

## РАЗДЕЛ «ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»

УДК 541.49+547.825+547.831

ПАНАСЮК О.Г.\*, наук. співробітник  
ПОКРОВСЬКИЙ Д.Н.\*\*, студент  
РАНЬСЬКИЙ А.П.\*, д.х.н., професор  
ШЕСТОЗУБ А.Б., к.т.н., доцент

\*Український державний хіміко-технологічний університет

\*\*Дніпропетровський національний університет

Дніпродзержинський державний технічний університет

### СИНТЕЗ ТА СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ N-ЗАМІЩЕНИХ АМІДІВ ГЕТАРЕН-2-ТІОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

(повідомлення I)

*Синтезовано ряд N-арил- (N-алкіл-) амідів піридин- та хінолін-2-тіокарбонних кислот з використанням модифікованої реакції Вільгеродта-Кіндлера. Отримані сполуки ідентифіковані елементним аналізом, ПМР-спектроскопією.*

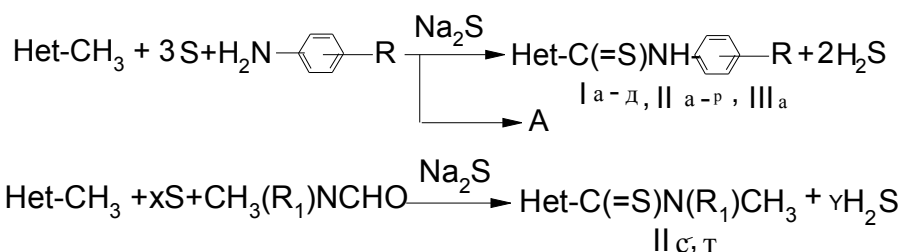
*Синтезирован ряд N-арил-(N-алкил-) амидов пиридин- и хинолин-2-тиокарбонных кислот с применением модифицированной реакции Вильгеродта-Киндлера. Полученные соединения идентифицированы элементным анализом, ПМР-спектроскопией.*

*Some N-aryl- (N-alkyl-) amides of pyridine- and quinoline-2-thiocarbonic acids have been synthesized by Willgerodt-Kindler modified reaction. The obtained compounds have been identified by elementary analysis, NMR-spectroscopy.*

**Вступ.** Незважаючи на те, що перший представник класу тіоамідів отриманий ще у 1841 р. Volckel [1], інтерес до цього класу органічних сполук не зменшується до сьогоднішніх днів. Лише методам синтезу в останні десятиліття присвячений ряд оглядових статей [1 - 5]. Основними методами синтезу тіоамідів є: а) дія  $H_2S$  на нітрили карбонних та гетаренкарбонних кислот [2, 3, 6]; б) дія  $P_4S_{10}$  на відповідні амідні кислоти [1-3, 7], причому вищезазначені способи є класичними; в) взаємодія імідоїлхлоридів з  $H_2S$ , сульфідами [8]; г) дія амінів на дитіокислоти та їх похідні [2,3]; д) взаємодія амідоксимів, іміноєфірів з  $H_2S$  [2, 3]; е) взаємодія ізотіоціанатів з металорганічними сполуками, C-H кислотами, енамінами, гетероциклічними сполуками [1, 2, 9]; є) розщеплення гетероциклічних сполук [10]. Багато з вищезазначених методів мають суттєву ваду – малодоступність вихідних реагентів, багатостадійність синтезу тіоамідів. Тому перспективним одностадійним методом синтезу N-заміщених амідів арен- та гетарентіокарбонних кислот є модифікована реакція Вільгеродта-Кіндлера, в якій використовуються елементарна сірка, аміни різної будови, альдегіди, кетони, метил (алкіл)гетероцикли, деякі моно(полі)галоген похідні [1,4,5,11-19]. Гетероциклічні тіоаміди запропоновані як біологічно активні речовини [13]. Зокрема, в якості фунгіцидів запропоновані ариламідні тіопіколінової [14] та тіохінальдинової кислот [15]. Авторами [13, 15-19] синтезовані різноманітні амідні тіохінальдинової кислоти. Але в вищезазначених роботах відсутня інформація про ЯМР-спектри сполук.

**Постановка задачі.** Синтез різноманітних N-арил- (N-алкіл-) амідів гетарен-2-тіокарбонних кислот з використанням модифікованої реакції Вільгеродта-Кіндлера, дослідження будови отриманих продуктів методом ПМР-спектроскопії.

**Результати роботи.** Амідні гетарен-2-тіокарбонових кислот отримували за схемою:



де I : а) Het = 2-піридил, R = 3-CH<sub>3</sub>; б) Het = 2-піридил, R = 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N; в) Het = 2-піридил, R = 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; г) Het = 2-піридил, R = 2,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; д) Het = 2-піридил, R = 2-Br,4-CH<sub>3</sub>;

II: а) Het = 2-хіноліл, R = 4-CH<sub>3</sub>; б) Het = 2-хіноліл, R = 2-CH<sub>3</sub>; в) Het = 2-хіноліл, R = 3-CH<sub>3</sub>; г) Het = 2-хіноліл, R = 2-CH<sub>3</sub>O; д) Het = 2-хіноліл, R = 4-CH<sub>3</sub>O; е) Het = 2-хіноліл, R = 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O; є) Het = 2-хіноліл, R = 2,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; ж) Het = 2-хіноліл, R = 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; з) Het = 2-хіноліл, R = 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N; и) Het = 2-хіноліл, R = 4-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OC(=O); и) Het = 2-хіноліл, R = 2-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O; к) Het = 2-хіноліл, R = 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; л) Het = 2-хіноліл, R = 4-CH<sub>3</sub>, 2-Br; м) Het = 2-хіноліл, R = 4-Br; н) Het = 2-хіноліл, R = 4-Cl; о) Het = 2-хіноліл, R = 3-Br; п) Het = 2-хіноліл, R = 2,4-Cl<sub>2</sub>; р) Het = 2-хіноліл, R = 3-CF<sub>3</sub>; р<sub>1</sub>) Het = 2-хіноліл, R = 4-CF<sub>3</sub>O; с) Het = 2-хіноліл, R<sub>1</sub> = H; т) Het = 2-хіноліл, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>;

III: а) Het = 4-хіноліл, R = 4-CH<sub>3</sub>.

Аналогічно даним [13], синтез проводили в розплаві при t = 120-160°C протягом 3-20 год (у випадку тіохінальдинариламідів) та протягом 5-36 год (у випадку тіопіколін-ариламідів). Для скорочення часу процесу використовували каталізатор Na<sub>2</sub>S [13,19]. Окрім цільових речовин, утворюються також побічні речовини умовного класу А.

ПМР-спектри сполук знімали на приладах Varian VXR-300 та Varian VXR-200 в ДМСО-*d*<sub>6</sub> та CDCl<sub>3</sub>, внутрішній стандарт – ТМС.

Чистоту синтезованих речовин контролювали методом ТШХ, елюент - CHCl<sub>3</sub>/(CHCl<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>OH)/(бензол + ІПС), хроматограми проявляли в УФ-світлі.

*Синтез (Iб).* До розчину 45,0 г N,N-диметил-п-фенілендіаміну дигідрохлориду в 100 мл води додають розчин 26,0 г NaOH в 30 мл води та 50 мл бензолу при перемішуванні. Через 20 хв бензольний шар відділяють, екстрагують розчин бензолом (2x30 мл). Об'єднані екстракти завантажують в реактор, устаткований насадкою Діна-Старка зі зворотним холодильником, трубкою для підводу газу; додають 20,0 г сірки, 21,0 г 2-піколіну та 3,0 г Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O. Реакційну масу нагрівають, відганяючи азеотропну суміш «бензол – вода». Насадку замінюють на механічну мішалку. Розплав витримують в струмені азоту при перемішуванні при t=130±5°C до припинення інтенсивного виділення H<sub>2</sub>S (≈10 год), охолоджують, екстрагують гарячим 2-пропанолом, екстракт фільтрують, охолоджують. Осад, що утворився, фільтрують, сушать. Вихід 35г (61%).

*Синтез (Iє).* В реактор із мішалкою, термометром та зворотним холодильником завантажують 28,6г (0,2 моль) хінальдину, 16,0г (0,50 моль) елементарної сірки, 24г (0,2 моль) 2,5-ксілідину та 3,6г (0,015 моль) Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O. Реакційну масу нагрівають при t=120-130°C протягом 3 годин, потім при перемішуванні зі зворотним холодильником при t=150-160°C протягом 8 годин. Реакційну масу екстрагують гарячим бензолом (2x50 мл), екстракт відфільтровують від сірки та смол. По охолодженні екстракту випадав осад речовини А, котрий відфільтровують. Фільтрат впарюють на роторному впарювачеві наполовину, залишок розбавляють 100 мл 90% етанолу, охолоджують до

5÷10 °С та витримують протягом 2 годин. Утворився осад забрудненого тіоаміду, який відфільтровують, промивають льодяним 60% EtOH. Вихід 26,8г (46 %).

