

«Зелёные» подходы к переработке серосодержащих отходов

© 2020. Н. П. Тарасова, д. х. н., чл.-корр. РАН, профессор, зав. кафедрой,
А. А. Занин, к. х. н., доцент, П. С. Соболев, ассистент,
А. Н. Павлюк, магистрант,
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
e-mail: tarasnp@muctr.ru, alexey.zanin@gmail.com,
sobolev07@mail.ru, ann172588@yandex.ru

Ежегодно возрастающие объёмы серосодержащих отходов различных областей промышленности оказывают негативное воздействие на состояние окружающей среды, вызывая загрязнение почвы, поверхностных и грунтовых вод. Решением данной проблемы может стать разработка экономически выгодных и эффективных методов рециклинга и утилизации серосодержащих отходов. Эмульсионную полимеризацию в сочетании с микроволновым воздействием можно рассматривать в качестве перспективного способа получения регенерированной серы, при котором возможно достижение целей устойчивого развития и ряда принципов «зелёной» химии. В работе представлены результаты исследования стабильности серосодержащих эмульсий при добавлении поверхностно-активных веществ, обладающих различной способностью к диссоциации в водных растворах, и их поведение в экспериментально подобранных условиях микроволнового воздействия с целью получения осадка полимерной серы.

Ключевые слова: «зелёная» химия, сера, поверхностно-активные вещества, эмульсия, микроволновое излучение.

**“Green” methods for recycling
of sulfur-containing waste**

© 2020. N. P. Tarasova ORCID: 0000-0002-7094-0802, A. A. Zanin ORCID: 0000-0001-6195-3399,
P. S. Sobolev ORCID: 0000-0001-6712-9958, A. N. Pavlyuk ORCID: 0000-0003-2754-502X,
Mendeleev University of Chemical Technology,
9, Miusskaya Ploshchad, Moscow, Russia, 125047,
e-mail: tarasnp@muctr.ru, alexey.zanin@gmail.com,
sobolev07@mail.ru, ann172588@yandex.ru

Currently, there is a tendency to develop chemical and chemical-technological processes that consume as little energy as possible. Recently, microwave radiation began to be used for these purposes in the chemical industry, since conventional heating can be slow and inefficient, which increases energy consumption. Due to the significant negative impact of sulfur compounds on the environment, the scientific area of the development of methods for the transformation of sulfur into sulfur-containing compounds with useful consumer properties is of particular relevance.

Polymer sulfur, which is one of the modifications of elemental sulfur, has a number of valuable properties, however, the existing methods for its synthesis are characterized by high energy consumption and therefore are disadvantageous.

The growing interest in the problem of developing economically and environmentally beneficial methods of recycling and disposal of sulfur-containing waste is associated with the environmental hazard of sulfur dumps. Emission of sulfur compounds is on one of the first places by a negative impact on the environment. One of the possible solutions of the problem described above might be the method of emulsion polymerization in combination with microwave exposure, as a result of which polymer sulfur can be obtained that has advantages over rhombic one. An important advantage of using this method is its ability to ensure the achievement of the 12th Sustainable Development Goals and a number of Principles of Green Chemistry.

This research considers the stability of sulfur-containing emulsions with the addition of various surfactants and the study of the conditions for the microwave heating process in order to obtain a polymer sulfur precipitate.

Keywords: “green” chemistry, sulfur, surfactants, emulsion, microwave radiation.

Сера является одним из наиболее важных ресурсов крупнотоннажного сырья. Основными сферами реализации серы являются получение серной кислоты, бумажная промышленность, сельское хозяйство, производство резинотехнических изделий, лакокрасочных материалов [1]. Ежегодный оборот серы достигает 80 млн т. Однако в последнее время наблюдается тенденция к преобладанию объёмов производства над её спросом, который всё же является крайне высоким [2]. Вследствие этого ежегодно увеличивается накопление серосодержащих отходов, приводящих к серьёзному техногенному воздействию на окружающую среду, в первую очередь, из-за загрязнения атмосферы при окислении серы до диоксида серы, а также из-за закисления почвы, сточных и грунтовых вод в местах её хранения [3]. В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется разработке методов рециклинга серы, что обеспечит возможность применения регенерированной серы во многих отраслях промышленности, в том числе для производства серобетона, сероасфальта и изделий на их основе, а также изготовления литий-серных аккумуляторов нового поколения [4–6]. Поэтому актуальной задачей является разработка более экономичных и эффективных способов переработки серы в различные товарные формы.

