

**ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆԻ ԱՆՎԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ**

**ՄԻԼՎԱ ԱՐԱՅԻ ԳԵՈՐԳՅԱՆ**

**ԲՆԱԿԱՆ ՀԻՄՔՈՎ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐ և ԴՐԱՆՑ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ԾԱՆԸ  
ՄԵՏԱՂՆԵՐԸ ՋՐԻՑ ՀԵՌԱՅՆԵԼՈՒ ՀԱՄԱՐ**

**Բ.00.01 – «Անօրգանական քիմիա» մասնագիտությամբ քիմիական  
գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման  
ատենախոսության**

**Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր**

**ԵՐԵՎԱՆ – 2021**

---

**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. А.Б.НАЛБАНДЯНА НАН РА**

**СИЛЬВА АРАЕВНА ГЕВОРКЯН**

**СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДЫ**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.01 – <sup>o</sup> Неорганическая химия <sup>o</sup>**

**ЕРЕВАН – 2021**

Ատենախոսության թեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ.Նալբանդյանի անվան  
Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի գիտական խորհրդի կողմից:  
Գիտական ղեկավար քիմ. գիտ. դոկտոր,  
Ս.Ս. Հայրապետյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝

քիմ. գիտ. դոկտոր,  
Ն. Հ. Զուլումյան  
քիմ. գիտ. թեկնածու,  
Ռ.Խ. Աղամյան Առաջատար

կազմակերպություն՝ «Խաչատուր Աբովյանի անվան հայկական պետական  
մանկավարժական համալսարան»

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2021 թ. հոկտեմբերի 28-ին,  
ժամը 14 <sup>30</sup> -ին ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ.Նալբանդյանի անվան Քիմիական ֆիզիկայի  
ինստիտուտում գործող ԲՈՒԿ-ի 017 «Քիմիա» մասնագիտական խորհրդում (0014,  
Երևան, Պ.Սևակի փ.5/2):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ.Նալբանդյանի անվան ՔՖԻ-  
ի գրադարանում:

Մեղմագիրն առաքված է 2021 թ. Սեպտեմբերի 14-ին

017 Մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար

ֆիզիկա-մաթեմատիկական գիտությունների թեկնածու



Հ.Պ. Սարգսյան

---

Тема диссертационной работы утверждена на Ученом Совете Института химической  
физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА.

Научный руководитель:

доктор хим. наук,  
С.С. Айрапетян

Официальные оппоненты:

доктор хим. наук,  
Н.О. Зулумян  
кандидат хим. наук,  
Р.Х. Адамян

Ведущая организация: «Армянский государственный педагогический университет  
имени Х. Абовяна».

Защита диссертации состоится 28-го октября 2021 г. в 14 <sup>30</sup> часов на заседании  
Специализированного Совета 017 «Химия» Института химической физики им. А.Б.  
Налбандяна НАН РА (0014, Ереван, ул. П. Севака 5/2)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Химической физики им.  
А.Б.Налбандяна НАН РА.

Автореферат разослан 1 сентября 2021 г.

Учёный секретарь специализированного совета,

Кандидат физико-математических наук



Г.П. Саркисян

## КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность.

Загрязнение биосферы тяжелыми металлами в результате антропогенной деятельности является серьёзной проблемой во всем мире. Это обусловлено тем, что, в отличие от органических загрязняющих веществ, тяжелые металлы в природной среде не подвергаются процессам разложения и способны концентрироваться в объектах экосистемы – растениях, водоемах, почве, а затем по естественной пищевой цепочке, поступать в организм человека вместе с продуктами питания и питьевой водой. Поэтому так важен постоянный контроль за их содержанием не только в объектах окружающей среды, но и в пищевых продуктах. Тяжелые металлы составляют обширную и весьма опасную в токсикологическом отношении, группу веществ, включающих более 40 химических элементов. Особое внимание уделяется тем металлам, которые наиболее широко и в значительных объемах используются в производственной деятельности. В результате накопления во внешней среде они представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. Обычно рассматривают 12 элементов: Hg, Pb, Cd, As, Co, Sn, Zn, Ni, Fe, Cu, Cr, Tl. Некоторые из них необходимы для нормальной жизнедеятельности человека и животных, то есть могут быть отнесены к микроэлементам. Ионы тяжелых металлов часто могут обнаруживаться в промышленных сточных водах и их сброс в окружающую среду является угрозой. Следы этих элементов могут проявляться различными способами - от молекулярного растворенного состояния до коллоидных размеров и частиц микронного размера.

Существуют различные методы (механические, физико-химические, химические и биологические), которые в настоящее время применяются для удаления этих металлов. Среди физико-химических методов – адсорбция, является наиболее эффективным. В последние годы в очистке воды большое внимание уделяется природным сорбентам или сорбентам, полученным на их основе. Использование сорбентов на основе отходов и природных материалов очень актуально и вызывает большой интерес, так как ресурсосбережение и охрана окружающей среды являются приоритетными направлениями в современной науке и технике, а использование отходов в промышленных масштабах становится экономически целесообразным.

В большинстве случаев лучшие результаты достигаются при использовании синтетических сорбентов, например, ионообменных смол – ионитов, которым свойственны высокие сорбционные свойства и возможность повторного использования. Однако основным недостатком данных сорбентов является довольно высокая стоимость, обусловленная многостадийностью процессов получения. Кроме того, при промышленном синтезе в качестве исходных соединений используют токсичные вещества (бензол, фенолы и др).

Сорбенты на основе торфа и других природных пористых материалов (диатомит, бентонит) могут быть использованы для решения широкого круга задач. Торф является недорогим доступным сорбентом для извлечения широкого круга

загрязняющих веществ. Он может быть использован либо индивидуально, либо в качестве компонента комбинированных сорбентов и сложных композитных материалов. Торф является природной биологически активной средой, и эта активность очень важна для его использования в качестве сорбционной среды.

