

На правах рукописи



**РЕДИНОВА АЛЕКСАНДРА ВЛАДИМИРОВНА**

**ТЕХНОЛОГИЯ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ОЧИСТКИ  
СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ  
СОРБЕНТОВ**

Специальность: 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2013

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения»

**Научный руководитель**

Корчевин Николай Алексеевич

доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

Коробочкин Валерий Васильевич

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета

Сосновская Нина Геннадьевна

кандидат технических наук, доцент, заведующая кафедрой «Технология электрохимических производств», Ангарская техническая академия

**Ведущая организация**

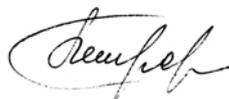
ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», г. Ангарск

Защита диссертации состоится «18» июня 2013 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автореферат разослан «\_\_» мая 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, к.т.н., доцент



Т.С. Петровская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Защита водных ресурсов от загрязнения является важнейшей экологической задачей современности. Наиболее опасными и распространенными токсичными веществами сточных, а в некоторых случаях и природных вод являются соединения тяжелых металлов, особенно меди, цинка, кадмия и ртути. Наличие большого числа металлообрабатывающих предприятий химического, металлургического, машиностроительного, приборостроительного профиля приводит к образованию большого количества металлосодержащих стоков, что делает проблему очистки сточных вод, содержащих эти тяжелые металлы, весьма актуальной. Для ее решения используются химические, физико-химические, электрохимические и биологические методы. Среди разработанных подходов важное место занимают сорбционные методы, которые обеспечивают наиболее полное извлечение токсичных ионов, особенно из растворов с низкой, но превышающей допустимые нормы, концентрацией. В качестве сорбентов используют природные и синтетические материалы, которые должны удовлетворять широкому набору технологических, экологических и экономических требований. Успешное развитие сорбционной технологии очистки воды заключается, прежде всего, в разработке высококачественных сорбентов.

Ионы тяжелых металлов в большинстве случаев образуют прочные нерастворимые соединения при воздействии сульфида натрия или сероорганических реагентов–осадителей. Возможность координационного взаимодействия ионов металлов с атомами серы может быть использована для создания сорбентов принципиально нового типа – сероорганических полимерных сорбентов на углеродной основе. Такие сорбенты могут быть получены с использованием хлорорганических отходов производства. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов сорбентами, полученными из отходов производства, несомненно, является актуальной задачей.

Работа выполнена на кафедре химии ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения» по теме «Физико-химические основы создания сорбентов для ионов тяжелых металлов», номер государственной регистрации 01200954276. Некоторые разделы работы, связанные непосредственно с получением сорбентов, исследованием их химического состава и структуры, выполнены совместно с Иркутским институтом химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (лаборатория химии серы, к.х.н. Грабельных В.А. и к.х.н. Леванова Е.П.).

**Цель работы.** Разработка процесса и его аппаратное оформление для извлечения соединений меди, цинка, кадмия и ртути с использованием серосодержащих сорбентов на углеродной основе.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Разработка технологии серосодержащих полимерных сорбентов на базе отходов производства эпихлоргидрина, полисульфида натрия и частиц мелкодробленного нефтекокса.

2. Изучение важнейших адсорбционных характеристик получаемых сорбентов.
3. Направленный синтез сорбента для эффективного извлечения соединений ртути из водных растворов.
4. Разработка технологии очистки сточных вод от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ .
5. Аprobация полученных сорбентов для очистки реальных промышленных стоков предприятий ВСЖД.
6. Разработка путей применения отработанных сорбентов.

Выполнение работы направлено на решение двух экологических проблем: очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов и утилизация хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина – важнейшего мономера, используемого для производства эпоксидных смол. При производстве 1 т эпихлоргидрина образуется около 0,5 т хлорорганических отходов.

#### **Научная новизна работы**

1. Установлено, что при поликонденсации хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина, основу которых составляет 1,2,3-трихлорпропан, с полисульфидом натрия в присутствии мелкоизмельченного нефтекокса образуются серосодержащие полимерные сорбенты, обладающие высокой сорбционной емкостью (ионам цинка – 74 мг/г, ионам кадмия – 60 мг/г, ионам меди – 60 мг/г и ионам ртути – 152 мг/г).
2. Установлено, что процесс сорбции удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха. При температуре 20 – 25°C сорбция ионов тяжелых металлов может осуществляться в условиях термодинамического или кинетического контроля, что отражается на кинетических кривых сорбции. При температуре 40°C процесс протекает только в условиях термодинамического контроля.
3. Установлено, что сорбция ионов сопровождается высоким экзотермическим эффектом (400–800 кДж/моль), что позволяет предположить комплексно-координационный механизм сорбции с координацией ионов металла относительно нескольких атомов серы на поверхности сорбента.

#### **Практическая значимость работы.**

1. Разработана технологическая схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, учитывающая возможность протекания сорбции в условиях термодинамического и кинетического контроля.
2. Предложено применение хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина для получения сорбентов, которые могут быть использованы в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.
3. Разработаны пути утилизации отработанных сорбентов, позволяющие практически количественно регенерировать металл и получать ценные противозносные и противокоррозионные присадки к смазочным маслам, и новые типы флотореагентов и экстрагентов металлов.
4. Разработанная технология подтверждена в процессе очистки сточных вод от цинка гальванического отделения предприятия ТЧ–5 ВСЖД.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Технология получения серосодержащего сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод.
2. Термодинамическое обоснование и кинетические данные по сорбции ионов тяжелых металлов, механизм сорбции.
3. Технологическая схема очистки сточных вод с использованием полимерных серосодержащих сорбентов.
4. Пути применения отработанных сорбентов, позволяющие получать ценные серосодержащие присадки к маслам, флотореагенты и экстрагенты металлов.
5. Способ получения сорбента для извлечения ртути из водных растворов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены на научно-практической конференции ИрГУПС (2009 г.), на научной конференции «Современные технологии и научно-технический прогресс» (г. Ангарск, 2011 г.), Международной научно-технической конференции «Новые химические технологии: производство и применение» (г. Пенза, 2011 г.), третьей Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Транспортная инфраструктура Сибирского региона» (г. Иркутск, 2012 г.), третьей Международной научно-практической конференции «Безопасность регионов – основа устойчивого развития» (г. Иркутск, 2012 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации получен патент РФ, всего опубликовано 14 работ, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК, опубликованы тезисы докладов и 5 статей в сборниках.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 127 стр. и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (163 наименований) и приложений.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

*Во введении* обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

*В главе 1* рассмотрены и проанализированы литературные источники по путям образования металлосодержащих сточных вод, различные методы их очистки, приведены примеры и установки для очистки сточных вод, подробно проанализировано применение адсорбентов. Имеется небольшое число работ, в которых описано применение серосодержащих полимерных сорбентов. Сорбент из отходов хлорорганических производств и полисульфида натрия был получен с использованием золошлакового материала в качестве центров поликонденсации (Т.А. Дарманская). Однако в состав золошлакового материала могут входить различные токсичные элементы, которые способны переходить в обрабатываемые сточные воды. Кроме того, полученный сорбент имеет низкую сорбционную емкость по некоторым металлам. Замена золошлакового материала на нефтекокс способствует получению более эффективных сорбентов.