Более выгодным процессом является получение именно полимерной формы серы, обладающей рядом преимуществ перед ромбической. Среди них можно выделить нерастворимость в органических растворителях и каучуках, высокую прочность, лучшую адгезию к минеральному наполнителю, а также стойкость к действию агрессивных сред [7, 8].

Весьма перспективным представляется сочетание эмульсионной полимеризации и микроволнового воздействия [9]. Это обусловлено возможностью достижения цели устойчивого развития – «Обеспечения перехода к рациональным моделям потребления и производства» и реализации ряда принципов «зелёной» химии, в частности снижения опасности процессов и продуктов синтеза, использования менее опасных вспомогательных реагентов, энергосбережения и биоразлагаемости [10–13].

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование стабильности серосодержащих эмульсий и их поведения под воздействием микроволнового излучения.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были рассмотрены эмульсии серы с добавлением следующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы: лаурет-2, лаурет-6, Тритон X-100, Тритон X-305, лаурилсульфат натрия, кокамидопропил бетаин. В работе использовали методы эмульсионной полимеризации, дисперсионного анализа и микроволнового нагрева [14, 15].

Результаты и обсуждение

Эмульсии, дисперсной фазой которых являлся раствор серы в бензоле, а дисперсионной средой – вода, стабилизировались различными ПАВ такими, как лаурет-2, лаурет-6, Тритон X-100 и Тритон X-305 (неионогенный), лаурилсульфат натрия (анионогенный), кокамидопропил бетаин (амфотерный). Для данных эмульсий был проведён дисперсионный анализ, а также были определены средние размеры частиц в зависимости от времени (рис. 1).

Анализ графиков зависимости размера частиц от времени показал, что эмульсии на основе лаурилсульфата натрия и лаурета-6 обладают наименьшей стабильностью с точки зрения скорости роста размера частиц, в то время как наиболее стабильной оказалась эмульсия на основе неионогенного ПАВ (лаурет-2).

В эмульсиях на основе лаурилсульфата натрия и кокамидопропил бетаина (в отличие от лаурета-2 и лаурета-6) наблюдалось образование агрегатов частиц, изменение размеров которых представлено на рисунке 2.

В эмульсии с использованием анионоактивного лаурилсульфата натрия частицы начали слипаться уже по истечении 30 мин после её приготовления. По истечении часа размер агрегированных частиц увеличился более, чем в 4 раза. Похожая тенденция наблюдалась в эмульсии на основе амфотерного кокамидопропил бетаина – через 60 мин началась агрегация частиц с дальнейшим (через 180 мин) увеличением размера более, чем в 2 раза.

Данные результаты свидетельствуют о том, что для стабилизации серосодержащих эмульсий ПАВ неионогенной природы подходят в большей степени, чем ПАВ анионогенной и амфотерной природы.

Аналогичные исследования были проведены с эмульсиями, приготовленными с использованием неионогенных ПАВ Три-

