



Извлечение фурфурола из водных растворов цеолитами

Г. О. Торосян¹✉, А. А. Акопян², Н. А. Авакян¹

¹Национальный политехнический университет Армении, кафедра общей химии и химических технологий, Ереван, Армения, e-mail: gagiktorosyan@seua.am

²Национальный аграрный университет Армении, кафедра технологии переработки продуктов растительного происхождения, Ереван, Армения

Поступила в редакцию: 03.04.2023; после доработки: 18.04.2023 г.; принята в печать: 04.05.2023 г.

Аннотация – Изучена целесообразность использования природных цеолитов в качестве адсорбентов для удаления фурфурола из водных растворов. Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований по адсорбции фурфурола из водных растворов на исследуемых сорбентах. Осуществлено сравнение сорбционной эффективности цеолитов – природных клиноптилолитов (Ноемберянское месторождение в Армении и месторождение Семнан в Иране), морденита и модифицированного кислотой аналога из Ширакской области в Армении и синтетического цеолита ZSM-5. Проведена оценка процесса адсорбции полученными экспериментальными данными для осуществления технологической схемы очистки воды от фурфурола. Установлено, что адсорбция фурфурола из водных растворов на цеолитах протекает как в соответствии с теорией объемного заполнения микропор, так и на поверхности сорбентов в зависимости от размеров молекул сорбентов. Модифицированный кислотой природный морденит и цеолит ZSM-5 успешно прошли испытания в качестве адсорбентов для удаления фурфурола из водного раствора. Представлен простейший вариант технологической схемы очистки воды от фурфурола с блоком из двух аппаратов – смесителя, в котором суспензия сорбента перемешивается в очищаемой воде до достижения адсорбционного баланса, и отстойника, в котором отработанный сорбент отделяется от очищенной воды.

Ключевые слова: адсорбция, фурфурол, цеолит, водный раствор, технологическая схема

Technologies for elimination of chemical hazards

Furfural treatment from aqueous solutions by zeolites

Gagik H. Torosyan¹✉, Hayastan A. Hakopyan², and Nelli A. Avagyan¹

¹National polytechnic university of Armenia, department of General chemistry & Chemical technology, Yerevan, Armenia, e-mail: gagiktorosyan@seua.am

²Armenian national agrarian university, Department of plant origin pructe processing technologies, Yerevan, Armenia

Received: April 3, 2023; Revised: April 18, 2023; Accepted: May 5, 2023

Abstract – The feasibility of using natural zeolites as adsorbents for the removal of furfural from aqueous solutions has been studied. The results of theoretical and experimental studies on the adsorption of furfural from aqueous solutions on the studied sorbents are presented. Here was provided also a comparison between sorption efficiency of zeolites - natural clinoptilolites (Noemberyan deposit in Armenia and Semnan deposit in Iran), mordenite and the modified by acid analog from Shirak region in Armenia and synthetic ZSM-5 zeolite. The adsorption process was evaluated by the obtained experimental data for the implementation of the technological scheme for water purification from furfural. It has been established that furfural adsorption from aqueous solutions on zeolites flows past both pursuant to the theory of volumetric filling of micropores, and on a surface of sorbents depending on molecular sizes of sorbents. It has been established also that modified by acid natural mordenite and zeolite ZSM-5 were successfully tested as an adsorbents for furfural removal from aqueous solution. It has been presented the elementary version of device-technological design of water treatment from furfural with the block from two devices – the blender in which sorbent suspension in treated water mixes up before achievement adsorptive balance, and sediment bowl in which fulfilled adsorbent separates from the cleared water.

Keywords: adsorption, furfural, zeolite, water solution, technological design.

ВВЕДЕНИЕ

Фурфурол и его производные применяются в синтезе ценных химических соединений и полимеров. Он также является широко используемым растворителем, в настоящее время пока единственным при переработке нефти:

1. Для извлечения диенов из смеси других углеводородов.
2. Для производства рафинированных смазочных масел и множества других материалов нефтепереработки.

Фурфурол – токсичное вещество – ЛД₅₀ 126 мг/кг (средняя доза вещества, вызывающая гибель половины состава испытуемой группы), ПДК в водоемах – 1 мг/л, в воздухе – 0,05 мг/м³ [1–4].

