

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ НА ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Cd(II), Pb(II) И Cu(II)

© 2020 г. Р. Р. Ильясова<sup>1\*</sup>, И. А. Массалимов<sup>1</sup>, А. Г. Мустафин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Баширский государственный университет, Уфа, Россия

\*E-mail: Ilyasova\_R@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2018;

после доработки 17.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

Исследовано влияние степени дисперсности частиц сорбентов на основе природных минералов (вермикулита и перлита) на их сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов Cd(II), Cu(II) и Pb(II). Размер частиц варьировали в диапазоне от субмикронного до нанометрового (от 250 мкм до 100 нм), применяя различные способы диспергирования сорбентов (измельчение на ударно-центробежной и планетарной шаровой мельницах), которые помогли уменьшить размер частиц в 1.5–100 раз. Установлено, что сорбция изученных ионов металлов на поверхности всех субстратов независимо от их степени дисперсности описывается моделью Ленгмюра. Невысокие значения теплоты сорбции ионов свидетельствуют о физическом характере сорбции. Увеличение степени дисперсности сорбентов способствовало значительному повышению сорбционной активности диспергированных частиц вермикулита и перлита по отношению к указанным ионам (рост степени извлечения – до двукратного). Оптимизация условий сорбции позволила достичь высокой эффективности последней со степенью извлечения ионов Cd(II), Cu(II) и Pb(II) ~99.9% при концентрации ионов  $10^{-4}$  моль/л в условиях, близких к нейтральным, и температурах, близких к комнатной.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, сорбция, сорбент, степень дисперсности, изотермы сорбции.

**DOI:** 10.31857/S0207401X20020041

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время загрязнение окружающей среды соединениями тяжелых металлов является одной из наиболее острых проблем. Это связано с высокой биологической активностью ионов тяжелых металлов, способных оказывать существенное воздействие как на здоровье человека, так и на биоту в целом. Среди тяжелых металлов выделяют биогенные, которые необходимы для жизнедеятельности человека, животных и растений, в частности ионы меди(II). Несмотря на их биологическую значимость, ионы Cu(II) при повышенном содержании их в воде и пище представляют опасность для биоты. Другие тяжелые металлы (ксенобиотики) чужды всему живому: попадая по пищевой цепочке в организм, они приводят к его отравлению или гибели. Это относится к ионам кадмия и свинца(II) [1, 2].

Известно, что значения предельно допустимых концентраций (ПДК) ионов в питьевой воде составляют: Cu(II) – не более 1.0 мг/л, Cd(II) – не более 0.01 мг/л, Pb(II) – не более 0.03 мг/л [3]. Однако содержание данных ионов в промышленных сточных водах часто превышает ПДК ионов в де-

сятки, сотни и тысячи раз. Поэтому проблема очистки отходов производства, в частности сточных вод, от тяжелых металлов является важной задачей.

В настоящее время используются различные способы очистки промышленных сточных вод. На глубоких стадиях очистки воды для извлечения органических и неорганических веществ, в том числе ионов тяжелых металлов, как правило, используют сорбционный метод с применением сорбентов природного и искусственного происхождения. Однако используемые сорбенты (угли, оксиды металлов и др.) недостаточно эффективны, при этом отсутствуют надежные способы регенерации сорбентов и ресурсосберегающие технологии очистки.

Природные сорбенты привлекают внимание исследователей с точки зрения экономичности и безопасности для окружающей среды. Работ, посвященных сорбционному извлечению неорганических и органических веществ сорбентами различной природы, достаточно [4–15]. Однако часто предлагаемые процессы требуют создания определенных условий (предварительной обработки сорбентов, создания кислой сорбционной, а в ряде случаев – щелочной среды, добавления к

сорбенту специальных дорогостоящих добавок, увеличивающих его сорбционную активность и т.д.), что приводит к высоким энергетическим затратам на проведение сорбционного процесса.

В данной работе изучен сорбционный процесс очистки водных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов, с использованием природных сорбентов минерального происхождения. Предполагалось повысить эффективность процесса не только за счет применения природных сорбентов, но и за счет увеличения степени дисперсности их частиц. При этом использовалось известное положение, что с уменьшением размера частиц увеличивается удельная поверхность материалов с одновременной активацией и увеличением сорбционной активности. С развитием нанотехнологий и механохимического синтеза появилась возможность получения безопасных, доступных и экономичных сорбционных материалов на основе частиц с размерами из субмикронного и нанометрового диапазонов [16, 17].

Целью настоящей работы было изучение влияния степени дисперсности материалов природного происхождения (вермикулита и перлита) на их сорбционные характеристики по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  с целью разработки высокоэффективных сорбентов с высокой площадью удельной поверхности, которые работали бы в условиях, близких к нейтральным, при температурах, близких к комнатным.