**В главе 2** рассмотрены методики получения сорбентов, проведения процессов адсорбции, рассмотрены методы определения концентраций ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ .

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, масс. %: 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:



Предпочтительное образование полисульфида  $\text{Na}_2\text{S}_n$  с заданной величиной  $n$  определяется молярным соотношением  $\text{S} : \text{NaOH}$ . При соотношении 1:1 преимущественно образуется дисульфид  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , при соотношении 3:2 наблюдается предпочтительное образование  $\text{Na}_2\text{S}_3$ , а при соотношении 2 : 1 –  $\text{Na}_2\text{S}_4$ . При соотношении 5:2 образуется смесь  $\text{Na}_2\text{S}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}_3$  ( $\text{Na}_2\text{S}_{2,5}$ ) и т.д.

Для осуществления гранулообразования при поликонденсации в полученный раствор полисульфида вводили центры поликонденсации, в качестве которых использовали мелкодиспергированный нефтяной кокс (с размером 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. При введении его в раствор полисульфида натрия анионы  $\text{S}_n^{2-}$  частично адсорбируются на поверхности частиц нефтекокса, и поликонденсация протекает с участием как адсорбируемых анионов, так и анионов, оставшихся в растворе. После завершения процесса сорбент отфильтровывают, промывают водой и высушивают в вакууме в течении 8 ч.

В результате поликонденсации 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). В работе представлена технологическая схема получения сорбентов.

Структура полученных сорбентов была подтверждена с использованием метода ИК-спектроскопии. Процесс сорбции проводили в статических и динамических режимах. Эффективность процесса оценивали путем фотокolorиметрического и для сравнения титриметрического методов анализа растворов солей металлов, а также путем количественного определения металла в сорбенте. Наличие металлов на поверхности сорбента подтверждали с применением метода электронной микроскопии (прибор Hitachi TM 3000) и ИК-спектроскопии (прибор Varian 3100 FTIR). Строение продуктов, полученных из отработанных сорбентов, определено методом ГЖХ (хроматограф ЛХМ-

8МД-2), ЯМР (прибор – спектрометр Bruker DPX-400). Обработка результатов исследований была проведена в программе Microsoft Excel.

Пористая структура полученных сорбентов исследована по стандартной методике, путем изучения эффективности поглощения иода из раствора (микропористость) и метилового оранжевого (макропористость). Данные по поглощению иода, метилоранжа и ионов Zn, Cd, Hg и Cu представлены в табл. 2.

**Таблица 1**

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

Номер образца	Исходные реагенты, г				n	Выход сорбента, г	Размер гранул, мм	Содержание, %	
	S	NaOH	Нефте-кокк	Хлорорганические отходы <sup>a</sup>				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 <sup>b</sup>	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 <sup>b</sup>	3	11,2	-3	40,5	3,6

<sup>a</sup> Расход фракции отходов рассчитывали по содержанию основного компонента (1,2,3-трихлорпропана).

<sup>b</sup> Использован чистый 1,2,3-трихлорпропан.

<sup>b</sup> Во фракцию добавлено 10% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**В главе 3** приведены данные по адсорбции катионов металлов полученными сорбентами, которые представлены в табл.2.

**Таблица 2**

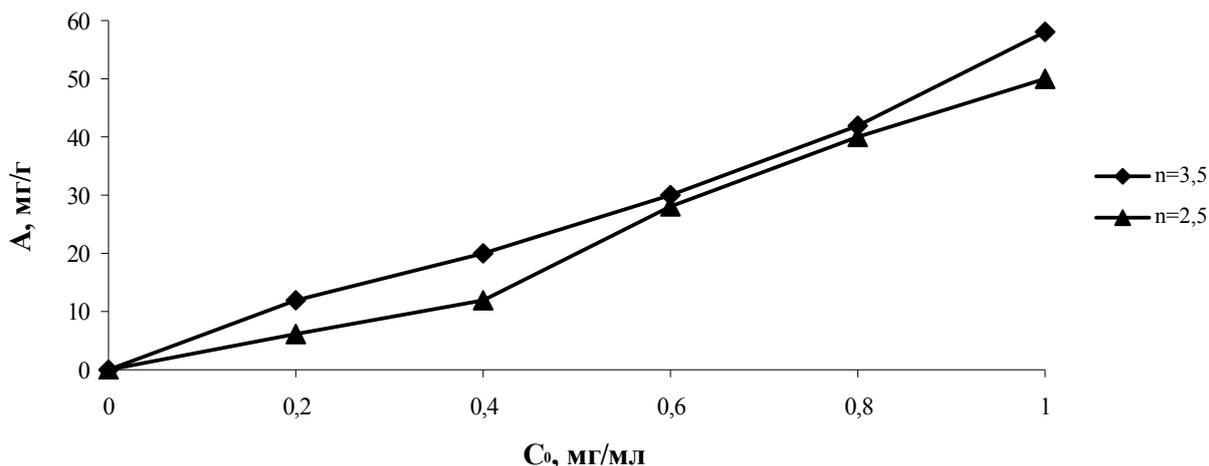
**Адсорбционные характеристики полученных сорбентов**

Номер образца	Поглощение I <sub>2</sub> , %	Поглощение метилоранжа, мг/г	Активность по отношению к катионам металлов, мг/г (pH=3), C <sub>0</sub> = 1 мг/мл			
			Zn <sup>a</sup>	Cd	Hg <sup>b</sup>	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
Нефтекокк	14.0	116.2	56	26	108	15

<sup>a</sup> Адсорбцию проводили при концентрации ионов металла в исходном растворе C<sub>0</sub> = 1 г/л;

<sup>b</sup> Адсорбцию проводили при концентрации ионов металла в исходном растворе C<sub>0</sub> = 2 г/л

В работе получены зависимости величины адсорбции (A) ионов металлов от начальной концентрации раствора (изотермы адсорбции). На рис. 1 в качестве примера представлены изотермы сорбции ионов меди двумя сорбентами, различающимися длиной полисульфидной цепочки (величины n в полисульфиде натрия Na<sub>2</sub>S<sub>n</sub>).



