

УДК 541.183+634+628.3

DOI: 10.15372/KhUR20170312

Новый подход к реализации адсорбционных свойств лигнина: получение серосодержащих сорбентов для ионов тяжелых металлов

Е. А. ЧЕРНЫШЕВА¹, В. А. ГРАБЕЛЬНЫХ², Е. П. ЛЕВАНОВА², Н. В. РУССАВСКАЯ¹, И. Б. РОЗЕНЦВЕЙГ², Н. А. КОРЧЕВИН¹¹Иркутский государственный университет путей сообщения,
Иркутск, Россия

E-mail: Chernysheva.Evgeniya.A@mail.ru

²Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН,
Иркутск, Россия

E-mail: venk@iriioch.irk.ru

(Поступила 20.08.16; после доработки 01.03.17)

Аннотация

Предложен подход к разработке новых сорбционных материалов, предназначенных для извлечения соединений высоко токсичных тяжелых металлов из сточных вод, загрязнение которыми представляет глобальную экологическую проблему. Для получения новых сорбентов предлагается использовать важнейший многоотходный отход лесохимии – лигнин, хлорорганические отходы производства эпихлоргидрина и отход переработки высокосернистых нефтей и природных газов – элементную серу, что позволяет одновременно решить проблемы утилизации отходов и очистки сточных вод. Показана возможность получения сорбционных материалов с использованием лигнина, предварительно подвергнутого воздействию хлорной воды. Взаимодействием образовавшегося при хлорировании продукта различной степени хлорирования с дисульфидом натрия в системе водный гидразин – щелочь с выходом 91–93 % образуются сорбенты, содержащие 2.4–12.5 % серы. Исследована их максимальная возможность извлечения тяжелых металлов (Ni, Zn, Cd, Pb, Hg, Cu, Co) из модельных растворов с начальной концентрацией ионов металла в растворе 5000 мг/л. Для всех исследованных металлов выявлена высокая сорбционная активность полученных материалов. Новый тип сорбентов получен также при использовании хлорированного лигнина (содержание хлора 5.7 %), полисульфида натрия (Na_2S_n , $n = 1.5\text{--}4.0$) и отходов производства эпихлоргидрина, главный компонент которых – 1,2,3-трихлорпропан (86.2 %). Полученные при этом материалы содержат от 18.3 до 65.0 % серы и проявляют в целом более высокую сорбционную активность по отношению к исследованным металлам, нежели сорбенты, полученные без использования хлорорганических отходов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, адсорбция, лигнин, хлорорганические отходы

ВВЕДЕНИЕ

Одна из глобальных экологических проблем современной цивилизации связана с загрязнением окружающей среды соединениями тяжелых металлов [1, 2]. При получении металлов и их соединений, нанесении и использовании гальванических покрытий, в процессах производства и применения металлосодержа-

щих катализаторов и в других сферах человеческой деятельности образуются большие объемы сточных вод, содержащих высокотоксичные соединения тяжелых металлов [3–5]. Среди разнообразных методов очистки сточных вод от токсичных компонентов адсорбция занимает особое место, позволяя создавать гибкие высокоэффективные легко автоматизируемые системы очистки [6]. Однако раз-

витие сорбционных технологий в решении экологических проблем сдерживается отсутствием доступных высокоэффективных, удобных в применении сорбентов [7], поэтому исследования в данной области направлены, прежде всего, на разработку новых или модификацию известных сорбционных материалов.

С точки зрения рационального использования природных ресурсов перспективным направлением при создании новых адсорбентов соединений тяжелых металлов является использование отходов других промышленных производств [8–11].