В качестве объектов исследования были выбраны природные минералы вермикулит и перлит, основными компонентами которых являются оксид кремния и оксид алюминия. Следует отметить, что вермикулит по сравнению с перлитом имеет более высокую стоимость, однако он содержит в 1.5–2 раза меньше оксида кремния в своем составе, чем перлит. Недостатком оксида кремния является конкурентная сорбция воды. Поэтому представляло интерес изучение сорбционных характеристик природных материалов, аналогичных по составу, но различных по содержанию основных компонентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления водных растворов металлов использовали реактивы марок “х. ч.”, “ч. д. а.” и “о. с. ч.”, в частности медь сернокислую пятиводную ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), кадмий азотнокислый пятиводный ( $\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), свинец азотнокислый ( $\text{Pb(NO}_3)_2$ ). Исходные растворы солей с концентрацией от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  моль/л готовили путем растворения навесок исследуемых веществ в дистиллированной воде с последующим разбавлением.

Для исследований использованы природные минералы вермикулит (Потанинское месторождение, Челябинская область) и перлит (Мухомор-Талинское месторождение, республика Бурятия).

Для изучения их сорбционных свойств исходные минералы предварительно механически измельчали с помощью ударно-центробежной мельницы Alpine Z-160 (УЦМ) и планетарной шаровой мельницы LE-101 (ПШМ).

Точный химический состав материалов до и после измельчения определен с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного спектрометра XL 3T Niton (ThermoNiton, США). Распределение частиц вермикулита и перлита по размерам установлено с использованием лазерного анализатора SALD 7071 (Шимадзу, Япония), позволяющего проводить измерения в режиме реального времени.

При проведении аналитических исследований применяли методы атомно-абсорбционной спектроскопии и фотометрии по известным методикам с помощью атомно-абсорбционного спектрометра AAC-7000 (Шимадзу, Япония) и фотокolorиметра КФК-2МП [18–23]. Атомно-абсорбционное определение ионов проведено при электротермическом способе атомизации пробы; при этом длина волны для иона  $\text{Cu(II)}$  составила 324.8 нм, для иона  $\text{Cd(II)}$  – 228.8 нм, для иона  $\text{Pb(II)}$  – 283.3 нм. Для количественного определения изученных ионов методом фотометрии растворы  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  фотометрировали в диапазоне волн 400–600 нм. При этом для иона меди(II) использовали светофильтр с максимальной длиной волны светопоглощения в 430 нм, для ионов свинца – 520 нм, для ионов кадмия – 590 нм.

Значения pH растворов регулировали посредством прибавления определенных объемов 0.1 н водных растворов азотной кислоты и гидроксида калия. Величины pH растворов контролировали с помощью потенциометра ОР–264/1 (Redelkis, Венгрия).

Сорбция ионов частицами вермикулита проведена в статическом режиме по известным методикам [24]. Эффективность сорбции ионов определяли путем измерения степени извлечения  $R$  (%), которая рассчитывается по формуле

$$R = [C_0 - C/C_0] \cdot 100\%,$$

где  $C_0$  и  $C$  – исходная и равновесная концентрации извлекаемых веществ, моль/л.

Величину сорбции  $\Gamma$  (моль/г) определяли по формуле

$$\Gamma = (C_0 - C)V/m,$$

где  $V$  – объем раствора соли, л;  $m$  – масса сорбента, г.

Для определения значений параметров сорбции использовали линейную форму уравнений модели Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} [KC/(1 + KC)]$$

или  $1/\Gamma = (1/\Gamma_{\infty}) + [1/(\Gamma_{\infty}K)(1/C)],$

где  $G_{\infty}$  — предельная величина сорбции,  $K$  — константа сорбции,  $C$  — равновесная концентрация иона в растворе (моль/л).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вермикулит — природный минерал из класса гидрослюд (группа слоистых алюмосиликатов). В основе структур силикатов лежит группа  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , в центре которой находится ион  $\text{Si}^{4+}$ , а в вершинах — четыре иона кислорода  $\text{O}^{2-}$ . В кремнекислородных тетраэдрах кремний может замещаться частично алюминием (алюмосиликаты). Кремнекислородные и алюмокремнекислородные тетраэдры различно сочетаются друг с другом, что определяет разнообразие структур силикатов.

Перлит — горная порода вулканического происхождения, продукт быстрого застывания магматической лавы, вулканическое стекло. Основные компоненты перлита — оксиды кремния и алюминия.

Известно, что механическое измельчение материалов и, соответственно, уменьшение размеров их частиц приводят к изменению физико-химических свойств, в частности — к энергетической активации образующихся частиц и увеличению сорбционной активности. Получение частиц субмикронного размера и еще меньших возможно при использовании мельниц различного типа [16, 17, 25–27]. В табл. 1 приведены размеры исходных частиц вермикулита и перлита, а также частиц, полученных в результате механического измельчения природных материалов в ударноцентрированной и планетарной шаровой мельницах.

Измерение размеров частиц до и после измельчения исходных вермикулита и перлита показало, что механическое диспергирование изученных материалов привело к уменьшению размеров их частиц (табл. 1). Наблюдалось значительное уменьшение размера частиц сорбентов при измельчении на мельницах различного типа по сравнению с исходными материалами, в частности:

- 1) перлита, измельченного в УЦМ, в 1.5–2 раза;
- 2) перлита, измельченного в ПШМ, в 5–50 раз;
- 3) вермикулита, измельченного в УЦМ, в 2–3.5 раза;
- 4) вермикулита, измельченного в ПШМ, в 50–100 раз.