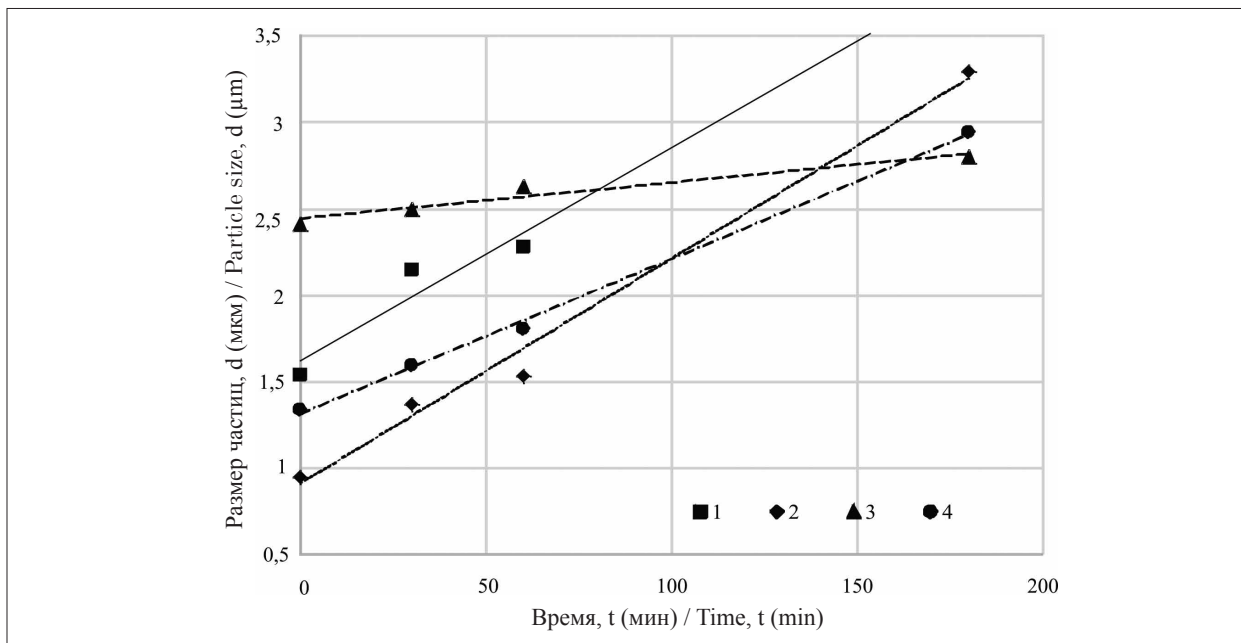


Рис. 1. Зависимость размера частиц эмульсий от времени:
 1 – лаурилсульфат натрия; 2 – лаурет-6; 3 – лаурет-2; 4 – кокамидопропил бетаин
Fig. 1. Dependence of the emulsion particle size on time:
 1 – sodium lauryl sulphate; 2 – lauret-6; 3 – lauret-2; 4 – cocamidopropyl betaine

