді синтетичних аспектів похідних тритіокарбонної кислоти (підрозділ 1.2.4) нами відмічено великі можливості синтезу комплексних сполук на основі вищезгаданих лігандів. Наявність тритіокарбонатного фрагменту $-\text{SC}(=\text{S})\text{S}^-$ в складі тритіокарбонатів $\text{RSC}(=\text{S})\text{SM}$ надає даному класу сполук ряд унікальних синтетичних можливостей, що, мабуть, якщо не перевищує синтетичні можливості дитіокарбаматів, то явно не поступається їм. Позначений тритіокарбонатний фрагмент має яскраво виражені електрофільний та нуклеофільний центри, що забезпечує:

- селективне S-алкілювання;
- утворення змішанолігандних комплексів;
- комплексоутворення з π -лігандними системами та утворення біядерних комплексів;
- реакції циклізації активованих алкінів та ряд інших хімічних властивостей [125].

Все це, в свою чергу, забезпечило широке практичне використання цих сполук [126 – 128], а також необхідність предметного дослідження їх фізико-хімічних властивостей.

ІЧ-спектри тритіокарбонатів металів необхідно розглядати за наявності в їх

складі резонансної структури $\text{RS}^{\oplus} \text{C} \begin{matrix} \text{S}^{\ominus} \\ \diagup \\ \text{S}^{\ominus} \end{matrix} \text{X}$ (де $\text{X} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$), яка

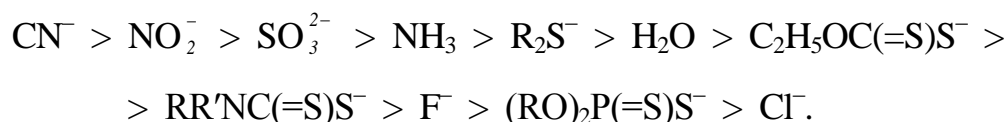
визначає їх характеристичні валентні та деформаційні коливання. Так, в роботі [116]

відзначається, що характеристичні коливання в сполуках 1.22 відносяться до коливань $\nu(\text{C}=\text{S})$, $\nu(\text{C}-\text{S})$ та $\nu(\text{C}\cdots\text{S})$ фрагментів та мають, відповідно, значення 1047 – 1031, 777 – 752 та 952 – 943 cm^{-1} для солей лужних металів (табл. А.3, додаток А).

У випадку утворення метал-хелатів наведені характеристичні частоти зазнають зміщення у низькочастотну для $\nu(\text{C}=\text{S})$, окрім $\text{Mn}(\text{II})$ -комплексу, та високочастотну область для фрагментів $\nu(\text{C}-\text{S})$ та $\nu(\text{C}\cdots\text{S})$. Крім того, координація органічних лігандів lig^1 та lig^2 з наведеними в табл. А.3 (додаток А) катіонами металів підтверджується валентними коливаннями $\nu(\text{M}-\text{S})$ в низькочастотному діапазоні 470 – 401 cm^{-1} .

1.3.2. Електронні спектри

Електронні спектри дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів мають три смуги поглинань, які автори [129] віднесли до $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ і $n \rightarrow \sigma^*$ переходів. Перший з цих переходів, наприклад у випадку дитіокарбаматів, зазнає гіпсохромного зміщення із збільшенням полярності розчинника, в той час як два інших проявляють батохромне зміщення із збільшенням полярності розчинника. Встановлені закономірності відзначаються і в інших роботах [122, 130, 131]. Однак, в ряді робіт [132 – 135] автори додаткове ускладнення в інтерпретації УФ-спектрів пояснюють наявністю $d-d$ переходів. Йоргенсен [136] у дослідженні електронних спектрів дитіокарбаматів використав параметр Δ , що визначає різницю енергії між зв'язуючою (σ) та розпушуючою (π) орбіталями для квадратно-планарних низькоспінових d^8 комплексів. При цьому визначено спектрохімічну серію органічних лігандів і положення дитіокарбаматів та ксантогенатів в цьому ряду [136, 137]:



В ряді робіт зазначено, що УФ-спектри дитіокарбаматів металів містять інтенсивні смуги поглинання, які не знайдені в спектрах вільних лігандів. Такі поглинання були віднесені до переходів із перенесенням заряду. Так, в роботі [136] вони інтерпретуються як смуга $L \rightarrow M$ переходу, тоді як в роботі [138] цей перехід має зворотне значення $M \rightarrow L$.

В продовження встановлених закономірностей [130, 131, 136, 137] необхідно відмітити роботу [129], де проведено детальні сумісні дослідження електронних спектрів похідних дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбоненової кислот (додаток А, табл. А.4 – А.6, рис. А.1 – А.3).

При цьому $n \rightarrow \pi^*$ переходи мають слабку інтенсивність в довгохвильовій області та змінюються в такій послідовності: тритіокарбонати (450 нм) > ксантогенати (386 нм) > дитіокарбамати (350 нм). Зазначене гіпсохромне зміщення автори пояснюють наявністю наступного фрагменту $-\ddot{X}-\overset{\curvearrowright}{C}=\overset{S}{S}^{\ominus}$ (де $X = N, O, S$) та мезомерного ефекту пари електронів в ряду: $N > O > S$. Автори також констатують відсутність чи маскування (накладання) цих хвиль у випадку тіурамів. В роботі також зазначено наявність смуг високої інтенсивності ($\log \epsilon \approx 4$) у короткохвильовому діапазоні: тритіокарбонати (310 нм) > ксантогенати (280 нм) > дитіокарбамати (260 нм). Дані смуги характеризують $\pi \rightarrow \pi^*$ електронні переходи [139, 140]. Врешті-решт в роботі [141] зазначається, що інтенсивна смуга біля 280 нм ($\log \epsilon \approx 4$) характеризує, наприклад, у випадку дитіокарбаматів, $n \rightarrow \sigma^*$ електронні переходи.

1.3.3. Магнітні та термічні дослідження комплексних сполук 3d-металів на основі дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбоненової кислот

Дослідження вище названих властивостей синтезованих комплексних сполук шляхом хімічного вилучення CS_2 із БФС може бути пов'язане з їх використанням як термостабілізуючих добавок до полімерних матеріалів [142] або їх введенням до індустриальних олив як протизношувальних та антифрикційних додатків [100, 143], що працюють за високих температур та тиску. Так, дослідження термічних та магнітних властивостей комплексів $Cd(II)$, $Mn(II)$ та $Fe(III)$ на основі похідних тритіокарбоненової кислоти, що має у своєму складі 1,3,4-тіадіазольний фрагмент, показали, що використання термогравіметричного методу в інтервалі температур 75 –

220 °C дозволяє чітко фіксувати втрату (відщеплення) трьох молекул етанолу або двох молекул води, що є зовнішньолігандним оточенням центрального іону (рис. 1.1).

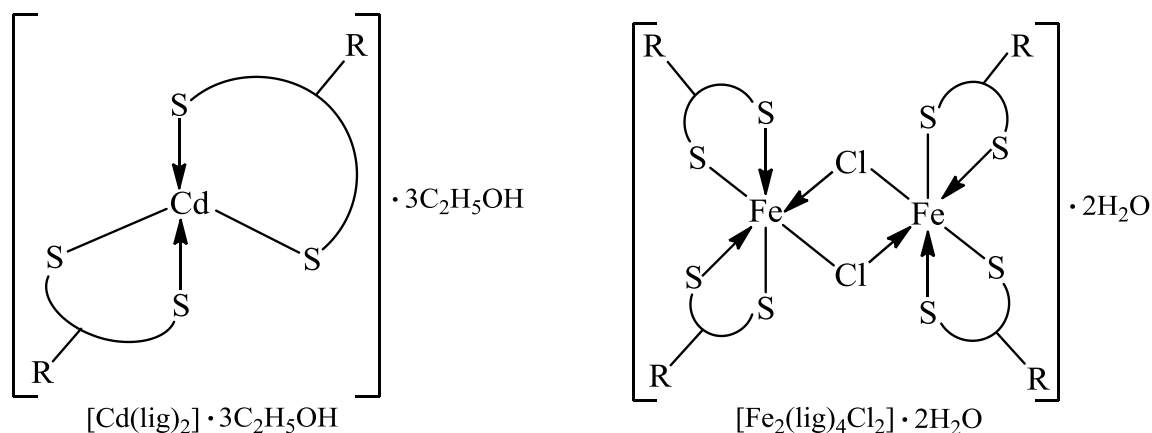
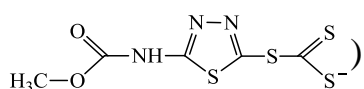


Рис. 1.1. Структури комплексних сполук Cd(II) та Fe(III) на основі похідних

тригіокарбонової кислоти (умовне позначення ліганду $\text{lig} =$ )

Подальше нагрівання цих комплексних сполук в температурних інтервалах 220 – 650 і 650 – 795 °C супроводжується розкладанням, відповідно, фрагментів $2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ та CdS_6 . Більш детально результати термічного розкладання таких сполук наведено в табл. А.7 (додаток А) [116].

При цьому необхідно відмітити, що для досліджених комплексних сполук є характерною висока термічна стійкість, адже основна деструкція тригіокарбонатного фрагменту відбувається в температурному інтервалі 250 – 810 °C.

Дані магнетохімічних досліджень комплексних сполук даної групи, а також спектральні дані наведено в табл. А.8 (додаток А) [116].

1.4. Обґрунтування можливості практичного використання продуктів реагентної переробки сірковуглецю бензольної фракції

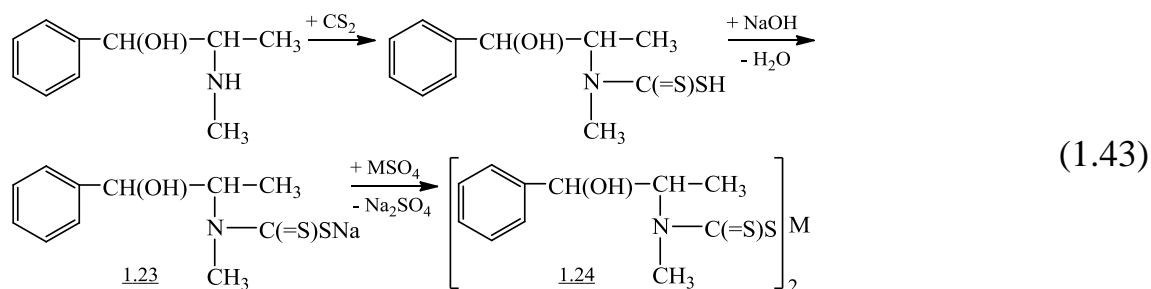
Раніше в підрозділах 1.2.2 – 1.2.4 нами зазначена можливість практичного використання отриманих сполук при взаємодії сірковуглецю з амінами, аліфатичними спиртами та меркаптанами, а саме алкіл-, діалкіл- та арилдитіокарбаматів, ксантогенатів та тригіокарбонатів. При цьому практичне

використання всіх отриманих на основі сірковуглецю сполук можна розділити на такі основні блоки:

– використання тіопохідних карбонатної кислоти в промисловості як додатків до індустриальних та моторних олив [24, 100, 143 – 173], в кольоровій металургії як флотореагентів для збагачення сульфідних руд важких металів [81, 84, 118, 119, 174 – 177], в гумотехнічній промисловості як ультраприскорювачів сірчаної вулканізації ненасичених каучуків [16, 31, 41, 178 – 180], у виробництві полімерів як термостабілізуючих додатків [78, 181], як прекурсорів в органічному синтезі [182], а також в інших важливих галузях техніки та промислового виробництва [84, 183 – 185];

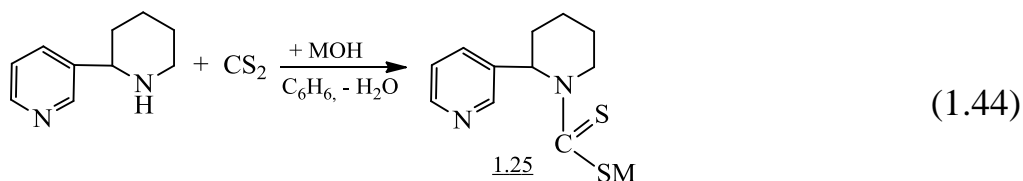
– використання тіопохідних карбонатної кислоти як біологічно активних сполук, зокрема як ХЗЗР [17, 32, 35, 186, 187] та потенційних лікарських препаратів [188].

Крім цього, слід зазначити дуже широкі синтетичні можливості безпосереднього використання сірковуглецю БФС як синтону з використанням деяких вихідних сполук, до складу яких входить фрагмент з активною аміногрупою. Так, в роботі [189] синтезовані солі дитіокарбамінової кислоти 1.23 на основі ефедринових алкалоїдів:



де $M^{2+} = \text{Zn, Mn, Fe}$

або взаємодією анабазину з бензольним розчином сірковуглецю з утворенням анабазинілдитіокарбамату натрію за схемою:



де $M^+ = \text{Na, K}$.

Велика кількість подібних біологічно активних сполук, отриманих за схемами (1.43) та (1.44), наведена в роботі [189].

Однак, на наш погляд, використання високотоксичного сірковуглецю БФС для отримання біологічно активних сполук 1.23 – 1.25 та інших є недоцільним. Адже при цьому сірковуглець має бути високочистим, тобто не повинен містити токсичні домішки, наявність яких може призвести до утворення побічних продуктів та вимагатиме додаткового очищення кінцевих біологічно активних сполук.

Таким чином, використання сірковуглецю БФС при реагентній переробці екологічно, технологічно та економічно виправдане лише в тому випадку, коли отримані сполуки не будуть безпосередньо контактувати з живими клітинами людини та тварин (лікарські препарати) або рослин (ХЗЗР). При цьому для сполук промислового призначення недолік у вигляді присутності невеликої кількості домішок не є критичним. Адже в кількості 0,01 – 0,1 % домішки не будуть істотно впливати на експлуатаційні та токсикологічні характеристики систем, вузлів та агрегатів. Дані концептуальні положення були закладені в основу не лише реагентного вилучення сірковуглецю БФС у вигляді різноманітних тіпохідних карбонатної кислоти, а й подальшого їхнього практичного використання як додатків до індустриальних олив, ультраприскорювачів сірчаної вулканізації ненасичених каучуків та термостабілізуючих додатків до вторинного поліетилену високого та низького тиску.

1.5. Висновки та обґрунтування задач досліджень

Наведений літературний огляд з виробництва та методів утилізації сірковуглецю БФС коксохімічних виробництв, хімічних властивостей сірковуглецю та кінцевих продуктів його реагентної переробки, а також їх практичного використання в різних промислових галузях дозволяє зробити наступні висновки:

1. Щорічно на коксохімічних підприємствах України накопичується близько 3 тис. т БФС з вмістом високотоксичного сірковуглецю 25 – 32 %. Існуючі на сьогодні технології з утилізації БФС коксохімічних виробництв, до складу якої входить високотоксичний сірковуглець, переважно стосуються вилучення циклопентадієну (димеризація) та термічних методів (спалювання) і є технологічно неефективними, а в останньому випадку екологічно недопустимими через значне забруднення атмосфери продуктами згорання.

2. Наявні реагентні методи, що дають змогу вилучати сірковуглець із БФС, мають ряд недоліків, а саме: низька практична цінність кінцевих продуктів переробки, підвищена еколого-техногенна небезпека у випадку промислового впровадження.

3. Сірковуглець, що входить до складу БФС, є тіоангідридом тритіокарбонної кислоти та реакційноздатною речовиною, що робить його цінною хімічною сполукою у величезній кількості реакцій. Це створює перспективу для розвитку реагентних методів з його утилізації, особливо тих, що ґрунтуються на взаємодії сірковуглецю з амінами, аліфатичними спиртами та меркаптанами в лужному середовищі з утворенням відповідних органічних солей та метал-хелатів на їх основі – сполук, що можуть отримати подальше практичне використання в різноманітних промислових галузях.

4. Кінцеві продукти утилізації високотоксичного сірковуглецю БФС – дитіокарбамати, ксантогенати та тритіокарбонати, що є перспективними додатками до базових олив для підвищення їх експлуатаційних характеристик, також знайшли широке практичне застосування в інших технічних галузях. Це підтверджується оглядом наукової літератури по практичному використанню даних сполук.

5. В хімічній та патентній літературі практично відсутні дані стосовно цілеспрямованих досліджень хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв, що й стало науково-практичним базисом для проведення відповідних досліджень.

РОЗДІЛ 2

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СІРКОВУГЛЕЦЮ БЕНЗОЛЬНОЇ
 ФРАКЦІЇ, МЕТОДИКИ ЙОГО ХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ
 ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК

Предметом дослідження є методи хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв, а також дослідження фізико-хімічних характеристик, будови та можливого практичного використання синтезованих при цьому сполук.

2.1. Фізико-хімічні характеристики вихідних речовин

2.1.1. Склад, фізико-хімічні та токсикологічні характеристики бензольної фракції сірковуглецю та чистого сірковуглецю

Усереднений склад БФС, що була взята з ПАТ «Ясинівський коксохімічний завод» (м. Макіївка, Донецька обл.), наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Усереднений склад БФС Ясинівського КХЗ

Назва компонента	Вміст, %
бензол	24,0 – 40,6
сірковуглець	17,3 – 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

БФС – безбарвна прозора рідина (густина при 20 °С становить 0,87 – 0,93 г/см³) з неприємним запахом, що з часом набуває жовтого забарвлення за рахунок окислення сульфурвмісних сполук. Її отримують попередньою ректифікацією сирого бензолу, основні складові якого наведені в табл. 5.1 (розділ 5).

Чистий сірковуглець – важка безбарвна отруйна рідина, що легко самозаймається на повітрі за кімнатної температури [180], належить до речовин II класу небезпеки [190], середньодобова та максимально разова ГДК парів якого в атмосферному повітрі становить, відповідно, 0,005 та 0,03 мг/м³. При цьому ГДК для робочої зони складає 1 мг/м³ [17]. Чистий сірковуглець має приємний ефірний запах, але під час тривалого зберігання він стає гострим, схожим на запах редьки [16, 17, 191]. Технічний сірковуглець, отриманий під час коксохімічного виробництва, містить значну кількість ненасичених сполук, що легко осмолюються та погіршують його якість [187]. Основні фізико-хімічні характеристики сірковуглецю наведено в табл. 2.2 [192, 193], токсикологічні – в джерелах [194 – 200].

Таблиця 2.2

Основні фізико-хімічні характеристики чистого сірковуглецю

Фізичні характеристики та одиниці виміру	Значення
Характеристика молекули CS ₂ : структурна формула (лінійна) молярна маса, г/моль	S=C=S 76
Точки фазового переходу: температура тверднення, °C температура плавлення, °C температура кипіння, °C	-116,8 -111,6 46,25
Термодинамічні та оптичні властивості (при 20 °C): масова теплоємність рідкого сірковуглецю, Дж/(кг·K) теплота випаровування при 0 °C, Дж/г теплота плавлення, Дж/г теплота згорання, кДж/моль показник заломлення n_D^{20} (D-лінія натрію; $\lambda = 589,3$ нм)	1000 374,7 57,78 1075 1,6276

Незалежно від способу отримання сірковуглецю його виробництво належить до особливо небезпечних, що зумовлено його високою токсичністю, пожежною небезпекою, дуже низькою температурою спалаху та самозаймання (236 °C), а також здатністю електризуватись та утворювати вибухонебезпечні суміші з киснем повітря

в широких межах концентрацій. Пари сірковуглецю призводять до уражень нервової системи, а довготривала робота в атмосфері парів із перевищенням ГДК сірковуглецю призводить до хронічних нервових та психічних захворювань [192].

2.1.2. Фізико-хімічні характеристики реагентів

Реагенти, що були використані при хімічному вилученні сірковуглецю БФС, наведені в табл. 2.3. Основні фізико-хімічні характеристики даних речовин наведені в довідниках [201 – 203].

Таблиця 2.3

Реагенти, використані при хімічному вилученні сірковуглецю БФС

Назва	Формула	% основної речовини	ГОСТ/ТУ/ОСТ
1	2	3	4
Неорганічні реагенти			
Гідроксид натрію «х.ч.»	NaOH	≥ 99,1	ГОСТ 4328-77
Гідроксид калію «ч.д.а»	KOH	≥ 85	ГОСТ 24363-80
Нітратна кислота «х.ч.»	HNO ₃	≥ 65	ГОСТ 4461-77
Сульфат магнію «ч.д.а»	MgSO ₄ ·7H ₂ O	≥ 99,5	ГОСТ 4523-77
Хлорид кальцію «ч»	CaCl ₂ ·2H ₂ O	≥ 98	ТУ 6-09-5077-83
Нітрат стронцію «ч.д.а»	Sr(NO ₃) ₂	≥ 99,5	ГОСТ 5429-74
Хлорид барію «ч.д.а»	BaCl ₂ ·2H ₂ O	≥ 99,5	ГОСТ 4108-72
Хлорид стануму(II) «ч»	SnCl ₂ ·2H ₂ O	≥ 97	ГОСТ 36-78
Нітрат плюмбуму(II) «ч.д.а»	Pb(NO ₃) ₂	≥ 99	ГОСТ 4236-77
Сульфат купрум(II) «ч»	CuSO ₄ ·5H ₂ O	≥ 98,5	ГОСТ 4165-78
Сульфат цинку «ч.д.а»	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	≥ 99,5	ГОСТ 4174-77
Сульфат хрому(III) «ч.д.а»	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	≥ 99	ГОСТ 4472-48
Сульфат мангану(II) «ч.д.а»	MnSO ₄ ·5H ₂ O	≥ 98	ГОСТ 435-77
Сульфат феруму(II) «ч»	FeSO ₄ ·7H ₂ O	≥ 95	ГОСТ 4148-66

Продовження табл. 2.3

1	2	3	4
Хлорид феруму(III) «ч»	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	ГОСТ 4147-74
Сульфат кобальту(II) «ч»	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98,5$	ГОСТ 4462-68
Хлорид ніколу(II) «ч.д.а»	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≥ 98	ГОСТ 4038-79
Нітрат аргентуму(I)	AgNO_3	$\geq 99,8$	ГОСТ 1277-75
Сульфат кадмію «ч»	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	≥ 98	ГОСТ 4456-75
Нітрат меркурію(II) «ч»	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	≥ 98	ГОСТ 4520-78
Органічні реагенти			
Діетиловий етер «ч.д.а» стабілізований	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$	–	ТУ 2600-001-45682123-13
Хлороформ «фарм. іпм.»	CHCl_3	–	–
ДМФА «ч»	$(\text{CH}_3)_2\text{NC(=O)H}$	$\geq 99,7$	ГОСТ 20289-74
Бензиламін «ч»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	–	ТУ 6-09-1584-77
Диметиламін, 33 % водний розчин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	33	ТУ 6-09-1169-64
Діетиламін	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$\geq 99,1$	ГОСТ 9875-88
Дипропіламін, Aldrich	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	99	–
Дибутиламін, Aldrich	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	99,5	–
Діізопентиламін, Aldrich	$(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$	97	–
Морфолін «ч»	$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	99,5	ТУ 2631-117-44493179-08
Етилендіамін 70 % «ч»	$\text{NH}_2\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{—NH}_2$	70	ТУ 2636-160-44493179-13
Метанол «ЭЧ» Merck	CH_3OH	≥ 98	–
Етанол ВКД (ДП «Гайсинський спиртовий завод»)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,7	–
Ізопропіловий спирт «х.ч.»	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$\geq 99,8$	ТУ 6-09-402-87
Етилмеркаптан Merck	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	99	–

2.2. Визначення складу бензольної фракції сірковуглецю та сполук, отриманих хімічним вилученням сірковуглецю

2.2.1. Визначення вмісту сірковуглецю бензольної фракції хроматографічним методом

Визначення вмісту сірковуглецю у вихідній БФС, а також його залишкових кількостей проводили на газовому хроматографі КристалЛюкс-4000 в умовах, наведених в літературі [204]. Апаратне та реагентне забезпечення:

- колонки: довжина 4м, внутрішній діаметр 3 – 4 мм;
- мікрошприць типу МШП;
- твердий носій: динохром-Н з розміром частинок 0,25 – 0,315 мм;
- нерухома фаза: поліетиленглікольадипінат (ПЕГА);
- газ-носії: гелій;
- внутрішній еталон: *n*-нонан.

Реєстрацію та обробку сигналу, а також запис хроматограм здійснювали за допомогою комп'ютера.

Для визначення вмісту сірковуглецю та інших компонентів вимірювали площу піку за формулою:

$$S = h \cdot b \cdot M, \quad (2.1)$$

де S – площа піку, мм²;

h – висота піку, мм;

b – ширина піку, що виміряна посередині його висоти, мм;

M – масштаб запису сигналу піку.

Вміст сірковуглецю визначали за формулою:

$$X_{CS_2} = \frac{S \cdot C_n \cdot 100}{S_n \cdot (100 - C_n)}, \quad (2.2)$$

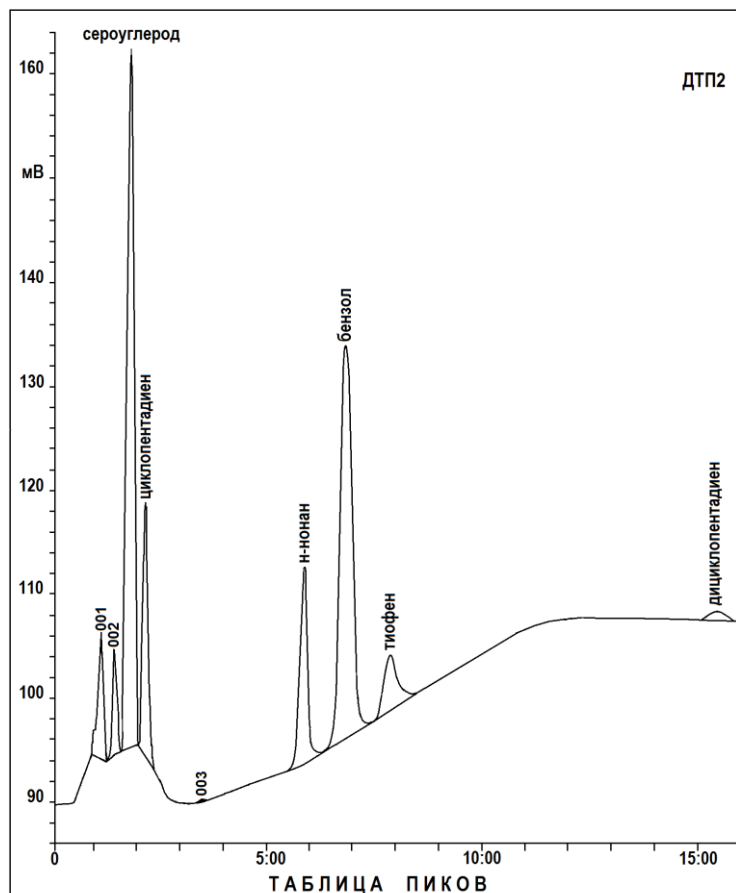
де X_{CS_2} – вміст сірковуглецю, %;

S – площа піку сірковуглецю, мм².

C_n – масова частка внутрішнього еталону (*n*-нонану) в пробі БФС, %;

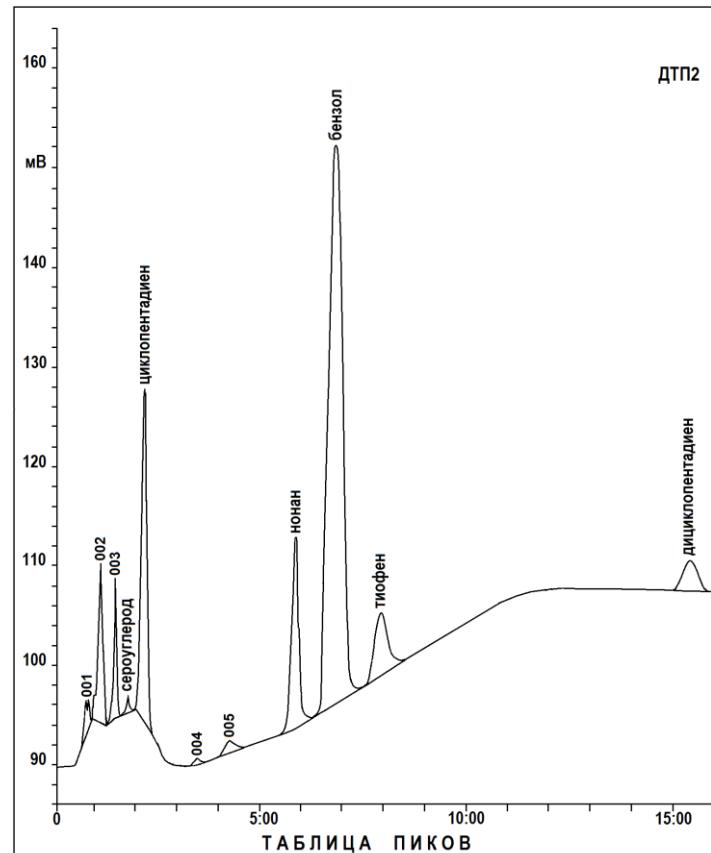
S_n – площа піку *n*-нонану, мм².

На рис 2.1 наведено хроматограми, відповідно, вихідної БФС та БФС після хімічного вилучення CS₂ діетиламіном в лужному середовищі.



Пик/Группа	Дет.	Время вых.	Площадь	Высота	Количественная характеристика		
					Образец	Проба	Ед.изм.
001	ДТП2	57,59	66,79	12,31	2,8707	—	%
002	ДТП2	1:22,91	47,98	11,08	2,0623	—	%
сероуглерод	ДТП2	1:41,23	738,24	68,19	31,7326	—	%
циклопентадиен	ДТП2	2:07,16	235,29	24,63	10,1137	—	%
003	ДТП2	3:38,24	1,48	0,13	0,0635	—	%
н-нонан	ДТП2	5:29,58	320,32	18,34	12,1023	—	%
бензол	ДТП2	6:32,27	848,70	37,75	36,4804	—	%
тиофен	ДТП2	7:41,32	95,92	5,64	4,1232	—	%
дициклопентадиен	ДТП2	14:58,91	10,50	1,52	0,4514	—	%

(а)



Пик/Группа	Дет.	Время вых.	Площадь	Высота	Количественная характеристика		
					Образец	Проба	Ед.изм.
001	ДТП2	37,43	10,67	2,96	0,4572	—	%
002	ДТП2	57,59	94,20	16,07	4,0381	—	%
003	ДТП2	1:22,91	67,33	14,12	2,8861	—	%
сероуглерод	ДТП2	1:41,23	35,56	1,91	1,5244	—	%
циклопентадиен	ДТП2	2:07,16	329,31	33,38	14,1164	—	%
004	ДТП2	3:38,24	4,42	0,39	0,1893	—	%
005	ДТП2	4:06,91	21,41	1,84	0,9176	—	%
нонан	ДТП2	5:29,58	328,84	19,38	12,3547	—	%
бензол	ДТП2	6:32,27	1280,05	56,06	55,0280	—	%
тиофен	ДТП2	7:41,32	131,66	6,14	5,6439	—	%
дициклопентадиен	ДТП2	14:58,91	66,35	3,05	2,8443	—	%

(б)

Рис. 2.1. Хроматограммы выходной БФС (а) та бензольного розчину (б) після хімічного вилучення CS₂

2.2.2. Визначення елементного складу синтезованих сполук

Вміст Нітрогену та Сульфуру визначали, відповідно, методами К'ельдаля та Шенігера [205]. Отримані дані для дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів лужних та 3d-металів наведено в таблицях 2.5 – 2.9.

Вміст металів Zn, Co, Ni, Pb, Cd, Hg визначали атомно-абсорбційним методом [206] на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 ПКРС (Zn, Co, Ni) та С-115 М1 (Pb, Cd, Hg) з приставкою КАС 120.1.

Вміст Купруму визначали комплексонометричним титруванням розчином ЕДТА в присутності індикатора мурексиду [207]. Для цього готували аналітичну наважку, масою 0,2 – 0,3 г та кількісно переносили в термостійкий стакан. Пробу мінералізували кип'ятінням в концентрованій нітратній кислоті, після чого давали їй вистигнути та розчиняли в дистиляті. Потім кількісно перенесли в мірну колбу на 100 мл, довели об'єм розчину до риски та ретельно перемішали. Аліквотну частину розчину об'ємом 20 мл перенесли в конічну колбу, додали 20 ± 1 мл дистиляту, 15 ± 1 мл ацетатного буферного розчину ($\text{pH} = 6$) та індикатору мурексиду на кінчику шпателя. Спостерігали появу жовтого забарвлення розчину. Далі титрували (пряме титрування) Трилоном-Б (ЕДТА) до появи стійкого фіолетового забарвлення розчину. Титрування проводили три рази. Вміст Купруму (в %) визначали за формулою:

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{ЕДТА}} V_{\text{ЕДТА}} M_{\text{Cu}} \cdot 100}{10 \cdot V_{\text{алікв.}} \cdot m_{\text{нав.}}}, \quad (2.3)$$

де ω_{Cu} – вміст Купруму, %;

$C_{\text{ЕДТА}}$ – молярна концентрація титранту трилону-Б, моль/л;

$V_{\text{ЕДТА}}$ – середній об'єм титранту, мл;

M_{Cu} – молярна маса Купруму, г/моль;

$V_{\text{алікв.}}$ – об'єм аліквоти, відібраної для титрування, мл;

$m_{\text{нав.}}$ – маса наважки визначуваного зразку, г.

Отримані дані елементного аналізу та інших фізико-хімічних характеристик синтезованих дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів наведено в таблицях 2.5 – 2.9.

Статистичну обробку результатів на вміст Купруму проводили за загальноприйнятою методикою [208]. При цьому розраховували середнє значення, дисперсію, стандартне відхилення та довірчий інтервал.

Середнє значення \bar{x} для вибірки розраховували за формулою:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.4)$$

де \bar{x} – середнє значення для вибірки;

x_i – одиничний результат;

n – число вимірювань.

Дисперсію вибірки V , що характеризує розсіювання результатів відносно середнього, визначали за формулою:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \quad (2.5)$$

де V – дисперсія вибірки.

Для оцінки розсіювання результатів вибірки розраховували стандартне s та відносне стандартне відхилення s_r за формулами:

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.6)$$

де s – стандартне відхилення.

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}, \quad (2.7)$$

де s_r – відносне стандартне відхилення.

Для знаходження довірчого інтервалу δ , в який при заданій імовірності ($P = 0,95$) потрапляє істинне значення, скористалися формулою:

$$\delta = \frac{s \cdot t_{P,f}}{\sqrt{n}}, \quad (2.8)$$

де δ – коефіцієнт Ст'юдента;

f – число ступенів свободи, що знаходили за формулою:

$$f = n - 1. \quad (2.9)$$

Результати статистичної обробки елементного аналізу наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Результати статистичної обробки елементного аналізу на вміст Купруму у сполуках
3.9, 3.17, 3.28, 3.36, 3.40, 3.46, 3.52 та 3.55

Сполука	Одиничні результати x_i , %	Середнє значення \bar{x} , %	Дисперсія вибірки V , %	Стандартне відхилення s , %	Відносне стандартне відхилення s_r	Довірчий інтервал δ	Результат, %
3.9	14,57	14,63	0,003	0,051	0,004	0,13	14,63±0,13
	14,67						
	14,64						
3.17	20,60	20,68	0,005	0,071	0,003	0,18	20,68±0,18
	20,69						
	20,74						
3.28	17,26	17,31	0,002	0,042	0,002	0,10	17,31±0,10
	17,32						
	17,34						
3.36	11,91	11,86	0,002	0,045	0,004	0,11	11,86±0,11
	11,86						
	11,82						
3.40	15,92	16,00	0,013	0,114	0,007	0,28	16,00±0,28
	16,13						
	15,95						
3.46	22,89	22,96	0,004	0,061	0,003	0,15	22,96±0,15
	22,97						
	23,01						
3.52	36,84	36,97	0,016	0,125	0,003	0,31	36,97±0,31
	36,98						
	37,09						
3.55	31,20	31,29	0,010	0,101	0,003	0,25	31,29±0,25
	31,40						
	31,27						

2.2.3. Визначення будови синтезованих сполук

Будову синтезованих сполук визначали методом ІЧ-спектроскопії дифузного відбиття на Фур'є-спектрометрі Nicolet iS10 фірми Thermo Fisher Scientific в спектральному діапазоні 4000 – 375 cm^{-1} з максимальною роздільною здатністю

$0,4 \text{ cm}^{-1}$. Співвідношення сигнал/шум: 35000 : 1 пік-до-піку при вимірюванні протягом однієї хвилини при розподільчій здатності 4 cm^{-1} . Обробка спектрів здійснювалась на ліцензійному русифікованому програмному забезпеченні OMNIC 8.0 (Windows XP, Vista).

Отримані дані ІЧ-спектроскопії для синтезованих сполук наведено в табл. 3.5, 3.9, 3.11 та на рис. Б.1 – Б.22 (додаток Б). Результати інтерпретували, ґрунтуючись на даних класичних монографій [120, 209, 210] та оригінальних статей [30, 37, 45, 76, 211].

2.3. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції коксохімічних виробництв

Хімічне вилучення сірковуглецю із БФС проводили на лабораторній установці, зображеній на рис. 2.2.

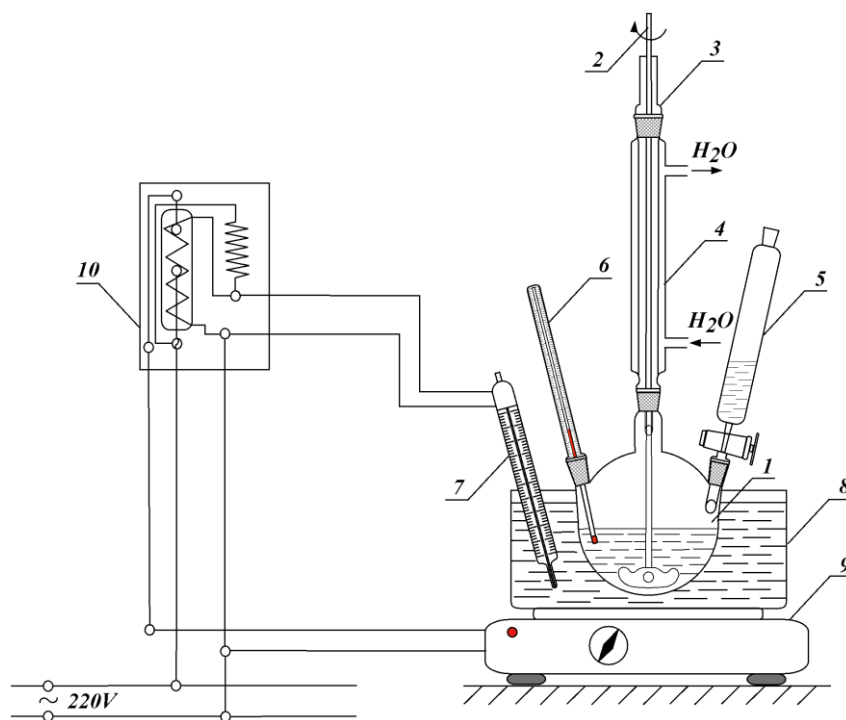


Рис. 2.2. Лабораторна установка для дослідження реакції дитіокарбосилування сірковуглецем БФС органічних амінів, нижчих спиртів та меркаптанів:

1 – реактор дитіокарбосилування; 2 – механічна мішалка з електроприводом; 3 – муфта; 4 – холодильник Лібіха; 5 – крапельна воронка; 6 – ртутний термометр; 7 – контактний термометр; 8 – льодова баня; 9 – електронагрівач; 10 – електричне реле

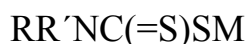
2.3.1. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції з отриманням дитіокарбаматів металів

Бензилдитіокарбамат калію 3.2. В тригорлу колбу на 250 мл, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником, термометром та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажували 11 мл (0,1 моль) бензиламіну, 11 мл 40 % (0,11 моль) водного розчину гідроксиду калію та при енергійному перемішуванні краплинами додавали 26 мл БФС з вмістом CS₂ 31,7 % (0,1 моль). Реакційну масу витримували, інтенсивно перемішуючи, протягом 1 год при температурі 0 – 5 °С. Льодову баню знімали, реакційну масу нагрівали до 20 – 25 °С і витримували ще 15 хв при інтенсивному перемішуванні. Після концентрування та охолодження реакційної маси виділяли бензилдитіокарбамат калію. Отриманий продукт відфільтровували, висушували та зважували. Вихід – 16,93 г (76,6 %).

Аналогічно отримували і діалкілдитіокарбамати натрію 3.3 – 3.8. Дані елементного аналізу та інші фізико-хімічні характеристики сполук 3.2 – 3.8 наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Фізико-хімічні характеристики дитіокарбаматів лужних металів загальної формули



Сполука	R	R'	M ⁺	Колір	T _{пл.} , °С	Знайдено, %		Брутто-формула	Вирахувано, %		Вихід, %
						N	M		N	M	
3.2	C ₆ H ₅ CH ₂	H	K	білий	103 – 107	6,21	17,34	C ₈ H ₈ NS ₂ K	6,33	17,66	76,6
3.3	CH ₃	CH ₃	Na	білий	122 – 126	9,52	15,81	C ₃ H ₆ NS ₂ Na	9,78	16,05	89,2
3.4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Na	білий	90 – 95	7,92	13,18	C ₅ H ₁₀ NS ₂ Na	8,18	13,42	96,7
3.5	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Na	білий	52 – 56	6,87	11,39	C ₇ H ₁₄ NS ₂ Na	7,03	11,53	91,2
3.6	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Na	білий	39 – 43	5,96	9,88	C ₉ H ₁₈ NS ₂ Na	6,16	10,11	95,3
3.7	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	Na	білий	76 – 80	5,27	8,75	C ₁₁ H ₂₂ NS ₂ Na	5,48	9,00	92,5
3.8	O(CH ₂ CH ₂) ₂		Na	білий	309 – 314	7,22	12,29	C ₅ H ₈ NOS ₂ Na	7,56	12,41	78,4

Біс-(бензилдитіокарбамато)купрум(II) 3.9. В трьохгорлу колбу на 250 мл, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником, термометром та

льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажували 11 мл (0,1 моль) бензиламіну, 11 мл 40 % (0,11 моль) водного розчину гідроксиду калію та при енергійному перемішуванні краплинами додавали 26 мл БФС з вмістом CS₂ 31,7 % (0,1 моль). Реакційну масу витримували, інтенсивно перемішуючи, протягом 1 год при температурі 0 – 5 °С. Льодову баню знімали, реакційну масу нагрівали до 20 – 25 °С і витримували ще 15 хв при інтенсивному перемішуванні. Утворений осад розчиняли в додатковому об'ємі дистилляту та повільно додавали 9,58 г (0,038 моль) CuSO₄·5H₂O у вигляді концентрованого водного розчину. Спостерігали утворення чорного аморфного осаду біс-(бензилдитіокарбамато)купруму(II). Реакційну масу перемішували протягом 0,5 год при температурі 20 – 25 °С, осад фільтрували, ретельно промивали холодною водою та висушували. Вихід – 14,77 г (90,1 %).

Аналогічно отримували і діалкілдитіокарбамати 3.10 – 3.43. Дані елементного аналізу та інші фізико-хімічні характеристики сполук 3.9 – 3.43 наведено в табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Фізико-хімічні характеристики дитіокарбаматів деяких s-, p- та d-металів загальної формули [RR'NC(=S)S]₂M

Сполука	R	R'	M ²⁺	Колір	T _{пл.} , °С	Знайдено, %		Брутто-формула	Вираховано, %		Вихід, %
						N	M		N	M	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<u>3.9</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	H	Cu	чорний	79 – 91	6,24	14,63	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ S ₄ Cu	6,54	14,84	90,1
<u>3.10</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	H	Ni	світло-зелений	165 – 175	6,23	13,55	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ S ₄ Ni	6,62	13,87	83,9
<u>3.11</u>	CH ₃	CH ₃	Mg	білий	>250	10,13	8,89	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Mg	10,58	9,18	44,9
<u>3.12</u>	CH ₃	CH ₃	Ca	білий	>300	9,73	13,97	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ca	9,99	14,29	50,1
<u>3.13</u>	CH ₃	CH ₃	Sr	білий	>300	8,29	26,53	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Sr	8,54	26,71	42,2
<u>3.14</u>	CH ₃	CH ₃	Ba	білий	>250	7,25	36,16	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ba	7,42	36,35	42,4
<u>3.15</u>	CH ₃	CH ₃	Sn	жовтий	153 – 161	7,57	32,84	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Sn	7,80	33,05	90,1
<u>3.16</u>	CH ₃	CH ₃	Pb	світло-сірий	172 – 178	6,01	45,96	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Pb	6,26	46,28	76,4

Продовження табл. 2.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<u>3.17</u>	CH ₃	CH ₃	Cu	коричневий	191 – 202	8,94	20,68	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cu	9,22	20,90	94,3
<u>3.18</u>	CH ₃	CH ₃	Zn	білий	174 – 182	8,82	21,10	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Zn	9,16	21,38	93,2
<u>3.19</u>	CH ₃	CH ₃	Cr ³⁺	темно-зелений	>200	9,93	12,37	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ Cr	10,18	12,60	86,1
<u>3.20</u>	CH ₃	CH ₃	Mn	жовто-сірий	176 – 183	9,18	18,42	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Mn	9,49	18,60	84,5
<u>3.21</u>	CH ₃	CH ₃	Fe	чорний	173 – 179	9,26	18,62	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Fe	9,46	18,85	94,7
<u>3.22</u>	CH ₃	CH ₃	Fe ³⁺	чорний	127 – 134	9,84	13,15	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₆ Fe	10,09	13,41	75,7
<u>3.23</u>	CH ₃	CH ₃	Co	зелений	248 – 257	7,61	16,21	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Co	7,88	16,58	81,7
<u>3.24</u>	CH ₃	CH ₃	Ni	світло-зелений	251 – 263	7,64	16,12	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Ni	7,89	16,52	96,8
<u>3.25</u>	CH ₃	CH ₃	Cd	світло-жовтий	>300	7,61	31,64	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Cd	7,94	31,85	87,9
<u>3.26</u>	CH ₃	CH ₃	Hg	сірий	159 – 167	5,97	45,36	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄ Hg	6,35	45,48	77,7
<u>3.27</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Pb	жовтувато-білий	176 – 183	5,34	40,92	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Pb	5,56	41,13	95,6
<u>3.28</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cu	коричневий	191 – 202	7,61	17,31	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cu	7,78	17,65	94,3
<u>3.29</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Zn	білий	174 – 182	7,45	17,84	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Zn	7,74	18,06	93,2
<u>3.30</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cr ³⁺	синій	>300	8,29	10,29	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ Cr	8,46	10,47	33,1
<u>3.31</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Fe ³⁺	чорний	220 – 231	7,96	10,81	C ₁₅ H ₃₀ N ₃ S ₆ Fe	8,39	11,15	88,7
<u>3.32</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Co	зелений	248 – 257	7,61	16,21	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Co	7,88	16,58	81,7
<u>3.33</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Ni	світло-зелений	251 – 263	7,64	16,12	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Ni	7,89	16,52	96,8
<u>3.34</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Ag ⁺	світло-жовтий	173 – 180	5,32	41,85	C ₅ H ₁₀ NS ₂ Ag	5,47	42,11	91,6
<u>3.35</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cd	білий	244 – 252	6,69	27,12	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ S ₄ Cd	6,85	27,48	91,6
<u>3.36</u>	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	Cu	темно-коричневий	75 – 86	5,11	11,86	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ S ₄ Cu	5,30	12,02	90,6
<u>3.37</u>	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	Zn	рожево-білий	112 – 119	5,03	11,98	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ S ₄ Zn	5,28	12,33	95,2
<u>3.38</u>	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	Co	зелений	238 – 246	4,96	11,05	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ S ₄ Co	5,35	11,25	91,8
<u>3.39</u>	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	Ni	світло-зелений	154 – 162	4,97	11,01	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ S ₄ Ni	5,35	11,21	93,4
<u>3.40</u>	O(CH ₂ CH ₂) ₂		Cu	темно-коричневий	294 – 303	7,14	16,00	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₄ Cu	7,22	16,37	92,0
<u>3.41</u>	O(CH ₂ CH ₂) ₂		Zn	білий	>250	6,86	16,39	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₄ Zn	7,19	16,77	91,5
<u>3.42</u>	O(CH ₂ CH ₂) ₂		Co	темно-зелений	181 – 189	7,03	15,20	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₄ Co	7,31	15,37	87,2
<u>3.43</u>	O(CH ₂ CH ₂) ₂		Ni	зелений	>300	7,17	15,19	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₄ Ni	7,31	15,31	90,9

Етиленбіс-(дитіокарбамат) калію 3.44. В трьохгорлу колбу на 250 мл, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником, термометром та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажували 4,5 мл 70 % (0,05 моль) водного розчину етилендіаміну, 12 мл 40 % (0,12 моль) водного розчину гідроксиду калію та при енергійному перемішуванні краплинами додавали 26 мл БФС з вмістом CS_2 31,7 % (0,1 моль). Реакційну масу витримували, інтенсивно перемішуючи, протягом 2 год при температурі 0 – 5 °С. Льодову баню знімали, реакційну масу нагрівали до 30 – 35 °С і витримували ще 0,5 год при інтенсивному перемішуванні. Після концентрування та охолодження реакційної маси виділяли етиленбіс-(дитіокарбамат) калію. Отриманий продукт відфільтровували, висушували та зважували. Вихід – 9,85 г (68,4 %).

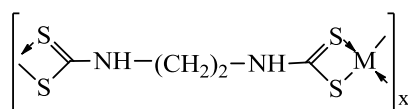
Аналогічно отримували і етиленбіс-(дитіокарбамат) натрію 3.45. Дані елементного аналізу та інші фізико-хімічні характеристики сполук 3.44 та 3.45 наведено в табл. 2.7.

Етиленбіс-(дитіокарбамато)купрум(II) 3.46. В трьохгорлу колбу на 250 мл, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником, термометром та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажували 4,5 мл 70 % (0,05 моль) водного розчину етилендіаміну, 12 мл 40 % (0,12 моль) водного розчину гідроксиду калію та при енергійному перемішуванні краплинами додавали 26 мл БФС з вмістом CS_2 31,7 % (0,1 моль). Реакційну масу витримували, інтенсивно перемішуючи, протягом 2 год при температурі 0 – 5 °С. Льодову баню знімали, реакційну масу нагрівали до 30 – 35 °С і витримували ще 0,5 год при інтенсивному перемішуванні. Утворений осад розчиняли в додатковому об'ємі дистилляту та повільно додавали 17,1 г (0,068 моль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у вигляді концентрованого водного розчину. Спостерігали утворення чорного осаду – етиленбіс-(дитіокарбамато)купруму(II). Реакційну масу перемішували протягом 0,5 год при температурі 20 – 25 °С, осад фільтрували, ретельно промивали холодною водою та висушували. Вихід – 8,27 г (88,3 %).

Аналогічно отримували і інші етиленбіс-(дитіокарбамати) 3.47 – 3.49. Дані елементного аналізу та інші фізико-хімічні характеристики сполук 3.46 – 3.49 наведено в табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Фізико-хімічні характеристики дитіокарбаматів металів загальної формули



Сполука	M ²⁺	Колір	T _{пл.} , °C	Знайдено, %		Брутто-формула	Вирахувано, %		Вихід, %
				N	M		N	M	
<u>3.44</u>	K ⁺	білий	241 – 248	9,52	26,89	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ K ₂	9,71	27,10	64,8
<u>3.45</u>	Na ⁺	білий	157 – 162	10,67	17,81	C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Na ₂	10,93	17,93	58,7
<u>3.46</u>	Cu	чорний	108 – 119	9,88	22,96	[C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Cu] _x	10,23	23,20	88,3
<u>3.47</u>	Zn	білий	145 – 166	9,79	23,58	[C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Zn] _x	10,16	23,71	83,7
<u>3.48</u>	Co	чорний	>200	10,13	21,65	[C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Co] _x	10,40	21,88	89,5
<u>3.49</u>	Ni	світло-зелений	152 – 160	10,25	21,67	[C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Ni] _x	10,41	21,81	94,2

2.3.2. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції з отриманням ксантогенатів металів

Метилксантогенат калію 3.50. В трьохгорлу колбу на 250 мл, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажували 6,59 г (0,1 моль) гідроксиду калію, 8,1 мл (0,2 моль) метанолу та розчиняли протягом 1 год при температурі 20 – 26 °C. Далі реакційну масу охолоджували до 0 – 8 °C та при енергійному перемішуванні протягом 3 хв краплинами додавали 26 мл БФС з вмістом CS₂ 31,7 % (0,1 моль) та витримували реакційну масу ще протягом 10 хв при даній температурі. Утворений осад відфільтровували та висушували. Фільтрат ділили на дві фази – водно-спиртову та бензольну. Для збільшення виходу кінцевого продукту до першої фази додатково додавали 50 мл суміші ізопропілового спирту з діетиловим ефіром при співвідношенні 1 : 3. Вихід – 11,96 г (81,9 %). Більш чистий продукт отримували перекристалізацією з ізопропілового спирту.

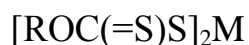
Аналогічно отримували і етилксантогенат калію 3.51. Дані елементного аналізу та інші фізико-хімічні характеристики сполук 3.50 та 3.51 наведено в табл. 2.8.

(Метилксантогенато)купрум(I) 3.52. В трьохгорлу колбу на 250 мл, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажували 6,59 г (0,1 моль) гідроксиду калію, 8,1 мл (0,2 моль) метанолу та розчиняли протягом 1 год при температурі 20 – 26 °С. Далі реакційну масу охолоджували до 0 – 8 °С та при енергійному перемішуванні протягом 3 хв краплинами додавали 26 мл БФС з вмістом CS₂ 31,7 % (0,1 моль) та витримували реакційну масу ще протягом 10 хв при даній температурі. Потім додавали до реакційної маси 10,4 г (0,041 моль) CuSO₄·5H₂O у вигляді концентрованого водного розчину та інтенсивно перемішували ще протягом 0,5 год при температурі 15 – 20 °С. Утворений коричневий осад, який швидко переходив у жовтий, фільтрували, ретельно промивали холодною водою та висушували. Вихід – 4,84 г (69,1 %).

Аналогічно отримували і біс-(метилксантогенато)цинк 3.53. Дані елементного аналізу та інші фізико-хімічні характеристики 3.52 та 3.53 наведено в табл. 2.8.