*Синтез (IIC).* В реактор (див.вище) завантажують 14,3г (0,1 моль) хінальдину, 9,6 г (0,3 моль) елементної сірки, 15 мл (0,2 моль) N-метилформаміду та 2,4 г (0,01 моль) Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O. Реакційну масу нагрівають при t=110-120°C протягом 3 годин, потім при перемішуванні зі зворотним холодильником при t=150-160°C протягом 30 годин, охолоджують, екстрагують гарячим ІІС. Екстракт відфільтровують від домішок, охолоджують. Осад відфільтровують, промивають розведеним спиртом, висушують. Вихід 4,0 г (20 %).

Умови синтезу деяких з отриманих тіоамідів наведені в табл.1, а фізико-хімічні та спектральні властивості синтезованих сполук складу I, II, III – в табл.2.

**Висновки.** 1. Серед вивчених в реакції Вільгеродта-Кіндлера 2-метилгетаренів хімічно найактивнішим є хінальдин, а найменш активним – лепідин. Тіоаміди – похідні хінальдинової кислоти – отримуються за менший інтервал часу, при помірних температурах та з більшими виходами, аніж аналогічні похідні піколінової та 4-хінолінкарбонової кислот.

2. Значне підвищення виходу тіоамідів та скорочення часу реакції досягається за рахунок застосування каталізатору Na<sub>2</sub>S.

3. <sup>1</sup>H ЯМР-спектри сполук достатньо подібні.

4. Синтезовані речовини є перспективними синтонами отримання, зокрема, N<sup>3</sup>-арил-амідразонів, комплексних сполук d-металів тощо.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Walter W., Bode K. Synthesen von Thiocarbonsäureamiden// *Angew. Chem.* – 1966. – Bd. 78, № 10. – S.517-532.
2. Hurd R.N., De La Mater G. The preparation and chemical properties of thionamides// *Chem. Reviews.* – 1961. – V.61, №1. – P.45-86.
3. Петров К.А., Андреев Л.Н. Синтез тіоамідів// *Успехи хим.* – 1969. – №1. – С.41-71.
4. Wegler R., Kühle E., Schaefer W. Reactionen des Schwefels mit araliphatischen sowie aliphatischen Verbindungen// *Angew. Chem.* – 1958. – Bd. 70, № 12. – S.351-367.
5. Brown V. The Willgerodt Reaction// *Synthesis.* – 1975. – №6. – P.358-375.
6. Lin Pen-Yuan, Ku Wei-Shan, Shiao M.J. A new method for converting nitriles into primary thioamides by sodium trimethylsilanethiolate// *Synthesis.* – 1992. – №12. – P.1219-1220.
7. Kindler K.Reduktion von Amidien und Oxydation von Aminien//*Annalen.* – 1923. – Bd.431. – S.187–230.
8. Дубина В.Л., Бурмистров С.И. Аренсульфонилбензимидахлориды. II. Аренсульфонилтиоариламидамы и их свойства// *Журнал органической химии.* – 1966. – Т.2, №10. – С.1845-1848.
9. Reinheckel H., Jahnke D., Kretzscmar G. Über Reactionen mit Alyminiumalkylen. III.// *Chem.Ber.* – 1966. – Bd.99. – S.11-26.
10. Глухарева Т.В., Моржерин Ю.Ю., Дюдя Л.В. и др. Реакции 5-диалкиламино-1,2,3-тиадиазол-4-карбальдегидов с аминами как метод синтеза 1,2,3-триазол-4-карботиоамидов/ *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2004. – №6. – С.1258-1264.
11. Глазнева Г.В., Мамаева Е.К., Зейф А.П. Строение тиопиколинамидов и их хелатных комплексов. I./*ЖОХ.* – 1966. – Т.36, №8. – С.1499-1504.
12. Lions F, Martin K.V.Bidentate chelate compounds.I /*JACS.* – 1958. – V.80, №7. – P.1591-1592.







13. Ранский А.П. Исследование реакции аренальарилиминов и метилгетаренов с серой и ариламинами. Дисс... к.х.н.: 02.00.03. – Днепропетровск, 1985. – 152с.
14. Saikachi Haruo, Hisano Takuzo. Synthetic studies on fungicidal agents. VII. // Chem. Pharm. Bull. – 1955. – V. 7. – P. 349-356.
15. Saikachi H., Hisano T. Synthetic studies on fungicidal agents. IX. // Chem. Pharm. Bull. – 1960. – V. 8, № 1. – P.51-53.
16. Чупахин О.Н., Пушкарева З.В., Кокошко З.Ю. и др. Реакции и производные хи-нальдина III.// ЖОХ. – 1965. – Т. 1, № 4. – С.772-777.
17. Schmidt J., Suquet M. Sur quelques applications de la reaction de Willgerodt et Kindler// Bull. Soc. Chim. France. – 1956. – S.755-757.
18. Коллегова М.И. Исследование комплексных соединений Cu, Ni, Co и Zn с  $\alpha$ -тиохинальдинамидами: Дисс... к.х.н.: 02.00.01 – Свердловск, 1966. – 156с.
19. А.С. СССР №1121261А МКИ<sup>4</sup> С07D 263/58 Способ получения ариламидов гетерилтиокарбоновых кислот/ С.И. Бурмистров, Л.Г. Романовская, А.П. Ранский, Т.Я.Маенко. № 3506165/23-04; Заявл. 28.10.82, Оpubл. 30.10.84.

УДК 541.49+547.298.4

ПАНАСЮК О.Г.\*, наук. співробітник  
РАНЬСЬКИЙ А.П.\*, д.х.н., професор  
СТУПНИК О.В.\*, аспірант  
ПОКРОВСЬКИЙ Д.Н.\*\*\*, студент  
ЗАВЕДЕНКО Є.О.\*\*, студент  
ШЕСТОЗУБ А.Б., к.т.н., доцент

\*Український державний хіміко-технологічний університет

\*\*Дніпропетровський національний університет

Дніпродзержинський державний технічний університет

## СИНТЕЗ ТА СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ N-ЗАМІЩЕНИХ АМІДІВ БЕНЗТІАЗОЛ-2-ТІОКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

(повідомлення II)

*Синтезовано ряд N-арил-(N-алкіл)амідів бензтіазол-2-тіокарбонкової кислоти з використанням модифікованої реакції Вільгеродта-Кіндлера. Склад та будова отриманих сполук доведені елементним аналізом, ПМР-спектроскопією.*

*Синтезирован ряд N-арил-(N-алкил)амидов бензтиазол-2-тиокарбонковой кислоты с применением модифицированной реакции Вильгеродта-Киндлера. Состав и структура полученных соединений доказаны элементарным анализом, ПМР-спектроскопией.*

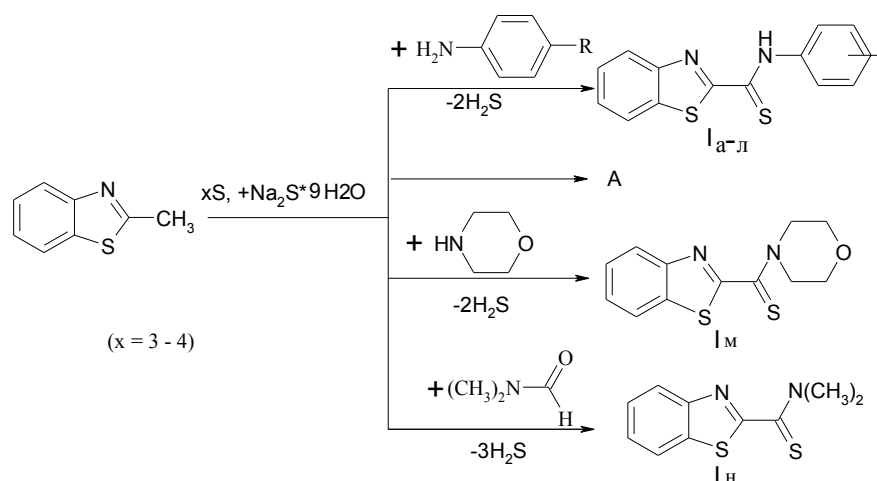
*Some N-aryl-(N-alkyl)amides of benzthiazole-2-thiocarbonic acid have been synthesized by Willgerodt-Kindler modified reaction. The composition and structure of obtained compounds have been adopted by elementary analysis, NMR-spectroscopy.*

**Вступ.** Гетероциклічні тіоаміди завдяки різноманітним властивостям знаходять широке застосування в органічному синтезі, в тому числі в синтезі гетероциклів [1-3] як біологічно активні речовини, зокрема, хімічні засоби захисту рослин [4], хімфармп-репарати [2, 5]. В техніці гетероциклічні тіоаміди різноманітної будови запропоновані