Таким образом, более высокая степень дисперсности была достигнута при диспергировании сорбентов в ПЦМ по сравнению с УЦМ.

Наблюдаемый эффект можно объяснить с точки зрения принципа работы мельниц. В основе работы УЦМ лежит принцип “свободного удара”. В соответствии с литературными данными, разрушение “свободным ударом” ведет к образованию дробленых зерен сорбентов правильной формы. За счет “свободного удара” и устройства ускорителя

**Таблица 1. Размер частиц и удельная площадь поверхности вермикулита и перлита: исходного природного минерала (1), измельченного в УЦМ (2) и в ПШМ (3)**

| Сорбент    | Размер частиц     | $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$ |
|------------|-------------------|--------------------------------------|
| Перлит     | 10–100 мкм (1)    | 71 (1)                               |
|            | 7–50 мкм (2)      | 88 (2)                               |
|            | 200 нм–20 мкм (3) | 92 (3)                               |
| Вермикулит | 10–250 мкм (1)    | 85 (1)                               |
|            | 5–70 мкм (2)      | 96 (2)                               |
|            | 100 нм–5 мкм (3)  | 106 (3)                              |

**Таблица 2. Состав (в %) исходных минералов вермикулита и перлита**

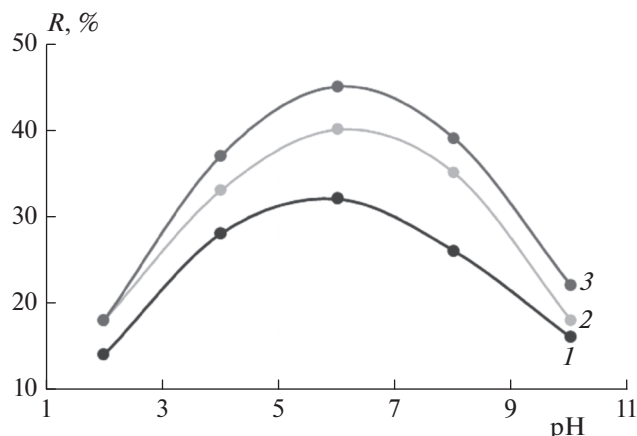
| Компонент сорбента      | Сорбент    |        |
|-------------------------|------------|--------|
|                         | вермикулит | перлит |
| $\text{SiO}_2$          | 42         | 74     |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 15         | 10     |
| $\text{FeO}$            | 12         | 3      |
| $\text{CaO}$            | 5          | 2      |
| $\text{MgO}$            | 12         | 1      |
| $\text{TiO}_2$          | —          | 0.1    |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 2          | 2      |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 1          | 2      |
| $\text{H}_2\text{O}$    | 10         | 5      |

теля мельницы размер частиц может быть менее 200 мкм [25, 26].

В другом способе, при измельчении в ПШМ, частицы материалов претерпевают изменения в результате соударений с мелющими телами и стенками барабана при высоких ускорениях и в результате интенсивной механической обработки. Механически активированные частицы обладают более высокой реакционной способностью, чем частицы, полученные другими способами. Размеры частиц в ряде случаев могут лежать в нанометровом диапазоне. Как видно из табл. 1, с уменьшением размера частиц увеличивалась также удельная площадь поверхности сорбентов —  $S_{\text{уд}}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ).

Методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа установлено, что химический состав вермикулита и перлита до и после измельчения характеризуется достаточным постоянством (табл. 2).

Для выбора оптимальных условий сорбционного извлечения ионов металлов из водных растворов экспериментально установлены условия сорбционного концентрирования изученных ионов: рН сорбции, температура, время установления сорбционного равновесия, соотношение массы сорбента к объему водного раствора солей.



**Рис. 1.** Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  частицами перлита: 1 – исходного сорбента, 2 – измельченного в ударно-центробежной мельнице, 3 – измельченного в планетарной шаровой мельнице.

В результате проведенных исследований установлены оптимальные условия сорбции изученных ионов: pH сорбции – 5.5–6.2; температура – 20°C; время установления сорбционного равновесия – 5 мин, соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли 0.5 г вермикулита и 1 г перлита на 25 мл водного раствора соли исследуемого металла.

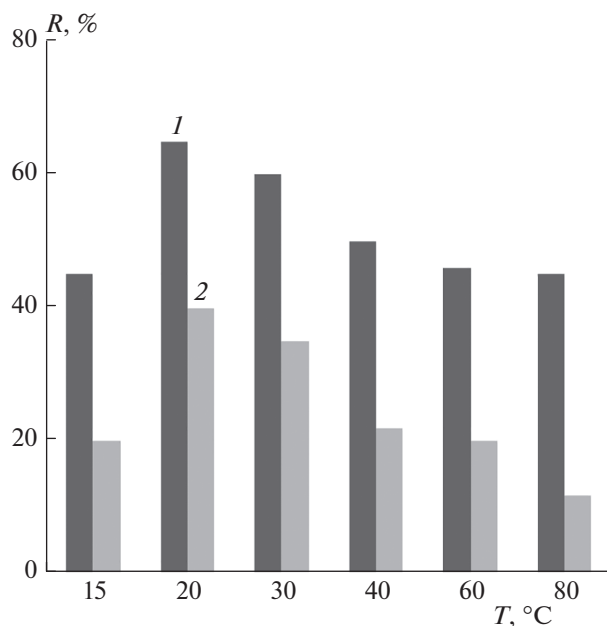
На рис. 1 в качестве примера приведена зависимость степени извлечения ионов меди(II),  $R(\%)$ , частицами перлита различной степени дисперсности от pH среды. Видно, что увеличение pH среды до нейтральных значений в интервале от 5.5 до 6.2

