

ПОГЛОЩЕНИЕ АНИЛИНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОРБЕНТАМИ

А. Р. АЛЕКСАНЯН, С. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ТОРОСЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван
Государственный экономический университет Армении, Ереван

Поступило 18 I 2007

Изучено поглощение анилина из водных растворов сорбентами различной природы. Установлено, что для этого процесса можно использовать природные цеолиты, скорлупы косточек различных плодов, а также отходы алюминотермического восстановления прокатной медной окалины. На основе полученных экспериментальных данных выведены изотермы адсорбции, а также рассчитаны константы уравнения Фрейндлиха.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 9.

Известно, что анилин — сильно токсичное вещество, которое воздействует на организм, пропитываясь через кожу и дыхательные пути, поражая центральную нервную систему, изменяя структуру крови [1]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) анилина $0,1 \text{ мг/м}^3$, $LD_{50}=20 \text{ г}$, скорость просачивания сквозь кожу $0,2-0,7 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$ [2]. Сточные воды, содержащие анилин и его производные, образуются в нефте- и коксохимической промышленности в производствах красителей, лекарственных препаратов, синтетических смол и т.д.

Известно также, что одним из эффективных способов очистки сточных вод от органических загрязнителей, в частности от ароматических соединений, является сорбция с применением неорганических и органических адсорбентов. В качестве сорбентов используют синтетические и природные алюмосиликаты, активированный уголь, отходы древесины, зола [3-5].

В данной работе представлены результаты исследований по поглощению анилина из водных растворов. В качестве сорбентов использовались природные цеолиты, скорлупы косточек плодов, а также отходы алюминотермического восстановления прокатной медной окалины.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента

Опыты проводились перемешиванием смеси твердого сорбента и водного раствора анилина. Точно взвешенные порции сорбентов (1,0 г) вносили в определенные объемы водного раствора анилина (100 мл), начальные концентрации которых варьировались. Смесь тщательно перемешивали на магнитной мешалке в течение 6 ч, пробу отстаивали в течение 24 ч, затем фильтровали. Количество осажденного анилина определено хроматографическим, УФ спектрофотометрическим, а также рефрактометрическим методами анализа.

Использованы природные и модифицированные цеолиты. Модификация проводилась согласно [7].

Скорлупы косточек предварительно очищались из содержащихся в нем биоорганических примесей промыванием спиртом, затем подвергались сушке и измельчению до 0,8-1,0 мм. Отходы алюминотермического восстановления прокатной медной окалины были получены согласно [8].

Хроматографические исследования проводились высокоэффективным жидкостным хроматографом (система "Water 486-detector", "Water 600S-controller", "Water 626-Pump") на колонке 250(4 мм микросферическими силикагелевыми сорбентами с C₁₈-группами на поверхности, скорость потока мобильной фазы – 1 мл/мин. Детектор УФ-254 нм.

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 2000х3 мм, 10% Apiezon L на носителе Inerton-AW (0,20-0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

В случае с сорбентами I и II учтено количество поглощенной воды.

Результаты и их обсуждение

Была исследована адсорбционная активность сорбентов, а также адсорбция при различных концентрациях, выведены изотермы адсорбции (рис. 1) и константы уравнения Фрейндлиха (рис. 2). Результаты исследований приведены в таблице, из которой следует, что среди сорбентов I группы наибольшей активностью (после активированного угля) обладает скорлупа лесного ореха, среди сорбентов II и III групп – морденит-Н формы и сорбент N12. Последний является структурным аналогом ранее примененного сорбента [6]. Предполагается, что сорбция на мордените-Н проходит легко из-за образования водородных связей между анилином и цеолитом. Сорбционная активность скорлупы лесного ореха, по всей вероятности, связана с размерами пор, что составляет более 10Е [9].

Адсорбционные изотермы выведены исследованием равновесного состояния водного раствора анилина (начальные концентрации которых варьировались от 0,0005; 0,001; 0,005; 0,01; 0,05 моль/л) на предложенных сорбентах при графической

зависимости $A=f(C)$, где A – количество анилина в граммах на 1 г сорбента; C – концентрация растворов после адсорбции, *моль/л*.

