

УДК 661.183+662.929.7+678.684

Утилизация отработанных серосодержащих сорбентов, получаемых из полисульфида натрия и хлорорганических отходов

В. А. ГРАБЕЛЬНЫХ¹, Е. П. ЛЕВАНОВА¹, А. В. РЕДИНОВА², Н. В. РУССАВСКАЯ², 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 05.06.12)

Аннотация

Путем восстановительного или термического расщепления отработанные серосодержащие сорбенты, полученные из отходов хлорорганических производств, могут быть превращены в ценные сероорганические продукты: 1,2-дитиол-3-тион или 1,2,3-трис(метилсульфанил)пропан. Металл, содержащийся в сорбенте, в обоих случаях превращается в соответствующий сульфид и может быть использован для получения металла по обычной схеме.

Ключевые слова: серосодержащие сорбенты, переработка, 1,2-дитиол-3-тион или 1,2,3-трис(метилсульфанил)пропан

ВВЕДЕНИЕ

Важнейший метод очистки сточных вод от высокотоксичных соединений тяжелых металлов – их адсорбционное извлечение твердыми сорбентами [1, 2]. К сорбентам, используемым на практике, предъявляется ряд требований, обеспечивающих их технологическое применение: высокая сорбционная активность, низкая стоимость, механическая прочность, пожаробезопасность, возможность легкой регенерации и многократного использования. Применяемые сорбенты не могут одновременно отвечать всем требованиям, предъявляемым к материалам подобного рода, поэтому во многих исследовательских центрах проводятся широкомасштабные работы по модификации известных и созданию новых типов адсорбентов.

Для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов перспективно создание полимерных серосодержащих сорбентов, ад-

сорбционные возможности которых связаны со способностью указанных ионов образовывать прочные координационные связи с атомами серы. В работе [3] представлен новый тип сорбентов, получаемых из полисульфида натрия и хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина. Проведение поликонденсации полисульфида натрия с хлорорганическими соединениями из отходов производства на поверхности частиц нефтекокса позволяет получать адсорбент в виде гранул диаметром от 2 до 5 мм, что облегчает их использование в процессах извлечения металлов. Полученные таким образом сорбенты обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к важнейшим ионам-токсикантам (Zn, Cd, Hg, Cu). Их изготовление основано на применении доступных реагентов и отходов производства и осуществляется на стандартном реакторном и вспомогательном оборудовании. Адсорбенты обладают высокой механической прочностью, инертны по отношению к мас-

ТАБЛИЦА 1

Десорбция цинка с поверхности сорбента, полученного из Na_2S_4 . Навеска 0.2 г, исходное содержание цинка в навеске 10 мг, содержание серы в сорбенте 54 %

Десорбирующие растворы	Концентрация Zn^{2+} в полученном растворе, мг/мл	Масса извлеченного цинка, мг	Степень извлечения, %
H_2O (80 °С)	0.18	3.6	36
HCl (конц.)	0.38	7.6	76
HCl (1 : 1)	0.325	6.5	65
HCl (1 : 2)	0.27	5.4	54
HCl (1 : 5)	0.25	5.0	50
Тиомочевина (10 %)	0.22	4.4	44

лам и органическим растворителям. Благодаря этому их можно использовать в процессах очистки металлсодержащих сточных вод. Однако сорбция ионов металлов на поверхности и в порах, осуществляемая по комплексно-координационному механизму, предопределяет прочную связь иона с активными центрами сорбента, а это должно затруднять десорбцию металла и регенерацию сорбента. Учитывая, что все сорбенты получены с использованием отходов, целесообразным и рентабельным может оказаться их однократное использование в процессе очистки сточных вод и последующая квалифицированная утилизация отработанных сорбентов. Цель данного исследования – изучение возможностей полного выделения извлекаемых металлов из отработанных сорбентов и получения ценных сероорганических продуктов, которые представляют интерес в качестве флотореагентов и экстрагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР снимали на спектрометре Bruker DPX-400 (400.13 МГц) в растворах CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектр снимали на хромато-масс-спектромет-

ре Shimadzu GCMS-QP5050A (колонка SPB-5, 60000×0.25 мм), масс-анализатор квадрупольный, электронная ионизация, энергия электронов 70 эВ, температура ионного источника 190 °С, диапазон детектируемых масс 34–650 Д). Содержание ионов Zn^{2+} в растворе определяли фотоколориметрически [4] с помощью микроколориметра МКМФ-02.