способствует достижению наиболее высокой степени извлечения ионов. Повышение или понижение pH приводит к обратному эффекту: сорбция ионов уменьшается.

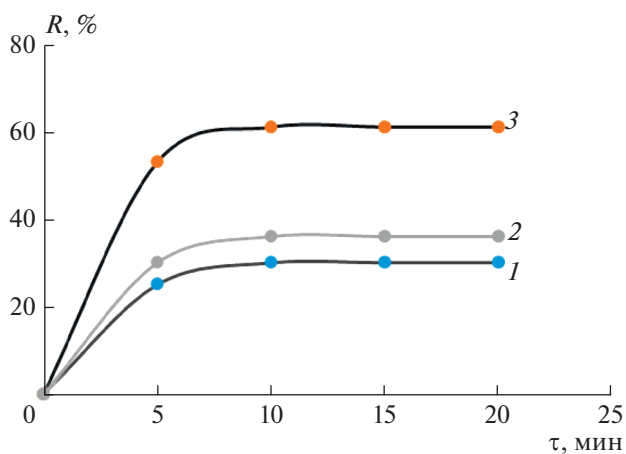
Из результатов на рис. 1 также видно, что степень дисперсности частиц изученных сорбентов влияет и на степень извлечения: в случае сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  частицами перлита, полученного в ПШМ, степень извлечения выше в 1.3–1.4 раза по сравнению с исходным материалом и частицами, полученными с помощью УЦМ. Такая же зависимость характерна и для других ионов, а также в случае сорбции изученных ионов частицами вермикулита различной степени дисперсности.

На рис. 2 приведена зависимость степени извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  от температуры сорбции частицами перлита, измельченного в ПШМ. Оптимальное значение температуры составило 20°C, что в соответствии с литературными данными свидетельствует о протекании физической сорбции и отсутствии химического взаимодействия между сорбентом и сорбатом. О протекании физического процесса и отсутствии химической реакции свидетельствуют также невысокие значения теплот сорбции ионов – в диапазоне от –11.5 до –13.5 кДж/моль. Как показали эксперименты, степень дисперсности материалов не оказывает значительного влияния на температуру сорбции.

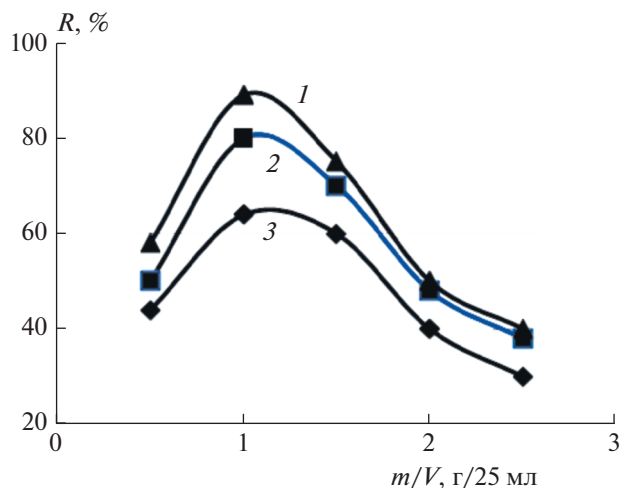
Одним из важных факторов, влияющих на протекание сорбции ионов, является время установления сорбционного равновесия. Результаты экспериментов показали, что оптимальное значе-



**Рис. 2.** Зависимость степени извлечения  $R$  ионов меди (1) и кадмия (2) частицами перлита, измельченного в планетарной шаровой мельнице, от температуры сорбции  $T$ .



**Рис. 3.** Зависимость степени извлечения  $R$  ионов  $\text{Rb(II)}$  частицами вермикулита от времени контакта фаз  $\tau$ : 1 – вермикулит исходный; 2 – вермикулит, измельченный в ударно-центробежной мельнице; 3 – вермикулит, измельченный в планетарной шаровой мельнице.