Важнейшим многотоннажным отходом лесохимической отрасли является лигнин [12], причем в его промышленную переработку вовлечена лишь небольшая доля производимого объема [13, 14]. С учетом пространственной структуры лигнина – природного сетчатого полимера [15], из него перспективно получать эффективные сорбционные материалы. В настоящее время достаточно подробно исследована возможность получения активированных углей путем пиролизического разложения лигнина [16]. Однако активированные угли, хорошо извлекающие органические компоненты, обладают недостаточной активностью по отношению к сорбции ионов тяжелых металлов [6]. Это обусловлено тем, что ионы тяжелых металлов, относящиеся к тиоловым ядам [4], легче всего образуют по донорно-акцепторному механизму прочные поверхностные комплексы с сорбентами, содержащими атомы серы [17], которых нет в углеродных материалах. В связи с этим предприняты попытки получения серосодержащих сорбентов с использованием лигнина [18]. Для этого в присутствии лигнина проводили поликонденсацию 1,2,3-трихлорпропана с полисульфидом натрия и тиомочевинной при температуре 60 °С. В этом процессе лигнин, обеспечивая нужную дисперсность получаемого сорбента, практически не образует химических связей с полисульфидным полимером. Количественные характеристики сорбционной активности в работе [18] не приводятся, отмечено лишь, что сорбент эффективно извлекает золото, палладий, платину и ртуть из водных растворов при низкой концентрации этих металлов.

В предлагаемой статье представлен новый подход к получению серосодержащих сорбен-

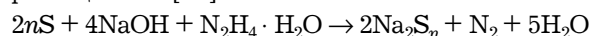
тов на основе лигнина. Для этого лигнин предварительно подвергают действию хлорной водой, а образовавшийся хлорлигнин используют для получения сорбентов. В литературе имеются данные [19] о получении серосодержащего материала с использованием крупнотоннажных промышленных отходов – гидролизного лигнина, серы и хлоралифатических соединений. Полученный продукт, содержащий 4.2–31.7 % серы, авторы [19] рекомендуют в качестве модифицирующей добавки в битум. Способность сорбции ионов тяжелых металлов не отмечена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе исследований получены два типа серосодержащих сорбционных материалов на основе хлорированного лигнина. Их получение включает следующие стадии, которые осуществляются в одном реакционном сосуде без выделения промежуточных продуктов.

Получение полисульфида натрия

Получение Na_2S_n основано на реакции элементной серы с водно-гидразиновым раствором щелочи [20]:



Величина n в полученном полисульфиде определяется молярным соотношением S/NaOH . При соотношении $\text{S}/\text{NaOH} = 1 : 1$ предпочтительно образуется Na_2S_2 , при соотношении $3 : 2 - \text{Na}_2\text{S}_3$, при соотношении $2 : 1 - \text{Na}_2\text{S}_4$, при соотношении $1.5 : 1 - \text{Na}_2\text{S}_{1.5}$ (смесь Na_2S и Na_2S_2). Растворение серы в водногидразиновом растворе в присутствии щелочи (массовое соотношение вода/гидразингидрат = $20 : (1-3)$) осуществляют при температуре 45–60 °С, затем раствор перемешивают в течение 3 ч при этой температуре.

Получение сульфидированного лигнина

Хлорлигнин получен из гидролизного лигнина путем воздействия хлорной воды, насыщенной хлором [19]. Для синтеза сорбентов использованы образцы хлорлигнина с различным содержанием хлора (табл. 1). К раствору Na_2S_2 при перемешивании (температура 40 °С)

ТАБЛИЦА 1

Синтез сорбентов (I) из хлорлигнина и дисульфида натрия

| Продукты | Масса реагентов, г | | | Содержание хлора в хлорлигнине, % | Выход продукта, г (%) | Содержание в продукте*, % | |
|-----------|--------------------|------|------|-----------------------------------|-----------------------|---------------------------|-------|
| | Хлорлигнин | NaOH | S | | | S | Cl |
| Ia | 10.0 | 0.3 | 0.24 | 2.6 | 9.1 (91) | 2.42 | Отс. |
| Iб | 10.0 | 0.6 | 0.51 | 5.7 | 9.3 (93) | 5.48 | Следы |
| Iв | 10.0 | 0.8 | 0.64 | 7.1 | 9.2 (92) | 7.0 | -0.5 |
| Iг | 10.0 | 1.6 | 1.28 | 14.1 | 9.3 (93) | 12.5 | 2.3 |

* Определено микроаналитическим методом.