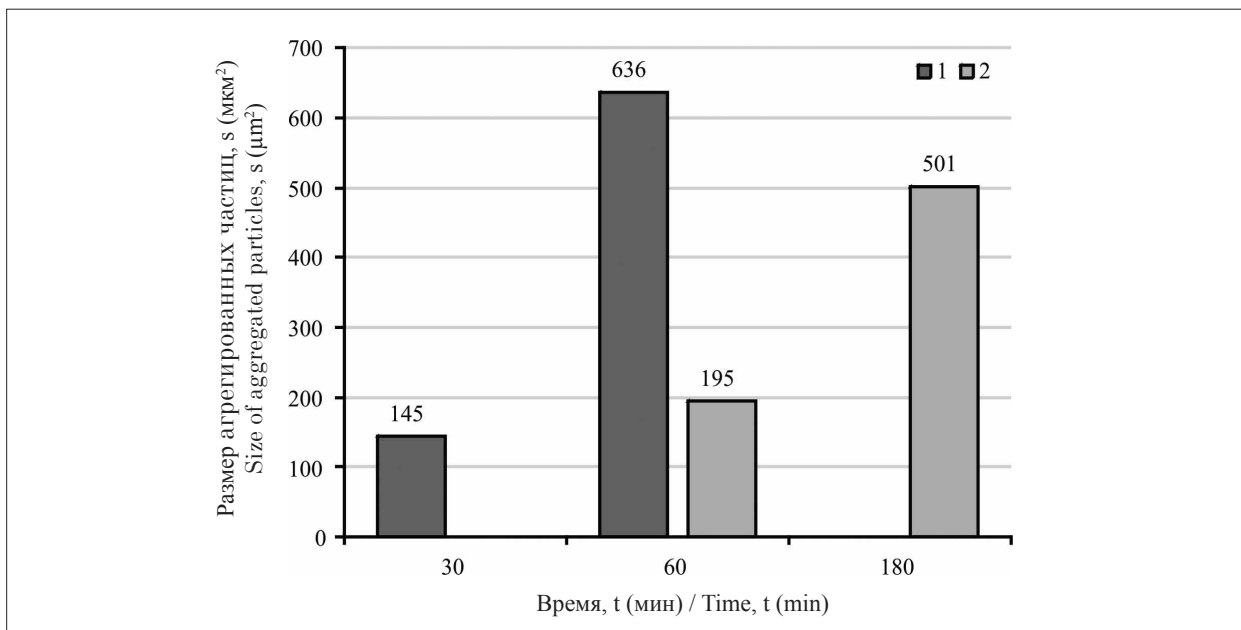


Рис. 2. Изменение площади агрегированных частиц в эмульсиях во времени:
 1 – лаурилсульфат натрия; 2 – кокамидопропил бетаин
Fig. 2. Changes in the area of aggregated particles in emulsions over time:
 1 – sodium lauryl sulphate; 2 – cocamidopropyl betaine

тона Х-100 и Тритона Х-305 различными методами (ультразвуковое диспергирование, перемешивание с помощью пропеллерной мешалки и комбинация указанных методов). В результате дисперсионного анализа было установлено, что наиболее медленно происходит процесс коагуляции в эмульсии на основе

Тритона Х-305. Нами был произведён расчёт дисперсности данных эмульсий $D = 1/a$, где a – средний размер частиц, мкм (табл. 1). Известно, что чем выше значение дисперсности, тем устойчивее эмульсия.

Сравнение показателей дисперсности позволяет заключить, что эмульсия с добав-

лением Тритона X-305, полученная методом ультразвукового диспергирования и турбинного перемешивания, обладает наибольшей стабильностью.

На основании данных результатов в качестве объекта дальнейших исследований была выбрана эмульсия на основе Тритона X-305, в связи с чем возникла необходимость определения оптимальных условий проведения микроволнового нагрева.

Для этой цели была предпринята попытка определить пределы возможного использования микроволнового излучения для нагрева серосодержащих эмульсий. Для этого при заданной температуре определялось максимальное давление, при котором не происходило нарушения герметичности реакционного сосуда. Описание проведённых экспериментов представлено в таблице 2.

Микроволновый нагрев осуществлялся в микроволновом реакторе Biotage Initiator+. На протяжении всего времени протекания процесса реализован автоматический контроль температуры, давления реакционной смеси и мощности микроволнового излучения. На рисунке 3 приведён график указанных параметров для эмульсии с Тритоном X-305.

На рисунке 3 представлено изменение параметров температуры, мощности и давления во времени для процесса № 2, указанного в таблице 2.

Без ограничения давления процесс микроволнового нагрева преждевременно прекращался из-за резкого перепада давления и температуры и разгерметизации реакционного сосуда, что может быть обусловлено закипанием гетерогенной системы на основе воды и бензола, в которую также входят ПАВ и сера. За-

Таблица 1 / Table 1
Значения дисперсности эмульсий на основе Тритона X-100 и Тритона X-305
Dispersion values of emulsions based on Triton X-100 and Triton X-305

Эмульсия Emulsion	Время наблюдения, ч The time of observation, hour	D, мкм ⁻¹ D, μm ⁻¹
Тритон X-305 (пропеллерная мешалка) Triton X-305 (propeller agitator)	0	0,138
	1	0,116
	2	0,073
Тритон X-305 (ультразвуковой диспергатор) Triton X-305 (ultrasonic dispersant)	0	0,219
	1	0,173
	2	0,123
Тритон X-305 Triton X-305	0	0,266
	1	0,225
	2	0,204
Тритон X-100 Triton X-100	0	0,202
	1	0,173
	2	0,120

Таблица 2 / Table 2
Определение условий протекания процесса при микроволновом нагреве
The determination of the conditions of the process under microwave heating