Пары фурфурола раздражают кожу, глаза и дыхательные пути. Это также может привести к потере сознания. Длительное воздействие фурфурола может вызвать сенсibilизацию кожи, потерю вкусовых ощущений, онемение языка и проблемы с дыханием. Фурфурол имеет запах, похожий на запах миндаля.

Таким образом, очистка вод от фурфурола с его дальнейшей утилизацией является актуальной задачей. Использование экономичных природных цеолитов для осуществления очистки сточных вод от фурфурола может иметь практическое использование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Равновесную концентрацию фурфурола в растворе определяли по УФ при $\lambda = 265 \text{ нм}$ [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены результаты исследования адсорбции фурфурола из его водного раствора различной концентрации и на различных цеолитах при 20°C.

Из рисунка 1 видно, что адсорбция фурфурола максимальна в случае ZSM-5, что, по-видимому, можно объяснить тем, что средний диаметр пор

(0,75 – 1,0 нм) [6, 7] больше ван-дер-ваальсова диаметра молекулы фурфурола (0,65 – 0,70 нм) [8, 9], благодаря чему становится возможной адсорбция фурфурола не только на поверхности кристаллов цеолита (как в случае природных цеолитов), но и путем частичного внедрения молекул фурфурола в устье пор. Следует отметить, что клиноптилолит из Ирана активнее армянского аналога. При переходе морденита в Н-форму, по-видимому, происходит частичное деалюминирование цеолита, с разрушением части тетраэдров $(Al_4O)^{-5}$ и, как следствие, расширением пор частиц, что и приводит к увеличению количества сорбированного фурфурола по сравнению с исходным морденитом.

Из рисунка 1 также видно, что с увеличением концентрации растворов количество абсорбированного фурфурола увеличивается.

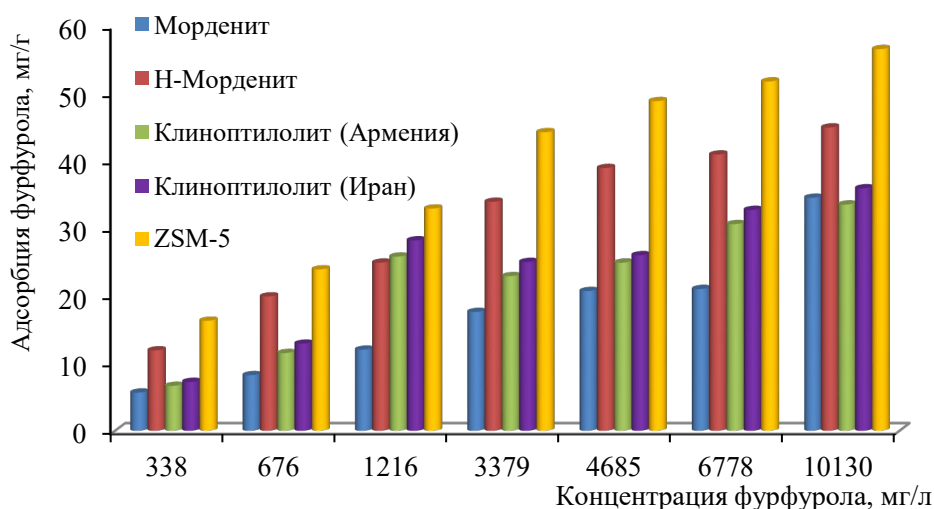


Рис. 1. Адсорбция фурфурола из водного раствора при различных концентрациях и на различных цеолитах при 20°C.

Fig. 1. Adsorption of furfural from an aqueous solution at various concentrations and on various zeolites at 20°C.

Для технологических решений рассчитаны концентрации фурфурола, выраженные в относительных единицах C/C_s , которые приведены в таблице 2. Здесь $C_s = 800$ ммоль/л – концентрация насыщенного раствора фурфурола при 20°C.

