

УДК 66.067.8.081

Власенко Денис Андреевич,
аспирант ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: tep@angtu.ru

Морозов Никита Евгеньевич,
магистрант гр. ХТМ-18-1,

ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»

Корчевин Николай Алексеевич,
д.х.н., профессор кафедры «Технология электрохимических производств»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: rusnatali64@yandex.ru

НОВЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Vlasenko D.A., Morozov N.E., Korchevin N.A.

NEW SORBENTS ON LIGNIN BASE FOR WASTE WATER CLINGING FROM HEAVY METALS COMPOUNDS

Аннотация. С использованием лигнина и винилиденхлорида получен новый серосодержащий сорбционный материал. Отличительной особенностью сорбента является наличие в его структуре двойных углерод-углеродных связей, которые выступают в качестве π -доноров для дополнительной координации ионов металлов на сорбенте, чем облегчается осаждение ионов на поверхность сорбента.

Ключевые слова: очистка сточных вод, тяжелые металлы, адсорбция, серосодержащие сорбенты, лигнин, винилиденхлорид, π -комплексы.

Abstract. With using lignin, and vinylidene chloride a new sulfur-containing sorption material was obtained. A distinctive feature of the sorbent is the presence of carbon-carbon double bonds in its structure, which act as π -donors for additional coordination of metal ions on the sorbent, thus facilitating their deposition on the surface of the sorbent.

Keywords: waste water clinging, heavy metals, sorption, sulphur containing sorbents, lignin, vinylidene chloride, π -complexes.

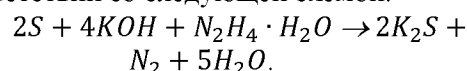
Одной из глобальных экологических проблем современности является загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами [1]. Поскольку тяжелые металлы поступают в окружающую среду, прежде всего, со сточными водами, для решения этой проблемы разработано большое число методов очистки сточных вод [2]. Среди разнообразия методов важное место уделяется адсорбционному извлечению тяжелых металлов [2-4]. Однако сдерживающим фактором на пути широкого использования адсорбционных технологий в очистке сточных вод является отсутствие доступных и эффективных сорбентов [5]. Наиболее эффективные для тяжелых металлов сорбенты – ионообменные смолы – относятся к дорогим материалам и в России практически не выпускаются [6, 7]. Достаточно универсальный по отношению ко многим загрязнителям, широко используемый сорбент – активированный уголь – обладает низкой эффективностью извлечения ионов тяжелых металлов [8]. Использование многих природ-

ных сорбентов (глин, цеолитов и др.) в большой степени зависит от качества используемого материала и находит ограниченное, чаще всего региональное применение. В последние годы уделяется большое внимание модификации природных полимеров и созданию синтетических полимерных сорбентов [9].

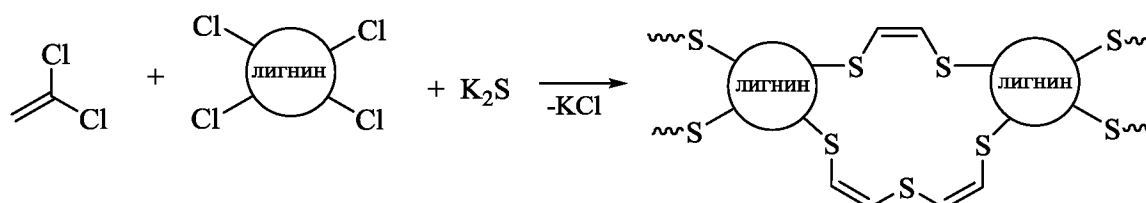
По своему токсическому действию тяжелые металлы относятся к тиоловым ядам [10], которые блокируют серосодержащие группы белков, ингибируя выполнение ими физиологических функций. Эта блокировка осуществляется путем координации ионов металла на атомы серы, которая отмечена и на модельных сераорганических соединениях [11] и служит важным подходом для создания серосодержащих сорбентов. Перспективным направлением в создании новых сорбентов является использование отходов других производств. Ранее был разработан сорбент, получаемый из лигнина (через хлорлигнин), отходов производства эпихлоргид-

рина и полисульфида калия [12, 13]. Для создания новых типов сорбентов нами вместо трихлорпропана дополнительно к хлорлигнину введен в поликонденсацию с сульфидом калия винилиденхлорид, который является многотоннажным продуктом химической промышленности и используется для получения разнообразных полимеров и сополимеров [14]. Винилиденхлорид вступает в сополиконденсацию только с сульфидом калия (K_2S), используемые в работах [12, 13] полисульфиды в изучаемой реакции не при-