Таблиця 2.8

Фізико-хімічні характеристики ксантогенатів металів загальної формули



Сполука	R	M ⁺	Колір	T _{пл.} , °С	Знайдено, %		Брутто-формула	Вирахувано, %		Вихід, %
					S	M		S	M	
<u>3.50</u>	CH ₃	K	світло-жовтий	233 – 237	43,64	26,62	C ₂ H ₃ OS ₂ K	43,84	26,73	81,9
<u>3.51</u>	C ₂ H ₅	K	світло-жовтий	206 – 218	39,86	24,17	C ₃ H ₅ OS ₂ K	40,01	24,39	72,8
<u>3.52</u>	CH ₃	Cu	жовтий	129 – 141	37,16	36,97	C ₂ H ₃ OS ₂ Cu	37,57	37,22	69,1
<u>3.53</u>	CH ₃	Zn ²⁺	білий	117 – 128	45,67	23,28	C ₄ H ₆ O ₂ S ₄ Zn	45,85	23,37	78,3

2.3.3. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції з отриманням тритіокарбонатів металів

Етилтритіокарбонат натрію 3.54. В трьохгорлу колбу на 250 мл, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажували 8 г (0,2 моль) гідроксиду натрію, додавали 22,2 мл (0,2 моль) етилмеркаптану та розчиняли протягом 40 хв при температурі 0 – 7 °С. Далі при енергійному перемішуванні протягом 10 хв

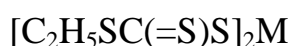
краплинами додавали 52 мл БФС з вмістом CS_2 31,7 % (0,2 моль) та витримували реакційну масу ще протягом 1,0 год при даній температурі. Утворений осад відфільтровували та висушували. Вихід – 26,8 г (83,8 %). Дані елементного аналізу та інші фізико-хімічні характеристики 3.54 наведено в табл. 2.9.

(Етилтритіокарбонато)купрум(I) 3.55. В трьохгорлу колбу на 250 мл, обладнану механічною мішалкою, зворотним холодильником та льодовою банею для охолодження реакційної маси, завантажували 8 г (0,2 моль) гідроксиду натрію, додавали 22,2 мл (0,2 моль) етилмеркаптану та розчиняли протягом 40 хв при температурі 0 – 7 °С. Далі при енергійному перемішуванні протягом 10 хв краплинами додавали 52 мл БФС з вмістом CS_2 31,7 % (0,2 моль) та витримували реакційну масу ще протягом 1,0 год при даній температурі. Потім додавали до реакційної маси 30 г (0,084 моль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ у вигляді концентрованого водного розчину та інтенсивно перемішували ще протягом 20 хв при температурі 15 – 20 °С. Утворений темно-коричневий осад, який швидко переходив у червоно-коричневий, фільтрували, ретельно промивали холодною водою та висушували. Вихід – 13,2 г (78,3 %).

Аналогічно отримували і біс-(етилтритіокарбонато)цинк 3.56. Дані елементного аналізу та інші фізико-хімічні характеристики сполук 3.55 та 3.56 наведено в табл. 2.9.

Таблиця 2.9

Фізико-хімічні характеристики тритіокарбонатів металів загальної формули



Сполука	M^{2+}	Колір	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Знайдено, %		Брутто-формула	Вирахувано, %		Вихід, %
				S	M		S	M	
<u>3.54</u>	Na^+	жовтий	203-211	59,82	14,08	$\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_3\text{Na}$	60,03	14,34	83,8
<u>3.55</u>	Cu^+	червоно-коричнев.	82-98	47,68	31,29	$\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_3\text{Cu}$	47,90	31,64	78,3
<u>3.56</u>	Zn	жовтувато-білий	>280	56,24	18,97	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_6\text{Zn}$	56,60	19,23	47,6

2.4. Дослідження триботехнічних властивостей сполук, отриманих хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції

2.4.1. Триботехнічні випробування з використанням машини тертя СМЦ-2

Приготування мастильних композицій. До 15 мл ДМФА додавали 0,05 г біс-(диметилдитіокарбамато)купруму(II) та перемішували суміш до повної гомогенізації (комп. 2, табл. 4.1, розділ 4). Отриманий розчин додавали до 97 мл індустріальної

оливи I-40A та витримували при перемішуванні протягом 20 хв в температурному інтервалі 55 – 60 °С. Охолоджена мастильна композиція готова до проведення триботехнічних досліджень. Решту мастильних композицій, до складу яких входили диметилдитіокарбамати металів, готували аналогічно.

Методика дослідження. Мастильні композиції досліджувалися на машині тертя СМЦ-2 (рис. В.1, додаток В) з парами тертя «колодка-ролик», швидкість ковзання 3,0 м/с, шляхом тертя $3 \cdot 10^3$ м, питомим та загальним навантаженням, відповідно, 8 МПа та 98,1 Н. Матеріал ролика – сталь 45, колодки – бронза БрАЖ 9-4. Початкова шорсткість 0,30 – 0,62 мкм для сталевого зразка і 0,62 – 0,80 мкм для бронзового [212]. Тривалість випробування однієї композиції 40 хв. Зміну температури в зоні тертя визначали хромель-копелевою термопарою та реєстрували на відповідній кривій стрічкової діаграми електронного потенціометра КСП-4. Силу тертя визначали за допомогою тензобалки. Зношування зразка реєстрували ваговим методом на аналітичних вагах 2 кл. точності типу ВЛР-200, ГОСТ 24104-80. Величину зміни маси зразків визначали за формулою [213]:

$$\Delta m = m_n - m_k, \quad (2.10)$$

де m_n – початкова маса зразка, г;

m_k – маса зразка в кінці дослідження, г.

З кривої моменту тертя на діаграмній стрічці знімали значення l в мм, що відповідають відхиленню рухомої каретки потенціометра КСП-4 на початку та в кінці дослідження (режим сталого вибіркового перенесення в парі тертя). За допомогою графіка тарування визначали відповідні моменти тертя M_{mp} за величиною відхилення l (мм) каретки потенціометра. Коефіцієнт тертя визначали за формулою:

$$f = \frac{M_{mp}}{r \cdot N}, \quad (2.11)$$

де M_{mp} – момент тертя в парі, що досліджується, Н·м;

r – радіус рухомого ролика, м;

N – загальне навантаження в парі тертя, Н.

Принцип дослідження мастильних композицій 1 – 6 (табл. 4.1, розділ 4) на машині тертя СМЦ-2 полягає в тому, що на валу електродвигуна поз.1 (з одягненим захисним кожухом поз.2) закріплюється ролик поз.5, а в отвір поз.6 вставляється

досліджуваний зразок. Механізм *поз.3* створює навантаження на дослідний зразок через пружину, яка знаходиться в корпусі цього механізму та натискувального гвинта *поз.7*, яким регулюють навантаження. Гиря *поз.4* створює момент сили, який діє на зразок, а з допомогою шкали *поз.8* встановлюють силу тертя, що виникає між роликом та дослідним зразком.

Проведено тарування пружини в залежності від її стискання до навантаження, яке ця пружина створює. Дані тарування наведено в табл. 2.10.

Таблиця 2.10

Дані по таруванню пружини

Навантаження, Н	Стискання пружини, мм	Висота пружини, мм
0	0	60
98,07	2	58
196,14	6	54
294,2	13	47
392,27	19	41
784,53	21	39

2.4.2. Триботехнічні випробування з використанням машини тертя МФТ-1

Приготування мастильних композицій. До 12 мл ДМФА додавали 0,15 г біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) та перемішували до повної гомогенізації суміші (комп. 6, табл. 4.2, розділ 4). Отриманий розчин додавали до індустріальної оливи І-40А, доводячи об'єм композиції до 100 мл та витримували при перемішуванні протягом 20 хв в температурному інтервалі 55 – 60 °С. Охолоджена мастильна композиція готова до проведення триботехнічних досліджень. Решту мастильних композицій, до складу яких входили діетилдитіокарбамати, ксантогенати, діалкілдитіофосфати металів, а також деякі тіоамідні комплекси готували аналогічно.

Методика дослідження. Мастильні композиції досліджувалися на машині тертя МФТ-1 (рис. В.3, додаток В) з парами тертя «ролик-ролик» з швидкістю обертання 180 об/хв, тиском 0,102 МПа, питомим та загальним навантаженням в парі тертя, відповідно, 1,6 МПа та 470,9 Н. Матеріал рухомого ролика – бронза БрАЖ 9-4,

нерухомого – сталь 45. Початкова шорсткість 0,30 – 0,62 мкм для сталевих зразків і 0,62 – 0,80 мкм для бронзових. Тривалість випробування однієї композиції 40 хв.

Принцип дослідження мастильних композицій 1 – 9 (табл. 4.2, розділ 4) на машині тертя МФТ-1 полягає в тому, що на робочу поверхню дослідних зразків наносили тонкий шар оливи поз.5 в якому міститься додаток, отриманий реакгентною переробкою сірковуглецю БФС. Зразки встановлювали в рухомий поз.1 та нерухомий поз.2 патрон машини тертя та приводили до легкого контакту за допомогою рукоятки поз.3 рухомої каретки. Навантаження в парі тертя створювали шляхом регулювання тиску повітря в камері пневматичної гумової діафрагми поз.4. У спеціальний отвір у нерухомому зразку встановлювали спай хромель-копелевої термопари, вмикали привід генератора, а потім привід машини тертя поз.6 і починали відлік часу проведення експерименту. Зміну температури в зоні тертя реєстрували на відповідній кривій стрічкової діаграми поз.7 електронного потенціометра КСП-4. Зношування реєстрували ваговим методом на аналітичних вагах 2 кл. точності типу ВЛР-200, ГОСТ 24104-80. Величину зміни маси зразків визначали за формулою (2.10). Визначали відхилення в мм рухомої каретки потенціометра та, керуючись графіком тарування, визначали момент тертя M_{mp} . Питоме навантаження P_n в парі тертя визначали за формулою [213]:

$$P_n = \frac{N}{S_n}, \quad (2.12)$$

де N – загальне навантаження в парі тертя, Н;

S_n – номінальна площа контакту пари тертя, м², що визначали за формулою:

$$S_i = \frac{\pi}{4}(D^2 - d^2), \quad (2.13)$$

де D – зовнішній діаметр дослідного зразка ($D = 28$ мм);

d – внутрішній діаметр дослідного зразка ($d = 20$ мм).

Силу тертя визначали за формулою:

$$F_{mp} = \frac{M_{mp}}{r_{cp}}, \quad (2.14)$$

де M_{mp} – момент тертя в парі, що досліджується, Н·м;

r_{cp} – середній радіус зразка пари тертя, м, що визначали за формулою:

$$r_{cp} = \frac{D + d}{4} \quad (2.15)$$

Коефіцієнт тертя визначали за формулою:

$$f = \frac{F_{mp}}{N}, \quad (2.16)$$

де N – загальне навантаження в парі тертя, Н.

2.4.3. Триботехнічні випробування з використанням чотирикулькової машини тертя

Приготування мастильних композицій. До 6 мл хлороформу додавали 0,9 г біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) та перемішували до повної гомогенізації суміші (комп. 2, табл. 4.3, розділ 4). Отриманий розчин додавали до 94 мл індустріальної оливи І-40А та витримували при перемішуванні протягом 1,5 год в температурному інтервалі 55 – 60 °С. Охолоджена мастильна композиція готова до проведення триботехнічних досліджень. Решту мастильних композицій, до складу яких входили діетилдитіокарбамати металів, готували аналогічно.

Методика дослідження. Мастильні композиції досліджувалися на чотирикульковій машині тертя, змонтованій на базі свердлильного верстата [214]. Для приводу обертання шпинделя використовували двигун постійного струму типу П22У4, з номінальною частотою обертання 1500 об/хв, потужністю 1 кВт, із змішаним збудженням. Блок живлення, який складається з випрямляча постійного струму і автотрансформатора, дозволяє плавно регулювати частоту обертання двигуна від номінальної до нуля.

Основним вузлом чотирикулькової машини тертя є робочий вузол, конструкція якого представлена на рис. В.2 (додаток В). Верхня кулька *поз.1* базується безпосередньо у спеціально зцентрованій виточці кінця шпинделя (без проміжних ланок), що виключає биття кульки при обертанні і підвищує жорсткість приводного вузла. Нижні три кульки *поз.2* діаметром 12,7 мм встановлюються на загартовану і

шліфовану поверхню опори *поз.4*. Надійне закріплення і центрування нижніх кульок здійснюється гайкою *поз.3* з конічною робочою поверхнею. Конструкція вузла передбачає розташування верхніх точок нижніх куль в одній площині з верхньою площиною гайки *поз.3*, яка використовується як вимірювальна база. Така конструкція робить зону нижніх кульок максимально відкритою і зручною для дослідження геометрії зношуваних поверхонь без розбирання вузла. Усунення перекошень та самовстановлення при контакті верхньої і нижніх кульок забезпечується радіальним сферичним дворядним кульковим підшипником *поз.5* типу 1309 ГОСТ 5720-75. Для сприйняття осьових навантажень та можливості вимірювання коефіцієнта тертя використовується кульковий упорний однорядний підшипник *поз.6* типу 8118 ГОСТ 6874-75. Весь вузол базується і закріплюється на столі машини тертя за допомогою основи *поз.7*. Верхня кулька навантажується за допомогою важільної системи *поз.8* з передаточним відношенням $k = 3,25$.

Для вимірювання температури мастила в зоні нижніх кульок застосовується термометр ЕТП-М, який працює за методом одинарного неврівноваженого моста постійного струму. Чуттєвий вимірювальний елемент термометра *поз.9* при цьому розміщується через центральний отвір в опорі під нижніми кульками.

Для вимірювання розмірів плям зношування на нижніх кульках використовується мікроскоп МПБ-2 з ціною поділки 0,05 мм. Після відведення верхньої кульки мікроскоп встановлюється на вимірювальну площину гайки *поз.3* і настроюється на чітке зображення плями зношування (мастило попередньо видаляють з вимірювальних поверхонь). Оскільки зношувані поверхні знаходяться під кутом, зображення буде мати форму еліпса. Діаметр плями зношування можна оцінювати як напівсуму осей еліпса.

Моделювання процесу зношування матеріалів за результатами випробувань за чотирикульковою схемою. Моделювання процесу зношування матеріалів здійснено за результатами випробувань за чотирикульковою схемою (степенева апроксимація) [215]. На рис. 2.3 зображена геометрія контакту при випробуваннях за чотирикульковою схемою.

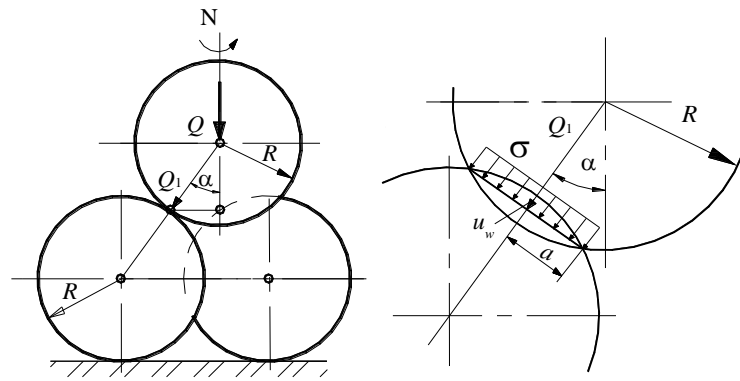


Рис. 2.3. Геометрія контакту при випробуваннях за чотирикульковою схемою: N – частота обертання, об/хв; Q та Q_1 – загальна сила та сила, що діє по нормалі до кожної нижньої кульки відповідно, Н; R – радіус кульок, мм; a – радіус кругової площини контакту сполучених кульок, мм; σ – тиск у контакті, Н/мм²; u_w – лінійне зношування нижніх кульок, м.

Вихідні дані для проведення триботехнічних досліджень на чотирикульковій машині тертя наведено в табл. 2.11.

Таблиця 2.11

Вихідні дані для проведення триботехнічних досліджень

Параметр	Значення
Радіус кульок R , мм	6,35
Навантаження на верхню кульку Q , Н	31,2
Навантаження на кожну окрему нижню кульку Q_1 , Н	12,7
Твердість за Брінеллем HB , МПа	190
Частота обертання N , об/хв	950
Тривалість випробувань t , хв	120

Для оцінки встановленого зношування за чотирикульковою схемою прийнято модель у вигляді залежності інтенсивності зношування від безрозмірного параметра навантаження [215]. В цій моделі введена характеристика в'язкості мастильного матеріалу і використані безрозмірні комплекси:

$$\frac{du_w}{dS} = K_w \left(\frac{\sigma}{HB} \right)^m, \quad (2.17)$$

де HB – твердість за Брінеллем, МПа;

S – шлях тертя для нижніх кульок, м;

K_w, m – параметри закономірності зношування.

Прийнявши допущення про рівномірний розподіл контактних тисків за ділянкою контакту, умову рівноваги в контакті сполучених кульок можна представити у вигляді:

$$\sigma = \frac{Q_1}{\pi a^2} \quad (2.18)$$

Сила Q_1 виражається через загальну силу, яка діє на верхню кульку:

$$Q_1 = 0,4082Q \quad (2.19)$$

Зв'язок зношування u_w і розміру площини контакту a при зношуванні нижніх кульок в центрі площини контакту визначається з геометрії перетину сферичних поверхонь залежно від радіусу площини контакту a та шляху тертя:

$$u_w(S) = \frac{a(S)^2}{2R} \quad (2.20)$$

Нехай експериментальна залежність радіусу кругової площини контакту від шляху тертя подана у вигляді статичної апроксимації:

$$a(S) = cS^\beta, \quad (2.21)$$

де c, β – параметри апроксимації, які визначаються за результатами випробувань на чотирикульковій машині тертя.

Інтегруючи вираз (2.17), отримують інтегральну форму моделі зношування нижніх кульок:

$$u_w(S) = K_w \int_0^S \left(\frac{\sigma}{HB} \right)^m (S) dS \quad (2.22)$$

Підставивши в ліву частину рівняння (2.22) вираз (2.20) для зношування, а в праву – вираз (2.18) для контактного тиску, отримують:

$$\frac{a^2(S)}{2R} = K_w \int_0^S \left[\left(\frac{Q_1}{\pi a^2(S)} \right) \frac{1}{HB} \right]^m dS \quad (2.23)$$

або з урахуванням виразу (2.21) після інтегрування по шляху тертя отримують:

$$\frac{c^2 S^{2\beta}}{2R} = K_w \left(\frac{Q_1}{c^2 \pi HB} \right)^m \frac{S^{1-2\beta m}}{1-2\beta m} \quad (2.24)$$

З умови здійсненності рівняння (2.24) при будь-яких S випливає:

$$2\beta = 1 - 2\beta m \quad (2.25)$$

звідки

$$m = \frac{1 - 2\beta}{2\beta} \quad (2.26)$$

Для знаходження коефіцієнта K_w використовують рівняння (2.24):

$$K_w = \frac{\beta c^{2m+2}}{R} \left(\frac{\pi H B}{Q_1} \right)^m \quad (2.27)$$

Далі визначили апроксимуючі залежності β та c , а також параметри m та K_w для матеріалу кульки. Для цього за допомогою програми MathCad проведено чисельне рішення нелінійних рівнянь (2.23) і (2.24). Потім визначали інтенсивність зношування I при однаковому значенні контактного тиску $\sigma = 50 \text{ Н/мм}^2$ за формулою (2.17). Отримані результати наведено в табл. 4.5 (розділ 4).

Таким чином, за отриманими з експериментальних даних параметрами c та β , а також вихідними геометричними, кінематичними та навантажувальними характеристиками визначають чисельні значення закономірності зношування (2.17), що дозволяє дати кількісну порівняльну оцінку ефективності застосування мастильних композицій за результатами випробувань зношення.

2.5. Квантово-хімічні розрахунки для сполук, отриманих хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції

Квантово-хімічні розрахунки зарядів на атомах виконували в програмному пакеті GAUSSIAN-09 [216, 217], до якого також входить програма GaussView версії 5.0 [218], що є стандартним засобом інтерпретації результатів квантово-хімічних розрахунків, виконаних в GAUSSIAN-09. Оптимізацію геометрії молекул та комплексів проводили з використанням напівемпіричних методів в наближенні PM6 [218, 219]. Такий вибір пояснюється тим, що в порівнянні з іншими методами (молекулярна механіка, метод Хартрі-Фока, теорія функціоналу густини тощо), використання напівемпіричних методів суттєво знижує витрати часу при виконанні обчислень, а наближення PM6 є найновішим та найточнішим серед всіх напівемпіричних наближень на сьогодні та підходить як для органічних молекул, так і для комплексних сполук. Дане наближення також ґрунтується на більш ніж 9 тис. експериментальних даних для органічних молекул та металокомплексів [218].

Структури деяких досліджених додатків, оптимізовані програмним пакетом GAUSSIAN-09, наведено в рис. Г.1 – Г.7 (додаток Г).

2.6. Висновки

Проаналізовано об'єкти та методи дослідження хімічного вилучення сірководню із БФС, а також отриманих при цьому сполук, що дозволило зробити наступні висновки:

1. Розроблено методи хімічного вилучення сірководню із БФС амінами, аліфатичними спиртами та етилмеркаптаном в лужному середовищі з утворенням лужних солей дитіокарбамінової, ксантогенової та етилтрітіокарбонної кислот, а також метал-хелатів деяких 3d-металів на їх основі.

2. Склад та будову синтезованих сполук визначено методами елементного аналізу (атомно-абсорбційна спектроскопія, комплексонометричне титрування) та ІЧ-спектроскопії.

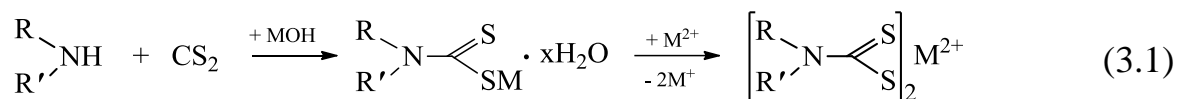
3. Розроблено методики практичного дослідження отриманих ксантогенатів та дитіокарбаматів як додатків до індустріальних олив.

4. Використано квантово-хімічні розрахунки для дослідження фундаментальної залежності «структура-властивості» синтезованих сполук в складі мастильних композицій.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ СІРКОВУГЛЕЦЮ ІЗ БЕНЗОЛЬНОЇ
ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

Раніше [44, 220] була проведена спроба очищення БФС коксохімічних виробництв від сірковуглецю шляхом його хімічного модифікування за схемою:



де $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{M}^+ = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$; $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{M}^+ = \text{R}_1\text{NH}_3$;
 $x = 1-3$; $\text{M}^{2+} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$.

Отримані при цьому результати підтверджують можливість реагентного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв, але в огляді літератури (розділ 1) нами акцентовано увагу на ряді важливих особливостей зазначених перетворень. До них відносяться:

– відсутність в хімічній та патентній літературі даних відносно хімічного вилучення сірковуглецю БФС з використанням нижчих спиртів та утворенням кінцевих ксантогенатів лужних та 3d-металів (схема 3.2);

– відсутність в хімічній та патентній літературі даних відносно хімічного вилучення сірковуглецю БФС з використанням меркаптанів та утворенням кінцевих тритіокарбонатів лужних та 3d-металів (схема 3.2);

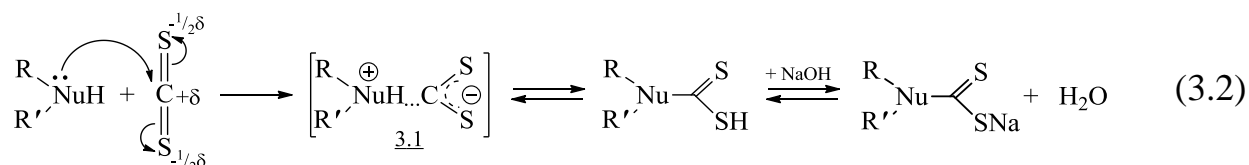
– відсутність системних досліджень та основних закономірностей перебігу реакції дитіокарбоксілювання сірковуглецем БФС первинних (вторинних) амінів, нижчих спиртів та меркаптанів в лужному середовищі (схема 3.2);

– відсутність в спеціальній літературі даних відносно системних досліджень використання виділених із БФС дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів металів в різноманітних технічних галузях (додатки до олів, ультраприскорювачі сірчаної вулканізації ненасичених каучуків, флотореагенти тощо);

– відсутність фізико-хімічного обґрунтування вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв та даних відносно зменшення екологічного навантаження

на довілля за рахунок можливого практичного впровадження отриманих результатів роботи.

З метою подальшого дослідження цієї системи [221] та усунення вищезгаданих недоліків нами проведені системні дослідження реакції дитіокарбоксілювання первинних (вторинних) амінів, нижчих спиртів та меркаптанів за загальною схемою:



де Nu – «N» – аміни: кінцеві дитіокарбамати, сполуки 3.2 – 3.8;

«O» – спирти: кінцеві ксантогенати, сполуки 3.50, 3.51;

«S» – меркаптани: кінцеві тритіокарбонати, сполука 3.54.

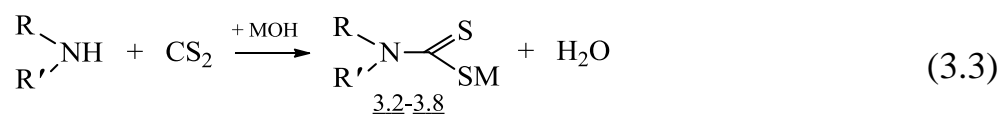
Згідно з [189] реакція дитіокарбоксілювання включає взаємодію електрофільного субстрату CS₂ з нуклеофільним реагентом RR'NuH. Механізм реакції до кінця не досліджений, але з літературних джерел відомо, що реакція (3.2) проходить поетапно з:

- утворенням проміжних інтермедіатів 3.1;
- перетворенням сполук 3.1 до відповідних кислот;
- їх нейтралізацією до відповідних солей лужних металів.

Практичний вихід та умови отримання лужних солей дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбоненової кислот показали, що нуклеофільність реагенту суттєво впливає на повноту хімічного вилучення сірковуглецю із БФС та стійкість отриманих лужних солей зазначених кислот.

3.1. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції первинними та вторинними амінами

Дитіокарбамати лужних металів 3.2 – 3.8 отримували за загальною схемою:

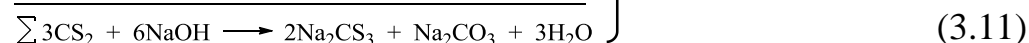
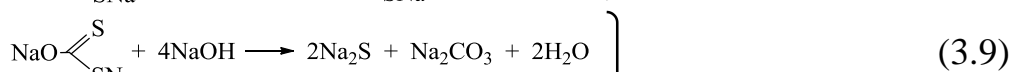
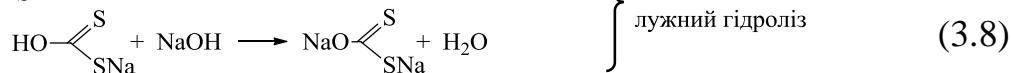
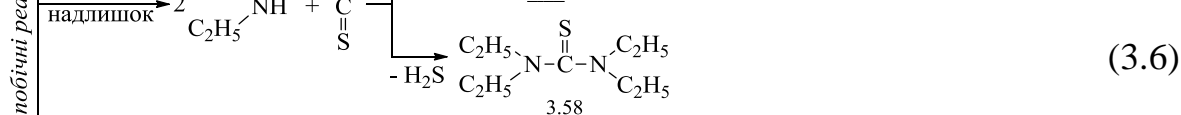
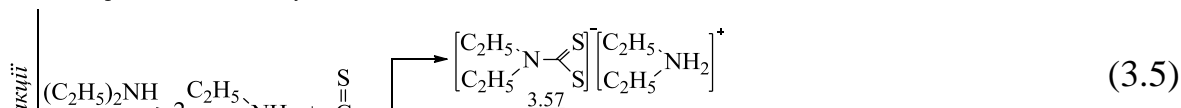
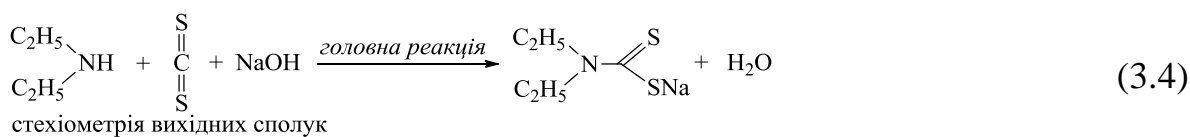


де

	<u>3.2</u>	<u>3.3</u>	<u>3.4</u>	<u>3.5</u>	<u>3.6</u>	<u>3.7</u>	<u>3.8</u>
R	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	O(CH ₂ CH ₂) ₂
R'	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	
M ⁺	K	Na	Na	Na	Na	Na	Na

Враховуючи високу реакційну здатність сірковуглецю, було досліджено ряд факторів, що впливали на максимальний вихід кінцевих сполук 3.2 – 3.8. Системні дослідження були проведені з використанням діетиламіну (кінцева сполука 3.4) з врахуванням фізико-хімічних властивостей, вартості та доступності даної сполуки на ринку.

Співвідношення та порядок взаємодії реагуючих речовин досліджували, виходячи із припущень, що CS₂ БФС у випадку надлишку аміну може утворювати не лише солі лужних металів 3.2 – 3.8, а й побічні солі амонієвого типу 3.57 та відповідні тіосечовини 3.58 [181, 222], як показано на схемах (3.5) та (3.6). Утворення сполук 3.57 та 3.58 проходить при мольному співвідношенні діетиламін : сірковуглець = 2 : 1 [223], тому надлишок діетиламіну виключався. Надлишок лугу в реакційній масі сприяє проходженню побічних реакцій (3.7) – (3.11) з утворенням кінцевого тритіокарбонату натрію (реакція (3.11)) [29].



Досліджені умови отримання Na-солі діетилдитіокарбаїнової кислоти наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Умови отримання Na-солі діетилдитіокарбамінової кислоти

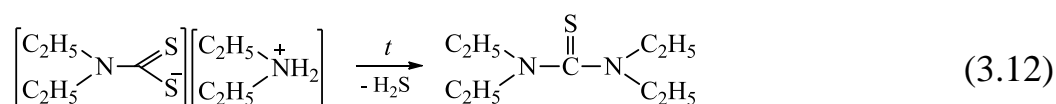
Досл.	Вихідні сполуки		Температура, °С	Тривалість, хв	T _{пл.} , °С*	Вихід, %
	співвідношення CS ₂ : (C ₂ H ₅) ₂ NH : NaOH, моль	послідовність завантаження				
1	2,0 : 1,0	(C ₂ H ₅) ₂ NH + CS ₂	0 – 5	60	68 – 76	92,8**
			20 – 25	15		
2	1,0 : 1,0 : 1,0	(C ₂ H ₅) ₂ NH + NaOH + CS ₂	0 – 5	60	91 – 95	84,6
			20 – 25	15		
3	1,0 : 1,5 : 1,0	CS ₂ + (C ₂ H ₅) ₂ NH + NaOH	0 – 5	60	88 – 94	82,2
			20 – 25	15		
4	1,0 : 1,5 : 1,1	(C ₂ H ₅) ₂ NH + NaOH + CS ₂	0 – 5	60	92 – 95	83,5
			20 – 25	15		
5	1,0 : 1,1 : 1,0	CS ₂ + NaOH + (C ₂ H ₅) ₂ NH	0 – 5	60	90 – 95	68,4
			20 – 25	15		
6	1,0 : 1,0 : 1,5	(C ₂ H ₅) ₂ NH + NaOH + CS ₂	0 – 5	60	92 – 95	73,3
			20 – 25	15		
7	1,0 : 1,1 : 1,0	CS ₂ + (C ₂ H ₅) ₂ NH + NaOH	0 – 5	60	94 – 95	80,3
			20 – 25	15		
8	1,0 : 1,1 : 1,0	CS ₂ + [(C ₂ H ₅) ₂ NH + NaOH]**	0 – 5	60	92 – 95	96,7
			20 – 25	15		

Примітки: * – температура плавлення Na-солі з літератури становить 95 °С [224];

** – вихід 1,1,3,3-тетраетилтіосечовини 3.58 (побічний продукт);

*** – (C₂H₅)₂NH та NaOH додавали одночасно, при цьому луг додавали швидше, зважаючи на меншу його концентрацію в порівнянні з аміном.

Отримані дані (табл. 3.1) показують, що не лише співвідношення реагентів, а і порядок їх введення, час та температура реакції суттєво впливають на вихід кінцевих дитіокарбаматів лужних металів. Так, за відсутності лугу (п. 1) взаємодія сірковуглецю БФС з діетиламіном (співвідношення (C₂H₅)₂NH : CS₂ = 2 : 1) протікає з утворенням кінцевих діетилдитіокарбамату діетиламонію 3.57 або 1,1,3,3-тетраетилтіосечовини 3.58. Отриманий блідо-жовтий осад має температуру плавлення, що на 4 – 12 °С нижча, ніж у діетилдитіокарбамату діетиламонію [41]. Очевидно, при цьому діетиламонієва сіль перегрупується у 1,1,3,3-тетраетилтіосечовину за схемою [222]:



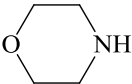
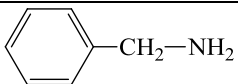
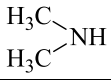
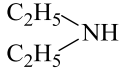
Таке перетворення спостерігали при збільшенні температури та тривалості реакції реагентного вилучення CS₂. Проходження реакції (3.6) фіксували за виділенням сірководню якісною реакцією на фільтрувальному папері: $Pb^{2+} + H_2S \rightarrow PbS\downarrow + 2H^+$.

В лужному середовищі збільшення в 1,5 рази кількості діетиламіну (п. 3) та лугу (п. 6) по відношенню до сірковуглецю призводить до зменшення виходу цільового продукту, відповідно, на 14,5 та 26,4 %, що пов'язано з перебігом побічних реакцій, що наведені вище. Крім співвідношення, також важливою є послідовність хімічної взаємодії. Так, найкращий результат (96,7 %, п. 8) був отриманий при одночасному введенні стехіометричної суміші (C₂H₅)₂NH та NaOH до сірковуглецю, що можна пояснити високою реакційною здатністю дитіоангідриду та наявністю таких компонентів, як (C₂H₅)₂NH та NaOH в надлишку або недостатці в конкретний момент часу перебігу реакції. Найгірший результат (68,4 %, п. 5) був отриманий при послідовному додаванні до сірковуглецю спочатку лугу, потім аміну, що пов'язане з проходженням побічних реакцій.

Дослідження впливу температури реакції на вилучення CS₂ із складу БФС проводили з використанням вихідних амінів різного складу та будови. Отримані при цьому результати наведено в табл. 3.2 та на рис. 3.1.

Таблиця 3.2

Залежність виходу дитіокарбаматів лужних металів від температури

Сполука	Вихідний амін	pK _a	Температура, °C				
			0	20	40	60	80
			Вихід RR'NC(=S)SM, %*				
<u>3.8</u>		8,70	73,3	70,1	66,5	51,7	28,4
<u>3.2</u>		9,34	76,6	75,2	71,7	54,5	32,0
<u>3.3</u>		10,77	89,2	86,6	78,5	63,8	36,9
<u>3.4</u>		10,93	93,6	90,2	82,6	71,8	42,3

Примітки: * – співвідношення CS₂ : RR'NH : MOH = 1,0 : 1,1 : 1,0; послідовність завантаження CS₂ → RR'NH + MOH; тривалість реакції – 75 хв.

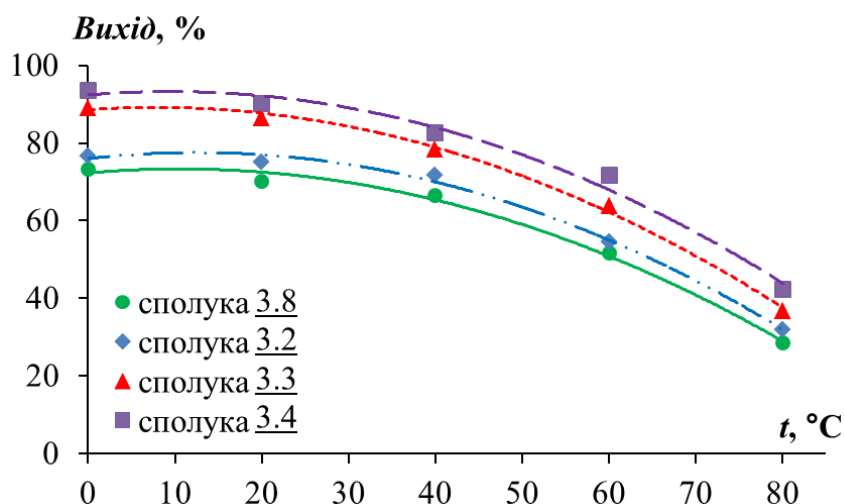
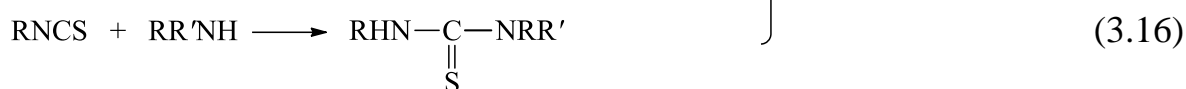


Рис. 3.1. Залежність виходу дитіокарбаматів лужних металів від температури

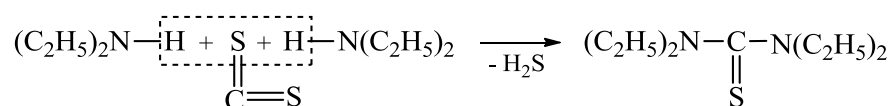
Наведена на рис. 3.1 графічна залежність виходу дитіокарбаматів лужних металів від температури показує, що в інтервалі температур 0 – 10 °C вихід кінцевих продуктів реакції практично не змінюється. Проведення реакції в температурному інтервалі 10 – 30 °C призводить до зменшення виходу цільових продуктів на 2,5 – 3,5 %, але не перевищує 5,0 % незалежно від природи аміну.

Ми вважаємо, що даний температурний інтервал є важливим з технологічної точки зору, адже при цьому відбувається остаточне закінчення реакції вилучення CS_2 із складу БФС протягом останніх 15 хв. Це пов'язано з процесом агрегації («визрівання») лужних солей дитіокарбамінової кислоти із двофазного розчину реакційної маси, а також виділення з її середовища побічних продуктів реакції, наприклад, сірководню (схема (3.6)). Наступне підвищення температури реакції з 40 до 80 °C (табл. 3.2, рис. 3.1) супроводжується значним (в 2 і більше разів) зменшенням виходу цільових продуктів реакції, тому при практичному впровадженні технології реагентного вилучення CS_2 із складу БФС даний температурний інтервал є неприйнятним.

Необхідно відмітити, що при подальшому підвищенні температури реакції з 30 до 80 °C (кінцеве значення є середньою температурою кипіння БФС) збільшується не лише швидкість головної реакції (вихід цільових продуктів, схема (3.13)), а й глибина проходження побічних реакцій (схеми (3.14) – (3.16)) [37, 222]:



При цьому збільшення температури призводить до поглибленого хімічного перетворення в ряду: дитіокарбамати \rightarrow тіурамдисульфідів \rightarrow ізотіоціанати \rightarrow тіосечовини. Необхідно відмітити, що утворення тетраетилтіосечовини проходить також при взаємодії сірковуглецю та діетиламіну за температури $0 - 5^\circ\text{C}$, але без використання лужного каталізатора (табл. 3.1, п. 1). Можливо, домішки, що є у складі БФС, можуть виконувати каталітичні функції та сприяють проходженню побічної реакції за схемою:



Таким чином, нами встановлено, що тенденція зменшення виходу лужних солей дитіокарбамінової кислоти при збільшенні температури реакції залишається для всіх амінів однаковою, що можна пояснити, як ми констатували раніше, проходженням цілого ряду побічних реакцій, а також термічною і термодинамічною нестабільністю отриманих сполук.

Дослідження впливу тривалості проведення реакції на вихід Na-солі діетилдитіокарбамінової кислоти проводили, виходячи, в першу чергу, з технологічних та екологічних факторів впливу на навколишнє середовище.

Згідно з отриманими даними (табл. 3.1), основний час реакції не перевищує 60 хв, а агрегації – 15 хв. Отримані параметри впливу часу на хід реакції є оптимальними і були підтверджені не лише для Na-солі діетилдитіокарбамінової кислоти, а й для реакцій з використанням інших вихідних органічних амінів (табл. 3.3). Збільшення основного часу реакції понад 60 хв, як і тривалості агрегації понад 15 хв, призводить до зменшення виходу, що пов'язано з проходженням побічних реакцій.

Дослідження впливу основності органічних амінів (pK_a) та лужних каталізаторів на вихід кінцевих Na-солей дитіокарбамінової кислоти проводили з

використанням довідникових значень pK_a [225, 226] з метою можливого їх порівняння та кореляції з виходами отриманих сполук. У вищезгаданій літературі по фізико-хімічним властивостям органічних амінів значення pK_a представлені більш повно, ніж значення pK_b , в зв'язку з чим нами були використані значення pK_a . Отримані при цьому результати наведені в табл. 3.3. та на рис. 3.2.

Таблиця 3.3

Вихід дитіокарбаматів лужних металів загальної формули $RR'NC(=S)SM$ в залежності від основності амінів

Сполука	R	R'	M ⁺	Співвідношення CS ₂ : RR'NH : MOH, моль	t, °C	τ, хв	pK _a аміну	Вихід, %
<u>3.2</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	H	K	1,0 : 1,1 : 1,0	0 – 5 20 – 25	60 15	9,34	76,6
<u>3.3</u>	CH ₃	CH ₃	Na	1,0 : 1,1 : 1,0	0 – 5 20 – 25	60 15	10,77	89,2
<u>3.4</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Na	1,0 : 1,1 : 1,0	0 – 5 20 – 25	60 15	10,93	93,6
<u>3.5</u>	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	Na	1,0 : 1,1 : 1,0	0 – 5 20 – 25	60 15	10,71	91,2
<u>3.6</u>	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Na	1,0 : 1,1 : 1,0	0 – 5 20 – 25	60 15	11,25	95,3
<u>3.7</u>	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	Na	1,0 : 1,1 : 1,0	0 – 5 20 – 25	60 15	10,98	92,5
<u>3.8</u>	O(CH ₂ CH ₂) ₂		Na	1,0 : 1,1 : 1,0	0 – 5 20 – 25	60 15	8,70	73,3

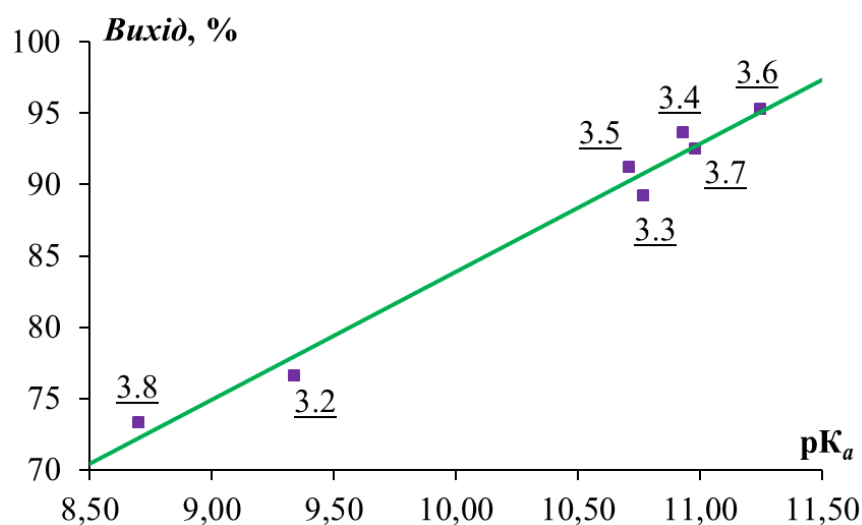
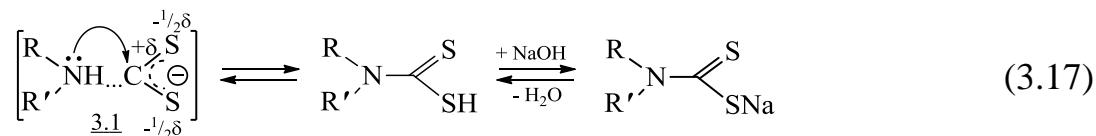


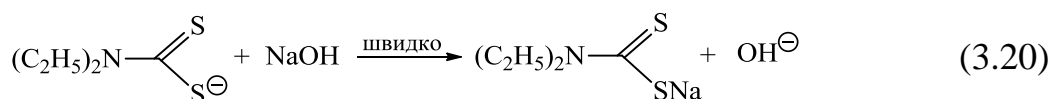
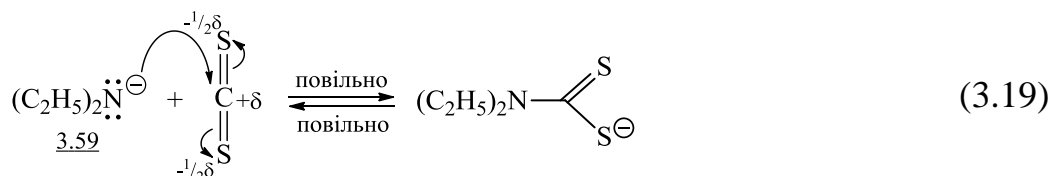
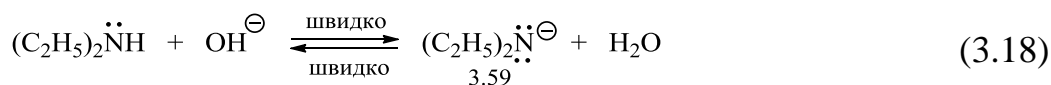
Рис. 3.2. Залежність виходу дитіокарбаматів лужних металів від основності амінів

При цьому встановлено прямолінійну залежність між виходом лужних солей дитіокарбамінових кислот та значеннями pK_a досліджених амінів.

Раніше була наведена схема взаємодії сірковуглецю з вторинними амінами через утворення проміжного інтермедіату 3.1 [189, 227]:

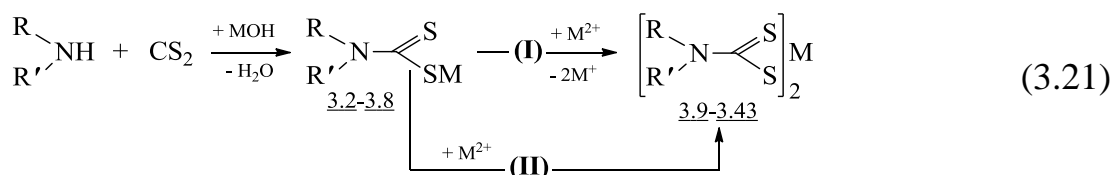


При цьому природа нуклеофільного реагенту (аміну) буде суттєво впливати на вихід кінцевих Na-солей дитіокарбамінової кислоти. На наш погляд, згідно до схеми (3.17), роль лужного каталізатора зводиться лише до нейтралізації дитіокарбамінової кислоти та зміщення існуючої рівноваги до кінцевих сполук. Проведені дослідження взаємодії субстрату CS_2 з нуклеофільними реагентами $\text{RR}'\text{NuH}$ в присутності лужних каталізаторів показали, що за їх відсутності солі дитіокарбамінової кислоти не утворюються (п. 1, табл. 3.1). Це дозволило нам по іншому оцінити роль основного каталізатора. Очевидно, що вона полягає в підвищенні нуклеофільності амінів за схемами:



Утворений за схемою (3.18) негативно заряджений нуклеофіл 3.59 є більш реакційноздатним до електрофільного атома Карбону сірковуглецю, ніж нейтральний амін $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. Залежність збільшення виходу кінцевих Na-солей дитіокарбамінової кислоти від збільшення значення pK_a (основності або нуклеофільності аміну) пояснюється класичною зміною електронної густини на атомі Нітрогену $\begin{array}{c} \ddot{\text{N}} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ під впливом індукційних ($\pm I$) та мезомерних ($\pm M$) ефектів.

Отримані на стадії (I) лужні солі дитіокарбамінової кислоти (схема(3.21)) в подальшому модифікували реакцією комплексоутворення (II) з отриманням метал-хелатів 3.9 – 3.43:

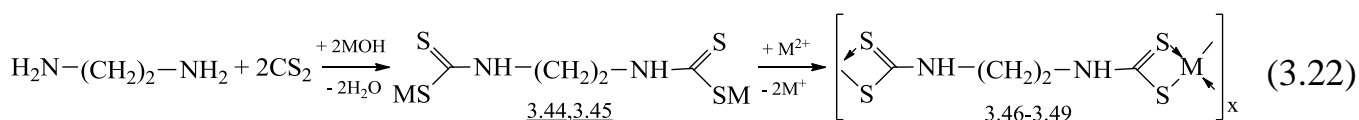


де

R	<u>3.9</u>	<u>3.10</u>	<u>3.11</u>	<u>3.12</u>	<u>3.13</u>	<u>3.14</u>	<u>3.15</u>	<u>3.16</u>	<u>3.17</u>
R'	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
M ²⁺	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
M ²⁺	Cu	Ni	Mg	Ca	Sr	Ba	Sn	Pb	Cu
R	<u>3.18</u>	<u>3.19</u>	<u>3.20</u>	<u>3.21</u>	<u>3.22</u>	<u>3.23</u>	<u>3.24</u>	<u>3.25</u>	<u>3.26</u>
R'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
M ²⁺	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
M ²⁺	Zn	Cr ³⁺	Mn	Fe	Fe ³⁺	Co	Ni	Cd	Hg
R	<u>3.27</u>	<u>3.28</u>	<u>3.29</u>	<u>3.30</u>	<u>3.31</u>	<u>3.32</u>	<u>3.33</u>	<u>3.34</u>	<u>3.35</u>
R'	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
M ²⁺	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
M ²⁺	Pb	Cu	Zn	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Co	Ni	Ag ⁺	Cd
R	<u>3.36</u>	<u>3.37</u>	<u>3.38</u>	<u>3.39</u>	<u>3.40</u>	<u>3.41</u>	<u>3.42</u>	<u>3.43</u>	
R'	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	O(CH ₂ CH ₂) ₂	O(CH ₂ CH ₂) ₂	O(CH ₂ CH ₂) ₂	O(CH ₂ CH ₂) ₂	
M ²⁺	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	Cu	Zn	Co	Ni	
M ²⁺	Cu	Zn	Co	Ni	Cu	Zn	Co	Ni	

В загальному процесі хімічного вилучення визначальним є саме утворення солей лужних металів 3.2 – 3.8, які потім за реакцією подвійного обміну утворюють кінцеві метал-хелати 3.9 – 3.43, які в свою чергу мають, як правило, малі константи нестійкості та утворюються майже з кількісним виходом (розділ 2, табл. 2.6). Досліджена схема (3.21) є технологічно універсальною, тобто дозволяє отримувати дитіокарбамати лужних металів [228, 229] або 3d-металів як з попереднім виділенням лужних солей (схема I) [230], так і без їхнього виділення (схема II) [231].

З метою можливого більш широкого практичного впровадження продуктів хімічного вилучення CS₂ із БФС в різні галузі промисловості нами додатково був досліджений етилендіамін за схемою:



де

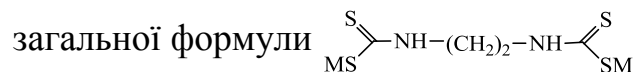
M ⁺	<u>3.44</u>	<u>3.45</u>	<u>3.46</u>	<u>3.47</u>	<u>3.48</u>	<u>3.49</u>
M ⁺	K	Na	-	-	-	-
M ²⁺	-	-	Cu	Zn	Co	Ni

При цьому передбачалось, що отримані метал-хелати 3.46 – 3.49 аналогічно полімерним тіоамідним метал-хелатам Cu, Zn, Co і Ni [232] будуть проявляти високі

термічні та електромагнітні властивості. Фізико-хімічні характеристики отриманих сполук наведено в розділі 2 (табл. 2.7), а умови синтезу солей лужних металів в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Умови синтезу та вихід солей лужних металів етиленбіс-(дитіокарбамінової) кислоти



Сполука	M ⁺	Співвідношення CS ₂ : NH ₂ -(CH ₂) ₂ -NH ₂ : MOH, моль	Температура, °C	τ, ГОД	Етилендіамін		Вихід, %
					pK _a ¹	pK _a ²	
3.44	K	2 : 1 : 2,2	0-5	2	10,09	7,00	64,8
			30-35	0,5			
3.45	Na	2 : 1 : 2,2	0-5	2	10,09	7,00	58,7
			30-35	0,5			

Умови синтезу, наведені в табл. 3.4, дещо відрізняються від оптимальних для сполук 3.2 – 3.8 (табл. 3.3). Враховуючи порівняно невисоку основність етилендіаміну (pK_a² = 7), нами збільшено тривалість основної реакції та тривалість агрегації в 2 рази, а також температуру на стадії агрегації до 30 – 35 °C. При цьому подальше збільшення тривалості та температури призводить до зменшення виходу сполук 3.44, 3.45. Крім цього, як і у випадку сполук 3.2 – 3.8, зростання температури понад 30 – 40 °C зменшує вихід лужних солей етиленбіс-(дитіокарбамінової) кислоти.

Аналогічно отримані метал-хелати 3.46 – 3.49 (схема (3.22)).

Склад синтезованих дитіокарбаматів лужних та 3d-металів встановлювали елементним аналізом (розділ 2, табл. 2.5 – 2.7), а їх будову ІЧ-спектроскопією дифузного відбиття (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Характеристичні частоти коливань дитіокарбаматів металів

Сполука	Коливання CH ₃ -групи		Коливання C–N-групи		Коливання –C(=S)S-групи	
	C–H*, ν, см ⁻¹	CH ₃ , δ, см ⁻¹	C–N, ν ₁ , см ⁻¹	C–N, ν ₂ , см ⁻¹	>C–S, ν, см ⁻¹	C=S, ν, см ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7
KL ^{1**}	3087	–	1454	1120	1078	1030
	3061					
	3031					
NaL ³	2982	1382	1438 _{ср}	1129 _{сл}	1210 _{ср}	1068

Продовження табл. 3.5

1	2	3	4	5	6	7
NaL ⁷	2966 _{сл} 2902 _{сл} 2855 _{сп}	1347 _{сл}	1466 _с 1424 _с	1118	1225	1027 _{сп}
NiL ¹ ₂	3055 3024 3001	–	1545 _{д.с}	1159 _{сл}	1218 _с	1061 _с
CuL ³ ₂	2932	1377 1356	1521	1150	1277	1077
ZnL ³ ₂	2933	1378 1356	1511	1147	1274	1096 1073
CoL ³ ₂	2930	1376 1356	1498	1150 1137 _{пл}	1269	1074
NiL ³ ₂	2931	1377 1354	1535	1156	1281	1094 1077
FeL ³ ₃	2930	1376 1355	1498	1137	1274	1076
CdL ³ ₂	2936	1377 1352	1506	1146	1273	1095 1076
PbL ³ ₂	2930	1378 1354	1489	1141	1269	1093 _{пл} 1077
CuL ⁷ ₂	2970 2922	1356	1495	1118	1268	1066 _{сл} 1027 1014
ZnL ⁷ ₂	2966 2916	1383	1500 _с	1118 _{сп}	1267 _с 1248 _с	1063 _{сл} 1028 _с
CoL ⁷ ₂	2965 2901	1359	1505	1115 _{д.с}	1270 _{сп} 1241 _с	1066 _{сп} 1026 _{д.с}
NiL ⁷ ₂	2970 2918	1357	1508	1114	1269	1066 _{сл} 1028 _{д.с} 1013 _{пл}

Примітки: * – у сполуках з лігандом L¹ коливання $\nu(\text{C-H})$ бензольного ядра, з лігандом L⁷ коливання $\nu(\text{C-H})$ морфолінового фрагменту;

** – умовні позначення лігандів L¹, L³, L⁷ (перелік скорочень);

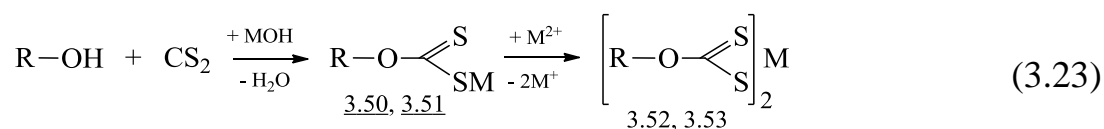
Наведені в табл. 3.5 дані показують, що для дітіокарбаматів лужних металів є характерними валентні $\nu(\text{C-H})$ та деформаційні $\delta(\text{CH}_3)$ коливання алкільного фрагменту, відповідно, в області 2902–2982 та 1347–1300 cm^{-1} . При цьому у випадку KL¹ чітко зафіксовані валентні коливання $\nu(\text{C-H})$ бензольного ядра у вигляді триpletу 3087, 3061 та 3031 cm^{-1} , причому частота 3061 cm^{-1} є більш інтенсивною, як це зазначено в роботі [209]. Валентні коливання $\nu(\text{C=C})$ ароматичного ядра

призводять до появи в спектрах смуги поглинань 1627 см^{-1} (плече 1630 см^{-1}) та слабкої смуги 1566 см^{-1} . Крім цього, спектри містять коливання C–N групи: $\nu_1(\text{C–N})$ та $\nu_2(\text{C–N})$, відповідно, в області $1466 - 1424\text{ см}^{-1}$ та $1129 - 1118\text{ см}^{-1}$, а також валентні коливання –C(=S)S групи: $\nu(\text{>C–S})$ та $\nu(\text{C=S})$, відповідно, в області $1225 - 1078$ та $1068 - 1030\text{ см}^{-1}$.