добавляют хлорлигнин из расчета $\text{Na}_2\text{S}_2/\text{Cl} = 1 : 2$, т. е. на 2 моль хлора берут 1 моль Na_2S_2 . Смесь перемешивают в течение 2.5 ч при температуре 40 °С. Образовавшийся продукт (сорбент **I**) отфильтровывают и сушат. Таким образом получено четыре образца сорбентов (**Ia–г**), выходы которых и содержание в них серы представлены в табл. 1.

Получение сорбента с использованием полисульфида натрия, хлорлигнина и отходов производства эпихлоргидрина

Для получения сорбентов этого типа (сорбент **II**) использован хлорлигнин с содержанием хлора 5.7 %. В качестве хлорорганического отхода использована трихлорпропановая фракция отходов производства эпихлоргидрина с содержанием (данные ГЖХ) 1,2,3-трихлорпропана 86.2 мас. %, эпихлоргидрина 6.5 мас. %, дихлорпропанолов 6.4 мас. %, остальное – 0.9 мас. %. Хлорорганические отхо-

ды получены непосредственно с установки производства эпихлоргидрина и использованы без дополнительной обработки. В качестве сульфидирующего агента применялись полисульфиды натрия Na_2S_n , $n = 1.5–4.0$.

К раствору Na_2S_n при температуре 45 °С добавляют хлорлигнин и одновременно прикапывают хлорорганический отход при массовом соотношении хлорлигнин/хлорорганический отход = (5–4) : 4 с таким расчетом, чтобы соотношение суммарный хлор/сера в полисульфиде составляло 2 : n . Реакционную смесь перемешивают в течение 6 ч при температуре 45 °С, охлаждают, отфильтровывают продукт темно-коричневого цвета, который сушат в вакууме. Таким образом получено семь образцов сорбентов, выходы которых и содержание в них серы указаны в табл. 2. Для исследования сорбционной активности из этой группы сорбентов использованы четыре образца (**IIa–г**), различающиеся величиной n и, как следствие, содержанием серы.

ТАБЛИЦА 2

Синтез сорбентов (II) из хлорлигнина, хлорорганических отходов и полисульфида натрия (Na_2S_n)

| Продукты | n | Масса реагентов, г ^a | | | Выход продукта, г | Содержание ^b , % | |
|------------|-----|---------------------------------|------------|-----------------|-------------------|-----------------------------|------|
| | | S | Хлорлигнин | Фракция отходов | | S | Cl |
| IIa | 2 | 5.0 | 10.0 | 8.0 | 20.0 | 26.2 | 4.8 |
| IIб | 3 | 7.5 | 10.0 | 8.0 | 19.3 | 39.1 | 3.6 |
| IIв | 4 | 10.0 | 10.0 | 8.0 | 18.2 | 65.0 | 7.2 |
| IIг | 1.5 | 3.75 | 10.0 | 8.0 | 16.6 | 18.3 | 13.5 |
| IIд | 2 | 5.0 | 12.0 | 8.0 | 21.3 | 19.1 | 4.6 |
| IIе | 2 | 5.0 | 8.0 | 8.0 | 18.2 | 29.3 | 4.8 |
| IIж | 2 | 5.0 | 6.0 | 8.0 | 14.2 | 28.1 | 5.6 |

^a Количество используемой во всех опытах щелочи $m_{\text{NaOH}} = 6.25$ г.

^b Определено стандартным микроаналитическим методом.

ТАБЛИЦА 3

Сорбционные характеристики сорбентов I и II

| Продукты | Сорбция катионов металлов А, мг/г | | | | | | |
|----------|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Ni ⁺² | Zn ⁺² | Cd ⁺² | Pb ⁺² | Hg ⁺² | Cu ⁺² | Co ⁺² |
| Ia | 280 | 315 | 340 | 269 | 312 | 189 | 262 |
| Iб | 352 | 423 | 435 | 338 | 467 | 408 | 323 |
| Iв | 418 | 379 | 462 | 376 | 425 | 411 | 311 |
| Iг | 360 | 290 | 418 | 324 | 437 | 117 | 258 |
| IIa | 452 | 423 | 335 | 338 | 367 | 408 | 446 |
| IIб | 387 | 404 | 445 | 417 | 436 | 378 | 452 |
| IIв | 304 | 326 | 443 | 404 | 428 | 397 | 372 |
| IIг | 436 | 412 | 297 | 386 | 304 | 378 | 417 |