годны. Сульфид калия был получен из элементной серы (техногенный отход металлургической и нефтехимической промышленности) и щелочного раствора гидразингидрата, в соответствии со следующей схемой:



Поликонденсацию винилиденхлорида ($CH_2 = CCl_2$) хлорлигнина и сульфида калия схематично можно представить следующим образом:



Остаточный хлор может содержаться как на частицах лигнина, так и во фрагментах $-SCH=CHCl$. Для этих реакций используется мольное соотношение $KOH : S = 4 : 1$, винилиденхлорид : $S = 1 : 1$. Гидразингидрат использован как реагент-восстановитель, так и растворитель.

Введение в реакционную систему хлорированного лигнина из-за низкого содержания в нем хлора (2,5-3,5 %) практически не изменяет соотношение $S : Cl$. Количество вводимого хлорлигнина наиболее оптимально соответствует массовому соотношению $S : \text{хлорлигнин} = 1 : 2$. Снижение количества хлорлигнина ниже указанного соотношения приводит к уменьшению выхода продукта. Увеличение количества хлорлигнина выше указанного оптимального соотношения снижает содержание серы – основного элемента, определяющего адсорбционные свойства по отношению к тяжелым металлам.

Отличительным признаком синтезированного сорбента является наличие в его составе фрагментов с двойной связью $-SCH=CH-$, которые за счет π -электронов обеспечивает дополнительное координационное взаимодействие поверхностных атомов сорбента с ионами металлов, что облегчает их извлечение из водных растворов. Наличие двойной связи в молекулах

синтезируемого сорбента подтверждается исследованием ИК-спектров получаемых продуктов. В их ИК-спектрах присутствует полоса средней интенсивности, соответствующая валентным колебаниям $C=C$ связи (1605 см^{-1}). В хлорированном лигнине эта полоса отсутствует. Валентным колебаниям атомов $C-H$ при двойной связи соответствует полоса при 3027 см^{-1} .

Сорбционная активность синтезированных сорбентов была исследована на модельных растворах солей тяжелых металлов. Предварительные испытания проводились с растворами, содержащими 5,0 г соответствующего иона на литр. Такая высокая для адсорбционных процессов концентрация позволяет дать однозначную оценку адсорбционной активности полученных материалов. Предварительные эксперименты показали, что полученные сорбенты, содержащие 5-11 % серы показывают следующую адсорбционную емкость по ионам: Ni^{2+} – 140-160 мг/г, Zn^{2+} – 100-190 мг/г, Cd^{2+} – 80-120 мг/г, Pb^{2+} – 80-150 мг/г, Cu^{2+} – 40-60 мг/г.

Таким образом, разработан подход к синтезу новых типов сорбентов, содержащих в своем составе фрагменты с кратными углерод-углеродными связями, которые достаточно эффективно извлекают металлы-загрязнители из водных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. – М.: РУДН, 2002. – 140 с.
2. Ветошкин А.Г. Основы процессов инженерной экологии. Учебное пособие. – СПб.: Лань, 2014. – 512 с.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.
4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
5. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. – М.: КолосС, 2009. – 183 с.
6. Аширов А.В. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.
7. Измайлова Д.Р., Куролап Н.С., Стоянова О.Ф., Косьянова Н.И., Парахневич М.В., Дыгай Т.Г., Севергина В.П. Очистка промышленных сточных вод гальванопроизводства методом ионного обмена. // Гальванотехника и обработка поверхности, 1994. – Т. 3, № 5-6. – С. 68-74.
8. Ши-сянь В.В., Гумаров Р.Х., Агзамходжаев А.А. Угольные адсорбенты для очистки сточных вод. // Экология производства, 2012. – № 2. – С. 66-68.
9. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 413 с.
10. Тарасов А.В., Смирнова Т.В. Основы токсикологии. – М.: Маршрут, 2006. – 160 с.
11. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 487 с.
12. Баранова М.А., Чернышева Е.А., Корчевин Н.А. Адсорбционная технология очистки сточных вод от соединений кадмия. // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета, 2018. – Т. 1, № 15. – С. 3-7.
13. Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Руссавская Н.В., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. Новый подход к реализации адсорбционных свойств лигнина: получение серосодержащих сорбентов для ионов тяжелых металлов. // Химия в интересах устойчивого развития, 2017. – Т. 25, № 3. – С. 327-332.
14. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Учебное пособие. – М.: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. – 696 с.