У випадку комплексоутворення валентні коливання алкільного фрагменту, що не є досить чутливими в порівнянні з валентними коливаннями C–N групи, зазнають зміщення $4 - 12\text{ см}^{-1}$ в високочастотну область. Зміщення валентних коливань C–N групи у високочастотну область у випадку комплексоутворення становить $28 - 107\text{ см}^{-1}$. Така ж тенденція спостерігається і у випадку валентних коливань –C(=S)S групи: $\nu(\text{>C–S})$ та $\nu(\text{C=S})$ зі зміщенням у високочастотну область, відповідно, на $8 - 71$ та $33 - 63\text{ см}^{-1}$.

3.2. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції нижчими спиртами

З метою розширення можливостей хімічного вилучення сірковуглецю із БФС нами досліджено взаємодію останнього з нижчими аліфатичними спиртами за схемою [233 – 235]:



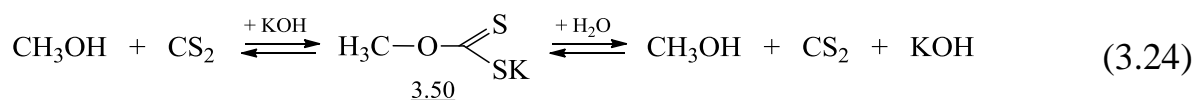
де

	<u>3.50</u>	<u>3.51</u>	<u>3.52</u>	<u>3.53</u>
R	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
M ⁺	K	K	–	–
M ²⁺	–	–	Cu	Zn

Раніше, при хімічному вилученні сірковуглецю із БФС, не проводились системні дослідження впливу технологічних умов (співвідношення та порядку взаємодії реагентів, температури та тривалості реакції, основності аліфатичних спиртів) на вихід кінцевих ксантогенатів 3.50 – 3.53. Враховуючи це, нами досліджено вплив вищезгаданих факторів хімічної взаємодії (схема (3.23)) на вихід кінцевих сполук 3.50 – 3.53, а також досліджено їх фізико-хімічні властивості. При цьому в якості спиртової

компоненти був використаний метанол, як найбільш активний ($pK_a = 15,5$ [225]) серед спиртів аліфатичного ряду, а також як багатотонажний продукт хімічної промисловості України.

Системні дослідження хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з отриманням ксантогенатів лужних металів проводили згідно з реакцією:



з врахуванням деяких її особливостей:

- наведені реакції є рівноважними, тому сполука 3.50 може підлягати лужному гідролізу водою, що утворюється в результаті реакції;
- при оптимізації технологічних параметрів реакції хімічного вилучення CS_2 із БФС температуру та тривалість реакції необхідно мінімізувати;
- необхідність встановлення оптимального мольного співвідношення вихідних сполук для забезпечення позитивного ефекту принципу Ле Шательє.

З врахуванням вищезазначених положень нами проведені дослідження з хімічного вилучення CS_2 із БФС лужно-метанольним розчином та встановлена залежність виходу К-солі метилксантогенової кислоти від *тривалості* реакції (табл. 3.6, рис. 3.3).

Таблиця 3.6

Залежність виходу К-солі метилксантогенової кислоти від тривалості реакції

Досл.	Вихідні сполуки		Температура, °C	Тривалість, хв	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}^*$	Вихід, %
	співвідношення $\text{CS}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{KOH}$, моль	послідовність завантаження				
1	2	3	4	5	6	7
1	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	15 – 20**	10	232 – 237***	79,4
2	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	15 – 20	20	235 – 237	78,2
3	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	15 – 20	30	234 – 237	75,3
4	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	15 – 20	40	233 – 237	73,1

Продовження табл. 3.6

1	2	3	4	5	6	7
5	1,0 : 2,0 : 1,0	CH ₃ OH + КОН + CS ₂	15 – 20	50	233 – 237	72,2
6	1,0 : 2,0 : 1,0	CH ₃ OH + КОН + CS ₂	15 – 20	60	234 – 237	71,7

Примітки: * – температура плавлення К-солі з даних літератури становить 237 °С [102];

** – вказано температуру та тривалість реакції $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CS}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OC(=S)SK}$ як другої стадії, при цьому першою стадією є отримання метилату калію $\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OK} + \text{H}_2\text{O}$, тривалість утворення якого складала 60 хв;

*** – температура плавлення К-солі метилксантогенової кислоти без перекристалізації.

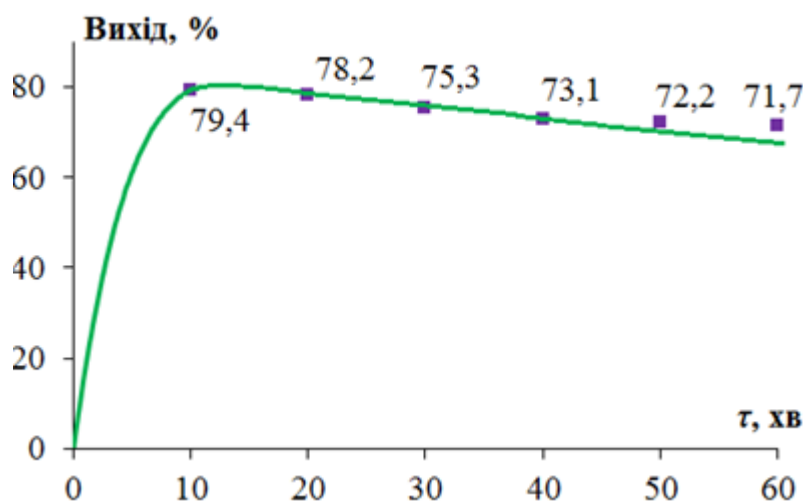


Рис. 3.3. Залежність виходу К-солі метилксантогенової кислоти від тривалості реакції (умови: $t = 15 - 20$ °С; співвідношення $\text{CS}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{KOH} = 1 : 2 : 1$)

Отримані дані показують, що кінцева К-сіль утворюється з максимальним виходом 79,4 % вже за перші 10 хв реакції. Поступове збільшення тривалості реакції до 60 хв (оптимальна тривалість для утворення дитіокарбаматів) призводить до зменшення виходу на 7,7 %, що можна пояснити проходженням побічних реакцій гідролізу (розділ 1, схеми (1.33) – (1.38) та окисненням киснем повітря (розділ 1, схема (1.40)). При цьому необхідно відмітити одну особливість хімічного вилучення сірковуглецю БФС, що наведена на схемі (3.24). Згідно з літературними даними [84, 88] та даними наших досліджень [233] розчин CS_2 в бензолі (БФС) додається до лужно-метанольного розчину ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OK} + \text{H}_2\text{O}$) лише через 60 хв після утворення метилату калію, тривалість утворення якого нами не враховувалась при оптимізації технологічних параметрів даного процесу.

Дослідження залежності виходу К-солі метилксантогенової кислоти від температури проводили з використанням тієї ж системи: $\text{CH}_3\text{OH} - \text{KOH} - \text{CS}_2$ (БФС). Отримані при цьому дані (табл. 3.7, рис. 3.4) вказують на те, що з максимальним виходом кінцева К-сіль утворюється при охолодженні реакційної маси до $0 - 5^\circ\text{C}$. Незначне підвищення температури до $10 - 15^\circ\text{C}$ суттєво не впливає на зменшення виходу К-солі ($1,1 - 2,5\%$), в той час як наступне підвищення, наприклад, до 45°C істотно зменшує вихід кінцевого продукту на $19,5\%$.

Таблиця 3.7

Залежність виходу К-солі метилксантогенової кислоти від температури реакції

№ досл.	Вихідні сполуки		Температура, $^\circ\text{C}$	Тривалість, хв	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Вихід, %
	співвідношення $\text{CS}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{KOH}$, моль	послідовність завантаження				
1	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	0 – 5	10	233 – 237	81,9
2	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	10	10	233 – 237	80,8
3	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	15	10	233 – 237	79,4
4	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	20	10	234 – 237	76,5
5	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	25	10	232 – 237	73,5
6	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	30	10	230 – 237	72,3
7	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	35	10	232 – 237	70,2
8	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	40	10	231 – 237	64,7
9	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	45	10	231 – 237	62,4

При цьому необхідно відмітити, що температурна залежність була досліджена протягом перших 10 хв та при мольному співвідношенні $\text{CS}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{KOH} = 1,0 : 2,0 : 1,0$. Така стехіометрична залежність враховувала рівноважність хімічних процесів вилучення сірковуглецю із БФС та їх зміщення в бік К-солі метилксантогенової кислоти.

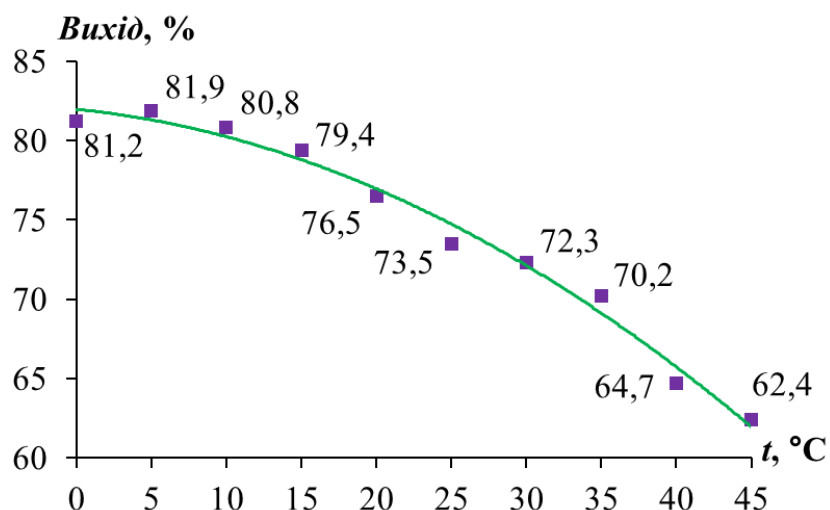


Рис. 3.4. Залежність виходу К-солі метилксантогенової кислоти від температури реакції (умови: $\tau = 10$ хв; співвідношення $\text{CS}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{KOH} = 1 : 2 : 1$)

В табл. 3.8 та на рис. 3.5 наведено дані дослідження залежності виходу К-солі метилксантогенової кислоти від співвідношення реагентів. *A priori* передбачалось, що суттєве збільшення стехіометричної кількості вихідного метанолу сприятиме збільшенню виходу К-солі. Але отримані результати (табл. 3.8, рис. 3.5) показують, що в оптимальному температурному та часовому діапазоні I при збільшенні кількості метанолу в 5 разів вихід К-солі збільшився лише на 6,2 %, тоді як збільшення кількості метанолу в 2 рази призводить до збільшення виходу на 4,4 %. Дещо інакшою є залежність виходу К-солі метилксантогенової кислоти від кількості метанолу, що досліджена в температурному та часовому діапазоні II. Так, при збільшенні кількості метанолу в реакційній масі в 5 разів вихід К-солі збільшується на 13,1 %, але не перевищує 75,2 % загального виходу.

Таблиця 3.8

Залежність виходу К-солі метилксантогенової кислоти від співвідношення реагентів

Досл.	Вихідні сполуки		Температура, °C	Тривалість, хв	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Вихід, %
	співвідношення $\text{CS}_2 : \text{CH}_3\text{OH} : \text{KOH}$, моль	послідовність завантаження				
1	2	3	4	5	6	7
1	1,0 : 1,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	0 – 5	10	235 – 237	77,5
2	1,0 : 2,0 : 1,0	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{KOH} + \text{CS}_2$	0 – 5	10	233 – 237	81,9

Продовження табл. 3.8

1	2	3	4	5	6	7
3	1,0 : 3,0 : 1,0	CH ₃ OH + KOH + CS ₂	0 – 5	10	234 – 237	82,4
4	1,0 : 4,0 : 1,0	CH ₃ OH + KOH + CS ₂	0 – 5	10	234 – 237	83,1
5	1,0 : 5,0 : 1,0	CH ₃ OH + KOH + CS ₂	0 – 5	10	233 – 237	83,7
6	1,0 : 1,0 : 1,0	CH ₃ OH + KOH + CS ₂	15 – 20	60	230 – 237	62,1
7	1,0 : 2,0 : 1,0	CH ₃ OH + KOH + CS ₂	15 – 20	60	234 – 237	71,7
8	1,0 : 3,0 : 1,0	CH ₃ OH + KOH + CS ₂	15 – 20	60	232 – 237	74,1
9	1,0 : 4,0 : 1,0	CH ₃ OH + KOH + CS ₂	15 – 20	60	235 – 237	74,3
10	1,0 : 5,0 : 1,0	CH ₃ OH + KOH + CS ₂	15 – 20	60	235 – 237	75,2

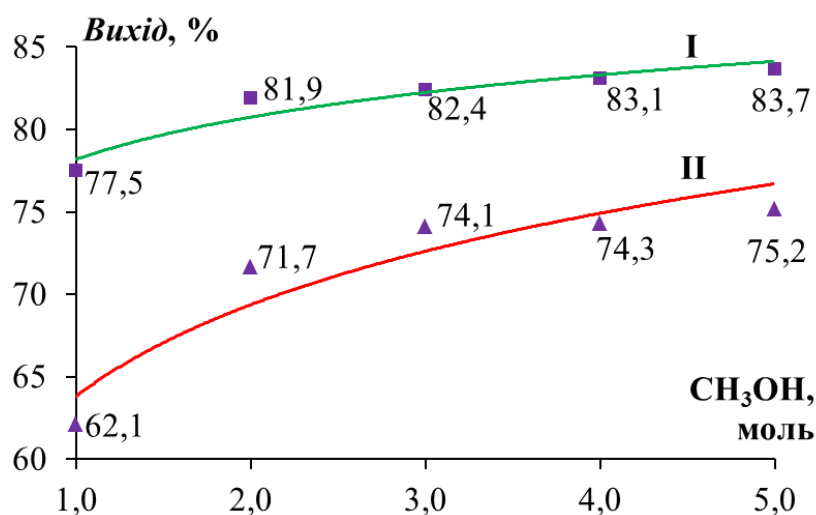


Рис. 3.5. Залежність виходу К-солі метилксантогенової кислоти від надлишку метанолу (умови: I – $\tau = 10$ хв, $T = 0 - 5$ °C; II – $\tau = 60$ хв, $T = 15 - 20$ °C)

Таким чином, дослідження хімічного вилучення CS₂ із БФС шляхом його взаємодії з алкіламінами та нижчими спиртами показало суттєву різницю в кількісному утворенні (вихід, %) кінцевих лужних солей дитіокарбамінової та ксантогенової кислот. Безумовно, це пояснюється не лише різною реакційною здатністю вихідних сполук, наприклад, pK_a для CH₃NH₂, (CH₃)₂NH та CH₃OH становить, відповідно, 10,62, 10,77 та 15,50 [225], а й стійкістю до гідролізу утворених лужних солей.

Склад синтезованих ксантогенатів лужних та 3d-металів встановлювали елементним аналізом (розділ 2, табл. 2.8), а будову ІЧ-спектроскопією дифузного відбиття (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

Характеристичні частоти коливань синтезованих метилксантогенатів металів

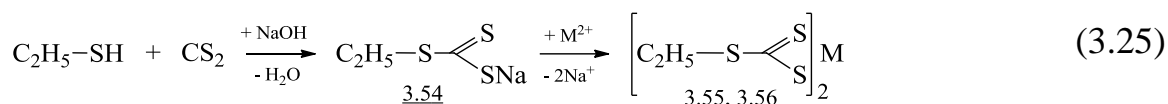
Спо-лука	Коливання CH ₃ -групи		Коливання ν_1 , >C-O , см ⁻¹	Коливання ν_1 , >C=S , см ⁻¹	Коливання ν_2 , C-O _{сим} , см ⁻¹	Коливання ν_2 , C=S, см ⁻¹
	C-H, ν , см ⁻¹	CH ₃ , δ , см ⁻¹				
KL ^{8*}	3008 _{ср} 2934 _с	1450 _{д.с} 1431 _с	1203 _{ср}	1134 _{д.с}	1096 _с	1065 _с
CuL ⁸	3031 _{сл} 2990 _{ср}	1427 _с 1443 _{пл}	1219 _{д.с}	1149 _{д.с}	1083 _с	1063 _с
ZnL ₂ ⁸	3017 _{сл} 2939 _{ср}	1443 _с	1230 _с	1174 _{д.с}	1094 _с	1066 _с

Примітка: * – прийняті скорочення: L⁸ – CH₃-O- $\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{matrix}$, д.с – дуже сильні, с – сильні, ср – середні, сл – слабкі.

Наведені в табл. 3.9 дані спектральних досліджень показують, що на відміну від ІЧ-спектрів дитіокарбаматів (табл. 3.5) спектри ксантогенатів мають більш складний характер, що пов'язано з накладанням валентних коливань груп $\nu(\text{C}=\text{S})_{\text{асим}}$ та $\nu(\text{C}-\text{O})$ [48, 109]. Однак при цьому необхідно відмітити, що надійно інтерпретуються валентні та деформаційні коливання метильної групи в області, відповідно, 3008 – 2934 см⁻¹ та 1450 – 1431 см⁻¹, а також їх зміщення на 14 – 23 см⁻¹ у високочастотну область у випадку утворення метал-хелатів Купруму(I) та Цинку. Інформативними є також сильні валентні коливання $\nu_1(\text{>C-O})$ групи в області 1230 – 1203 см⁻¹ та їх зміщення у високочастотну область у випадку утворення хелатів Купруму(I) та Цинку на 16 – 27 см⁻¹. Комплексоутворення практично не впливає на зміщення валентних коливань $\nu_2(\text{C-O})$ та $\nu_2(\text{C=S})$ груп, в той час як їхні сильні коливання ($\nu_1(\text{>C-O})$ і $\nu_1(\text{>C=S})$) в області, відповідно, 1203 см⁻¹ та 1134 см⁻¹ зміщуються при комплексоутворенні на 15 – 40 см⁻¹.

3.3. Хімічне вилучення сірковуглецю із бензольної фракції аліфатичними меркаптанами

З метою розширення можливостей хімічного вилучення сірковуглецю із БФС та практичного використання отриманих сполук 3.54 – 3.56 нами досліджено взаємодію останнього з аліфатичними меркаптанами за схемою:



де $\text{M}^{2+} = \text{Cu}$ (3.55), Zn (3.56).

Обмеження проведених досліджень було пов'язане з тим, що меркаптани, як тіоаналоги спиртів, токсичні, мають дуже стійкий та неприємний запах, а тому даний клас реагентів не зовсім відповідав екологічному напрямку роботи. Між тим, саме тритіокарбонати є широко використовуваними флотореагентами [97, 119] та можуть бути перспективними поліфункціональними додатками до індустриальних олив, особливо тих, що працюють при високих навантаженнях та температурах. Досліджена схема (3.25) є універсальною та дозволяє отримувати як Na-сіль етилтретіокарбонатової кислоти 3.54, так і метал-хелати 3.55, 3.56 на її основі. При цьому отримання метал-хелатів 3.55, 3.56 може відбуватись як із попереднім виділенням Na-солі, так і без нього. Умови отримання сполук 3.54 – 3.56 наведено в табл. 3.10.

Таблиця 3.10

Умови отримання тритіокарбонатів лужних та деяких 3d-металів

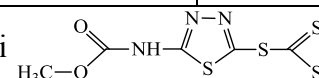
Сполука	Співвідношення, моль			Температура, °C	Тривалість, хв	T _{пл.} , °C	Вихід, %
	CS ₂	C ₂ H ₅ SH	NaOH				
<u>3.54</u>	1,0	1,5	1,0	0 – 5	40	205 – 211	83,8
<u>3.55</u>	1,0	1,5	1,0	0 – 5	40	82 – 98	78,3
				15 – 20	20		
<u>3.56</u>	1,0	1,5	1,0	0 – 5	40	>280	47,6
				15 – 20	20		

Склад синтезованих тритіокарбонатів лужних та 3d-металів встановлювали елементним аналізом (розділ 2, табл. 2.9), а будову ІЧ-спектроскопією дифузного відбиття (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

Характеристичні частоти коливань етилтритіокарбонатів металів

Сполука	Коливання CH ₃ -групи		Коливання $\text{—S—C}\begin{matrix} \text{S} \\ \text{C} \\ \text{S} \end{matrix}$ групи		
	C—H, ν , см ⁻¹	CH ₃ , δ , см ⁻¹	C=S, ν_1 , см ⁻¹	C \equiv S, ν_2 , см ⁻¹	C—S, ν_3 , см ⁻¹
K ⁺ *	—	—	1047	952	752
CuL ^{10**}	2964 2921 2865	1371	1048 _{сл}	984 _{д.с}	616 _{сп} 605 _{сп}
ZnL ¹⁰ ₂	2959 2923 2866	1373	1053 _{сл} 1028 _{сл}	972 _с	655 _с

Примітки: * – характеристичні частоти для солі , і були взяті з роботи [116];

** – прийняті скорочення: L¹⁰ – C₂H₅—S—C_S[⊖], д.с – дуже сильні, с – сильні, сп – середні, сл –слабкі.

Для етилтритіокарбонатів металів характерними є валентні коливання $\nu(\text{C—H})$ метильної групи в області 2964 – 2865 см⁻¹ та деформаційні $\delta(\text{CH}_3)$ 1371 см⁻¹, а також коливання тритіокарбонатної групи. Складність інтерпретації останньої, як нами зазначалось раніше (розділ 1, підрозділ 1.3.1), пов'язаний з наявністю резонансної структури $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^{\oplus}=\text{C}\begin{matrix} \text{S}^{\ominus 1/2} \\ \text{X} \\ \text{S}^{\ominus 1/2} \end{matrix}$ (де X = Na⁺, Cu⁺, Zn²⁺). На наш погляд, тритіокарбонатна

група має валентні коливання $\nu_1(\text{C=S})$, $\nu_2(\text{C}\equiv\text{S})$ та $\nu_3(\text{C—S})$, відповідно, в області 1053 – 1028 см⁻¹, 984 – 952 см⁻¹ та 655 – 605 см⁻¹. При цьому комплексоутворення супроводжується зміщенням даних коливань у височастотну область.

3.4. Узагальнення досліджень хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції при дії первинних/вторинних амінів, нижчих спиртів та меркаптанів в присутності лужних каталізаторів

Проведені дослідження дозволили встановити фізико-хімічні основи хімічного вилучення CS₂ із БФС та визначити оптимальні технологічні параметри при дії амінів,

спиртів та меркаптанів в присутності лужних каталізаторів. Отримані узагальнені результати для вищенаведених вихідних реагентів наведено в табл. 3.12.

Таблиця 3.12

Оптимальні технологічні параметри хімічного вилучення CS₂ із БФС

Кінцева сполука	Вихідні сполуки		Температура, °С	Час, хв	Вихід, %
	співвідношення CS ₂ : RR'NuH* : MOH, моль	послідовність завантаження			
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \diagdown \\ \text{N} \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagdown \\ \text{S} \\ \text{SNa} \end{array}$	1,0 : 1,1 : 1,0	CS ₂ + [(C ₂ H ₅) ₂ NH + NaOH]	0 – 5	60	96,7
			20 – 25	15	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—S} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SNa} \end{array}$	1,0 : 1,5 : 1,0	C ₂ H ₅ SH + NaOH + CS ₂	0 – 5	40	83,8
$\text{H}_3\text{C—O} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{SK} \end{array}$	1,0 : 2,0 : 1,0	CH ₃ OH + KOH + CS ₂	0 – 5	10	81,9

Примітка: * – схема (3.2).

3.5. Висновки

1. Досліджено систему CS₂ (БФС) – первинні/вторинні аміни (амін) – MOH та встановлено оптимальні технологічні параметри хімічного вилучення сірковуглецю:

- співвідношення: CS₂ (БФС) : амін : MOH = 1,0 : 1,1 : 1,0;
- послідовність завантаження: CS₂ (БФС) + (амін + MOH);
- температура реакції: 0 – 5 °С + 20 – 25 °С;
- час реакції: (60 + 15) хв.

2. Досліджено систему CS₂ (БФС) – нижчі спирти (спирт) – MOH та встановлено оптимальні технологічні параметри хімічного вилучення сірковуглецю:

- співвідношення: CS₂ (БФС) : спирт : MOH = 1,0 : 2,0 : 1,0;
- послідовність завантаження: (спирт + MOH) + CS₂ (БФС);
- температура реакції: 0 – 5 °С;
- час реакції: 10 хв.

3. Встановлено принципову можливість хімічного вилучення CS₂ із БФС при дії етилмеркаптану в лужному середовищі та встановлено технологічні параметри утворення та виділення Na-солі етилтритіокарбоненої кислоти:

- співвідношення: CS_2 (БФС) : етилмеркаптан : $NaOH = 1,0 : 1,5 : 1,0$;
- послідовність завантаження: (етилмеркаптан + $NaOH$) + CS_2 (БФС);
- температура реакції: $0 - 5\text{ }^\circ C$;
- час реакції: 40 хв.

4. Встановлено основні закономірності реакції дитіокарбоксілювання сірковуглецем БФС первинних (вторинних) амінів, нижчих аліфатичних спиртів та етилмеркаптану в лужному середовищі:

– реакція підлягає лужному каталізу, в результаті чого підвищується нуклеофільність реагентів (амінів, спиртів та меркаптанів) та стає можливим хімічне вилучення CS_2 (БФС) у вигляді дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів металів;

– сірковуглець, як дитіоангідрид тритіокарбонової кислоти, є реакційноздатною сполукою, тому з метою максимального виходу дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів металів та мінімального утворення побічних продуктів реакцію проводили при охолодженні реакційної маси до $0 - 5\text{ }^\circ C$;

– в ряду окремої серії реагентів (аміни) встановлена прямолінійна залежність виходу дитіокарбаматів лужних металів від pK_a первинних та вторинних амінів;

– оптимізація технологічних параметрів хімічного вилучення CS_2 із БФС дозволяє мінімізувати проходження побічних реакцій та отримати кінцеві дитіокарбамати, ксантогенати та тритіокарбонати металів з максимальним виходом.

5. Розроблено комплексні схеми хімічного вилучення CS_2 із БФС, що дозволяє отримувати окремо солі лужних металів, а також метал-хелати 3d-металів на основі дитіокарбамінових, ксантогенових та тритіокарбонових кислот.

6. Досліджено склад та будову синтезованих солей лужних металів, а також метал-хелатів 3d-металів на основі дитіокарбамінових, ксантогенових та тритіокарбонових кислот за даними, відповідно, елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії.

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИБОТЕХНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ ДОДАТКІВ ДО ІНДУСТРІАЛЬНИХ ОЛИВ

Надійність, довговічність та якість роботи багатьох видів сучасної техніки суттєво залежать від якості введених у вузли тертя олив. У зв'язку з цим на сьогодні товарним оливам ставлять високі загальні та особливі вимоги, які мають забезпечувати надійну експлуатацію машин та механізмів [236]. В сучасних жорстких умовах експлуатації машин і механізмів оливи розглядають як конструкційний елемент вузла тертя, який повинен забезпечити виконання цілого ряду ключових функцій [99]:

- зменшувати тертя, що виникає між деталями трибоспряження;
- знижувати зношування і запобігати задирам поверхонь тертя;
- відводити тепло від поверхонь, що підлягають тертю;
- захищати поверхні деталей, що підлягають тертю, від корозії;
- вилучати із зони тертя продукти зношування, корозії та інші забруднення.

Тобто, мастильні матеріали повинні відповідати цілому ряду важливих триботехнічних властивостей: протизношувальних, антифрикційних, протизадирних, антикорозійних, миючих та інших. Базова основа мінеральних та синтетичних олив не в змозі забезпечити вищезазначені триботехнічні характеристики, тому до їх складу вводять добавки різного функціонального призначення. На практиці такі добавки, залежно від умов експлуатації вузлів тертя, забезпечують дві-три з вищезазначених функцій. Необхідно відмітити, що в умовах обмеженої сировинної бази в Україні та підвищення експлуатаційних вимог до мастил та їх додатків актуальною є можливість отримання таких технічних продуктів (додатків до мастил і олив) із промислових відходів. Такий підхід забезпечує не лише збереження матеріальних і енергетичних ресурсів країни, а й суттєво покращує екологічний стан, наприклад, коксохімічних виробництв.

Мінеральні оливи, що зазвичай одержують із нафтопродуктів, містять у своєму складі різноманітні хімічні сполуки для зменшення зношування, модифікації тертя

та зменшення задирів рухомих металевих частин [166]. Автори [237] пояснюють механізм їхньої дії адсорбцією на поверхні металу та хімічною активністю по відношенню до поверхонь тертя. Так, антифрикційні добавки знижують або стабілізують коефіцієнт тертя, запобігаючи зношенню поверхонь тертя при помірних навантаженнях, в той час як протизадирні запобігають зношуванню та заїданню при надвисоких навантаженнях, підвищуючи критичне навантаження заїдання. Крім цього наголошується, що протизношувальні та протизадирні добавки водночас підвищують антифрикційні властивості олив. До таких додатків належать органічні сполуки, що містять Нітроген, Сульфур, Фосфор та Хлор.

Кінцеві продукти утилізації сірковуглецю – дитіокарбамати, ксантогенати, тритіокарбонати та їхні комплекси з різноманітними металами (особливо перехідними) застосовуються як антифрикційні, протизношувальні, протизадирні, антикорозійні та антиокислювальні добавки до індустриальних олив [24, 99]. Вони можуть бути синтезовані як із сірковуглецю БФС коксохімічних виробництв, так із деяких продуктів її термічної полімеризації, наприклад дициклопентадієну [238].

Ефективність дії таких сульфурвмісних додатків, як ксантогенати та дитіокарбамати, визначається їхньою будовою [24]. Так, деякі вчені [165] вважають, що значний вміст Сульфуру в ксантогенатній групі позитивно впливає на експлуатаційні показники олив, що працюють під високим тиском. Зазначається, що деякі ксантогенати володіють кращими протизношувальними властивостями ніж відповідні дитіокарбамати, але поступаються їм за протизадирними показниками [151]. Але при цьому відмічається негативний вплив подовження алкоксильного радикалу на протизношувальні та протизадирні властивості ксантогенатів. Деякі автори [99] додатково констатують, що позитивні антифрикційні, протизношувальні та протизадирні властивості додатків визначаються не лише їхньою будовою, але й хімічним складом базових олив.

Із сульфурвмісних додатків в останні роки широко використовуються діалкілдитіокарбамати, ксантогенати та їх комплекси з деякими 3d-металами [24]. В довідниках [239, 240], монографіях [24, 99], оригінальних статтях і патентах [241 – 243] сульфурвмісні метал-хелатні добавки займають чільне місце серед поліфункціональних

додатків до мастил і олив завдяки своїм високим експлуатаційним характеристикам. У роботі [169] встановлено, що хелати, утворені з несиметричних вторинних амінів, забезпечують кращі антифрикційні властивості в порівнянні з симетричними аналогами. Інші дослідження [168] вказують на те, що комплекси дитіокарбаматів, які одночасно містять декілька металів, надають мастильним композиціям особливі антифрикційні властивості, істотно зменшуючи коефіцієнт тертя як при низьких, так і високих температурах. Зокрема повідомляється, що комплекси, які одночасно містять декілька металів, забезпечують олівам кращі антифрикційні показники, ніж комбінація сполук, які містять ці метали окремо.

Авторами [99, 244] наголошується, що сумісна присутність таких елементів як Сульфур та Нітроген в сполуках класу діалкілдитіокарбаматів, забезпечує олівам кращі антикорозійні та антиокислювальні властивості в порівнянні з речовинами, що містять ці елементи окремо один від одного. Добрі протизношувальні характеристики діалкілдитіокарбаматів чи їх похідних пояснюються тим, що атоми Сульфуру та Нітрогену містять неподілені пари електронів, що мають високу спорідненість до заліза, яке входить до складу сталевих поверхонь тертя [172]. Взаємодія із залізом призводить до утворення сульфідів FeS_x , що завдяки фізичній абсорбції, залишає на поверхні деталей нітрогеновмісну частину та створює захисний екран для зменшення зношування. Відкладення Нітрогену на залізній поверхні також інгібує процес корозії сірки, надлишок якої призводить до утворення шару іржі (FeS) на сталевих деталях.

В роботах [147, 149, 150] вказується на те, що позитивні протизношувальні, антифрикційні та антиокислювальні характеристики мастильних композицій залежать також від природи металу діалкілдитіокарбаматів, а також міцності хелатного вузла MS_4 .

Зазначені особливості використання дитіокарбаматів та ксантогенатів перехідних 3d-металів були покладені в основу їх дослідження як додатків до індустріальних олив. При цьому в рамках фундаментальної залежності «структура-властивості» було досліджено вплив природи металу та органічного ліганду на їх протизношувальні та антифрикційні властивості.

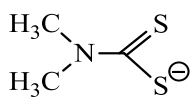
4.1. Протизношувальні та антифрикційні властивості дитіокарбаматів, ксантогенатів та комплексів деяких 3d-металів з іншими сульфурвмісними лігандами в індустріальних оливах

Нами досліджено протизношувальні та антифрикційні властивості додатків до індустріальних олив із класу координаційних сполук 3d-металів, що мають у своєму складі метал-хелатний вузол MS_4 . Триботехнічні властивості метал-хелатів на основі дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбонової кислот в індустріальній оливі I-40A були досліджені на машинах тертя СМЦ-2, МФТ-1 та чотирикульковій машині тертя згідно методик, що наведені в розділі 2.

Дослідження на машині тертя СМЦ-2. Результати досліджень протизношувальних та антифрикційних властивостей деяких дитіокарбаматів 3d-металів в складі мастильних композицій наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Протизношувальні та антифрикційні властивості мастильних композицій на основі N,N-диметилдитіокарбаматів металів [245]

Композиція	Склад композиції						$I \cdot 10^{-4}$, г	$f_{тр} \cdot 10^{-2}$
	комплексна сполука				ДМФА, мл	I-40A, мл		
	ліганд	M^{n+}	сполука	%				
1		Na^+	<u>3.3</u>	0,10	15,0	97,3	2,3	4,0
2		Cu^{2+}	<u>3.17</u>	0,05	15,0	97,4	19,2	3,3
3		Ni^{2+}	<u>3.24</u>	0,05	15,0	97,4	5,7	3,0
4		Co^{2+}	<u>3.23</u>	0,05	15,0	97,4	5,2	2,7
5		Zn^{2+}	<u>3.18</u>	0,25	10,0	102,6	6,5	2,7
6		I-40A без додатків				–	–	38,7

Наведені в табл. 4.1 дані дають змогу зробити наступні висновки:

– ряд протизношувальної активності досліджених додатків в залежності від природи металу є наступним: $Na > Co > Ni > Zn > Cu$, тоді як ряд антифрикційної активності змінюється суттєво: $Co \approx Zn > Ni > Cu > Na$;

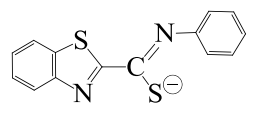
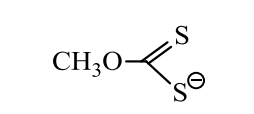
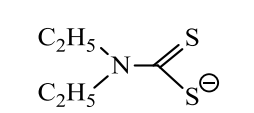
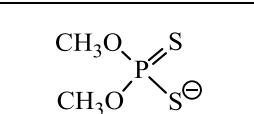
– наведені ряди протизношувальної та антифрикційної активності досліджених сполук підтверджують дані щодо різного механізму триботехнічної дії додатків даного класу в вузлах тертя «бронза – сталь» [99];

– досліджені добавки відносно чистої оливи І-40А зменшують зношування в парі тертя «бронза – сталь» в 2,0 – 17,0 разів, а коефіцієнт тертя в 1,5 – 2,2 рази.

Дослідження на машині тертя МФТ-1. З метою більш об'єктивного оцінювання протизношувальних та антифрикційних властивостей досліджених мастильних композицій (додатки + І-40А) нами були досліджені їх триботехнічні властивості на машині тертя МФТ-1 та чотирикульковій машині тертя. Такі дослідження можуть суттєво відрізнитись по парам тертя («бронза-сталь», «сталь-сталь»), умовам проведення досліджень ($P_{кр}$, τ , T , °С) та методикам обчислення отриманих результатів. Результати досліджень протизношувальних та антифрикційних властивостей комплексних сполук сульфурвмісних лігандів та деяких 3d-металів в складі мастильних композицій наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Протизношувальні та антифрикційні властивості мастильних композицій з додатками на основі сульфурвмісних лігандів деяких 3d-металів

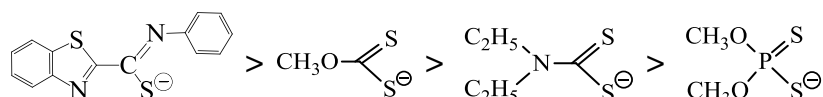
Композиція	Склад композиції						$I \cdot 10^{-4}$, г	$f_{тр} \cdot 10^{-2}$
	комплексна сполука				ДМФА, мл	І-40А, мл		
	ліганд	M^{2+}	сполука*	%				
1		Zn	<u>3.60</u>	0,15	12,0	до 100	3,0	2,8
2		Cu	<u>3.59</u>	0,15	12,0	до 100	13,5	3,8
3		Zn	<u>3.53</u>	0,15	12,0	до 100	10,1	3,1
4		Cu	<u>3.52</u>	0,15	12,0	до 100	14,4	4,3
5		Zn	<u>3.29</u>	0,15	12,0	до 100	12,2	3,2
6		Cu	<u>3.28</u>	0,15	12,0	до 100	14,6	4,5
7		Zn	<u>3.62</u>	0,15	12,0	до 100	18,5	3,6
8		Cu	<u>3.61</u>	0,15	12,0	до 100	15,8	5,2
9	І-40А без додатків				–	100	40,1	6,8

Примітка: * – дані з протизношувальних та антифрикційних властивостей сполук 3.60, 3.59 та 3.62, 3.61 були взяті, відповідно, з джерел [246] та [12].

Наведені в табл. 4.2 дані дають змогу зробити наступні висновки:

– протизношувальні та антифрикційні властивості сполук 3.18, 3.17 та 3.29, 3.28, що отримані на машинах тертя СМЦ-2 та МФТ-1, мають суттєву різницю, особливо це стосується антифрикційних ($f_{тр}$) властивостей досліджених мастильних композицій;

– для лігандів цинкових та мідних комплексів можна навести такий ряд протизношувальної та антифрикційної активності:

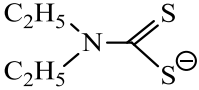


– досліджені додатки відносно чистої оливи І-40А зменшують зношування в парі тертя «бронза-сталь» в 2,2 – 13,4 рази, а коефіцієнт тертя в 1,3 – 2,4 рази.

Дослідження на чотирикульковій машині тертя проводили згідно з методикою та теоретичним обґрунтуванням розрахунків отриманих результатів досліджень, що наведені в розділі 2. Протизношувальні та антифрикційні властивості мастильних композицій (додаток + І-40А + хлороформ) досліджували з використанням метал-хелатів деяких 3d-металів N,N-діетилдитіокарбамінової кислоти, склад яких наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Склад мастильних композицій на основі N,N-діетилдитіокарбаматів металів [247 – 250]

Композиція	Комплексна сполука				Хлороформ, мл	І-40А, мл
	ліганд	сполука	M ⁿ⁺	%		
1		<u>3.4</u>	Na ⁺	1,0	–	до 100
2		<u>3.28</u>	Cu ²⁺	1,0	6,0	до 100
3		<u>3.29</u>	Zn ²⁺	1,0	6,0	до 100
4		<u>3.32</u>	Co ²⁺	1,0	6,0	до 100
5		<u>3.33</u>	Ni ²⁺	1,0	6,0	до 100
6	І-40А без додатків				–	100

В результаті випробувань триботехнічних властивостей мастильних композицій, які наведені в табл. 4.3, були отримані їх протизношувальні характеристики (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Композиція	Тривалість випробування t , хв				
	15	30	60	90	120
Радіус кругової площини контакту сполучених кульок a , мм					
1	0,125	0,161	0,182	0,189	0,195
2	0,165	0,199	0,221	0,231	0,237
3	0,162	0,203	0,219	0,227	0,233
4	0,115	0,142	0,154	0,162	0,167
5	0,185	0,221	0,232	0,239	0,245
6	0,090	0,178	0,310	0,38	0,434
Шлях тертя для нижніх кульок S , м					
1-6	328	657	1313	1970	2626

При цьому необхідно відмітити, що, використовуючи моделювання процесу зношування матеріалів стосовно чотирикулькової системи (залежності (2.17) – (2.27), розділ 2), нами були визначені апроксимуючі залежності c та β , параметри m та K_w для матеріалу дослідженої кульки тертя, а також інтенсивність зношування I при однаковому значенні контактного тиску $\sigma = 50 \text{ Н/мм}^2$ (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Результати розрахунків параметрів моделі зношування для досліджених мастильних композицій 1 – 6

Величина	Номер композиції					
	1	2	3	4	5	6
β	0,1532	0,1645	0,1637	0,1455	0,1675	0,1722
c	0,0201	0,0213	0,0212	0,0195	0,0218	0,0223
m	4,527	4,079	4,109	4,873	3,970	3,807
K_w	$9,1827 \cdot 10^{-18}$	$2,9548 \cdot 10^{-16}$	$2,3342 \cdot 10^{-16}$	$7,0057 \cdot 10^{-19}$	$7,4047 \cdot 10^{-16}$	$2,5609 \cdot 10^{-15}$
I	$2,178 \cdot 10^{-20}$	$1,275 \cdot 10^{-18}$	$9,682 \cdot 10^{-19}$	$1,048 \cdot 10^{-21}$	$3,696 \cdot 10^{-18}$	$1,589 \cdot 10^{-17}$

Більш повне використання програмного пакету MathCad дозволило розрахувати інтенсивність зношування \dot{I} при змінних значеннях контактної тиску σ в діапазоні 10 – 60 Н/мм² (табл. 4.6).

Таблиця 4.6

Результати розрахунків інтенсивності зношування при змінному значенні контактної тиску

Композиція	Контактний тиск σ , Н/мм ²					
	10	20	30	40	50	60
Інтенсивність зношування \dot{I}						
1	$1,4911 \cdot 10^{-23}$	$3,4388 \cdot 10^{-22}$	$2,1560 \cdot 10^{-21}$	$7,9304 \cdot 10^{-21}$	$2,1780 \cdot 10^{-20}$	$4,9720 \cdot 10^{-20}$
2	$1,7966 \cdot 10^{-21}$	$3,0365 \cdot 10^{-20}$	$1,5873 \cdot 10^{-19}$	$5,1319 \cdot 10^{-19}$	$1,2752 \cdot 10^{-18}$	$2,6826 \cdot 10^{-18}$
3	$1,3004 \cdot 10^{-21}$	$2,2435 \cdot 10^{-20}$	$1,1870 \cdot 10^{-19}$	$3,8707 \cdot 10^{-19}$	$9,6820 \cdot 10^{-19}$	$2,0479 \cdot 10^{-18}$
4	$4,1141 \cdot 10^{-25}$	$1,2054 \cdot 10^{-23}$	$8,6939 \cdot 10^{-23}$	$3,5320 \cdot 10^{-22}$	$1,0477 \cdot 10^{-21}$	$2,5474 \cdot 10^{-21}$
5	$6,2039 \cdot 10^{-21}$	$9,7230 \cdot 10^{-20}$	$4,8631 \cdot 10^{-19}$	$1,5238 \cdot 10^{-18}$	$3,6956 \cdot 10^{-18}$	$7,6216 \cdot 10^{-18}$
6	$3,4667 \cdot 10^{-20}$	$4,8529 \cdot 10^{-19}$	$2,2720 \cdot 10^{-18}$	$6,7933 \cdot 10^{-18}$	$1,5887 \cdot 10^{-17}$	$3,1805 \cdot 10^{-17}$

Отримані залежності триботехнічних характеристик досліджених мастильних композицій 1 – 6 від шляху тертя та контактної тиску наведено, відповідно, на рис. 4.1 та рис. 4.2.

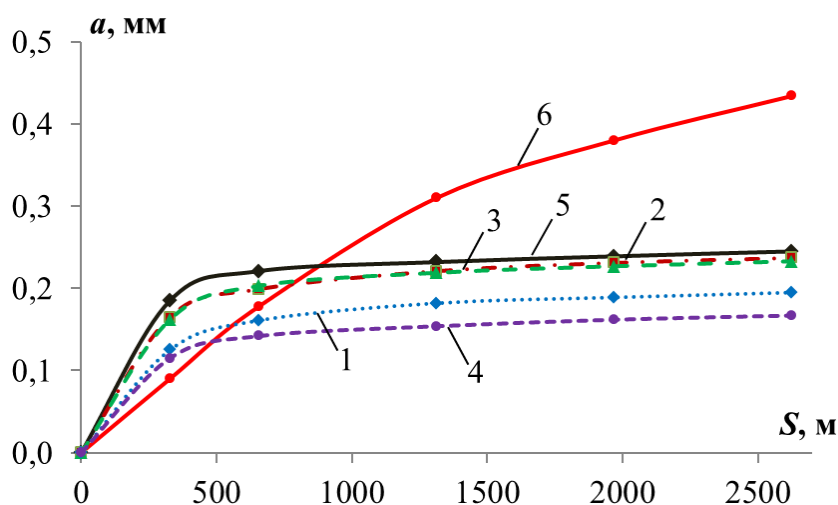


Рис. 4.1. Залежність радіусу площини контакту від шляху тертя

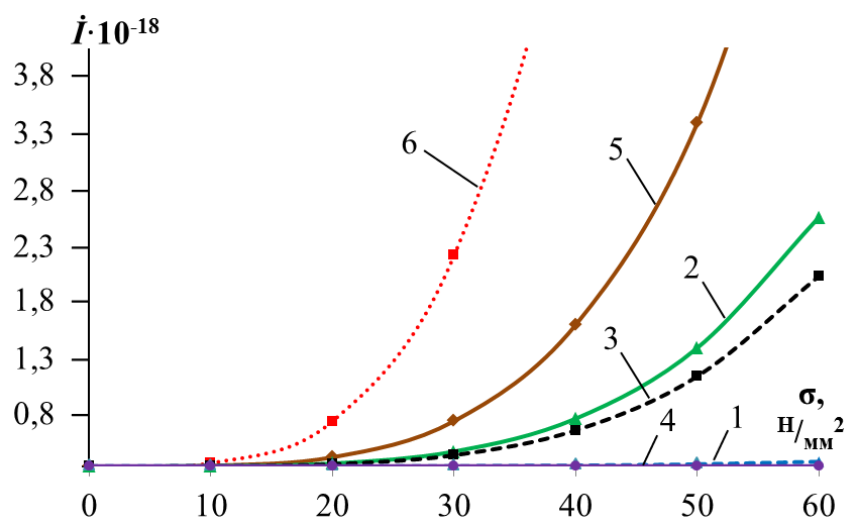


Рис. 4.2. Залежність інтенсивності зношування від значення контактної тиску

Наведені графічні залежності (рис. 4.1, 4.2), що побудовані з використанням програмних пакетів EXCEL та MathCad, а також дані табл. 4.4 та табл. 4.5 показують, що найкращі протизношувальні властивості були встановлені для мастильної композиції 4 (табл. 4.3). 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.

Дослідження пари тертя «бронза-сталь» в режимі докритичного ($P_{кр}$) навантаження проводили з метою підтвердження явища вибіркового перенесення (ВП).

Нами зазначено [251], що явище ВП реалізується в мастильних композиціях (додаток + I-40A) при докритичних навантаженнях ($P_{кр} < 36$ МПа) з використанням органічних додатків (дитіокарбаматів, тіоамідів), які при утворенні координаційних сполук мають добре виражений хелатуючий ефект.

Явище ВП – це складний саморегульований процес, який супроводжується фізико-хімічними, хімічними, електрохімічними та механічними явищами в парі тертя. При цьому в зоні контакту мимовільно утворюється пластична плівка товщиною 1 – 2 мкм з постійним числом дислокацій і великою кількістю вакансій [252]. Для процесу ВП характерним є перенесення металу з однієї поверхні пари тертя на іншу без зростання сили та коефіцієнту тертя та їх різкого зниження. Значення відносного зношування досягає 10^{-12} – 10^{-10} , а коефіцієнту тертя 0,005 – 0,01. Практично найбільш зручною для дослідження ВП є пара тертя «бронза-сталь», яка і була використана у дисертаційній роботі. При цьому утворення плівки

металевої міді на сталевій поверхні легко фіксували візуально (якісний аналіз), а саме зношування визначали ваговим методом (кількісний аналіз).

Перенесення катіонів міді з бронзової поверхні на сталеву в парі тертя «бронза-сталь» з наступним їх відновленням та утворенням мідної плівки передбачає вибірккову адсорбцію (хемосорбцію) органічного ліганду на металевій поверхні. Згідно з уявленнями Є. А. Нечаєва [253] для прогнозування вибіркової адсорбції (хемосорбції) органічних сполук необхідно визначити «резонансний потенціал» \dot{I}_r . В пізніших роботах В. П. Купріним [254] була розвинута теорія вибіркової адсорбції в неводних середовищах, що дозволило кількісно характеризувати це явище та визначити \dot{I}_r для металів (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

Досліджені та розраховані значення «резонансного потенціалу» \dot{I}_r металів, що реалізують ефект ВП [254]

Метал	Φ_M^{**} , eВ	$M \cdot \psi_{H_2O}^{**}$, eВ	Значення \dot{I}_r , eВ	
			розраховане	досліджене
1	2	3	4	5
Sn	4,30	0,35	7,30	7,35
Pb	4,06	0,27	7,58	7,80
Cu	4,55	0,95	7,20	7,20*
Ag	4,30	0,40	7,80	8,90
Au	5,10	1,40	7,40	7,30
Cr	4,45	0,45	8,00	7,90*
Fe	4,80	0,85	7,90	7,90
Co	5,00	0,98	8,04	–
Ni	5,10	1,02	8,16	7,90

Примітки: * – досліджені значення \dot{I}_r з врахуванням утворення оксидних плівок на поверхні металу. Є. А. Нечаєв визначив додаткові \dot{I}_r для Cu^0 – 7,90 eВ; для сталі – 7,20 eВ та 9,45 eВ;

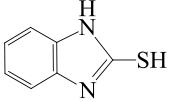
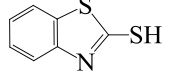
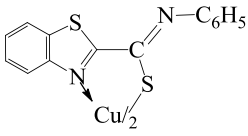
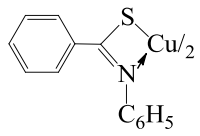
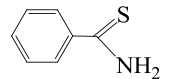
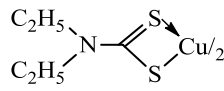
** – Φ_M – робота виходу \bar{e} із металу; $M \cdot \psi_{H_2O}$ – вольт-потенціал на відповідній межі розділу фаз при потенціалі нульового заряду ($E_M^s = 0$).

Для дослідження вибіркової адсорбції досліджених нами N,S-вмісних органічних лігандів та їх комплексних сполук були визначені їх «резонансні

потенціали», які наведені в табл. 4.8. Передбачалось, що у випадку збігу \dot{I}_r для бронзової поверхні пари тертя і введеного до індустріальної оливи І-40А додатку адсорбція (хемосорбція) буде максимальною, що, в свою чергу, буде поліпшувати триботехнічні властивості пари тертя в дослідженому мастильному середовищі.

Таблиця 4.8

Розраховані значення \dot{I}_r та дані протизношувальних та антифрикційних властивостей N,S-вмісних органічних сполук та їх метал-хелатів в оливі І-40А

Сполука	Структурна формула	\dot{I}_r^* , eВ		$I \cdot 10^{-4}$, г	$f_{тр}$
1		7,80	–	15,0	0,030
2		–	8,1	12,0	0,030
3		7,95	8,85	6,0	0,019
4		7,85	9,25	7,0	0,029
5		7,80	–	9,0	0,020
6		–	8,50 9,25	19,0	0,010
7	І-40А без додатків	–	–	15,0	0,050

Примітка: * – умови проведення досліджень: машина тертя СМЦ-2, пара тертя – колодка-ролик, швидкість – 1,5 м/с, шлях тертя – $5 \cdot 10^3$ м, граничне навантаження $P_{кр} \leq 36$ МПа; концентрація введених додатків – 0,05 – 0,1 %.

Наведені в табл. 4.8 дані свідчать, що найкращі протизношувальні властивості має сполука п. 3, а найкращі антифрикційні – сполука п. 6. У цьому випадку основний «резонансний потенціал» метал-хелату купруму(II) – 7,95 eВ дуже близький до «резонансного потенціалу» металеві міді (Cu^0) – 7,90 eВ, який був визначений Є. А. Нечаєвим із врахуванням оксиду купруму(II), що обов'язково

утворюється на її поверхні. Отримані високі експлуатаційні характеристики пари тертя «бронза-сталь» вказують на те, що даний підхід із врахуванням енергії «резонансного потенціалу» адсорбенту та адсорбату (їх накладання, резонування) може мати ефективне практичне використання.

Результати проведених досліджень протизношувальних властивостей досліджених додатків до оливи І-40А залежно від зміни навантаження у вузлі тертя наведено на рис. 4.3 та рис. 4.4.