Таблица 1. Адсорбция фурфурола из водного раствора на цеолитах при 293 K ($C_s = 800$ ммоль/л)

Table 1. Adsorption of furfural from an aqueous solution on zeolites at 293 K ($C_s = 800$ mmol/l)

$\frac{C}{C_s}$	Адсорбция – а, ммол/г адсорбента				
	Морденит	Н- Морденит	Клиноптилолит (Арм.)	Клиноптилолит (Иран)	ZSM-5
0,0044	0,058	0,125	0,070	0,076	0,170
0,0088	0,087	0,205	0,120	0,135	0,250
0,0170	0,126	0,261	0,270	0,295	0,353
0,0440	0,184	0,352	0,240	0,261	0,461
0,0610	0,210	0,404	0,260	0,278	0,510
0,0880	0,220	0,430	0,320	0,342	0,540
0,1320	0,256	0,465	0,350	0,375	0,590

Изотермы адсорбции в координатах $a = f(C/C_s)$ представлены на рис. 2.

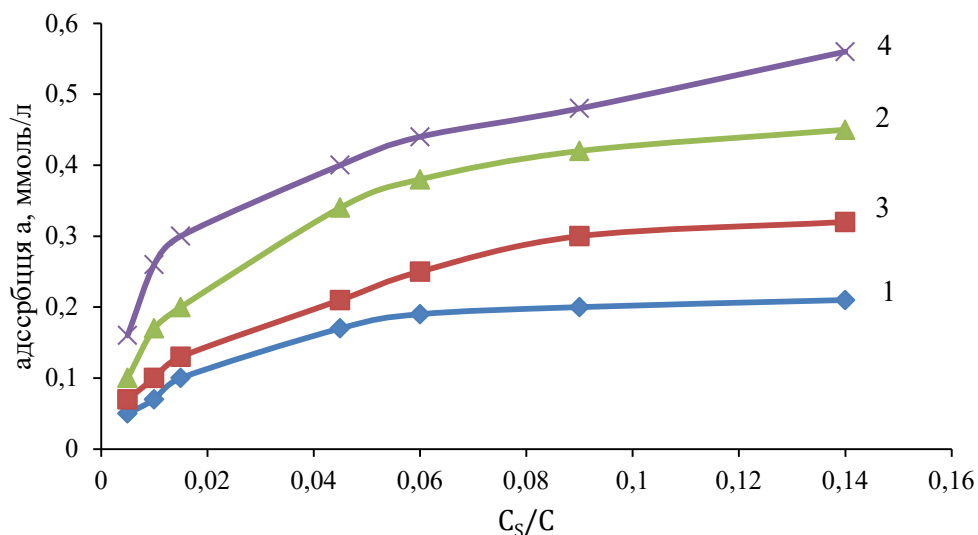


Рис. 2. Изотермы сорбции фурфурола из водных растворов на цеолитах: 1 – природный морденит, 2 – природный клиноптилолит (Иран), 3 – природный клиноптилолит (Армения) и 4 – ZSM-5.

Fig. 2. Sorption isotherms of furfural from aqueous solutions on zeolites: 1 – natural mordenite, 2 – natural clinoptilolite (Iran), 3 – natural clinoptilolite (Armenia), and 4 – ZSM-5.

Интерпретация изотерм, сделанная в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), согласно [10, 11] применима и к адсорбции растворенных веществ. Показано, что наилучшей интерпретацией кинетики сорбции органических соединений является расчет по уравнению Дубинина-Радускевича [10]. Поэтому, в настоящем случае приведены изотермы адсорбции фурфурола на исследуемых адсорбентах в координатах уравнения Дубинина-Радускевича (уравнение ДР) рис.3.

$$\ln a = \ln a_s - \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \left(\ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \right)^2 \quad (1)$$

Здесь: C_s и C – концентрации для насыщенного и равновесного растворов фурфурола соответственно; a и a_s – значения равновесной и максимальной адсорбции соответственно.

Значения энергии адсорбции характерной для фурфурола на исследованных сорбентах близки между собой и с доверительной вероятностью 0,86 можно принять $E = 1,2$ кДж/моль.

На поверхностных гидроксильных группах и атомах кислорода Н-цеолитов протекают процессы образования химических связей за счет молекулярных взаимодействий с карбоксильной группой в фурфуроле.