**Рис. 1. Изотермы сорбции ионов  $Cu^{2+}$  сорбентами с разной длиной полисульфидной цепочки  $n$  (время сорбции 3 ч)**

Полученные данные, представленные на рис.1, показывают, что при увеличении длины полисульфидной цепочки в серосодержащем полимере увеличивается эффективность сорбции. Характер всех полученных изотерм соответствует начальному участку изотермы Ленгмюра и отвечает сильной адсорбции (хемосорбции) при невысокой степени покрытия поверхности адсорбатом.

Однако обработка полученных данных в координатах уравнения Ленгмюра ( $1/A - 1/c$ ) не дает линейную зависимость. Поэтому экспериментальные данные были обработаны в координатах уравнения Фрейндлиха ( $\lg A - \lg C$ ). Полученная линейная зависимость представлена на рис. 2 (для ионов  $Cu^{2+}$ ).

Таким образом, процесс адсорбции ионов тяжелых металлов серосодержащими сорбентами удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха

$$A = K \cdot C^{1/n},$$

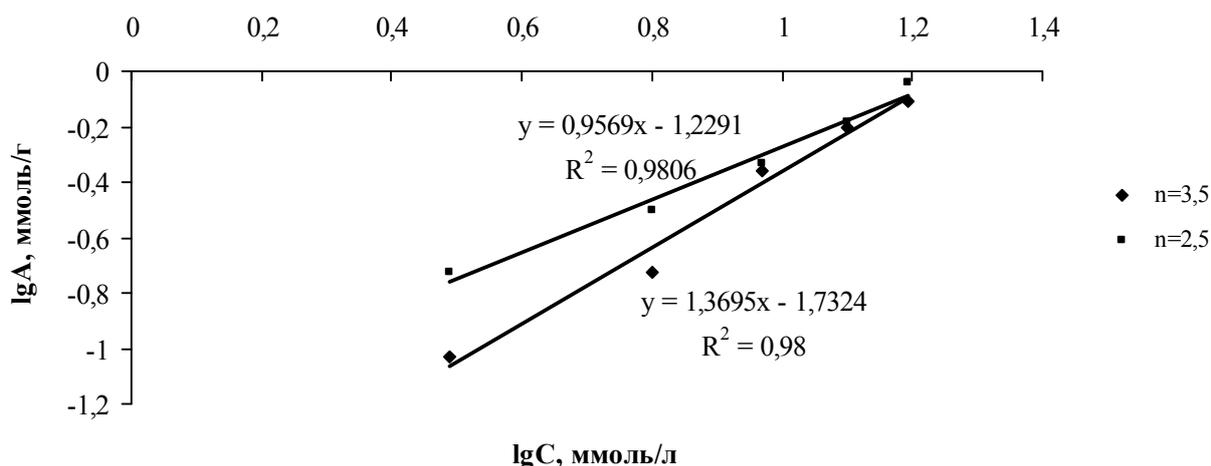
где  $K$  и  $n$  – константы, значения которых, рассчитаны по графикам для разных катионов представлены в таблице 3.

**Таблица 3**

**Константы уравнения Фрейндлиха для исследуемых катионов**

Катион	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Hg^{2+}$	$Cu^{2+}$ (n=2,5)	$Cu^{2+}$ (n=3,5)
$K$	0,018	0,030	0,018	0,018	0,059
$n$	1,19	1,50	1,16	0,73	1,045
$R^2$	0,97	0,95	0,98	0,98	0,98

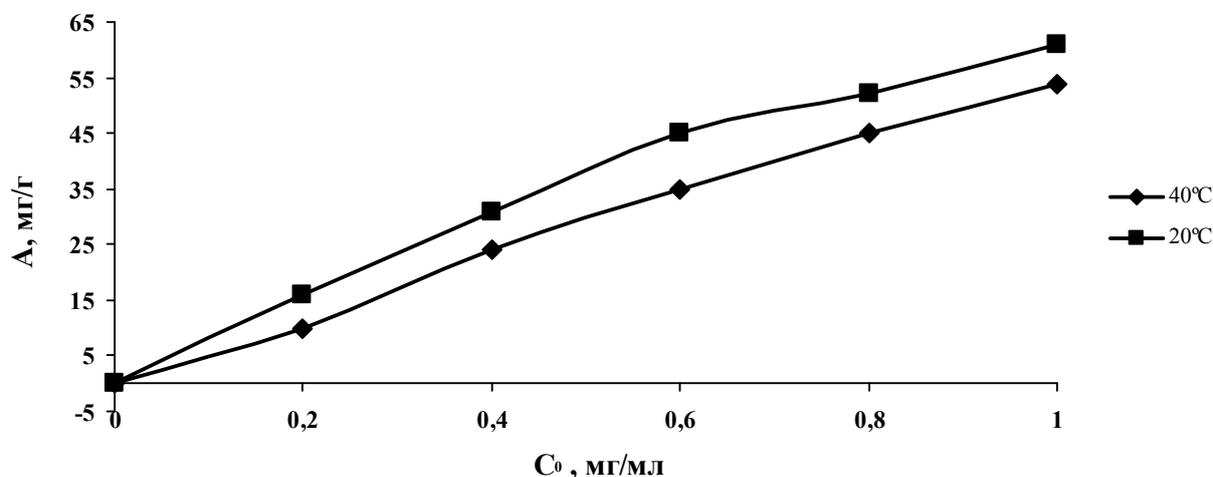
Полученные уравнения изотерм сорбции особенно хорошо описывают процесс при малых концентрациях иона металла в растворе.



**Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов  $Cd^{2+}$  в координатах линеаризованного уравнения Фрейндлиха**

Уравнение Фрейндлиха наиболее применимо к процессам сорбции, в которых по мере заполнения поверхности изменяется теплота адсорбции. В этом случае при малых покрытиях поверхности выполняется линейная зависимость, отвечающая закону Генри, что и видно на изотермах, построенных в обычных координатах ( $A - C$ ).

Влияние температуры на изотерму сорбции показано на процессе извлечения ионов кадмия (рис. 3.)



**Рис. 3. Изотермы сорбции ионов  $Cd^{2+}$  сорбентом с  $n=3,5$  при различных температурах (время сорбции 3 ч)**

Положение кривых на рис. 3 показывает, что с ростом температуры адсорбция ионов  $Cd^{2+}$  уменьшается. Аналогичные зависимости наблюдаются и при сорбции других катионов ( $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ). Независимыми экспериментами было показано, что десорбция сорбированных катионов происходит с большим трудом даже при воздействии раствора соляной кислоты, что наряду с данными по уменьшению величины сорбции с ростом температуры указывает на экзотермичность процесса адсорбции катионов тяжелых металлов серосодержащими полимерными сорбентами.

