

УДК 661.183+662.929.7+678.684

Новый тип сорбентов на основе полисульфида натрия из отходов производства эпихлоргидрина для извлечения соединений тяжелых металлов

В. А. ГРАБЕЛЬНЫХ¹, Е. П. ЛЕВАНОВА¹, А. В. РЕДИНОВА², Н. В. РУССАВСКАЯ², О. Н. ИГНАТОВА², Н. А. КОРЧЕВИН²¹Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033 (Россия)

E-mail: venk@irioch.irk.ru

²Иркутский государственный университет путей сообщения, ул. Чернышевского, 15, Иркутск 664074 (Россия)

(Поступила 20.05.11; после доработки 11.10.11)

Аннотация

Разработан метод получения серосодержащих гранулированных сорбентов с использованием отходов производства эпихлоргидрина, содержащих около 76 % 1,2,3-трихлорпропана. Взаимодействие отходов с полисульфидом натрия осуществляется в присутствии частиц нефтекокса, служащих центрами поликонденсации. Полученные сорбенты способны извлекать из водных растворов металлы и обладают следующей сорбционной емкостью, мг/г: Zn до 74, Cd до 31, Hg до 152, Cu до 25. Обсуждается механизм сорбции.

Ключевые слова: хлорорганические отходы, переработка, сорбенты, тяжелые металлы, очистка сточных вод

ВВЕДЕНИЕ

Среди отходов производственной деятельности важное место занимают соединения тяжелых металлов (Zn, Cd, Hg, Cu, Pb и др.) и хлорорганические отходы химической промышленности. Соединения тяжелых металлов (химические элементы, которые в виде простых веществ имеют плотность более 4.5 г/см³) относятся к тиоловым ядам – веществам, способным блокировать серосодержащие группы белков, а хлорорганические токсиканты относятся к нервным ядам и обладают канцерогенным действием [1].

Известный метод переработки хлорорганических отходов путем их исчерпывающего деструктивного хлорирования с образованием CCl₄ в последние годы применяется все реже. Это связано с тем, что CCl₄ преимущественно использовался при производстве фреонов, для которых установлено вредное

воздействие на озоновый слой Земли [2]. Как следствие, поиск рациональных путей переработки хлорорганических отходов остается важной задачей современной хлорной промышленности. Производство эпихлоргидрина – важнейшего полупродукта при производстве эпоксидных смол и синтетического глицерина – основано на заместительном хлорировании пропилена и хлоргидринировании хлористого аллила и сопровождается образованием большого количества хлорорганических отходов [3]. Ранее был предложен метод переработки таких отходов в сероорганические продукты и материалы – тиоколы, ценные флотореагенты, лиганды для комплексообразования и реагенты для осернения катализаторов [4, 5].

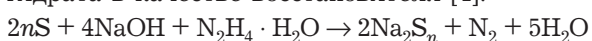
Важное свойство сероорганических соединений – их способность образовывать прочные координационные соединения с ионами тяжелых металлов. Возможность такого вза-

имодействия может быть объяснена с использованием принципа жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, согласно которому мягкие кислоты (катионы тяжелых металлов) предпочтительно координируют с мягкими основаниями (атомы серы) [6]. Низкомолекулярные сероорганические соединения образуют комплексы со многими переходными металлами, которые могут применяться в каталитических системах [7], химическом анализе [8] и в других областях. Способность к комплексообразованию проявляют и серосодержащие полимеры [9]. В литературе имеются данные об адсорбционной способности полиэтиленмоносульфида по отношению к ионам серебра [10] и о получении сорбента с использованием лигнина и полимерных сульфидов, образующихся из 1,2,3-трихлорпропана [11]. Однако большинство широко применяемых сероорганических полимеров (полиариленсульфиды и тиоколы) не могут использоваться в качестве адсорбента из-за особенностей их строения (стерическое экранирование атомов серы в полиариленсульфидах) и каучукоподобного состояния тиоколов.

Нами предложен метод получения твердых гранулированных серосодержащих сорбентов с использованием отходов производства эпихлоргидрина. Исследована способность сорбентов извлекать соединения Zn, Cd, Hg и Cu из модельных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты получали с использованием фракции хлорорганических отходов, основной компонент которых – 1,2,3-трихлорпропан. Отходы взяты непосредственно с установки производства эпихлоргидрина и имеют следующий компонентный состав, мас. %: 1,2,3-трихлорпропан 76.6, дихлорпропанола 17.4, 1,2-дихлорпропан 2.0, дихлорпропены 2.1, остальные продукты 1.9. Данную смесь хлорорганических компонентов без предварительной обработки вводили в поликонденсацию с полисульфидом натрия. Полисульфид натрия получали путем растворения элементарной серы в водном растворе гидроксида натрия в присутствии гидразингидрата в качестве восстановителя [4]:



Как отмечалось в работе [4], предпочтительное образование полисульфида Na_2S_n с заданной величиной n определяется молярным соотношением S : NaOH. При соотношении 1 : 1 преимущественно образуется дисульфид Na_2S_2 , при соотношении 3 : 2 наблюдается предпочтительное образование Na_2S_3 , а при соотношении 2 : 1 – Na_2S_4 .