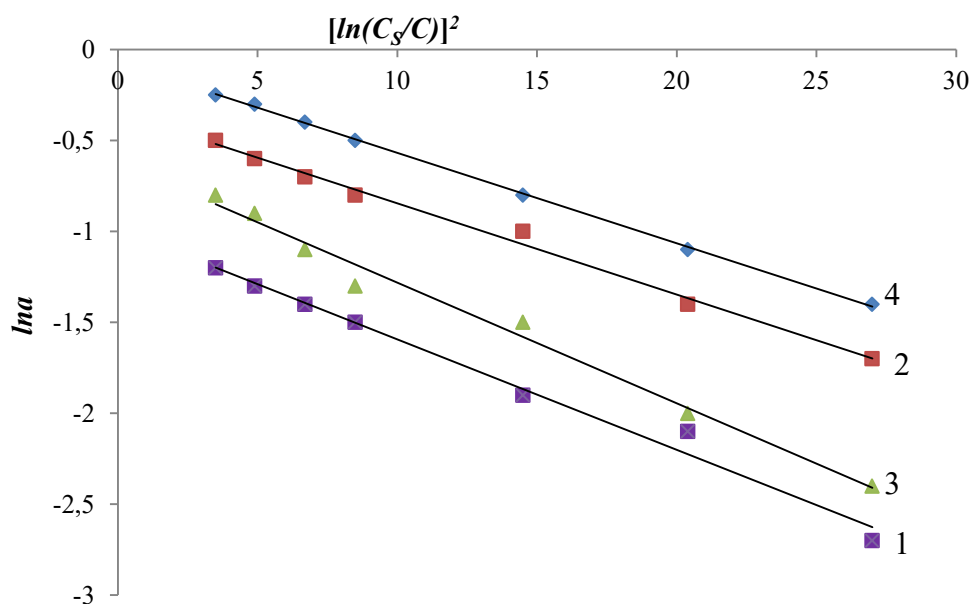


Рис. 3. Изотермы адсорбции фурфурола на цеолитах в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

Fig. 3. Isotherms of furfural's adsorption on zeolites in the coordinates of the Dubinin-Radushkevich equation.

Кинетические исследования адсорбции

Кинетические исследования адсорбции проводили в цилиндрическом реакторе диаметром 72 мм, снабженным пропеллерной мешалкой диаметром 18 мм. Привод мешалки – нерегулируемый, $n = 600 \text{ мин}^{-1}$ (10 сек^{-1}). Пригодность мешалки для создания суспензии с равномерным распределением адсорбента в объеме жидкости проверялась по условию $Re_M \geq Re_M^*$, где Re_M^* – граничное значение критерия Рейнольдса для мешалки, обеспечивающее создание равномерной суспензии, Re_M – значение того же критерия для используемой мешалки. Значение Re_M^* равно [12]:

$$Re_M^* = CAr \left(\frac{d_{\text{экв}}}{d} \right)^{0.5} \left(\frac{D}{d} \right) k$$

Здесь: Ar – критерий Архимеда для твердой фазы,

$$Ar = \frac{d_{\text{экв}}^3 (\rho_{\text{тв.}} - \rho_{\text{жид.}}) \cdot \rho_{\text{жид.}} \cdot g}{\mu^2}$$

C и k – константы ; для пропеллерной мешалки $C = 6,6$, $k = 1$;

$d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр частицы (принято $d_{\text{экв}} = 0,375 \text{ мм}$);

$d = 18 \text{ мм}$ – диаметр мешалки.

D – диаметр реактора.

$\rho_{\text{тв.}} = 2160 \text{ кг/м}^3$ – плотность цеолита.

$\rho_{\text{жид.}}$ и μ – соответственно, плотность и вязкость жидкой фазы (приняты равными константам воды при 25°C : $\rho_{\text{жид.}} = 997 \text{ кг/м}^3$, $\mu = 0,894 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{сек}$),
 $g = 9.81 \text{ м/сек}^2$.

Приведены параметры уравнений ДР, полученные путем обработки методом наименьших квадратов изотерм, приведенных на рисунке 3. Коэффициенты корреляции, рассчитанные для полученных регрессионных уравнений, достаточно близки к единице, что свидетельствует о применимости ТОЗМ к процессу адсорбции фурфурола на исследованных цеолитах.