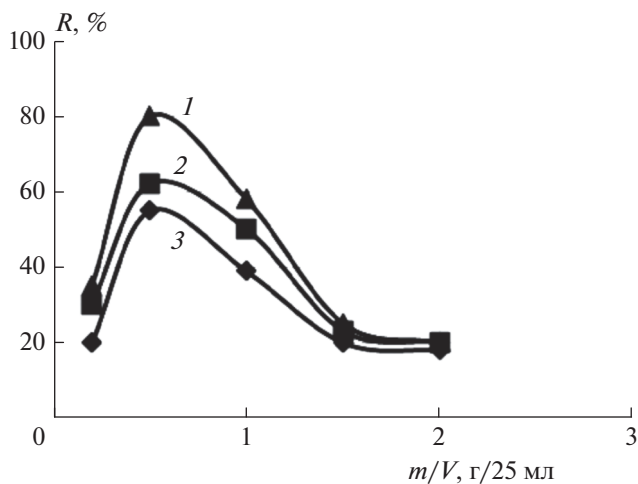


**Рис. 4.** Зависимость степени извлечения  $R$  ионов  $\text{Cd(II)}$  частицами перлита различной степени дисперсности от соотношения масса сорбента  $m$  к объему водного раствора соли  $V$  (25 мл): 1 — перлит, измельченный в планетарной шаровой мельнице; 2 — перлит, измельченный в ударно-центрифужной мельнице; 3 — исходный перлит.

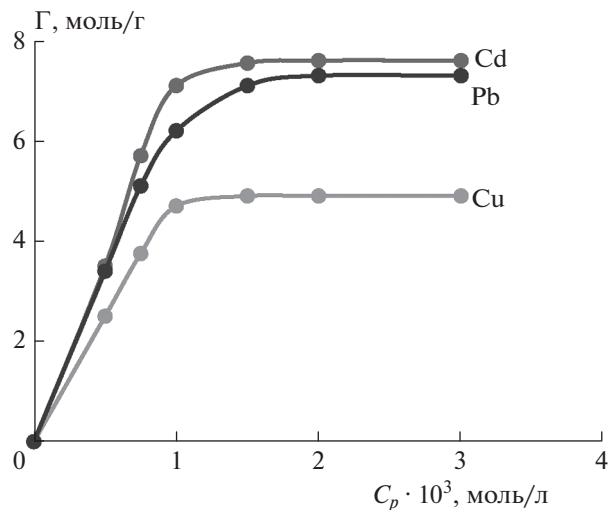
ние времени установления сорбционного равновесия во всех случаях составляет 5 мин (рис. 3). Данная зависимость характерна для вермикулита и перлита различной степени измельчения. Установлено, что степень дисперсности сорбентов не оказывает существенного влияния на время установления сорбционного равновесия.

Обнаружено, что соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли частицами вермикулита различной степени дисперсности для изученных ионов составляет 0.5 г на 25 мл водного раствора соли, а частицами перлита различной степени дисперсности — 1 г на 25 мл водного раствора соли (рис. 4, 5). Из данных, приведенных на рис. 4 и 5, видно, что степень дисперсности сорбентов не влияет на соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли исследуемого металла. Аналогичная зависимость характерна и для других ионов.

Для изучения сорбционных свойств и подтверждения механизма сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  частицами вермикулита и перлита различной степени дисперсности были получены изотермы сорбции (рис. 6). Во всех случаях изотермы по форме соответствовали изотермам сорбции Ленгмюра в соответствии с классификацией изотерм Гильса. Модель изотерм Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой и все сорбционные центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции. При этом образованию мономолекулярного слоя соответствует нижняя часть кривой от начала координат до точ-

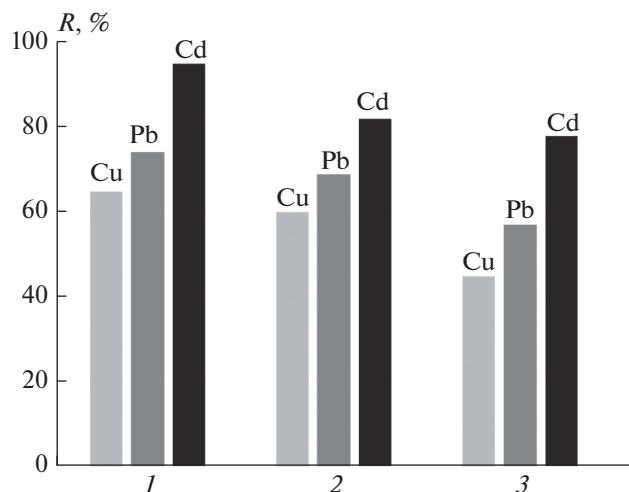


**Рис. 5.** То же, что и на рис. 4, для вермикулита.

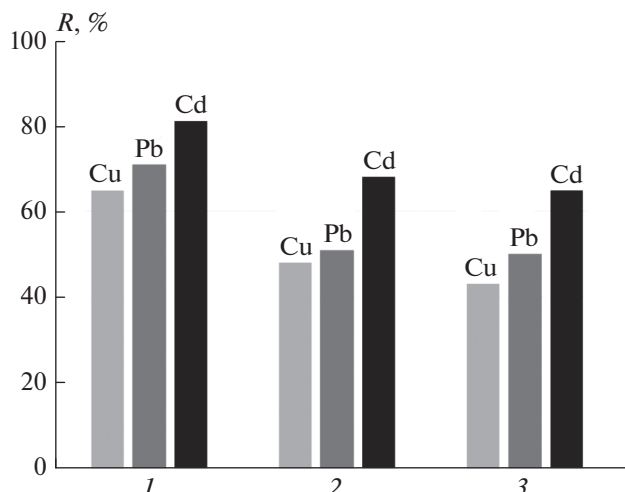


**Рис. 6.** Изотермы сорбции  $\Gamma$  (моль/г) ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  и  $\text{Pb(II)}$  частицами измельченного в планетарной шаровой мельнице перлита.