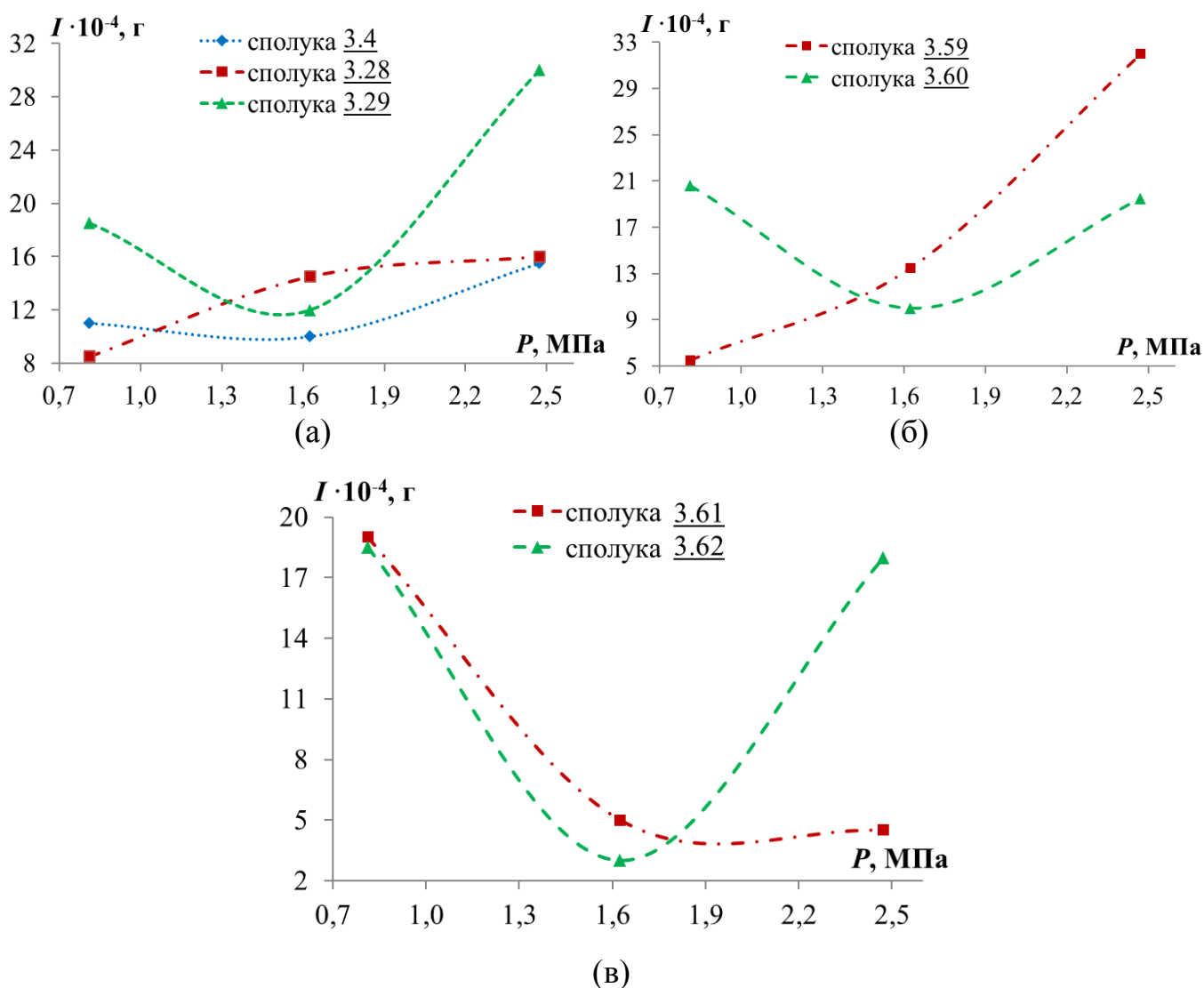


Рис. 4.3. Залежність зношування від питомого навантаження для сполук:

(а) 3.4, 3.28 та 3.29, (б) 3.59 та 3.60, (в) 3.61 та 3.62

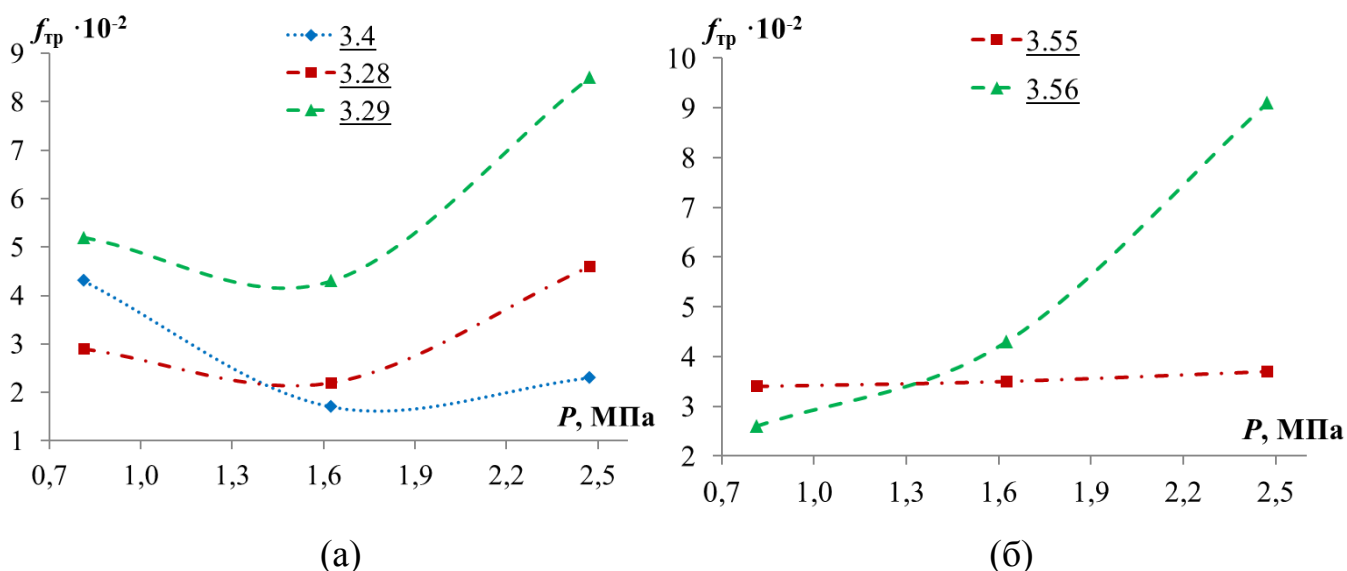


Рис. 4.4. Залежність коефіцієнту тертя від питомого навантаження для сполук:

(а) 3.4, 3.28 та 3.29, (б) 3.55 та 3.56

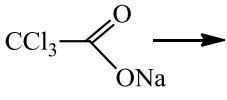
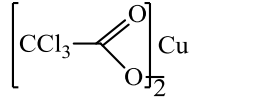
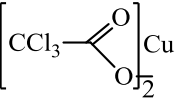
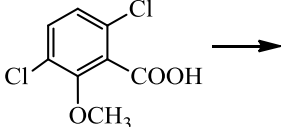
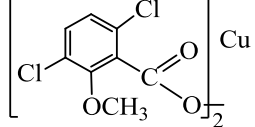
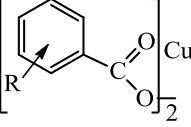
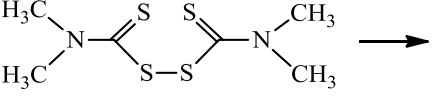
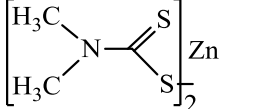
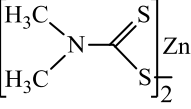
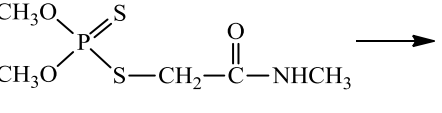
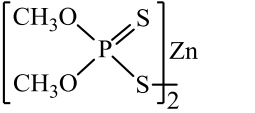
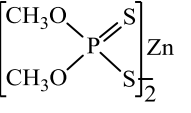
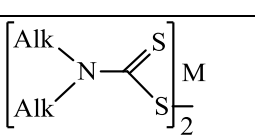
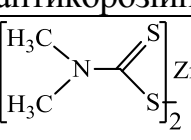
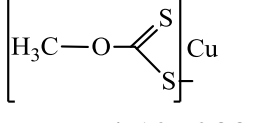
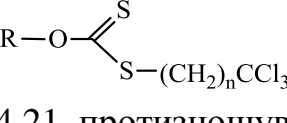
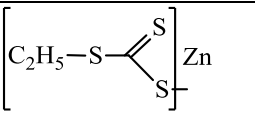
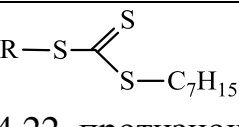
Встановлений параболічний характер залежності зношування I (рис. 4.3) та коефіцієнту тертя $f_{тр}$ (рис. 4.4) від питомого навантаження P вказує на можливість реалізації вибіркового перенесення в досліджених мастильних системах (додатки + I-40A) пари тертя «бронза-сталь».

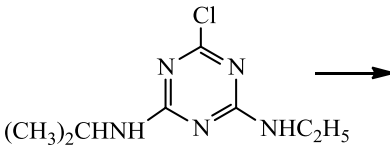
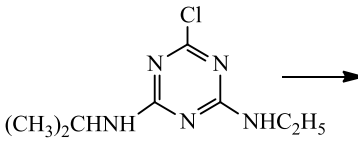
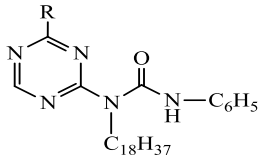
4.2. Технологічний дизайн та можливості прогнозованого використання продуктів хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції як додатків до індустріальних олив

В ряді робіт при реагентній переробці токсичних промислових відходів були вилучені трихлорацетат натрію 4.1 [10]; 3,6-дихлор-2-метоксибензойна кислота 4.2 [121]; тетраметилтіурамдисульфід 4.3 [11]; О,О-диметил-S-(N-метилкарбамоїлметил)дитіофосфат 4.4 [12]; похідні від реагентної переробки сірковуглецю БФС 4.5: дитіокарбамати 4.11, ксантогенати 4.12 та тритіокарбонати 4.13 [233, 255], а також 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропіламіно-сим-триазин 4.6 [10], що можна використовувати як додатки різноманітного призначення до вуглеводнів (табл. 4.9). Виділені діючі речовини 4.1 – 4.5 промислових відходів при наступному хімічному модифікуванні утворюють потенційно активні поліфункціональні додатки до індустріальних та моторних олив 4.7 – 4.13 [245, 247, 248, 255 – 262], які за хімічною структурою аналогічні або близькі до уже досліджених або промислових додатків 4.16 – 4.23 [24, 99, 263 – 268] (табл. 4.9).

Таблиця 4.9

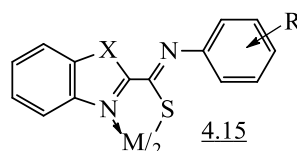
Структурні аналоги промислових відходів, їх модифікованих хімічних форм та промислових додатків до олив

Промислові відходи	Модифіковані хімічні форми (аналоги промисловим додаткам з протизношувальною та антифрикційною дією)	Промислові добавки (функціональна дія)
1	2	3
<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.1</u>, ПП ТХАН* [10]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.7</u> [256]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.16</u>, протизношувальна [263]</p>
<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.2</u>, ПП Банвел [121]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.8</u> [258]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.17</u>, антиокислювальна [264, 265]</p>
<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.3</u>, ПП ТМТД [11]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.9</u> [259]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.18</u>, антиокислювальна, протизношувальна [266]</p>
<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.4</u>, ПП Бі-58 [12]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.10</u> [260, 261]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.19</u>, ДФ-11, антиокислювальна, антикорозійна [24, 267]</p>
<p style="text-align: center;"><u>4.5</u>, Високотоксичний CS₂ БФС [233, 255]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.11</u> [245, 247, 248], M²⁺ = Cu, Zn; Alk = C₁-C₅</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.20</u>, протизношувальна, протизадирна [247, 248, 266]</p>
	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.12</u> [233]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.21</u>, протизношувальна, протизадирна [99]</p>
	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.13</u> [262]</p>	<p style="text-align: center;"></p> <p><u>4.22</u>, протизношувальна, протизадирна [24, 99]</p>

1	2	3
 <p><u>4.6</u>, ПП Атразин [10]</p>	 <p><u>4.14</u> [257]</p>	 <p><u>4.23</u>, антиокислювальна до ракетного палива [268]</p>

Примітка: * – непридатний до використання пестицидний препарат (ПП) ТХАН.

Таким чином, згідно з фундаментальною залежністю «структура-властивості», можна очікувати наявність у модифікованих хімічних форм 4.7 – 4.14 триботехнічних властивостей, що притаманні промисловим додаткам 4.16 – 4.23. Однак принцип структурної аналогії не завжди відповідає прогнозуванню та покращенню триботехнічних характеристик виділених із промислових відходів потенційних додатків до індустриальних та моторних олив, що може бути пов'язане із зміною їх просторової будови, утворенням аддуктів або інших форм координаційних сполук, різною ліпофільністю та цілим рядом інших факторів [251]. Враховуючи вищезазначене, нами зроблена спроба більш точного прогнозування триботехнічних властивостей отриманих потенційних додатків шляхом квантово-хімічних розрахунків їх будови та кореляції отриманих величин з їх протизношувальними властивостями в індустриальних оливах. Для встановлення більш об'єктивних залежностей в ряду «структура-протизношувальні властивості» хімічно модифіковані речовини 4.7 – 4.14 були додатково доповнені метал-хелатами Купруму(II) та Цинку на основі ароматичних та гетероциклічних тіоамідів 4.15 [246, 269], які проявили високі протизношувальні та антифрикційні властивості [243, 270]:



де $M^{2+} = \text{Cu}, \text{Zn}$; $X = \text{NH}, \text{S}$; $R = 2\text{-CH}_3, 2\text{-OCH}_3, 2\text{-OC}_2\text{H}_5, 2\text{-Cl}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-OCH}_3, 4\text{-OC}_2\text{H}_5, 4\text{-Cl}$.

Таким чином, технологічний дизайн в нашому розумінні – це розробка (конструювання) нових поліфункціональних додатків до індустриальних олив шляхом їх реагентного вилучення з високотоксичних промислових відходів та хімічного модифікування з врахуванням вже існуючих промислових структурних аналогів (табл. 4.9, рис. 4.5).

При цьому необхідно відмітити, що залежно від наявності у складі додатків того чи іншого структурного фрагменту, дуже суттєво змінюється функціональне призначення самого додатку. Так, наявність алкілфенольного 4.24, 4.25 або (фенольного + карбамідного) фрагментів 4.26 забезпечує промисловим додаткам антиокислювальні та протикорозійні властивості, в той час, як комплексні сполуки цинку та барію, що координовані дитіофосфатними лігандами (сполуки 4.27 – 4.30), проявляють антиокислювальні, протизношувальні та протикорозійні властивості. Сполука 4.31, що має у своєму складі кальцієву сіль арилкарбонової кислоти, надає оливам високі миючі та диспергуючі властивості, а похідні ксантогенової 4.32 та 4.33, тритіокарбонової 4.34 та дитіокарбамінової 4.35 кислот – протизношувальні, протикорозійні та антифрикційні властивості. Між тим відомо [246], що триботехнічні властивості комплексних сполук 4.7 – 4.15, які були об'єктом наших досліджень, сильно залежать як від природи органічного ліганду, так і від центрального іону металу.

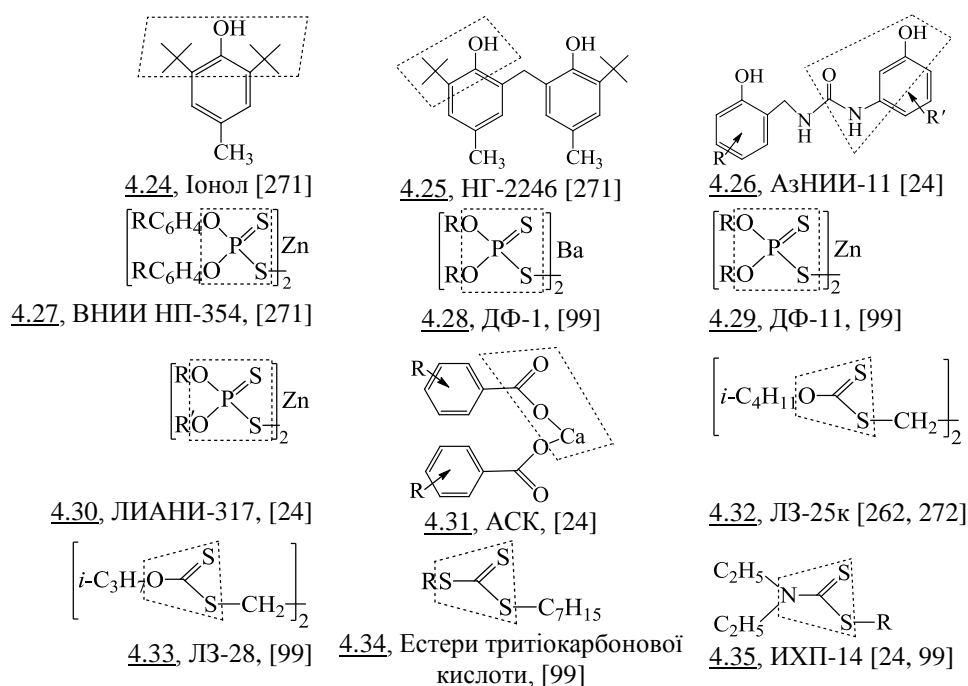
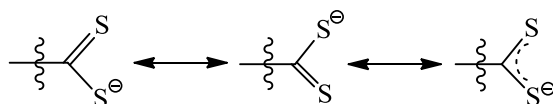


Рис. 4.5. Промислові додатки 4.24 – 4.35 та зазначені структурні фрагменти, що визначають їх триботехнічні властивості

В зв'язку з вищезазначеним нами проведені квантово-хімічні розрахунки будови потенційних додатків до індустріальних олив 4.7 – 4.13, 4.15 та проведена

кореляція отриманих величин зарядів на координуючих центрах Нітрогену та Сульфуру лігандів з їх протизношувальними властивостями, що були досліджені на машинах тертя СМЦ-2, МФТ-1 та чотирикульковій машині тертя за методиками, наведеними в розділі 2.

Дослідження триботехнічних властивостей метал-хелатів (координаційні вузли MO_4 , MS_4 , MN_2O_2 і MN_2S_2 ; $M^{2+} = Cu, Zn$), як додатків до олів показали, що їх протизношувальна і антифрикційна дія має різну природу та реалізується у парі тертя «бронза-сталь» за різними механізмами. Протизношувальні властивості додатків до олів при докритичних або критичних $P_{кр}$ навантаженнях визначаються можливістю формування на поверхнях тертя захисних прошарків різної природи: полімерних структур [273], координаційних сполук різної будови [246], сульфідів металів CuS і FeS [273] або мідної плівки на сталевій поверхні тертя при реалізації ефекту вибіркового перенесення [251]. В цьому випадку можна говорити про хемосорбційну взаємодію металевої поверхні тертя та координуючих центрів метал-хелатів (зарядовою складовою), що була розрахована нами квантово-хімічними методами (табл. 4.10). При цьому в першу чергу, враховували заряди на центральному атомі металу та атомах, що утворюють метал-хелатний вузол MS_4 та MN_2S_2 . Сумарний заряд (S^1+S^2) наведено з врахуванням того, що дитіокарбоксылний фрагмент $-C(=S)S^\ominus$ утворює ряд рівнозначних мезомерних структур:



При цьому сумарний заряд (S^1+S^2) для досліджених лігандів коливається у досить широкому інтервалі від -0,468 (біс-(N-фенілбензтіазол-2-карботіамідато)цинку 4.47) до -1,682 (диметоксидитіофосфат натрію 4.42). Отже, не дивлячись на близькість лігандних структур (хелатний вузол MS_4 та MN_2S_2), зарядова складова суттєво відрізняється, тобто можна очікувати різницю і в їх триботехнічних властивостях. Друга складова досліджених додатків стосувалась природи металу, яку ми характеризували іонним потенціалом ϕ , визначеним за формулою [274]:

$$\varphi = \frac{Z_{\text{эф}}}{r} = \frac{Z - S}{r}, \quad (4.1)$$

де $Z_{\text{эф}}$ – ефективний заряд ядра атома, еВ;

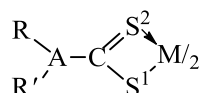
Z – загальна кількість електронів у атомі;

S – стала екранування зовнішнього електрона ядра атома іншими електронами;

r – орбітальний радіус іона, м.

Таблиця 4.10

Розподіл зарядів на координуючих центрах метал-хелатів загальної формули*



Сполука	Замісники				Заряди на атомах					Заряд $\Sigma(S^1+S^2)^{****}$
	R	R'	A	M^{2+}	A	C^{**}	S^1	S^{2***}	M	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<u>4.24</u>	CH ₃	CH ₃	N	H ⁺	-0,131	0,263	-0,221	-0,528	+0,233	-0,749
<u>4.25</u>	CH ₃	CH ₃	N	Na ⁺	-0,132	0,349	-0,710	-0,651	+0,773	-1,361
<u>4.26</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N	Na ⁺	-0,223	0,383	-0,715	-0,654	+0,771	-1,369
<u>4.27</u>	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	N	Na ⁺	-0,218	0,380	-0,715	-0,654	+0,771	-1,369
<u>4.28</u>	CH ₃	–	O	Na ⁺	-0,293	0,487	-0,711	-0,538	+0,786	-1,309
<u>4.29</u>	C ₂ H ₅	–	S	Na ⁺	+0,008	0,215	-0,610	-0,496	+0,790	-1,106
<u>4.30</u>	CH ₃	CH ₃	N	Cu	-0,134	0,208	-0,398	-0,398	+0,707	-0,796
<u>4.31</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N	Cu	-0,221	0,235	-0,401	-0,401	+0,707	-0,802
<u>4.32</u>	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	N	Cu	-0,216	0,231	-0,402	-0,402	+0,708	-0,804
<u>4.33</u>	CH ₃	–	O	Cu ⁺	-0,290	0,304	-0,220	-0,545	+0,516	-0,765
<u>4.34</u>	C ₂ H ₅	–	S	Cu ⁺	-0,006	0,036	-0,121	-0,455	+0,484	-0,576
<u>4.35</u>	CH ₃	CH ₃	N	Zn	-0,094	0,271	-0,425	-0,425	+0,553	-0,850
<u>4.36</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N	Zn	-0,188	0,305	-0,429	-0,431	+0,546	-0,860
<u>4.37</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N	Ni	-0,213	0,216	-0,458	-0,456	+0,572	-0,914
<u>4.38</u>	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N	Co	-0,182	0,206	-0,479	-0,478	+0,594	-0,957
<u>4.39</u>	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁	N	Zn	-0,182	0,301	-0,429	-0,432	+0,546	-0,861
<u>4.40</u>	CH ₃	–	O	Zn	-0,251	0,415	-0,324	-0,409	+0,549	-0,733
<u>4.41</u>	C ₂ H ₅	–	S	Zn	+0,111	0,111	-0,262	-0,321	+0,502	-0,582
<u>4.42</u>				Na ⁺	–	1,460	-0,841	-0,841	+0,810	-1,682
<u>4.43</u>				Cu	–	1,428	-0,598	-0,670	+0,746	-1,268
<u>4.44</u>				Zn	–	1,456	-0,546	-0,693	+0,580	-1,239

Продовження табл. 4.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4.45		Na ⁺	–	0,294	-0,748	-0,388	+0,731	-1,186		
4.46		Cu	–	0,228	-0,538	-0,116	+0,868	-0,654		
4.47		Zn	–	0,216	-0,344	-0,124	+0,211	-0,468		

Примітки: * – крім сполук 4.24 – 4.29, 4.42, 4.45; ** – для сполук 4.42 – 4.44 заряд на P; *** – для сполук 4.45 – 4.47 заряд на N¹; **** – для сполук 4.45 – 4.47 заряд $\Sigma(N^1+S^1)$.

При цьому вважали, що орбітальний радіус становить відстань, що відповідає головному максимуму функції радикального розташування електронної густини для основного стану атома, розрахованому Уобергом і Кромером квантово-механічними методами [275]. Розраховані нами іонні потенціали металів наведені в табл. 4.11 та на рис. 4.6.

Таблиця 4.11

Розраховані дані іонних потенціалів металів

Метал	Z	S	Z _{еф}	r · 10 ⁻¹⁰ , м	φ, eВ
Na	11	8,80	2,20	0,278	7,91
K	19	16,80	2,20	0,592	3,72
Fe	26	22,25	3,75	0,370	10,14
Co	27	23,10	3,90	0,355	10,99
Ni	28	23,95	4,05	0,339	11,95
Cu	29	24,80	4,20	0,324	12,96
Zn	30	25,65	4,35	0,311	13,99

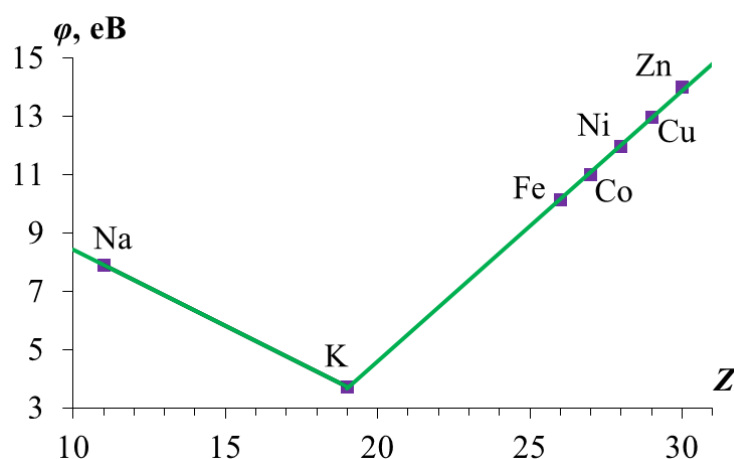


Рис. 4.6. Залежність іонних потенціалів металів від їх порядкового номера в Періодичній системі елементів

Для досліджених метал-хелатів ML_2 ($L = (C_2H_5)_2NC(=S)S^-$; $M^{2+} = Co, Ni, Cu, Zn$) на чотирикульковій машині тертя в індустріальній оливі I-40A були отримані дані

по протизношувальним властивостям (табл. 4.12) та проведена їх кореляція із розрахованими нами іонними потенціалами для цих металів (табл. 4.11) [276].

Таблиця 4.12

Іонні потенціали та протизношувальні властивості метал-хелатів загальної формули ML_2

Комплекс	CoL_2	NiL_2	CuL_2	ZnL_2
Властивості				
φ , eВ	10,99	11,95	12,96	13,99
$I \cdot 10^{-15}$ Г	0,08	12,44	15,30	34,50

Примітка: * – умовне позначення ліганду $L = (C_2H_5)_2NC(=S)S^-$.

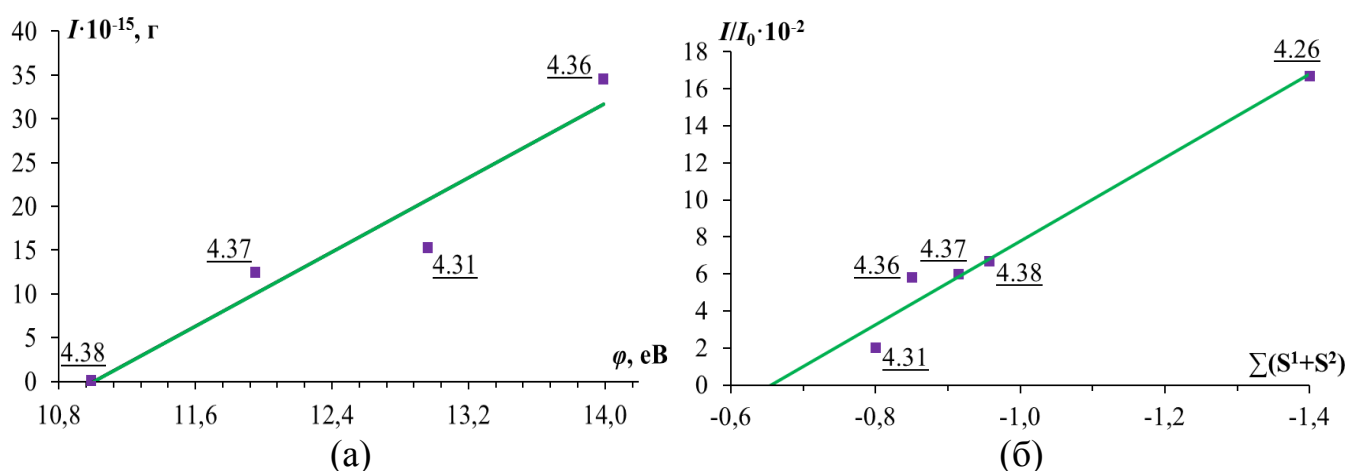


Рис. 4.7. Залежність протизношувальних властивостей досліджених сполук:

(а) від потенціалів іонізації металів, що входять до їх складу (чотирикулькова машина тертя), відповідно, $4.38 > 4.37 > 4.31 > 4.36$; (б) від сумарного заряду (S^1+S^2) на координуючих центрах органічних лігандів, що входять до їх складу (машина тертя СМЦ-2), відповідно, $4.31 > 4.36 > 4.37 > 4.38 > 4.26$

Наведені дані (табл. 4.12, рис. 4.7а) показують, що між іонними потенціалами металів, що входять до складу комплексних сполук ML_2 , та їх протизношувальними властивостями існує прямий зв'язок: чим менший іонний потенціал центрального іону, тим кращі протизношувальні властивості має досліджений додаток. В першому наближенні це вказує на той факт, що в метал-хелатах, що забезпечують кращі протизношувальні властивості, хімічний зв'язок має бути більш ковалентним, тобто мати суттєво меншу іонну складову.

Даний висновок підтверджується також графічною (рис. 4.7б) залежністю між протизношувальними властивостями та сумарним зарядом (S^1+S^2) на координуючих центрах досліджених додатків, що були розраховані квантово-хімічним методом.

Таким чином, наведені на рис. 4.7 дані показують, що чим меншою є зарядова складова на центральному іоні металу φ та на лігандній частині (S^1+S^2), тим менш іонним є хімічний зв'язок в досліджених метал-хелатах і тим кращими є протизношувальні властивості досліджених додатків. Це можна пояснити тим, що іонні сполуки практично нерозчинні в індустриальних оливах, в полярних або слабо полярних розчинниках знаходяться у вигляді іонів, а тому можуть мати зовсім інший механізм протизношувальної дії в досліджених парах тертя.

На рис. 4.8 наведено дані дослідженої залежності протизношувальних властивостей, відповідно, цинкових та мідних комплексів на основі сульфурвмісних лігандів різної природи, що мають єдині координаційні центри MS_4 та MN_2S_2 , від сумарного заряду (S^1+S^2) на цих центрах.

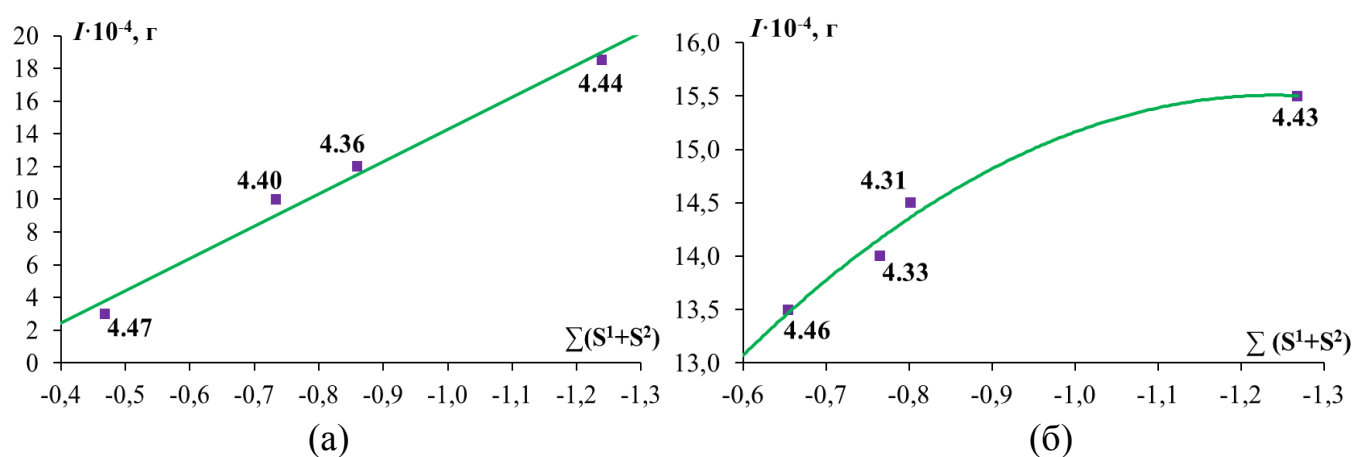
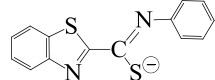
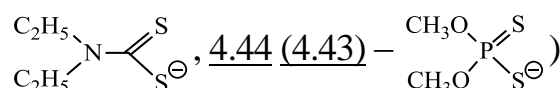


Рис. 4.8. Залежність протизношувальних властивостей комплексних сполук Цинку (а) та Купруму (б), відповідно, 4.47 (4.46) > 4.40 (4.33) > 4.36 (4.31) > 4.44 (4.43) від сумарного заряду (S^1+S^2) на координуючих центрах сульфурвмісних лігандів (для сполук 4.46 та 4.47 – від (N^1+S^1), що входять до їх складу (машина тертя МФТ-1, тиск $P = 0,102$ МПа,

сульфурвмісні ліганди: 4.47 (4.46) – , 4.40 (4.33) – $CH_3O-C(=S)S^\ominus$, 4.36 (4.31) –



Як і очікувалось, встановлені графічні залежності (рис. 4.8) мають однаковий характер. Лише у випадку цинкових комплексів різниця у зношуванні пари тертя становить $3,0 - 18,5 \cdot 10^{-4}$ г, тоді як для мідних – лише $13,5 - 15,0 \cdot 10^{-4}$ г, що можна пояснити різною природою металу. Для Цинку ($4s^2$ -елемент) триботехнічні характеристики отриманих комплексних сполук суттєво відрізняються між собою, тоді як для Купруму ($3d^{10}4s^1$) така розбіжність менш характерна.

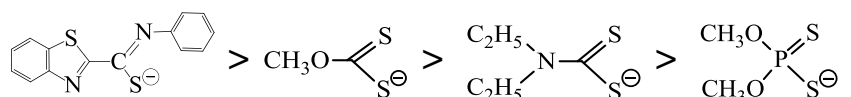
4.3. Висновки

1. Встановлені високі протизношувальні та антифрикційні властивості синтезованих координаційних сполук деяких 3d-металів на основі дитіокарбамінової, ксантогенової та тритіокарбонової кислот в складі індустріальної оливи І-40А. Протизношувальні та антифрикційні властивості синтезованих додатків до індустріальних олив підтверджені на машинах тертя СМЦ-2, МФТ-1 та чотирикульковій машині тертя.

2. В рамках фундаментальної залежності «структура-властивості» досліджена можливість цілеспрямованої реагентної переробки високотоксичних промислових відходів з метою отримання поліфункціональних додатків до індустріальних олив та їх прогнозування з використанням квантово-хімічних розрахунків, які були проведені для сульфурвмісних координаційних сполук, що мають хелатні вузли MS_4 та MN_2S_2 ($M^{2+} = Co, Ni, Cu, Zn$).

3. Встановлено, що протизношувальні властивості досліджених метал-хелатів залежать від іонності (ковалентності) хімічного зв'язку в координаційних вузлах MS_4 та MN_2S_2 наступним чином: чим більш іонним є хімічний зв'язок, тим гіршими є протизношувальні властивості досліджених додатків.

4. Проведена задовільна кореляція між протизношувальними властивостями досліджених додатків та іонним потенціалом ϕ , а також сумарним зарядом (S^1+S^2) сульфурвмісних органічних лігандів, що входять до структури координаційних сполук (додатків). Залежно від природи сульфурвмісних лігандів отримано ряд протизношувальної активності для комплексів Цинку та Купруму:



РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНЕ, ЕКОЛОГІЧНЕ ТА ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ
ДОЦІЛЬНОСТІ ХІМІЧНОГО ВИЛУЧЕННЯ СІРКОВУГЛЕЦЮ ІЗ БЕНЗОЛЬНОЇ
ФРАКЦІЇ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

5.1. Рекуперація сірковуглецю в технологічному циклі ректифікації коксохімічних виробництв

Нами відзначалось, що сучасні коксохімічні виробництва не мають розроблених технологій вилучення (рекуперації або конверсії) високотоксичного сірковуглецю із БФС. Між тим, існуюча технологія ректифікації хімічних продуктів коксування (рис. 5.1) дозволяє вирішити дану проблему шляхом дослідженого нами хімічного вилучення CS_2 із БФС.

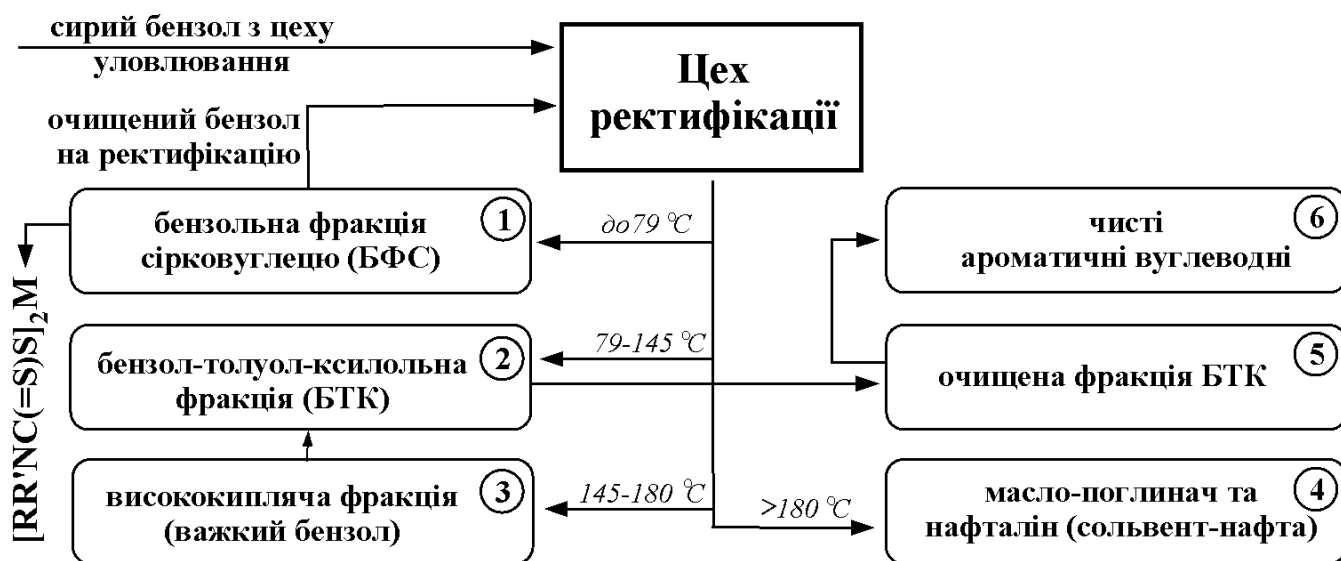


Рис. 5.1. Технологічна схема ректифікації хімічних продуктів коксування

На стадії ректифікації сирого бензолу ($T_{\text{кип}} \leq 180^\circ C$) утворюються три фракції бензолу з температурами википання:

- до $79^\circ C$ (фракція БФС) з вмістом сірковуглецю, тіофену та інших сульфурвмісних сполук;
- $79 - 145^\circ C$ (фракція БТК) з вмістом бензолу, толуолу та ксилолу як основних компонентів;
- $145 - 180^\circ C$ (фракція важкого бензолу) з вмістом висококиплячих компонентів.

Усереднений кількісний груповий склад хімічних сполук ректифікації продуктів коксування (відгін до 180 °С) наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Груповий склад хімічних продуктів коксування 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, циклогексен, метилциклогексен	5 – 15
Сульфурвмісні сполуки	сірководень, сірковуглець, тіофен, метилтіофен, диметилтіофени, триметилтіофени	0,2 – 2,0 (у перерахунку на Сульфур)
Алкани та циклоалкани	циклопентан, метилциклопентани, циклогексан, метилциклогексани, гептан, гексан	0,3 – 2,0
Решта	фенол, нітрогенвмісні сполуки, нафталін	< 1,0

Запропонована нами модифікація існуючої технології ректифікації хімічних продуктів коксування полягає в тому, що сірковуглець фракції БФС з вмістом 25 – 32 % хімічно вилучали до кінцевої концентрації 0,9 – 1,7 % уже в очищеній фракції з наступною її подачею на стадію повторної ректифікації (рис. 5.1). При цьому необхідно відмітити високу технологічність процесу, про що свідчать дані матеріального балансу хімічного вилучення сірковуглецю із 1 т БФС, що наведені в табл. 5.2.

Так, при хімічному вилученні сірковуглецю із БФС утворюється сумарна кількість 10,0 % біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II). Враховуючи велику кількість технічної води (78,1 %) після виділення кінцевого метал-хелату купруму(II), останню повторно використовують у замкненому технологічному контурі (рис. 5.2). Необхідно відмітити, що при розробці технології хімічного вилучення CS₂ із БФС коксохімічних виробництв в основу були покладені концептуальні положення

«зеленої хімії» (Top 10 DOE, US Department of Energy), що забезпечили високий рівень екологічної безпеки переробки сірковуглецю БФС в продукцію промислового призначення.

Таблиця 5.2

Матеріальний баланс хімічного вилучення сірковуглецю із 1 т БФС

Завантажено			Отримано		
речовина	маса, кг	масова частка, %	речовина	маса, кг	масова частка, %
1. БФС, 31,7 % CS ₂ :	1000,0	14,6	1. CuL ₂	684,0	10,0
CS ₂	317,3	4,6	2. Водний фільтрат:	5412,7	79,2
C ₆ H ₆ та решта компонентів	682,7	10,0	Na ₂ SO ₄	273,5	4,0
			H ₂ O та інші компоненти	5063,8	75,2
2. (C ₂ H ₅)NH	304,8	4,5			
3. NaOH, 40 % розчин:	416,7	6,1	3. Технічний C ₆ H ₆	680,6	10,0
NaOH	166,7	2,4	4. Втрати	54,7	0,8
H ₂ O	250,0	3,7	–	–	–
4. Вода для розчинення Na-солі	1895,6	27,7	–	–	–
5. CuSO ₄ , 10 % розчин:	3214,9	47,1	–	–	–
CuSO ₄ ·5H ₂ O	505,4	7,4	–	–	–
H ₂ O	2709,5	39,7	–	–	–
Всього	6832,0	100	Всього	6832,0	100

Примітка: * – умовне позначення ліганду L = (C₂H₅)₂NC(=S)S⁻.

Технологічна схема блочно-модульної установки хімічного вилучення сірковуглецю із БФС з отриманням дитіокарбаматів 3d-металів наведена на рис. 5.2.

Сірковуглець БФС надходить із цеху уловлювання сирого бензолу маслом-поглиначем в реактор *поз.2*, куди одночасно подають алкіламін та підготовлений до необхідної концентрації водний розчин гідроксиду натрію з реактора *поз.1*. Процес

ведуть при постійному перемішуванні та охолодженні, контролюючи необхідне співвідношення реагентів. Утворені дитіокарбамати лужних металів перемішують протягом 1 год, при необхідності розбавляють водою до повного їх розчинення та направляють в роздільну колону поз.3.

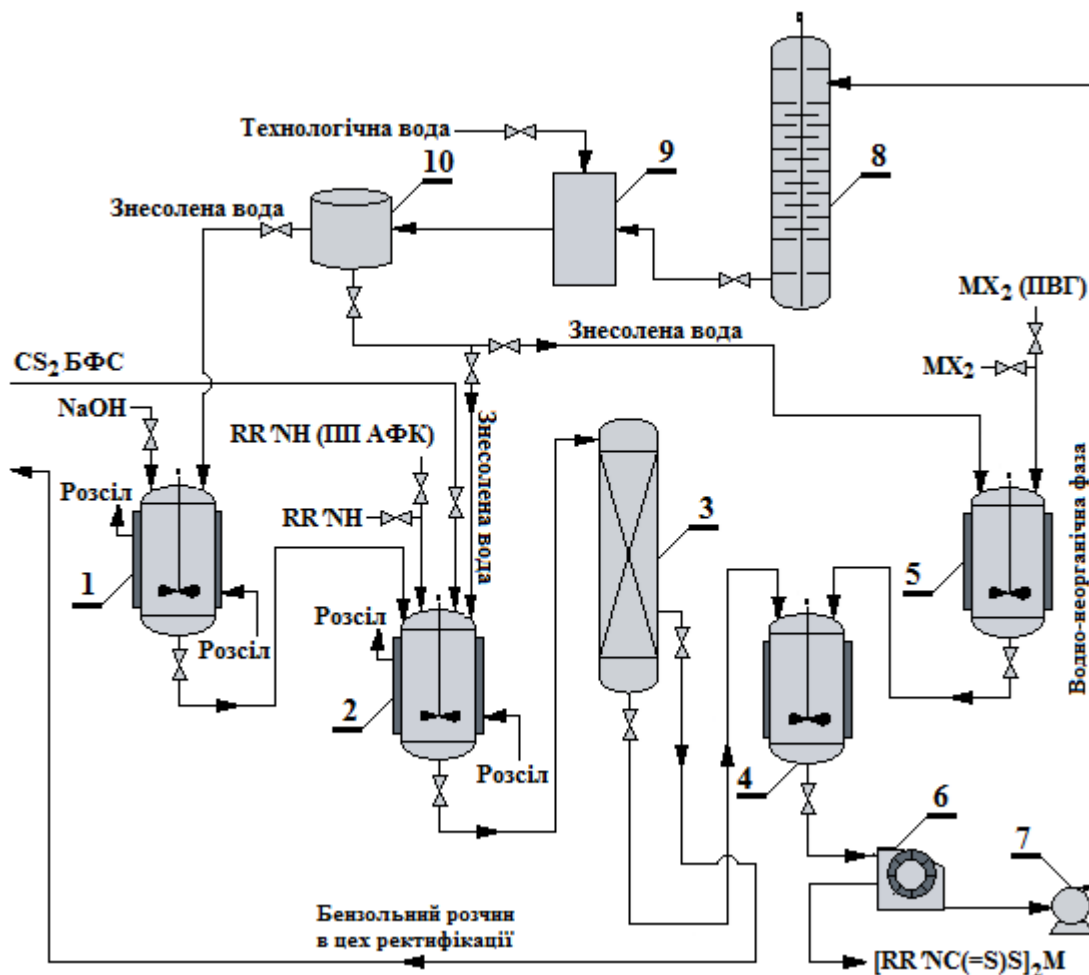


Рис. 5.2. Технологічна схема блочно-модульної установки хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічних виробництв:

1 – реактор для приготування розчину луку, 2 – реактор для утворення дитіокарбаматів лужних металів, 3 – роздільна колона, 4 – реактор для утворення дитіокарбаматів 3d-металів, 5 – реактор для приготування розчинів солей 3d-металів, 6 – центрифуга, 7 – насос, 8 – колона з адсорбентом, 9 – установка зворотного осмосу для знесолення води, 10 – резервуар для знесоленої води; прийняті скорочення: ПП АФК – пестицидні препарати алкіламонієвих солей алкілфеноксикарбонових кислот, ПВГ – промивні води гальванічних виробництв

Після розділення водно-неорганічний шар подають в реактор *поз.4*, а з реактора *поз.5* подають концентрований водний розчин солі MX_2 . Реакційну масу перемішують протягом 15 – 20 хв, підтримуючи температуру в межах 15 – 25 °С. Утворені дитіокарбамати 3d-металів подають на центрифугу *поз.6* для фільтрування. Фільтрат, що містить залишки вихідних реагентів та водорозчинні продукти реакції, насосом *поз.7* подають на колону з адсорбентом *поз.8*, а потім в установку зворотного осмосу *поз.9* для остаточного знесолення. Очищену воду направляють в резервуар *поз.10* для повторного використання. Бензольний розчин (очищена БФС) із відділення хімічного вилучення CS_2 подають в цех ректифікації на стадію повторної ректифікації.

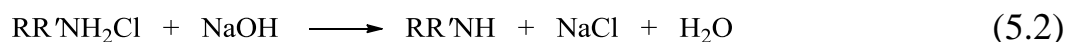
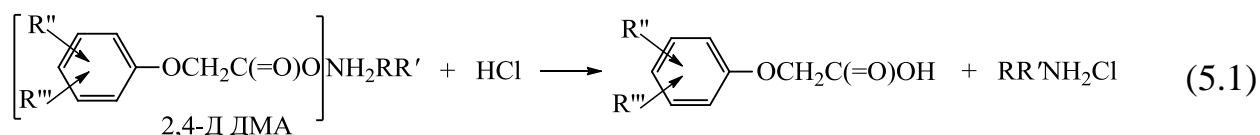
5.2. Екологічні аспекти хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції коксохімічних виробництв

Досліджена блочно-модульна установка хімічного вилучення CS_2 із БФС (рис. 5.2) може бути модифікована при сумісній реагентній переробці декількох токсичних відходів інших промислових виробництв:

– чисті алкіламіни ($RR'NH$) можуть бути замінені алкіламонієвими солями алкілфеноксикарбонових кислот, як діючих речовин $[R''R'''C_6H_3OCH_2C(=O)O]H_2NRR'$ НПП;

– чисті солі неорганічних кислот (MX_2) можуть бути замінені промивними водами гальванічних виробництв.

Так, в продовження робіт [277 – 281] нами була встановлена принципова можливість використання алкіламінів ($RR'NH$), що утворюються при обробці хлоридною кислотою алкіламонієвих солей алкілфеноксикарбонових кислот (додаток Д, табл. Д.1) за схемами:



де $R = R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

Принципова можливість утворення метал-хелатів з використанням хелатуючих лігандів (дитіокарбаматів) досліджена в роботах [282 – 287] на прикладі утворення малорозчинних солей MS_2 при утилізації промивних вод гальванічних виробництв.

Такий підхід «промислового симбіозу» дає можливість на діючих підприємствах промислових регіонів з великим екологічним навантаженням створювати об'єднані відділення з реагентної переробки токсичних промислових відходів та покращувати екологічний стан довкілля. Для впровадження сумісної утилізації декількох токсичних промислових відходів блочно-модульну установку додатково комплектують реактором для проведення реакцій (5.1) та (5.2) в одну стадію.

З врахуванням вищезазначеного підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв при хімічному вилученні CS_2 із БФС досліджували з точки зору зменшення токсичного впливу сірковуглецю в робочій зоні за рахунок глибокого його хімічного перетворення (схема (3.21), розділ 3).

При цьому техногенні ризики визначали як ступінь імовірності певної негативної події, яка може відбутись в певний час або за певних обставин на території коксохімічного виробництва або за її межами за певний проміжок часу [121]:

$$R(A) = P(A) \cdot V(A) \cdot U(A), \quad (5.3)$$

де $R(A)$ – техногенний ризик події A ;

$P(A)$ – ймовірність настання небажаної події A ;

$V(A)$ – ступінь уразливості об'єкта для події A ;

$U(A)$ – умовний повний збиток внаслідок реалізації події A .

Формула (5.3) визначає найбільш загальний тип техногенних ризиків. В нашому конкретному випадку були проведені дослідження по розрахунку можливого зменшення екотоксикологічної небезпеки (E , екотоксу) за формулою [288]:

$$E = \frac{P \cdot N}{LD_{50}}, \quad (5.4)$$

де P – персистентність (період напіврозкладу токсичної речовини);

N – максимальна норма витрати ПП за діючою речовиною, кг/га;

LD_{50} – середня смертельна доза при пероральному надходженні в організм шурів, мг/кг.

Формула (5.4) була запропонована М. М. Мельніковим для порівняння екотоксичності ПП різних хімічних класів стосовно діючої речовини. При цьому за одиницю прийнято екотоксичну небезпечність ПП ДДТ. Нами раніше [281] з

використанням формули (5.4) було досліджено зміну екотоксичності сірковуглецю та ПП із класу арилкарбонових кислот (ПП Банвел) шляхом їх сумісної хімічної взаємодії. В продовження цих робіт нами досліджено зміну екотоксичності сірковуглецю та ПП із класу алкіламонієвих солей алкілфеноксикарбонових кислот (додаток Д, табл. Д.1) за загальною схемою:

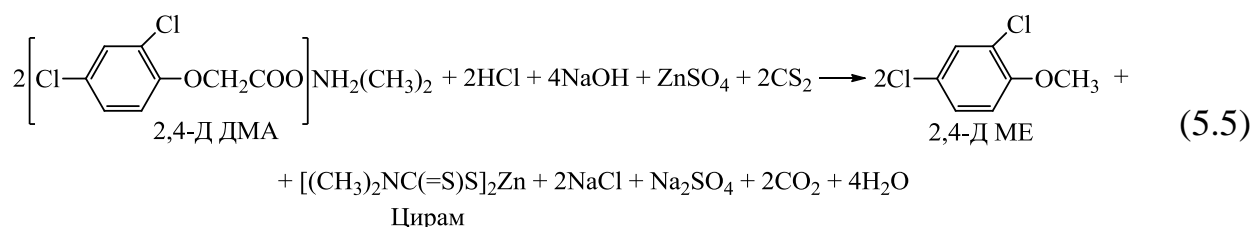


Схема (5.5) передбачає реакції декарбоксилювання, дитіокарбоксилювання, комплексоутворення та подвійного обміну при наступній послідовності введення хімічних реагентів: $\text{HCl} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{CS}_2$ БФС $\rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{ZnSO}_4$. Розраховані дані екотоксичності досліджених органічних сполук наведені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Екотоксичність органічних речовин сумісної реагентної переробки ПП та CS_2 БФС

Дослід	Препарат (речовина)	Персистентність Р, місяці	Норма витрати N, кг/га	ЛД ₅₀ , мг/кг	Екотокс Е	Е _р
1	2,4-Д ДМА	3,0	4,8	1200	$1,2 \cdot 10^{-2}$	77,6
	Цирам	1,0	3,0	1340	$2,2 \cdot 10^{-3}$	
	2,4-Д МЕ*	3,0	6,0	1500	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
2	Банвел	3,5	46,8	2375	$6,9 \cdot 10^{-2}$	144
	Цирам	1,0	3,0	1340	$2,2 \cdot 10^{-3}$	
	Дикамба	3,5	7,0	4200	$5,8 \cdot 10^{-3}$	
3	Сірковуглець**	3,5	1,0	3,2	1,09	—

Примітки: * – 2,4-Д МЕ – аналог ПП 2,4-Д БЕ;

** – для CS_2 були використані наступні дані: персистентність – на рівні максимального значення для досліджених ПП; норми витрат – на рівні ГДК робочої зони.

Зміну екотоксичності E_p вихідних речовин (2,4-Д ДМА + CS_2) за рахунок їх хімічної взаємодії (5.5) та кінцевих продуктів (Цирам + 2,4-Д МЕ) розраховували за формулою:

$$E_p = \frac{\sum E_{BP}}{\sum E_{PP}}, \quad (5.6)$$

де $\sum E_{BP}$ – екотоксичність вихідних речовин;

$\sum E_{PP}$ – екотоксичність продуктів реакції.

Отримані дані, що наведені в табл. 5.3, свідчать про наступне: при хімічній взаємодії бензольного розчину сірковуглецю (CS_2 БФС) з алкіламонієвими солями арил- та алкілфеноксикарбонових кислот екотоксичність продуктів реакції в порівнянні з вихідними речовинами зменшується в 77,6 – 144,0 рази.

5.3. Економічна доцільність хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції коксохімічних виробництв

Для визначення матеріальних затрат хімічного вилучення сірковуглецю із БФС використовували дані матеріального балансу вилучення CS_2 з 1 т БФС з отриманням кінцевого біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II), що наведені в табл. 5.2.