№	Температура, К Temperature, K	Максимальное давление, бар Maximum pressure, bar	Успешное завершение процесса Successful completion of the process
1	433,15	без ограничений without restrictions	-
2	433,15	8	+
3	443,15	12	+
4	448,15	12	-
5	448,15	13	+
6	453,15	14	-
7	453,15	15	-
8	453,15	18	-
9	460,15	13	-
10	460,15	15	-
11	460,15	18	-

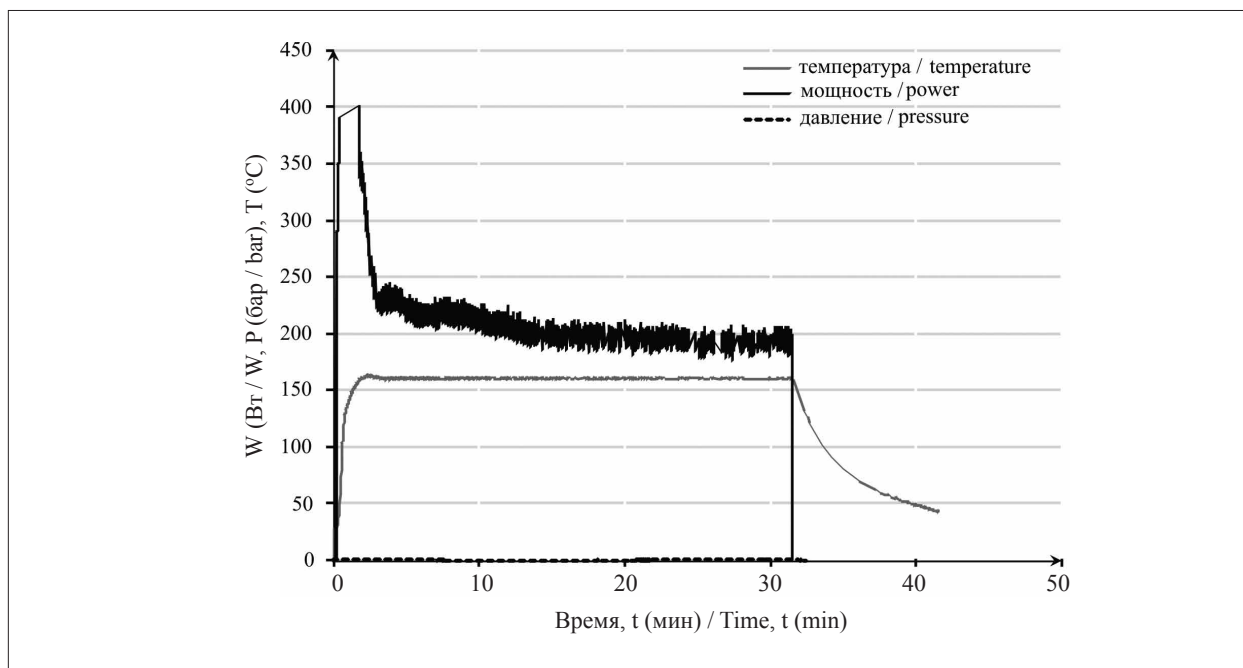


Рис. 3. Протекание процесса при микроволновом нагреве эмульсии с добавлением Тритона X-305 при давлении 8 бар и температуре 433,15 К: 1 – мощность; 2 – температура; 3 – давление
Fig. 3. Process under microwave heating of the emulsion with the addition of Triton X-305 at a pressure of 8 bar and a temperature of 433.15 K: 1 – power; 2 – temperature; 3 – pressure