### **Цель работы**

Получение композитных сорбентов на основе природных материалов для извлечения тяжелых металлов из водных систем. В рамках этой цели было осуществлено:

- изучение сорбционных свойств сорбентов на основе торфа, влияние модифицирования поверхности торфа (в частности, хитозаном) на его сорбционные свойства;
- изучение сорбционных свойств сорбентов на основе природных пористых материалов (в частности диатомита и бентонита), а также  $MnO_2$ -содержащих систем;
- оценка сорбционной емкости полученных сорбентов с применением моделей Ленгмюра и Фрейндлиха в статическом и динамическом режимах.

### **Научная новизна**

Для очистки воды от тяжелых металлов разработаны новые композитные сорбенты на основе природных материалов (в частности диатомита, бентонита, торфа и хитозана).

Разработан экспресс-метод оценки механизма адсорбции полученных сорбентов и показано, что механизм адсорбции торфа является катионообменным.

Показано, что модифицирование поверхности торфа с помощью хитозана увеличивает его сорбционную емкость.

Показано, что сорбенты, содержащие  $MnO_2$ , могут использоваться для поглощения молибдена.

### **Практическая значимость работы.**

Разработаны сорбенты, которые нацелены на сорбцию тяжелых металлов из вод.

Полученные сорбенты разработаны на основе природных материалов (торф, хитозан, бентонит, диатомит).

### **Положения, выносимые на защиту.**

- 1. Получение композитных сорбентов на основе природных пористых материалов (диатомита и бентонита).**
- 2. Получение композитных сорбентов на основе торфа и хитозана.**
- 3. Получение  $MnO_2$ -содержащих сорбентов.**

Личный вклад автора состоит в постановке цели и исследовании задач, выборе методов и разработки путей их экспериментальной реализации, интерпретации и систематизации полученных результатов, формулировке выводов и основных научных положений, выносимых на защиту.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных форумах:

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных форумах:

1. Second International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materiales. 7-10 Sept. 2013, Tbilisi, Georgia.

2. 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materiales. 1-4 July 2015, Batumi, Georgia,

3. Четвёртая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», «Золь-гель 2016». 19-23 сент. 2016, г. Ереван, Армения.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК РА, 4 тезиса докладов.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 105 страницах, содержит 40 рисунков и 8 таблиц.

Первая глава посвящена обзору литературы, в которой рассмотрены современные проблемы получения сорбентов на основе природных материалов и процессов сорбции тяжелых металлов на таких системах.

Вторая глава диссертации посвящена обоснованию и описанию объектов и методов исследования.

В третьей главе обсуждаются процессы сорбции ионов тяжелых металлов на торф содержащем сорбенте (Вардениского месторождения, Гегаркуникской области Армении). В качестве объекта исследования был использован раствор сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  концентрацией 200 мг/л. Сорбционные свойства торфа были оценены методом ICP-MS. Для интерпретации экспериментальных данных были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что эти модели довольно точно описывают полученные экспериментальные данные сорбции.

Основной механизм сорбции торфа можно считать ионообменным, однако в силу того что на поверхности торфа существуют множества других функциональных групп, такие как спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, кетоны и фенольные гидроксиды, торф имеет высокую емкость комплексообразования. Таким образом, могут иметь место и другие механизмы связывания ионов металлов на поверхности торфа (например, комплексообразование). В частности, это можно отнести к урану и мышьяку в силу того, что они присутствуют в растворе не в чистом катионном виде, а в виде уранила и арсенита (или арсената). Поэтому наряду с ионным обменом прибавляется их комплексообразующее свойство и в результате наблюдается высокая степень сорбции.

В четвертой главе с помощью метода ААС были определены сорбционные емкости торф содержащих композитных сорбентов (в частности торф, модифицированный хитозаном). Модифицирование поверхности торфа хитозаном проводилось 3%-ным раствором хитозана, подкисленным раствором лимонной кислоты. Сшивание хитозановой пленки на поверхности осуществлены формальдегидом. Сорбционные процессы проводились в статическом режиме.

Методами SEM, XRF, ICP-MS исследованы  $\text{MnO}_2$ -содержащие композитные сорбенты и оценены их сорбционные свойства. В качестве пористых носителей для диоксида марганца, который обеспечивает функциональность сорбента, были

использованы силикагель и диатомит. Силикагелевый компонент был получен совместным осаждением из жидкого стекла с диоксидом марганца. В качестве источника последнего использован перманганат калия. Осаждение диоксида марганца проводили на поверхности пор пористых материалов (силикагель, диатомит) с использованием перекиси водорода и формальдегида.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Глава 1 представляет обзор литературы по природным сорбентам, которые используются для очистки вод от тяжелых металлов. Сделан анализ литературных данных, выводы из них и постановка задачи исследований.

### Глава 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С помощью метода ААС были определены сорбционные емкости торфсодержащих композитных сорбентов (в частности торф, модифицированный хитозаном). Метод может измерять до частей на миллиард грамма (мкг дм<sup>-3</sup>) в образце. Измерения проводились с помощью прибора ((АА-7000, А30784800185), (АСС-7000, А30694801102)).

Методом ICP-MS оценены сорбционные свойства MnO<sub>2</sub>-содержащих композитных сорбентов. Анализы были проведены на приборе Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS, фирмы Agilent, США.

Методами SEM, XRF исследованы MnO<sub>2</sub>-содержащие композитные сорбенты. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (XRF) включает измерения интенсивности рентгеновских лучей, испускаемых из образца в зависимости от энергии или длины волны. Количественный анализ включает в себя определение количества каждого атома, присутствующих в образце от интенсивности измеренных характеристических рентгеновских линий.