При середній виробничій потужності 1,5 млн. т коксу на рік на Ясинівському КХЗ щорічно утворюється близько 533,9 т БФС. Враховуючи періодичність роботи блочно-модульної установки та кількість робочих днів на рік, щоденно повинно перероблятися 2136 кг БФС. Перелік обладнання, необхідного для переробки зазначеної кількості БФС, та його вартість наведено в табл. 5.4.

Експлуатаційні витрати Z розраховували як суму витрат на реагенти, водопостачання, електроенергію, амортизацію обладнання та заробітну плату робітникам за формулою:

$$Z = C + E_n + P_l + A_m, \quad (5.7)$$

де C – витрати на сировину;

E_n – енергетичні витрати на перемішування реакційної маси, її передачу, фільтрування, сушіння готового продукту тощо;

P_l – заробітна плата робітників з надбавкою за шкідливість;

A_m – витрати на амортизацію обладнання.

Таблиця 5.4

Перелік та вартість обладнання для переробки БФС

Найменування та специфікації	Кількість, шт	Вартість*, грн
Реактор вертикальний з якірною мішалкою ($V = 6,3 \text{ м}^3$, потужність двигуна мішалки 7,5 кВт, частота обертів 50 об/хв)	2	280000
Реактор вертикальний з якірною мішалкою ($V = 2,5 \text{ м}^3$, потужність двигуна мішалки 3,0 кВт, частота обертів 50 об/хв)	1	53000
Реактор вертикальний з якірною мішалкою ($V = 4,0 \text{ м}^3$, потужність двигуна мішалки 5,5 кВт, частота обертів 50 об/хв)	1	97000
Збірники вертикальні ($V = 1,0 - 6,3 \text{ м}^3$)	6	36000
Колона роздільна ($V = 10 \text{ м}^3$)	1	27300
Центрифуга горизонтальна з різьбою та циклічним рухом (діаметр 1,32 м, максимальна швидкість 1235 об/хв, потужність двигуна 37 кВт)	1	63300
Установка зворотного осмосу (потужність 400 – 500 л/год, робочий тиск 6 – 10 атм)	1	36500
Резервуар для знесоленої води ($V = 10 \text{ м}^3$)	1	18400
Інше устаткування (трубопроводи, насоси, холодильник тощо)	–	≈ 196800
Всього		813800

Примітка: * – вартість обладнання брали з врахуванням цін ВАТ НВО «Фастівський завод хімічного машинобудування «Красный Октябрь» та ПАТ «Коростенський завод хімічного машинобудування».

Добові витрати на переробку сірковуглецю БФС наведено в табл. 5.5.

Для обслуговування блочно-модульної установки необхідний персонал приблизно з шести чоловік: хімік-технолог та хімік-аналітик (місячна заробітна плата близько 5000 грн), оператор (4000 грн), водій (3500 грн) та два вантажники (по 3000 грн).

Таблиця 5.5

Добові витрати сировини та електроенергії на переробку сірковуглецю БФС

Найменування	Вартість, грн
Витрати на сировину* :	
(C ₂ H ₅)NH	110676
NaOH	3585
CuSO ₄ ·5H ₂ O	38880
Енергетичні витрати**	1320
Всього	154461

Примітки: * – без врахування затрат на БФС та технологічну воду, вартість реагентів брали з врахуванням оптових цін ПНТП «РЕГИОН-СЕРВИС» (м. Дніпропетровськ);

** – з врахуванням тарифів для підприємств станом на 2014 рік.

З врахуванням матеріальних затрат, а також заробітної плати експлуатаційні витрати на переробку сірковуглецю БФС (без амортизації обладнання) становлять близько 155200 грн/добу. При цьому вартість біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) як продукту промислового призначення становить приблизно 141 грн/кг, що в перерахунку на добове виробництво становить 206001 грн/добу.

Прибуток без оподаткування Pr від хімічного вилучення CS₂ із БФС розраховували як різницю між доходами від можливого використання кінцевого продукту та витратами на його виробництво:

$$Pr = D - Z, \quad (5.8)$$

де D – дохід від можливого використання біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II).

$$Pr = 206001 - 155200 = 50801 \text{ грн/добу.}$$

Відповідно річний неоподаткований прибуток від хімічного вилучення CS₂ із БФС становитиме $50801 \cdot 250 \approx 12,7$ млн. грн.

5.4. Висновки

1. Запропонована технологічна схема хімічного вилучення сірковуглецю із БФС шляхом утворення кінцевих метал-хелатів деяких 3d-металів з наступною подачею очищеної бензольної фракції (вміст CS₂ не перевищує 0,9 – 1,7 %) в цех

ректифікації. Розрахований матеріальний баланс хімічного вилучення CS_2 із 1 т БФС вказує на високу технологічність процесу.

2. Показано, що хімічне вилучення CS_2 із БФС супроводжується його глибоким хімічним перетворенням та значним зменшенням токсичності (Е, екотоксу) кінцевих продуктів. Рекомендовано в регіонах з великим екологічним навантаженням використовувати блочно-модульні установки по сумісній утилізації декількох токсичних промислових відходів. За формулою Мельнікова розраховано та показано, що токсичність CS_2 при його хімічній переробці зменшується в 77,6 – 144,0 рази.

3. Показана економічна доцільність запропонованої технології хімічного вилучення CS_2 із БФС. При цьому річний неоподаткований прибуток від хімічного вилучення CS_2 із БФС з отриманням біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(II) становить 12,7 млн. грн.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертації вирішено наукову задачу підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв встановленням закономірностей хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції шляхом її обробки нуклеофільними реагентами, що дозволяє зробити такі висновки:

1. Досліджено систему CS_2 (бензольна фракція) – нуклеофіл – луг та встановлено оптимальні умови хімічного вилучення сірковуглецю:

– *при використанні первинних/вторинних амінів*: співвідношення CS_2 (бензольна фракція) : амін : луг = 1,0 : 1,1 : 1,0; послідовність завантаження CS_2 (бензольна фракція) + (амін + луг); час реакції 60 хв за температури 0 – 5 °С та 15 хв за температури 20 – 25 °С;

– *при використанні нижчих спиртів*: співвідношення CS_2 (бензольна фракція) : спирт : КОН = 1,0 : 2,0 : 1,0; послідовність завантаження (спирт + КОН) + CS_2 (бензольна фракція); час реакції 10 хв за температури 0 – 5 °С;

– *при використанні етилмеркаптану*: співвідношення CS_2 (бензольна фракція) : етилмеркаптан : NaOH = 1,0 : 1,5 : 1,0; послідовність завантаження (етилмеркаптан + NaOH) + CS_2 (бензольна фракція); час реакції 40 хв за температури 0 – 5 °С.

2. Встановлено утворення в одну стадію дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів деяких 3d-металів шляхом послідовного додавання до бензольної фракції нуклеофілів та водних розчинів солей 3d-металів. Склад та будову синтезованих сполук досліджено елементним аналізом, методами ІЧ- та атомно-абсорбційної спектроскопії. Ефективність запропонованого методу вилучення сірковуглецю із бензольної фракції підтверджується високим виходом кінцевих метал-хелатів (82 – 97 %) та низьким вмістом залишкового сірковуглецю в бензольній фракції (0,9 – 1,7 %).

3. Досліджено протизношувальні та антифрикційні властивості дитіокарбаматів натрію, купруму, цинку, кобальту(II) та ніколу(II) та ксантогенатів купруму і цинку. Встановлено, що введення даних сполук в індустріальну оливу I-40A покращує

триботехнічні властивості мастильних композицій: зношування та коефіцієнт тертя зменшуються, відповідно, в 2,0 – 16,8 та 1,3 – 2,4 рази порівняно з чистою оливою I-40A.

4. Встановлено залежність протизношувальних властивостей мастильних композицій від природи металу та лігандного оточення досліджених додатків: чим менший іонний потенціал та зарядова складова центрального іону, а також сумарний заряд (S^1+S^2) на лігандній частині, тим кращими є протизношувальні властивості дослідженого додатку.

5. Встановлено підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв із врахуванням зменшення екотоксичної небезпеки сірковуглецю за рахунок його глибокого хімічного перетворення. Показано, що при хімічній взаємодії CS_2 бензольної фракції з алкіламонієвими солями арил- та алкілфеноксикарбонових кислот екотоксичність продуктів реакції зменшується в 77,6 – 144,0 рази порівняно з вихідними речовинами.

6. Запропоновано технологічну схему хімічного вилучення CS_2 із бензольної фракції коксохімічних виробництв з використанням алкіламінів в лужному середовищі. Показано, що розроблена технологія може бути ефективно використана на стадії ректифікації органічних сполук коксохімічного виробництва, що дозволить покращити екологічний стан як самого виробництва, так і навколишнього середовища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Розміщення продуктивних сил України : навч.-метод. посібник для самост. вивч. дисц. / [С. І. Дорогунцов, Ю. І. Пітюренко, Я. Б. Олійник та ін.]. – К. : КНЕУ, 2000. – 364 с.
2. Семиноженко В. П. Промышленные отходы: проблемы и пути решения / В. П. Семиноженко, Д. В. Сталинский, А. М. Касимов. – Харьков : Индустрия, 2011. – 544 с.
3. Статистичний щорічник України за 2011 рік [за ред. Осауленка О. Г.] / Державна служба статистики України. – К. : ТОВ «Август Трейд», 2012. – С. 119.
4. Кипря А. В. Экологически безопасный метод разделения продуктов, полученных при переработке головной фракции сырого бензола реагентным способом / А. В. Кипря // Проблемы екології. – 2012. – № 1/2. – С. 3–10.
5. 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.
6. Физико-химические основы извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола химическим методом / [И. Г. Крутько, А. В. Кипря, В. А. Колбаса и др.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – 2010. – Вип. 14. – С. 85–90.
7. Директива Європейського Парламенту та Ради 2008/98/ЄС від 19 листопада 2008 року про відходи та скасування деяких Директив. Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/docs/activity-adaptation/Table%20of%20Concordance%20Waste%20Framework.pdf>
8. Решетиловский В. Альтернативные и возобновляемые ресурсы как сырье для химии и энергетики на основе метанола / В. Решетиловский // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 7. – С. 624–634.
9. Моисеев И. И. «Зеленая химия»: траектория развития / И. И. Моисеев // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 7. – С. 616–623.
10. Гайдидей Ольга Владиславовна. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Гайдидей Ольга Владиславовна. – Днепропетровск, 2003. – 197 с.

11. Тхор Ірина Іванівна. Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сульфурвмісних пестицидних препаратів : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Тхор Ірина Іванівна. – К, 2008. – 211 с.

12. Петрук Роман Васильович. Комплексний метод переробки фосфорвмісних пестицидів до екологічно безпечних продуктів та рекультивації забруднених ґрунтів : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Петрук Роман Васильович. – К, 2013. – 176 с.

13. Лейбович Р. Е. Технология коксохимического производства / Р. Е. Лейбович, Е. И. Яковлева, А. Б. Филатов. – М. : Металлургия, 1982. – 360 с.

14. Пат. 80785 Україна, МПК6 C07C 7/00, C07C 15/04, C10G 70/00. Спосіб переробки головної фракції сирого бензолу / Ярмошик Д. П., Комкова М. Є., Скрипій Ю. М., Меркулова Н. О. ; патентовласник Державний Інститут по проектуванню підприємств коксохімічної промисловості «ГИПРОКОКС». – № а200609223 ; заявл. 21.08.2006 ; опубл. 25.10.2007.

15. Марчук Г. И. Динамика и кинетика газовых примесей и аэрозолей в атмосфере и их значение для биосферы / Г. И. Марчук, А. Е. Алоян // Биосфера. – 2008. – Т. 1, № 1. – С. 48–57.

16. Химия и технология сероуглерода / [А. А. Пеликс, Б. С. Аранович, Е. А. Петров, Р. В. Котомкина]. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.

17. Смуров В. С. Производство сероуглерода / В. С. Смуров, Б. С. Аранович. – Л. : Химия, 1966. – 272 с.

18. The low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide: a review / [C. Rhodes, S. A. Riddel, J. West et al.] // Catal. Today. – 2000. – Vol. 59. – P. 443–464.

19. Smith D. E. Carbon Disulphide / D. E. Smith, R. W. Timmerman // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2004. – Vol. 4. – P. 822–842.

20. Robert J. F.. The Chemistry Of Carbonyl Sulfide / J. F. Robert // Chem. Rev. – 1957. – Vol. 57, № 4. – P. 621–640.

21. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии / А. Е. Чичибабин. – М. : Госхимиздат, 1954. – Т. I. – 797 с.

22. Study on the reaction of carbon disulfide with hydroxyl radical in aqueous solution / [F. Haojie, O. Bin, Q. Yan et al.] // Chinese Sci. Bull. – 2005. – Vol. 50, № 24. – P. 2832–2835.

23. Adewuyi Y. G. Kinetics of Hydrolysis and Oxidation of Carbon Disulfide by Hydrogen Peroxide in Alkali Medium and Application to Carbonyl Sulfide / Y. G. Adewuyi, G. Carmichael // *Environ. Sci. Technol.* – 1987. – Vol. 21, № 2. – P. 170–177.

24. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А. М. Кулиев. – Л. : Химия, 1985. – 312 с.

25. Губен И. Методы органической химии: в 4 т. / И. Губен. – М. : ОНТИ, 1935. – Т. 3., Вып. 3. – 628 с.

26. Кульберг Л. М. Синтезы органических реактивов для неорганического анализа / Л. М. Кульберг. – М. : Госхимиздат, 1947. – 165 с.

27. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Под ред. Н. С. Зефирова. – М. : Большая Российская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – С. 1141.

28. О возможности извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола химическим методом / [И. Г. Крутько, А. В. Кипря, В. А. Колбаса и др.] // *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. – 2010. – № 11. – С. 43–48.

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

30. Ramos L. A. Preparation, Characterization and Thermal Decomposition of Ammonium Salts of Dithiocarbamic Acids / L. A. Ramos, É. T. G. Cavalheiro, G. O. Chierice // *J. Thermal Anal.* – 2005. – Vol. 79, № 2. – P. 349–353.

31. Вторичные сырьевые ресурсы, как вулканизирующие добавки ненасыщенных каучуков / [О. В. Охтина, Л. А. Соколова, А. П. Ранский и др.] // *Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия : 7-я Украинская с междунар. участием научно-технич. конф. : тезисы докл.* – Днепропетровск, 2008. – С. 142–144.

32. Synthesis and Antimicrobial Activity of Potassium Salts of Alkylene-N,N'-Bis(Dithiocarbamic)Acids / [T. S. Zhivotova, G. A. Abdulina, G. G. Baikenova et al.] // *Pharm. Chem. J.* – 2006. – Vol. 40, № 8. – P. 10–11.

33. Holah D. G. Reactions of Sodium N,N-Diethyldithiocarbamate and Potassium Ethyl Xanthate with some 3d Transition Metal Halides in the presence of 2,2'-Bipyridyl and 1,10-Phenanthroline / D. G. Holah, C. N. Murphy // *Canad. J. Chem.* – 1971. – Vol. 49, № 16. – P. 2726–2732.

34. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И. Л. Кнунянц. – М. : Советская энциклопедия, 1983. – С. 323.

35. Мельников Н. Н. Химические средства защиты растений (пестициды). Справочник / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, Т. Н. Пылова. – М. : Химия, 1980. – 288 с.

36. Uhlin A. The Association of Alkali Metal N,N-Dialkyldithiocarbamates in Solution / A. Uhlin, S. Akerström // *Acta Chem. Scand.* – 1971. – Vol. 25., № 2. – P. 393–410.

37. Halls D. J. The Properties of Dithiocarbamates / D. J. Halls // *Mikrochim. Acta.* – 1969. – Vol. 57, № 1. – P. 62–77.

38. Разработка методов утилизации высокотоксичных серу– и цианосодержащих соединений / [А. Э. Антошин, С. А. Лермонтов, Ю. Н. Рейхов и др.] // *Химическая и биологическая безопасность.* – 2006. – Вып. 30, № 6. – С. 10–15.

39. Ранский А. П. Химия дитиокарбаматов. Сообщение I. Влияние растворителя на комплексообразование меди (0, I, II) с тиурамами и дитиокарбаматами / А. П. Ранский, И. И. Тхор, В. Г. Петрук // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2005. – № 5. – С. 46–51.

40. Химия дитиокарбаматов. Сообщение II. Десульфурование тиурамдисульфидов действием нуклеофильных реагентов / [А. П. Ранский, В. Г. Петрук, И. И. Тхор, О. В. Охтина] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2005. – № 6. – С. 74–77.

41. Химические добавки к полимерам. Справочник / Под ред. И. П. Масловой. – М. : Химия, 1981. – 264 с.

42. Пат. 4683316 США, C07F 11/00. Method of preparation of dithiocarbamate complexes of Molybdenum(VI) / Singhal G. N. – № 815604 ; заявл. 02.01.1986 ; опубл. 28.07.1997.

43. E. J. Mathew. Studies on some metal complexes of dithio ligands : thesis for the Degree of Doctor of Philosophy / E. J. Mathew. – Cochin University of Science and Technology, Kerala, India, 1990. – 137 p.

44. Пат. 43462 Україна, МПК9 C01B 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.

45. Onwudiwe D. C. Synthesis, Characterization and Thermal Studies of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) Complexes of N-Methyl-N-Phenyldithiocarbamate: The Single Crystal Structure of $[(C_6H_5)(CH_3)NCS_2]_4Hg_2$ / D. C. Onwudiwe, P. A. Ajibade // *Int. J. Mol. Sci.* – 2011. – Vol. 12, № 3. – P. 1964–1978.

46. Size Control and Quantum Confinement in Cu_2ZnSnS_4 Nanocrystals / [A. Khare, A. W. Wills, L. M. Ammerman et al.] // *Chem. Commun.* – 2011. – № 47. – P. 11721–11723.

47. Петрова Л. А. Твердофазный синтез диэтилдитиокарбаматов меди(II), цинка(II) и кадмия(II) при механической активации / Л. А. Петрова, В. Д. Махаев // *Журнал неорганической химии.* – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 933–938.

48. Görgülü A. O. The Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of Transition Metal Complexes Containing Nitrogen Heterocyclic Sulphur Donor Ligand / A. O. Görgülü, H. Çelikkan, M. Arslan // *Acta Chim. Slov.* – 2009. – Vol. 56, № 4. – P. 334–339.

49. Chieh C. Xanthate and Dithiocarbamate Complexes of Group IIb Elements, and an Interesting Relationship Between Two Mercury(II) Ethylxanthate Phases / C. Chieh, K. J. Moynihan // *Acta Cryst.* – 1980. – Vol. B36. – P. 1367–1371.

50. Тулюпа Ф. М. Гексил- и циклопентилдитиокарбаминаты как реагенты для амперометрического титрования селена(IV) и теллура(IV) / Ф. М. Тулюпа, В. С. Баркалов, Ю. И. Усатенко // *Журнал аналитической химии.* – 1967. – Т. 22, № 3. – С. 399–405.

51. Тулюпа Ф. М. Фотометрическое определение меди при помощи диэтанолдитиокарбамината калия / Ф. М. Тулюпа, Г. Е. Беклешова, М. А. Виткина // *Журнал аналитической химии.* – 1966. – Т. 21, № 7. – С. 783–788.

52. Тулюпа Ф. М. Гидроксикарбоксиметилдитиокарбаминаты в химическом анализе / Ф. М. Тулюпа, В. А. Павличенко // *Химия и технология воды.* – 1994. – Т. 16, № 4. – С. 404–409.

53. Тулюпа Ф. М. Дикарбоксиметилдитиокарбаминат калия как аналитический реагент / Ф. М. Тулюпа, В. А. Павличенко, Ю. И. Усатенко // Украинский химический журнал. – 1970. – Т. 36, № 2. – С. 204–213.

54. Тулюпа Ф. М. Об устойчивости дитиокарбаминатов ртути / Ф. М. Тулюпа, Л. М. Ткачева, Ю. И. Усатенко // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13, № 8. – С. 2058–2061.

55. Усатенко Ю. И. О прочности ксантогенатов и дитиокарбаминатов золота(I) / Ю. И. Усатенко, Ф. М. Тулюпа, З. Ф. Гарус // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13, № 4. – С. 1023–1026.

56. Усатенко Ю. И. Применение диэтанолтиокарбамината калия для амперометрического определения ртути и палладия / Ю. И. Усатенко, Л. М. Ткачева, Ф. М. Тулюпа // Химическая технология. – 1971. – № 18. – С. 150–154.

57. Nair C. G. R. Synthesis of a novel series of bis(dithiocarbamato)- μ -dichloro-dicopper(II) complexes / C. G. R. Nair, K. K. M. Yusuff // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1977. – Vol. 39., № 2 – P. 281–283.

58. Hendrickson A. R. Synthesis and X-ray structure of bis(diethyldithiocarbamato)(μ -dichloro)-dicopper(II), $\text{Cu}_2(\text{Et}_2\text{dtc})_2\text{Cl}_2$, and the X-ray structure of $\text{Cu}_3(\text{Et}_2\text{dtc})_2\text{Cl}_3$, an unusual mixed valence Cu(II), Cu(I) reduction product / A. R. Hendrickson, R. L. Martin, D. Taylor // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1975. – № 20. – P. 843–844.

59. Yusuff K. K. M.. Synthesis of new mixed ligand complexes of copper(II) dithiocarbamates / K. K. M. Yusuff, K. M. Basheer, M. Gopalan // Polyhedron. – 1983. – Vol. 2, № 8. – P. 839–842.

60. Linden J.G.M. Metal complexes with two different sulfur containing ligands. Electron transfer series of the $[\text{M}-\text{S}'_2\text{S}''_2]\text{Z}$ -type / J.G.M. Linden, H.G.J. Roer // Inorg. Chim. Acta. – 1971. – Vol. 5. – P. 254–256.

61. Cambi L. Über die Nitrososalze der Eisenreihe / L. Cambi // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1941. – Vol. 247., № 1–2. – P. 22–30.

62. Richard H. H. Synthesis and stereochemical rearrangements of complexes containing the Fe-S₆ core / H. H. Richard, L. H. Pinolet, R. A. Lewis // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – Vol. 93, № 2. – P. 360–371.

63. Metal ion and ligand dependency of the redox behaviour of some first row transition metal dithiocarbamates / [R. Chant, A. R. Hendrickson, R. L. Martin, N. M. Rohde] // *Aust. J. Chem.* – 1973. – Vol. 26, № 11. – P. 2533–2536.

64. Preparation and characterization of some six-, seven-, and eight-coordinate titanium(IV) N, N-dialkyldithiocarbamates / [A. N. Bhat, R. C. Fay, D. F. Lewis et al.] // *Inorg. Chem.* – 1974. – Vol. 13, № 4. – P. 886–892.

65. Willemse J. Preparation and properties of Ni(IV), Pd(IV) and Pt(IV) trisdithiocarbamato complexes / J. Willemse, J. A. Cras // *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1972. – Vol. 91, № 11 – P. 1309–1318.

66. Preparation and properties of Ni(IV), Pd(IV) and Pt(IV) trisdithiocarbamato complexes / [J. A. Cras, J. Willemse, A. W. Gal, B. G. M. C. Hummelink-Peters] // *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1973. – Vol. 92., № 6 – P. 641–650.

67. The oxidation of dithiocarbamato complexes of nickel, copper and zinc / [H. C. Brinkhoff, J. A. Cras, J. J. Steggerda, J. Willemse] // *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1969. – Vol. 88., № 6 – P. 633–640.

68. Beurskens P. T. Structure and properties of dibromo-N,N-dibutyldithiocarbamato complexes of copper(III) and gold(III) / P. T. Beurskens, J. A. Cras, Jan J. Steggerda // *Inorg. Chem.* – 1968. – Vol. 7, № 4. – P. 810–813.

69. Brinkhoff H. C. Some new nickel and copper N,N-diethyldithiocarbamates / H. C. Brinkhoff // *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1971. – Vol. 90., № 4. – P. 377–380.

70. Oxidation of dithiocarbamato metal complexes / R. M. Golding, C. M. Harris, K. J. Jessop, W. C. Tennant] // *Aust. J. Chem.* – 1972. – Vol. 25, № 12. – P. 2567–2576.

71. Fackler Jr. J. P. Structural characterization of tris(N,N-di-n-butyldithiocarbamato)-nickel(IV) bromide. A Ni-S₆ complex with unusual chemical properties / J. P. Fackler Jr., A. Avdeef, R. G. Fischer // *J. Am. Chem. Soc.* – 1970. – Vol. 92, № 23. – P. 6972–6974.

72. Gahan L. R. Tris(dithiocarbamato)metal(IV) complexes / L. R. Gahan, M. J. O'Connor // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1974. – № 2. – P. 68–69.

73. Saleh R. Y. Tris(N,N-disubstituted-dithiocarbamato)manganese(IV) and cobalt(IV) tetrafluoroborates / R. Y. Saleh, D. K. Straub // *Inorg. Chem.* – 1974. – Vol. 13, № 12. – P. 3017–3019.

74. Nigo Y. Oxidation of Nickel(II) and Copper(II) Complexes of N,N-Diethyl-dithiocarbamate / Y. Nigo, I. Masuda, K. Shinra // *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* – 1970. – № 8. – P. 476.

75. Madhusudanan P. M. Thermal decomposition kinetics of diethyl dithiocarbamate complexes of Copper(II) and Nickel(II) / P. M. Madhusudanan, K. K. M. Yusuff, C. G. R. Nair // *J. Therm. Anal. Cal.* – 1975. – Vol. 8, № 1. – P. 31–43.

76. Kumar S. Preparation, Characterization and Thermal Studies on Bis-[N-(Ethyl, *m*-Tolyl)-Dithiocarbamate] Complexes of Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) / S. Kumar, N. K. Kaushik // *J. Thermal Anal.* – 1981. – Vol. 21, № 1. – P. 3–7.

77. Химия дитиокарбаматов. Сообщение III. Синтез дитиокарбаматов металлов и изучение их эффективности в резиновых смесях / [В. И. Овчаров, А. П. Ранский, О. В. Охтина и др.] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – № 1. – С. 71–73.

78. Дослідження термоокислювальних властивостей синтетичних каучуків, стабілізованих дитіокарбаматами металів / [А. П. Ранський, М. В. Бурмістр, В. В. Лук'яненко та ін.] // I-ий Всеукраїнський з'їзд екологів : міжнар. науково-практ. конф. : збірник наук. статей. – Вінниця, 2007. – С. 281.

79. Виноградова В. Г. О механизме ингибирующего действия гексаметиленимин-дитиокарбамата меди в реакциях окисления / В. Г. Виноградова, З. К. Майзус // *Кинетика и катализ.* – 1972. – Т. XIII, Вып. 2. – С. 298–302.

80. Похідні дитіокарбамінової кислоти та їх вулканізуючі активність в поліізопрені / [А. П. Ранський, В. Г. Петрук, І. І. Тхор, Г. І. Москаленко] // *Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки : III Міжнародна науково-практ. конф. : тези допов.* – Дніпропетровськ, 2005. – Ч. II. – С. 167.

81. Пат. 2142856 Российская Федерация, МПК6 B03D 1/018. Способ получения реагента для флотации сульфидных руд / Попов Б. Н., Кашбиев Г. Г., Эссерт В. К., Роговский Г. М., Протасова Н. Н., Шаветов В. А., Змитрович В. С., Наумова Е. А., Арменкова Г. Ю., Кайтмазов Н. Г., Иванов В. А., Баскаев П. М., Яценко А. А., Малиновская И. Н., Волянский И. В., Погосянц Г. Р., Шварева Н. П. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Бератон». – № 99101314/03 ; заявл. 20.01.1999 ; опубл. 20.12.1999.

82. Пат. 7163634 США, C02F 1/42. Compositions for removing metal ions from aqueous process solutions and methods of use thereof / Morton P. – № 10/945685 ; заявл. 21.09.2004 ; опубл. 16.01.2007.

83. Пат. 6797195 США, C02F 5/12. Method for recovering and separating metals from waste streams / Kreisler L. – № 08/948273 ; заявл. 09.10.1997 ; опубл. 28.09.2004.

84. Шека З. А. Ксантогенаты металлов / З. А. Шека, Е. Е. Крисс // Работы по химии растворов и комплексных соединений. – К. : Изд-во АН УССР, 1959. – Вып. 2. – С. 135–162.

85. Практикум з органічної та біологічної хімії: навч. посібник / [Д. О. Мельничук, М. П. Вовкотруб, Н. М. Мельникова та ін.]. – К. : Національний університет біоресурсів і природокористування України, 2010. – 300 с.

86. Годэн А. М. Флотация / А. М. Годэн. – М. : Metallurgizdat, 1959. – 657 с.

87. Пат. 3767692 США, C07C 154/02. Xanthate manufacture / Chia C.-J. – № 253477 ; заявл. 15.05.1972 ; опубл. 23.10.1973.

88. Пат. 3864374 США, C07C 154/02. Manufacture of Alkali Metal Xanthates / Chia C.-J., Currah J. E., Lusby G. R. – № 416753 ; заявл. 19.11.1973 ; опубл. 04.02.1975.

89. Пат. 5239104 США, C07C 327/00. Method to Prepare Alkyl Xanthates of Phenols / Shaw J. E. – № 644763 ; заявл. 23.01.1991 ; опубл. 24.08.1993.

90. Пат. 2152928 Российская Федерация, МПК7 C07C 329/14. Способ получения н-бутилового ксантогената / Старовойтов М. К., Батрин Ю. Д., Гайдин Л. И., Козырев Н. А., Афанасьев В. Н., Пестова Г. А., Рудакова Т. В., Дьяконова Л. В. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Волжский Оргсинтез». – № 99109485/04 ; заявл. 11.05.1999 ; опубл. 20.07.2000.

91. Пат. 2184728 Российская Федерация, МПК7 C07C 329/14. Способ получения алкилксантогенатов щелочных металлов / Савран В. И., Эндюськин В. П., Ефимов Ю. Т., Симакова Н. В., Порошин Ю. А., Тюрин А. Н., Тюрин В. Н., Поликанов Н. И., Чикуров В. В. ; заявитель и патентообладатель ООО «ХИМСТРОЙСЕВ». – № 2001108249/04 ; заявл. 29.03.2001 ; опубл. 10.07.2002.

92. Пат. 2211831 Российская Федерация, МПК7 C07C 329/14. Способ получения алкилксантогенатов щелочных металлов / Савран В. И., Эндюськин В. П., Симакова Н. В. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Химпром» ; № 2002113416/04 ; заявл. 22.05.2002 ; опубл. 10.09.2003.

93. Пат. 2242463 Российская Федерация, МПК7 C07C 329/14. Способ получения щелочных алкил (C_2-C_{12}) ксантогенатов / Лисицкий В. В., Гусаков В. Н., Дмитриев Ю. К. патентообладатель ЗАО «Каустик». – № 2003113838/04 ; заявл. 12.05.2003 ; опубл. 20.12.2004.

94. Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie. Bd E4. – Stuttg, 1983. – P. 425–427.

95. Пат. 20133А Україна, МПК6 B09В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Сухий М. П., Ранський А. П., Овчаров В. І., Шаповалова Л. І., Рябченко І. В., Орел О. М. ; заявник та патентовласник ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». – № 95083672 ; заявл. 04.08.1995 ; опубл. 25.12.1997, Бюл. № 6.

96. Hüseyin Taş. Coordination Polymerization of Cyclic Ethers by Metal Xanthates and Carbamates : thesis for the M.Sc. degree / Middle East Technical University, 2003. – 76 p.

97. Jan Albert Venter. Dithiocarbonate and Trithiocarbonate Interactions with Pyrite and Copper : thesis for the M.Sc. degree / University of Pretoria, South Africa, 2007. – 112 p.

98. Norman Robert Tipman. The reactions of potassium ethyl xanthate in aqueous solution : thesis for the Degree of Doctor of Philosophy / Norman Robert Tipman. – The University of British Columbia, Canada, 1970. – 125 p.

99. Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання / [Ранський А. П., Бойченко С. В., Гордієнко О. А. та ін.]. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 328 с.

100. Акчурина Т. Х. Термостабильность и реакционная способность ксантогеновой и дитиокарбаминовой кислот по отношению к металлам / Т. Х. Акчурина // Химия и технология топлив и масел. – 1979. – № 7. – С. 526–529.

101. Synthesis, Characterization, and Luminescent Properties of Dinuclear Gold(I) Xanthate Complexes: X-ray Structure of $[Au_2(n-Bu-xanthate)_2]$ / [A. A. Mohamed, I. Kani, A. O. Ramirez, J. C. Fackler] // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43, № 13. – С. 3833–3839.

102. $[Pd(Me-Xanthate)_2]$: Synthesis, Characterization, and X-Ray Structure / [S. Shahzadi, S. Ali, R. Jabeen, M. K. Khosa] // Turk J. Chem. – 2009. – Vol. 33, № 2. – P. 307–312.

103. Кузнецова И. Н. Повышение эффективности флотации сфалерита на основе оптимизации степени окисления бутилового ксантогената : автореф. дис... канд. техн. наук: 25.00.13 / УРАН «Институт проблем комплексного освоения недр» Российской академии наук. – М., 2008. – 19 с.

104. Michio N. Spectrophotometric Studies of Ethyl Xanthate Complexes in Aqueous Solutions / N. Michio, T. Yamasaki // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1969. – Vol. 42, № 4. – P. 968–972.

105. Chunshan Z. Studies on the HPLC determination of xanthates via copper(I) xanthates and dixanthogens / Z. Chunshan, A. Bahr, G. Schwedt // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1989. – Vol. 334, № 6. – P. 527–533.

106. Sparrow G. Soluble Copper Xanthate Complexes / G. Sparrow, A. Pomianowski, J. Leja // Sep. Sci. Technol. – 1977. – Vol. 12, № 1. – P. 87–102.

107. Shiny P. Xanthate accelerators for low temperature curing of natural rubber / P. Shiny, J. Rani // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – Vol. 78, № 10. – P. 1769–1775.

108. Delepine M. Sur les xanthates de cobalt et de nickel / M. Delepine, L. Compin // Bull. Soc. Chim. France. – 1920. – Vol. 27. – P. 469–474.

109. Kariper İ. A. Optical and electronic properties of iron xanthate thin film / İ. A. Kariper, T. Özpozan // Ind. J. Pure Appl. Phys. – 2014. – Vol. 52. – P. 348–353.

110. Hagihara H. The crystal structure of lead ethylxanthate / H. Hagihara, S. Yamashita // Acta Cryst. – 1966. – Vol. 21. – P. 350–358.

111. Solution-processed copper zinc tin sulfide thin films from metal xanthate precursors / [A. Fischereder, A. Schenk, T. Rath et al.] // Monatshefte für Chemie. – 2013. – Vol. 144, № 3. – P. 273–283.

112. Chand V. B. Analytical Applications of Mercaptan-Carbon Disulphide Reaction: Determination of Mixtures Containing Mercaptans / V. B. Chand, J. Butail, H. S. Sidhu // Mikrochim. Acta. – 1982. – Vol. 77, № 5–6. – P. 393–402.

113. Encyclopedia of Chemical Processing and Design / [ed. by John. J. McKetta]. – N. Y. : Marcel Dekker, INC. – 1978. – Vol. 6. – P. 319.

114. Raju T. Formation of Granular Deposits on Platinum Electrode during Potentiometric Titration of Hexadecyltrithiocarbonate / T. Raju, K. Giribabu, V. Narayanan // Chem. Sci. Trans. – 2013. – Vol. 2, № S1. – P. 323–329.

115. Ewald A. H. Magnetically Anomalous Thio Complexes Of Iron(III) And Nickel(II) / A. H. Ewald, E. Sinn // *Aust. J. Chem.* – 1968. – Vol. 21, № 4. – P. 927–938.

116. Alias M. Synthesis, spectral, thermal and antibacterial studies of Cd(II), Mn(II) and Fe(III) complexes containing trithiocarbonate 1,3,4-thiadiazole moiety / M. Alias, H. Kassum, C. Shakir // *J. King Saud Univ. Sci.* – 2013. – Vol. 25, № 2. – P. 157–166.

117. Duncan W. E. Some Copper Mercaptides and Their Reaction with Carbon Disulfide / W. E. Duncan, E. Ott, E. E. Reid // *Ind. Eng. Chem.* – 1931. – Vol. 23, № 4. – P. 381–384.

118. Cornelius Francois Vos. The Role of Long-Chain Trithiocarbonates in the Optimization of Impala Platinum's Flotation Circuit : thesis for the degree of Masters in Engineering / University of Pretoria, 2006. – 127 p.

119. Пат. 4528141 США, C07C 154/00. Process for producing trithiocarbonic acid esters / Kimble K. B., Bresson C. R. – № 458505 ; заявл. 17.01.1983 ; опубл. 09.07.1985.

120. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; под. ред. Ю. А. Пентина. – М. : Мир, 1991. – 536 с.

121. Гордієнко Ольга Анатоліївна. Технології переробки хлорвмісних пестицидних препаратів з одержанням присадок до оливо : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Гордієнко Ольга Анатоліївна. – К, 2012. – 200 с.

122. Lippard S. J. The Chemistry of the Dithioacid and 1,1-Dithiolate Complexes / S. J. Lippard, D. Coucouvanis // *Progress in Inorganic Chemistry*. Vol. 11. – N. Y. : Interscience, 1970. – P. 233–371.

123. Adams D. M. Metal-ligand and Related Vibrations / D. M. Adams. – N. Y. : St. Martin's Press, 1967. – 398 p.

124. Watt G. W. The synthesis and characterization of methyl and ethylxanthato complexes of Pt(II), Pd(II), Ni(II), Cr(III) and Co(III) / G. W. Watt, B. J. McCormick // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1965. – Vol. 27, № 4. – P. 898–900.

125. Synthesis of the first trithiocarbonatogold complex: $[N(PPh_3)_2]_2[Au_2(\mu^2-\eta^2-CS_3)_2]$. First crystal structure of a $\mu^2-\eta^2$ -bridging trithiocarbonato complex / [J. Vicente, M.-T. Chicote, P. Pablo González-Herrero, P. J. Jones] // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – № 7. – C. 745–746.

126. Ishii A. Carbodithioic Acid Esters / A. Ishii, J. Nakayama // Top. Curr. Chem. – 2005. – Vol. 251. – P. 181–225.

127. Trithiocarbonates: exploration of a new head group for HDAC inhibitors / [F. Dehmel, T. Ciossek, T. Maier et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2007. – Vol. 17, № 17. – P. 4746–4752.

128. Srivastava A. Determination of organotrithiocarbonates with *o*-diacetoxyiodobenzoate and *N*-chlorosuccinimide in aqueous and non-aqueous media / A. Srivastava, S. K. Singh, A. Gupta // Analyst. – 1990. – Vol. 115, № 4. – P. 421–423.

129. Shankaranarayana M. L. The Electronic Spectra of some Derivatives of Xanthic, Dithiocarbamic and Trithiocarbonic Acids / M. L. Shankaranarayana, C. C. Patel // Acta. Chem. Scand. – 1965. – Vol. 19. – P. 1113–1119.

130. Janssen M. J. Physical properties of organic thiones. Part I. Electronic absorption spectra of nitrogen-containing thione compounds / M. J. Janssen // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1960. – Vol. 79., № 5. – P. 454–463.

131. Janssen M. J. Physical properties of organic thiones. Part II. Electronic absorption spectra of compounds containing the thiocarbonyl group / M. J. Janssen // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1960. – Vol. 79., № 5. – P. 464–473.

132. Nikolov G. St. Electronic spectra of diethyldithiocarbamate complexes of central atoms with closed-shell configurations / G. St. Nikolov, N. Jordanov, I. Havezov // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1971. – Vol. 33, № 4. – P. 1059–1065.

133. Koch H. P. Absorption spectra and structure of organic sulphur compounds. Part III. Vulcanisation accelerators and related compounds / H. P. Koch // J. Chem. Soc. – 1949. – P. 401–408.

134. Keijzers C. P. Extended Hückel calculation of the electron paramagnetic resonance parameters of copper(II) bis(dithiocarbamate) / C. P. Keijzers, H. J. M. De Vries, A. Van der Avoird // Inorg. Chem. – 1972. – Vol. 11, № 6. – P. 1338–1343.

135. Dingle R. Electronic spectrum of crystalline bis(diethyldithiocarbamate)nickel(II) / R. Dingle // Inorg. Chem. – 1971. – Vol. 10, № 6. – P. 1141–1144.

136. Jørgensen Chr. K. Absorption spectra of transition group complexes of sulphur-containing ligands / Chr. K. Jørgensen // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1962. – Vol. 24, № 12. – P. 1571–1585.

137. Prigogine I. Spectroscopy of Transition-Group Complexes / I. Prigogine, Chr. K. Jørgensen // *Advances in Chemical Physics*. Vol. 5. – N. Y. : Interscience, 1963. – P. 33–146.

138. Werden B. G. Transition Metal Complexes Containing 1,1-Dicyanoethylene-2,2-dithiolate / B. G. Werden, E. Billig, H. B. Gray // *Inorg. Chem.* – 1966. – Vol. 5, № 1. – P. 78–81.

139. Kasha M. Characterization of electronic transitions in complex molecules / M. Kasha // *Discuss. Faraday Soc.* – 1950. – Vol. 9. – P. 14–19.

140. Sidman J. W. Electronic Transitions Due To Nonbonding Electrons Carbonyl, Aza-Aromatic, And Other Compounds / J. W. Sidman // *Chem. Rev.* – 1958. – Vol. 58, № 4. – P. 689–713.

141. Nagakura S. On the Electronic Structure of the Carbonyl and the Amide Groups / S. Nagakura // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1952. – Vol. 25, № 3. – P. 164–168.

142. Пат. 76472 Україна, МПК6 B09B 3/00. Спосіб переробки багатокomпонентних пестицидних препаратів / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Бурмістр М. В., Лук'яненко В. В., Шebітченко Л. Н., Сандомирський О. В. ; заявник та патентовласник: ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». – № 2004010038 ; заявл. 08.01.2004 ; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8.

143. Пат. 3988249 США, C10M 1/38. Extreme pressure additive for lubricants / Gencarelli R. A., Hughes K. A., Sierakowski J. F. – № 441723 ; заявл. 11.02.1974 ; опубл. 26.10.1976.

144. Эфиры ксантогеновых и дитиокарбаминовых кислот как присадки к смазочным маслам / [А. М. Кулиев, Г. А. Гаспенова, Ч. А. Юсифов и др.] // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 1987. – Т. 27, № 6. – С. 829–833.

145. Пат. 6806241 США, C10M 141/12. Antioxidant additive compositions and lubricating compositions containing the same / Carol T. J., Donnelly S. G., Hiza R. J. ; № 10/247012 ; заявл. 19.09.2002 ; опубл. 19.10.2004.

146. Пат. 6852680 США, C10M 135/18. Dithiocarbamates containing alkylthio and hydroxyl substituents / Gatto V. J. ; № 10/062161 ; заявл. 26.10.2001 ; опубл. 08.02.2005.

147. Дитиокарбаматы и их комплексные соединения как присадки к смазочным материалам / [А. П. Ранский, О. А. Гордиенко, С. П. Прокопчук и др.] // Проблеми хімотології : III Міжнародна науково-технічна конф. : матеріали конф. – Одеса : Астропринт, 2010. – С. 22–23.

148. Мустафаев Н. П. Противозадирные и противоизношующие свойства эфиров дитиокарбаминовых кислот / Н. П. Мустафаев, Г. Р. Гасанзаде, Х. К. Гусейнов // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 2. – С. 50–52.

149. Антифрикционные свойства дитиофосфатов и дитиокарбаматов Цинка и Молибдена / [А. Б. Виппер, О. П. Паренаго, А. К. Караулов и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997. – № 3 – С. 14–17.

150. Антиокислительные свойства дитиофосфатов и дитиокарбаматов Цинка и Молибдена / [А. Б. Винхрер, О. П. Паренаго, В. А. Золотов и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – № 2 – С. 30–33.

151. Бисксантогенаты и бисдитиокарбаматы как присадки к смазочным маслам / [А. М. Кулиев, Ч. А. Юсифов, М. А. Кулиева и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – № 2. – С. 15–16.

152. Евстафьев В. П. Синтез и функциональные свойства молибденсодержащих присадок / В. П. Евстафьев, Е. А. Иванова, С. О. Меламед // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 7. – С. 44–45.

153. Пат. 2447080 Российская Федерация, МПК C07F 11/10, C10M 139/00, C10N 30/06. Молибденалкилксантогенаты и смазывающие композиции / Ейдзи Н., Нориаки С., Ёсихико А. ; патентообладатель ШЕЛЛ ИНТЭРНЕШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАНХРИЙ Б. В. (NL). – № 2009132485/04 ; заявл. 01.02.2008 ; опубл. 10.04.2012, Бюл. № 10.

154. Пат. 6706672 США, C10M 141/12. Engine lubricant using Molybdenum dithiocarbamate as an antioxidant top treatment in high Sulfur base stocks / Kelley J. C. – № 10/091722 ; заявл. 06.03.2002 ; опубл. 16.03.2004.

155. Пат. 2237705 Российская Федерация, МПК7 C10M 135/18. Многофункциональная присадка к моторным маслам, смазочная композиция и композиция присадок ; патентообладатель ООО «РЕССЕЛЛ ГРУП». – № 2003110861/04 заявл. 16.04.2003 ; опубл. 10.10.2004.

156. Kharchenko L. S. Mixed anhydrides of alkylxanthic and phosphorus-containing acids as antiwear additives for lubricating oils / L. S. Kharchenko, Yu. T. Gordash // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1972. – Vol. 8, № 1. – P. 69–71.

157. Improvement of antifriction properties of motor oils / [S. G. Arabyan, V. V. Kulagin, V. L. Lashkhi et al.] // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1986. – Vol. 22, № 11. – P. 595–597.

158. Пат. 4995996 США, C10M 135/14. Molybdenum sulfur antiwear and antioxidant lube additives / Coyle C. L., Greaney M. A., Stiefel E. I., Francis J. N., Beltzer M. – № 450751 ; заявл. 14.12.1989 ; опубл. 26.02.1991.

159. Пат. 4978464 США, C10M 139/00. Multi-function additive for lubricating oils / Coyle C. L., Halbert T. R., Stiefel E. I. – № 404143 ; заявл. 07.09.1989 ; опубл. 18.12.1990.

160. Пат. 4990271 США, C10M 135/14. Antiwear, antioxidant and friction reducing additive for lubricating oils / Francis J. N. – № 404142 ; заявл. 07.09.1989 ; опубл. 05.02.1991.

161. Пат. 5055211 США, C10M 135/18, C10M 137/10. Lubricating oil containing a mixed ligand metal complex and a metal thiophosphate / Habeeb J. J., Singhal G. H. – № 404132 ; заявл. 07.09.1989 ; опубл. 08.10.1991.

162. Пат. 5034142 США, C10M 135/14, C10M 137/06. Lubricating oil containing a Nickel alkoxyalkylxanthate, a dixanthogen, and Zinc dialkyldithiophosphate / Habeeb J. J., Singhal G. H. – № 404031 ; заявл. 07.09.1989 ; опубл. 23.07.1991.

163. Additive-additive interaction: A study of the EP and AW performance of sulphurised jojoba oil and sulphurised xanthate in the presence of Mo-containing friction modifiers / [A. K. Gupta, H. C. Bhatia, D. K. Tuli et al.] // Lubrication Science. – 1998. – Vol. 10, № 2. – P. 145–162.

164. Пат. 6187723 США, C10M 137/10. Lubricant composition containing antiwear additive combination / Holt D. G. L., Vernon P. D. F., Atherton J. I. – № 08/990052 ; заявл. 12.12.1997 ; опубл. 13.02.2001.

165. Yong G. W. A potential approach to replace sulfurized olefins with borate ester containing xanthate group in lubricating oil / G. W. Yong, L. J. Sheng, R. T. Hui // Chinese Sci. Bull. – 2008. – Vol. 53, № 7. – P. 992–997.

166. EP/AW performance evaluation of some zinc alkyl/dialkyl/alkylaryl-dithiocarbamates in four-ball tests / [V. K. Verma, R. Singh, V. Srivastava, P. K. Singh] // *Lubrication Science*. – 2004. – Vol. 16, № 2. – P. 195–203.

167. Palacios J. M. Thickness and chemical composition of films formed by antimony dithiocarbamate and zinc dithiophosphate / J. M. Palacios // *Tribol. Int.* – 1986. – Vol. 19, № 1. – P. 35–39.

168. Пат. 6096693 США, C10M 139/00, C07F 11/00. Zinc-Molybdenum-based dithiocarbamate derivative, method of producing the same, and lubricant composition containing the same / Nakanishi H., Iwasaki H., Koganei K. – № 09/256042 ; заявл. 23.02.1999 ; опублик. 01.08.2000.

169. Пат. 7763744 США, C07F 11/00, C10M 159/18. Molybdenum dialkyldithiocarbamate compositions and lubricating compositions containing the same / Tynik R. J., Donnelly S. G., Karol T. J. ; № 11/363896 ; заявл. 28.02.2006 ; опублик. 27.07.2010.

170. Parenago O. P. Zinc and molybdenum dithiocarbamates – antioxidant additives / [O. P. Parenago, A. B. Vipper, V. Srivastava, G. N. Kuz'mina] // *Lubrication Science*. – 2001. – Vol. 13, № 2. – P. 113–124.

171. Пат. 5514189 США, C10L 1/22. Dithiocarbamate-derived ethers as multifunctional additives / Farnig L. O., Horodysky A. G., Nipe R. N. – № 289078 ; заявл. 11.08.1994 ; опублик. 07.05.1996.

172. Faiz U. S. Novel Alkylborate-Dithiocarbamate Lubricant Additives: Synthesis and Tribophysical Characterization / U. S. Faiz, S. Glavatskih, O. N. Antzutkin // *Tribol. Lett.* – 2012. – Vol. 45, № 1. – P. 67–78.

173. Пат. 6232276 США, C10M 139/00. Trinuclear Molybdenum multifunctional additive for lubricating oils / Stiefel E. I., McConnachie J. M., Leta D. P., Francisco M. A., Coyle C. L., Guzi P. J., Pictroski C. F. ; № 08/844019 ; заявл. 18.04.1997 ; опублик. 15.05.2001.

174. Sodium Ethyl Xanthate. Priority Existing Chemical Secondary Notification Assessment Report № 5S. – Canberra : National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, 2000. – 85 p.

175. Zohir N. Synthesis and Structural Characterization of Xanthate (KEX) in Sight of Their Utilization in the Processes of Sulphides Flotation / N. Zohir, M. Bouhenguel, A. E. Djebaili // *J. Miner. Mater. Character. Eng.* – 2009. – Vol. 8, № 6. – P. 469–477.

176. Fredriksson A. Kinetics of Xanthate Adsorption on Metal Sulphides / A. Fredriksson, M. L. Larsson, A. Holmgren // *Conference in Minerals Engineering*, 3–4 Feb 2004. – Luleå, Sweden: Föreningen Mineralteknisk Forskning. Swedish Mineral Processing Research Association. – 2004. – 7 p.

177. Пат. 2147576 Российская Федерация, МПК7 C07C 333/16. Способ получения диметилдитиокарбамата натрия / Шварева Н. П., Наумова Е. А., Корепанов М. В., Змитрович В. С., Эссерт В. К., Шаветов В. А., Кашбиев Г. Г., Пичкалева Г. Г., Рудой В. Б., Бондарь И. И. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Бератон». – № 98119037/04 ; заявл. 19.10.1998 ; опубл. 20.04.2000.

178. Пат. 2248968 Российская Федерация, МПК7 C07C 333/16. Способ получения кристаллического диметилдитиокарбамата натрия / Тюрин А. Н., Тюрин В. Н., Акимов Л. А. ; заявитель и патентообладатель ООО «Химстройсев». – № 2003130993/04 ; заявл. 21.10.2003 ; опубл. 27.03.2005.

179. Shiny P. Synergism of Xanthate/Dithiocarbamate Accelerator in Carbon Black Filled NR Compounds / P. Shiny, J. Rani // *Iran. Polym. J.* – 2004. – Vol. 13, № 2. – P. 85–91.

180. Азатян В. В. Механизм самовоспламенения CS_2 с O_2 и характеристики активированного комплекса лимитирующей стадии / В. В. Азатян, А. Ф. Шестаков // *Кинетика и катализ.* – 2008. – Т. 49, № 5. – С. 646–650.

181. Горбунов Б. Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б. Н. Горбунов, Я. А. Гурвич, И. П. Маслова. – М. : Химия, 1981. – 368 с.

182. Мартиненко А. П. Спектрофотометричне дослідження взаємодії ксантогенатів нікелю(II) і кобальту(III) з ізомерними фенілендіамінами [електронний ресурс] / А. П. Мартиненко, В. А. Копілевич // *Праці Одеського політехнічного університету.* – 2000. – Вип. 3. – № 12. Режим доступу до журн.:

http://storage.library.opu.ua/online/periodic/opu_2000_3/6_7.htm

183. Alan Piquette. The fabrication of nanometric metal sulfides from xanthate precursors: thesis for the Degree of Doctor of Philosophy / Alan Piquette. – Western State College of Colorado, Gunnison, Colorado, 2002. – 263 p.

184. Palladium(II)/allylpalladium(II) complexes with xanthate ligands: Single-source precursors for the generation of palladium sulfide nanocrystals / [A. Singhal, D. C. Dutta, A. K. Tyagi et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – Vol. 692, № 23. – P. 5285–5294.

185. Radioprotective activity of new dithiocarbamic acid salts / [E. A. Tarakhtii, L. P. Sidorova, O. A. Zhigal'skii, O. N. Chupakhin] // *Pharm. Chem. J.* – 1998. – Vol. 32, № 1. – P. 15–19.

186. Reactions of Dithiocarbamic Acids Derived from Alkaloids, Morpholine, and Piperidine with Acrylic Acid and Its Derivatives / [T. S. Zhivotova, A. M. Gazaliev, M. K. Ibraev et al.] // *Rus. J. Applied Chem.* – 2004. – Vol. 77, № 8. – P. 1321–1324.

187. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 712 с.

188. Синтез солей дитиокарбаминовой кислоты на основе 4-амино-1,2,4-триазола [электронный ресурс] / [Д. Е. Китапбаева, А. М. Газалиев, Д. В. Бессонов и др.] // Ломоносов : XIV Международная конф. студентов, аспирантов и молодых ученых : материалы докл. – М. : Издательский центр Факультета журналистики МГУ им. М. В. Ломоносова, 2007. Режим доступа до матеріалів конференції: http://lomonosovmsu.ru/archive/Lomonosov_2007/23/Chemistry/kitapbaeva_de.doc.pdf.

189. Тиопроизводные алкалоидов: методы синтеза, строение и свойства / [М. Ж. Журинов, А. М. Газалиев, С. Д. Фазылов, М. К. Ибраев]. – Алматы : Ғылым, 2006. – 220 с.

190. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами) : № 201 від 09.07.1997 р. / Міністерство охорони здоров'я України. – К. : МОЗ України, 1997.

191. Основи хімії і фізики горючих корисних копалин / [В. І. Саранчук, М. О. Ільяшов, В. В. Ошовський, В. С. Білецький]. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.

