

**М.З. ПЕТРОСЯН, Н.А. АВАКЯН, А.А. СИМОНЯН, Г.О. ТОРОСЯН**

**АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Изучены местные природные и переработанные цеолиты в качестве адсорбентов для очистки водной среды от ароматических азотсодержащих соединений. Адсорбционная активность процесса изучена методом рефрактометрического анализа. Установлена адсорбционная полезность природных цеолитов при очистке сточных вод от изучаемых органических веществ.

**Ключевые слова:** очистка сточных вод, сорбент, цеолит, клиноптилолит, морденит, Н-морденит, адсорбция, азотсодержащие органические соединения.

**Введение.** Процесс адсорбции растворенных в воде органических веществ используется во многих технологиях. Техничко-экономическая оценка различных технологий глубокой очистки и доочистки сточных вод показала, что сорбционные методы наиболее перспективны для регенерации технической воды [1].

Адсорбционная активность определяется химическим строением поверхности адсорбента и зависит от величины его удельной поверхности. Например, взаимодействие адсорбентов, содержащих оксо- или гидроксильные группы на поверхности с полярными молекулами, имеет место через образование водородных связей с активными в химическом отношении замещенными группами в структуре органической молекулы. Такими соединениями являются ароматические азотсодержащие соединения – анилин и нитробензол. Последние являются важными загрязнителями сточных вод от производства красителей, сельскохозяйственных и фармацевтических продуктов.

Известно, что на гидроксильированной поверхности природных алюмосиликатов (например, цеолитов, силикагелей), а также оксидов и гидроксидов и др. энергия Н-связи в 2...4 раза превышает энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия, и поэтому адсорбция молекул, возникающая за счет водородной связи, преобладает над адсорбцией молекул, адсорбирующихся только под воздействием ван-дер-ваальсовских сил [1].

Известно также, что преимущества адсорбционной очистки проявляются наиболее полно при низких концентрациях растворенных в воде или же в других растворителях веществ. В связи с этим данный метод часто используется в качестве конечной стадии при комплексной очистке [2], что обычно имеет место в вышеотмеченных производствах.

Существует более 30 видов природных цеолитов, но лишь часть из них образует крупные месторождения (80% в концентрате), удобные для промышленной переработки [3]. Наиболее распространенные природные цеолиты приведены в табл. 1. Природные сорбенты из ряда цеолитов можно добывать в непосредственной близости от места потребления, что определяется стремлением к снижению себестоимости очистки воды. В Армении массивы цеолитсодержащих туфов вулканогенно-осадочного происхождения имеются в различных марзах (областях) республики: Тавуш (Ноемберян-Нор Кохб и др., Паравакар, Иджеван- Дилижан), Ашоцк (Сарчапет), Ширак (Кети, Капс, Крашен, Красар и др.), Лори (Алаверди), Котайк (Гарни-Азат), Вайк (Мартирос), Сюник (Капан-Шикахох) [4]. Химический состав использованных в работе природных цеолитов [5] также приведены в табл. 1.

Таблица 1

*Химический состав природных цеолитов*

N	Название	Плотность каркаса г/см <sup>3</sup>	Доля свободного объема	Размер окон главн. канала или	Состав%							Влажность (при 105°С) %
					SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	
1	Клиноптилолит	1,71	0,34	0,35	69,66	11,36	0,92	0,23	2,58	1,22	1,43	3,32
2	Морденит	1,70	0,28	0,67... 0,70	70,04	10,79	1,55	0,34	3,55	0,96	0,83	3,79
3	Морденит Н формы	1,80	-	-	74,99	12,16	1,45	0,09	1,17	1,74	0,11	5,13

**Экспериментальная часть.** Исследованы природные цеолиты: клиноптилолит (Ноемберян) и морденит (Ширак), а также обработанный соляной кислотой морденит.

Природные цеолиты сушили в течение нескольких часов для удаления остатков воды [6]. Дальнейшая обработка цеолита с соляной кислотой осуществлялась в соответствии с известным методом. Присутствие органических соединений в водной среде устанавливалось рефрактометрическим анализом.

Данные рефрактометрического анализа проверены хроматографическими исследованиями.

1. Высокоэффективным жидкостным хроматографированием (Water 486-detector, Water 600S- controller, Water 626-Pump системы) с силикагельным сорбентом  $\varnothing 250 \times 4$  мм микроразмерной колонке, скорость потока клеточной фазы 1 мл/мин, детектор УФ-254 нм.

2. Газожидкостным хроматографированием - через устройство "ЛХМ-80" проведен анализ соединений в соответствии с детектором теплопроводности, температура башни  $200 \dots 250^\circ \text{C}$ , длина башни  $2000 \times 3$  мм, 10% Apiezon L INERTON-AW ( $0,20 \dots 0,25$  мм) на носителе, скорость газа гелия - 60 мл/мин.

3. Ультрафиолетовым (УФ) спектрометрическим анализом с помощью спектрофотометра "Specord-50".

Установлено, что данные рефрактометрического анализа совпадают с данными вышеупомянутых методов физико-химического анализа с отклонением 5...10 %.

**Извлечение нитробензола и анилина сорбентами.** Количество точно взвешенных сорбентов внедряли в определенный объем водного раствора нитробензола или анилина.

