

УДК 628.343.541.128.547.56

## **УДАЛЕНИЕ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

**Г.О. Торосян<sup>1</sup>, Г.О. Алексанян<sup>2</sup>, И.К. Оганесян<sup>1</sup>, В.А. Давтян<sup>3</sup>**

*1. Государственный инженерный университет Армении (Политехник)*

*2. Министерство юстиции РА*

*3. Фонд развития, сохранения и восстановления озера Севан*

Представлены результаты исследования по удалению салициловой кислоты из водных растворов алюмосиликатами. В качестве алюмосиликатов использованы природные и модифицированные цеолиты, а также силикагель КСК(крупнозернистый силикагель крупнопористый). Выявлено, что цеолиты являются хорошими сорбентами для адсорбции салициловой кислоты из водных растворов. Адсорбция изучаемых соединений проходит на поверхности цеолита, где образуются водородные связи между гидроксильными группами салициловой кислоты и Н-пиком цеолита. Установлена возможность поглощения салициловой кислоты из органических и водных растворов, тем самым способствуя удалению вещества с сохранением углеводородного скелета. После осушения и удаления растворителей адсорбированное вещество можно вновь использовать в производстве.

**Ключевые слова:** удаление, салициловая кислота, водный раствор, адсорбция, алюмосиликат, цеолит.

**Введение.** В природе салициловая кислота встречается в растениях в виде гликозида метилового эфира. Свободная салициловая кислота наряду с салициловым альдегидом в небольших количествах содержится в эфирном масле. Салициловая кислота и салицилаты, а также её сложные эфиры (метилсалицилат) и другие синтетические производные обладают выраженным противовоспалительным действием. Вследствие этого в медицине широко применяются производные салициловой кислоты: салицилат натрия, салициламид и ацетилсалициловая кислота (аспирин) - как жаропонижающие, противоревматические, противовоспалительные и болеутоляющие средства; фенилсалицилат - как антисептик; пара-аминосалициловая кислота - как специфическое противотуберкулёзное средство. Производство этих веществ способствует их проникновению в окружающую, в основном, водную среду.

Салициловая кислота токсична в больших дозах. Для человека предполагаемая доза  $LD^{50}$  составляет 1,75 г/кг. Почти аналогичную токсичность имеют и её производные. Удаление растворимой салициловой кислоты и её

производных (растворимость в воде в обычных для нашей страны условиях при 10...30°C - 1,8...2,0 г/л) из сточных вод фармацевтической индустрии представляет собой актуальную проблему. Одним из методов очистки сточных вод от органических загрязнителей, в особенности от соединений ароматического ряда, является применение неорганических и органических адсорбентов [1-3].

Процесс очистки воды обычно включает также биологическую деградацию или химическое окисление органических отходов. Окислением разрушается почти вся органическая среда, в том числе и органические (полимерные) адсорбенты. Это препятствует использованию органических сорбентов как средства для удаления органических отходов из загрязненной воды.

Неорганические адсорбенты (алюмосиликаты, цеолиты, силикагель и т.д.) удаляют из сточных вод органические соединения и, в отличие от органических, не разлагаются при дальнейшей обработке.

Природные цеолиты - это полезные ископаемые, содержащие в своей структуре катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (обычно Na, K, Ca, Mg), а также адсорбционную воду. В Армении распространены цеолиты осадочного происхождения, в основном клиноптилолит (Иджеван) и морденит (Ширак).

В настоящее время природные цеолиты применяются для очистки сточных вод от органических примесей [4,5]. Однако их применение ограничено из-за их меньшей адсорбционной активности по отношению к органическим веществам [4,5]. Поэтому нахождение эффективных адсорбентов из этого ряда является актуальной задачей.

Нами представлены результаты исследований в области применения природных и модифицированных синтетических цеолитов, а также силикагеля КСК в качестве сорбентов салициловой кислоты.

**Экспериментальная часть.** УФ спектры сняты на спектрофотометре "Specord-50". Анализ соединений методом ГЖХ проводили на приборе "ЛХМ-80", детектор по теплопроводности, температура колонки - 200...250°C, длина колонки - 2000x3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20...0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) - 60 мл/мин.