ки перегиба. На начальных участках изотермы сорбции ионов величина сорбируемости практически пропорциональна концентрации ионов, т.е. при малых концентрациях в растворе наблюдается количественная сорбция. При высоких концентрациях ионов в растворе изотермы сорбции постепенно выходят на насыщение. В соответствии с литературными данными наблюдаемый процесс сорбции является обратимым и равновесным — сорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего возможна десорбция, т.е. между процессами сорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие. Как видно из рис. 6, изотермы сорбции ионов располагаются по мере уменьшения сред-



**Рис. 7.** Степени извлечения  $R$  изученных ионов при их концентрации  $10^{-3}$  моль/л частицами вермикулита: 1 – измельченного в планетарной шаровой мельнице, 2 – измельченного в ударно-центробежной мельнице, 3 – исходного сорбента.



**Рис. 8.** То же, что и на рис. 7, для перлита.

ства к сорбентам в следующем ряду: Cd(II) – Pb(II) – Cu(II).

В табл. 3 приведены параметры, входящие в уравнение классической модели сорбции Ленгмюра. Как видно из результатов, приведенных в этой таблице, увеличение степени дисперсности вермикулита и перлита приводит к росту величин сорбции  $\Gamma_{\infty}$ , констант сорбции  $K$ , а также величин удельной площади  $S_{уд}$  поверхности изученных материалов. Также видно, что в ряду Cd(II) – Pb(II) – Cu(II) сорбция уменьшается.

На рис. 7, 8 приведены значения степеней извлечения ионов кадмия, свинца(II) и меди(II) частицами вермикулита и перлита различной степени дисперсности при концентрации ионов  $10^{-3}$  моль/л. Приведенные данные свидетельствуют о высокой сорбционной способности обоих типов измельченных сорбентов, особенно вермикулита, полученного в планетарно-шаровой мельнице, что коррелирует с наибольшей степенью дисперсности данного материала.

При концентрации ионов  $10^{-3}$  моль/л наблюдается увеличение степени извлечения изучен-

**Таблица 3.** Параметры уравнения Ленгмюра, полученные при сорбционном извлечении Cd(II), Pb(II), Cu(II) в статических условиях частицами вермикулита и перлита: исходного (а), измельченного в УЦМ (б) и в ПШМ (в)

| Ион    | $\Gamma_{\infty}$ , моль/г |          | $K$        |          |
|--------|----------------------------|----------|------------|----------|
|        | вермикулит                 | перлит   | вермикулит | перлит   |
| Cd(II) | 0.72 (а)                   | 0.52 (а) | 22.4 (а)   | 20.1 (а) |
|        | ↓                          | ↓        | ↓          | ↓        |
|        | 0.78 (б)                   | 0.61 (б) | 23.2 (б)   | 22.5 (б) |
|        | ↓                          | ↓        | ↓          | ↓        |
| Pb(II) | 0.80 (в)                   | 0.64 (в) | 25.2 (в)   | 23.1 (в) |
|        | ↓                          | ↓        | ↓          | ↓        |
|        | 0.68 (а)                   | 0.54 (а) | 22.3 (а)   | 18.6 (а) |
|        | ↓                          | ↓        | ↓          | ↓        |
| Cu(II) | 0.72 (б)                   | 0.58 (б) | 24.9 (б)   | 19.5 (б) |
|        | ↓                          | ↓        | ↓          | ↓        |
|        | 0.74 (в)                   | 0.62 (в) | 25.1 (в)   | 20.3 (в) |
|        | ↓                          | ↓        | ↓          | ↓        |
| Cu(II) | 0.45 (а)                   | 0.41 (а) | 18.9 (а)   | 15.7 (а) |
|        | ↓                          | ↓        | ↓          | ↓        |
|        | 0.49 (б)                   | 0.45 (б) | 20.2 (б)   | 16.7 (б) |
|        | ↓                          | ↓        | ↓          | ↓        |
| Cu(II) | 0.57 (в)                   | 0.51 (в) | 23.4 (в)   | 17.8 (в) |