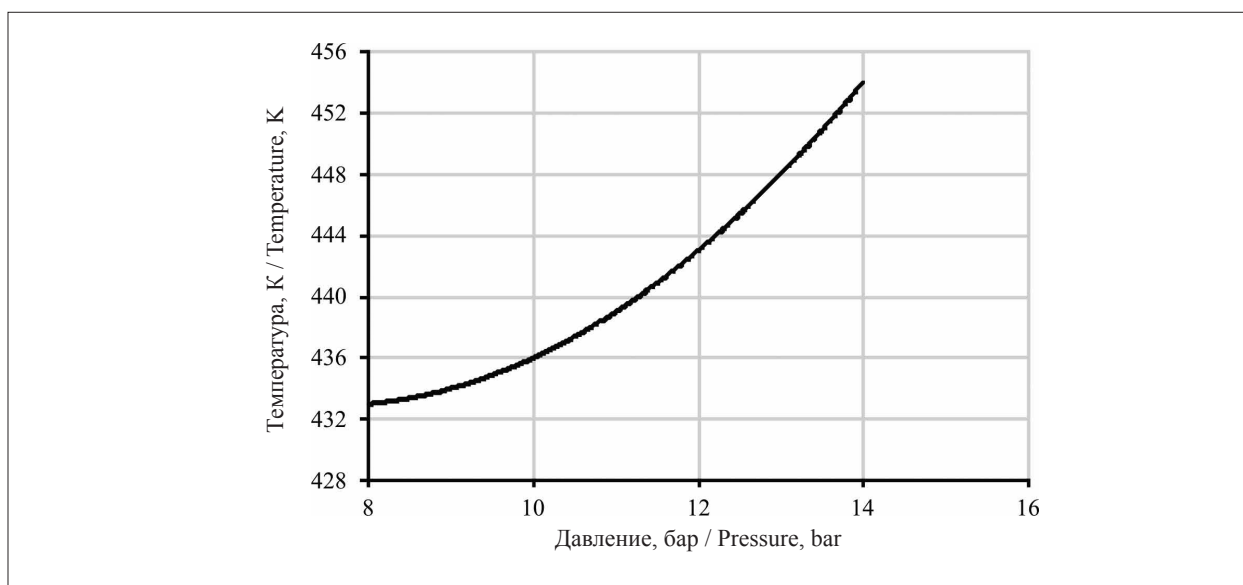


Рис. 4. Температурная зависимость процесса микроволнового облучения серосодержащих эмульсий
Fig. 4. Temperature dependence of the process of microwave irradiation of sulfur-containing emulsions

кипание может происходить из-за локального перегрева смеси. Минимальной температурой для исследования была выбрана температура полимеризации серы, равная 433,15 К. Было экспериментально определено минимальное давление, которое позволяет успешно завершить процесс нагрева, составившее 8 бар. Давление в реакционной смеси, соответствующее более высоким температурам, также было определено экспериментально (рис. 4).

Полученная температурная зависимость имеет невысокую степень аппроксимации при температурах выше 450 К и давлениях выше 13 бар, что связано со значительным разбросом экспериментальных данных. Это может быть обусловлено тем, что при указанных условиях исследуемые дисперсные системы находятся в метастабильном состоянии, в связи с чем возможно возникновение локальных точек перегрева и вскипание реакционной смеси

из-за любых случайных флуктуаций с последующим нарушением герметичности реакционного сосуда.

Кроме того, установление более высоких температур (процессы 6–11, табл. 2) приводило к разгерметизации сосуда даже при более высоком установленном давлении.

По окончании успешно завершённого процесса микроволнового нагрева эмульсии на основе Тритона X-305 при температуре 433 К и давлении 8 бар на дне реакционного сосуда наблюдались лимонно-жёлтые капли циклооктасеры, стабильные при температурах 323,15–363,15 К. При дальнейшем остывании происходило укрупнение капель циклооктасеры и их дальнейшее превращение в непрозрачные жёлтые гранулы диаметром 0,5–2,0 мм, масса крупных гранул составляла около 6 мг.

Значимых изменений в количестве полученного продукта не наблюдалось ни при варьировании времени проведения процесса (что свидетельствует о достаточно высокой скорости процесса), ни при повторном микроволновом нагреве реакционной смеси.

Следует отметить, что в ходе исследований не удалось достичь температуры 460,15 К, при которой полимеризация серы протекает наиболее эффективно, что в совокупности с постепенным охлаждением образцов, осуществляемом в микроволновом реакторе, затрудняет выделение полимерного продукта в случае его образования.