192. Ранський А. П. Екологічно безпечна реагентна переробка сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв [електронний ресурс] / А. П. Ранський, Т. С. Тітов // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2011. – № 4. – 8 с. Режим доступа до журн.: <http://praci.vntu.edu.ua/article/view/1408/1010>

193. Тітов Т. С. Технології утилізації сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв / Т. С. Тітов, О. А. Гордієнко // Екологія-2011 : III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2011. – Т. 2. – С. 608–613.

194. Carbon disulfide. Concise International Chemical Assessment Document 46 [електронний ресурс]. – Geneva : World Health Organization, 2002. Режим доступу : <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad46.htm>

195. Carbon disulfide. International Programme On Chemical Safety : Environmental Health Criteria 10 [електронний ресурс]. – Geneva : World Health Organization, 1979. Режим доступу : <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc010.htm>

196. OSHA [1996]. Occupational Safety and Health Guideline for Carbon Disulfide [електронний ресурс]. – Washington, DC: U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration. Режим доступу : <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/carbondisulfide/recognition.html#references>

197. U.S. EPA [1994]. Chemical Summary For Carbon Disulfide. – Office Of Pollution Prevention And Toxics [електронний ресурс]. – U.S. Environmental Protection Agency. Режим доступу : http://www.epa.gov/chemfact/s_carbds.txt

198. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин – Л. : Химия, 1978. – 392 с.

199. The Reconsideration of Registrations of Products Containing Carbon Disulfide and their Associated Labels : Final Review Report And Regulatory Decision [електронний ресурс]. – Canberra : Australian Pesticides & Veterinary Medicines Authority, 2005. – 36 с. Режим доступу : http://www.apvma.gov.au/products/review/docs/carbon_disulfide_final_review_report.pdf

200. Toxicological Profile For Carbon Disulfide. – Atlanta. U. S. Department Of Health And Human Services : Agency for Toxic Substances and Disease Registry [електронний ресурс]. – 1996. – 252 с. Режим доступу : <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp82.pdf>

201. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементарноорганических соединений. – Санкт-Петербург : АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – 1280 с.

202. Свойства органических соединений. Справочник / [под. ред. Потехина А. А.]. – Л. : Химия, 1984. – 520 с.
203. Краткий справочник по химии / [под. ред. Куриленко О. Д.]. – К. : Наукова думка, 1974. – 992 с.
204. ДСТУ ГОСТ 2706.2–74. Углеводороды ароматические бензольного ряда. Хроматографический метод определения содержания основного вещества и примесей в бензоле, толуоле и ксилоле.
205. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В. А. Климова. – М. : Химия. – 1975 г. – 224 с.
206. Хавезов И. Атомно-абсорбционная спектроскопия / И. Хавезов, Д. Цалев. – Л. : Химия, 1983. – 133 с.
207. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.
208. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / [Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др.]. – М. : Высш. шк., 2004. – 361 с.
209. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1963 г. – 591 с.
210. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М. : Мир, 1965. – 219 с.
211. Manganese(IV) dithiocarbamate complexes / [K. L. Brown, R. M. Golding, P. C. Nealy et al.] // Aust. J. Chem. – 1974. – Vol. 27. – P. 2075-2081.
212. Дослідження поліфункціональних властивостей N,S-вмісних органічних сполук та їх метал-хелатів в індустріальних оливах / [А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Н. О. Діденко та ін.] // АВІА-2011 : X Міжнародна науково-технічна конф. : тези допов. – К. : НАУ, 2011. – Т. 3. – С. 104–107.
213. Дудка А. М. Методичні вказівки до виконання лабораторних та практичних робіт з дисципліни «Проектування триботехнічних систем» для студентів IV курсу спеціальності 6.090220 / А. М. Дудка, О. В. Стовпник, О. С. Кабат. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – 31 с.

214. Диха О. В. Модернізація чотирикулькової машини тертя / О. В. Диха, В. І. Мокрицький // Проблеми трибології. – 2001. – № 4. – С. 193–195.
215. Дыха А. В. Закономерности изнашивания и испытания образцов со смазочными материалами / А. В. Дыха // Проблеми тертя та зношування: науково-технічний збірник. – К. : НАУ, 2007. – вип. 47. – С. 228–241.
216. Handbook of Computational Chemistry / [J. Leszczynski, A. Kaczmarek-Kędziera, M. G. Papadopoulos et al.]. – Springer Science+Business Media. – 2012. – Vol. 2. – 1430 p.
217. Серба П. В. Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур» / П. В. Серба, С. П. Мирошниченко, Ю. Ф. Блинов. – Таганрог : ТТИ ЮФУ. – 2012. – 100 с.
218. Introduction Gaussian 09 and how to GaussView 5 Programs [електронний ресурс] / Режим доступу: <http://wendang.baidu.com/view/b798b53a87c24028915fc31b.html>.
219. Мокрушин В. С. Основы химии и технологии биоорганических и синтетических лекарственных веществ / В. С. Мокрушин, Г. А. Вавилов. – Санкт-Петербург : Проспект Науки, 2009. – 496 с.
220. Пат. 43463 Україна, МПК9 C01B 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.
221. Тітов Т. С. Реагентна переробка сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв / Т. С. Тітов, А. П. Ранський // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : VII Міжнародна науково-технічна конференція. Збірник тез доповідей. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – С. 75.
222. Мозолис В. В. Синтез N-замещенных тиомочевин / В. В. Мозолис, С. П. Йокубайтите // Успехи химии. – 1973. – Т. XLII, Вып. 7. – С. 1310–1324.
223. Тітов Т. С. Реакція взаємодії сірковуглецю з первинними та вторинними амінами / Т. С. Тітов, Н. В. Педешко, А. П. Ранський // Хімічні проблеми сьогодення: V Всеукраїнська конференція студентів, аспірантів і молодих вчених : тези допов. – Донецьк : ДонНУ, 2011. – С. 157.

224. Вредные вещества в промышленности: в 3 т. / [под. ред. Н. В. Лазарев, Э. Н. Левина]. – Л. : Химия, 1976. – Т. 2. – 624 с.

225. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. – М. : Химия, 1964. – 180 с.

226. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций / Г. Беккер. – М. : Мир, 1977. – 658 с.

227. Мищенко Г. Л. Синтетические методы органической химии / Г. Л. Мищенко, К. В. Вацуро. – М. : Химия, 1982. – С. 205.

228. Ранский А. П. Реагентная переработка высокотоксичных серосодержащих соединений [электронный ресурс] / А. П. Ранский, Т. С. Титов, О. В. Полонец // WasteEco-2012 : матеріали Міжнародної виставки та конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харків, 2012. Режим доступа:

<http://waste.ua/eco/2012/hazardous-waste/sulfur/>

229. Пат. 69639 Україна, МПК12 C01B 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Тітов Т. С., Бондарчук О. В. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201111887 ; заявл. 10.10.2011 ; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9.

230. Переробка високотоксичного сірковуглецю коксохімічних виробництв в додатки до індустріальних олив / [Т. С. Тітов, С. П. Прокопчук, А. П. Березюк, О. В. Груздева] // IV Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – С. 450–452.

231. Пат. 69645 Україна, МПК12 C01B 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Тітов Т. С., Безвозюк І. І., Полонець О. В. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201111896 ; заявл. 10.10.2011 ; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9.

232. Электропроводность и энергия активации хелатных соединений дитиокарбаматов и тиоамидов производных пиридина / [А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. М. Водженников и др.] // Докл. АН СССР. Серия химия. – 1962. – Т. 147, № 5. – С. 1094–1097.

233. Ранский А. П. Получение ксантогенатов металлов реагентной переработкой сероуглерода головной фракции коксохимических предприятий / А. П. Ранский, Т. С. Титов, Т. Н. Авдиенко // Экологический вестник России. – 2013. – № 11. – С. 18–21.

234. Пат. 93608 Україна, МПК14 С01В 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Тітов Т. С., Прокопчук С. П., Авдієнко Т. М. ; патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201404292 ; заявл. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

235. Пат. 93610 Україна, МПК14 С01В 21/00. Спосіб очищення головної фракції сирого бензолу коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Тітов Т. С., Безвозюк І. І., Балалаєв О. К. ; патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201404296 ; заявл. 22.04.2014 ; опубл. 10.10.2014, Бюл. № 19.

236. Бойченко С. В. Вступ до хімотології палив та олив: навч. посібник у двох частинах / С. В. Бойченко, В. Г. Спіркін. – Одеса : Астропринт, 2009. – Ч. 1. – 236 с.

237. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення : навч. посібник / [В. Я. Чабанний, С. О. Магопечь, О. Й. Мажейка та ін.]. – Кіровоград : Центрально-Українське видавництво, 2008. – 353 с.

238. Пат. 4927552 США, С10М 135/18. Lubricating oil composition / William Y. Lam. – № 380464 ; заявл. 17.07.1989 ; опубл. 22.05.1990.

239. Масла, вырабатываемые предприятиями Минхимнефтепрома СССР : каталог-справочник / Под ред. В. М. Школьников, Н. А. Кузнецова. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – 55 с.

240. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение : справочник / [И. Г. Анисимов, К. М. Бадыштова, С. Н. Бнатов и др.] ; под ред. В. М. Школьников. – М. : Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596 с.

241. А. с. 525670 СССР, МКИ² С07С 155/08. Эфиры дизамещенной дитиокарбаминовой кислоты как противоизносные присадки к синтетическим смазочным маслам / П. С. Белов, Г. Т. Новосартов, К. Д. Коренев, Н. М. Барай, Н. С. Барай. – № 2105606/04 ; заявл. 17.02.75 ; опубл. 25.08.76, Бюл. № 31.

242. А. с. 1642752 А1 СССР, МКИ⁵ С10М 135/14. Смазочная композиция / И. Г. Плошенко, Б. А. Бовыкин, А. П. Ранский, А. А. Митрохин, В. И. Коляда, С. М. Волков, С. Ю. Заседателев, В. В. Харитонов, П. Н. Узункоян, Э. Б. Иванкина, Н. Г. Кожаева. – № 4718936/04 ; заявл. 11.07.89.

243. Ранский А. П. Химия тиоамидов. Сообщение X. Синтез медных комплексов алкиламидов бензимидазол-2-тиокарбоновой и галогенсодержащих кислот и их исследование как присадок к смазочным маслам / А. П. Ранский, А. Г. Панасюк, А. А. Митрохин // Вопросы химии и хим. технологии. – 2006. – № 4. – С. 36–41.

244. Белинская Р. В. Серосодержащие присадки к смазочным маслам / Р. В. Белинская, С. Б. Борщевский, В. С. Левинсон // Химия и технология топлив и масел. – 1981. – № 9. – С. 56–58.

245. Дослідження дитіокарбаматів металів як присадок до індустріальної оливи І-40А / [Т. С. Тітов, А. М. Дудка, А. П. Ранський, В. І. Ситар] // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 1. – С. 185–186.

246. Ранський Анатолій Петрович. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. ... докт. хім. наук : 02.00.01 / Ранський Анатолій Петрович. – Дніпропетровськ, 2002. – 327 с.

247. Дослідження протизношувальних властивостей N,N-діалкілдитіокарбаматів деяких 3d-металів як додатків до індустріальних олив / [Т. С. Тітов, О. В. Диха, О. А. Гордієнко, О. В. Груздева] // Проблеми трибології. – 2013. – № 1. – С. 105–113.

248. Тітов Т. С. Дослідження триботехнічних властивостей N,N-діалкілдитіокарбаматів як продуктів реагентної переробки сірковуглецю коксохімічних виробництв / Т. С. Тітов, А. П. Ранський, Т. М. Авдієнко // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 246–247.

249. Тітов Т. С. Технології переробки високотоксичного сірковуглецю коксохімічних виробництв в додатки до індустріальних олив / Т. С. Тітов, А. П. Ранський, А. П. Березюк // Хімія та сучасні технології : VI Міжнародна науково-технічна конф. : тези допов. – Дніпропетровськ: ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», 2013. – Т. 1. – С. 120–121.

250. Тітов Т. С. Дослідження протизношувальних властивостей дитіокарбаматів металів як продуктів реагентної переробки сірковуглецю коксохімічних виробництв / Т. С. Тітов, Ю. Ю. Сидорчук, К. К. Жуйко // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів. Монографія : матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції. – Київ : НАУ, 2014. – С. 182–186.

251. Механізм вибіркового перенесення з точки зору резонансного потенціалу за Нечаєвим / [А. П. Ранський, Н. О. Діденко, Т. С. Тітов, І. І. Безвозюк] // Наукові праці Вінницького національного технічного університету. – 2010. – № 4. – 4 с. Режим доступу до журн.: <http://praci.vntu.edu.ua/article/view/1277/658>

252. Гаркунов Д. Н. Избирательный перенос в узлах трения / Д. Н. Гаркунов, Н. В. Крагельский, А. А. Полянов. – М. : Транспорт, 1969. – 104 с.

253. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах / Е. А. Нечаев. – Харків : Вища школа, 1989. – 143 с.

254. Куприн Виталий Павлович. Избирательная адсорбция органических веществ на металлах и подготовка поверхности перед нанесением покрытий: дис. ... докт. хим. наук : 02.00.05 / Куприн Виталий Павлович. – Днепропетровск, 1993. – 323 с.

255. Технологические аспекты реагентной переработки сероуглерода головной фракции сырого бензола коксохимических предприятий / [А. П. Ранский, Т. С. Титов, О. А. Гордиенко, А. К. Балалаев] // Экологический вестник России. – 2013. – № 4. – С. 48–51.

256. Регенерация и повторное использование солей трихлоруксусной кислоты / [А. П. Ранский, М. П. Сухой, А. Г. Панасюк, О. В. Гайдидей] // Охрана окружающей среды. – 1995. – Вып. 1. – С. 23–25.

257. Пат. 75668 Україна, МПК6 B09B 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі заміщених сим-триазинів / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Бурмістр М. В., Лук'яненко В. В., Сандомирський О. В. ; заявник і патентовласник ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». – № 2004010063; заявл. 08.01.04 ; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.

258. Пат. 75667 Україна, МПК6 B09B 3/00, A62D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г.; заявник і патентовласник ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». – № 2004010057 ; заявл. 08.01.04 ; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.

259. Тхор І. І. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату «Фентіурам» та його деривату тетраметилтіурамдисульфід / І. І. Тхор, В. Г. Петрук, А. П. Ранський // Вісник національного університету «Львівська політехніка». – 2006. – № 553. – С. 204–209.

260. Ранський А. П. Повний лужний гідроліз некондиційного пестицидного препарату диметоат з отриманням екологічно безпечних продуктів / А. П. Ранський, Р. В. Петрук // Вісник Національного авіаційного університету. – 2012. – № 1 – С. 258–265.

261. Ранський А. П. Дослідження присадних матеріалів на основі фосфорорганічних сполук / А. П. Ранський, О. В. Диха, Р. В. Петрук // Проблеми трибології. – 2012. – № 3. – С. 26–31.

262. Виноградова І. Э. Противозносные присадки к маслам / І. Э. Виноградова. – М. : Химия, 1972. – 272 с.

263. Химическое модифицирование поверхностей трения присадками на основе действующих веществ невостребованных пестицидов / [О. В. Побирченко, А. П. Ранський, І. Г. Плошенко, А. С. Мамонтов] // Вопросы химии и химической технологии. – 1998. – № 4. – С. 27–29.

264. Кужаров А. С. Влияние медьсодержащих добавок на триботехнические свойства пластичной смазки ЦИАТИМ-201 / А. С. Кужаров, О. В. Фисенко // Трение и износ. – 1992. – Т. 13, № 2. – С. 317–323.

265. Радикальные процессы при трении в сложных эфирах / [Г. П. Барчан, Г. Г. Чигаренко, А. Г. Пономаренко и др.] // Трение и износ. – 1983. – Т. 4, № 2. – С. 194–201.

266. Окислительные свойства дитиофосфатов и дитиокарбаматов цинка и молибдена / [А. Б. Виппер, О. П. Паренаго, В. А. Золотов и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – № 2. – С. 30–33.

267. Юдіна Віта Василівна. Розроблення технологій отримання цинк-барійвмісного дитіофосфату та моторної оливи до високо форсованих двигунів : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Юдіна Віта Василівна. – К., 2012. – 162 с.

268. Исследование ингибирующего действия карбамидных производных сим-триазина при окислении реактивного топлива / [В. И. Келарев, И. А. Голубева, О. Г. Грачева, М. А. Силин] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – № 8. – С. 21–26.

269. Ranskiy A. Direct synthesis of cuprum(II) complex compounds based on thioamide ligands / A. Ranskiy, N. Didenko // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, № 4. – P. 371–378.

270. Поліфункціональні властивості тіоамідних комплексів у складі індустриальних олив / [Н. О. Діденко, А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва] // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів : V міжнар. науково-практ. конф. : тези допов. – К, 2014. – С. 336–337.

271. Семенидго Е. Г. Моторные и реактивные масла и жидкости / Е. Г. Семенидго; под ред. К. К. Попок. – М. : Химия, 1964. – 704 с.

272. Присадки к маслам и топливам / М. : Гостоптехиздат, 1961. – 396 с.

273. Заславский Ю. С. Трибология смазочных материалов / Ю. С. Заславский. – М. : Химия, 1991. – 239 с.

274. Дей К. Теоретическая неорганическая химия / К. Дей, Д. Селбин. – М. : Химия, 1969. – 432 с.

275. Свойства неорганических соединений. Справочник / [под ред. Ефремова А. И.]. – Л. : Химия, 1983. – 392 с.

276. Технологічний дизайн присадок до індустриальних олив, отриманих реагентною переробкою високотоксичних промислових відходів / [Т. С. Тітов, А. П. Ранський, О. В. Диха та ін.] // Проблеми трибології. – 2014. – № 4. – С. 81–89.

277. Пат. 69780 Україна, МПК12 C01B 21/00. Спосіб утилізації сірковуглецю головної фракції коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Тітов Т. С., Гордієнко О. А. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201113233 ; заявл. 09.11.2011 ; опубл. 10.05.2012, Бюл. № 9.

278. Пат. 70039 Україна, МПК12 B09B 3/00. Спосіб утилізації сірковуглецю головної фракції сирого бензолу коксохімічних виробництв та пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Тітов Т. С. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201113204 ; заявл. 09.11.2011 ; опубл. 25.05.2012, Бюл. № 10.

279. Модифікування регенованих індустриальних олив сірковмісними присадними матеріалами / [О. А. Гордієнко, Р. В. Петрук, Т. С. Тітов та ін.] // Проблеми хімотології : матеріали IV Міжнародної науково-технічної конф. – Одеса : Астропринт, 2012. – С. 191–192.

280. Ранский А. П. Совместная утилизация сероуглерода головной фракции коксохимических предприятий и некондиционных пестицидных препаратов [электронный ресурс] / А. П. Ранский, Т. С. Титов, О. А. Гордиенко // WasteECo-2012 : матеріали Міжнародної виставки та конференції «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харків, 2012. Режим доступу:

<http://waste.ua/eco/2012/hazardous-waste/pesticide/>

281. Economic efficiency and anthropogenic risks of regeneration of industrial oils / [A. Ranskiy, O. Gordienko, T. Titov et al.] // Proceedings of the National Aviation University. – 2013. – Vol. 57, № 4. – P. 128–134.

282. Утилізація лужно-сульфідних розчинів промислових виробництв / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, О. А. Гордієнко та ін.] // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2012. – № 1. – С. 30–33.

283. Пат. 66946 Україна, МПК11 B09B 3/00, C02F 1/62. Спосіб переробки високотоксичних речовин та вилучення іонів міді(II) з промивних вод електрохімічного мідніння / Ранський А. П., Тітов Т. С., Гордієнко О. А., Звездецька Н. С., Полонець О. В. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201108120 ; заявл. 29.06.2011 ; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2.

284. Пат. 71736 Україна, МПК C02F 1/58, C02F 1/62. Спосіб переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі Стануму та Бісмуту промивних вод гальванічних виробництв / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Прокопчук С. П., Полонець О. В., Тітов Т. С. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201200209 ; заявл. 06.01.2012 ; опубл. 25.07.2012, Бюл. № 14.

285. Пат. 71740 Україна, МПК C02F 1/58, C02F 1/62. Спосіб переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі Стануму та Ніколу промивних вод гальванічних виробництв / Ранський А. П., Полонець О. В., Євсєєва М. В., Тітов Т. С., Гордієнко О. А., Ющенко Т. І. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201200227 ; заявл. 06.01.2012 ; опубл. 25.07.2012, Бюл. № 14.

286. Пат. 71743 Україна, МПК C02F 1/58, C02F 1/62. Спосіб переробки високотоксичних речовин і бінарних систем у складі Купруму та Цинку промивних вод гальванічних виробництв / Ранський А. П., Звуздецька Н. С., Полонець О. В., Тітов Т. С., Євсєєва М. В. ; заявник та патентовласник Вінницький національний технічний університет. – № u201200232 ; заявл. 06.01.2012 ; опубл. 25.07.2012, Бюл. № 14.

287. Комбінована переробка високотоксичних відходів промислових виробництв / [А. П. Ранський, О. В. Полонець, Т. І. Панченко та ін.] // Екологія-2011: III Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових статей. – Вінниця : ВНТУ, 2011. – Т. 2. – С. 620–622.

288. Порівняльна токсикологічна оцінка нових фунгіцидів з класу стробілуринів, що застосовуються в яблуневих садах / [С. Т. Омельчук, О. М. Коршун, В. Г. Бардов та ін.] // Современные проблемы токсикологии. – 2006. – № 3. – С. 51–58.

Додаток А

Дослідження фізико-хімічних характеристик дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів металів

Таблиця А.1

Характеристичні частоти коливань в диметилдитіокарбаматах металів [121]

Сполука	Коливання CH ₃ -групи		Коливання C–N-групи		Коливання –C(=S)S-групи	
	C–H, ν , см ⁻¹	CH ₃ , δ , см ⁻¹	C–N, ν_1 , см ⁻¹	C–N, ν_2 , см ⁻¹	\geq C–S, ν , см ⁻¹	C=S, ν , см ⁻¹
Na(lig) [*]	2989 ^{**}	1358	1500	1159	1277	1082
Cu(lig) ₂	2939	1392	1538	1162	1258	1060
Zn(lig) ₂	2940	1393	1533	1158	1251	1060
Co(lig) ₂	2939	1396	1534	1153	1260	1061
Ni(lig) ₂	2924	1402	1553	1154	1251	1061
Sn(lig) ₂	2939	1396	1535	1160	1251	1059
Pb(lig) ₂	2931	1388	1512	1154	1250	1060
Cd(lig) ₂	2940	1387	1518	1152	1249	1054
Hg(lig) ₂	2932	1386	1518	1150	1252	1055

Примітки: * – умовне позначення ліганду lig = (CH₃)₂NC(=S)S⁻;

** – ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі Spесord IR-75 в таблетках з KBr.

Таблиця А.2

Характеристичні частоти коливань в координаційних сполуках купруму(I) на основі ксантогенових кислот [124]

Сполука	Коливання алкільної групи			Коливання \geq C–O–C групи		Коливання C–S групи		Коливання Cu–S групи, ν , см ⁻¹	Коливання Cu–Cl групи, ν , см ⁻¹
	CH ₃ , ν , см ⁻¹	CH ₂ , ν , см ⁻¹	CH ₃ , δ , см ⁻¹	\geq C–O, ν_1 , см ⁻¹	C–O–C, ν_2 , см ⁻¹	C–S, ν_1 , см ⁻¹	C–S, ν_2 , см ⁻¹		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu ₂ (lig ¹)Cl [*]	2960 _{сл}	2920 _{сл} 2300 _{ср} 1740 _{ср} 1620 _{ср}	1450 _{сл} 1370 _{сл}	1210 _с	425 _{д.сл}	520 _с	450 _{сл}	346 _с	261 _с 210 _{сл}

Продовження табл. А.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Cu}_2(\text{lig}^2)\text{Cl}$	2960 _{сп}	2920 _{сл} 2300 _{сп} 1740 _{сп}	1500 _с 1370 _{сп}	1200 _{д.} с	410 _с	551 _с	470 _с	340 _{сп}	270 _{сп} 240 _{сп}
$\text{Cu}_2(\text{lig}^3)\text{Cl}$	2980 _с	2920 _{сл} 2300 _{сп} 1970 _{сп} 1740 _{сп} 1630 _{сп}	1480 _с 1370 _{сп}	1230 _{сл}	413 _{сп}	515 _{сп}	462 _с	350 _{сл}	266 _{сп} 235 _{сп}
$\text{Cu}_2(\text{lig}^4)\text{Cl}$	2960 _с	2920 _{сл} 1740 _{сп}	1450 _{сп} 1370 _{сп}	1220 _{сп}	438 _с	551 _с	580 _с	345 _{сп}	273 _с 237 _{сп}

Примітка: * – умовне позначення лігандів $\text{lig}^1 = i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$, $\text{lig}^2 = \text{втор-C}_4\text{H}_9\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$, $\text{lig}^3 = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$, $\text{lig}^4 = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$.

Таблиця А.3

Характеристичні частоти коливань в тритіокарбонатах металів [116]

Сполука	$\nu(\text{C}=\text{S}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}-\text{S}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}\cdots\text{S}), \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{M}-\text{S}), \text{cm}^{-1}$
1	2	3	4	5
$\text{K}(\text{lig}^1)^*$	1047	752	952	–
$\text{Cd}(\text{lig}^1)_2$	1041	765	940	445
$\text{Mn}(\text{lig}^1)_2$	1056	786	941	401
$\text{Fe}_2(\text{lig}^1)_4$	1040	763	942	470
$\text{K}(\text{lig}^2)$	1031	777	943	–
$\text{Cd}(\text{lig}^2)$	1026	792	933	420
$\text{Mn}(\text{lig}^2)$	1022	789	932	416
$\text{Fe}(\text{lig}^2)$	1026	786	930	424

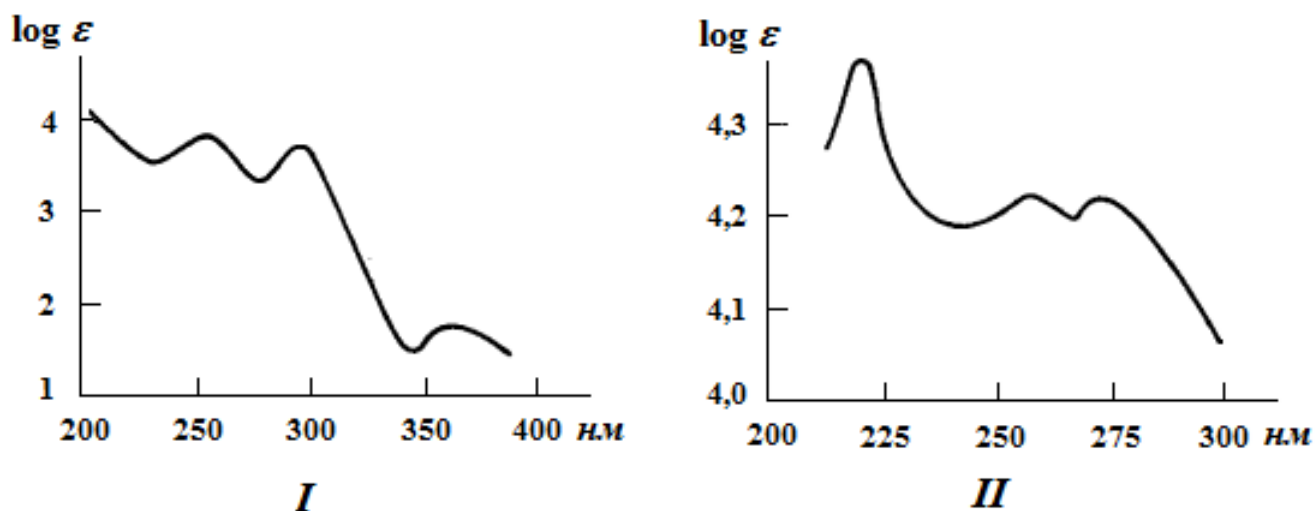
Примітка: * – умовне позначення лігандів $\text{lig}^1 = \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{S}^-$, $\text{lig}^2 = \text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{S}^-$.

Таблиця А.4

Електронні спектри похідних дитіокарбамінової кислоти [129]

Сполука	Розчинник					
	гептан		етанол		вода	
	λ_{\max} , нм	$\log \epsilon$	λ_{\max} , нм	$\log \epsilon$	λ_{\max} , нм	$\log \epsilon$
1	2	3	4	5	6	7
Na(lig ¹)*	–	–	258	4,10	257	4,12
	–	–	292	4,21	283	4,21
	–	–	362	1,80	350	1,84
[(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂](lig ²)	–	–	255	4,10	257	4,02
	–	–	288	4,00	281	4,01
	–	–	357	1,81	348	1,84
[(CH ₂) ₅ NH ₂](lig ³)	–	–	252	4,15	260	4,11
	–	–	284	4,02	280	4,10
	–	–	365	1,82	351	1,85
(lig ⁴) ₂	223	4,17	222	4,15	–	–
	250 _{пл}	–	250 _{пл}	–	–	–
	278 _{пл}	3,93	275 _{пл}	3,96	–	–
(lig ²) ₂	225	4,20	220	4,10	–	–
	250	4,16	252	3,91	–	–
	278	4,03	276	3,87	–	–
(lig ¹) ₂	221	4,25	220	4,23	–	–
	254	4,23	259	4,21	–	–
	279	4,21	272	4,21	–	–
(lig ⁵) ₂	220	4,35	218	4,37	–	–
	255	4,19	264	4,20	–	–
	278	4,20	272	4,21	–	–

Примітка: * – умовне позначення лігандів lig¹ = (i-C₃H₇)₂NC(=S)S⁻, lig² = (C₂H₅)₂NC(=S)S⁻, lig³ = (CH₂)₅NC(=S)S⁻, lig⁴ = (CH₃)₂NC(=S)S⁻, lig⁵ = (C₄H₉)₂NC(=S)S⁻.

Рис. А.1. Електронні спектри похідних дитіокарбамінової кислоти: I – Na(lig¹), II – (lig⁵)₂

Електронні спектри похідних ксантогенової кислоти [129]

Сполука	Розчинник							
	гептан		етанол		ацетонітрил		вода	
	λ_{\max} , нм	$\log \varepsilon$	λ_{\max} , нм	$\log \varepsilon$	λ_{\max} , нм	$\log \varepsilon$	λ_{\max} , нм	$\log \varepsilon$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$K(\text{lig}^1)^*$	–	–	228	3,97	–	–	226	3,90
	–	–	304	4,31	–	–	302	4,28
	–	–	382,5	1,71	–	–	381,5	1,71
$K(\text{lig}^2)$	–	–	229	4,00	–	–	229	3,90
	–	–	304	4,30	–	–	301	1,82
	–	–	386	1,80	–	–	381	1,82
$K(\text{lig}^3)$	–	–	229	3,98	–	–	229	3,96
	–	–	304	4,25	–	–	303	4,30
	–	–	387	1,75	–	–	384	1,72
$(\text{lig}^1)_2$	240	4,31	239	4,34	239	4,31	–	–
	278	3,90	279	3,91	282	3,92	–	–
	361	1,94	368	1,94	358	1,92	–	–
$(\text{lig}^2)_2$	244	4,38	243	4,37	243	4,38	–	–
	286	3,92	287	3,91	288	3,90	–	–
	365	1,91	362	1,92	360	1,92	–	–
$[\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}(=\text{S})](\text{lig}^2)$	225	4,30	224	4,34	–	–	–	–
	285	3,90	286	3,80	–	–	–	–
	365	1,90	363	1,91	–	–	–	–
$[\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})](\text{lig}^2)$	–	–	223	3,90	–	–	221	3,92
	–	–	280	4,21	–	–	281	4,20
	–	–	354	1,75	–	–	343	1,80

Примітка: * – умовне позначення лігандів $\text{lig}^1 = \text{CH}_3\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$, $\text{lig}^2 = \text{C}_4\text{H}_9\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$, $\text{lig}^3 = i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OC}(=\text{S})\text{S}^-$.

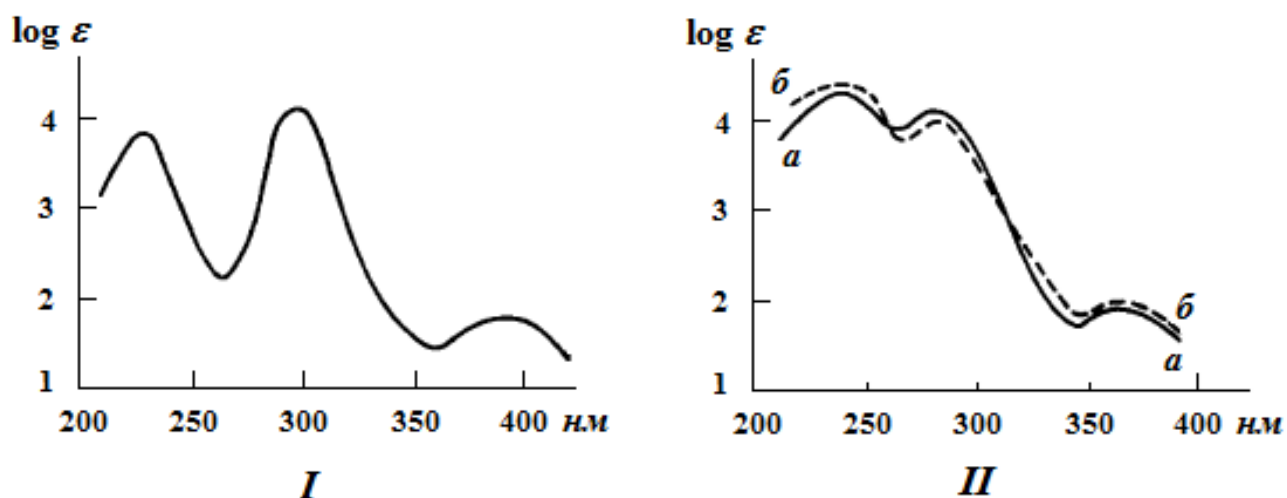


Рис. А.2. Електронні спектри похідних ксантогенової кислоти: I – $K(\text{lig}^2)$, II – $(\text{lig}^2)_2$: (а) – в гептані, (б) – в етанолі

Таблиця А.6

Електронні спектри похідних тритіокарбонової кислоти [129]

Сполука	Розчинник							
	гептан		етанол		ацетонітрил		вода	
	λ_{\max} , нм	$\log \varepsilon$	λ_{\max} , нм	$\log \varepsilon$	λ_{\max} , нм	$\log \varepsilon$	λ_{\max} , нм	$\log \varepsilon$
K(lig)*	–	–	235	3,60	236	3,60	235	3,60
			308	3,85	302	3,89	310	3,82
			330–	3,92	330–	3,95	330–	3,94
			350	1,80	350	1,60	350	1,80
			430		446		425	
(lig) ₂	258	3,70	255	3,70	256	3,68	–	–
	306	3,82	308	3,65	310	3,71	–	–
	450	1,70	444	1,80	445	1,71	–	–

Примітка: * – умовне позначення ліганду lig = C₄H₉SC(=S)S⁻.

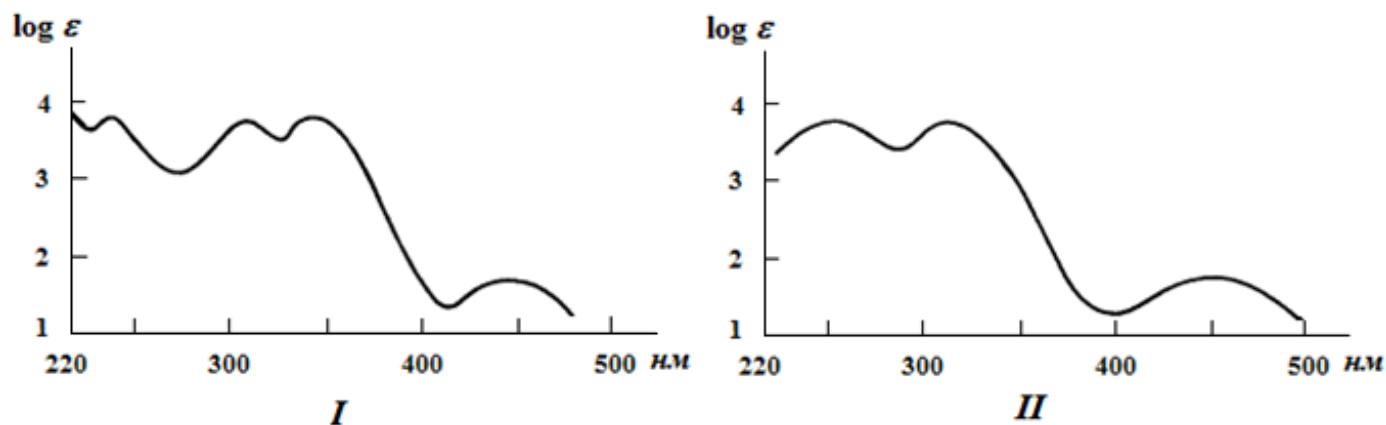


Рис. А.3. Електронні спектри похідних тритіокарбонової кислоти: I – K(lig), II – (lig)₂.

Таблиця А.7

Результати термогравіметричних досліджень комплексних сполук Cd(II), Mn(II) та Fe(III) на основі похідних тритіокарбонової кислоти [116]

Комп-лекс	Стадії розкладання	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, знайдено/вираховано, %	Фрагменти розкладання
1	2	3	4	5
Cd(lig ¹) ₂ *	I	75 – 200	17,21/17,63	3C ₂ H ₅ OH
	II	220 – 650	43,61/43,45	2C ₅ H ₄ N ₃ O ₂ S ліганду
	III	650 – 795	38,98/38,90	CdS ₆

Продовження табл. А.7

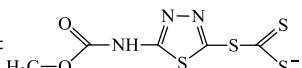
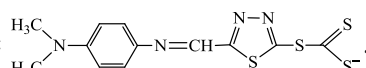
1	2	3	4	5
Mn(lig ¹) ₂	I	70 – 130	6,98/6,87	C ₂ H ₅ OH
	II	130 – 250	5,65/5,38	координована вода
	III	250 – 675	50,88/50,82	2C ₅ H ₄ N ₃ O ₂ S ліганду
	IV	675 – 845	36,66/36,91	MnS ₆
Fe ₂ (lig ¹) ₄	I	40 – 90	2,54/2,80	2H ₂ O
	II	90 – 740	58,87/58,54	4C ₅ H ₄ N ₃ O ₂ S, Cl ₂ ліганду
	III	740 – 890	38,43/38,64	2FeS ₆
Cd(lig ²)	I	50 – 230	27,35/27,42	4C ₂ H ₅ OH
	II	230 – 320	4,57/4,47	2CH ₃
	III	320 – 760	37,31/37,03	C ₁₀ H ₅ N ₄ S, Cl ліганду
	IV	760 – 880	31,20/31,06	CdS ₃
Mn(lig ²)	I	40 – 90	7,05/7,10	H ₂ O
	II	90 – 200	3,50/3,55	координована вода
	III	200 – 270	11,68/11,36	CH ₃ COO
	IV	270 – 355	5,71/5,91	2CH ₃
	V	355 – 790	42,29/42,01	C ₁₀ H ₅ N ₄ S ліганду
	VI	790 – 900	29,88/29,77	MnS ₃
Fe(lig ²)	I	80 – 210	15,88/15,97	2C ₂ H ₅ OH
	II	210 – 260	3,32/3,12	координована вода
	III	260 – 365	5,29/5,20	2CH ₃
	IV	365 – 810	49,88/49,31	C ₁₀ H ₅ N ₄ S, Cl ₂ ліганду
	V	810 – 900	26,67/26,36	FeS ₃

Примітка: * – умовне позначення лігандів $\text{lig}^1 = \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{S}=\text{S}$, $\text{lig}^2 = \text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{S}=\text{S}$.

Таблиця А.8

Результати спектральних та магнітних досліджень комплексних сполук Cd(II), Mn(II) та Fe(III) на основі похідних тритіокарбонової кислоти

Комп-лекс	Максимуми в електронних спектрах, см ⁻¹	Електронні переходи	M _{эф} , м,Б,	Природа зв'язку	Геометрія комплексу
Cd(lig ¹) ₂ *	23,786	внутрішньолігандне перенесення заряду	—	—	тетраедр
	28,571				
Mn(lig ¹) ₂	11,688	⁶ A _{1g} → ⁴ T _{1g(G)}	4,88	ковалентна	октаедр
	18,348	⁶ A _{1g} → ⁴ T _{2g(G)}			
	26,505	⁶ A _{1g} → ⁶ A _{1g} + ⁴ E _g			
Fe ₂ (lig ¹) ₄	11,695	⁶ A _{1g} → ⁴ T _{1g}	5,16	іонна	октаедр
	18,518	⁶ A _{1g} → ⁴ T _{2g}			
	26,315	⁶ A _{1g} → ⁶ A _{1g} + ⁴ E _g			
Cd(lig ²)	22,347	внутрішньолігандне перенесення заряду	—	—	тетраедр
	27,027				
	32,894				
Mn(lig ²)	12,658	⁶ A _{1g} → ⁴ T _{1g(G)}	4,90	ковалентна	октаедр
	18,765	⁶ A _{1g} → ⁴ T _{2g(G)}			
	27,766	⁶ A _{1g} → ⁶ A _{1g} + ⁴ E _g			
Fe(lig ²)	11,960	⁶ A _{1g} → ⁴ T _{1g}	4,91	іонна	октаедр
	19,615	⁶ A _{1g} → ⁴ T _{2g}			
	26,950	⁶ A _{1g} → ⁶ A _{1g} + ⁴ E _g			

Примітка: * – умовне позначення лігандів lig¹ = , lig² = .

Додаток Б

ІЧ-спектри деяких дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів лужних та 3d-металів

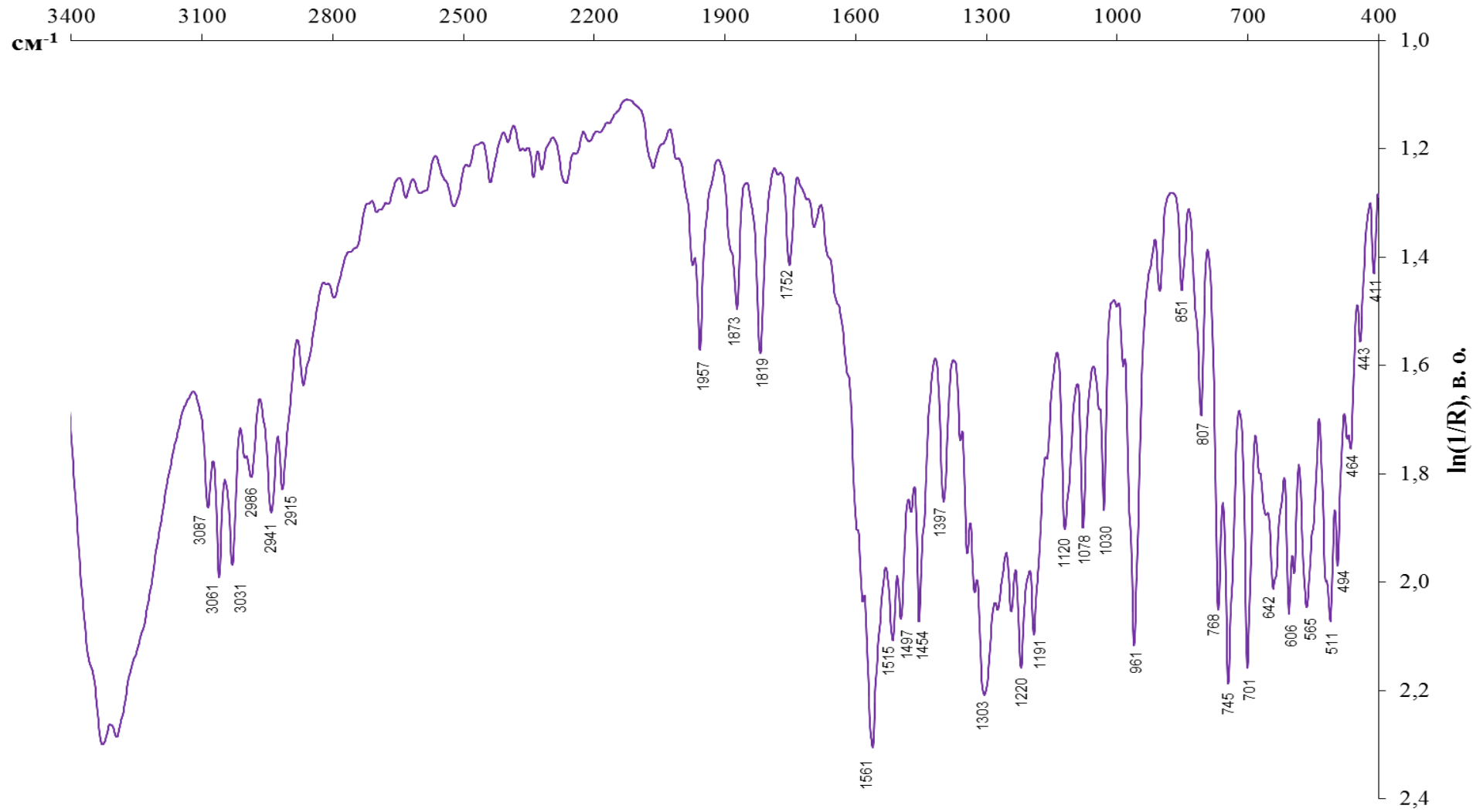


Рис. Б.1. ІЧ-спектр бензилдитіокарбамату калію

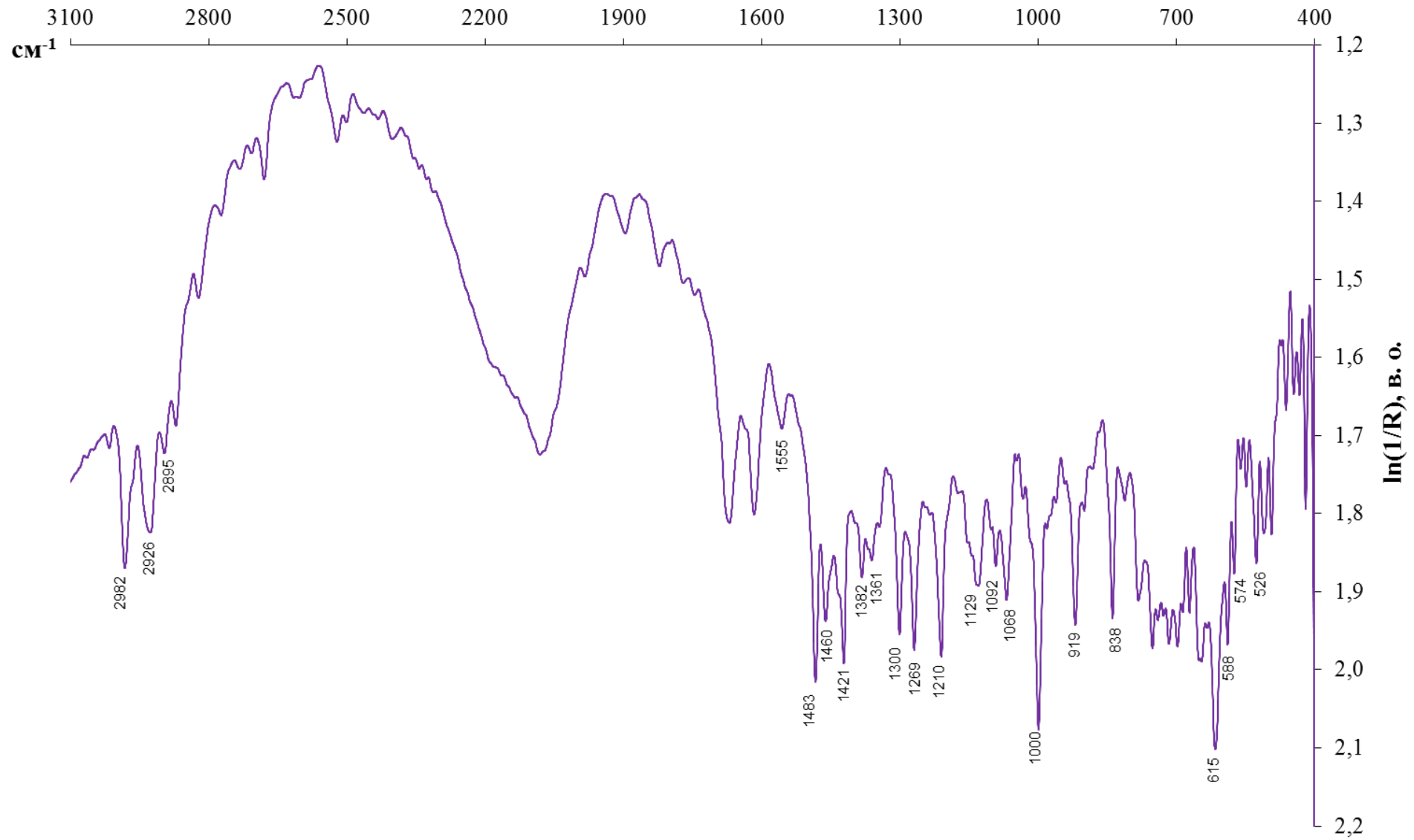


Рис. Б.2. ІЧ-спектр N,N-діетилдитіокарбамату натрію

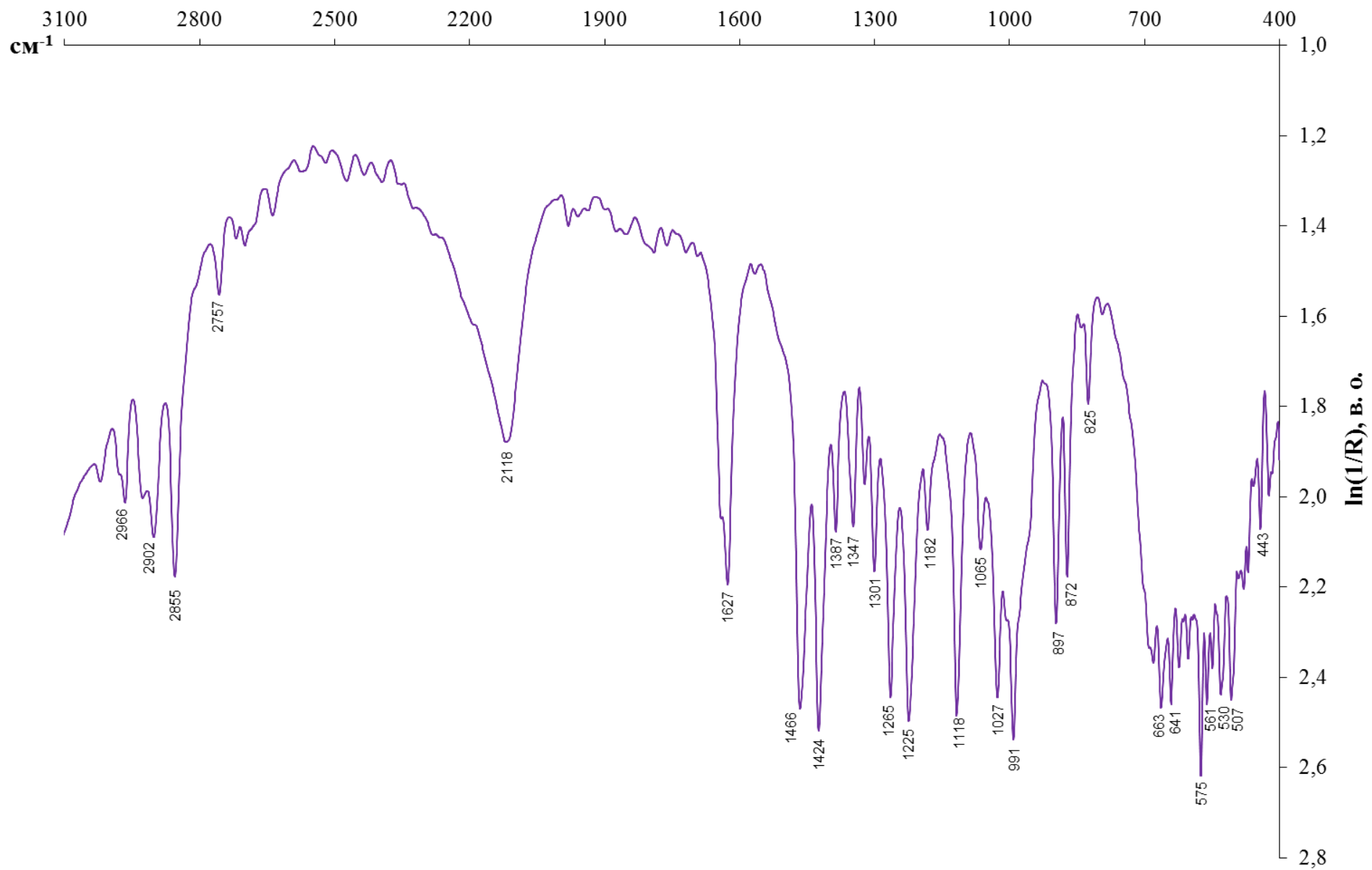


Рис. Б.3. ІЧ-спектр морфоліддитіокарбамату натрію

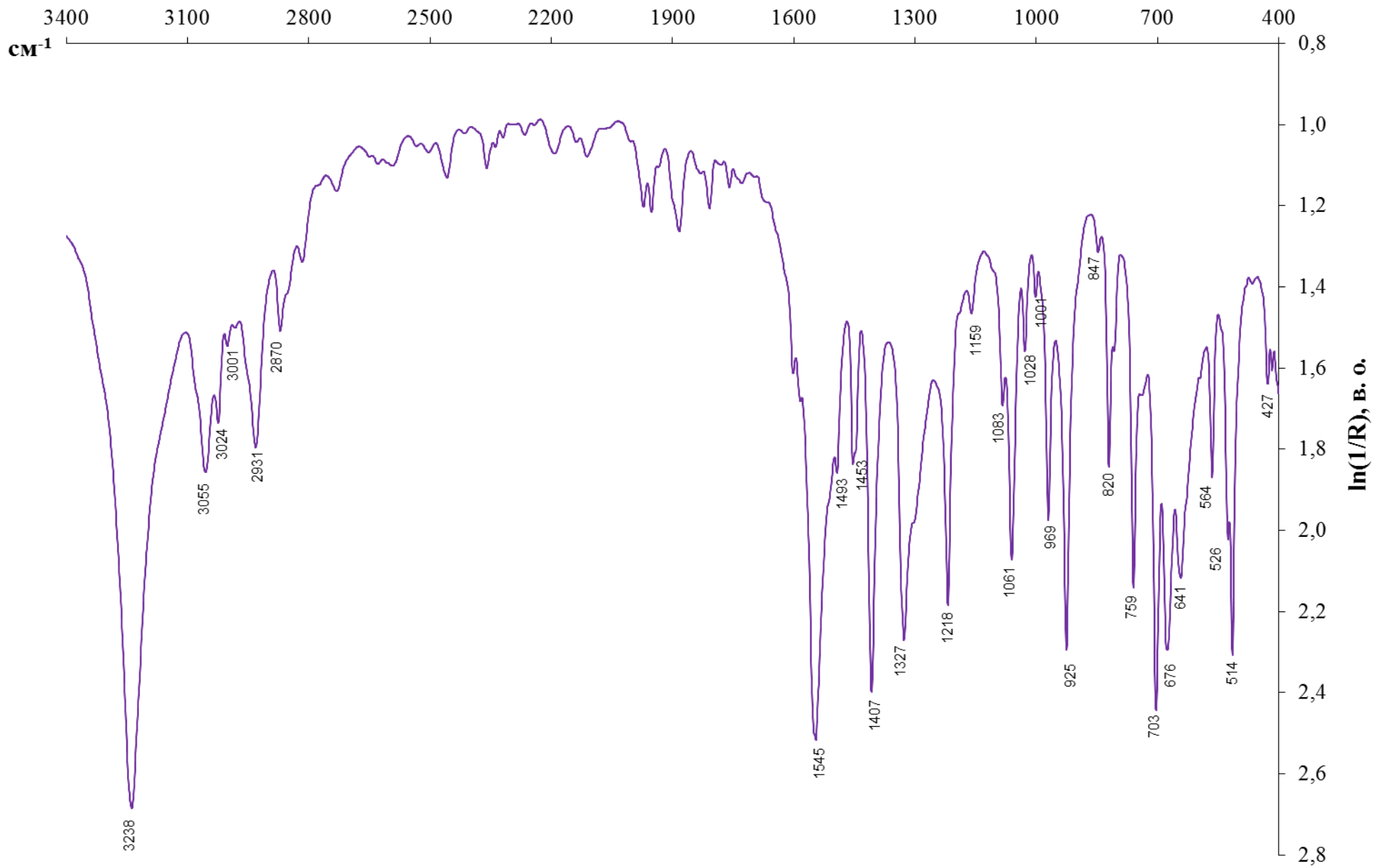


Рис. Б.4. ІЧ-спектр біс-(бензилдітіокарбамато)ніколу(ІІ)