**Подготовка алюмосиликатов.** Натуральный цеолит (клиноптилолит и морденит) и силикагель-КСК были высушены в течение нескольких часов для удаления остатка воды. Н-морденит и ZSM-5 с солью четвертичного аммония приготовлены согласно методике [6].

**Удаление салициловой кислоты цеолитами.** Точно взвешенные порции сорбентов вносили в определенные объемы салициловой кислоты в воде, начальные концентрации которых варьировались. Смесь тщательно взбалтывали в течение 6 ч. Далее пробу отстаивали в течение 24...60 ч. Адсорбция практически завершается в первые 48 ч. Количество осажденной салициловой кислоты определено УФ спектрофотометрическим, а также рефрактометрическим методами [6].

**Обсуждение результатов.** Исследованы адсорбционные свойства цеолитов при удалении салициловой кислоты из раствора в тетрахлорметане. Оказалось, что салициловая кислота лучше всего поглощается Н-морденитом и синтетическим ZSM-5, модифицированным Et4N+Br (табл. 1).

Проведены также измерения водных растворов салициловой кислоты в концентрациях от 0,1...0,45 моль/л. Ранее было установлено, что адсорбция салициловой кислоты в этих пределах возрастает и имеет линейную зависимость от коэффициента преломления [6]. Количество салициловой кислоты было определено на основании калибровочного графика и скорректировано данными УФ спектрального анализа для раствора салициловой кислоты в CCl<sub>4</sub>.

Количество поглощенной кислоты возрастает с увеличением концентрации растворов. Наиболее активным адсорбентом является сорбент-4. Силикагель КСК – активный адсорбент салициловой кислоты, также оказался неэффективным при удалении салициловой кислоты из водных растворов вследствие поглощения большого количества воды. Количество адсорбируемой салициловой кислоты в случае водных растворов было определено УФ спектрофотометрией. Количество адсорбированного загрязнителя рассчитывалось как разница между общим количеством загрязнителя, добавленного в исходный раствор, и его остатком в конечном растворе.

*Таблица 1*  
*Поглощение салициловой кислоты различными сорбентами из раствора CCl<sub>4</sub> (1 г фенола в 10 мл CCl<sub>4</sub> при 20 °C)*

| N        | Сорбент                                             | Максимальная поглощаемость, г, салициловой кислоты /1 г сорбента |
|----------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>1</b> | <b>2</b>                                            | <b>3</b>                                                         |
| 1        | Сорбент-1 - натуральный армянский цеолит - морденит | 0,021                                                            |

Продолжение табл. 1

| 1 | 2                                                        | 3     |
|---|----------------------------------------------------------|-------|
| 2 | Сорбент-2 – Н-форма морденита                            | 0,057 |
| 3 | Сорбент-3 - натуральный армянский цеолит – клиноптилолит | 0,042 |
| 4 | Сорбент-5 – ZSM-5, модифицированный Et4N+Br              | 0,070 |
| 5 | Силикагель КСК                                           | -     |

Цеолит семейства ZSM-5 с гидрофобными характеристиками

Таблица 2

Поглощение фенола различными сорбентами из водных растворов  
(продолжительность - 48 ч при температуре 20 °С)

| Концентрация<br>салициловой кислоты в<br>растворе,<br>моль/л | Остаточная концентрация салициловой кислоты в растворе,<br>моль/л |           |           |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
|                                                              | сорбент-2                                                         | сорбент-3 | сорбент-5 |
| 0,010                                                        | 0,0087                                                            | 0,00065   | 0,010     |
| 0,015                                                        | 0,0096                                                            | 0,00340   | -         |

Как видно из данных табл. 2 (где приведены результаты по обнаружению концентрации салициловой кислоты до и после адсорбции), лучшим адсорбентом из водных растворов оказался сорбент-5 - ZSM-5, модифицированный Et4N+Br. Н-форма морденита уступает ему по своей активности. Однако по экономической эффективности более выгодно применение природного клиноптилолита, не требующего дополнительных затрат как по синтезу, так и по модификации. Это объясняется тем, что молекулы салициловой кислоты, а также производных не могут проникнуть в поры природных цеолитов, имеющих размеры меньше  $7...8 \text{ \AA}$ . По всей вероятности, адсорбция проходит на поверхности цеолита, где образуются водородные связи между гидроксильными группами салициловой кислоты и Н-пиком цеолита.