Помимо выпадения осадка после окончания процесса наблюдается расслоение эмульсии на органическую и водную фазы, причём на поверхности органической фазы образуется неустойчивая тонкая чёрная плёнка, точный химический состав которой не удалось установить из-за малого объёма реакционной смеси. Однако, предположительно, в её состав могут входить различные сераорганические соединения.

Заключение

В ходе работы было установлено, что наиболее стабильными являются эмульсии серы с добавлением неионогенных ПАВ, в частности Тритона X-305. Микроволновый нагрев гетерогенных серосодержащих систем на основе данного ПАВ приводит к образованию гранулированной серы через образование осадка циклооктасеры, что говорит о возможности её регенерации из серосодержащих отходов.

В дальнейшем планируется модификация методики для увеличения массы осадка и его изучение посредством элементного и рентге-

нофлуоресцентного анализа, а также методом сканирующей электронной спектроскопии.

References

1. Kim S. Sulfur and acid // *The Chemical Journal*. 2011. No. 9. P. 34–39 (in Russian).
2. Sangalov Yu.A., Dmitriev Yu.K., Matalinov V.I., Lackeyev S.N., Maydanova I.O., Karchevsky S.G. Elemental sulfur: from raw materials to new substances and materials // *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2004. V. 9. No. 2. P. 31–34 (in Russian).
3. Zhuravlev A.P., Akhmedov R.I. Where should I put the sulfur? // *Ekologicheskiy vestnik Rossii*. 2011. No. 7. P. 6–9 (in Russian).
4. Sabirov R.F., Makhotkin A.F. Analysis of known methods for processing sulfur into sulfur concrete, sulfur asphalt, and other products // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2016. No. 20. P. 69–72 (in Russian).
5. Kolosnitsyn V.S., Karaseva E.V. Lithium-sulfur batteries. Problems and solutions // *Elektrokhimiya*. 2008. V. 44. No. 5. P. 548–552 (in Russian).
6. Seh Z.W., Sun Y., Zhang Q., Cui Y. Designing high-energy lithium-sulfur batteries // *Chemical Society Reviews*. 2016. V. 45. No. 20. P. 5605–5634. doi: 10.1039/C5CS00410A
7. Seredin B.N., Strakhov N.A., Elmurazayev A.A., Kortovenko L.P. Production and use of modified sulfur in composite materials // *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arkhitektura*. 2016. V. 45. No. 64. P. 67–75 (in Russian).
8. Mark J.E., Erman B., Roland M. Recycling of rubber vulcanizates. *The Science and Technology of Rubber*. Fourth Edition. Oxford: Academic Press, 2013. 700 p.
9. Tobita H. Polymerization processes. Wiley: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2015. P. 70. doi: 10.1002/14356007.a21_305
10. Li Y., Fabiano-Tixier A.S., Vian M.A., Chemat F. Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2013. V. 47. P. 1–11. doi: 10.1016/j.trac.2013.02.007
11. Lew A., Krutzik P.O., Hart M.E., Chamberlin A.R. Increasing rates of reaction: microwave-assisted organic synthesis for combinatorial chemistry // *Journal of Combinatorial Chemistry*. 2002. V. 4. No. 2. P. 95–105. doi: 10.1021/cc010048o
12. Gawande M.B., Shelke S.N., Zboril R., Varma R.S. Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics // *Accounts of Chemical Research*. 2014. V. 47. P. 1338–1348. doi: 10.1021/ar400309b
13. Linthorst J.A. An overview: Origins and development of green chemistry // *Foundations of Chemistry*. 2010. V. 12. P. 55–68. doi: 10.1007/s10698-009-9079-4
14. Zanin A.A., Sobolev P.S., Morozov A.D., Taratunin N.S. Stability of sulfur-containing emulsions obtained with surfactants of various nature // *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2020. V. 34. No. 2. P. 43–44 (in Russian).
15. Zanin A.A., Sobolev P.S., Dubina A.P. Behavior of sulfur-containing emulsions under the influence of microwave radiation // *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2020. V. 34. No. 2. P. 40–42 (in Russian).