После подстановки числовых значений получаем $Re_M^* = 2856$. Используемый смеситель обеспечивает значение критерия Рейнольдса: Для уменьшения погрешности эксперимента, возникающей при отборе проб из-за возможного нарушения заданного соотношения твердое : жидкое, равновесная концентрация фурфурола и объем реакционной смеси, по сравнению с опытами при исследовании адсорбционного остатка до 500 мл были увеличены. При таком начальном объеме смеси отбор 8 – 10 проб по 1 мл практически не влияет на течение процесса.

Кинетическая кривая адсорбции фурфурола при $C_0 = 18$ ммоль/л на рисунке 4. в координатах $\gamma = f(\tau)$, где γ – относительное приближение адсорбции к равновесию;

$$\gamma = \frac{a_\tau}{a}.$$

Здесь a_τ – текущее значение адсорбции на момент времени τ ,

a – значение равновесной адсорбции при начальной концентрации фурфурола в растворе 18 ммоль/л.

Скорость приближения к равновесию в условиях эксперимента практически не зависит от вида абсорбента; во всех случаях равновесие достигалось на 180 – 190 мин. Зависимость $\gamma = f(\tau)$ практически линейна на протяжении ~ 80% всего времени установления равновесия (до контакта 120 – 150 мин).

Таблица 2. Параметры уравнения Дубинина-Радушкевича при адсорбции фурфурола на цеолитах

Table 2. Parameters of the Dubinin-Radushkevich equation for furfural's adsorption on zeolites

№ Цеолита	Уравнение регрессии	R^2	a_s , ммоль/г	E , кДж/моль
1	$\ln a = -0,9242 - 0,0638 \left(\ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \right)^2$	0,9981	0,389	9,81
2	$\ln a = -0,3638 - 0,0494 \left(\ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \right)^2$	0,9997	0,695	11,1
3	$\ln a = -0,6031 - 0,0668 \left(\ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \right)^2$	0,9988	0,547	9,58
4	$\ln a = -0,1362 - 0,0460 \left(\ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \right)^2$	0,9992	0,872	11,5

Такое поведение процесса характерно для случаев, когда скорость адсорбции контролируется внешне диффузионным массопереносом [11], что возможно как при достаточно быстром, по сравнению с внутренним массопереносом, так и

при его отсутствии. Если для природного клиноптилолита и морденита внутренняя диффузия (и, следовательно, внутренний массоперенос) не может иметь места из-за малого диаметра пор, то ZSM-5 (и, возможно, некоторая часть пор Н-морденита), имеют диаметр, несколько больше, чем ван-дер-ваальсов диаметр молекулы фурфурола (0,75 – 1,0 нм, при диаметре молекулы фурфурола 0,65 – 0,70 нм). Отсутствие заметного вклада внутренних пор (до адсорбции ~90% от равновесия) в кинетику адсорбции фурфурола, в этом случае, по-видимому, объясняется увеличением эффективного диаметра молекулы адсорбата из-за гидратации, ограничивающей адсорбцию только площадью устья пор и настолько затрудняет диффузию молекул гидрата в поровое пространство, что доля диффузии в массопереносе становится очень небольшой. По-видимому, именно поэтому адсорбция фурфурола и имеет меньшую величину, чем позволяет пористая структура цеолита. В пользу этого предположения говорит тот факт, что адсорбция фурфурола из тетрахлорметана (без гидратированного растворителя) цеолита ZSM-5 имеет величину 0,31 г/г или 3,3 ммоль/г, что почти в 4 раза превышает величину его максимальной адсорбции из воды ($a_S = 0,872$ ммоль/г).