Для осуществления гранулообразования при поликонденсации в полученный раствор полисульфида вводили центры поликонденсации, в качестве которых использовали мелкодиспергированный нефтяной кокс (с диаметром зерен $d \leq 0.15$ мм). Необходимо отметить, что при производстве электродного нефтекокса частицы с размером менее 6 мм не могут быть использованы по целевому назначению и фактически представляют собой отход производства товарного нефтекокса. Последний представляет собой достаточно пористый материал с хорошими адсорбционными свойствами [12]. При введении его в раствор полисульфида натрия анионы S_n^{2-} частично адсорбируются на поверхности частиц нефтекокса, и поликонденсация протекает с участием как адсорбированных анионов, так и анионов, оставшихся в растворе. После завершения процесса сорбент отфильтровывают, промывают водой, спиртом, эфиром и высушивают в вакууме в течение 8 ч.

В результате формируются достаточно однородные гранулы, размер которых зависит от количества используемого нефтекокса, степени сульфидности аниона (n), гидродинамического режима и других факторов и составляет 1.5–5 мм (табл. 1).

Пористая структура полученных сорбентов исследована по стандартной методике, описанной в работе [13], путем изучения эффективности поглощения йода из раствора (микропористость) и метилового оранжевого (макропористость). Кроме того, изучена эффективность извлечения соединений Zn, Cd, Hg и Cu из модельных растворов (табл. 2). С этой целью навеску сорбента (0.2 г) встряхивали с 20 мл раствора солей металла определенной концентрации в течение определенного времени. Остаточную концентрацию металла в растворе определяли фотоколориметрическим методом с использованием дитизона [14, 15].

ТАБЛИЦА 1

Условия синтеза и характеристика получаемых сорбентов (температура процесса 50 °С)

Номер образца	Исходные реагенты, г				<i>n</i>	Выход сорбента, г	Размер гранул, мм	Содержание, %	
	S	NaOH	Нефтекокс	Хлорорганические отходы ^а				S	Остаточный Cl
1	8.0	5.0	2.5	10.8	4	13.8	~5	54.0	9.2
2	6.0	5.0	2.5	10.8	3	11.8	~1.5	43.2	13.8
3	4.0	5.0	2.5	10.8	2	10.3	~2	38.6	14.2
4	16.0	10.0	4.0	22.0	4	24.0	~3	60.2	7.5
5	8.0	5.0	2.0	9.8 ^б	4	11.2	~1.5	65.4	4.2
6	4.0	2.5	1.0	4.0	4	6.0	~1-1.5	54.0	8.8
7	6.0	5.0	2.5	6.0 ^в	3	11.2	~3	40.5	3.6

^аРасход фракции отходов рассчитывали по содержанию основного компонента (1,2,3-трихлорпропана).^бИспользован чистый 1,2,3-трихлорпропан.^вВо фракцию добавлено 10 % CH₂Cl₂.**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

В результате поликонденсации полисульфида натрия с хлорорганическими отходами, содержащими 1,2,3-трихлорпропан, получается сетчатый полимер, который совместно с частицами нефтекокса образует гранулы сорбента. На схеме 1 показана структура таких гранул.

При образовании пространственной сетки полисульфидного полимера некоторые атомы хлора даже в 1,2,3-трихлорпропане оказываются пространственно экранированными для атаки полисульфид-анионами, что способствует сохранению остаточного хлора в гранулах сорбента (см. табл. 1). При увеличении длины полисульфидной цепочки полимер становится более “рыхлым”, при этом содержа-

ние остаточного хлора и микропористость сорбента уменьшаются. Однако макропористость по поглощению метилоранжа изменяется более сложным образом, достигая наибольшей величины для трисульфидного полимера, а для $n = 2$ она резко падает до аномально низкой величины. По-видимому, максимальная пористость при $n = 3$ обусловлена активным участием 1,2,3-трихлорпропана как бифункционального мономера, что способствует “раздвижению” слоев полимера (схема 2).