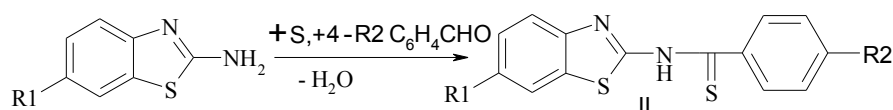
як аналітичні [6] та екстракційні реагенти [7], прискорювачі вулканізації гум [8], інгібітори корозії металів [9], флотаційні реагенти [10], термостабілізатори пластмас [11] та гум [12], присадні матеріали до мастил та олів [13-16]. Найбільш поширені методи їх синтезу, такі як тіонування амідів або сульфогідрування нітрилів, в ряді випадків непридатні до гетероциклічних тіоамідів, що в умовах реакції мають місце трансформації гетероциклів [1]. Тому одним з найбільш перспективних методів синтезу таких тіоамідів є модифікована реакція Вільгеродта-Кіндлера [14-19]. Авторами [4, 8, 14, 16, 18, 19] синтезовані деякі N-арил, N-алкіламіди бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти, зокрема, в якості фунгіцидів [4]. В роботі [20], зокрема, анілід бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти отримано парціальним окисненням біс-аніліду дитіошавлевої кислоти, однак вихідна речовина – біс-тіоамід – є малодоступною. Також в вищезазначених роботах відсутня систематична інформація про ЯМР-спектри сполук. В роботі [21] проведено спектральнометричне дослідження (методами ЯМР-, ІЧ-, УФ- та мас-спектрометрії) деяких з вищезазначених тіоамідів. Слід зазначити, що аміді (бенз)тіазол-2-тіокарбонових кислот синтезовані з використанням малодоступних 2-*Li*-(бенз)тіазолів, що обмежує можливість даного методу.

**Постановка задачі.** Синтез різноманітних N-арил-(N-алкіл)амідів бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти з використанням модифікованої реакції Вільгеродта-Кіндлера, дослідження будови отриманих продуктів методом ПМР-спектроскопії.

**Результати роботи.** Аміді бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти отримували за схемою:



Отримано також 6- $R^1$ -бензтіазол-2-аміді аргентіокарбонових кислот за схемою:



IIa:  $R^1 = \text{CH}_3$ ;  $R^2 = \text{CH}_3\text{O}$ ; IIб:  $R^1 = \text{Br}$ ;  $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ .

Синтез тіоамідів проводили в розплаві. Зокрема, ариламіді отримували аналогічно [18]. Крім цільових речовин, утворюються побічні продукти умовного класу А. Умови синтезу та виходи тіоамідів наведені в табл.1, а фізико-хімічні та спектральні властивості – в табл.2. Вихід ариламідів за реакцією Вільгеродта-Кіндлера без застосування основного каталізатору  $\text{Na}_2\text{S}$  дорівнював 13–27% [4]. Застосування в даній роботі  $\text{Na}_2\text{S}$ , як ми вважаємо, призводить до розщеплення циклічної молекули  $\text{S}_8$  з утворенням хімічно активніших полісульфід-аніонів  $\text{S}_8^{2-}$  [18]. Аналогічна активація сірки в реакції Вільгеродта-Кіндлера шляхом її розчинення в надлишку аліфатичного аміну описана в [2]. В роботі [17] для отримання Ів застосували газоподібний  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , що, на наш погляд, є незручним.







ПМР-спектри сполук знімали на приладах Varian VXR-300 та Varian VXR-200 в ДМСО- $D_6$  та  $CDCl_3$ , внутрішній стандарт – ТМС. Чистоту синтезованих речовин контролювали методом ТШХ, елюент –  $CHCl_3/(CHCl_3 + \text{бензол})/(\text{бензол} + \text{ІПС})/(\text{бензол} + \text{октан})/ІПС$ , хроматограми проявляли в УФ-світлі.

Аналіз  $^1H$  ЯМР-спектрів сполук проводили аналогічно даним [22]. Спектри амідів бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти містять сигнали протонів ароматичного ядра, гетероциклічного фрагменту та протон  $NH$ -групи (виключаючи  $N,N$ -дизаміщені тіоаміди). Зокрема, 1,4-дизаміщений фенілен (сполуки Іб, д, є, к, л), як правило, проявляються у вигляді 2-х дублетів в діапазоні 6.94–7.98 м.д., а 1,2-дизаміщений (сполуки Іе, Іи) проявляється у вигляді 2-х дублетів та 2-х триплетів в діапазоні 7.03–8.65 м.д. Метильні групи  $N$ -толіламідів дають синглет (2.40 с), однак протони тих же груп в метоксипохідних проявляються в слабшому полі (3.78–4.00, с), а метильна група речовини Іе проявляється в області 1.38 м.д., тоді як метиленова група – в області 4.07 м.д.(м). Диметиламіногрупа сполуки Ін – в області 3.60 (д), тоді як окремі метильні групи ксилідидів Іж та Із – в області 2.12–2.35 м.д. (синглети). Бензтіазольний фрагмент, як правило, дає 2 дублети (8.08–8.16 м.д.) та 2 триплети (7.52–7.62 м.д.). Протони  $NH$ -груп дають синглет в області 12.10–12.40 м.д. (останнє значення відноситься до  $n$ -хлораніліду Ік), лише  $o$ -метоксипохідне Іе дає синглет в найсильнішому полі – 11.74 м.д.

*Морфолід бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти (Ім).* В реактор з мішалкою, термометром та зворотним холодильником завантажують 14,9 г (0,1 моль) 2-метилбензтіазолу, 8,3 г (0,26 моль) сірки, 2,4 г (0,01 моль)  $Na_2S \cdot 9H_2O$  та 20 мл (0,23 моль) морфоліну. Реакційну суміш витримують при  $t \approx 120^\circ C$  протягом 2-3 год для видалення води, потім зі зворотним холодильником та при перемішуванні при  $t = 140-145^\circ C$  – протягом 5-6 год, причому інтенсивно виділявся  $H_2S$ . Реакційну масу охолоджують, заливають 60 мл 2-пропанолу, нагрівають при перемішуванні до розчинення продуктів. Нерозчинну сірку відфільтровують, промивають гарячим 2-пропанолом ( $2 \times 10$  мл). Об'єднані фільтрати охолоджують до  $t = 0 \dots 10^\circ C$ . Осад, що випав, відфільтровують, промивають льодяним 2-пропанолом ( $2 \times 5$  мл), висушують на повітрі. Вихід 4,3 г. Переробкою спиртових фільтратів виділяють ще 0,4 г речовини. Загальний вихід 17,8%.

*Бензтіазол-2-( $N,N$ -диметил) карботіоамід (Ін).* В реактор з мішалкою, термометром та зворотним холодильником завантажують 30,0г (0,2 моль) 2-метилбензтіазолу, 16,6 г (0,52 моль) елементної сірки, 29 мл (0,40 моль) ДМФА та 3,6г (0,015 моль)  $Na_2S \cdot 9H_2O$ . Реакційну масу нагрівають без зворотного холодильника при  $t = 120-130^\circ C$  протягом 2-3 год, а потім – із зворотним холодильником при  $t = 150-160^\circ C$  (в теплоносії) протягом 24 год. Реакційну масу охолоджують до кімнатної температури, розбавляють етанолом (80%) (150 мл). Осад відфільтровують, промивають 60% етанолом, висушують. Вихід 15,5г (35%).

*6-бром(бензтіазол-2-іл)амід  $n$ -диметиламінотіобензойної кислоти (Іб).* В реактор з насадкою Діна-Старка та зворотним холодильником завантажують 25,0 г (0,10 моль) технічного 6-бром-2-аміннобензтіазолу, 100 мл толуолу, 3,8 г (0,12 моль) сірки, 15,0 г (0,10 моль)  $n$ -диметиламінобензальдегіду та 2,4 г (0,01 моль)  $Na_2S \cdot 9H_2O$ . Суміш доводять до кипіння та витримують до припинення конденсації води (відганяється азеотропом) в насадці. Після чого насадку видаляють, під'єднують низхідний холодильник, механічну мішалку із затвором. Реакційну масу нагрівають при перемішуванні та  $t = 150-160^\circ C$  (в бані) ще 5-6 год, відганяючи розчинник. Розплав охолоджують, екстрагують 5-7 %  $NaOH$  при нагріванні ( $3 \times 300$  мл). Об'єднані екстракти фільтрують, фільтрат підкислюють розведеною  $H_2SO_4$ . Жовто-коричневий осад фільтрують, промивають водою, сушать. Вихід 8,2 г (21%).

**Висновки.** 1. Модифікована реакція Вільгеродта-Кіндлера є достатньо зручним методом отримання тіоамідів з бензтіазольним фрагментом.