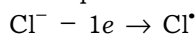
Исследование сорбционной активности

Для исследования сорбционной активности использованы модельные растворы солей с содержанием металла 5000 мг/л. При температуре 20 °С навеску сорбента (0.5 г) встряхивали с 50 мл модельного раствора в течение 3 ч на шейкере S-3.02M. Остаточную концентрацию ионов металла определяли фотометрически [21] с использованием фотоколориметра КФК-3-“ЗОМЗ”. Величина адсорбции *A* определялась обычным расчетом по формуле [11] $A = (C_0 - C_k)V/m$ где C_0 – начальная концентрация металла в исходном растворе, равная 5000 мг/л; C_k – конечная концентрация, определенная фотометрически, мг/л; V – объем исследуемого раствора, равный 0.05 л; m – масса используемого адсорбента, равная 0.5 г.

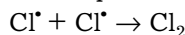
Данные по адсорбции для сорбентов структуры I и II приведены в табл. 3 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения серосодержащих сорбентов на основе лигнина использована предварительная стадия активации лигнина путем его хлорирования. Судя по сложности строения макромолекулы лигнина, имеются несколько центров введения хлора при хлорировании: различные участки пропановых фрагментов с образованием связей Cl–C(sp³) и ароматические кольца, при хлорировании которых образуются связи Cl–C(sp²) [14]. В последнем случае атом хлора не активен в реакциях нуклеофильного замещения при воздействии полисульфид-анионов. Хлорирование лигнина можно осуществлять электрохимически (использование хлора, непосредственно образующегося на аноде при электролизе раствора NaCl) или действием водного раствора хлора (хлорной водой) [14]. Очевидно, что в первом случае хлорирующими частицами являются атомы хлора, образующиеся при электрохимической реакции



а также молекулы хлора, которые получают при объединении двух атомов



При использовании хлорной воды хлорирующими частицами служат молекулы Cl₂, а также продукты его взаимодействия с водой: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$

Молекулы хлора хлорируют ароматические кольца только в присутствии катализаторов типа кислот Льюиса, в то время как Cl₂ и HCl способствуют введению хлора в пропановые фрагменты лигнина (сх. 1). Поэто-

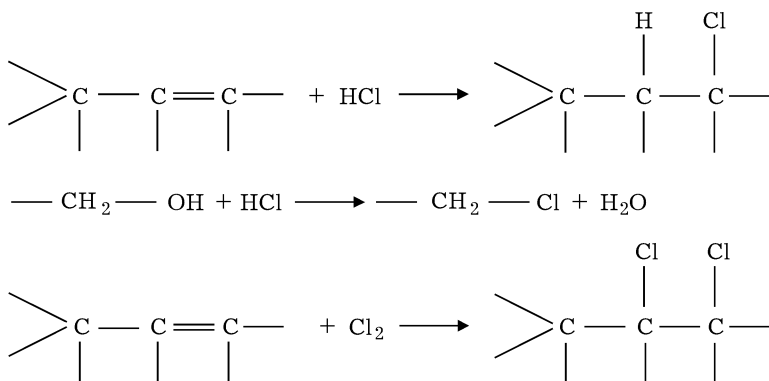


Схема 1.

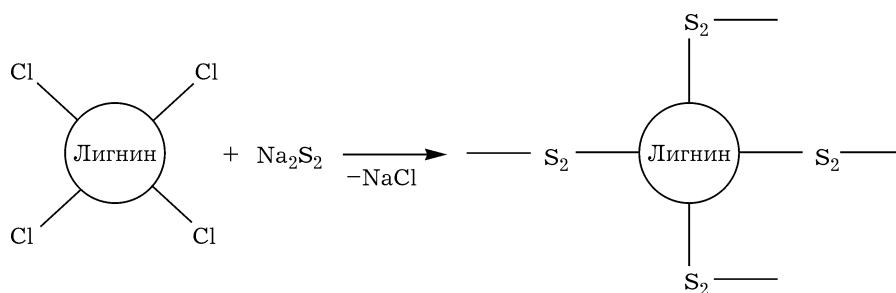


Схема 2.