**Закключение.** Установлена возможность поглощения салициловой кислоты из органических и водных растворов, тем самым способствуя удалению вещества с сохранением углеводородного скелета. После осушения и удаления растворителей их можно вновь использовать в производстве.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Materials of International Workshop “Management of hazardous substances & goods”. - September 6- 17, 2004.- Basel, FHBB, 2004.
2. **Грушко Я.М.** Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник.- Л.: Химия, Ленингр. отделение, 1982.- 214 с.
3. **Kunin R.** // Polym. Eng. Sci. – 1977. - V.1.- P.58.
4. **Breck Donald W.** Zeolite molecular sieves, Structure, chemistry and use, A Wiley-interscience publication.- John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1974.
5. **Collela C.** // Surface Science and Catalysis. – 1999. – V. 125.- P. 641.
6. **Sargsyan S.N., Grigoryan A.Sh., Harutjunyan S.A., Torosyan G.H.** Поступления в редакцию прине та к а ну ли ро ва ни ю // The Bulletin of Armenian Constructors.– 2000.- V.2 (18). - P.30.

*Поступила в редакцию 20.06.2014.  
Принята к опубликованию 11.07.2014*

## ՍԱԼԻՑԻԱԹԹՎԻ ՀԵՌԱՑՈՒՄԸ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ

**Գ.Հ. Թորոսյան, Հ.Հ. Ալեքսանյան, Ի.Կ. Հովհաննիսյան,  
Վ.Ա. Դավթյան**

Ներկայացված են ալյումասիլիկատների միջոցով ջրային լուծույթներից սալիցիլաթթվի հեռացման նպատակով կատարված հետազոտության արդյունքները: Որպես ալյումասիլիկատներ օգտագործվել են բնական և մոդիֆիկացված ցեոլիտներ, ինչպես նաև սիլիկագելեր ԼՊՍ (լայնախոռոչ պինդ սիլիկագելեր): Նկատվում է, որ ցեոլիտները հանդիսանում են հիանալի սորբենտներ ջրային լուծույթներից սալիցիլաթթվի ադսորբման համար: Հետազոտելի միացությունների ադսորբումը կատարվում է ցեոլիտների մակերևույթներին, որտեղ գոյանում են ջրածնային կապեր սալիցիլաթթվի հիդրօքսիլ և օքսախմբերի, ինչպես նաև ցեոլիտի Ն-պիկերի միջև: Հիմնավորվում է սալիցիլաթթվի կլանման հնարավորությունը օրգանական և ջրային լուծույթներից, այդ առումով թույլ է տրվում շաքարածխածնային կառուցվածքով նյութի հեռացում: Լուծիչների չորացումից և հեռացումից հետո ստացված նյութը կարող է օգտագործվել արտադրության մեջ:

**Առանցքային բառեր.** հեռացում, սալիցիլաթթու, ջրային լուծույթ, ադսորբում, ալյումասիլիկատ, ցեոլիտ:

## SALICYLIC ACID REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

**G.H. Torosyan, H.H. Aleksanyan, I.K. Hovhannisyan, V.A. Davtyan**

The investigation results of removing the salicylic acid from aqueous solutions by aluminosilicates are introduced. Natural and modified zeolites, as well as silica gel CMS (coarse macroporous silica gel) are used as aluminosilicates. It is revealed that zeolites are good sorbents for adsorbing the salicylic acid from aqueous solutions. The adsorption of the investigated compounds takes place on the surface of zeolite, where hydrogen bonds between the hydroxyl groups of the salicylic acid and oxogroups, as well as the H-peaks of zeolite are formed. The possibility of the salicylic acid absorption from organic and aqueous solutions is shown, thus favoring the removal of the substance maintaining the hydrocarbon skeleton. After drying, removing the solvents, the adsorbed substance can be used in production again.

**Keywords:** removal, salicylic acid, aqueous solution, aluminosilicate, adsorption, zeolite.