Это приводит к увеличению содержания остаточного хлора. “Раздвижение” слоев полимера может также происходить за счет участия других, в частности бифункциональных, компонентов смеси (дихлорпропанола, 1,2-дихлорпропан и др.). В связи с этим инте-

ТАБЛИЦА 2

Адсорбционные характеристики полученных сорбентов

Номер образца	Поглощение I ₂ , %	Поглощение метилоранжа, мг/г	Активность по отношению к катионам металлов, мг/г (рН 3)			
			Zn	Cd*	Hg	Cu*
1	16.4	186.0	65	30	136	15
2	9.0	326.0	38	24	97	19
3	8.3	33.0	25	10	72	12
4	12.6	118.0	48	28	116	19
5	15.2	211.0	60	30	132	20
6	12.8	117.0	52	30	95	19
7	16.8	318.0	74	31	152	25
Нефтекокс	14.0	116.2	56	26	108	15

* Адсорбцию проводили при концентрации ионов металла в исходном растворе 1 мг/л.

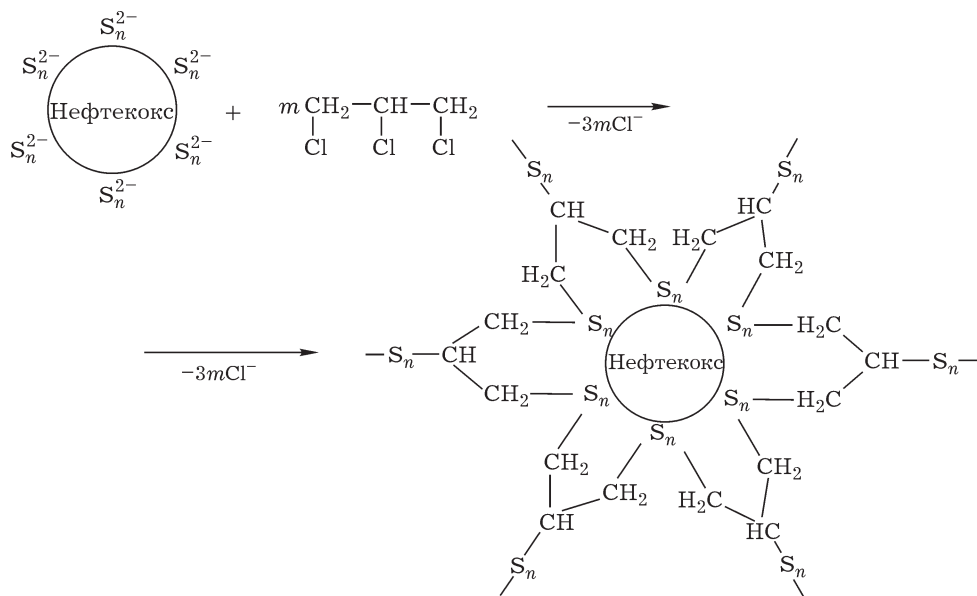


Схема 1.

ресен опыт по получению образца сорбента № 7 (см. табл. 1, 2), в котором во фракцию отходов для поликонденсации добавляли дихлорметан в количестве 10 мас. % по отношению к 1,2,3-трихлорпропану. Полученный сорбент отличается низким содержанием остаточного хлора, высокой микропористостью и средней макропористостью (схема 3).

Данные по величине n , микро- и макропористости получаемых сорбентов удовлетворительно коррелируют с сорбционной активностью по отношению к ионам металлов (см. табл. 2). По крайней мере, максимальную активность демонстрирует сорбент, обладающий самой высокой микро- и макропористостью.

Следует отметить, что для всех рассмотренных катионов наибольшая сорбционная активность проявлялась в случае растворов с pH 3. Возможно, что при уменьшении величины pH атомы серы протонируются в порах и каналах, что препятствует проникновению в них ионов металлов. Увеличение значения pH способствует усилению гидролиза солей изученных катионов, при этом гидролизованые формы адсорбируются хуже. При pH > 4.5 и высоких концентрациях металлов в растворе (>2.0 мг/мл) наблюдается выделение осадков гидроксидов.

Процесс сорбции не сопровождался изменением pH раствора, что может указывать

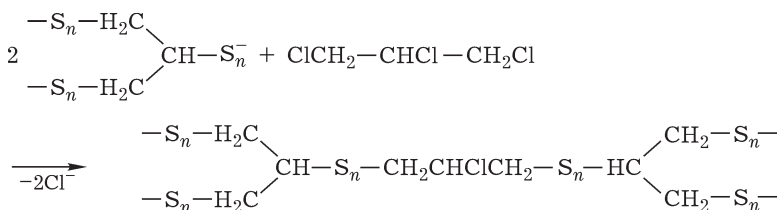


Схема 2.