Метод БЭТ позволяет рассчитать удельную поверхность твердого тела, определить размер и объем пор по их эффективным радиусам, а также распределение пор по размерам. Метод БЭТ является наиболее распространенным методом определения пористых характеристик. Пористые характеристики были определены на приборе Gemini 7 фирмы Micromeritics.

### Глава 3 СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТОРФА

**Исследование сорбционных свойств торфа для удаления ионов меди из водных растворов в динамическом режиме.** Количество иона металла, сорбированного торфсодержащем сорбентом рассчитывался по формуле:

$$q = V (C_0 - C) / m$$

где: q - количество иона, меди адсорбированного на единицу массы сорбента (мг/г), при равновесии; C<sub>0</sub>, C - начальная и остаточная концентрации иона металла в растворе, соответственно (измерено в мг/л); V - объем раствора ионов металла (л); m - масса сухого сорбента (г).

На рис. 1 представлена изотерма адсорбции ионов меди на торфсодержащем сорбенте. Количество ионов меди было рассчитано согласно вышеприведенной формуле.

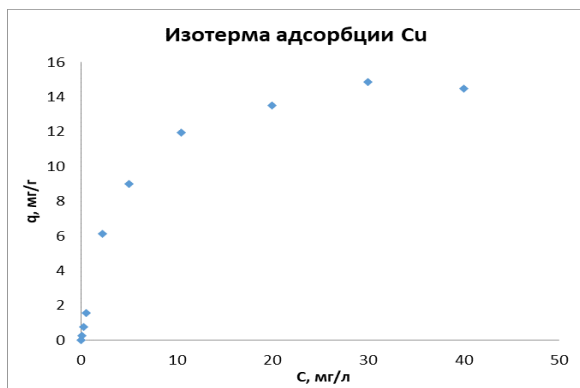


Рис.1 Экспериментальные точки сорбции иона меди, полученного на торфсодержащем сорбенте

Для интерпретации экспериментальных данных были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра был выбран для оценки максимальной адсорбционной емкости, соответствующей поверхностному насыщению торфсодержащего сорбента.

$$q = q_0 K_L C / (1 + K_L C)$$

Линеаризованная форма уравнения Ленгмюра, после перестановок имеет следующий вид:

$$C/q = 1/q_0 K_L + C/q_0$$

где:  $K_L$  является постоянной, связанная с энергией адсорбции/десорбции (L/мг), и  $q_0$  — максимальная адсорбция при полном насыщении поверхности торфсодержащего сорбента (мг/г). Эти константы были определены путем построения кривой  $C/q$  против  $C$ .

Модель Фрейндлиха была выбрана, чтобы оценить интенсивность адсорбции ионов металла на поверхности сорбента.

$$q = K_F C^{1/n}$$

и линеаризованная форма уравнения Фрейндлиха принимает вид

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C$$

где:  $K_F$  — Фрейндлиха постоянная и является показателем сорбционной емкости;  $n$  — постоянная, характеризующая сродство иона металла к сорбенту. Из прямой зависимости  $\log q$  от  $\log C$  определяются постоянные  $K_F$ , где  $\log K_F$  является точкой пересечения кривой с оси ординат, а  $1/n$  является ее наклоном.

Более высокие значения  $K_F$  показывают о большей сорбционной способности сорбента.

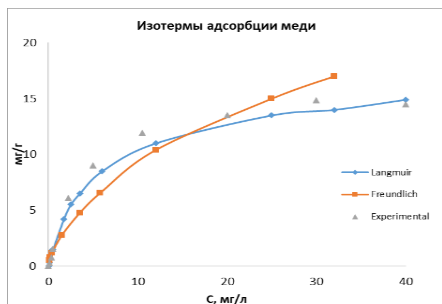


Рис. 2 Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха

Показано, что модель Ленгмюра более точно описывает полученные экспериментальные данные сорбции меди на торфосодержащем сорбента в динамическом режиме и поэтому эта модель была взята для оценки максимальной сорбционной емкости сорбента. Согласно этой модели, максимальная сорбционная емкость торфосодержащего сорбента составляет около 15 мг Cu(II) на 1 г сорбента.

#### Исследование сорбционных свойств торфа для удаления тяжелых металлов.

Сорбция была оценена отношением  $C/C_0$ , где  $C_0$  – содержание металла в исходном растворе, а  $C$  содержание металла в образцах воды, взятые после обработки раствора сорбентом через конкретные промежутки времени.

Из рис. 3 видно, что наибольшую степень адсорбции наблюдается у урана, далее бария, а потом мышьяка. Если на втором образце эта последовательность выражена более четко, то на первом образце торфа сорбция бария и мышьяка практически не отличаются.

Наблюдаемую высокую степень сорбции урана можно объяснить не только его меньшим содержанием в модельном растворе. Его содержание  $340:15 = 22.67$  раза меньше, чем содержание бария и  $110:15 = 7.33$  раза меньше, чем содержание мышьяка. Максимальное извлечение урана составляет 99,7% в то время, как для бария это значение составляет лишь 97.0% и 95.4% для мышьяка.