Предварительно нами исследована возможность десорбции металла из рассматриваемого сорбента с использованием горячей воды (80 °С), раствора соляной кислоты (концентрированная, разбавление 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5), раствором тиомочевины (10 %). Навеску сорбента (0.2 г), насыщенную по цинку (50 мг/г), встряхивали с 20 мл десорбирующего раствора в течение 1 ч. Данные по извлечению цинка с поверхности сорбента приведены в табл. 1.

Видно, что значительная степень десорбции достигается только в случае использования концентрированной соляной кислоты. Однако и эта величина далеко не максимальная. Раствор тиомочевины в качестве десорбирующего агента использован на основании данных о возможности образования ею комплексных соединений с солями ряда металлов, в том числе с цинком [5]. Из данных табл. 1 видно, что и тиомочевина также яв-

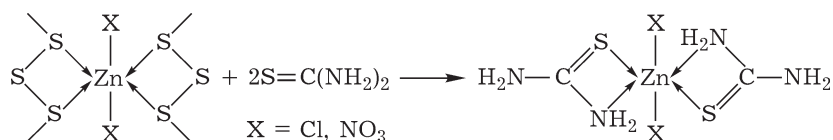


Схема 1. Превращение координационного комплекса на поверхности адсорбента [3] в комплекс с тиомочевинной.

ляется неэффективным десорбирующим агентом. По-видимому, это обусловлено наличием большего числа достаточно прочных связей $Me \leftarrow S$ в координационных соединениях на поверхности сорбента по сравнению с комплексами, образуемыми тиомочевинной (схема 1).

Таким образом, экспериментально показано, что серосодержащие полимерные сорбенты, насыщенные ионами тяжелых металлов, крайне сложно подвергаются десорбции.

Учитывая литературные данные о реакционной способности полисульфидных олигомеров в основно-восстановительных системах [6] и данные по их термическому разложению [7], мы рассмотрели два возможных пути утилизации отработанных сорбентов, содержащих тяжелые металлы.

Основно-восстановительное расщепление отработанных сорбентов проводили с использованием системы гидразингидрат – КОН.

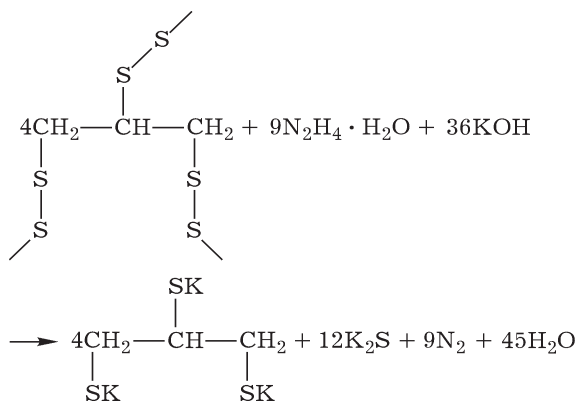
В раствор 6 г КОН в 50 мл гидразингидрата вводили 4.0 г сорбента, содержащего 50 мг/г цинка, раствор перемешивали при температуре 60–65 °С в течение 2 ч. Полученную смесь фильтровали через бумажный фильтр. Фильтр промывали горячей водой, высушивали, затем, не отделяя осадка, кипятили со 100 мл концентрированной азотной кислоты до полного растворения. Раствор фильтровали и фотоколориметрически определяли в нем содержание цинка (194 мг). Данные эксперимента показывают практически полное превращение цинка в сульфид ZnS , который при действии азотной кислоты превращался в нитрат $Zn(NO_3)_2$. Фильтрат после отделения сульфида цинка обрабатывали йодистым метилом, в результате чего получен и охарактеризован 1,2,3-трис(метилсульфанил)пропан **I**. Выход соединения **I** из 4.0 г сорбента составил 1.6 г. Структура соединения **I** подтверждена методом 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 2.04 с (SCH_3 при CH), 2.06 с (SCH_3 при CH_2), 2.79 м (протоны CH и CH_2) и методом хромато-масс-спектрометрии, m/z 182 (M^+). Схема процесса рассмотрена в обсуждении результатов.