2. Тіоаміди – похідні бензтіазол-2-тіокарбонової кислоти – отримуються з дещо вищими виходами вищезазначеним методом із застосуванням каталізатора  $Na_2S$ .

3. Застосування хімічно інертного висококиплячого ДМФА як неявного амінокомпоненту та водночас розчинника є перспективним.

4. Застосування більш високоосновного морфоліну (в порівнянні з ариламинами) прискорює процес синтезу. Аномально зростає швидкість процесу при застосуванні мезидину як аміно компоненту.

5. Невеликий вихід ізомерних бензтіазоліл-2-амідів аргентіокарбонових кислот має місце завдяки низьким основним властивостям вихідних амінів.

6. ПМР-спектри отриманих тіоамідів подібні.

7. Отримані сполуки можна використати як присадки до мастил, оливо, ліганди комплексоутворення з d-металами, біологічно-активні речовини, в органічному синтезі.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Глухарева Т.В., Моржерин Ю.Ю., Дюдя Л.В. и др. Реакции 5-диалкиламино-1,2,3-тиадиазол-4-карбальдегидов с аминами как метод синтеза 1,2,3-триазол-4-карботиоамидов / Изв РАН. Сер. хим. – 2004. – № 6. – С.1258-1264.
2. Заварзин И.В., Смирнова Н.Г., Чернобутова Е.И., Краюшкин М.М., Яровенко В.Н.. Синтез производных тиено[2,3-d]пиримидинов и хиначолинов из монотиооксамидов / Изв РАН. Сер. хим. – 2004. – № 6. – С.1207-1209.
3. Краюшкин М.М., Яровенко В.Н., Заварзин И.В. Синтез и реакционная способность монотиооксамидов и тиогидразидов оксаминовых кислот / Изв РАН. Сер. хим. – 2004. – № 3. – С.491-501.
4. Saikachi Haruo. Sunthetic studies on fungicidal agents. X. Reaction of 2-methylbenzothiazole and aromatic primary amines (or nitrocompounds) in the presence of sulfur/ J. Pharm. Soc. Japan. – 1959. – V. 59, № 10. – P.1305-1309.
5. ЕПВ №9418173 МКВ<sup>6</sup>С07D 235/24 Preparation of benzimidazolesulfonic acid derivatives as microbicides/ U.Mueller, M.Sutter, A.Hubele – №93/359; Заявл. 05.02.93, Опубл.18.08.94.–3с.
6. Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Химия, 1980. – 448с.
7. Гибало И.М., Раковский Э.И., Шкиль А.Н., Рухадзе Е.Г. Экстракция соединений палладия и серебра с тиобензанилидом и N-замещенными 2-тиопиколинамидами из солянокислых сред. /ЖНХ. – 1982. – Т. 27, № 4. – С.1005-1012.
8. Овчаров В.И., Ранский А.П., Ненашев Г.О. О вулканизационной активности некоторых тиоамидов в полиизопрене /Каучук и резина. – 1993. – № 6. – С.22-26.
9. Donnelly B., Downie T.C., Grzeskowiak R. The effect of electronic delocalization in organic group R in substituted thiocarbamoyl RCSNH<sub>2</sub> and related compounds on inhibition efficiency/ Corrosion Science. – 1978. – Vol.18. – P.109-116.
10. Oktawiec M.T., Lekki J., Izdebski T. Thioamide als Flotations sammler// Freiburger Forsch. 1966. – V. 401. – S.107-122.
11. А.С. № 1071628 СССР МКИ<sup>4</sup> С08L 75/04 С08К 5/47. Износостойкая композиция/ А.П. Горох, А.Н. Трофимович, Л.Г. Романовская, Т.Я. Мащенко, В.В.Страхов, М.Н.Курганова. – № 3505335/23-05; Заявл. 28.10.82, Опубл. 07.02.84, Бюл.№ 5.
12. А.С. № 1015615 СССР МКИ<sup>3</sup> С07 D 235. Ариламида бензимидазол-2-тиокарбоновой кислоты как термостабилизаторы резин/ С.И. Бурмистров, Л.Г. Романовская, Т.Я. Мащенко, и др. № 3312219/23-04. Заявл. 17.04.81. Опубл. 20.06.82. Бюл. №20(82). – 4 с.
13. Кулиев А.Б., Алиев Ф.Ю., Ахадов Н.О. Производные N-2-пиридилтиоамидов как присадки к смазочным маслам/ Нефтехимия. – 1993. – № 5. – С.451-454.
14. Ранский А.П., Плошенко И.Г., Панасюк А.Г. Химия тиоамидов. Сообщение IV. Арил-, алкиламида бензтиазол-2-тиокарбоновой кислоты как присадки к смазочным маслам/ Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 6. – С.177-181.

15. Ранский А.П., Плошенко И.Г., Панасюк А.Г. Химия тиамидов. VI. Аддукты N-алкил-, N-арилтиоамидов с галогенкарбоновыми кислотами как присадки к промышленным маслам/ Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 2. – С.139-141.
16. Пат. США №6602831 МПК<sup>7</sup> C10 M157/06. Oil soluble additives for lubricating oils/ Mukkamala R. – №10/054058: Заявл. 22.01.02, Оpubл. 05.08.03, НПК 508/284.
17. Brown V. The Willgerodt reaction/ Synthesis. – 1975. – № 6. – P.358-375.
18. Ранский А.П. Исследование реакции ареналярилиминов и метилгетаренов с серой и ариламинами. Дисс... к.х.н.: 02.00.03. – Днепропетровск, 1985. – 152с.
19. Способ получения ариламидов гетерилтиокарбонных кислот: А.С. №1121261А СССР МКИ<sup>4</sup> C07D 263/58. / С.И.Бурмистров, Л.Г.Романовская, А.П.Ранский, Т.Я.Мащенко (СССР).-№3506165/23-04, Заявл.28.10.82, Оpubл.30.10.84, Бюл. №40(1984) – 3с.
20. Reissert A. Die geschwefelten Anilide der oxalsäure und ihre Umwandlungsprodukte/ Berichte. – 1904. – Bd.37. – S.3708.
21. Ягодзиньски Т., Дзембовска Т., Ягодзиньска Э., Яблонски З. Синтез и спектрометрическое исследование тиамидов тиазол- и бензотиазол-2-карбонных кислот/ ХГС. – 1986. – № 10. – С.1405-1411.
22. А.Гордон, Р.Форд. Спутник химика. М., Мир, 1976. – 542с.

УДК 620.3.197

ОЛЬХОВ Г.Р., ст. викладач

КОЗЛОВСЬКА Л.С., асистент

Дніпродзержинський державний технічний університет

### **КОНЦЕПЦІЯ ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ ПРИНЦИПІВ РОЗРОБКИ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ХІМІЧНИХ І КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ**

*Проаналізовано можливості використання теоретичних принципів розробки інгібіторів корозії металу. Встановлено, що дані принципи і методи підбору компонентів ефективних інгібіторних композицій у першому наближенні можуть бути застосовані. Розглянуто шляхи удосконалення розроблених методів за рахунок підвищення точності аналітичних вимірювань і математичних розрахунків.*

*Проанализированы возможности применения теоретических принципов разработки ингибиторов коррозии металлов. Установлено, что эти принципы и методы подбора компонентов эффективных ингибиторных композиций в первом приближении могут быть использованы. Рассмотрены пути усовершенствования разработанных методов за счет повышения точности аналитических измерений и математических расчетов.*

*The possibilities of application of theoretical principles of working out of corrosion inhibitors of metal have analyzed. It is established that these principles and methods of selection of components of effective inhibitor compositions in first approximation may be used. Ways of improvement of worked out methods by increasing of precision of analytical measurements and mathematical calculations.*

**Вступ.** В попередніх роботах [1], [2] було зроблено спробу знайти певні підходи до розробки теоретичних принципів створення інгібіторів корозії та солевідкладення на основі відходів хімічних та коксохімічних виробництв.

Ці принципи включали, зокрема, комплексне дослідження згаданих відходів з метою виявлення речовин, здатних ефективно запобігати процесам корозії технологічного обладнання та солевідкладення в умовах конкретних агресивних середовищ. До числа останніх належать пластові та підтоварні води нафтовидобувних підприємств, які містять Карбон (ІУ) оксид, гідроген сульфід, кисень, мінеральні та органічні кислоти тощо.

Головна мета розроблених принципів – встановлення зв'язку між хімічною будовою молекул речовин і їхньою реакційною спроможністю.

В процесі досліджень встановлювалися склад відходів, вміст окремих речовин, зокрема нітроген-, сульфур-, киснев- та фосфорвмісних органічних сполук, наявність відповідних функціональних груп і можливість синергічної взаємодії з метою підсилення антикорозійних та інших захисних властивостей.