Таблица 4. Степень извлечения ионов из водных растворов

| Сорбент             | Размер частиц            | R, %   |        |         |
|---------------------|--------------------------|--------|--------|---------|
|                     |                          | Cd(II) | Pb(II) | Cu(II)  |
| 1 (pH 5.5–6.2)      | 10–250 мкм               | 80     | 68     | 53      |
| 2 (pH 5.5–6.2)      | 5–70 мкм                 | 89     | 72     | 70      |
| 3 (pH 5.5–6.2)      | 100 нм–5 мкм             | 99     | 98     | 95      |
| 4 (pH 5.5–6.2)      | 10–100 мкм               | 73     | 65     | 58      |
| 5 (pH 5.5–6.2)      | 7–50 мкм                 | 75     | 69     | 67      |
| 6 (pH 5.5–6.2)      | 200 нм–20 мкм            | 97     | 94     | 93      |
| 7 (pH 3.0–6.0) [28] | 87–669 нм<br>(51–584 нм) | –      | –      | 95 (60) |
| 8 (pH 5.0–6.0) [29] | 100–500 мкм              | 95     | 92     | –       |
| 9 (pH 1.0) [30]     | 25–250 мкм               | –      | –      | 78      |

Примечания: 1 – исходный вермикулит; 2 – вермикулит, измельченный в УЦМ; 3 – вермикулит, измельченный в ПШМ; 4 – исходный перлит; 5 – перлит, измельченный в УЦМ; 6 – перлит, измельченный в ПШМ; 7 – гетит (гематит); 8 – монтмориллонит; 9 – ортофосфат кальция; концентрация ионов в растворе –  $10^{-4}$  моль/л.

ных ионов в 1.1–1.5 раза: от 42–79% до 63–97%, по сравнению с исходными материалами, в зависимости от способа измельчения и природы иона. При концентрации ионов  $10^{-4}$  моль/л степени извлечения ионов возросли примерно в 2 раза: от 53–80% до 95–99%, при оптимальных условиях эксперимента, в зависимости от способа измельчения и природы иона (табл. 4). Установлено, что частицы, полученные с помощью диспергирования в ПШМ, обладают повышенной сорбционной активностью: степени извлечения изученных ионов вермикулитом и перлитом по сравнению с исходными материалами возросли соответственно в 1.2–1.8 и 1.3–1.6 раза в зависимости от природы иона.

Отметим, что сорбенты на основе изученных природных механически измельченных материалов не уступают по своим сорбционным свойствам другим, описанным в литературе сорбентам, а также по условиям осуществления процесса сорбции [27–30]. Результатом сорбции ионов Cu(II), Cd(II), Pb(II) являются очищенная вода и отходы, которые легко переработать с помощью известных в металлургии методов.

Таким образом, в данной работе установлены следующие оптимальные условия сорбционного концентрирования в статических условиях вышеуказанных ионов металлов: температура сорбции, близкая к температуре окружающей среды – 20°C; значение pH сорбции, близкое к нейтральным значениям в диапазоне 5.5–6.2; время установления сорбционного равновесия – 5 мин, позволяющее обходиться без существенных энергетических затрат

на поддержание температурных параметров и кислотности среды, а также на продолжительность процесса во время осуществления сорбции ионов тяжелых металлов на поверхности изученного материала.

Следует отметить, что установленная в данной работе оптимальная температура сорбции, равная 20°C, свидетельствует о протекании обратимой физической сорбции и об отсутствии химического взаимодействия между сорбентом и сорбатом, об этом же свидетельствуют небольшие значения тепловых эффектов сорбции.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована сорбция ионов кадмия(II), меди(II) и свинца(II) частицами диспергированных различными способами природных минералов (вермикулита и перлита) с различной степенью дисперсности в диапазоне размеров частиц сорбентов от 100 нм до 250 мкм.

2. Установлено, что при механическом измельчении исходных материалов в ударно-центриробежной и планетарной шаровой мельницах наблюдается следующее уменьшение размера частиц:

– перлит: 10–100 мкм → 7–50 мкм → 200 нм – 20 мкм;

– вермикулит: 10–250 мкм → 5–70 мкм → 100 нм – 5 мкм.

3. Установлено, что сорбция изученных ионов металлов указанными сорбентами во всех случаях

описывается моделью Ленгмюра независимо от типа сорбента и степени его дисперсности.

4. Изменение степени дисперсности не оказывает существенного влияния на температуру сорбции, время установления сорбционного равновесия и соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли исследуемого металла. Однако степень дисперсности оказывает значительное влияние на степень извлечения частиц.

5. Показано, что увеличение степени дисперсности частиц вермикулита и перлита за счет механического измельчения исходных природных материалов способствует росту сорбционной активности сорбентов по отношению к ионам Pb(II), Cd(II), Cu(II).

При концентрации ионов  $10^{-3}$  моль/л степень извлечения увеличилась при сорбции ионов частицами измельченных материалов (в ударно-центробежной и планетарной шаровой мельницах) по сравнению с исходными:

– вермикулит: Cu(II) – в 1.4–1.5 раза, Pb(II) – в 1.1–1.2 раза, Cd(II) – в 1.1–1.3 раза;

– перлит: Cu(II) – в 1.3–1.5 раза, Pb(II) – в 1.1–1.5 раза, Cd(II) – в 1.2–1.3 раза.

При концентрации ионов  $10^{-4}$  моль/л степени извлечения изученных ионов возросли в 1.1–1.8 раза по сравнению с исходными материалами в зависимости от способа измельчения. Установлено, что частицы, полученные с помощью диспергирования в планетарной шаровой мельнице, обладают повышенной сорбционной активностью: степени извлечения вермикулита и перлита для изученных ионов по сравнению с исходными материалами возросли соответственно в 1.2–1.8 и 1.3–1.6 раза в зависимости от природы иона.