Термическое разложение сорбента, насыщенного ионами цинка, осуществляли в перегонной колбе в вакууме (20 мм рт. ст.) в токе инертного газа-носителя. Продукты термолиза перекристаллизовывали из этанола. Продукт – 1,2-дитиол-3-тион **II**, выход из 4.0 г

сорбента равен 1.2 г. Структура соединения **II** подтверждена методами 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 8.35 д ($CSHC$), 7.18 д ($CH-S$), $^3J = 5.5$ Гц – и хромато-масс-спектрометрии, m/z 134 (M^+). Физико-химические свойства соответствуют данным [8]. Кубовый остаток растворяли в кипящей азотной кислоте и определяли содержание цинка. Из 4.0 г насыщенного сорбента при растворении кубового остатка был получен раствор, в котором, по данным фотоколориметрии, содержалось 203 мг цинка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

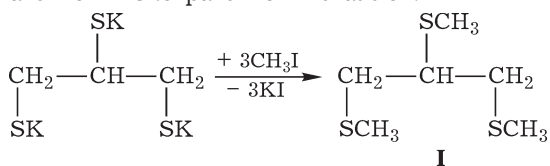
Основно-восстановительное расщепление полисульфидного полимера, входящего в состав сорбента, осуществляется по связям S–S. Для фрагмента, построенного с участием основного компонента хлорорганических отходов [3], может быть представлено следующей схемой:



Образующийся сульфид калия реагирует с солью металла с образованием сульфида цинка: $ZnCl_2 + K_2S \rightarrow ZnS + 2KCl$

В ходе реакции ZnS и присутствующий в сорбенте нефтекокк образуют осадок. Как показано выше, в этом осадке может быть определено содержание цинка.

При обработке йодистым метилом фильтрата, полученного после отделения твердой фазы, образуется 1,2,3-трис(метилсульфанил)пропан **I** – вещество, которое может быть эффективным лигандом для комплексообразования, флотореагентом и экстрагентом металлов:



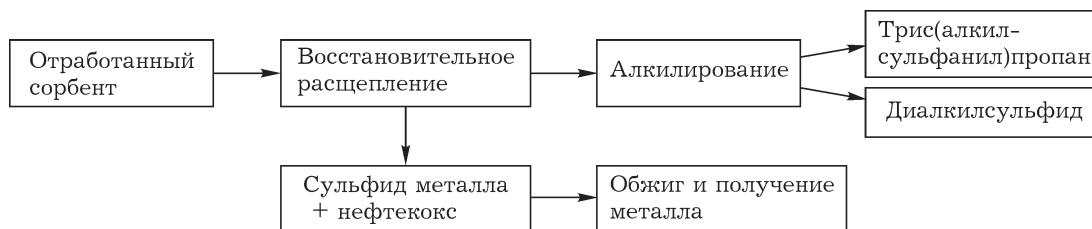


Рис. 1. Схема утилизации отработанного сорбента.