Застосування розроблених принципів дозволило розробити ряд ефективних інгібіторів корозії та солевідкладення. Однак з часом склад сировини і технологія виробництва змінювалися, що, в свою чергу, викликало зміни у складі відходів. Це примусило шукати нові шляхи вдосконалення теоретичних методів розробки і технологічних схем створення інгібіторів корозії та солевідкладення на основі відходів хімічних і коксохімічних виробництв.

**Постановка задачі.** Вдосконалення теоретичних принципів розробки інгібіторів корозії та солевідкладення на основі відходів хімічних і коксохімічних виробництв передбачає пошук нових і розвиток встановлених раніше закономірностей взаємодії речовин, молекули яких містять різні функціональні групи.

Треба також враховувати стеричні ефекти, які виникають в процесах адсорбції і утворення фазових шарів поверхневих сполук при наявності в корозійному середовищі молекул агресивних компонентів.

Важливим є застосування більш чутливих аналітичних реакцій і підвищення точності розрахунку відповідних індивідуальних констант, які відображають властивості і характеризують здатність досліджуваних сполук до тих чи інших взаємодій в процесі утворення інгібіторних композицій.

У даній роботі зроблено спробу розробити концептуальний підхід до вирішення питання вдосконалення зазначених теоретичних принципів.

**Результати роботи.** Для успішного вирішення питання вдосконалення теоретичних принципів розробки ефективних інгібіторних композицій дуже важливе значення має правильний вибір об'єкту дослідження. В даній роботі об'єктом дослідження були відходи хімічних та коксохімічних підприємств Придніпровського регіону.

На підставі результатів хімічного аналізу відходів виробництва були відібрані речовини, склад і будова молекул яких дозволяли прогнозувати їхні антикорозійні властивості. В першу чергу, це речовини, які містять гетероатоми з неподільними електронними парами: нітроген-, сульфур-, киснев- і фосфорвмісні органічні сполуки. Для встановлення зв'язку між хімічною будовою молекул речовин і їхньою реакційною спроможністю використано розроблений Гаметом, Тафтом, Інгольдом та ін. [3] підхід, який базується на універсальному принципі лінійності вільних енергій. В даному конкретному випадку під реакційною спроможністю речовин маються на увазі їхні антикорозійні властивості, які визначаються шляхом досліду підтвердження їхньої адсорбційної поведінки з паралельним теоретичним розрахунком електронної структури і відповідних констант.

В загальному вигляді використана нами схема первинної оцінки речовин складається з таких структурних елементів (операцій):

1. Розрахунок потенційної енергії статичного угруповання атомів для кожного реагенту у відповідних умовах перехідного стану. Ця енергія дорівнює взятій з протилежним знаком роботі переносу всіх атомів функціональної групи в складі молекули, наприклад, з об'єму розчину до поверхні металевого електроду з подальшою адсорбцією.

2. Для кожного угруповання передбачають характер нормального руху атомів, необхідного для математичного опису коливальних і обертових вкладів в загальну статистичну суму.

3. Вираховують енергію, яка відповідає стану системи з найменшою загальною енергією, як вимагає квантова теорія.

4. Розраховують стандартний потенціал і стандартну ентальпію для обох днів молекул речовини. Для цього розраховують зміни цих величин в процесі переносу і адсорбції.

5. На підставі вирахованих і вимірних констант роблять висновок про ті чи інші властивості досліджуваних речовин.

Відомо, що подібні речовини реагують подібно. Отже, схожі зміни в будові призводять до схожих змін в реакційній спроможності. Кількісною формою цього положення є принцип лінійної залежності вільних енергій, який дозволяє в загальному вигляді будь-який замісник характеризувати константою  $\sigma_i$ , яка визначається із рівняння Гамета:

$$\sigma_i = \lg K_i - \lg K_0, \quad (1)$$

де  $K_i$  і  $K_0$  – відповідно константи заміщеної і незаміщеної молекули.

Точніше, мова йде про різницю стандартних потенціалів, тобто стандартних значень парціальних мольних вільних енергій. Згідно з цим принципом, якщо молекулу можна представити як сукупність реагуючої групи  $X$  і нереагуючого залишку  $R$ , між якими відсутні сильні специфічні взаємодії, то для будь-якої реакції або процесу, який зачіпає  $X$ , зміни  $\Delta\mu$  (хімічний потенціал), викликані змінами в  $R$ , лінійно пов'язані із змінами  $\Delta\mu^\circ$  (стандартний хімічний потенціал) для того ж процесу.

Будь-яка зміна будови молекули, яка збільшує електронну щільність на атомі - донорі неподіленої пари або зменшує її на атомі-акцепторі електронної пари, призводить до зростання відповідної спроможності, у тому числі адсорбційної. Як підтвердили наші дослідження впливу величини  $pH$  середовища, приєднання або відчеплення протону взагалі є особливо ефективним засобом перерозподілу електронної щільності в молекулі.

Наприклад, перетворення бензокатіона в бензойну кислоту обов'язково супроводжується зсувом електронів від іншої частини молекул до карбоксильної групи, оскільки приєднаний протон сильно притягує електрони. З іншого боку, заміна атому водню бензольного ядра більш електровід'ємним атомом хлору утруднює зсув електронів у напрямі карбоксильної групи. Все це враховувалося нами під час розробки універсальних теоретичних принципів. У відповідності до теорії електронних зміщень, згадуваний вище зв'язок відображає взаємодію реакційного центра з електронами нереагуючого залишку молекул.

Електронна щільність на гетероатомі залежить від багатьох факторів, головними з яких є електровід'ємність, кількість неподілених пар, ефекти взаємодії даного атому з іншими функціональними групами.

Можливості удосконалення методів розробки інгібіторних композицій на основі відходів виробництва лежать у площині подальшого збільшення точності аналітичного визначення якісного і кількісного складу сировини і більш строгого урахування результатів розрахунку відповідних констант для гомологічних рядів.

**Висновки.** 1. Проаналізовано можливості використання теоретичних принципів розробки інгібіторів корозії металу.

2. Встановлено, що дані принципи і методи підбору компонентів ефективних інгібіторних композицій у першому наближенні можуть бути застосовані.

3. Розглянуто шляхи удосконалення розроблених принципів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Звіт про науково-дослідну держбюджетну роботу „Розробка теоретичних принципів створення ефективних інгібіторів корозії та солевідкладення на основі відходів хімічних та коксохімічних виробництв” // Дніпродзержинськ. – ДДТУ. – 2001. – С. 45.
2. Звіт про науково-дослідну держбюджетну роботу „Розробка теоретичних принципів створення інгібіторів сірководневої корозії” // Дніпродзержинськ. – ДДТУ. – 2003. – С. 52.
3. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М. – 1972.

УДК 661.872.532-12:661.214.9

ШКІРКО І.В., аспірант  
ВОЛОШИН М.Д., д.т.н., професор  
ПАНЧЕНКО М.І., к.т.н., доцент

Дніпродзержинський державний технічний університет

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ СУЛЬФАТУ ЗАЛІЗА З ВІДПРАЦЬОВАНОГО СІРЧАНОКИСЛОТНОГО ТРАВІЛЬНОГО РОЗЧИНУ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

*Відпрацьовані травильні розчини доцільно піддавати повній регенерації з утилізацією продуктів, які утворюються. В даній роботі розглянуті основні проблеми, які пов'язані з утворенням відпрацьованих сірчаноокислотних травильних розчинів. Представлені результати досліджень процесу кристалізації залізного купоросу з відпрацьованого сірчаноокислотного травильного розчину.*

*Отработанные травильные растворы целесообразно подвергать полной регенерации с утилизацией продуктов, которые образуются. В данной работе рассмотрены основные проблемы, которые связаны с образованием отработанных серноокислотных травильных растворов. Представлены результаты исследований процесса кристаллизации железного купороса из отработанного серноокислотного травильного раствора.*

*The perfected pickling solutions is reasonable subject to the full regeneration with salvaging the products, which are formed. In this work are considered main problems, which are connected with formation perfected sulphur oxide pickling solutions. Was presented results of the studies the process of crystallizations the ferrous sulfate from perfected pickling solutions.*

**Вступ.** На сучасних підприємствах є тенденція до більш повного використання існуючих резервів, зокрема ведуться роботи по найбільш повному використанню різноманітних стоків та відходів виробництва, які є дешевою сировиною для отримання різних матеріалів і хімікатів. Такими стоками на металургійних, трубопрокатних і машинобудівних заводах є відпрацьовані травильні розчини. Ці розчини утворюються при травленні (обробці) сталевих виробів, з метою видалення з їх поверхні окалини та іржі. Розчини містять до 10 % сірчаної кислоти і до 25 % залізного купоросу (FeSO<sub>4</sub>) [1].