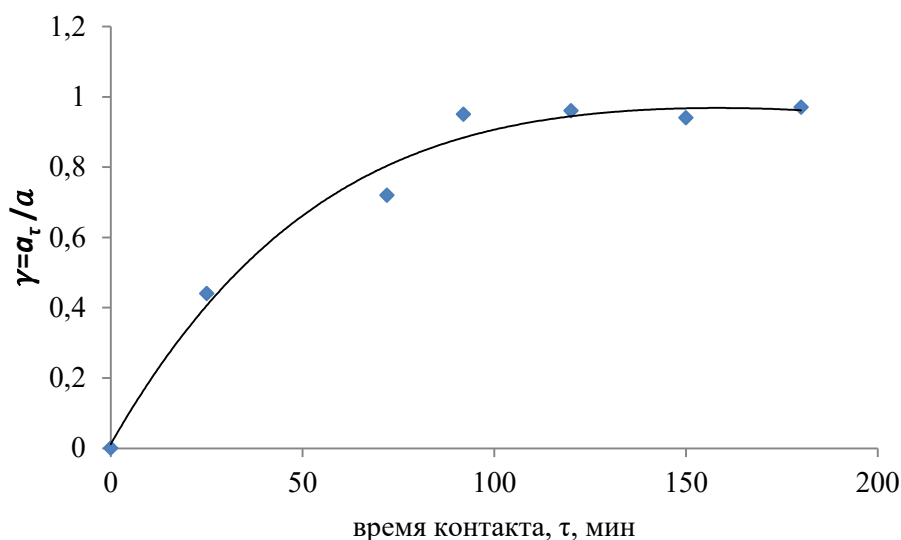


Рис. 4. Кинетическая кривая адсорбции фурфурола.

Fig.4. Kinetic curve of furfural's adsorption.

Из частного уравнения $a = (C_0 - C) \cdot V/g$ следует, что расход адсорбента на объем очищенной воды (T) может быть равен:

$$T = \frac{(C_0 - C_K)}{a_K} \quad (3)$$

Здесь C_0 и C_K - начальная и конечная концентрация фурфурола соответственно, a_K – величина адсорбции, равновесная с C_K . Как правило, C_K имеет относительно небольшое значение; даже при использовании очищенной воды только в системе замкнутого водооборота C_K обычно не превышает ~ 0,1 ммоль/л.

Если учесть, что столь низким концентрациям отвечают низкие величины равновесной адсорбции, то легко увидеть, что расход адсорбента при таком оформлении процесса недопустимо велик. Из уравнения (3) с учетом (1) к виду:

$$m = \frac{(C_0 - C_K)}{a_K} = \frac{(C_0 - C_K)}{\exp\left(\ln a_S - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \ln\left(\frac{C_S}{C_K}\right)^2\right)} \quad (4)$$

А подставляя соответствующие значения в (4) получаем, что при снижении концентрации фурфурола для замкнутой системы водооборота (0,1 ммоль/л), удельный расход сорбента (m) составит 1,745 кг/л. для Н-морденита, а для цеолита - ZSM-5 – 1,04 кг/л.

В качестве технологического решения предлагаются перекрестно-ступенчатая или противоточная схемы процесса очистки сточных вод [12]. При равном числе основных устройств в рассматриваемых схемах предпочтение отдается противоточной схеме. Так как в обеих рассматриваемых схемах при равном числе основных устройств и, следовательно, одинаковых капитальных вложениях, когда экономическая целесообразность определяется эксплуатационными затратами, предпочтение отдается противоточной схеме [12] (рис. 5).