Таблица

Адсорбция анилина из 0,01 М водного раствора

Группы	Сорбент	N/N	Сорбенты	Адсорбция, г/г	Адсорбция, %
I	скорлупы косточек плодов	1.	активированный уголь скорлупы плодов	0,092	99
		2.	скорлупа лесного ореха	0,019	20,5
		3.	скорлупа косточек персика	0,00045	0,48
		4.	скорлупа грецкого ореха	0,0004	0,43
		5.	скорлупа миндаля	0,0002	0,02
II	цеолиты и другие алюмосиликаты	6	морденит, модифицированный 6 N HCl	0,0484	52
		7.	клиноптилолит, модифицированный 6 N HCl	0,0168	18,1
		8.	натуральный морденит	0,0041	4,41
		9.	натуральный клиноптилолит	0,001	1,1
		10.	диатомит	0,0008	0,86
		11.	волластонит	0	0
III	отходы алюминотермического восстановления прокатной медной окалины	12.	отвальный шлак -28%,хром. конц.-4%, FeO ₂ -SiO ₂ - 24%,Al ₂ O ₃ -4 %, CaO-10 %, KNO ₃ -21 %, Fe ₂ O ₃ -9 %	0,0167	17,8
		13.	Al ₂ O ₃ -33 %, CaS-52,1 %, SiO ₂ -7,3 %, Na ₂ O-3,2%, невосстановленные металлы-5,4 %	0,011	11,8
		14.	Al ₂ O ₃ -28,9 %, CaS-57,05 %, SiO ₂ -6,4%, Na ₂ O-3,15%, невосстановленные металлы-4,5 %	0,0095	10,2
		15.	Al ₂ O ₃ -35 %, CaS-49,6 %, SiO ₂ -7,4 %, Na ₂ O-3,5%, невосстановленные металлы-4,5 %	0,009	9,7

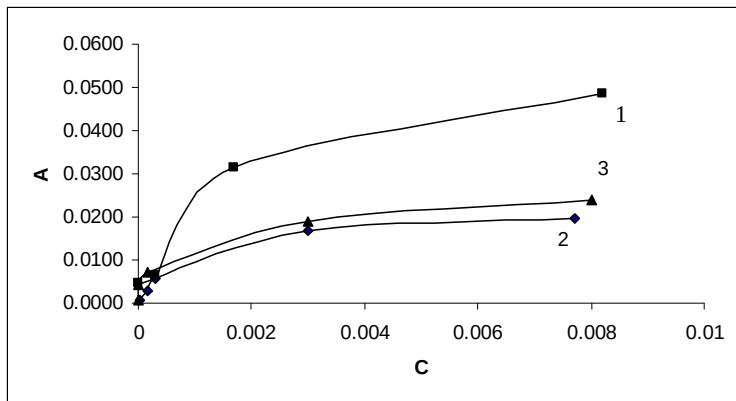


Рис. 1. Изотермы адсорбции анилина на цеолите (1), сорбенте 12 (2), скорлупе ореха (3).

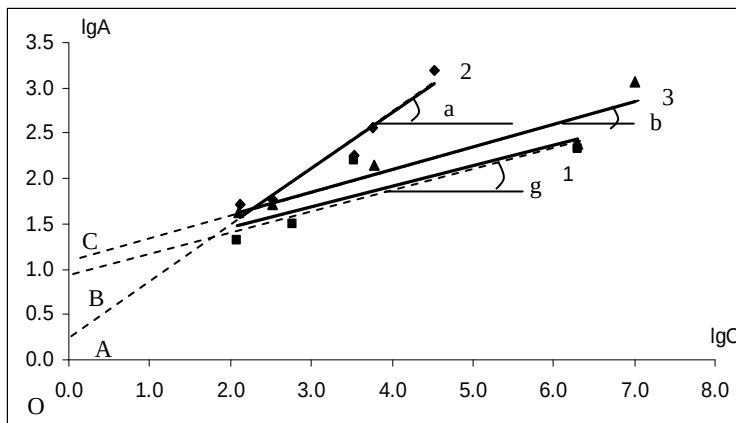


Рис. 2. Расчетные прямые $\lg A = f(\lg C)$ и экспериментальные точки адсорбции анилина на цеолите (1), сорбенте I (2), скорлупе ореха (3) для определения констант адсорбции.