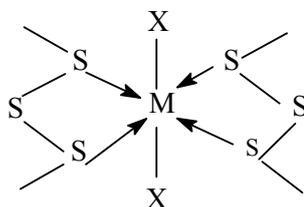
Проведение сорбции в адиабатических условиях с использованием калориметра позволило определить теплоэффект процесса. В табл. 4 приведены значения теплоты сорбции ( $Q_a$ ) исследуемых катионов на сорбенте с  $n = 3,5$ .

Таблица 4

*Тепловые эффекты адсорбции*

Катион	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>
Q <sub>a</sub> , кДж/моль	470	816	623	396

Значения теплоты адсорбции соответствуют теплоэффектам химических реакций. Этот результат в совокупности с данными по трудности осуществления десорбции указывают на образование прочной химической связи металла с сорбентом, который предполагает комплексно-координационный механизм (X – кислотный остаток соли металла).



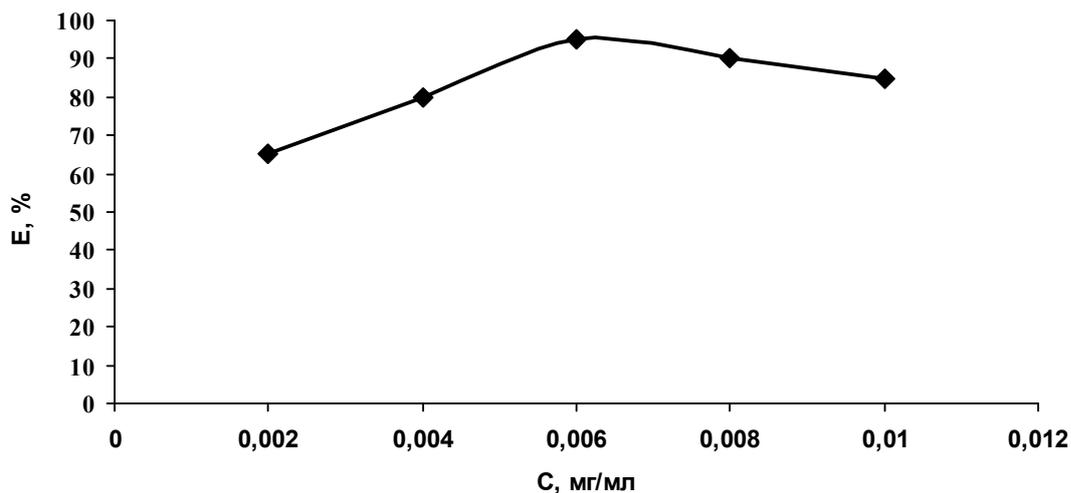
Изучение кинетики сорбции показало, что при низкой концентрации соли металла в исследуемом растворе ( $C_0 < 0,05$  мг/мл) и малых временах контакта сорбента с раствором, процесс описывается уравнением, отвечающим реакции первого порядка

$\frac{dC}{d\tau} = -k_a \cdot C_M$ , где  $k_a$  – константа адсорбции мин<sup>-1</sup>,  $C_M$  – концентрация металла в растворе (моль/л).

Константа адсорбции  $k_a$  была рассчитана по начальной скорости адсорбции, полученной из кинетических кривых.

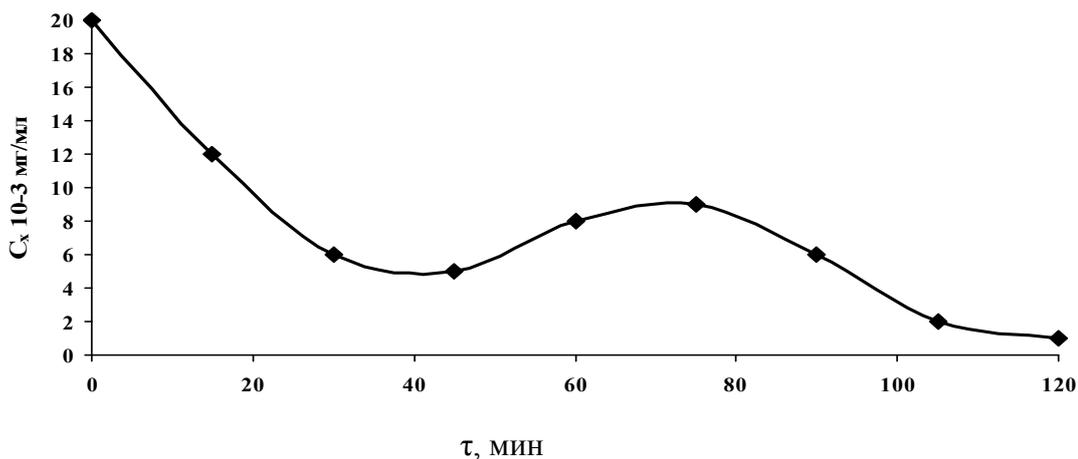
Оказалось, что при низкой начальной концентрации ионов металла в растворе константа адсорбции практически не зависит от природы металла и составляет  $0,03 - 0,05$  мин<sup>-1</sup>. Исключением является ион Hg<sup>2+</sup>, для которого  $k_a = 0,01$  мин<sup>-1</sup>. Учитывая данные по электролитической подвижности ионов и по их коэффициентам диффузии в водных растворах, которые достаточно близки для Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>, можно предположить, что при низкой концентрации соли металла скорость адсорбции определяется диффузией катионов металла к поверхности сорбента.

Влияние диффузии отражается и на степени извлечения металла из разбавленных растворов. На рис. 4 показана зависимость степени извлечения кадмия (E) от концентрации раствора.



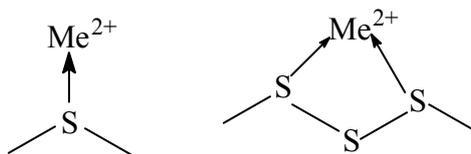
**Рис. 4. Зависимость степени извлечения  $Cd^{2+}$  от концентрации исходного раствора (время сорбции 3 ч)**

Характерной особенностью всех кинетических кривых, показывающих изменение концентрации рабочего раствора во времени (рис. 5), является наличие экстремумов (как правило, один минимум и один максимум).