З розвитком технології неорганічних речовин до сучасних масштабів утилізація відпрацьованих травильних розчинів стала гострою екологічною проблемою. Викиди великих кількостей кислих рідин у природні водоймища наносять значну шкоду навко-



лишньому середовищу і тому недопустимі. В зв'язку з цим дуже актуальним є питання регенерації травильних розчинів і вилучення з них цінних компонентів. З відпрацьованих травильних розчинів можна отримувати залізний купорос. Регенований залізний купорос має широке коло споживачів, а маточний розчин, в якому залишається сірчана кислота, можна використовувати для приготування свіжого травильного розчину [2, 3].

Регенерацію залізного купоросу із стічних вод виконують різними методами: електролітичними, іонного обміну, кристалізації та ін. Існуючі методи очищення травильних стічних вод мають великі труднощі, оскільки на багатьох підприємствах або взагалі відсутній вузол регенерації відпрацьованих травильних розчинів (стоки неочищеними скидаються у каналізацію, при цьому підприємствами сплачуються екологічні штрафи, але це не вирішує проблеми), або існують енергоємні регенераційні установки з використанням парових ежекторів, які потребують великих матеріальних та енергетичних витрат [4, 5].

Метод кристалізації знайшов найбільш широке використання, але цей метод потребує вдосконалення. Саме тому виникає необхідність створення дешевих та ефективних установок регенерації травильних стоків для виділення з них сульфату заліза.

**Постановка задачі.** В даній роботі в лабораторних умовах було досліджено процес кристалізації сульфату заліза з відпрацьованого сірчаноокислотного травильного розчину різними методами, а саме:

- охолодженням при різних температурах та різних концентраціях сірчаної кислоти;
- випарюванням розчину;
- вакуум-кристалізацією.

Для проведення експерименту використовували відпрацьований сірчаноокислотний травильний розчин підприємства металевих виробів міста Дніпродзержинська.

На підприємстві травлення здійснюється у стаціонарних ваннах, які встановлені у травильному відділенні дільниці металевих виробів. Початкова концентрація травильного розчину 20-24 %  $H_2SO_4$  сірчаної кислоти. Травильний розчин підігрівають до температури 45-50 °С. Потім завантажують садку катанки та доводять температуру травлення до 70-80 °С.

Тривалість травлення складає від 15 до 90 хвилин в залежності від концентрації і температури розчину. Закінчення процесу травлення визначають візуально за станом поверхні катанки (рівномірний світло-сірий колір поверхні металу; відсутність дільниць із залишками окалини).

Після цього матеріал транспортують на промивку, де з поверхні катанки видаляють залишки кислоти, залізного купоросу, окалини та бруду [6].

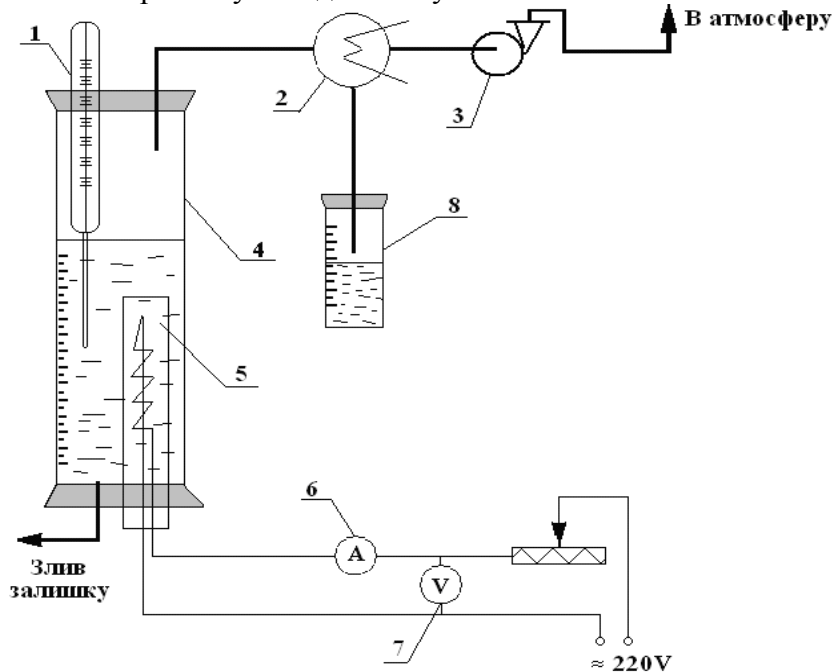
Недоліком цієї технології є те, що після травлення утворюється значна кількість травильного розчину та промивних вод, які скидаються у каналізацію. Це є економічно не вигідним процесом, тому що підприємство постійно сплачує штрафи за скид стічних вод.

Процес вакуум-кристалізації проводили шляхом видалення частини розчинника при глибокому вакуумі за допомогою вакуумного насосу. Була зібрана експериментальна установка, яка представлена на рис.1.

Дослідження проводились в наступних умовах:

- початкова кількість відпрацьованого травильного розчину в випарному апараті  $V=750$ мл;
- температура розчину  $t = 42-54^\circ C$ ;
- вакуум 0,94-0,85 МПа;
- час випаровування розчину  $\tau = 8$  годин;
- залишок розчину у випарному апараті після випаровування склав 510 мл.

Пробу відпрацьованого травильного розчину заливали у випарний апарат 4, де розчин підігрівався до температури 42-54°C. При досягненні заданої температури з випарного апарату починають виділятися пари води, які по спеціальних відводах за допомогою вакуумного насоса 3 відсмоктуються в атмосферу. При цьому конденсат надходить у збірник конденсату 8. Після випарування води із розчину з нижньої частини випарного апарату зливаються залишки розчину і виймаються кристали  $\text{FeSO}_4$ . Розчин, що залишився, можна використовувати для наступного завантаження.



1 – термометр; 2 – холодильник - конденсатор; 3 – вакуум насос; 4 – випарний апарат; 5 – підігрівач; 6 – амперметр; 7 – вольтметр; 8 – збірник конденсату

Рисунок 1 – Схема експериментальної установки процесу кристалізації сульфату заліза

Також в даній роботі досліджувався метод кристалізації залізного купоросу з відпрацьованого травильного розчину шляхом охолодження та випарування розчину.

Концентрація солі у пробах була наступна, %: 11,6; 11,85; 16,75; 22,25; 22,45; 24,35. Проба розчину об'ємом 100 мл охолоджувалася від 60 °С до 22, 15, 10, 5, 0, -5, -11°C. Охолодження кожної проби проводилось при перемішуванні на протезі 30 хвилин. Кристали залізного купоросу, що виділилися, відфільтровувалися, висушувалися та зважувалися. Проба, з якої виділені кристали при визначеній температурі, подальшому охолодженню не підлягає. Якщо по досягненні запланованої температури осад не випав, це свідчить про необхідність подальшого охолодження розчину або збільшення його концентрації. Збільшити концентрацію можна шляхом випарування частини води, яка міститься у пробі. Це в свою чергу прискорить процес кристалізації залізного купоросу. Дослід проводився у два етапи: на першому з розчину було випарувано 30 % води, а на другому – 50 % води, яка містилася в ньому.

Також було досліджено, як впливає збільшення концентрації сірчаної кислоти на процес кристалізації залізного купоросу з відпрацьованого травильного розчину.

Для проведення дослідів готували п'ять проб розчину об'ємом по 100 мл, які містять відповідно 80, 85, 90, 95, 100% травильного розчину і 20, 15, 10, 5, 0% попередньо доданої води. Потім проби поміщали в холодильну установку і охолоджували від 60°C до 10, 0, -10°C.

**Результати роботи.** Як можна бачити з проведених лабораторних досліджень процесу вакуум-кристалізації, для отримання кристалів  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  необхідно з розчину випарити 1/3 частини об'єму води. При цьому отримується суміш кристалів та насиченого маточного розчину, який можна повторно використовувати.

Також з отриманих результатів видно, що кристалізація сульфату заліза з травильного розчину збільшується при зниженні температури. Для розчинів з концентрацією солі сульфату заліза більше 20% температура початку кристалізації становить  $22^\circ\text{C}$ . Розчини з низькою концентрацією солі сульфату заліза (менше 15%) кристалізуються при температурах нижче  $0^\circ\text{C}$  (від  $-5$  до  $-11^\circ\text{C}$ ), що потребує використання холодильних установок, а це, в свою чергу, значно зменшить економічну ефективність процесу. Щоб цього уникнути можна випарити слабо концентрований розчин, при чому концентрація сульфату збільшиться, і він буде кристалізуватися з травильного розчину при вищих температурах. Результати досліджень наведені у табл. 1, 2.