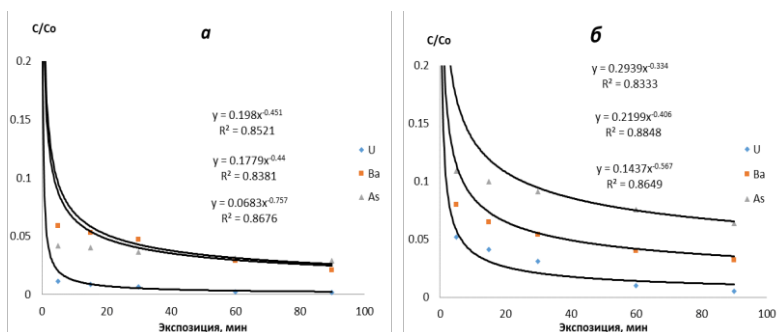




Рис. 3 Зависимость сорбции урана, бария и мышьяка из модельного раствора от продолжительности выдержки торфяной суспензии: а – на основе первого образца торфа; б – на основе второго образца торфа

Для наглядности кривые сорбции на рис.3 представлены в пределах значений ординат  $C/C_0 = 0,2$ , поскольку при больших значениях ( $C/C_0=1$ ) эти кривые невозможно различать друг от друга. Значения коэффициентов регрессии ( $R^2$ ) при экстраполивании полученных значений находятся в пределах:  $R^2=0,8649-0,8679$  для урана;  $R^2 = 0,8381-0,8848$  для бария и  $R^2 = 0,8333 -0,8381$  для мышьяка.

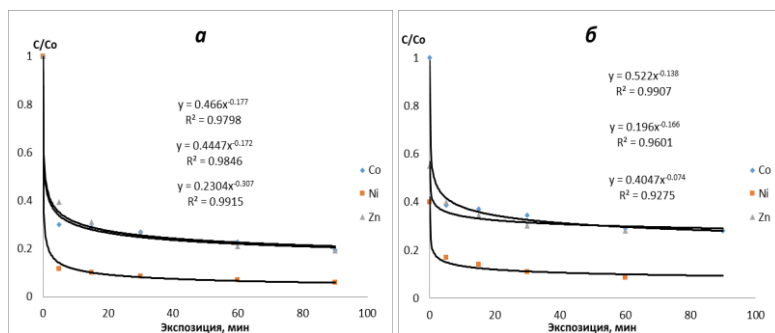


Рис. 4 Зависимость сорбции кобальта, никеля и цинка из модельного раствора от продолжительности выдержки торфяной суспензии: а – на основе первого образца торфа; б – на основе второго образца торфа

Из рис. 4 следует, что на обоих образцах торфа общая картина сорбции идентичны. Никель адсорбируется в большей степени, чем кобальт и цинк. В случае последних двух металлов, сорбция практически идентичны на обоих образцов торфа. Отличие только в степени извлечения металлов. На первом образце торфа степень адсорбции больше, чем на втором образце.

## Глава 4 КОМПЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### Влияние модификации поверхности торфа с хитозаном на сорбции ионов меди

На рис. 5 представлены экспериментальные данные по адсорбции ионов меди на торфе из водного раствора сульфата меди с концентрацией 629,32 мг/л по иону меди. Из рис. 5 следует, что максимальные значения адсорбированной меди на 1 г торфа составляет приблизительно 40 мг/г.

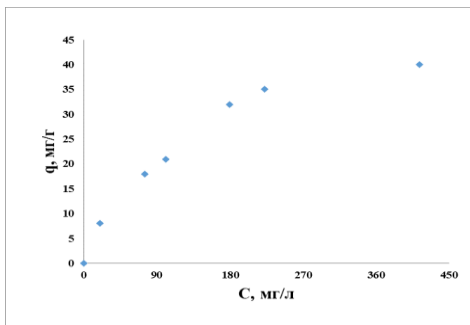


Рис. 5 Экспериментальные данные по адсорбции ионов меди на торфе

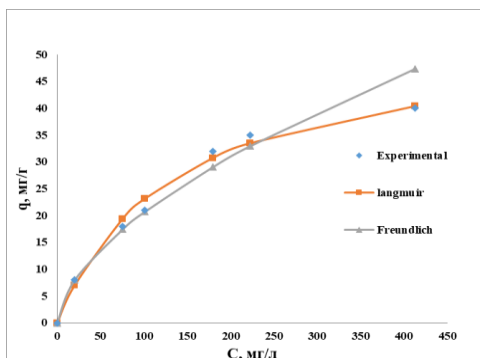


Рис. 6 Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха для сорбции Cu на торфе

Для моделирования и более точной оценки сорбционной емкости образца торфа на основе этих данных использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха. На рис. 6 представлены результаты адсорбции с использованием На рис. 6 представлены результаты адсорбции с использованием этих моделей. Из рис. 6 следует, что модель Ленгмюра наиболее точно описывает указанные экспериментальные данные, чем модель Фрейндлиха и сорбционная емкость данного образца торфа по меди составляет около 40 мг/г.

На рис. 7 представлены результаты этих моделей и следует, что модель Ленгмюра наиболее точно описывает указанные экспериментальные данные, чем модель Фрейндлиха. На основании рис. 7 сорбционная емкость данного образца торфа по меди составляет около 60 мг/г.

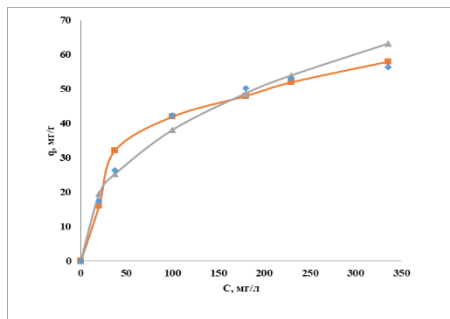


Рис. 7 Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха для сорбции Cu на торф-хитозан композитном сорбенте

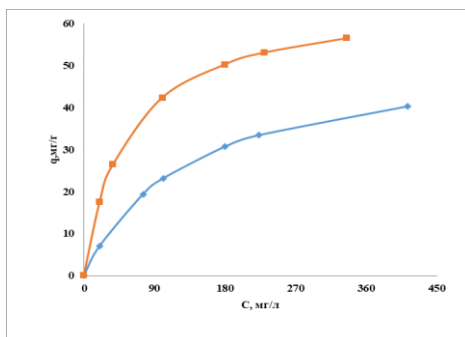


Рис. 8 Сравнение сорбционных емкостей: 1. Торф и 2. Торф, модифицированный хитозаном