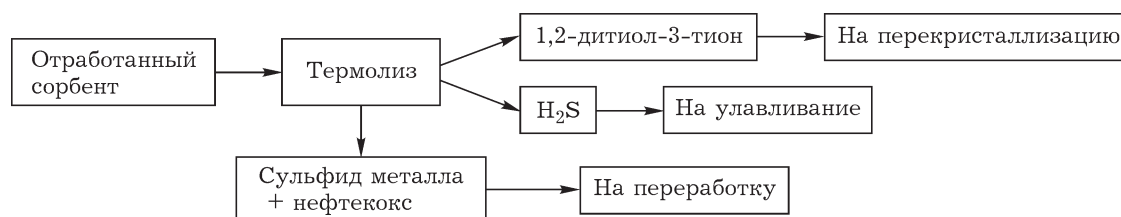
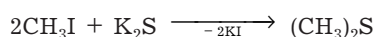


Рис. 2. Схема термической переработки сорбента.

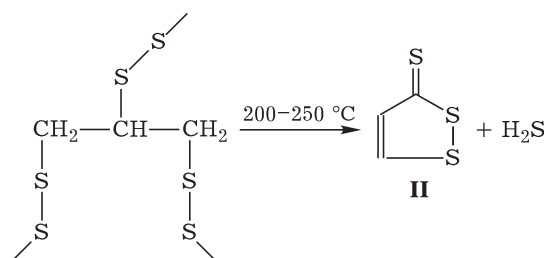
Помимо йодистого метила в качестве алкилирующего агента могут применяться и другие алкилгалогениды, в том числе содержащие функциональные заместители. Избыток сульфида калия с алкилирующим агентом дает соответствующий органический сульфид:



Образовавшийся диметилсульфид может быть использован для получения ДМСО – важнейшего растворителя в органической химии. Применение могут найти и другие сульфиды, получаемые при замене алкилирующего агента.

На рис. 1 приведена схема утилизации отработанного сорбента с использованием основно-восстановительного расщепления.

Термическое расщепление серосодержащего олигомера для основного фрагмента протекает по схеме



Сорбированный металл с сероводородом и серой образует сульфид, который остается

в кубе перегонной колбы вместе с нефтекоксом. Образующийся избыточный сероводород может быть уловлен щелочью и использован для получения полисульфида натрия. Получаемый в ходе термолиза 1,2-дитиол-3-тион **II** хорошо известен и находит применение в качестве антикоррозионной и противоизносной присадки к маслам [9].

На рис. 2 показана принципиальная технологическая схема термической переработки сорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отработанные серосодержащие сорбенты не подлежат десорбции и регенерации, однако их применение для очистки сточных вод может быть целесообразным. После отработки на адсорбционной установке они могут быть квалифицированно утилизированы путем выделения сульфида металла и получения ценных продуктов, таких как 1,2,3-трис(метилсульфанил)пропан, диалкилсульфид или 1,2-дитиол-3-тион. Наличие в сорбенте нефтекокса облегчает и восстановительное, и термическое расщепление полимера в сорбенте. Использование данного сорбента будет способствовать утилизации хлорорганических отходов, очистке металлосодержащих сточных вод, полной регенерации металла и получению ценных сероорганических продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Родионов А. И., Клушин В. Н., Торочешников Н. С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. 512 с.
- 2 Домрачева В. А. Извлечение металлов из сточных вод и техногенных образований. Иркутск: Изд-во ИргТУ, 2006. 152 с.
- 3 Грабельных В. А., Леванова Е. П., Рединова А. В., Руссавская Н. В., Игнатова О. Н., Корчевин Н. А. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 2. С. 199–203.
- 4 Марченко З. В. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир. 1971, 376 с.
- 5 Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе: справочник. М.: Химия, 1990. 448 с.
- 6 Руссавская Н. В. // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. Сб. ИргТУПС. 2004. № 4. С. 64–66.
- 7 Корчевин Н. А., Руссавская Н. В., Якимова Г. А., Дерягина Э. Н. // ЖОХ. 2004. Т. 74, Вып. 11. С. 1884–1886.
- 8 Meinetsberger E., Schuffer A., Behringer H. // Synthesis. 1977. No. 11. P. 802–803.
- 9 Виноградова И. Э. Противовозносные присадки к маслам. М.: Химия, 1972. 272 с.