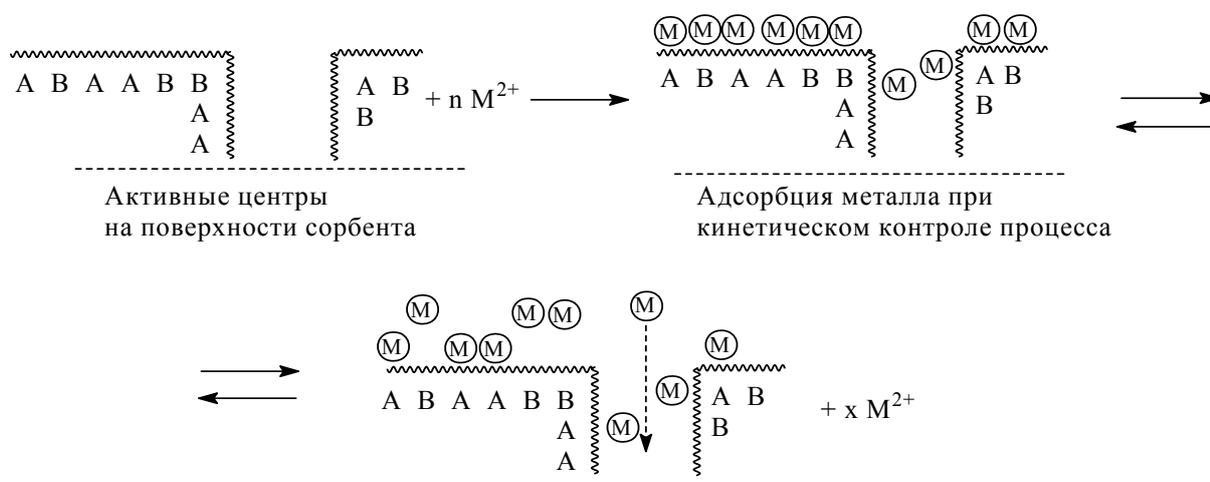


**Рис. 5. Кинетическая кривая сорбции ионов меди**

Положение точек минимума и максимума зависит от природы металла и концентрации раствора. Появление экстремумов мы объясняем с привлечением понятий о термодинамическом и кинетическом контроле процесса. Эти понятия используются в химии и химической технологии для интерпретации направления параллельных реакций, в которых одна более выгодна с термодинамической точки зрения, а другая – с кинетической. На начальном этапе происходит адсорбция металла практически на любых участках поверхности сорбента с образованием как прочных комплексов, отвечающих структуре, указанной выше, так и менее прочных – лишь с частичной координацией атомов серы. В последнем случае процесс обратим.



Скорость адсорбции определяется диффузионными факторами (кинетический контроль). Быстрая сорбция металла на энергетически выгодных и менее выгодных центрах приводит к частичной закупорке пор. При увеличении времени контакта раствора с адсорбентом наступает равновесие. Слабо удерживаемые ионы металла десорбируются, открывая выходы пор, куда в дальнейшем проходят ионы из раствора и адсорбируются на наиболее выгодных центрах (термодинамический контроль, рис. 6).

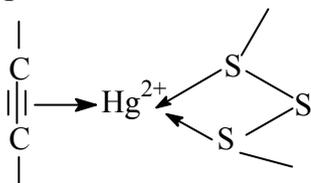


Переход к термодинамическому контролю

А–центры на поверхности сорбента, отвечающие образованию прочных комплексов; В–центры, обеспечивающие частичную координацию металла.

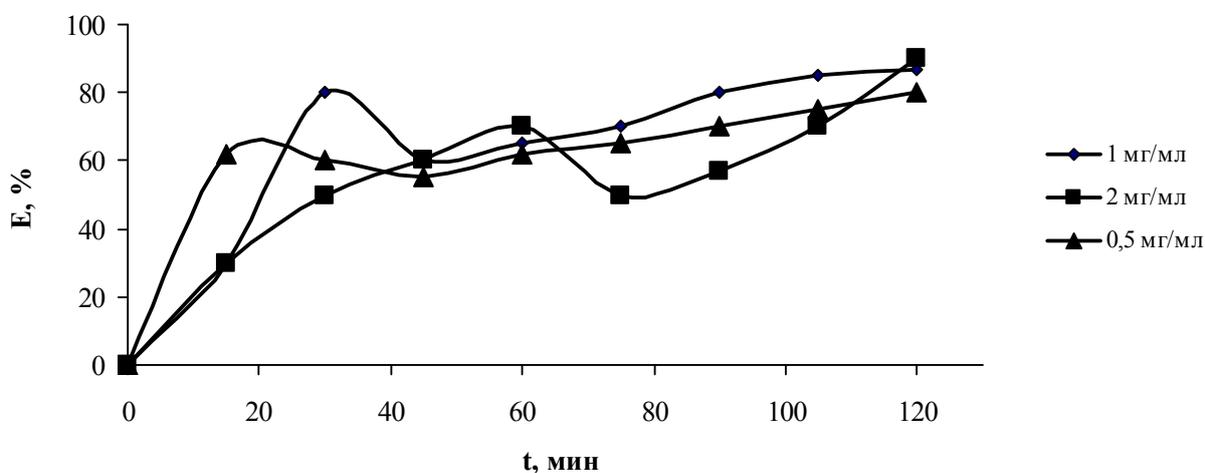
**Рис. 6. Схема адсорбции при кинетическом и термодинамическом контроле**

Для извлечения наиболее токсичных соединений ртути, был разработан сорбент содержащий помимо атомов серы, тройную связь. При использовании сорбента, полученного на основе 1,4-дихлорбутина-2, в координации с ионом ртути участвуют не только атомы серы, но и фрагменты полимерной цепи, содержащие тройную  $-C\equiv C-$  связь, с образованием комплекса со структурой:



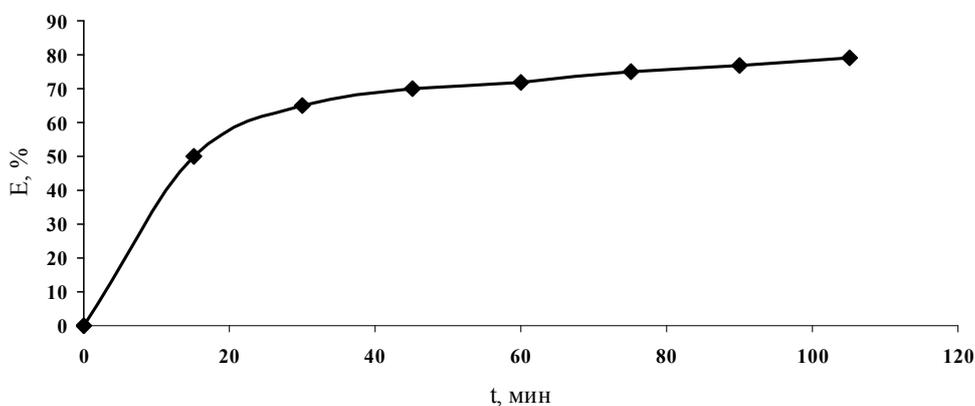
Адсорбция ионов ртути на полученном сорбенте также осуществляется по комплексно-координационному механизму. Для координации ионов ртути на поверхности сорбента необходимо благоприятное геометрическое соответствие атомов серы и тройной связи, которое наблюдается не на всех участках поверхности. В начальные моменты контакта раствора соли ртути с сорбентом происходит достаточно быстрая сорбция как на центрах, которые