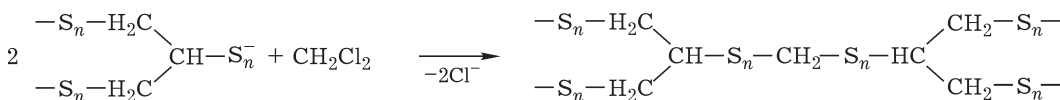


Схема 3.

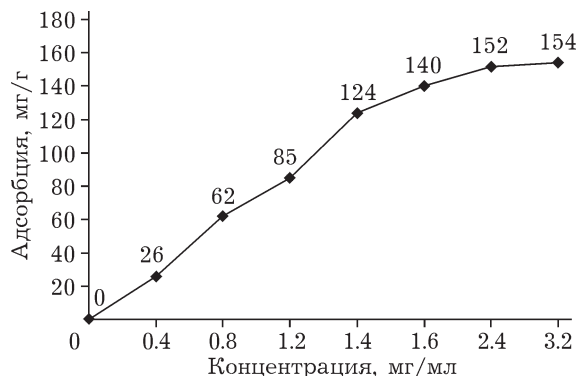
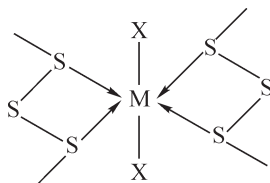


Рис. 1. Изотерма сорбции ртути образцом № 7.

на комплексно-координационный механизм сорбции. Изотерма сорбции, полученная для извлечения ионов ртути в виде $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 1), имеет характерный вид, соответствующий изотерме Лэнгмюра. Это свидетельствует о мономолекулярной адсорбции на активных центрах и также согласуется с комплексно-координационным механизмом:



M = Zn, Cd, Hg, Cu;
X = Cl, NO_3

Полное насыщение сорбента наблюдается за 3–5 ч сорбции в зависимости от природы катиона и структуры сорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием хлорорганических отходов производства эпихлоридрина и доступных реагентов (сера, каустическая сода, гидразингидрат, нефтекокс) на стандартном реакторном оборудовании могут быть получены

гранулированные серосодержащие сорбенты, свойства которых определяются соотношением реагентов, составом используемых отходов и гидродинамическим режимом процесса.

Полученные сорбенты эффективно извлекают соединения цинка, кадмия, ртути и меди из водных растворов.

Таким образом, разработанный метод получения сорбентов из отходов производства позволяет решать не менее важную экологическую проблему — очистку сточных вод ряда металлоперерабатывающих предприятий от соединений тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Тарасов А. В., Смирнова Т. В. Основы токсикологии. М.: Маршрут, 2006. 160 с.
- 2 Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А., Трегер Ю. А. // Усп. химии. 1996. Т. 65, № 7. С. 667–675.
- 3 Силинская Я. Н., Томин В. П., Катильский Ю. Н., Корчевин Н. А. // Сб. Ангарск: Наука, технологии, образование 2000, изд. Технологич. ин-та, Ангарск. Ч. 2. С. 89–97.
- 4 Воронков М. Г., Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Силинская Я. Н., Томин В. П., Дерягина Э. Н. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 5. С. 541–546.
- 5 Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Силинская Я. Н., Томин В. П., Дерягина Э. Н. // Хим. технология. 2001. № 4. С. 30–32.
- 6 Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д. Координационная химия. М.: ИКЦ Академкнига, 2006. 487 с.
- 7 Bayon J. C., Claver C., Masdeu-Bulto A. M. // Coord. Chem. Rev. 1999. Vol. 193–195. P. 73–145.
- 8 Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник. М.: Химия, 1990. 448 с.
- 9 Рафиков С. Р. // Высокомолекул. соед. (А). 1979. Т. 21, С. 2518–2528.
- 10 Рафиков С. Р., Никитин Ю. Е., Бикбаева Г. Г., Гаврилова А. А., Алев Р. С. // ДАН СССР. 1980. Т. 253, № 3. С. 644–647.
- 11 Малькина А. Г., Соколянская Л. В., Цыханский В. Д., Татаринова А. А., Гусаров А. В., Хаматаев В. А., Фомина Е. Ю. // Химия уст. разв. 1996. Т. 4, № 3. С. 307–311.
- 12 Сюняев З. И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1979. 268 с.
- 13 ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия.
- 14 Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
- 15 Марченко З. В. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 376 с.