На рис. 8 представлены кривые Ленгмюра, описывающие сорбционные емкости торфа и композитного сорбента из торфа и хитозана по меди. Из рис. 8 следует, что после модифицирования торфа хитозаном, сорбционная емкость такого композитного сорбента по сравнению с исходным торфом, увеличивается почти в 1,5 раза. По-всей видимости при этом в процессах сорбции задействованы обе механизма адсорбции, присущи торфу и хитозану. Они (механизмы), по сути, очень разные, поскольку на поверхности торфа существуют разного рода функциональных групп, которые могут быть вовлечены в процессы сорбции, в той или иной степени. Хитозан с этой точки зрения более простая система. Здесь за сорбцию ответственен  $\text{NH}_2$  группы.

**MnO<sub>2</sub>-содержащие композиционные сорбенты.** Методами SEM, XRF, ICP-MS исследованы MnO<sub>2</sub>-содержащие композитные сорбенты и оценены их сорбционные свойства.

Из рис.9 следует, что полученные сорбенты имеют однородную структуру и указанные сорбенты содержат диоксид марганца в количестве от 3.34-7.40 масс.%.

Такое количество диоксида марганца в составе сорбента позволяет этим системам быть эффективными сорбентами.

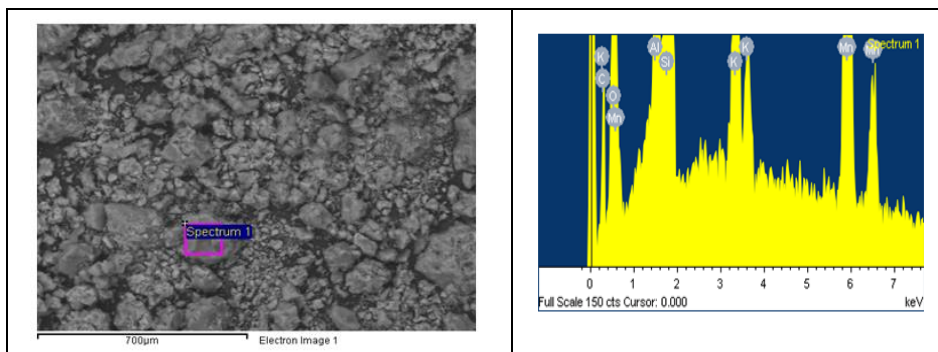


Рис. 9 SEM-изображение и XRF спектр сорбента SiMnO<sub>4</sub>.

Одним из важнейшей характеристикой сорбента является его способность регенерироваться. С этой точки зрения, полученные MnO<sub>2</sub>-содержащие сорбенты легко регенерируются, кроме того, после регенерации увеличивается не только их сорбционная емкость, но и уменьшается начальная остаточная концентрация в растворе, что очень важно при получении больше чистых систем (см. рис. 10). Из рисунка 10 следует, что кривая сорбции после регенерации располагается намного ниже (более низкие значения C/C<sub>0</sub>) кривой исходного сорбента. Регенерацию проводили с помощью 10%-ной азотной кислоты. Кривые на рис. 10 и последующих рисунках были построены на основе данных, получены методом ICP-MS.

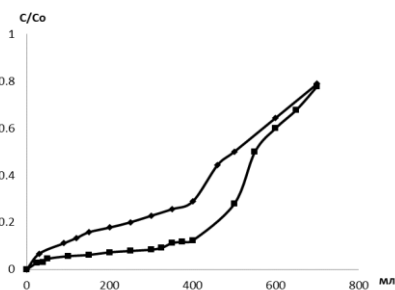


Рис.10 Сорбция K<sup>+</sup> на сорбентах SiMnO<sub>4</sub>: 1- исх, 2- после регенерации.

Концентрация исх. раствора КОН – 1 г/л.

Второй тип MnO<sub>2</sub>-содержащего сорбента, был получен с применением формальдегида вместо перекиси водорода.

Из рис. 10 следует, что сорбент, полученный при сравнительно низких значениях рН 9.0 имеет больше сорбционной способностью, нежели сорбент, полученный при сравнительно высоких значениях рН 11.0.

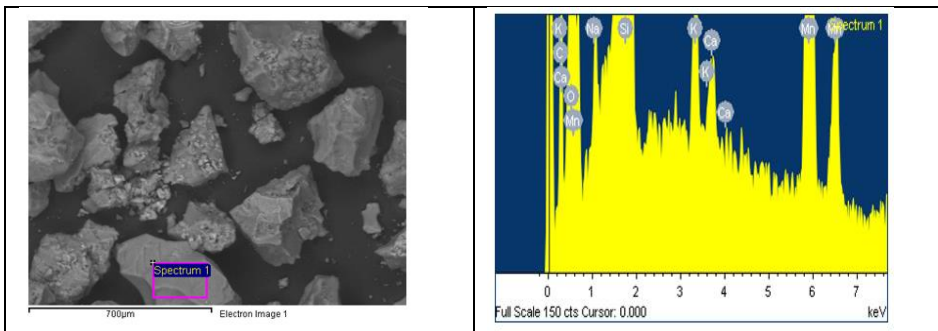


Рис. 11 SEM изображение и XRF спектр сорбента  $\text{SiMnO}_4 - \text{CHOH}$

По-видимому, при высоких значениях pH не происходит структурирование и фиксации диоксида марганца именно на поверхности кремнеземной матрицы.

Особенность третьего типа  $\text{MnO}_2$  – содержащего сорбента в том, что тот содержит еще и диатомит в качестве широкопористого носителя вместе с силикагелем.