отвечают образованию устойчивого комплекса (на этих центрах адсорбция практически необратима), так и на центрах, где наблюдается более слабая, обратимая сорбция (кинетический контроль). Скорость процесса в этом случае определяется скоростью диффузии ионов ртути к поверхности. При увеличении времени контакта раствора с сорбентом на энергетически невыгодных центрах сорбции устанавливается равновесие за счет частичной десорбции и далее сорбция протекает в порах сорбента на энергетически выгодных центрах (термодинамический контроль). Изложенные кинетические закономерности сорбции отражаются на кинетических кривых (рис. 7), показывающих зависимость степени извлечения ионов ртути из растворов различной начальной концентрации. Степень извлечения (E), рассчитывали по снижению концентрации раствора:  $E = \frac{(C_0 - C_k)}{C_0} \cdot 100\%$



**Рис. 7. Кинетические зависимости извлечения ионов ртути из раствора для разной начальной концентрации при температуре 20° С**

При повышении температуры процесса до 40°С характер кинетических кривых изменяется (рис. 8). Кривая приобретает классический вид и не содержит точек экстремума. В этом случае процесс протекает только в условиях термодинамического контроля

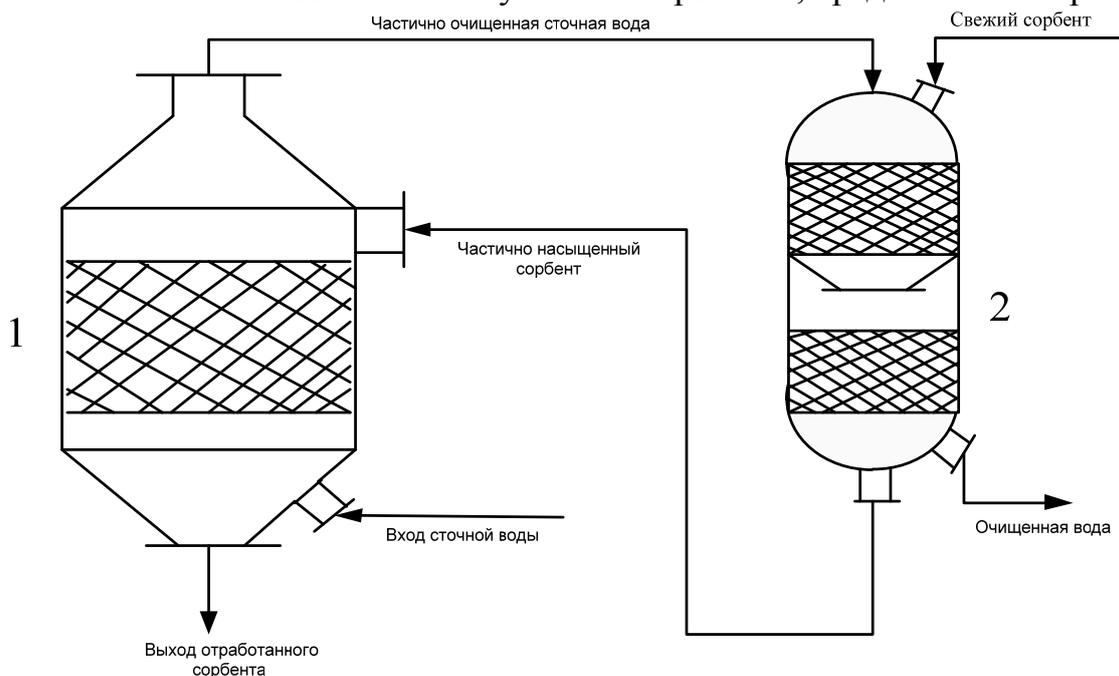


**Рис. 8. Кинетическая кривая, полученная при температуре 40 °С (C<sub>0</sub>= 2 мг/мл)**

Такой ход кинетической кривой объясняется тем, что при температуре 40°C для экзотермического обратимого процесса наблюдается увеличение скорости десорбции с малоактивных центров поверхности сорбента, так и внутри мезопор.

**В главе 4** представлена технологическая схема очистки сточных вод от ионов меди, цинка, кадмия и ртути, разработанная с учетом особенностей применяемого сорбента. Сопоставление кинетических кривых показывает, что при начальной концентрации ионов в растворе ( $C_0 \geq 0,5$  мг/мл) высокая степень извлечения металла не достигается, а при низких концентрациях можно достигнуть практически полное извлечение токсичных ионов из раствора.

С учетом этих данных технологию очистки сточных вод с концентрацией металла, превышающей 0,5 г/л, от соединений тяжелых металлов целесообразно проводить в две стадии сорбции. На первой стадии извлекается основное количество ионов металла с практически полным насыщением сорбента. На второй стадии в динамическом режиме осуществляется доочистка раствора. Принципиальная схема технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов с использованием полученных сорбентов, представлена на рис. 9.



1 – адсорбер с псевдооживленным слоем; 2 – адсорбер с неподвижным слоем

**Рис. 9. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов**

Таким образом, предложена новая технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанная на использовании серосодержащего полимерного сорбента. Исследование закономерностей сорбции позволяет предложить схему, включающую два адсорбера, оба работающих на адсорбцию. Один из них работает в режиме смешения с использованием псевдооживленного слоя сорбента или адсорбера с механическим перемешиванием, другой – в динамическом режиме с неподвижным слоем сорбента.

Возможность использования сорбентов для очистки реальных сточных вод была проверена на реальных стоках, которые образуются в ТЧ–5 ВСЖД при цинковании крепежных деталей (болты, гайки, шайбы). Для нанесения цинкового покрытия использован цинкатный электролит, в котором цинк содержится в виде цинкат аниона ( $ZnO_2^{2-}$ ). В лабораторию были представлены стоки, которые образуются после первой основной промывки. В табл. 5 показаны 2 образца сточных вод, подвергнутых очистке.