6. Установлены оптимальные условия сорбции, позволяющие достичь высокой сорбционной активности синтезированных частиц измельченного вермикулита и перлита по отношению к ионам Cd(II), Cu(II) и Pb(II) – степень извлечения равна 99.9% при концентрации ионов  $10^{-4}$  моль/л в условиях, близких к нейтральным, и температурах, близких к при комнатной.

7. Синтезированные соединения могут быть рекомендованы для практического применения в качестве сорбентов для очистки промышленных сточных вод от ионов Cd(II), Cu(II) и Pb(II).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будников Г.К. // Соросовский образоват. журн. 1998. № 5. С. 23.
2. Шустов С.Б., Шустова Л.В., Горбенко Н.В. Химические аспекты экологии. М.: Русское слово, 2016.
3. Требования к качеству питьевой воды (СанПин 2.1.4.1074-01); [http://water2you.ru/n-docs/pdk\\_sanpin/](http://water2you.ru/n-docs/pdk_sanpin/)

4. Khodavetsi J., Banejad H., Afkhami A. et al. // J. Hazard. Mater. 2011. V. 192. № 3. P. 1437; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.060>
5. Ramos A.P., Cruz M.A.E., Tovani C.B., Ciancaglini P. // Biophys. Rev. 2017. V. 9. № 2. P. 79.
6. Akbasova A., Abdumutalib N., Sainova G., Toychibekova G. // World Appl. Sci. J. 2012. V. 20. № 10. P. 1341; <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2012.20.10.2889>
7. Zhai J., Jiang C. // Advanced Mater. Res. 2014. V. 864–867. P. 648; doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.864-867.648
8. Массалимов И.А., Ильясова Р.Р., Самсонов М.Р. и др. // ЖПХ. 2016. Т. 89. Вып. 3. С. 306.
9. Zhou F., Lee J., Dallek S., Lavernia E.J. // J. Mater. Res. 2001. V. 16. P. 3451.
10. Ahmad K., Bhatti I.A., Muneer M. et al. // Intern. J. Chem. and Biochem. Sci. 2012. V. 2. P. 48.
11. Месяц С.П., Остапенко С.П. // Вестн. МГТУ. 2009. Т. 12. № 4. С. 747.
12. Бахирева О.И., Пан Л.С., Вольхин В.В. и др. // Вестн. ПГТУ. Сер.: Хим. технология и биотехнология. 2010. № 11. С. 150.
13. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Смагина Н.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. № 1. С. 104.
14. Спивакова О.М., Севрюгов А.В., Дубровская Н.В., Федоров Н.Ф. // Водоснабжение и сан. техника. 1996. № 8. С. 20.
15. Лозинская Е.Ф., Митракова Т.Н., Жилева Н.А. // Ученые записки: электронный научный журнал Курского ГУ. 2013. Т. 2. № 3(27). С. 51.
16. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механике твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983.
17. Матренин С.В., Овечкин Б.Б. Наноструктурные материалы в машиностроении. Томск: Изд-во ТПУ, 2009.
18. Копылова В.Д., Паршина Е.И. Физико-химические методы анализа. М.: Дашков и К, 2012.
19. Тикунова И.В., Шаповалова Н.А., Артеменко А.И. Практикум по физико-химическим методам анализа. М.: Высш. шк., 2006.
20. Количественный химический анализ вод. Методика измерения массовой концентрации кадмия в поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с бромбензтиазо. ПНД Ф 14.1:12.3.180-2002. М., 2002.
21. Количественный химический анализ вод. Методика измерения массовой концентрации свинца в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с дитизином. ПНД Ф 14.1:2.54-96. М., 1996.
22. Количественный химический анализ вод. Методика измерения массовой концентрации меди в поверхностных, подземных пресных и сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца. ПНД Ф 14.1:2.4.48-96. М., 1996.
23. Методика количественного химического анализа на определение ионов тяжелых металлов в почвах, дон-



- ных отложениях, сточной воде атомно-абсорбционным методом. ПНД Ф 16.1: 2.2:2.3.36-02. М., 2002.
24. Попкова В.А., Бабков Б.А. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. М.: Высш. шк., 2001.
25. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
26. Таубкин С.И., Таубкин И.С. Пожаро- и взрывоопасность пылевидных материалов и технологических процессов их переработки. М.: Химия, 1976.
27. Черник Г.Г., Фокина Е.Л., Будим Н.Л. и др. // Нано-индустрия. 2007. № 5. С. 32.
28. Hafez H. // Intern. J. Eng. Sci. and Technology. 2012. V. 4. № 6. P. 3018.
29. Рамазанов А.Ш. // Вестн. Дагестанского ГУ. 2014. Вып. 1. С. 179.
30. Fernane F., Boudia S., Saouli H. // REMCES XII. Rencontre Marocaine sur la Chimie de l'Etat Solid 2012. MATECWeb Conf. V. 5. Casablanca, Morocco, 2013. P. 129.