

АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.З. Петросян, Н.А. Авакян, А.А. Симонян, Г.О. Торосян

Национальный политехнический университет Армении

Исследован адсорбционный метод очистки водных сред от ароматических азотсодержащих соединений. В качестве адсорбентов для очистки водной среды изучены природные и переработанные цеолиты Республики Армения, а именно - клиноптилолит, морденит, а также обработанный соляной кислотой морденит. Методом рефрактометрического анализа исследована адсорбционная активность процесса. Установлено, что данные рефрактометрического анализа совпадают с данными методов высокоэффективного жидкостного хроматографирования, газожидкостного хроматографирования, а также ультрафиолетового спектрометрического анализа с отклонением 5...10%. Выявлена 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. Адсорбция растворенных в воде органических веществ используется во многих технологических процессах. 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 производств красителей, сельскохозяйственных и фармацевтических продуктов.

Известно, что на гидроксильной 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. Вследствие этого 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. Исходя из сказанного, этот 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 приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав наиболее распространенных природных цеолитов

N	Название	Плотность кар-каса, г/см ³	Доля свободного объема	Размер окон главн. канал., нм	Состав, %							Влажность (при 105 °C), %
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ 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
					70,04	10,79	1,55	0,34	3,55	0,96	0,83	3,79
2	Морденит	1,70	0,28	0,67-0,70								
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 [6]. Природные цеолиты сушили в течение

нескольких часов для удаления остатков воды. Дальнейшая обработка цеолита с соляной кислотой осуществлялась в соответствии с известным методом. Присутствие органических соединений в водной среде было установлено рефрактометрическим анализом.

Данные рефрактометрического анализа проверены хроматографическими исследованиями с использованием методов:

- высокоэффективного жидкостного хроматографирования (Water 486-detector, Water 600S- controller, Water 626-Pump системы) с силикагельным сорбентом в 250x4 мм микроразмерной колонке, скорость потока клеточной фазы 1 мл / мин, детектор УФ-254 нм;
- газожидкостного хроматографирования – с помощью устройства "ЛХМ-80" проведен анализ соединений в соответствии с детектором теплопроводности, температура башни 200...250⁰С, длина башни 2000x3 мм, 10% Apiezon L INERTON-AW (0,20...0,25 мм) на носителе, скорость газа гелия 60 м/мин;
- ультрафиолетового (УФ) спектрометрического анализа с помощью спектрофотометра "Specord-50".

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

Извлечение нитробензола сорбентами. Количество точно взвешенных сорбентов внедряли в определенный объем водного раствора нитробензола.

Адсорбция изучается в стационарных условиях: 5 мл раствора нитробензола в гексане и раствора анилина в четыреххлористом углероде смешивают с 0,5 г каждого из указанных выше цеолитов. Продолжительность эксперимента - от 3 часов до 3 дней, преломление растворов измерялось в каждый день в тот же самый час. Количество неадсорбированного нитробензола определялось методом рефрактометрического анализа [6] с уточнением методами УФ спектроскопического и хроматографического анализов. Экспериментальные данные приведены в табл. 2 и 3.

С целью пилотного исполнения работы во второй стадии адсорбцию изучали методом River-Stream (Каскад). Так, 0,5 г каждого цеолита помещали цилиндрическом слое в стеклянную колонку. Затем в колонку добавляли 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 четырех этапов опыты были остановлены. Результаты пилотных исследований совпадают с результатами стационарных условий с отклонением на 5...8%.

Таблица 2

Данные рефрактометрического анализа для раствора нитробензола в гексане

Нормальн.	Цеолит	R ₀	R _{3час}	R _{1день}	R _{2день}	R _{3день}
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 поглощают больше гексана или четыреххлористого углерода, а когда уменьшается, это означает, что в этот период цеолит был более склонным к сорбции анилина или нитробензола.

Как видно из данных табл. 2, 3, рефрактометрические данные уменьшаются, что свидетельствует об адсорбции изучаемых органических веществ на цеолитах.

Таблица 3

Данные рефрактометрического анализа для 1 нормального раствора анилина в четыреххлористом углероде

Цеолит	R ₀	R _{3час}	R _{1 день}	R _{2день}	R _{3день}
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

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

Լիտերատուրա

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.- 781 с
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 гг.- Ереван, 1974. -26 с.
6. **Sargsyan S.N., Grigoryan A.Sh., Harutjunyan S.A., Torosyan G.H.** // The Bulletin of Armenian Constructors.- 2000.- V.2(18).- P. 30.

*Поступила в редакцию 15.09.2016.
Принята к опубликованию 22.12.2016.*

ԱԴՍՈՐԲՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ ԱՐՈՄԱՏԻԿԱՅԻՆ ԱՁՈՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻՑ

Մ.Զ. Պետրոսյան, Ն.Ա. Ավագյան, Հ.Ա. Սիմոնյան, Գ.Հ. Թորոսյան

Ուսումնասիրվել է ադսորբմամբ ջրային միջավայրի մաքրումը արոմատիկային ազոտ պարունակող միացություններից: Հոսքաջրերի մաքրման համար որպես ադսորբենտ հետազոտվել են Հայաստանի Հանրապետության բնական և վերամշակված ցեոլիտները, հատկապես կլինոպտիլոլիտը, մորդենիտը, ինչպես նաև աղաթթվով մշակված մորդենիտը: Ռեֆրակտաչափական անալիզով հետազոտվել է պրոցեսի ադսորբման ակտիվությունը: Պարզվել է, որ ռեֆրակտաչափական անալիզի տվյալները համընկնում են բաժրարդյունավետ հեղուկային քրոմատագրական, գազահեղուկային քրոմատագրական մեթոդներին, ինչպես նաև ուլտրամանուշակագույն սպեկտրասկոպիական անալիզի տվյալներին՝ 5...10% շեղումով: Բացահայտված է ցեոլիտների՝ որպես բնական ադսորբենտների օգտագործման նպատակահարմարությունը՝ հետազոտվող օրգանական միացություններից ջրային միջավայրը մաքրելու համար:

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

AN ADSORPTION METHOD FOR PURIFYING THE AQUEOUS MEDIA FROM AROMATIC NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS

M.Z. Petrosyan, N.A. Avagyan, H.A. Simonyan, G.H. Torosyan

The adsorption method for purifying the aqueous media from nitrogen-containing compounds is investigated. For purifying the aqueous medium, the natural and processed zeolites of Republic of Armenia, namely clinoptilolite, mordenite, as well as mordenite treated by hydrochloric acid are studied. It is determined the data of the refractometric analysis correspond to the data of the methods of highly efficient liquid chromatography, gas-liquid chromatography, as well as the ultraviolet spectrometric analysis with a deviation of 5-10%. The adsorption efficiency of natural zeolites at purifying the sewage from the studied organic substances.

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