**Таблица 5**

**Эффективность очистки реальных цинксодержащих сточных вод**

№ образца	Содержание цинка, мг/л		Содержание цинка (мг/л) после очистки (1 ступень)		Содержание цинка после 2х ступеней очистки	Эффективность извлечения, %
	а	б	а	б		
1	2,8	2,9	0,12	0,13	~0,01	99,6
2	1,4	1,4	0,08	0,07	~0,02	98,6

Примечания: а – анализ выполнен в химико-технической лаборатории ВСЖД; б – анализ выполнен в лаборатории кафедры химии ИрГУПС.

Таким образом, разработанный сорбент и технология его применения могут быть использованы для очистки сточных вод, в частности, гальванических производств.

Важнейшей характеристикой применяемых в промышленности сорбентов является возможная десорбция и их повторное использование. Была исследована возможность десорбции металла из рассматриваемого сорбента с использованием горячей воды ( $80^{\circ}C$ ), 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, представленного выше, в течение 1 ч. Данные по извлечению цинка с сорбента приведены в табл. 6.

Как видно из данных таблицы 6, за время опыта существенная степень десорбции достигается только при использовании концентрированной соляной кислоты. Однако и эта десорбция является далеко не полной.

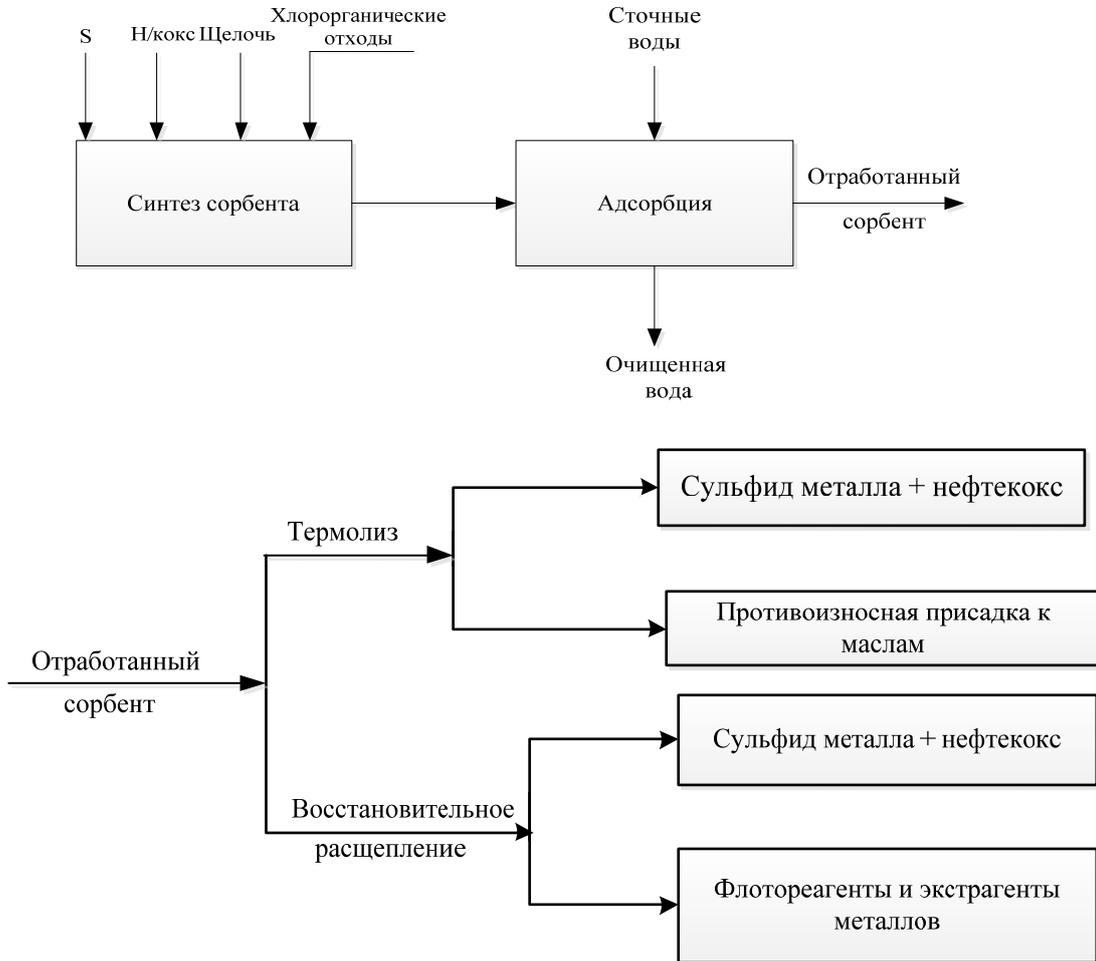
**Таблица 6**

**Десорбция цинка с поверхности сорбента, полученного из  $Na_2S_4$  с содержанием серы в сорбенте 54%**

№ п/п	Десорбирующий раствор	Концентрация $Zn^{2+}$ в полученном растворе, мг/мл	Количество извлеченного цинка, мг <sup>а</sup>	Степень извлечения, %
1	H <sub>2</sub> O ( $80^{\circ}C$ )	0,18	3.6	36
2	HCl (конц.)	0.38	7.6	76
3	HCl (1:1)	0.325	6.5	65
4	HCl (1:2)	0.27	5.4	54
5	HCl (1:5)	0.25	5.0	50
6	Тиомочевина (10%)	0.22	4.4	44

<sup>а</sup> До десорбции 0.2 г сорбента содержали 10 мг  $Zn^{2+}$

По причине трудной десорбции и невозможности регенерации использованных сорбентов нами были проведены исследования по их утилизации. Для этого было осуществлено термическое и основно-восстановительное расщепление отработанных сорбентов по следующей общей схеме (рис. 10).



**Рис. 10. Схема получения, использования сорбента, его переработка и утилизация**

Таким образом, несмотря на невозможность эффективной десорбции и регенерации сорбентов, их применение для очистки сточных вод может быть целесообразным по следующим причинам:

1. Производство сорбентов позволяет утилизировать высокотоксичные хлорорганические отходы.
2. Серосодержащие сорбенты эффективно извлекают соединения меди, цинка, кадмия и ртути из водных растворов
3. Переработка отработанных сорбентов позволяет полностью регенерировать металл и получить ценные присадки к маслам, флотореагенты и экстрагенты металлов.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Поликонденсация хлорорганических отходов производства эпихлоргидрина с полисульфидом натрия с участием мелкодробленого нефтекокса позволяет получить гранулированный серосодержащий сорбент, который за счет поверхностных атомов серы обладает высокой сорбционной активностью по отношению к соединениям тяжелых металлов (цинк, кадмий, медь, ртуть).

2. Теплота адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  на полученном сорбенте составляет 400 – 800 кДж/моль, что указывает на образование прочных связей ионов металла с поверхностными атомами серы сорбента и на комплексно-координационный механизм сорбции.