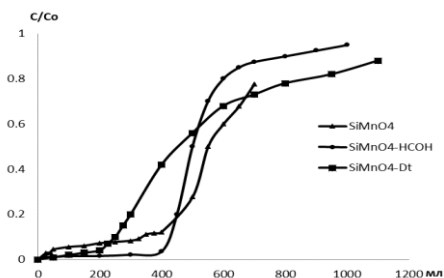


Рис.12 Сорбция  $\text{K}^+$  на  $\text{MnO}_2$  – содержащих сорбентах. Концентрация исходного раствора KOH – 1 г/л

Введение в систему широкопористого компонента (в данном случае диатомита) имеет целью увеличивать процессы массопереноса, поскольку процессы, происходящие на поверхности раздела фаз, во многом зависят насколько эффективно происходят процессы массопереноса. Наряду с силикагелем (полученный в результате гелирования жидкого стекла) наличие широкопористого диатомита со средним диаметром пор 200нм, создают хорошие предпосылки для эффективного массопереноса. В качестве такого материала был использован диатомит. На рис. 12 представлены кривая сорбции калия на сорбенте  $\text{SiO}_2 - \text{MnO}_2 - \text{Dt}$ .

По-всей видимости наиболее важным при сорбции является не только содержание  $\text{MnO}_2$ , но и их доступность, то есть насколько равномерно они

распределены на поверхности пористой системы, то есть определяющим в процессах сорбции становится доступность функциональных групп, обусловленной  $MnO_2$ .

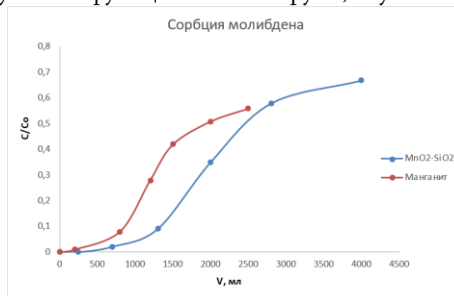


Рис.13 Адсорбция молибдена из водного раствора (с содержанием молибдена 0.72 мг/л) на сорбенте полученного из манганита Чиатурского месторождения (Республика Грузия) и  $MnO_2-SiO_2$

На основе манганита Чиатурского месторождения (содержание диоксида марганца 18 масс. %) были получены сорбенты. Полученный таким образом сорбенты был испытан на адсорбцию молибдена ( см. Рис.13).

**Композитные сорбенты.** Сущность метода состоит в том, что получают высокодисперсную однородную смесь, состоящий из хитозана, формальдегида карбамида, снижают значение рН однородной смеси до полимеризации формальдегида и карбамида, с дальнейшим образованием микросферических частиц. Смесь хранят при комнатной температуре, осадок микросферических частиц фильтруют, промывают водой и сушат. Полученные микросферические частицы промывают водой 3-4 раза, сушат при температуре 600°C до порошкообразного состояния.

### Выводы

1. Торф может эффективно адсорбировать тяжелые металлы из воды, на основе чего можно получить эффективные сорбенты.
2. Для оценки полученных экспериментальных данных по сорбции меди на торфосодержащем сорбенте с использованием моделей Ленгмюра-Фрейндлиха, было показано, что максимальная сорбционная емкость торфосодержащего сорбента составляет 15 мг  $Cu(II)$  на 1 г сорбента.
3. Модификация поверхности торфа хитозаном приводит к значительному увеличению адсорбционной емкости сорбента. По-видимому, наряду с катионообменной адсорбции торфом происходит адсорбция меди комплексобразованием с помощью хитозана. Оптимальное количество адсорбированной меди из водного раствора при этом составляет 50 мг/г.
4. Механизм адсорбции торфяных и торф-содержащих материалов (сорбентов), помимо других типов адсорбции, носит катионообменный характер, о

чем свидетельствует идентичность профилей изменения рН этих материалов с профилем изменения рН катионита.

5. Установлено, что обработка торфа соляной кислотой повышает его сорбционную способность, то есть в результате кислотной обработки активные сорбционные центры освобождаются, что и приводит к увеличению сорбционной способности.

6. Показано, что на основе  $MnO_2$ -содержащих материалов (в частности, природных манганитов) получают эффективные сорбенты, которые можно использовать для селективной адсорбции ряда элементов из вод.

#### **Основное содержание диссертации отражено в статьях:**

1. S. Gevorgyan, S. Hayrapetyan Effect of modification of peat surface with chitosan on sorption of copper ions, Proceedings of the Yerevan State University, Chemistry and Biology, 2017, 51(1), p.17-20.

2. S. Gevorgyan Study of sorption properties of peat for removing copper ions from aqueous solutions in dynamic mode, Proceedings of the Yerevan State University, Chemistry and Biology, 2016, №2, p.23-26.

3. С.С. Айрапетян, С.А. Геворкян, Л.С. Айрапетян, С.Ф. Барегамян, Г.П. Пирумян Исследование сорбционных свойств торфа для удаления тяжелых металлов, Химический журнал Армении, 69, №3, 2016, с.257-265.

4. S. Gevorgyan, S.Hayrapetyan, E.Alvarenga, L.S.Hayrapetyan, G.P. Pirumyan, B.Salbu Manganese dioxide ( $MnO_2$ )-containing composite sorbents, International Conference on Advanced Materiales and Technologies (ICMAT). 21-23 Okt. 2015, Tbilisi, Georgia p.249-254.

5. С.А.Геворкян, С.С.Айрапетян, Д.А.Мартиросян Определение сорбционной емкости торфа по Sr, Zn, Fe, Химический журнал Армении, 71, №1-2, 2018, с. 62-67.