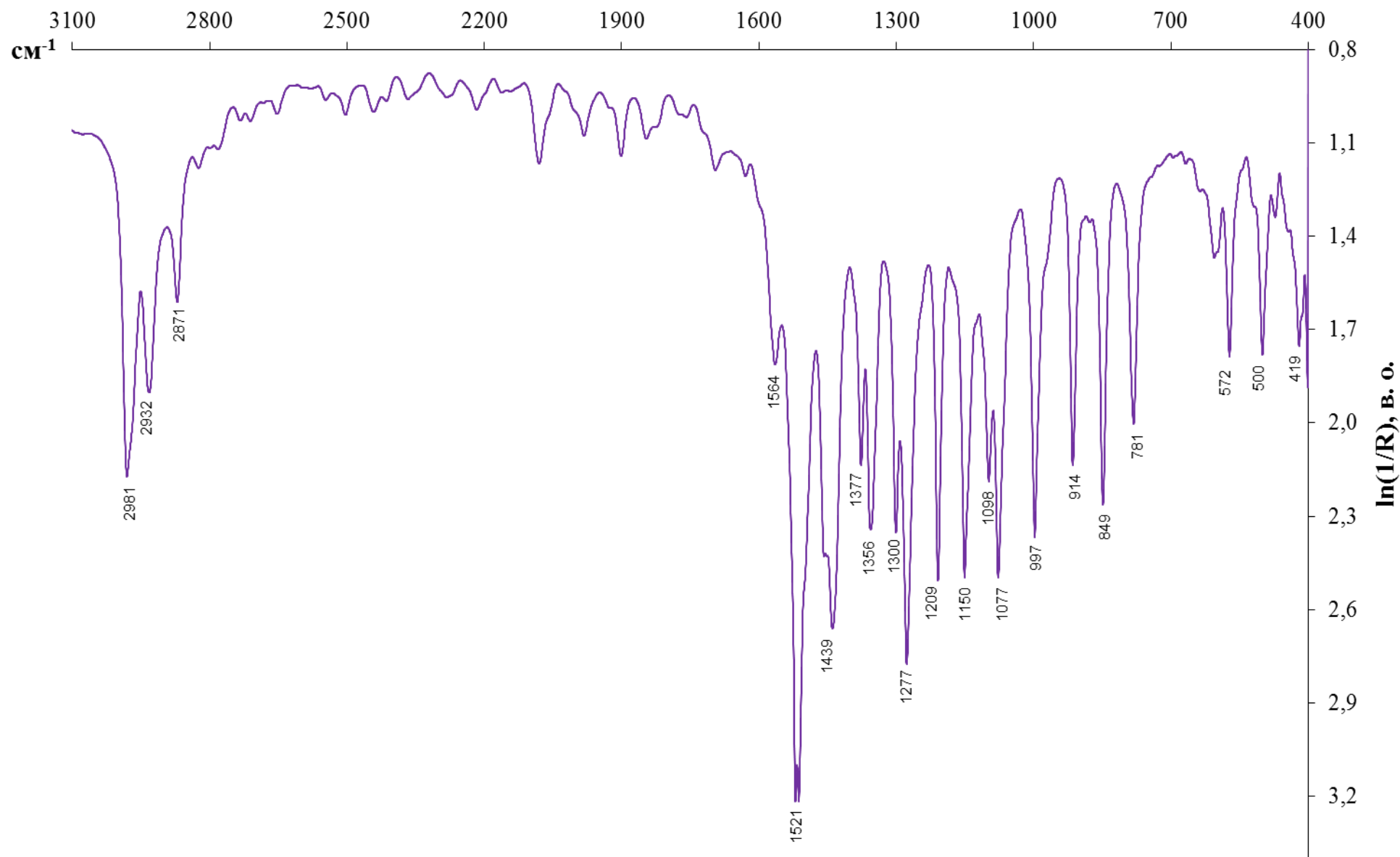


Рис. Б.5. ІЧ-спектр біс-(діетилдитіокарбамато)купруму(ІІ)

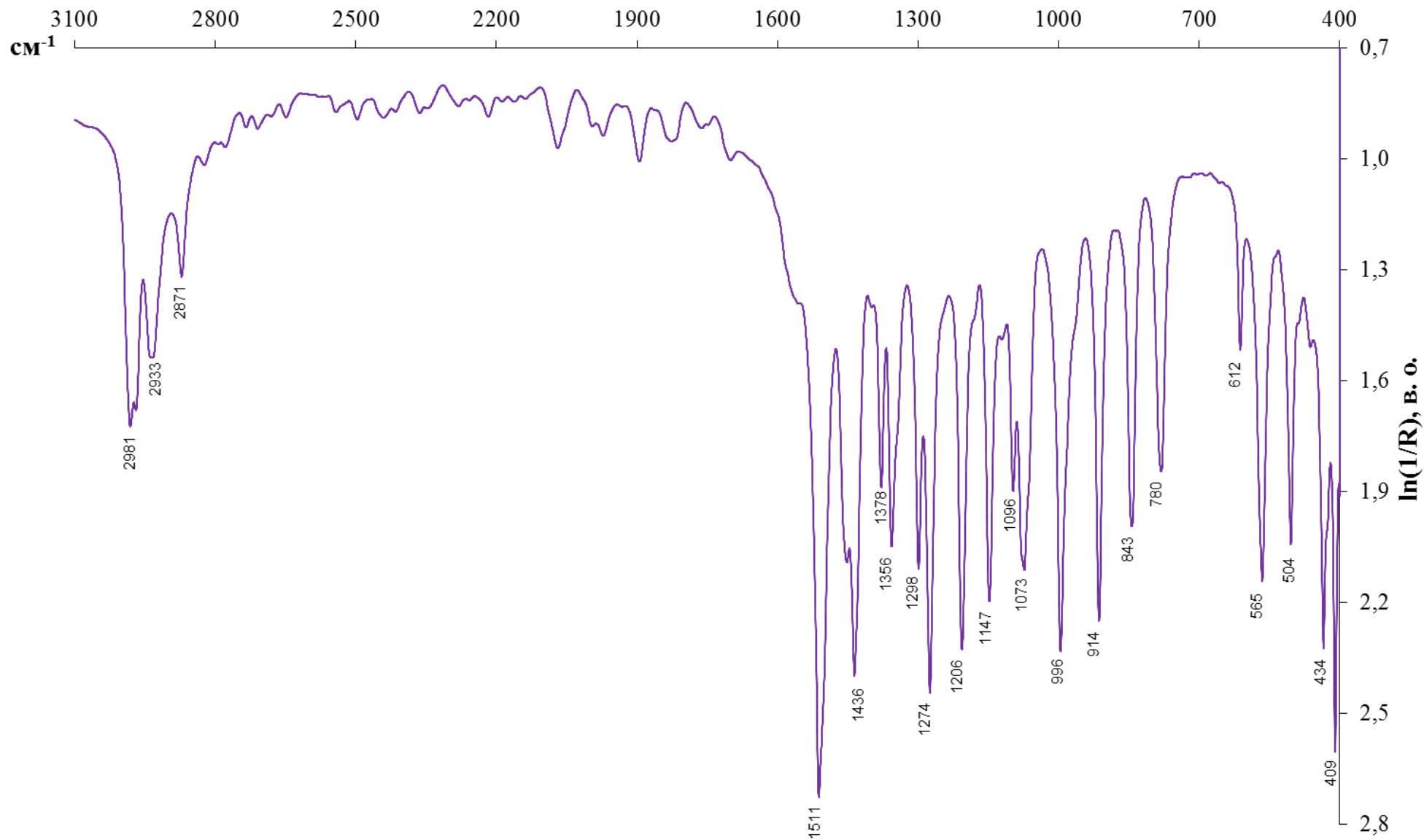


Рис. Б.6. ІЧ-спектр біс-(діетилдитіокарбамато)цинку

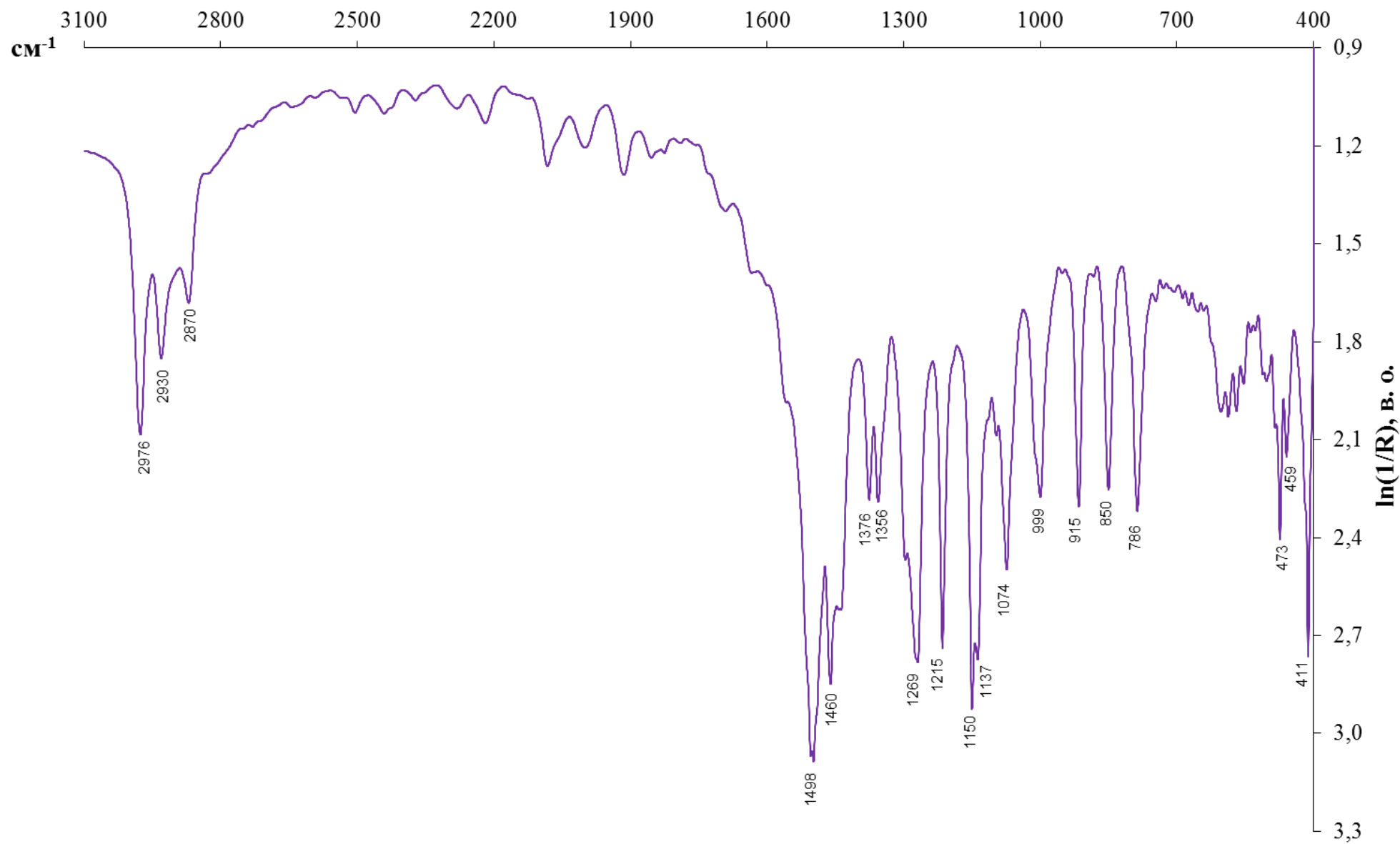


Рис. Б.7. ІЧ-спектр біс-(діетилдитіокарбамато)кобальту(ІІ)

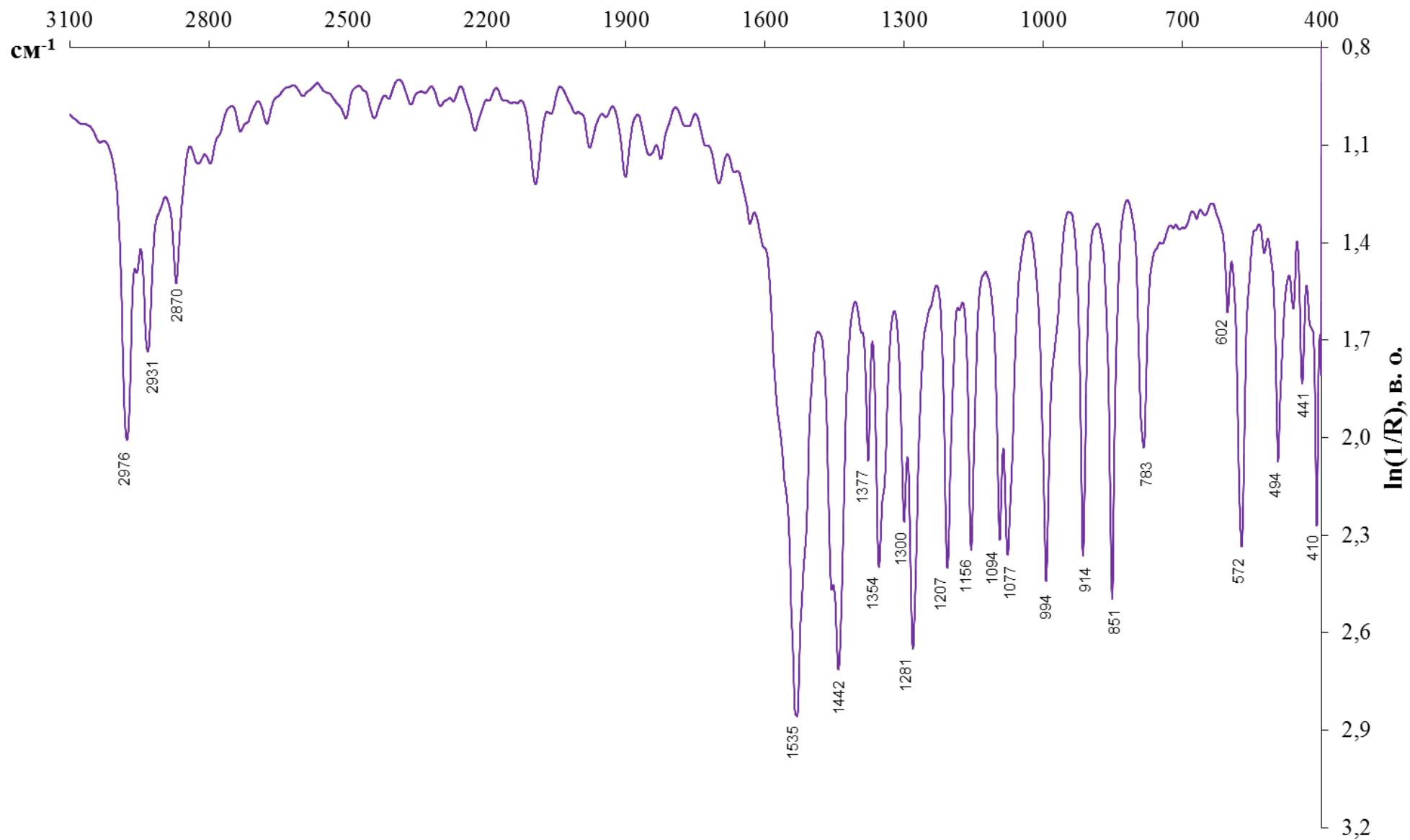


Рис. Б.8. ІЧ-спектр біс-(діетилдитіокарбамато)ніколу(II)

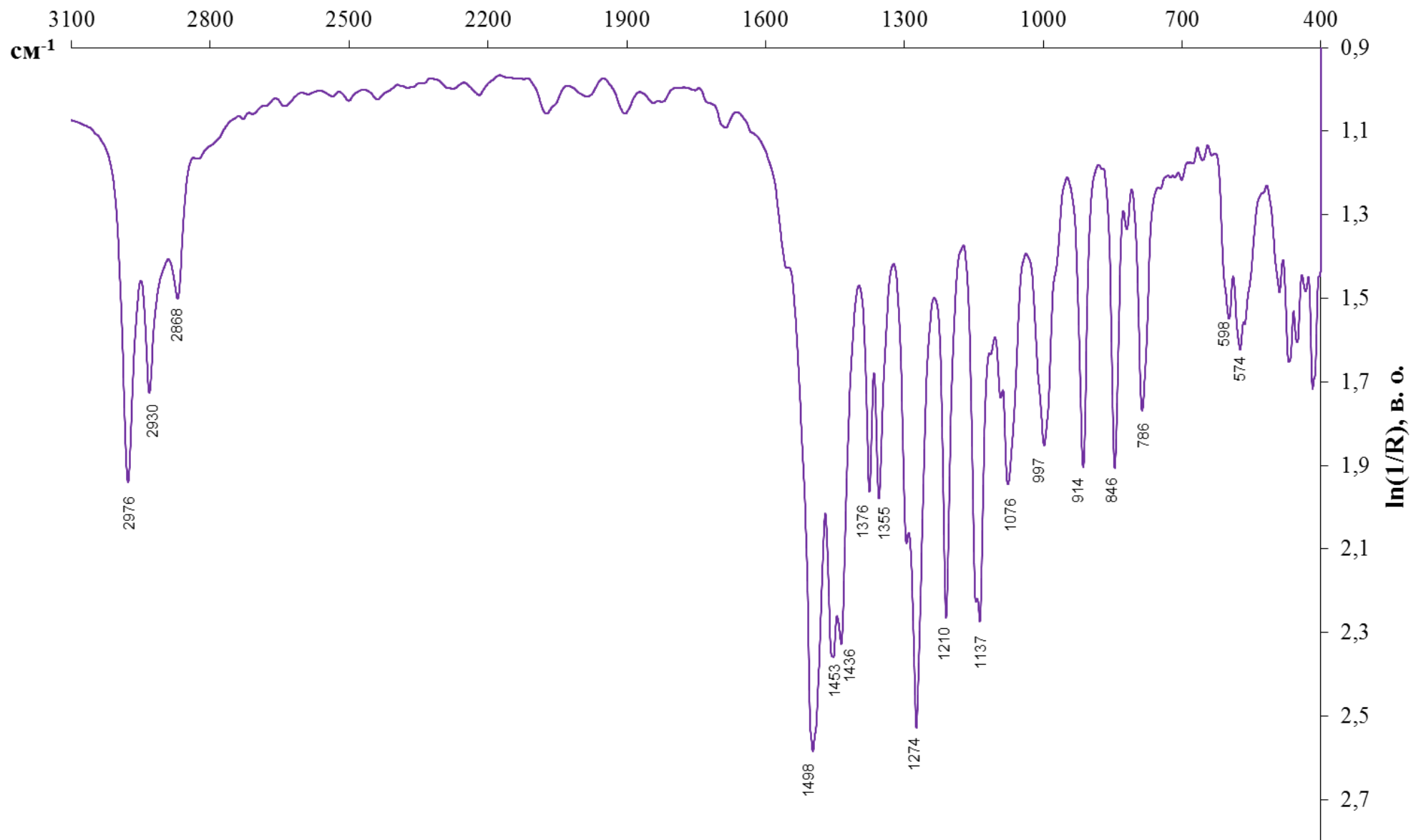


Рис. Б.9. ІЧ-спектр біс-(діетилдитіокарбамато)феруму(ІІІ)

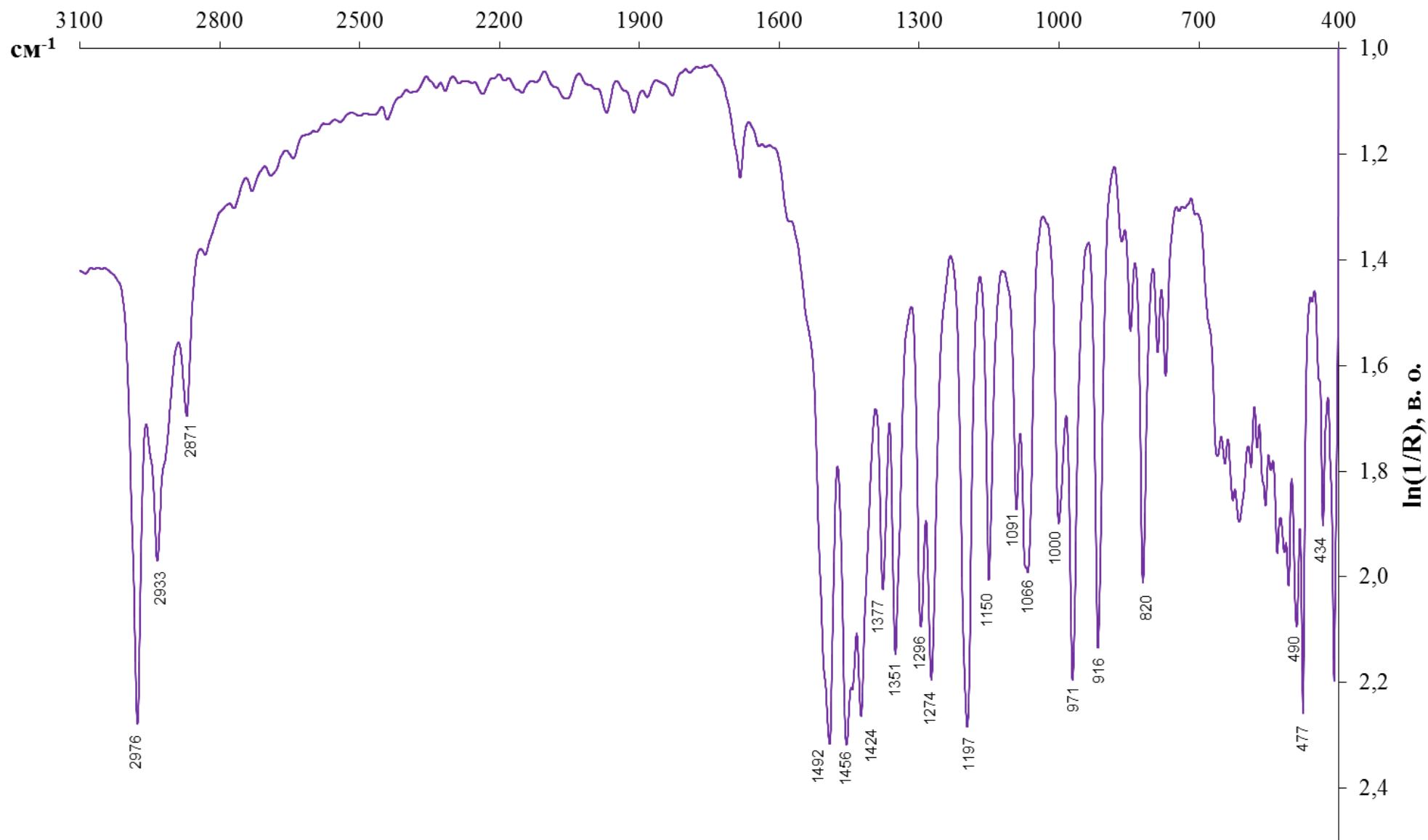


Рис. Б.10. ІЧ-спектр біс-(діетилдитіокарбамато)мангану(II)

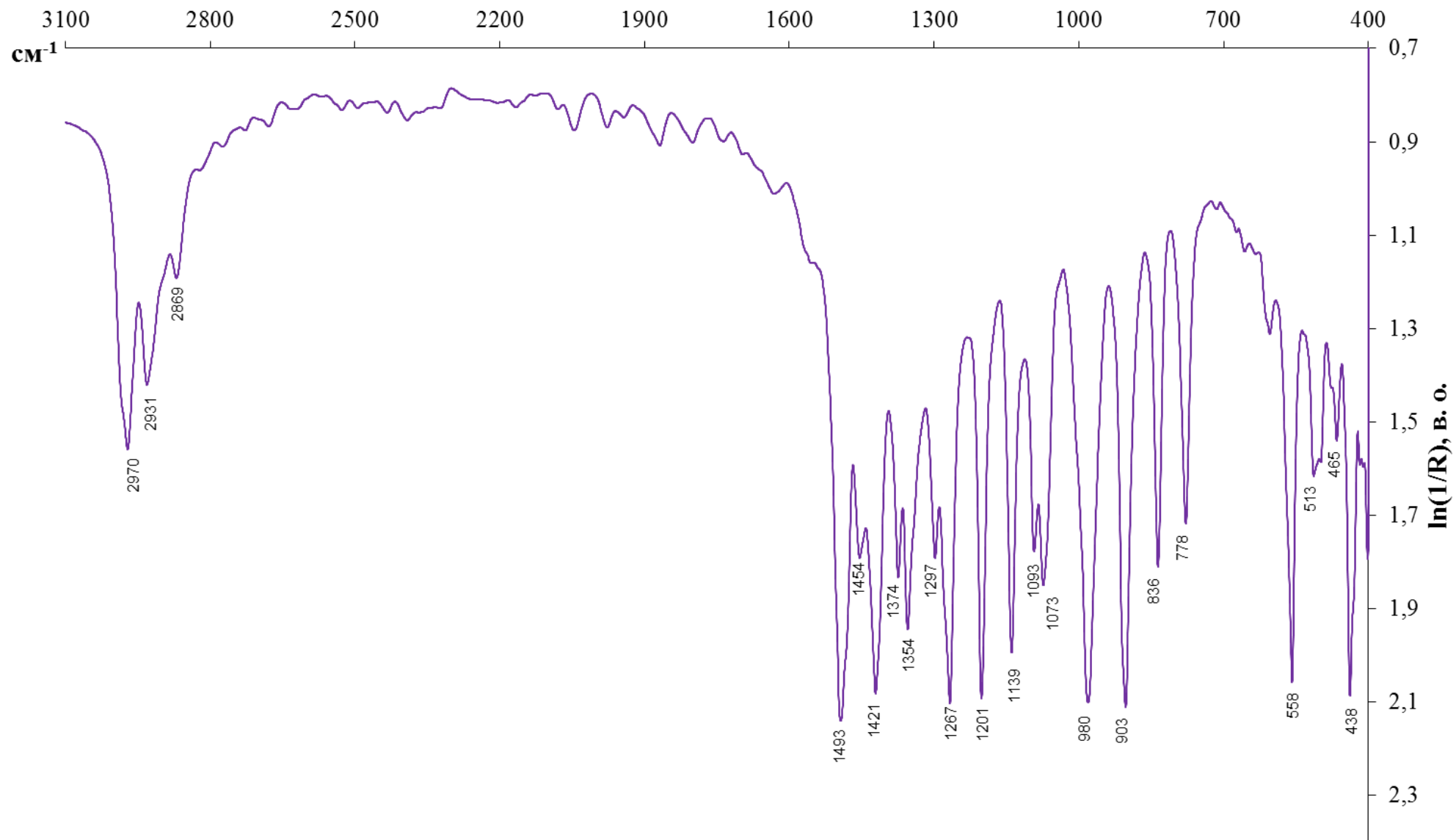


Рис. Б.11. ІЧ-спектр біс-(діетилдитіокарбамато)аргентуму(I)

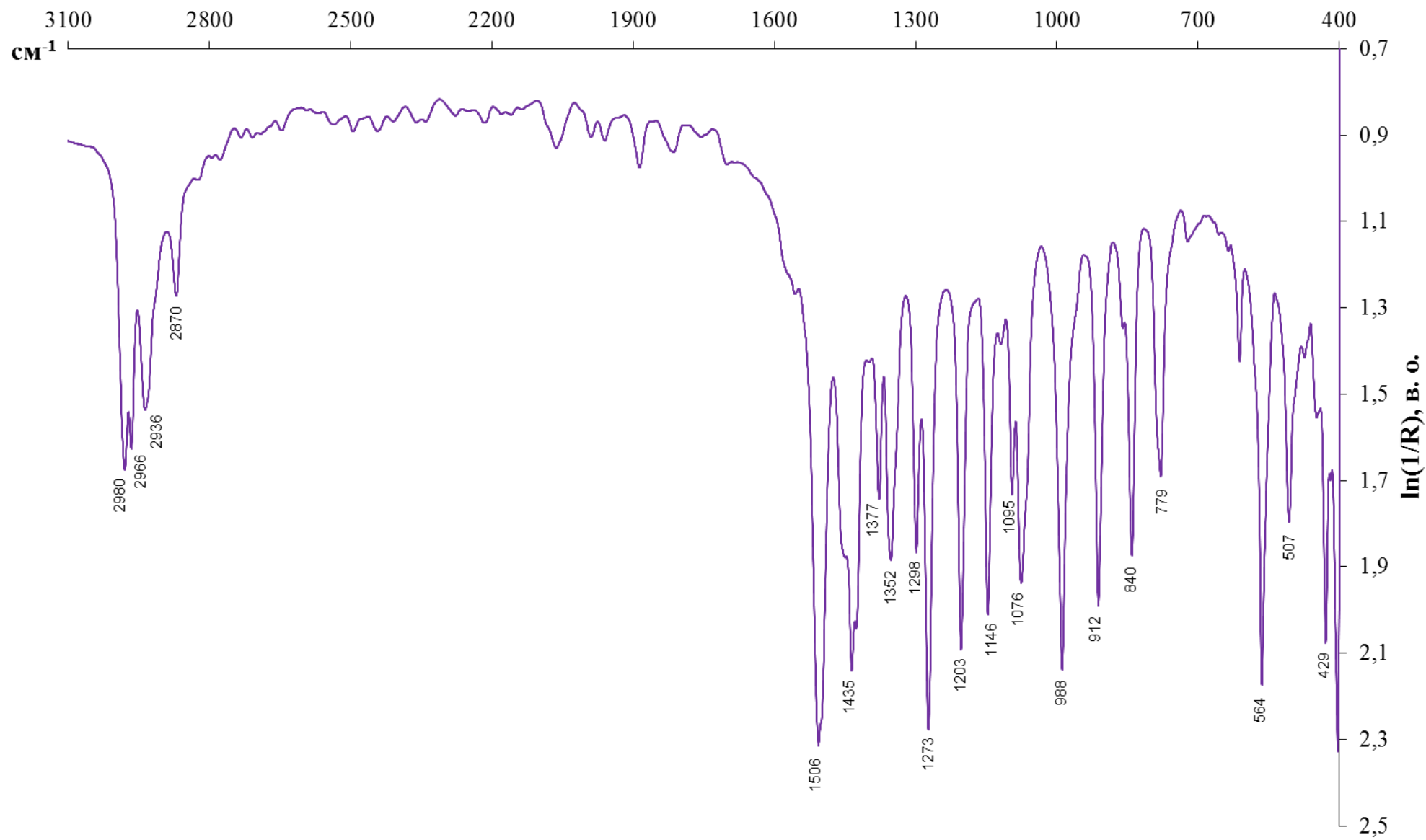


Рис. Б.12. ІЧ-спектр біс-(діетилдитіокарбамато)кадмію(ІІ)

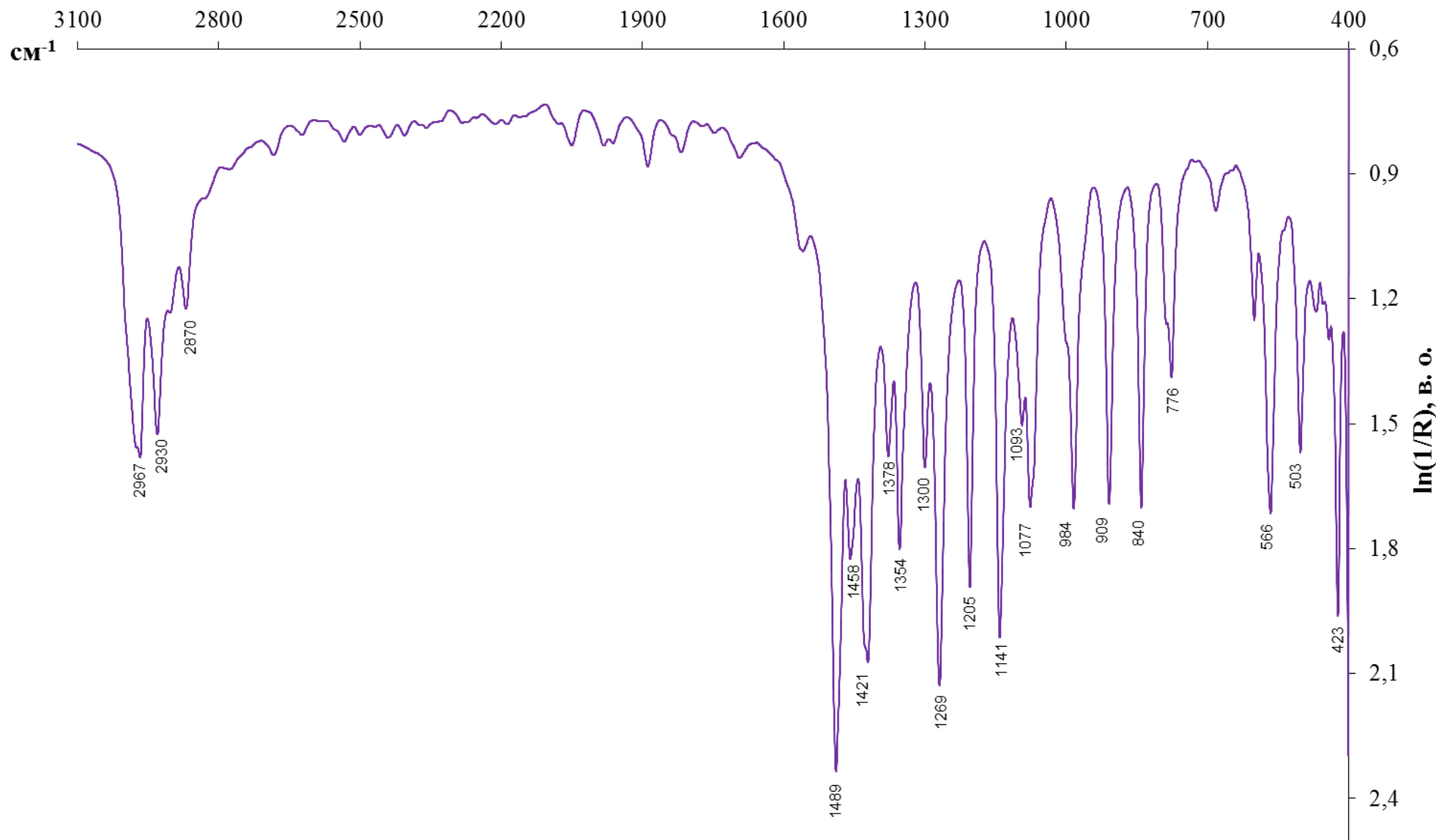


Рис. Б.13. ІЧ-спектр біс-(діетилдитіокарбамато)плюмбуму(ІІ)

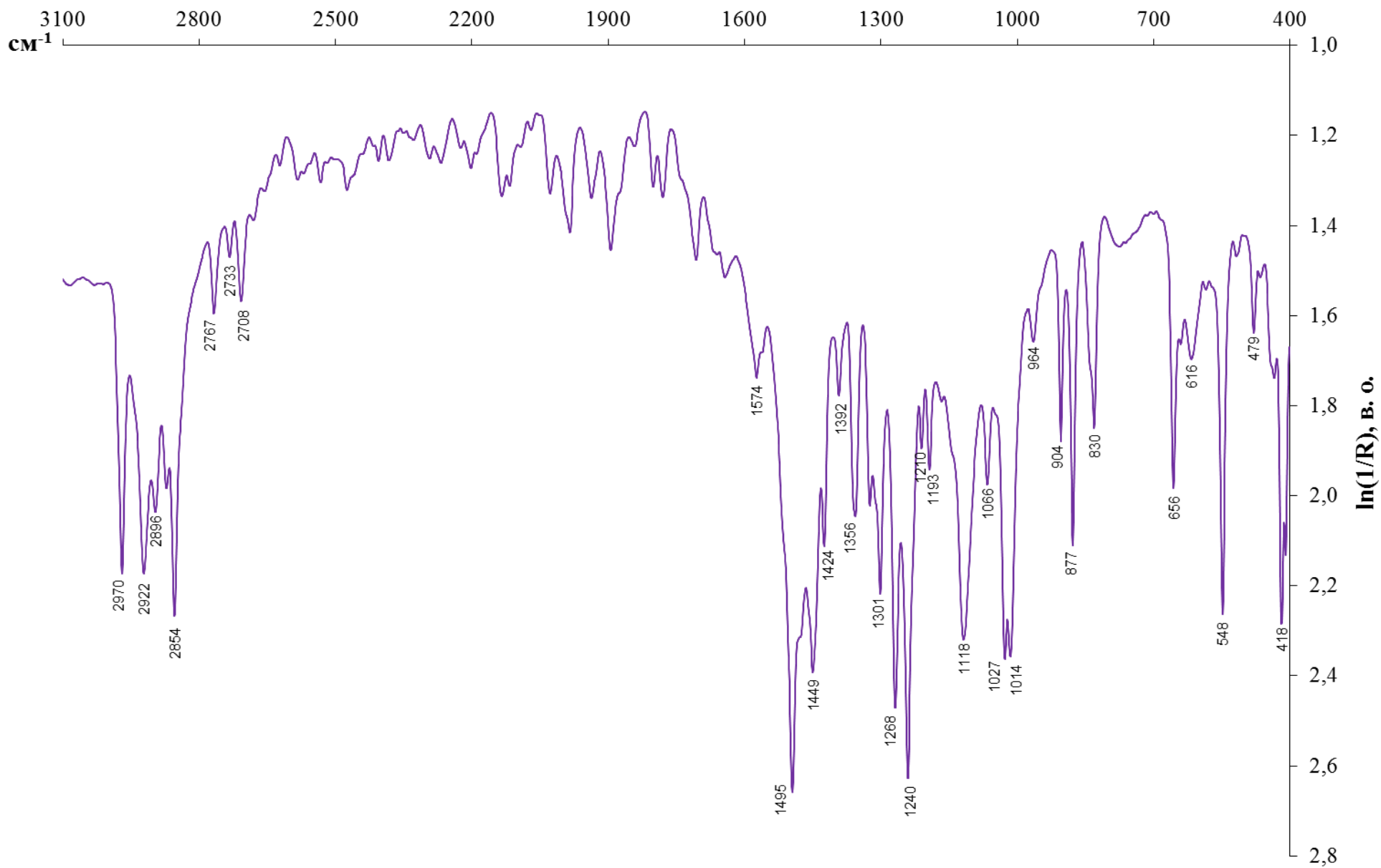


Рис. Б.14. ІЧ-спектр біс-(морфоліддитіокарбамато)купруму(ІІ)

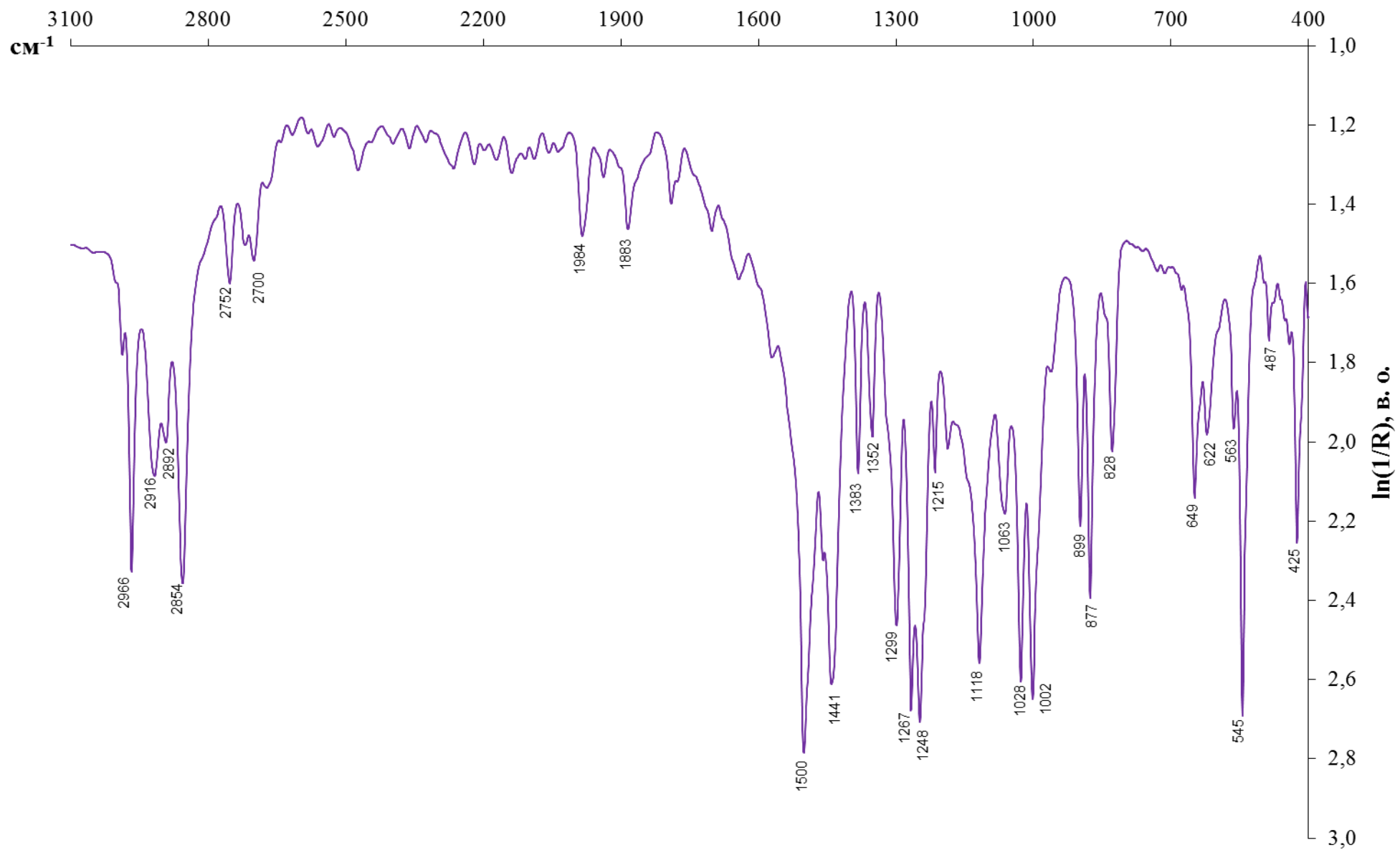


Рис. Б.15. ІЧ-спектр біс-(морфолідитіокарбамато)цинку

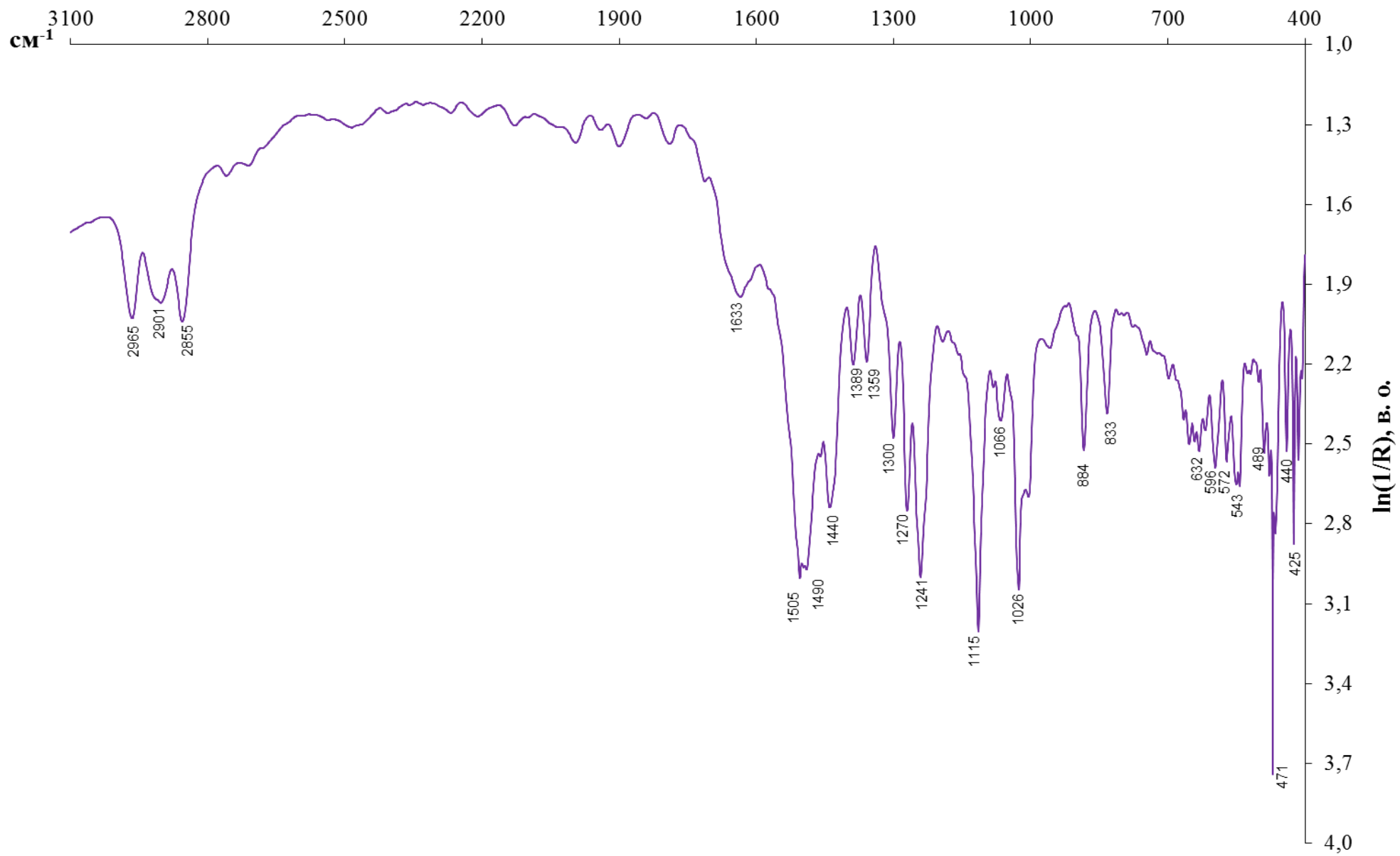


Рис. Б.16. ІЧ-спектр біс-(морфолідитіокарбамато)кобальту(ІІ)

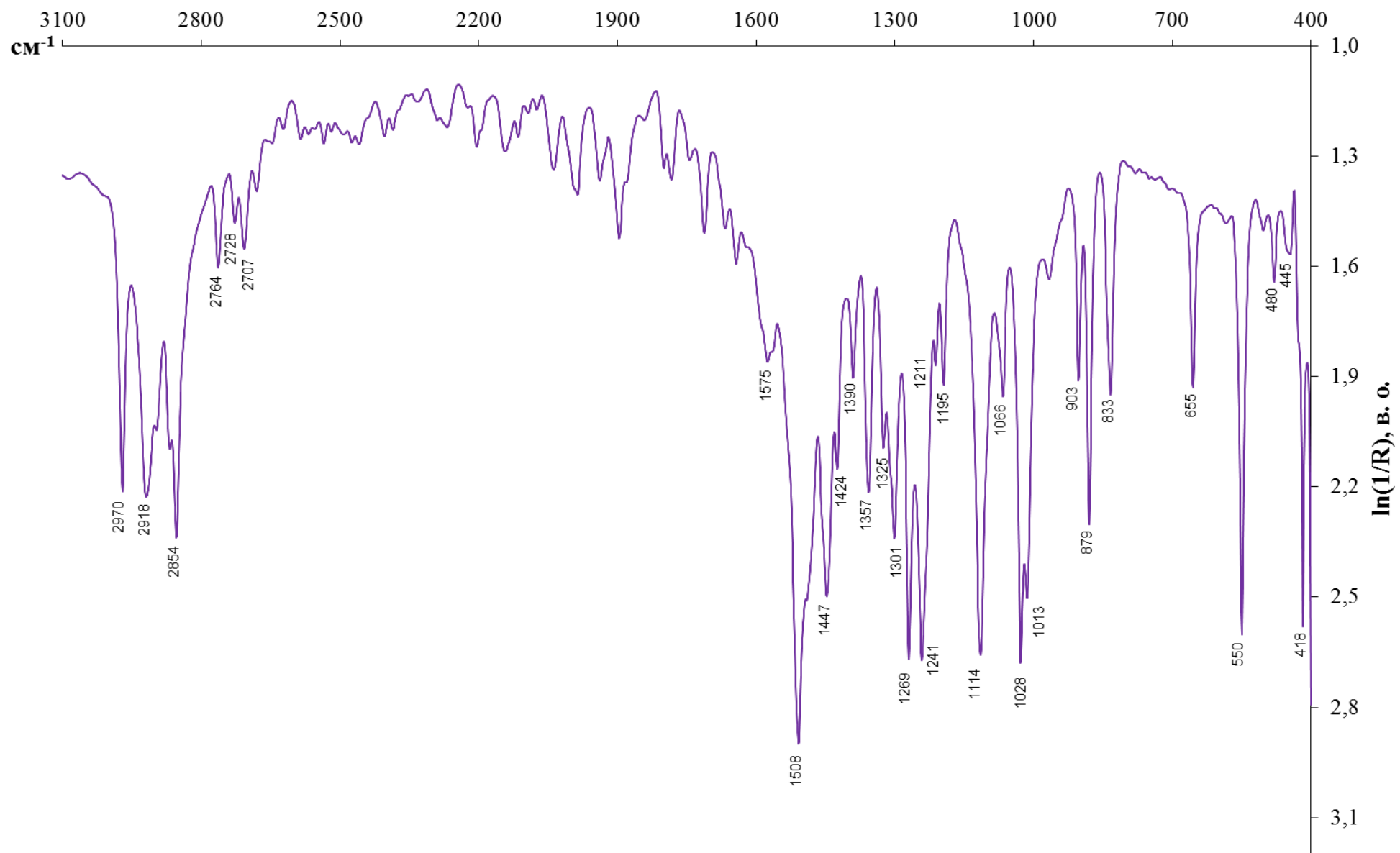


Рис. Б.17. ІЧ-спектр біс-(морфолідитіокарбамато)ніколу(ІІ)

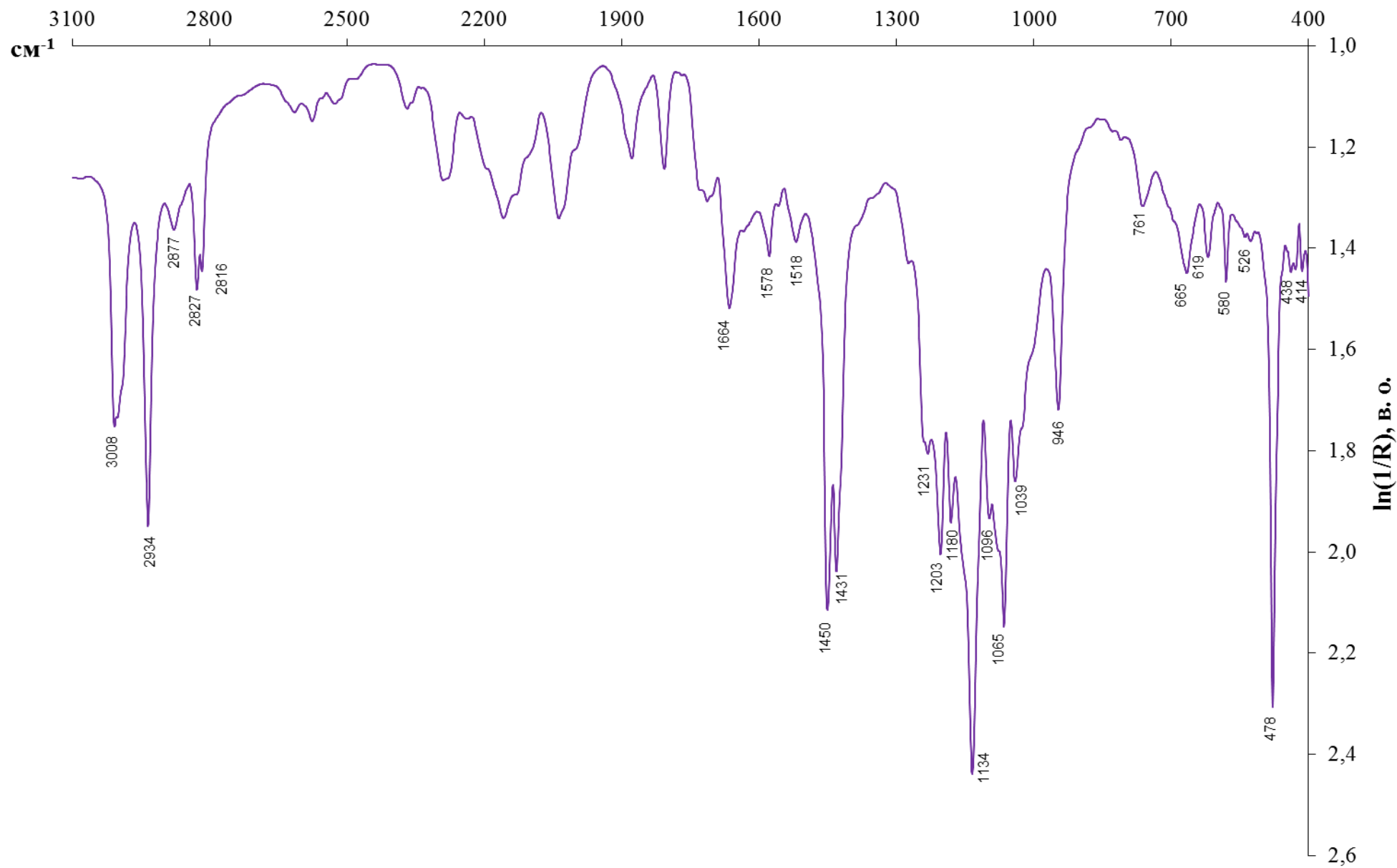


Рис. Б.18. ІЧ-спектр метилксантогенату калію

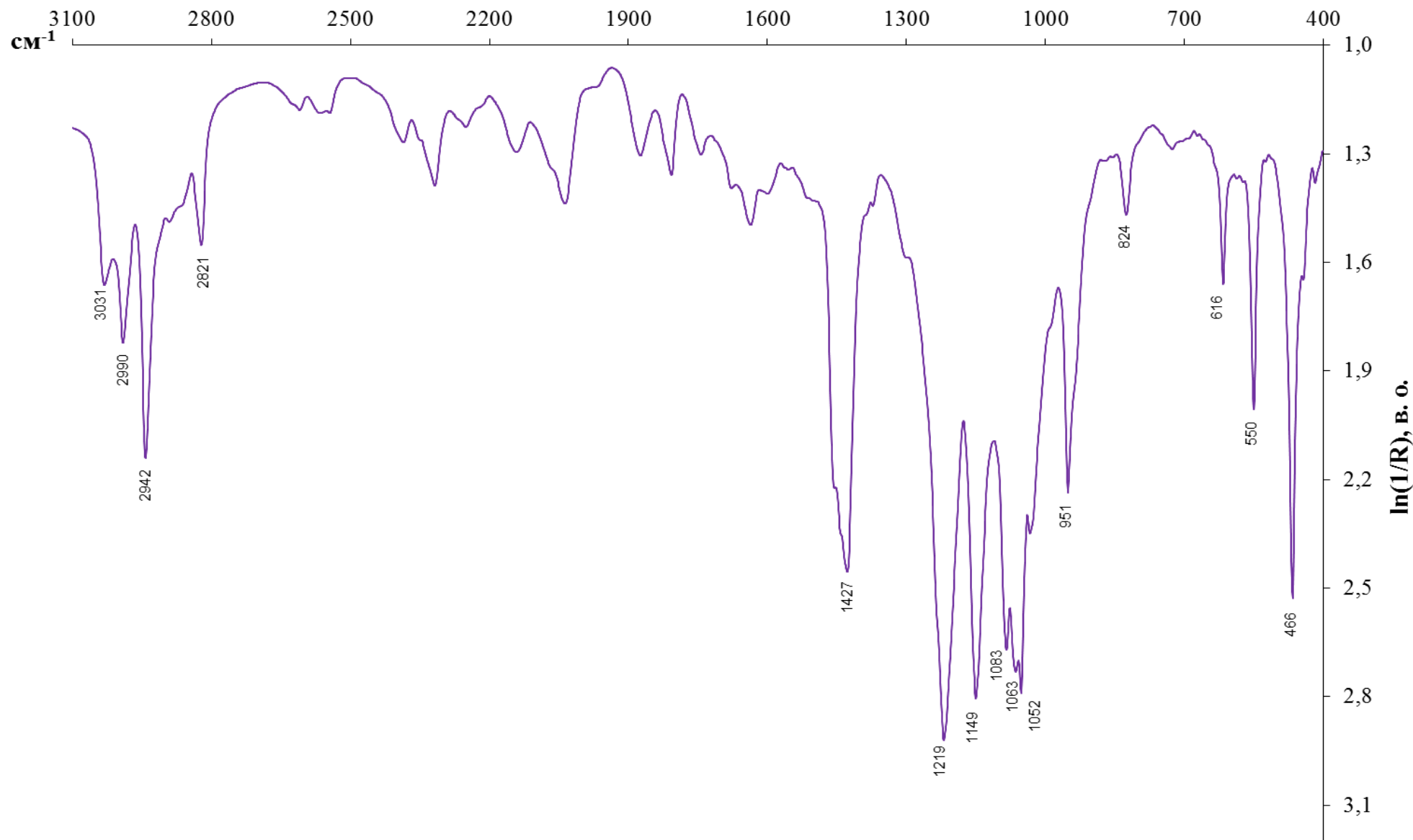


Рис. Б.19. ИЧ-спектр (метилксантогенато)купруму(I)