3. При относительно малых временах контакта (60 – 90 мин) раствора соли металла с адсорбентом процесс сорбции протекает в условиях кинетического контроля и при низкой концентрации ионов металла (до 0,5 г/л) определяется диффузионными факторами. Увеличение времени контакта способствует переходу к термодинамическому контролю, при котором происходит только практически необратимая сорбция. Наличие двух режимов сорбции (при кинетическом и термодинамическом контроле) определяет аппаратное оформление процесса сорбционной очистки сточных вод от соединений тяжелых металлов с использованием двух адсорберов, один из которых работает в режиме псевдооживления, а другой – в динамическом режиме.

4. Ионы металла трудно подвергаются десорбции с поверхности серосодержащего сорбента, в связи с чем были найдены пути утилизации отработанных сорбентов:

- при термическом разложении отработанного сорбента поглощенный металл практически количественно выделяется в виде сульфида, и основным органическим продуктом разложения является 1,2-дитиол-3-тион, представляющий собой хорошо известную противозадирную и антикоррозионную присадку к смазочным маслам;

- при основно-восстановительном расщеплении отработанного сорбента в системе гидразингидрат-щелочь количественно образуется сульфид металла, а в качестве органического продукта могут быть получены тиопроизводные глицерина – ценные экстрагенты и флотореагенты для извлечения металлов.

5. Поликонденсацией полисульфида натрия с 1,4-дихлорбутином-2 получен эффективный сорбент для извлечения ионов ртути, имеющий емкость более 400 мг  $\text{Hg}^{2+}$  на 1 г сорбента.

6. Эффективность извлечения цинка с использованием предложенных сорбентов из реальных цинксодержащих стоков гальванического участка ТЧ – 5 ВСЖД составляет до 99,6 %.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Грабельных В.А. Новый тип сорбентов на основе полисульфида натрия из отходов производства эпихлоргидрина для извлечения соединений тяжелых металлов / В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, **А.В. Рединова**, Н.В. Руссавская, О.Н. Игнатова, Н.А. Корчевин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 2. – С. 199 – 202.
2. **Рединова А.В.** Утилизация отработанных серосодержащих сорбентов, получаемых из полисульфида натрия и хлорорганических отходов/ В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, Рединова А.В., Н.В. Руссавская, Н.А. Корчевин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 6. – С. 687 – 691.
3. **Рединова А.В.** Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов серосодержащими полимерными сорбентами/А.В. Рединова, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, Н.А. Корчевин // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 1. – С. 113 – 116.
4. **Рединова А.В.** Новая технология извлечения ионов ртути (II) из водных растворов / А.В. Рединова, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, В.Е.Гозбенко // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2012. – № 4. – С. 85 – 88.
5. **Рединова А.В.** Способ получения серосодержащих сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов/ А.В. Рединова, О.Н. Игнатова, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, Н.В. Руссавская, С.В. Терек, Н.А. Корчевин // Патент № 2475299, опубл. бюл. изобр. № 5. 2013.
6. Леванова Е.П. Пути утилизации отработанных полимерных серосодержащих сорбентов, получаемых из отходов / В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, Н.В. Руссавская, О.Н. Игнатова, И.А. Земирова, Н.А. Корчевин, **А.В. Рединова** // Международная научно-техническая конференция «Новые химические технологии: производство и применение». Пенза. – 2011. – С. 33 – 35.
7. Засеева М.С. Технология сорбционной очистки сточных вод металлообрабатывающих предприятий с использованием серосодержащих полимерных сорбентов/ М.С. Засеева, **А.В. Рединова**, И.А. Земирова, Т.А. Дарманская, Н.В. Руссавская, О.В. Чуринова, Г.А. Якимова, Н.А. Корчевин // Материалы межвузовской научно-практической конференции, октябрь 2009. – Иркутск: ИрГУПС. – Т. 1. – С. 233-235.
8. Грабельных В.А. Серосодержащие сорбенты для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод: получение, применение и переработка после использования / В.А. Грабельных., **А.В. Рединова**, Е.П. Леванова, И.А. Земирова, Т.А. Дарманская, Н.В. Руссавская, Г.А. Якимова, Н.А. Корчевин // Сб. материалов Всероссийская научно – практическая конференция «Экологическая безопасность и современные технологии». – Миасс.: Изд. центр ЮурГУ.– 2009. – С. 433 – 440.
9. Т.А. Дарманская. Исследование закономерностей процессов сорбции в динамическом режиме и десорбции сорбентов/ Т.А. Дарманская, В.С. Асламова, М.С. Засеева, **А.В. Рединова** // Сб. тр. XXIII Международная научная

конференция «Математические методы в технике и технологиях». – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т. – 2010. – Т.4. – С. 94 – 95.

10. **Рединова А.В.** Технология очистки медьсодержащих сточных вод с использованием сорбентов получаемых из отходов производства / А.В. Рединова, О.Н. Игнатова, Н.В. Руссавская, Н.А. Корчевин // Тезисы докладов ежегодной научной конференции «Современные технологии и научно-технический прогресс». – 2011. – Ангарск: АГТА.– С. 17.

11. **Рединова А.В.** Закономерности извлечения ртути из водных растворов серосодержащими полимерными сорбентами / А.В. Рединова, О.Н. Игнатова, Н.В. Руссавская, Т.А. Дарманская, Н.А. Корчевин // Сборник научных трудов. 2011. – Ангарск: АГТА. – С. 88 – 93.

12. Потапова А.А. Извлечение ионов кадмия из водных растворов серосодержащими сорбентами/А.А. Потапова, **А.В. Рединова** // Межвузовская научная конференция «Современные проблемы естествознания, образования и информатики». Братск: ГОУ ВПО «БрГУ», 2011. с. 25 – 26.

13. **Рединова А.В.** Новый серосодержащий сорбент для извлечения ртути из сточных вод /А.В. Рединова, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, Н.В. Руссавская, Н.А. Корчевин //Материалы третьей Всероссийской научно-практической конференции с Международным участием «Транспортная инфраструктура сибирского региона». Иркутск. – 2012. Т.1. – С. 170 – 171.

14. **Рединова А.В.** Новая технология очистки сточных вод металлообрабатывающих предприятий /А.В. Рединова, В.А. Грабельных, Е.П. Леванова, Н.В. Руссавская, О.Н. Игнатова, Н.А. Корчевин // Третья Международная научно-практическая конференция «Безопасность регионов – основа устойчивого развития». – 2012. – Иркутск: ИрГУПС. – С. 117-123.

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 14.05.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл.печ.л. 1,11. Уч.-изд.л. 1,0.  
Заказ 503-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822) 56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)