6. S. Gevorgyan, S. Hayrapetyan, M. Hayrapetyan, H. Khachatryan, Periódico Tchê Química, 2020, 17(20), p. 469-477.

## ՄԻԼՎԱ ԱՐԱՅԻ ԳԿՈՐԳՑԱՆ

### ԲՆԱԿԱՆ ՀԻՄՔՈՎ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐ և ԴԲԱՆՑ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ԾԱՆՐ ՄԵՏԱՂՆԵՐԸ ԶՐԻՑ ՀԵՌԱՑՆԵԼՈՒ ՀԱՄԱՐ

#### Ա Մ Փ Ո Փ Ա Գ Ի Ր

Անտրոպոգեն գործունեության հետևանքով կենսոլորտի աղտոտումը ծանր մետաղներով առաջացնում է լուրջ խնդիրներ ամբողջ աշխարհում: Դա պայմանանվորված է նրանով, որ ի տարբերություն օրգանական աղտոտիչների, մետաղները բնության մեջ չեն ենթարկվում քայքայման և կարող են կուտակվել տարբեր էկոհամակարգում՝ բույսերում, ջրամբարներում, հողում, այնուհետև բնական սննդային շղթայով անցնում են մարդու օրգանիզմ՝ սննդի և խմելու ջրի միջոցով: Այդ իսկ պատճառով կարևոր է դրանց պարունակության մշտական ստուգումը շրջակա միջավայրի տարբեր օբյեկտներում: Ծանր մետաղներն իրենց թունավորության աստիճանով ընդգրկում են լայն և բավականին վտանգավոր նյութերի խումբ, որոնք ներառում են 40 քիմիական էլեմենտ: Հատուկ ուշադրություն է հատկացվում այն մետաղներին, որոնք ավելի լայն կիրառում ունեն արտադրական պրոցեսներում: Արդյունքում, դրանց կուտակումը արտաքին միջավայրում իրենից ներկայացնում է լուրջ վտանգ իրենց կենսաբանական ակտիվության և տոկսիկության տեսանկյունից: Սովորաբար դիտարկում են 12 էլեմենտ՝ սնդիկ (Hg), կապար (Pb), կադմիում (Cd), արսեն (As), կոբալտ (Co), անագ (Sn), ցինկ (Zn), նիկել (Ni), երկաթ (Fe), պղինձ (Cu), քրոմ (Cr), թալիում (Tl), դրանցից որոշները անհրաժեշտ են մարդու և կենդանիների սովորական կենսագործունեության համար և համարվում են միկրոէլեմենտներ: Ծանր մետաղների և ռադիոնուկլիդների բարձր պարունակությունը թթվային հոսքերում բացասաբար է անդրադառնում ջրային համակարգի կենսաբազմազանության վրա: Այս էլեմենտների հետքերը կարող են ի հայտ գալ տարբեր ձևերով՝ մոլեկուլային լուծված վիճակից մինչև կոլոիդային չափերի և միկրոնային չափի մասնիկներ:

Գոյություն ունեն տարբեր մեթոդներ (մեխանիկական, ֆիզիկա-քիմիական, քիմիական և կենսաբանական), որոնք ներկայումս օգտագործվում են ջրերից մետաղների հեռացման համար: Ֆիզիկա-քիմիական մեթոդի մեջ ադսորբցիան հանդիսանում է ամենաարդյունավետը: Վերջին տարիներին ջրերի մաքրման մեջ մեծ ուշադրություն է դարձվում բնական սորբենտներին կամ դրանց հիման վրա ստացված սորբենտներին: Տորֆի հիման վրա սորբենտները կարող են օգտագործվել լայն շրջանակի խնդիրների լուծման համար:

Աշխատանքի կարևորությունը կայանում է թափոնների և բնական նյութերի հիման վրա սորբենտների ստացմանը և դրանց օգտագործմանը, ինչը շատ արդիական է և մեծ հետաքրքրություն է առաջացնում, քանի որ ռեսուրսների խնայողությունը և շրջակա միջավայրի պահպանումը հանդիսանում է առաջնահերթ ուղղվածություն ժամանակակից գիտության և տեխնոլոգիայի մեջ, իսկ արդյունաբերական մասշտաբների թափոնների օգտագործումը դառնում է տնտեսապես շահավետ: Ինչպես նաև թափոնաջրերի մաքրման համար նոր, արդյունավետ սորբենտների մշակման մեջ: Գոյություն ունեցող թափոնաջրերն



իրենց ֆիզիկա-քիմիական ցուցանիշներով շատ տարբեր են և խնդիր է առաջանում ստանալ սորբենտներ, որոնք նպատակաուղղված են կոնկրետ տիպի թափոնաջրերից որոշակի ծանր մետաղների հեռացման համար: Մետաղների հեռացման ժամանակ լավ արդյունքներ ստանում են օգտագործելով արհեստական սորբենտներ, օրինակ՝ իոնափոխանակային խեժեր՝ կատիոնիտներ, որոնց բնորոշ են բարձր սորբցիոն հատկություններ և բազմակի օգտագործման հնարավորություն: Սակայն, տվյալ սորբենտների հիմնական թերությունը դրանց թանկությունն է, որը պայմանավորված է ստացման բազմաստիճան պրոցեսներով:

Տորֆը հանդիսանում է ոչ թանկարժեք, հասանելի սորբենտ, որը օգտագործվում է աղտոտիչների լայն շրջանակի հեռացման համար: Այն կարող է օգտագործվել առանձին կամ որպես համակցված սորբենտների և բարդ կոմպոզիտային նյութերի բաղադրիչ: Տորֆը հանդիսանում է բնական կենսաբանորեն ակտիվ միջավայր և այդ ակտիվությունը շատ կարևոր է այն որպես սորբցիոն միջավայր օգտագործելու համար:

Աշխատանքի նպատակն է բնական նյութերի հիմքով կոմպոզիտային սորբենտների ստացումը՝ ջրային միջավայրերից ծանր մետաղների հեռացման համար: Այդ նպատակով իրականացվել են տորֆի հիման վրա ստացված սորբենտների սորբցիոն հատկությունների ուսումնասիրություն, տորֆի մակերեսը խիտոզանով մոդիֆիկացման ազդեցությունը նրա սորբցիոն հատկությունների վրա, բնական ծակոտկեն նյութերի հիման վրա ստացված սորբենտների հատկությունների ուսումնասիրություն (մասնավորապես դիատոմիտ և բենտոնիտ), ստացված սորբենտների սորբցիոն ունակությունների գնահատում ստատիկ և դինամիկ ռեժիմներում օգտագործելով Լենգմյուրի և Ֆրեյնդլիխի մոդելները:

Մշակվել են բնական նյութերի հիմքով կոմպոզիտային սորբենտների (մասնավորապես դիատոմիտ, տորֆ և խիտոզան) ստացման մեթոդներ՝ ջրերից ծանր մետաղները հեռացնելու համար:

Ցույց է տրվել, որ տորֆի մակերեսը խիտոզանով մոդիֆիկացնելուց հետո նրա սորբցիոն ունակությունը մեծանում է 1,2-1,5 անգամ:

Մշակվել են մագնիսական հատկություններով խիտոզան պարունակող սորբենտների ստացման եղանակ: Որպես մագնիսական նյութեր օգտագործվել են երկվալենտ մետաղների ֆերիտներ, ինչպես նաև մագնետիտ:

Հաստատվել է, որ  $\text{SiO}_2\text{-MnO}_2$  դիատոմիտի ներառումը համակարգի բաղադրության մեջ բերում է սորբցիոն գործընթացների բարելավմանը:

Մշակվել են սորբենտներ, որոնք նպատակաուղղված են թափոնաջրերից ծանր մետաղների հեռացմանը: Սորբենտները ստացվել են բնական նյութերի հիման վրա (տորֆ, խիտոզան, բենտոնիտ, դիատոմիտ):

# **SORBENTS BASED ON NATURAL MATERIALS AND THEIR USE FOR REMOVING HEAVY METALS FROM WATER**

## **SUMMARY**

Pollution of the biosphere by heavy metals, as a result of anthropogenic activities, causes serious concern throughout the world. This is due to the fact that, unlike organic pollutants, metals in the natural environment, without subjecting decomposition processes and the possibility to concentrate in the ecosystem objects - plants, water bodies, soil, and then along the natural food chain, to enter the human body together with food products and drinking water. Therefore, constant monitoring of their content is important, not only in environmental objects, but also in food products. Heavy metals make up a vast and very dangerous, toxicologically, group of substances, including more than 40 chemical elements. Particular attention is paid to those metals that are used most widely and in significant amounts in production. As a result, accumulation in the external environment is a serious hazard in terms of their biological activity and toxic properties. Usually, 12 elements are measured: mercury (Hg), lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), cobalt (Co), (Sn), zinc (Zn), nickel (Ni), iron (Fe), copper (Cu), chromium (Cr), thallium (Tl), some of them are necessary for normal vital activity of humans and animals, that is, they can be attributed to microelements. Heavy metal ions can often be found in industrial wastewater and their discharges in an environment. The high content of heavy metals and radionuclides in acidic streams has a negative impact on the conformity of the water system. Traces of these elements can manifest themselves in various ways - from molecular dissolved state to colloidal sizes and particles of micron size.

There are various methods (mechanical, physicochemical, chemical and biological) that are currently used to remove these metals. Among the physico-chemical methods - adsorption, is the most effective. In recent years, in the purification of water, much attention has been paid to natural sorbents or sorbents obtained on their basis. Adsorbents based on peat can be used to solve a wide range of problems.

The importance of work is to use of sorbents based on waste and natural materials is very relevant and is of great interest, since resource conservation and environmental protection are priority areas in modern science and technology, and the use of waste on an industrial scale becomes economically viable. As well as in the development of new, efficient sorbents for wastewater treatment. Existing wastewater is very different from their physico-chemical indexes and there is a problem of receiving sorbents that are targeted to removing certain heavy metals from specific types of wastewaters. When removing metals, good results are obtained using artificial sorbents such as ion exchange resins, cationites characterized by high absorbency and multiple use. However, the main disadvantage of these sorbents is their high cost, which is due to multi-step processes.

Peat is an inexpensive available sorbent to extract a wide range of contaminants. It can be used either individually or as a component of combined sorbents and composite materials. Peat is a natural biologically active medium, and this activity is very important for its use as a sorption medium.

The purpose of the work is to production of composite sorbents based on natural materials for extraction of heavy metals from water systems. Within this framework, the following have been implemented: study of sorption properties of sorbents based on peat, the effect of modifying the surface of peat with chitosan on its sorption properties, study of sorption properties of sorbents on the basis of natural porous materials (in particular diatomite and bentonite), an estimation of sorption capacities, the received sorbents with application of models of Langmuir and Freindlich in static and dynamic modes.

New methods for obtaining composite sorbents based on natural materials (in particular, diatomite, peat and chitosan) have been developed for use in the extraction of heavy metals from water.

It is shown that the modification of the peat surface with chitosan increases its sorption capacity by 1.2-1.5 times.

Chitosan-containing sorbents with magnetic properties have been developed. Ferrous divalent metals, as well as magnetite, were used as magnetic materials.

It has been established that the introduction of diatomite into the composition of the  $\text{SiO}_2\text{-MnO}_2$  system leads to an improvement in the sorption processes.

Practical significance of the work. Sorbents have been developed that are aimed at sorption of heavy metals from water.

Obtained sorbents are developed on the basis of natural materials (peat, chitosan, bentonite, diatomite).