Таблиця 1 – Результати дослідження кристалізації сульфату заліза при різних температурах

№ п/п	Вміст $\text{FeSO}_4$ у пробі, %	Кількість кристалів, що випали з проби, г						
		$22^\circ\text{C}$	$15^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}$	$5^\circ\text{C}$	$0^\circ\text{C}$	$-5^\circ\text{C}$	$-11^\circ\text{C}$
1	11,6	-	-	-	-	-	1,3965	1,5295
2	11,85	-	-	-	-	-	1,5071	1,6443
3	16,75	-	-	-	-	2,5517	2,7035	2,9070
4	22,25	4,6382	4,9294	5,0831	5,2511	5,4321	5,5901	6,1092
5	22,45	6,6030	6,8899	7,0205	7,2343	7,4551	7,7260	7,8143
6	24,35	6,0035	6,4165	6,7295	7,1992	7,3903	7,6155	8,2209

Таблиця 2 – Результати дослідження кристалізації сульфату заліза з відпрацьованого травильного розчину шляхом випарювання

Вміст $\text{FeSO}_4$ , до випарювання, %	Вміст $\text{FeSO}_4$ , після випарювання, %		Температура розчину, $^\circ\text{C}$	Кількість кристалів, г		Ступінь вилучення купоросу, %	
	Випарувано води			Випарувано води		Випарувано води	
	30%	50%		30%	50%	30%	50%
11,6	14,14	16,61	40	5,2921	7,2718	63	72
			30	5,5443	7,6761	66	76
			20	5,7959	7,9786	69	79
			10	5,8769	8,3833	70	83
11,85	15,01	18,35	40	5,4900	8,2494	61	73
			30	5,8499	8,4757	65	75
			20	6,2072	8,9274	69	79
			10	7,0210	9,1531	78	81
16,75	21,07	25,44	40	7,9210	11,4811	60	70
			30	8,5789	11,9719	65	73
			20	8,8439	12,9563	67	79
			10	9,2431	13,7766	70	84

Також можна сказати, що збільшення концентрації сірчаної кислоти впливає на процес кристалізації залізного купоросу з відпрацьованого травильного розчину. При

охолодженні проб до 10°C випадання кристалів залізного купоросу спостерігали тільки у пробі, до якої попередньо не додавали воду, тобто з більшою концентрацією кислоти. При охолодженні ж до 0°C і до 10°C виділення солі відбувалося у всіх пробах у зворотньо пропорційній залежності від об'ємів доданої води. Найбільша кількість осаду виділилась з проби, до складу якої входив тільки відпрацьований травильний розчин та найбільша кількість кислоти. Результати досліджень представлено у табл. 3.

Таблиця 3 – Кількість виділеної солі сульфату заліза з відпрацьованого травильного розчину в присутності кислоти при різних температурах

№ проби	Об'єм травильного розчину, %	Об'єм води, %	Кількість кристалів, г		
			10 °C	0 °C	-10 °C
1	80	20	-	0,560	3,402
2	85	15	-	1,439	3,995
3	90	10	-	3,372	5,681
4	95	5	-	5,144	8,423
5	100	-	1,547	9,045	11,600

**Висновки.** В даній роботі встановлено, що при малих концентраціях сульфату заліза у травильному розчині при температурах вище 0°C кристали не випадали. Тому для того, щоб прискорити процес кристалізації сульфату заліза, необхідно збільшити концентрацію розчину. Це можна зробити за допомогою випарування неконцентрованих розчинів, при цьому концентрація сульфату заліза збільшиться та його кристалізація з травильних розчинів буде відбуватися при вищих температурах. Таким чином, це збільшить економічну ефективність процесу.

Підвищити рівень екологічної безпеки можна за рахунок створення вакуум-кристалізаційних замкнутих систем, які виключають скидання відпрацьованого травильного розчину у навколишнє середовище.

Надалі планується провести дослідження кристалізації сульфату заліза з відпрацьованого травильного розчину за допомогою вакуум-випаровування з метою вдосконалення методів очищення сірчаноокислотних травильних стічних вод.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений. – М.: «Металлургия», 1974. – 200с.
2. Ульянов В.П., Булавин В.И., Ульянов И.В. Безотходная термическая регенерация отработанных травильных растворов с получением товарных продуктов // Экология и промышленность: Научно-производственный журнал. – 2004. – № 1. – С.30-32.
3. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий черной металлургии и способы их очистки: Справочное пособие. – Днепропетровск, 1998. – 44с.
4. Шабалин А.Ф. Очистка и использование сточных вод на предприятиях черной металлургии. – М.: «Металлургия», 1968. – 340с.
5. Паперный С.Е. Вакуум-кристаллизационные купоросные установки. М.: «Металлургия», 1967. – 405с.
6. Технологическая инструкция ТИ–2003–01. Подготовка поверхности катанки. Днепродзержинск УПП «УТОГ».

Днепродзержинский государственный технический университет

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕЙ

*Наведені дослідження термічної деструкції кам'яного вугілля, яка є складним процесом, що супроводжується протіканням паралельно-послідовних реакцій розкладання синтезу, в основі яких лежить вільнорадикальний механізм, що поєднує як реакції розриву хімічних зв'язків, так і реакції з виникненням нових зв'язків.*

*Приведены исследования термической деструкции каменных углей, которая представляет собой сложный процесс, сопровождающийся протеканием параллельно-последовательных реакций разложения синтеза, в основе которых лежит свободнорадикальный механизм, сочетающий как реакции разрыва химических связей, так и реакции с возникновением новых связей.*

*Researches of thermal destruction of anthracite coals, which is the difficult process, attended with the flowline of parallelno-posledovatelnih reactions of decomposition of synthesis, a svobodnoradikalniy mechanism, combining to both the reaction of break of chemical communications and reaction with the origin of new communications, lies in the basis of which, are resulted.*

**Введение.** Органическая масса каменных углей представляет собой сложную смесь различных веществ, отличающихся по свойствам и молекулярной структуре соединений, входящих в их состав. Согласно господствующей в настоящее время точке зрения органические вещества каменных углей рассматриваются как высокомолекулярные соединения макромолекулярного строения, относящиеся к группе гетерополиконденсаторов [1]. Некоторые исследователи склонны рассматривать органические вещества каменных углей как полимеры.

Макромолекулы угольных веществ состоят из химически связанных между собой элементарных структурных единиц, построенных по такой схеме: ароматическое конденсированное ядро из шестичленных углеродных колец, окруженное химически связанными с ним радикалами [2]. Ароматические ядра могут быть частично замещены и включать пятичленные циклы. В ядре и в боковых цепях могут быть гетероатомы (азот, кислород, сера). Связанные с ядром боковые радикалы включают гидроароматические, гетероциклические и алифатические группы атомов, а также те или иные функциональные группы [2].

Физические и химические свойства углей, а также их технологические качества, в основном, определяются молекулярной структурой веществ органической массы. При этом каждый уголь обладает вполне определенными свойствами. Одному углю могут быть присущи такие свойства, которыми не обладают другие угли. Например, одни угли в некотором температурном интервале могут образовывать пластическую угольную массу, другие лишены способности переходить в пластическое состояние. Однако, для всех углей присуще одно общее свойство. Таким наиболее общим свойством всех твердых горючих ископаемых независимо от их строения и состава является термическая неустойчивость их органической массы, т.е. термическая деструкция.

Термическая деструкция каменных углей – сложный процесс, сопровождающийся протеканием параллельно-последовательных реакций разложения синтеза, в ос-

нове которых лежит свободнорадикальный механизм, сочетающий как реакции разрыва химических связей, так и реакции с возникновением новых связей.

Особенности строения и состава органических веществ углей отдельных марок приводят к неодинаковому превращению, к различной глубине процесса термической деструкции при одних и тех же температурах.

**Постановка задачи.** Исследовать спектры углей разной степени метаморфизма и зависимость термической деструкции от химической зрелости и условий эксперимента.

**Результаты работы.** Установлено [3], что начало термической деструкции углей зависит от их химической зрелости и для углей Донбасса характеризуется следующими температурами ( $^{\circ}\text{C}$ ):

– длиннопламенный уголь	170;
– газовый уголь	220;
– жирный уголь	260;
– коксовый уголь	300;
– тощий уголь	320;
– антрацит	380.

Температура начала термической деструкции углей зависит также от скорости нагрева: чем больше скорость нагрева, тем выше температура начала разложения исследуемого угля. Так, для донецкого газового угля с увеличением скорости нагрева от 5 град./мин. до 60 град./мин., температура разложения возрастает от  $250^{\circ}\text{C}$  до  $355^{\circ}\text{C}$  [4].

Выход и состав продуктов термической деструкции углей при одной и той же температуре нагрева зависит от молекулярной структуры веществ угля. Для исследуемого угля выход и состав зависит от скорости нагрева, степени измельчения, давления [3,4].

При медленном нагреве деструкция органических веществ каменных углей начинается с разрыва наименее прочных кислородных связей, затем связей С-С и С-Н в боковых цепях и функциональных группах. Поэтому, в первую очередь образуются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и некоторые другие. Повышение температуры до  $250^{\circ}\text{C}$  и более вызывает образование предельных углеводородов жирного ряда, а затем и водорода при температуре  $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ . При температуре  $450^{\circ}\text{C}$  начинается интенсивная молекулярная ассоциация, которая при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию полукокса. При температуре  $450^{\circ}\text{C}$  наблюдается увеличение выхода смолы, газообразных продуктов и водорода.