му при малых степенях хлорирования лигнина хлорной водой предпочтительно образуются связи Cl-C(sp³), в которых атомы хлора способны замещаться при воздействии нуклеофилов S_n²⁻. Подтверждением этого служит практически полное замещение хлора в хлорлигнине при его содержании до 5.7 % (см. табл. 1).

При более глубоком хлорировании хлорной водой и при электрохимическом хлорировании (действие атомов Cl[•] в момент образования) происходит хлорирование в ароматические кольца, что подтверждается наличием остаточного хлора в продуктах сульфидирования

хлорлигнина (см. табл. 1). В работе [22] для сульфидирования использован хлорлигнин, полученный электрохимическим хлорированием с максимальным содержанием хлора 30 %, из которых только 15–17 % замещаются на серу при сульфидировании полисульфидами.

На сх. 2 показано образование продуктов сульфидирования хлорлигнина – сорбентов **Ia–г**.

В ходе поликонденсации происходит сшивка частиц хлорлигнина и образование сорбента в виде порошка коричневого цвета.

При дополнительном использовании хлорорганических отходов в образовании сорбен-

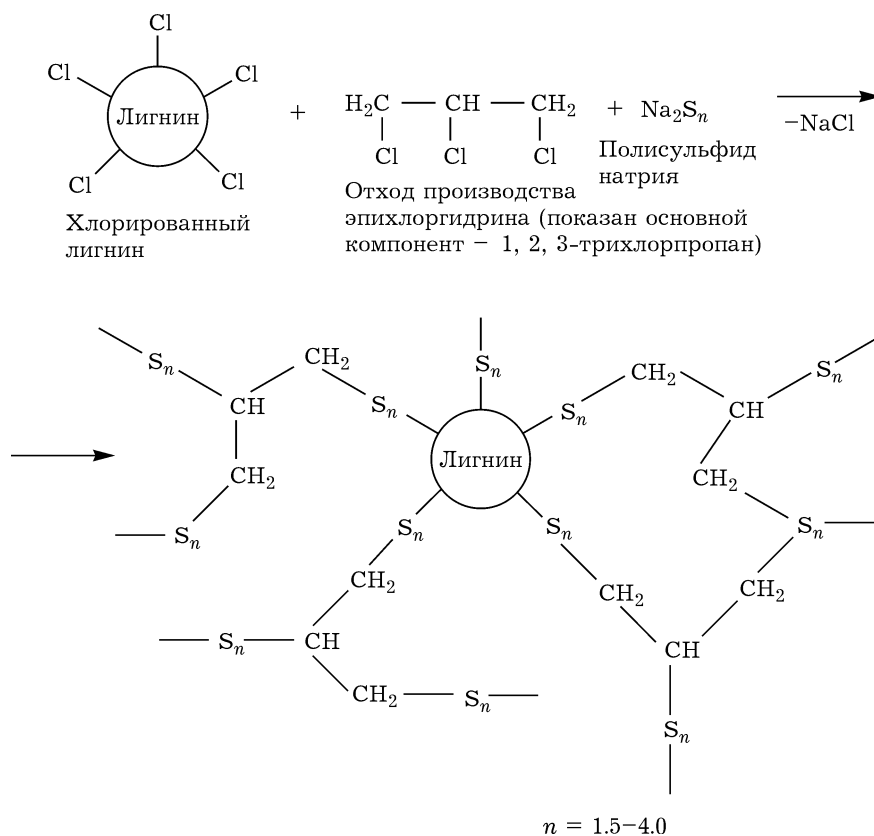


Схема 3.

тов Па–ж в поликонденсации с Na_2S_n участвуют алифатические хлоруглеводороды, Этот процесс показан на сх. 3 на примере 1,2,3-трихлорпропана (основного компонента отходов).

Образование сетчатого полимерного продукта способствует “перекрыванию” атомов хлора в некоторых фрагментах трихлорпропановой цепочки, что препятствует их замещению при действии полисульфида натрия (наличие остаточного хлора (см. табл. 2)).