Адсорбция изучается в стационарных условиях -5 мл растворов нитробензола в гексане и анилина в четыреххлористом углероде смешивают с 0,5 г каждого из указанных выше цеолитов. Продолжительность эксперимента была от 3 часов до 3 дней, преломление растворов измерялось каждый день в тот же самый час. Количество неадсорбированного нитробензола и анилина определялось методом рефрактометрического анализа [6] с уточнением вышеперечисленными методами УФ спектроскопического и хроматографического анализов.

С целью пилотного исполнения работы во второй стадии адсорбцию изучали методом River-Stream (Каскад). Так, 0,5 г каждого цеолита помещали цилиндрическим слоем в стеклянную колонку. Затем в колонку подавали по 5 мл вышеуказанных растворов по каплям. Скорость прикапывания составляла - 1 капля/с. В конце каждого этапа измеряли рефракцию раствора и повторяли

опыт с тем же цеолитом при тех же самых условиях. После 4-ех этапов опыты были остановлены. Результаты пилотных исследований совпадают с результатами стационарных условий с отклонением 5...8 % (табл. 2, 3).

Таблица 2

*Данные рефрактометрического анализа для раствора нитробензола в гексане*

Нормальн.	Цеолит	R <sub>0</sub>	R <sub>3час</sub>	R <sub>1день</sub>	R <sub>2день</sub>	R <sub>3день</sub>
1	Клиноптилолит	1,3922	1,3920		1,3917	1,3911
0.5	Клиноптилолит	1,3827	1,3816		1,3814	1,3818
1	Морденит	1,3922		1,3913	1,3909	1,3903
0.5	Морденит	1,3827		1,3820	1,3825	1,3825
1	Н- Морденит	1,3922		1,3918	1,3912	1,3911
0.5	Н- Морденит	1,3827		1,3819	1,3819	1,3817

**Обсуждение полученных результатов.** Преломление чистого нитробензола и анилина выше, чем чистого гексана и четыреххлористого углерода. Поэтому, когда рефракция раствора увеличивается, это означает, что цеолиты поглотили больше гексана или четыреххлористого углерода, а когда уменьшается, это означает, что в этот период цеолит был более склонен к сорбции анилина или нитробензола.

Как видно из данных таблицы, рефрактометрические данные уменьшаются, что свидетельствует об адсорбции изучаемых органических веществ на цеолитах.

Таблица 3

*Данные рефрактометрического анализа для 1 нормального раствора раствора анилина в четыреххлористом углероде:*

Цеолит	R <sub>0</sub>	R <sub>3час</sub>	R <sub>1 день</sub>	R <sub>2день</sub>	R <sub>3день</sub>
Клиноптилолит	1,4720	1,4717		1,4708	1,4703
Морденит	1,4720		1,4703	1,4702	1,4690
Н- морденит	1,4720		1,4687	1,4689	1,4685

Как и следовало ожидать, наиболее высокую адсорбционную активность проявляет Н-морденит вследствие образования водородных связей. Однако, учитывая технико-экономические факторы проводимых процессов, целесообразно использование самих природных цеолитов, требующих более простых технологических обработок.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды.- Л.: Химия, 1990. -256 с.
2. Смирнов В.А. Очистка сточных вод. - М.: Химия, 1984.-280 с.
3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.- М.: Мир, 1976.-781с.
4. Авакян Г.С. Цеолитовые породы Ноемберянского района Армянской ССР и перспективы их освоения // Изв. АН АрмССР. Науки о земле.- 1973, -N 6.- С. 48.
5. Авакян Г.С. Отчет поисковых работ на цеолиты, проведенных на территории Армянской ССР за период 1972-1973 годы. - Ереван, 1974.- 26 с.
6. Sargsyan S.N., Grigoryan A.Sh., Harutyunyan S.A., Torosyan G.H. // The Bulletin of Armenian Constructors. -2000. V.2 - P.30.

### Մ.Զ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ն.Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ, Հ.Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Գ.Շ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

#### ԱԴՍՈՐԲՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ ԱՐՈՍԱՏԱՅԻՆ ԱԶՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻՑ

Ուսումնասիրվել է տեղական բնական ցեոլիտների- մորդենիտի և կլինոպտիլոլիտի, և մորդենիտի աղաթթվով վերամշակված օրինակների որպես ադսորբենտ օգտագործումը ջրային միջավայրը արոմատային ազոտ պարունակող միացություններից մաքրելու համար: Ադսորբման ընթացքին հետևել է ռեֆրակտաչափային անալիզի միջոցով: Հաստատված է ուսումնասիրվող օրգանական միացությունների ջրից կլանման գործընթացում նշված ցեոլիտների ակտիվությունը:

**Առանցքային բաներ.** հոսքաջրերի մաքրում, սորբենտ, ցեոլիտ, կլինոպտիլոլիտ, մորդենիտ, H-մորդենիտ, ադսորբում, ազոտ պարունակող օրգանական միացություններ:

### M.Z. PETROSYAN, N.A. AVAGYAN, H.A. SIMONYAN, G.O. TOROSYAN

#### AN ADSORPTION METHOD FOR PURIFICATION OF AQUEOUS MEDIA FROM AROMATIC NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS

The local natural zeolites- clinoptilolite and mordenite and mosdenite treated by hydrochloric acid as adsorbents for the aqueous medium from aromatic nitrogen-containing compounds are studied. The adsorption process has been investigated by refractometric analysis. The effectiveness of natural zeolites at waste water purification from the studied N-containing aromatic substance is established.

**Keywords:** wastewater treatment, sorbent, zeolite, clinoptilolite, mordenite, H-mordenite, adsorption, nitrogen-containing organic compounds.