Выведены константы уравнения Фрейндлиха $A = B \cdot C^{1/n}$: для цеолита $B = 0,9$ – $1/n = 0,268$, для сорбента I $B = 0,3$ – $1/n = 0,7$, для скорлуп грецкого ореха $B = 1,2$ – $1/n = 0,325$ (рис. 2). Установлено, что при адсорбции малых концентраций ($0,00001$ – $0,001$ моль/л) поглощение количественное, а при средних концентрациях ($0,001$ – $0,01$ моль/л) достигается норма ПДК. При концентрациях выше $0,1$ моль/л удаление анилина из водных растворов не рекомендуется, т. к. здесь достигается граница растворимости.

ԱՆԻԼԻՆԻ ԿՈՐՁՈՒՄԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ՏԱՐԲԵՐ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐՈՎ

Ա. Ռ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է անիլինի կլանումը ջրային լուծույթներից տարբեր սորբենտների կիրառմամբ: Պարզվել է, որ անիլինը ջրային լուծույթներից կարելի է կորզել կիրառելով տարբեր տիպի սորբենտներ՝ գյուղատնտեսական արտադրության թափոնների հիման վրա ստացվող սորբենտներ, ալյումինոթերմիայի գործընթացի մնացորդներ: Ստացված փորձնական

արդյունքների հիման վրա կառուցվել են ադսորբցիայի իզոթերմեր և դուրս բերվել Ֆրեյնդլիխի հավասարման ադսորբցիայի հաստատունները:

SORPTION OF ANILINE FROM WATER SOLUTIONS BY SORBENTS

A. R. ALEKSANYAN, S. A. ARUTYUNYAN and G. H. TOROSYAN

This paper presents results of research in the field of use of natural materials such as zeolites (mordenite and clinoptilolite), shells walnut, wood nut, almonds, apricot and peach, and the waste of aluminothermy process as sorbents and as promising materials for raising the water quality. The application of the Armenian natural zeolites in the processes of water preparation has been scientifically approved according to the all-round evaluation of mechanical, physical, physical-chemical, and technological properties of developed zeolites.

On 1 gr of sorbent added on 100 ml solution of aniline in water. The mix was carefully shaken up within 24 hours. The measurements of molar refraction of a solution were carried out before and after sorption. Then take a difference of concentration aniline and do like before. Liquid chromatography is passed on HELCh / higher-effective liquid chromatography, detector Waters 486, controller Waters 600S, Pump, Waters 626, colon 250x4 mm, Si-100 C 18, P 150 Bar, V 1ml/m, mobile phase acetonitril -water (50:50), detector UV-254). UV spectrometry is passed on UV-Specord spectrometer.

The aniline sorbtion isotherms showed as graphical form like Freundlich sorption isotherms, and theoretical account expressed in terms of Freundlich equation sorption isotherms.

The quantitative adsorption takes place in the H-form natural mordenite. The H-form of mordenite shows activity where, in all probability, the formation of hydrogen bonds takes place. The sorptive activity is higher in the case of shells walnut.

It is advantageous to continue the research in ammonia and organic pollutant sorption using Armenian natural zeolites. This offers a convenient method for the successful sorption of aniline from water.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Гадаскина И.Д., Филипов В.А.* Превращение и определение промышленных органических ядов. Л., 1971, с 256
- [2] Materials of International Workshop “ Management of hazardous substances & goods”, September 6-17, 2004, Basel, FHBB.
- [3] *Грушко Я.М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Справочник, Л., Химия, ЛО, 1982, с. 214.
- [4] *Kunin R.* // Polym. Eng. Sci., 1977, v. 1, p. 58.
- [5] *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. Л., Химия, 1990, с.256
- [6] Пат. RU 2168359 C2, B01J20/32, B01J20/20, C02F1/28, 2001
- [7] *Sargsyan S.N., Grigoryan A.Sh., Harutjunyan S.A., Torosyan G.H.* // The Bulletin of Armenian Constructors, 2000, v.2 /18/, p.30
- [8] *Мартиросян В.А., Торосян Г.О., Шмавонян М.Ш., Агамян Т.С.* // Материалы III межд. конф. “Сотрудничество для решения проблемы отходов”. Харьков, 2006, с. 121.
- [9] *McIlvaine R.* // Filtration and Separation, 1996, v. 33, №5, p. 362.