Таким образом, с использованием хлорлигнина могут быть получены серосодержащие твердые продукты, которые на модельных системах показали высокую сорбционную активность по отношению к ионам тяжелых металлов (см. табл. 3).

Сорбционная активность серосодержащих сорбентов определяется влиянием большого числа факторов: содержанием серы, пористостью сорбента, величиной рН раствора, распределением серы по поверхность металла и др.

По этой причине данные табл. 3 интерпретировать сложно, но очевидно, что с использованием хлорлигнина можно получать эффективные серосодержащие сорбенты.

Эффективное извлечение металлов полученными сорбентами определяется возможностью комплексно-координационного взаимодействия атомов серы с ионами металлов:



Наличие атомов кислорода в лигнине создает дополнительные условия комплексообразования и способствует упрочнению связей Me –сорбент, что неоднократно отмечено для систем серосодержащих лиганд – металл [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получаемые на основе отходов производства (лигнина, хлоралифатических отходов, серы) серосодержащие сорбенты эффективны по отношению к катионам тяжелых металлов, выгодно отличаются доступностью сырья для их получения и обладают высокой сорбционной емкостью. Следует ожидать, что полученные сорбенты будут селективны только к ионам тяжелых металлов (тиоловым ядам) и поэтому могут использоваться для

очистки “засоленных” сточных вод, содержащих ионы Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ и др.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Ф. Гоготову и В. Г. Дронову за предоставление образцов хлорированного лигнина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сотникова Е. В., Дмитриенко В. П. Техносферная токсикология. СПб.: Лань, 2013. 400 с.
- 2 Давыдова С. Л., Тагасов В. И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. М.: РУДН, 2002. 140 с.
- 3 Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под ред. В. Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 2002. 352 с.
- 4 Тарасов А. В., Смирнова Т. В. Основы токсикологии. М.: Маршрут, 2006. 160 с.
- 5 Никифорова Л. О., Белопольский Л. М. Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического окисления органических веществ. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007. 78 с.
- 6 Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
- 7 Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009. 183 с.
- 8 Лупандина Н. С., Кирыюшина Н. Ю., Свергузова Ж. А., Ельников Д. А. // Экология и пром-сть России. 2010. № 5. С. 38–41.
- 9 Сомин В. А., Фогель А. А., Комарова Л. Ф. // Экология и пром-сть России. 2014. № 2. С. 56 – 59.
- 10 Семенов В. В., Варламова С. И., Климов Е. С. // Экология и пром-сть России. 2005. № 9. С. 32–34.
- 11 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. 199–202.
- 12 Дейнеко И. П. // Хим. раст. сырья. 2012. № 1. С. 5–20.
- 13 Чудаков М. И. Промышленное использование лигнина. М.: Химия, 1983. 212 с.
- 14 Оболенская А. В. Химия лигнина. СПб.: Изд-во СПб лесотехнической академии, 1993. 79 с.
- 15 Боголицын К. Г., Лунин В. В. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 489 с.
- 16 Хитрин К. С., Фукс С. Л., Хитрин С. В., Казиенков С. А., Метелева Д. С. // Рос. хим. журн. 2011. Т. 55, № 1. С. 38–44.
- 17 Лейкин Ю. А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 413 с.
- 18 Мальгина А. Г., Соколянская Л. В., Цыханский В. Д., Татаринова А. А., Гусаров А. В., Хаматаев В. А., Фомина Е. Ю. // Хим. уст. разв. 1996. Т. 4, № 4–5. С. 307 – 311.
- 19 Гоготов А. Ф., Станкевич В. К., Киселев В. П., Чайка А. А., Дронов В. Г. // Хим. уст. разв. 2013. Т. 21, № 3. С. 305–310.
- 20 Корчевин Н. А., Турчанинова Л. П., Дерягина Э. Н., Воронков М. Г. // ЖОХ. 1989. Т. 59, вып. 8. С. 1785–1787.
- 21 Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 376 с.
- 22 А. с. 933669 СССР.
- 23 Муринов Ю. И., Майстренко В. Н., Афзалетдинова Н. Г. Экстракция металлов S, N-органическими соединениями. М.: Наука, 1993. 192 с.