В процессе термической деструкции угли средней стадии метаморфизма в определенном температурном интервале ( $350\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ) образуют жидкоподвижную пластическую массу.

Практически для всех каменных углей суммарные кривые газовой выделения имеют два отчетливо выраженные периоды. Первый из них заканчивается при температуре около  $200^{\circ}\text{C}$ , причем начало и конец этого периода не зависит от степени метаморфизма углей. Второй период начинается при температуре, большей  $300^{\circ}\text{C}$ . Начальная температура этого периода зависит от химической зрелости нагреваемого угля и составляет для газового угля  $350\text{--}320^{\circ}\text{C}$ , а для угля марки СС – выше  $400^{\circ}\text{C}$ .

В первом периоде, который характеризуется сравнительно низкими энергиями активации, происходит разрыв химических связей между боковыми радикалами и основной макромолекулярной структурой. Процесс этот протекает на низком энергетическом уровне, поскольку прочность химических связей между боковыми радикалами и основной макромолекулярной структурой невелика, так как боковые функциональные группы являются, в основном, кислородосодержащими [5].

Второй период химической деструкции углей, протекающий при более высокой температуре, затрагивает основную структуру, т.е. ядра элементарных единиц макромолекул. В результате этого образуются новые вещества, обладающие меньшим разме-

ром молекул, нежели исходные. Эти вещества способны растворяться в органических растворителях и превращаться в пластическое состояние.

Изменение скорости выделения газообразных продуктов на различных стадиях является одним из показателей, раскрывающих направление процесса промышленного коксования и определяющих качество получаемого кокса.

Представление о молекулярной структуре вещества дает изучение соотношения плотностей полос поглощения в инфракрасном спектре для одного вещества, а также при сравнении ИК-спектров нескольких веществ.

ИК-спектры ископаемых углей, их петрографических составляющих и продуктов мягкой деструкции характеризуются наличием широких частично накладывающихся друг на друга полос поглощения с более или менее ярко выраженными максимумами в различных областях спектра.

Нами на спектрометре типа ИКС-29 в области  $4200-400\text{ см}^{-1}$  получены спектры углей разной степени метаморфизма (Г, Ж, К, ОС, Т). Качественная характеристика исследуемых углей приведена в табл.1. Спектры сняты в твердой фазе в виде суспензии углей в вазелиновом масле и гексахлорбутадиене. Толщина слоя не контролировалась. Использование в качестве эмульгаторов гексахлорбутадиена (для снятия спектров в областях  $4200-1800\text{ см}^{-1}$  и  $1500-1200\text{ см}^{-1}$ ) и вазелинового масла ( $1800-1500\text{ см}^{-1}$ ) позволило исключить их собственные полосы поглощения и, таким образом, получить полные спектры углей.

Качественный характер спектров исследованных образцов примерно одинаков. Для всех углей характерно в той или иной степени поглощение в области  $3600-3100\text{ см}^{-1}$ , широкая диффузионная полоса с максимумом около  $3300\text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями ассоциированной гидроксильной группы в соединениях фенольного типа, здесь же может поглощать и  $-\text{OH}$  группа, но вклад ее, по-видимому, незначителен из-за относительно низкого общего содержания азота в углях. Относительная интенсивность этой полосы в общем убывает с ростом степени метаморфизма углей от Г до Т, что указывает на снижение концентрации фенольных гидроксидов.

Таблица 1 – Качественная характеристика исследуемых углей

№ п/п	Наименование шахты, ЦОФ	Марка угля	Технический анализ, %			Элементный состав, %		Диаметрический показатель, мм ГОСТ 13324-74	Пластметрический показатель, мм ГОСТ 1186-74	Выход жидкой фазы по ХПИ
			$A^{\text{daf}}$	$Y^{\text{daf}}$	$S_t^{\text{d}}$	$C^{\text{daf}}$	$H^{\text{daf}}$			
1.	Октябрьская	Г	8,5	36,1	1,31	78,0	5,3	34	11	6,4
2.	Никитовская	Ж	8,0	29,4	2,1	84,2	5,3	92	28	37,5
3.	Узловская	К	8,9	23,1	1,91	87,0	4,8	60	17	17,8
4.	Калининская	ОС	7,1	17,7	2,1	89,3	4,6	-	9	2,9
5.	№12-Наклонная	Т	3,05	13,2	0,81	-	-	-	-	-

Полосы средней интенсивности в области  $3100-3000\text{ см}^{-1}$  с максимумами при  $3050-3030\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям  $\text{C}-\text{H}$  групп в ароматических соединениях.

Двойная полоса с максимумами при  $2910$  и  $2850\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  групп в алифатических фрагментах макромолекул органического вещества (ОВ) углей.

Для всех углей характерно довольно интенсивное поглощение при  $1600\text{-}590\text{ см}^{-1}$ . Это характерная частота поглощения  $\text{C}=\text{C}$  связи в ароматических соединениях. Утолщение этой полосы и появление плеч с высокочастотной стороны (при  $1650\text{ см}^{-1}$ ) может быть обусловлено как различными типами ароматических структур (в том числе и конденсированных), так и вкладом в нее колебаний  $\text{C}=\text{C}$  в неопределенных фрагментах боковых цепей. Кроме того, следует учитывать, что в области  $1680\text{-}1640\text{ см}^{-1}$  могут поглощать карбонильные группы ( $> \text{C}=\text{O}$ ) в хинонах и кетонах в сопряженных ароматических системах, особенно при образовании внутримолекулярной водородной связи. Причем интенсивность такого поглощения обычно весьма высока, т.е. при относительно небольшой концентрации таких групп, вклад их может быть весьма значительно [6]. Все же отсутствие заметной связи между интенсивностями полос при  $3300\text{ см}^{-1}$  [ $\nu(\text{OH})$ ] и  $1600\text{ см}^{-1}$ , а так же отсутствие заметного поглощения у углей марок Ж, К, ОС и Т ниже  $2800\text{ см}^{-1}$  ( $\nu \text{OH}$  в внутримолекулярной водородной связи) позволяет полагать, что полоса  $1600\text{ см}^{-1}$  обусловлена в значительной мере колебаниями  $\text{C}=\text{C}$  – связи в различных структурах.

Наиболее интенсивное поглощение во всех случаях наблюдается при  $1440\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса также, вероятно, обусловлена колебаниями нескольких различных структур: деформационными колебаниями  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  – групп в алифатических фрагментах, плоскими скелетными колебаниями  $\text{C}=\text{C}$  – связи в ароматических структурах. Возможен также вклад  $\text{CH}_2$  структур, а также и карбонатных групп неорганической части углей при наличии последних. Поскольку полоса эта, вероятно, является комбинацией колебаний различных по своей природе групп, относительная интенсивность ее во всех случаях выше, чем у  $\nu \text{C-H}$  при  $2910$  и  $2850\text{ см}^{-1}$ .

Полоса  $1370\text{ см}^{-1}$  обычно относится к деформационным колебаниям  $\text{CH}_3$  – групп. Интенсивность ее сравнительно невелика.

Для всех образцов характерна довольно интенсивная система поглощения в области  $1350\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ .

**Выводы.** Все изученные образцы характеризуются довольно интенсивным поглощением при  $1035$  и  $1005\text{ см}^{-1}$ . Причем, во всех случаях эти полосы одни из наиболее интенсивных в спектре. Следует заметить, что эти частоты характерны для поглощения неорганических веществ, в частности каолинита.

Наконец система полос в области  $700\text{-}900\text{ см}^{-1}$  ( $860$ ,  $800$  и  $740\text{ см}^{-1}$ ) обусловлена, вероятнее всего, неплоскими деформационными колебаниями  $\text{C-H}$ -групп в различном образом замещенных ароматических структурах, видимо, однотипных по своему строению. Наблюдающаяся во всех спектрах полоса  $720\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям  $(\text{CH}_2)_n$ -групп вазелинового масла, использовавшегося на данном участке спектра в качестве эмульгатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Касаточкин В.И. Структурная химия угля. – М., 1966.
2. Нестеренко Л.Л., Касаточкин В.И. Состояние и задачи изучения ископаемых углей. – М., 1966.
3. Струнников М.Ф. Исследования процессов горения натурального топлива. – М.: Госэнергоиздат, 1948.
4. Резник М.Г. Динамика выделения летучих веществ из каменных углей. Канд.диссерт., 1952.
5. Скляр М.Г. Изучение особенностей молекулярной структуры веществ углей методом термической деструкции. – М., 1968.
6. Глущенко И.М. Термический анализ твердых топлив. – М.: Металлургия, 1968.