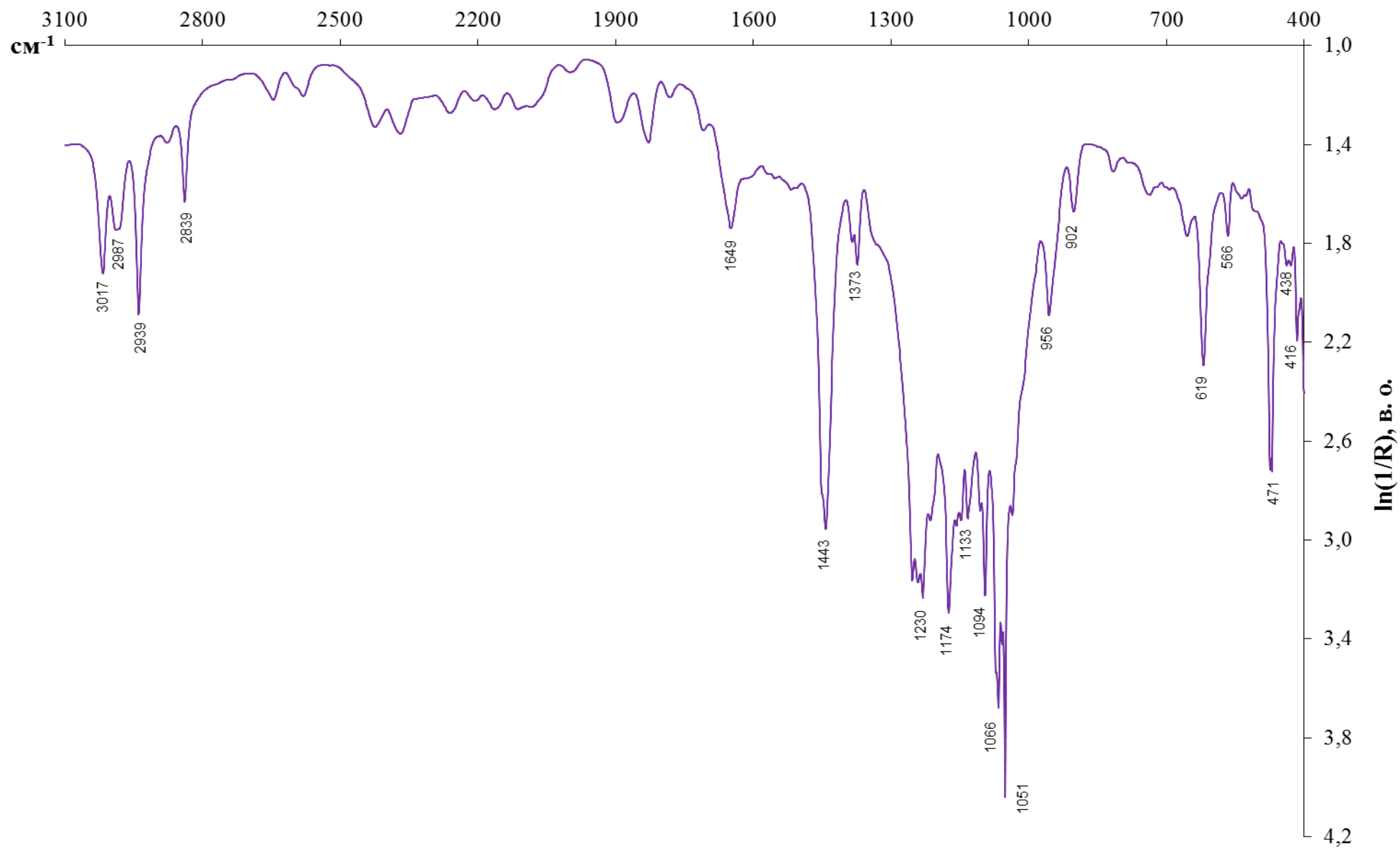


Рис. Б.20. ІЧ-спектр біс-(метилксантогенато)цинку

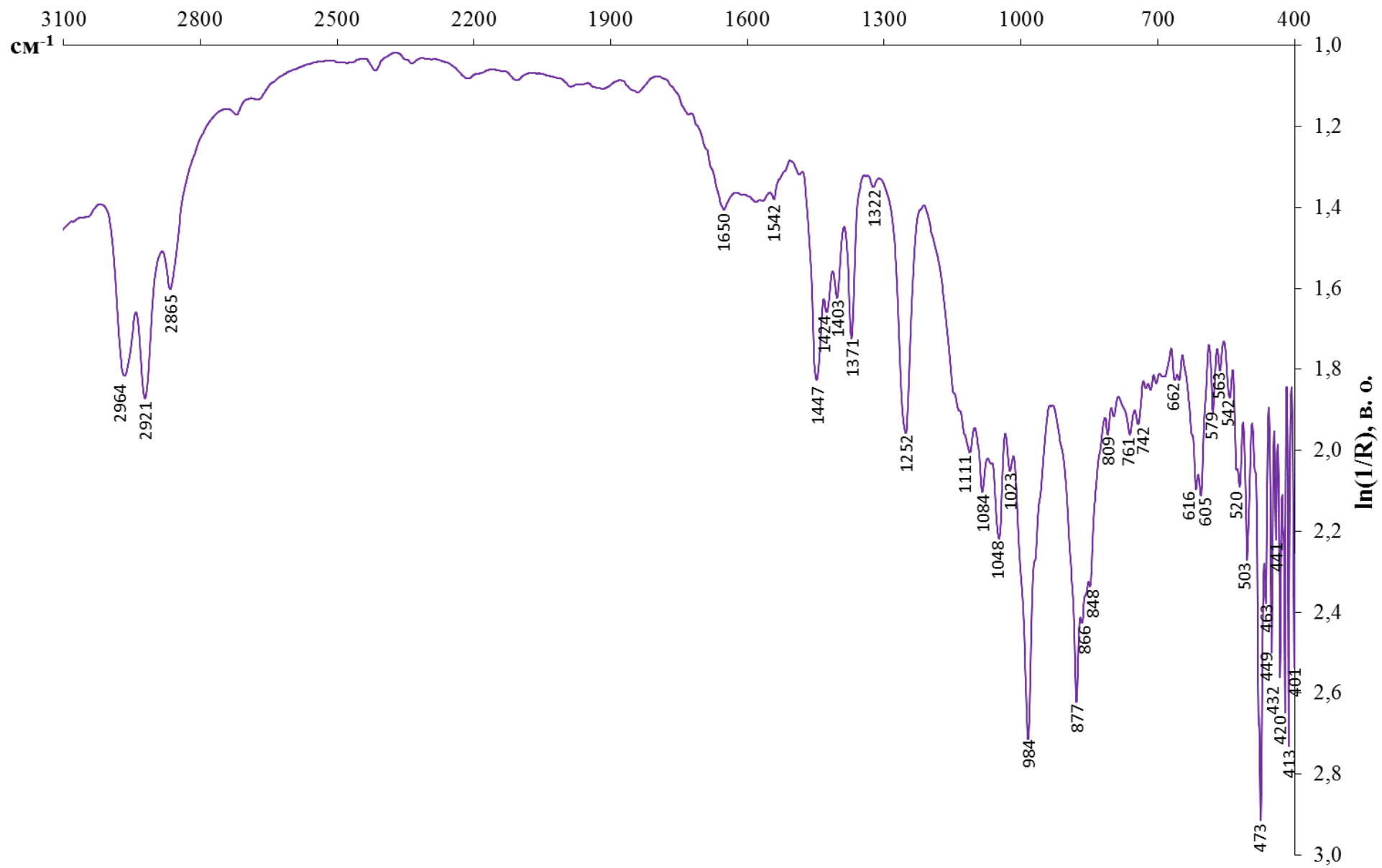


Рис. Б.21. ІЧ-спектр (етилтрітіокарбонато)купруму(І)

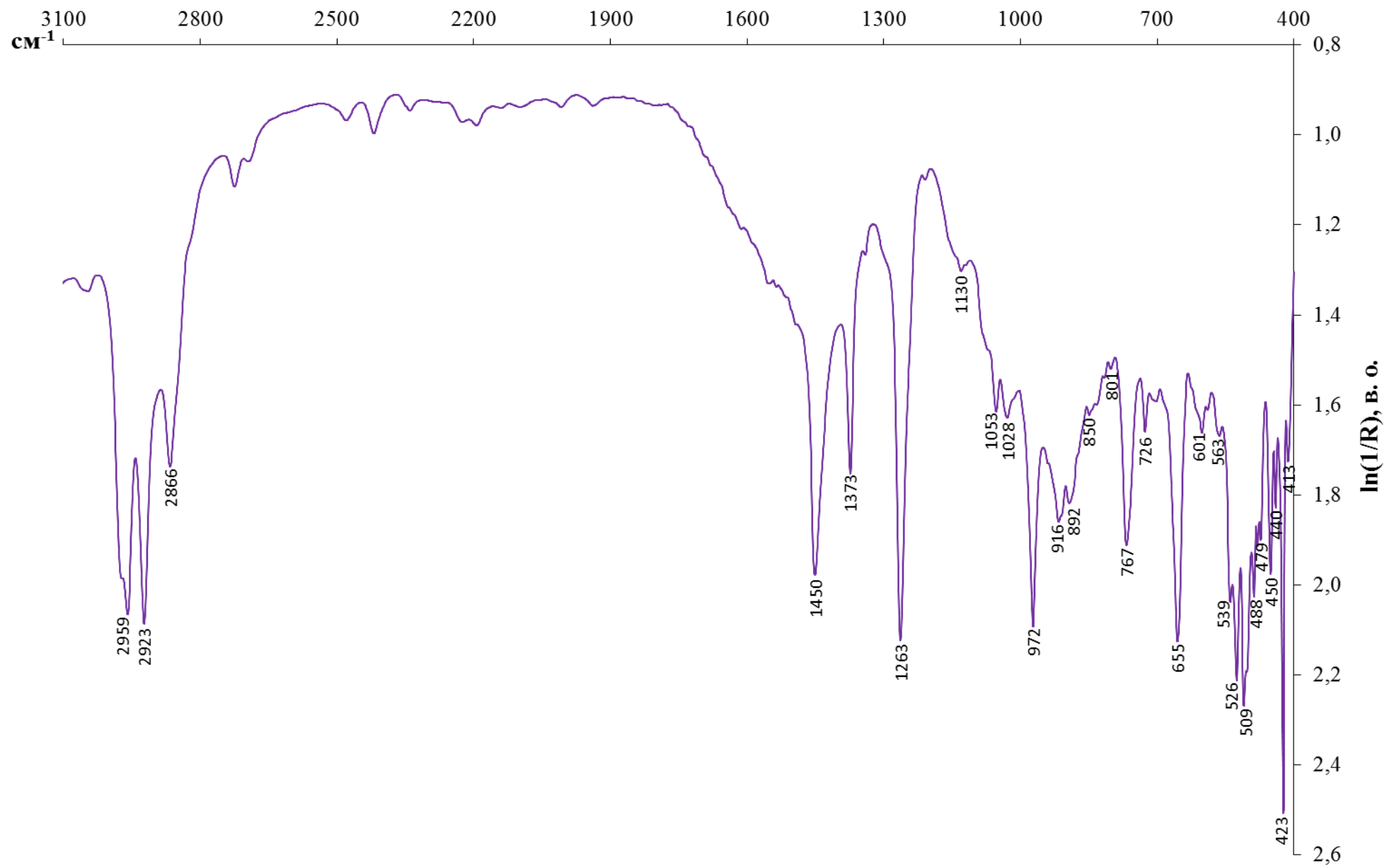
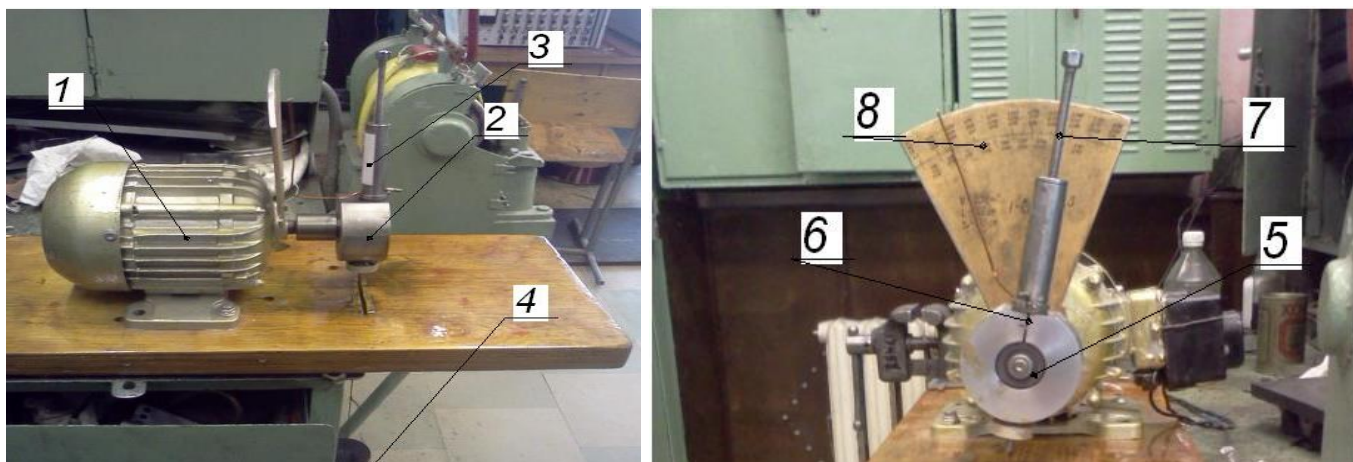


Рис. Б.22. ІЧ-спектр біс-(етилтрітіокарбонато)цинку

Додаток В

Машини тертя для дослідження триботехнічних властивостей синтезованих сполук



(а)

(б)

Рис. В.1. Вигляд збоку (а) та спереду (б) машини тертя СМЦ-2 (кафедра машинобудування та інженерної механіки ДВНЗ «Український державний хіміко–технологічний університет», м. Дніпропетровськ):

1 – електродвигун; 2 – захисний кожух; 3 – навантажувальний механізм; 4 – гиря; 5 – ролик; 6 – отвір для досліджуваного зразка; 7 – натискувальний гвинт; 8 – шкала тертя

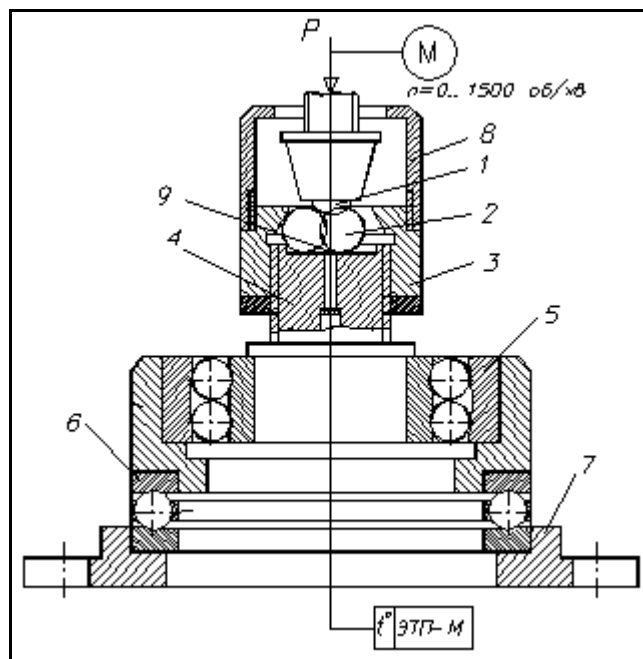


Рис. В.2. Робочий вузол установки для чотирикулькової схеми (кафедра зносостійкості і надійності машин Хмельницького національного університету):
1 – верхня кулька; 2 – нижні кульки; 3 – гайка; 4 – опора; 5 – радіальний сферичний

дворядний кульковий підшипник (1309 ГОСТ 5720-75); 6 – кульковий упорний однорядний підшипник (8118 ГОСТ 6874-75); 7 – основа; 8 – важільна система; 9 – термопара



Рис. В.3. Машина тертя МФТ-1 (кафедра машинобудування та інженерної механіки ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ):

1,2 – відповідно, рухомий та нерухомий патрон машини; 3 – рукоятка рухомої каретки; 4 – пневматична гумова діафрагма; 5 – дозуючий пристрій; 6 – електропривід машини; 7 – електронний потенціометр КСП-4

Додаток Г

Структури дитіокарбаматів, ксантогенатів та дитіофосфатів металів, досліджених та оптимізованих програмним пакетом GAUSSIAN-09

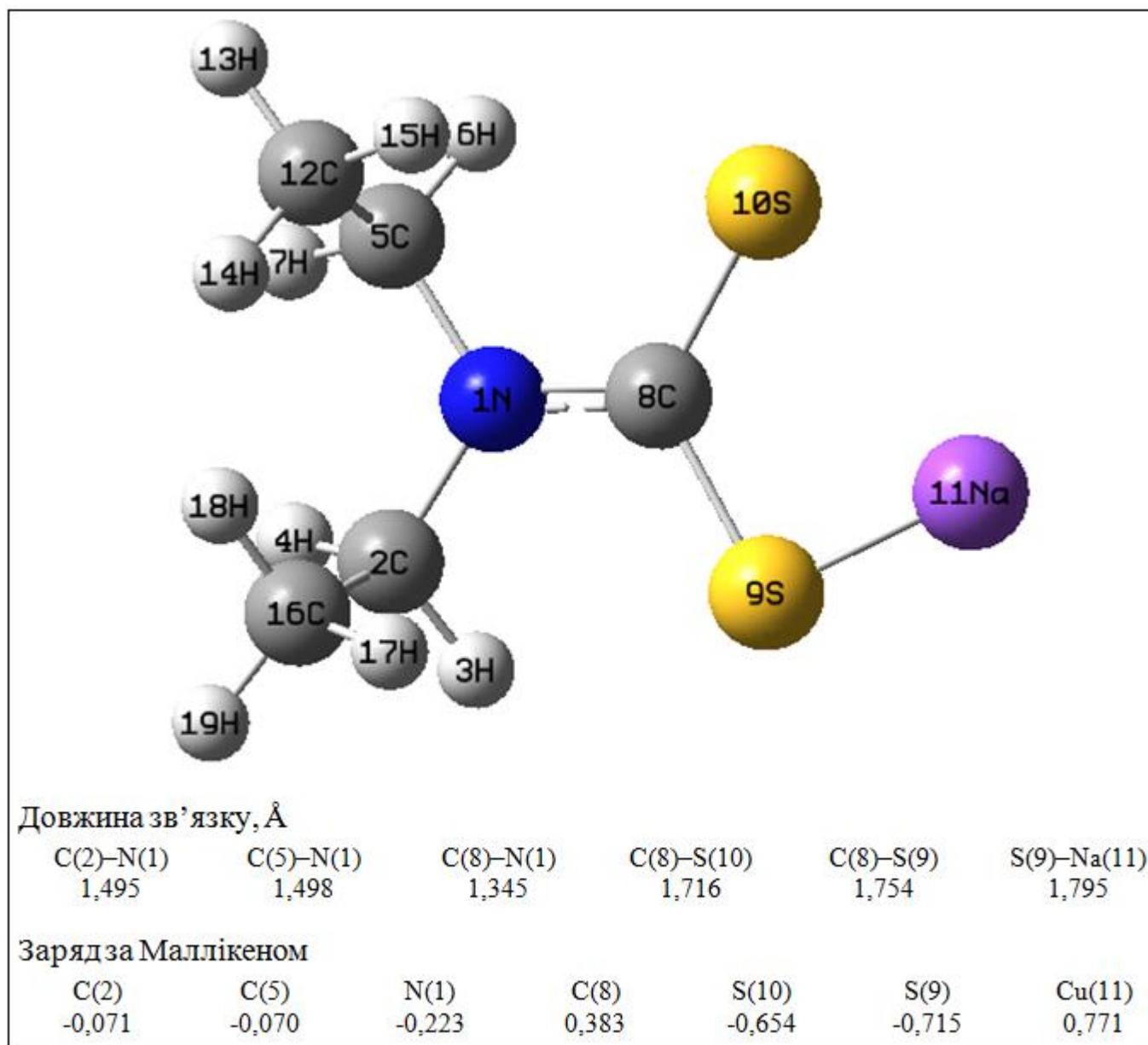


Рис. Г.1. Структура N,N-діетилдитіокарбамату натрію 4.26:

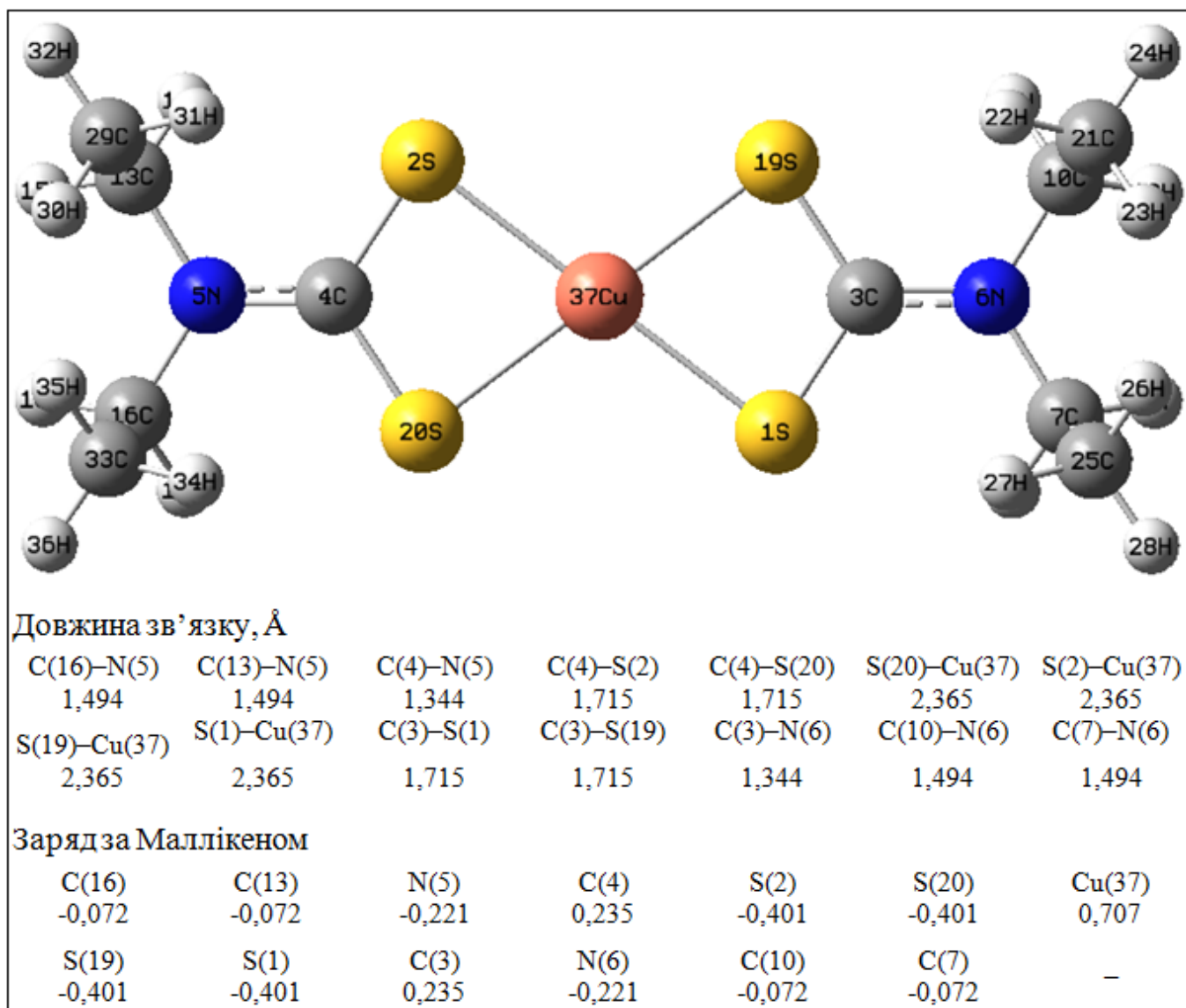


Рис. Г.2. Структура біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)купруму(II) 4.31:

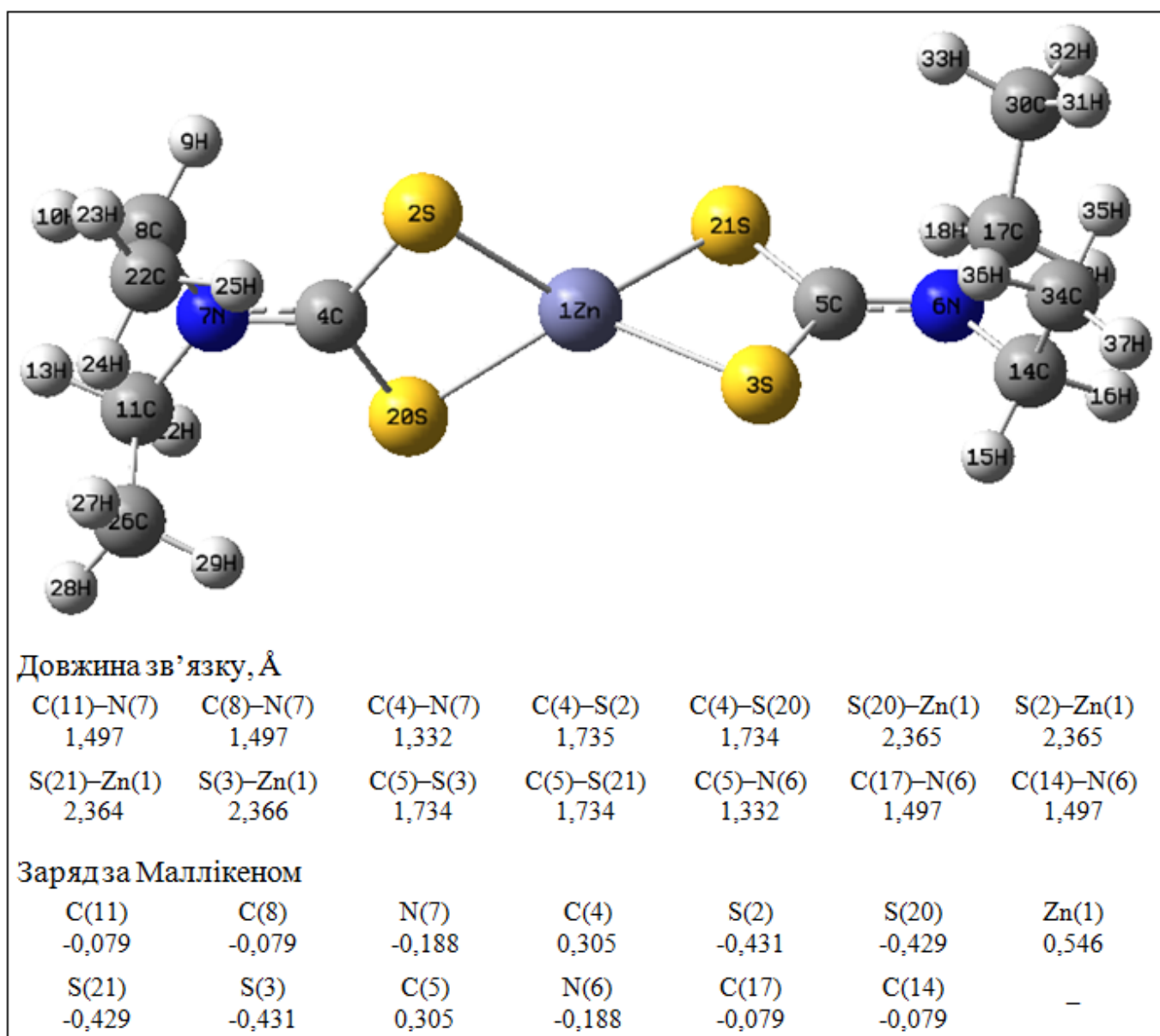
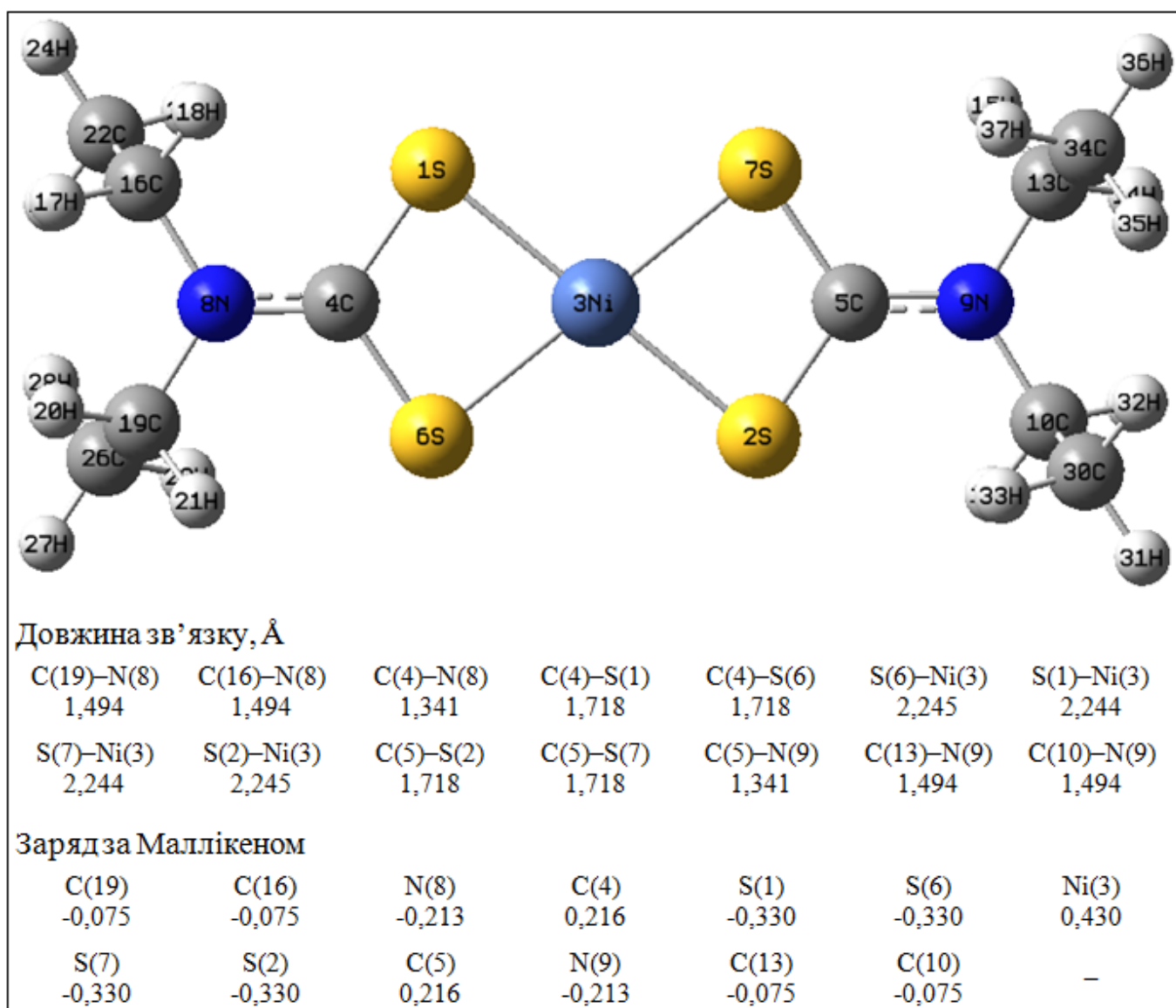


Рис. Г.3. Структура біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)цинку 4.36:

Рис. Г.4. Структура біс-(N,N-діетилдитіокарбамато)ніколу(II) 4.37:

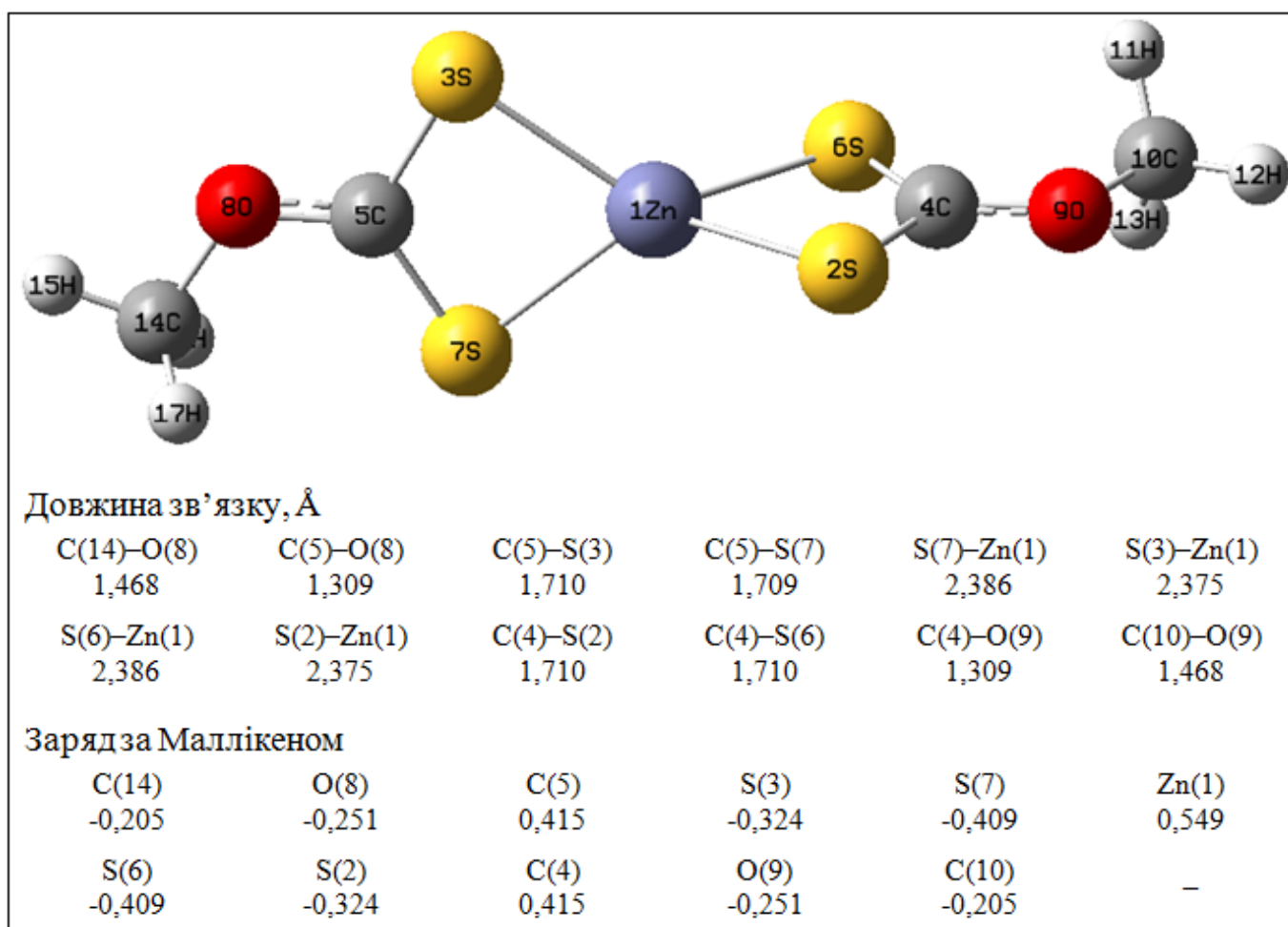


Рис. Г.5. Структура біс-(метилксантогенато)цинку 4.40:

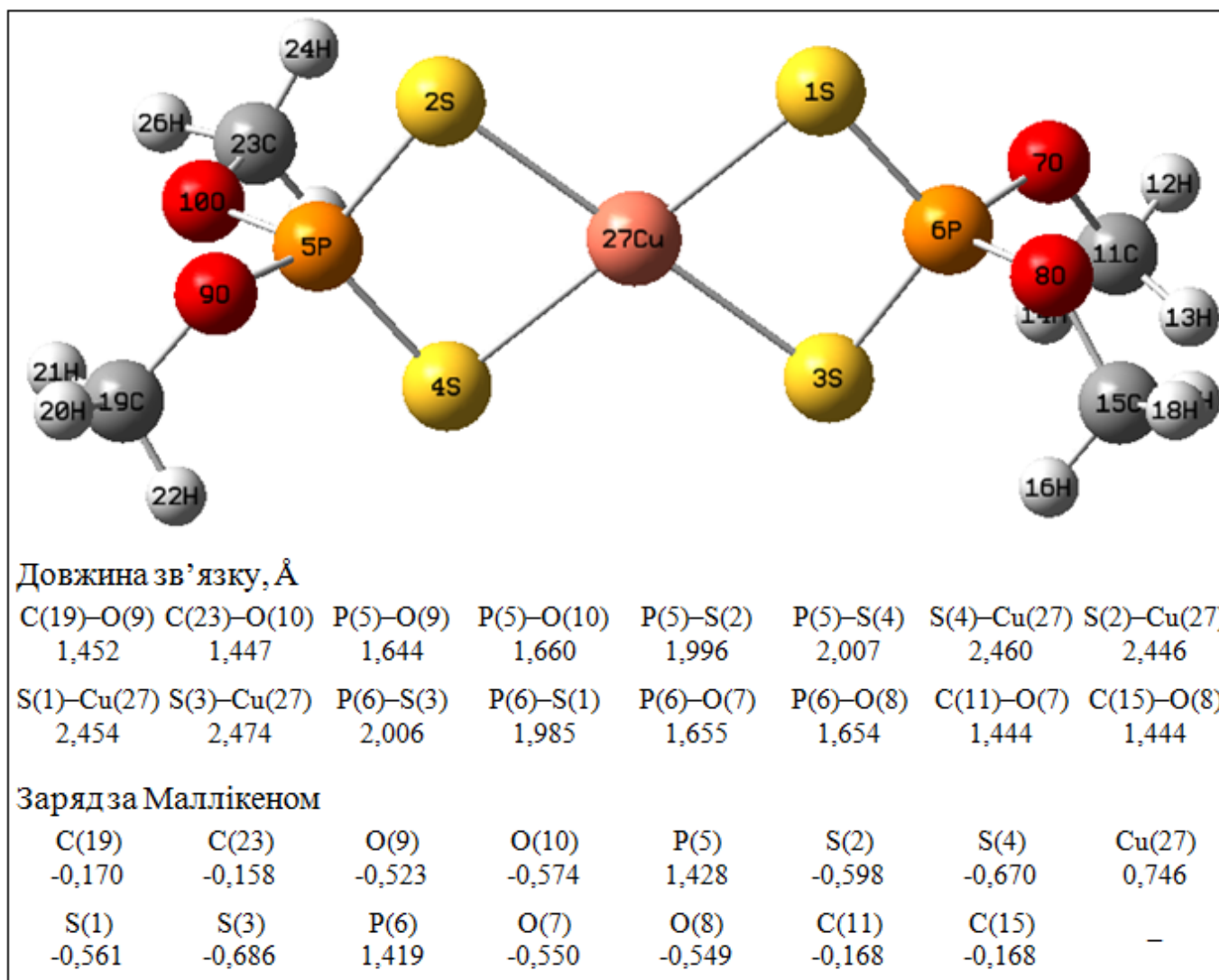


Рис. Г.6. Структура біс-(О,О-диметилдитіофосфато)купруму(II) 4.43:

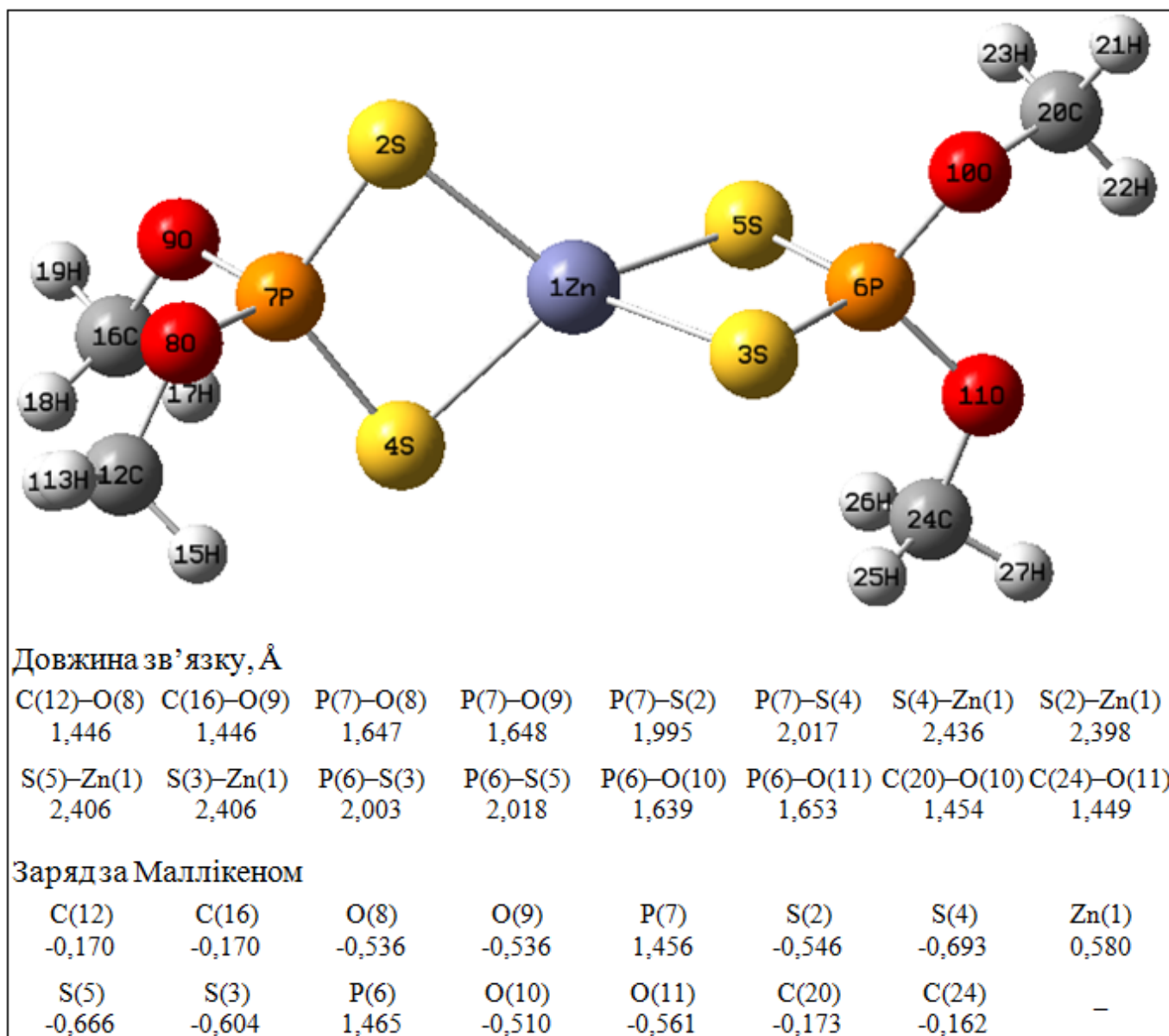



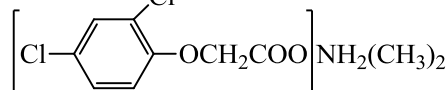
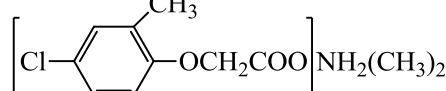
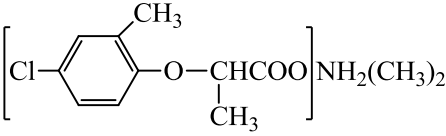
Рис. Г.7. Структура біс-(О,О-диметилдитіофосфато)цинку 4.44:

Додаток Д

Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики пестицидних препаратів на основі алкіламонієвих солей алкілфеноксикарбонових кислот, які можуть бути використані для хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції

Таблиця Д.1

Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики ПП на основі алкіламонієвих солей алкілфеноксикарбонових кислот [35]

Структурна формула, назва діючої речовини та ПП	T _{пл.} (з рокл.), °C	Розчинність		Форма застосування, вміст діючої речовини, % (г/л)	ЛД50 (щури), мг/кг
		у воді, г/л	В органічних розчинниках		
 Діетиламонієва сіль 4-хлорфеноксиоцтової кислоти 4-ХФУК	159 – 160	3,0	метанол, етанол, ацетон	в. р.* амонієва сіль	1000
 Диметиламонієва сіль 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти 2,4-Д ДМА	85 – 87	4200	метанол, етанол	в. р. амонієва сіль, 48	980
 Диметиламонієва сіль 2-метил-4-хлорфеноксиоцтової кислоти 2М-4Х	120 – 120,2	1,5	етанол	в. р. амонієва сіль, 40	700
 Диметиламонієва сіль α-(2-метил-4-хлорфенокси)пропіонової кислоти 2М-4ХП	100 – 101	44,0	етанол, ацетон	в. р. амонієва сіль, 40	700

Примітка: * – прийняте скорочення в. р. – водорозчинний.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Перший проректор з науково-педагогічної роботи по організації навчального процесу та його науково-методичного забезпечення


О. Н. Романюк

АКТ

**впровадження результатів дисертаційної роботи асистента кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету
Тітова Тараса Сергійовича «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції»
у навчальний процес**

Цим актом підтверджується, що у Вінницькому національному технічному університеті для студентів напряму підготовки 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» в навчальний процес впроваджено наступні результати дисертаційної роботи Тітова Т. С.:

- встановлення вагомого негативного впливу коксохімічних виробництв та його суттєвого зменшення за рахунок хімічного вилучення сірковуглецю із бензольної фракції з отриманням сполук, цінних для наступного практичного використання (дисципліна «Органічна хімія в технологічних процесах»);
- якісне визначення сірковмісних сполук (дитіокарбаматів, ксантогенатів та тритіокарбонатів), отриманих із технічних вуглеводневих фракцій, як відходів промислових виробництв (дисципліни «Техноекологія», «Аналітична хімія природнього середовища»);
- еколого-економічні розрахунки зменшення негативного впливу на довкілля відходів промислових виробництв під час реагентної переробки або хімічного вилучення токсичних компонентів (дисципліна «Управління та поводження з відходами»).

Таким чином, комісія констатує, що наведені результати дисертаційної роботи Тітова Т. С. використовуються в навчальному процесі ВНТУ під час викладання таких дисциплін: «Органічна хімія в технологічних процесах», «Техноекологія», «Аналітична хімія природнього середовища», «Управління та поводження з відходами».

Директор ІнЕБМД,
д.т.н., професор



В. Г. Петрук

завідувач кафедри
екології та екологічної безпеки
к.т.н., доцент



В. А. Іщенко

доцент кафедри
екології та екологічної безпеки,
к.т.н., с.н.с



С. М. Кватернюк

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор
ТОВ «Подільські екологічні
системи і технології»



І. І. Жебелєв

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи асистента кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету Тітова Тараса Сергійовича «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції»

Ми, нижчезгадані члени комісії у складі: голови комісії комерційного директора Сисоєва Ю. А. та членів комісії директора по розвитку Смірнова П. І., технолога по виробництву Москалюка П. І., склали цей акт про те, що спеціалістами ТОВ «Подільські екологічні системи і технології» використано результати дисертаційної роботи Тітова Т. С. для проектування дослідно-промислової установки з переробки сірковуглецю бензольної фракції коксохімічного виробництва (БФС) в N,N-діетилдитіокарбамат натрію.

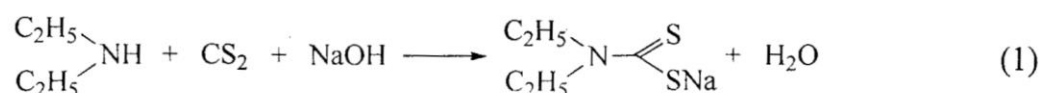
Підставою для проведення робіт є попередній договір між кафедрою хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету та ТОВ «Подільські екологічні системи і технології» про сумісну науково-дослідну співпрацю.

Об'єктом дослідження була бензольна фракція коксохімічних виробництв, а саме ПАТ «Ясинівський коксохімічний завод» (м. Макіївка, Донецька область).

Мета дослідження полягала у підтвердженні та перевірці відпрацьованих оптимальних технологічних умов хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічного виробництва в дослідно-промислових умовах з отриманням кінцевого N,N-діетилдитіокарбамату натрію.

Обґрунтування необхідності проведення робіт. Дитіокарбамати металів широко використовуються в промисловості як ультраприскорювачі сірчаної вулканізації каучуків, додатки до вуглеводневих матеріалів та полімерів, проте зазначені хімічні виробництва в Україні відсутні. Для отримання N,N-діетилдитіокарбамату натрію використовували сірковуглець БФС коксохімічного виробництва, що є токсичним відходом всіх коксохімічних заводів України.

Схема досліджень. Хімічне вилучення сірковуглецю із БФС проводили за наступною схемою:



Обговорення результатів. На дослідно-промисловій установці хімічного вилучення сірковуглецю із БФС було відпрацьовано наступні технологічні параметри:

співвідношення $(C_2H_5)_2NH : CS_2 : NaOH$, температура та час реакції. Отримані дані наведено в табл. 1.

Табл. 1 – Умови отримання Na-солі діетилдітіокарбамінової кислоти

Досл.	Вихідні сполуки	Температура, °C	Час, хв	Вихід, % мас
	співвідношення $(C_2H_5)_2NH : CS_2 : NaOH^*$, моль			
1	1,0 : 1,0 : 1,5	0 – 5	60	73,6
2	1,0 : 1,0 : 1,2	0 – 5	60	75,1
3	1,1 : 1,0 : 1,0	0 – 5	60	88,5
4	1,0 : 1,0 : 1,5	0 – 5	60	80,2
		20 – 25	15	
5	1,0 : 1,0 : 1,2	0 – 5	60	89,4
		20 – 25	15	
6	1,1 : 1,0 : 1,0	0 – 5	60	94,3
		20 – 25	15	

Примітки: * – всі реагенти додавали одночасно, при цьому NaOH та CS_2 додавали швидше в порівнянні з діетиламіном враховуючи їх меншу концентрацію в вихідних розчинах, що становила, відповідно 40 та 31,7 % мас.

ВИСНОВКИ

1. Отримані результати підтверджують відпрацьовані в дисертаційній роботі Тітова Т. С. «Підвищення екологічної безпеки коксохімічних виробництв хімічним вилученням сірковуглецю із бензольної фракції» оптимальні технологічні умови хімічного вилучення сірковуглецю із БФС в діетидітіокарбамат натрію з максимальним виходом (94,3 % мас): співвідношення $(C_2H_5)_2NH : CS_2 : NaOH = 1,1 : 1,0 : 1,0$; час реакції – 75 хв; температура реакції – 0 – 5 °C та 20 – 25 °C на стадії агрегації.

2. Бензол БФС, що в даному випадку виконує роль розчинника, може повторно подаватись в цех ректифікації коксохімічного виробництва для його концентрування та додаткового вилучення.

3. Розроблена технологія хімічного вилучення сірковуглецю із БФС коксохімічного виробництва, в порівнянні з аналогами, є екологічно безпечною, що дозволяє рекомендувати її як додатковий блок лінії переробки сирого бензолу та впровадити на коксохімічних заводах України та в світовій практиці.

Члени комісії:

Голова комісії,
комерційний директор



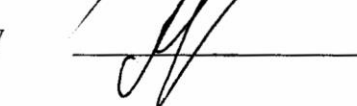
Сисоєв Ю. А.

директор по розвитку



Смірнов П. І.

технолог по виробництву



Москалюк П. І.