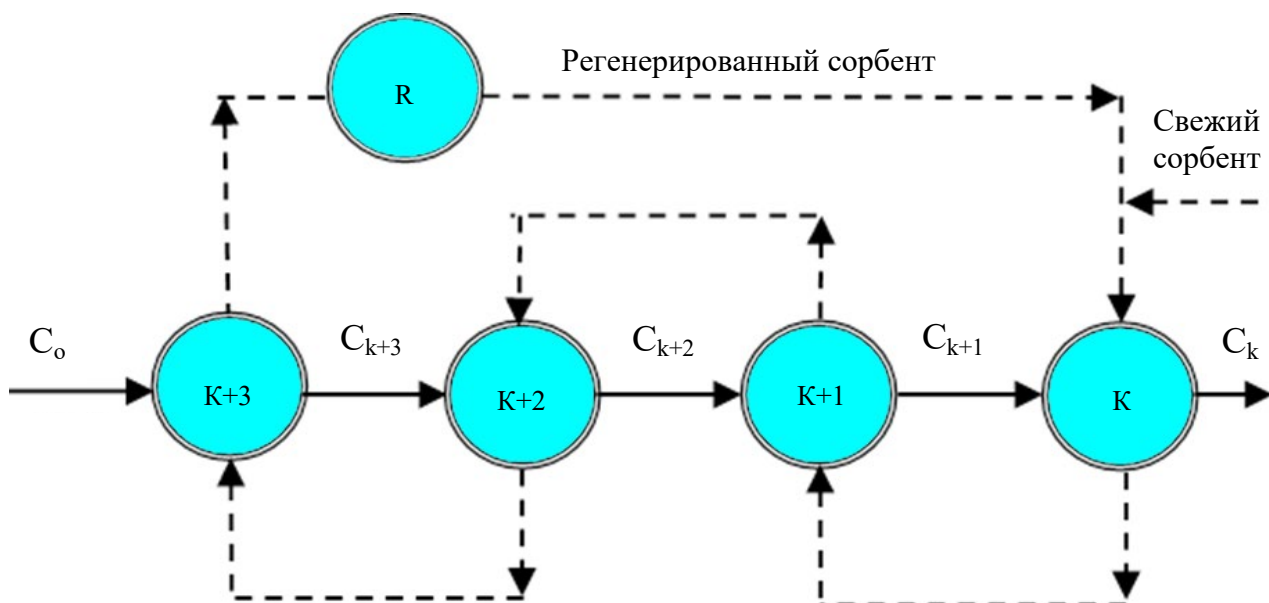


Рис. 5. Противоточная схема адсорбционной очистки воды К, К+1, К+2, К+3 – агрегаты «смеситель-отстойник»; R – узел регенерации адсорбента.

Fig 5. The counter-flow scheme for adsorptive water purifications К, К+1, К+2, К+3 – units “amalgamator-sediment bowl”; R – regeneration knot of adsorbent.

Согласно этой схеме адсорбент вносится в смеситель-отстойник последней, по ходу воды, ступени (К), где, контактируя с частично очищенной водой (концентрация фурфурола C_{K+1}), поглощает фурфурол до достижения удельной адсорбции (a_K), равновесие с заданной конечной концентрацией (C_K) его в воде. После отстаивания вода, очищенная до C_K , покидает установку, а адсорбент, используя лишь небольшую часть адсорбционных мощностей, переводится на ступень К+1, где адсорбирует фурфурол до достижения

адсорбционного равновесия с C_{k+1} . Отстоянная вода, с концентрацией фурфурола C_{k+1} , поступает на ступень К, а адсорбент – на ступень К+2. В результате повторения описанных операций адсорбент выводится с последней, по ходу сорбента (и первой – по ходу воды), ступени, достигнув величины удельной адсорбции, несколько меньшей, чем равновесная с исходной концентрацией фурфурола в воде C_0 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы равновесие и кинетика процесса адсорбции фурфурола из водных растворов на цеолитах.

Установлено, что:

- Н-морденит и цеолит ZSM-5 проявляют наибольшую эффективность в качестве адсорбента для удаления фурфурола из водного раствора.
- наилучшей интерпретацией кинетики сорбции фурфурола является расчет по уравнению Дубинина-Радushкевича.

Предложена противоточная схема адсорбционной водоочистки с использованием агрегатов «смеситель-отстойник».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Козлов В.А., Голенков А.В., Сапожников С.П. (2019). Фурфурол - яд, маркер токсичности или антидот?, *Наркология* 3, 84-94. <http://dx.doi.org/10.25557/1682-8313.2019.03.84-94>. (дата обращения 16.02.2023).
2. Reed N.R., & Kwok E.S.C. (2014). *Furfural*. In: *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, pp. 685–688. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00147-0>.
3. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда, (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. (с Изменениями N 1, 2). Москва. 1977.
4. 2-Furaldehyde (Furfural) CAS No: 98-01-1 EINECS No: 202-627-7 Summary Risk Assessment Report. Final report. The Netherlands, 2008. 179 p.
5. Torosyan G.H., Aidan Ghazi, Hovhannisyan D.N. (2010). Lignocellulosis: Convenient Sorbents for Wastewater Treatment from Phenol and Furfural, *Journal Food and Environment Safety of the Suceava University (Food Engineering)*, 9(4), 131–138.
6. Торозова А.С. Дисс. ... канд. хим. наук. Тверь: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.
7. Breck D. W. (1974). *Zeolite molecular sieves, Structure, chemistry and use*, A Wiley- Inter science publication, John Wiley & Sons,) New York-London-Sydney-Toronto, P.781,
8. Гази А., Диссертация *Исследование обработки фурфурол содержащих сточных вод активированными углями и цеолитом*, канд. техн. наук. Ереван, (на английском), 2012. С.61.
9. Hoydonckx H. E., Van Rhijn W. M., Van Rhijn W., De Vos D. E., Jacobs P. A. (2007) Furfural and Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2.1.2, Chemical properties, https://doi.org/10.1002/14356007.a12_119.pub2

10. József Tóth (2000). Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured above the Critical Temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 225 (2), 378–383. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6723>.
11. Hsu-Wen Hung & Tsair-Fuh Lin (2012). Prediction of the Adsorption Capacity for Volatile Organic Compounds onto Activated Carbons by the Dubinin–Radushkevich–Langmuir Model. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57 (4), 497–506, <https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.4.497>.
12. Торосян Г.О., Исаков А.А., Симонян А.А., Давтян В.А., Оганесян Д.Н., Торосян Н.С. (2018) Технологические аспекты очистки сточных вод, *Вода-Magazine*, 3(127).

References:

1. Kozlov V.A., Golenkov A.V., Sapozhnikov S.P. (2019) Furfural — a poison, a marker of toxicity or an antidote? *Наркология Narcology*, №3, 84-94. <http://dx.doi.org/10.25557/1682-8313.2019.03.84-94>. (in Russ.). (accessed 16.02.2023).
2. Reed N.R., & Kwok E.S.C. (2014). *Furfural*. In: *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, pp. 685–688. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00147-0>.
3. GOST 12.1.007-76 System of labor safety standards, (SSBT). Harmful substances. Classification and general safety requirements 1977, (with Amendments No. 1, 2).
4. CAS-No.: 98-01-1 EINECSNo: Risk assessment 2-furaldehyde (Furfural) CAS-No.: 98-01-1 EINECSNo.: 202-627-7 Final report. The Netherlands, 2008. 179 p.
5. Torosyan G.H., Aidan Ghazi, Hovhannisyan D.N. (2010). Lignocellulosis: Convenient Sorbents for Wastewater Treatment from Phenol and Furfural, *Journal Food and Environment Safty of the Suceava University (Food Engineering)*, 9 (4), 131-138.
6. Torozova A. S. (2016), *Catalytic synthesis of biologically active substances from cis-verbenol epoxide using micro- and mesoporous materials*, (Ph.D.dissertation in Russ.), Tver, p.27.
7. Breck D. W. (1974). Zeolite molecular sieves, Structure, chemistry and use, A Wiley- Inter science publication, John Wiley & Sons,) New York-London- Sydney-Toronto, pp.781,..
8. Gazi A. (2012). *Investigation furfural containing water treatment with activated carbon& zeolites*, (Ph.D.dissertation), Yerevan, P. 61.
9. Hoydonckx H. E., Van Rhijn W. M., Van Rhijn W., De Vos D. E., Jacobs P. A. (2007), Furfural and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2.1.2, chemical properties, https://doi.org/10.1002/14356007.a12_119.pub2
10. József Tóth (2000). Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured above the Critical Temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 225(2), 378–383. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6723>.
11. Hsu-Wen Hung & Tsair-Fuh Lin (2007). Prediction of the Adsorption Capacity for Volatile Organic Compounds onto Activated Carbons by the Dubinin–Radushkevich–Langmuir Model, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(4), 497–506, <https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.4.497>.
12. Torosyan G.H., Isakov A.A., Simonyan A.A., Davtyan V.A., Oganesyanyan D.N., Torosyan N.S. (2018), Technological aspects of wastewater treatment, *Water-Magazine*, 3(127).