

УДК 622.7

**УДАЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
С ПОМОЩЬЮ ИННОВАЦИОННОГО МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО  
ЦЕОЛИТОВОГО МАТЕРИАЛА**

**Шюкрю Учкун<sup>1</sup>, Муса Сарыкая<sup>1</sup>, Сонер Топ<sup>2</sup>, Ирфан Тимюр<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Университет Инону, 44280, г. Малатья, Турция

<sup>2</sup>Университет им. Абдуллы Гуля,

E-mail: soner.top@agu.edu.tr, 38080, г. Кайсери, Турция

Рассмотрен и экспериментально исследован процесс удаления тяжелых металлов из отработанных водных растворов при помощи инновационного цеолитового материала. Природный цеолит измельчен на планетарной и традиционной шаровой мельницах для увеличения отрицательного поверхностного заряда. Максимальные доли удаленных металлов измельченным цеолитом на традиционной мельнице при pH 11 для свинца, никеля и кадмия составили 78, 67, 54 % соответственно, а на планетарной шаровой мельнице при pH 9 — 93, 72, 57 %. Установлено, что инновационный цеолитовый материал, получаемый с использованием планетарной шаровой мельницы, обладает повышенной способностью к адсорбции тяжелых металлов и требует меньшее количество щелочи для регулировки pH. Выявлен порядок удаления тяжелых металлов цеолитовым материалом: свинец; никель; кадмий.

*Механическая активация, тяжелые металлы, природный цеолит, адсорбция, отработанная вода*

DOI: 10.15372/FTPRPI20200613

---

Избыточные выбросы тяжелых металлов при индустриализации и урбанизации — серьезная мировая проблема. Разработки в промышленной сфере повышают качество жизни людей, но приводят к загрязнению воздуха, почвы и воды, что несет угрозу живым существам [1–5]. Металлы могут находиться в воде в неорганической, растворимой, адсорбируемой, нерастворимой, окисленной, осадочной, редуцированной или свободной форме. В промышленной отработанной воде наиболее часто встречаются хром, медь, кадмий, никель, свинец, цинк и ртуть. Проблема загрязнения тяжелыми металлами характерна и для почвы. Отработанная вода, в состав которой входят тяжелые металлы, — побочный продукт горно-перерабатывающей, нефтехимической и рудообогатительной промышленности [6, 7]. Важна способность цеолитов и других глиняных минералов поглощать тяжелые металлы. В настоящее время растет интерес к экономически эффективным методам удаления тяжелых металлов.

---

Исследование выполнено при поддержке отдела научно-исследовательского проектирования Университета Инону (код проекта: FYL-2017-870).

Свинец, никель и кадмий содержатся в отработанной воде и приводят к загрязнению окружающей среды, поэтому их необходимо удалять из воды перед сбросом в окружающую среду. Щелочные пропорции тяжелых металлов влияют на их биологическую аккумуляцию. Такие металлы токсичны. К методам очистки отработанной воды с большой концентрацией тяжелых металлов можно отнести: адсорбцию, сорбирование, коагуляцию, химическое осаждение, нейтрализацию, ионный обмен, обратный осмос, выпаривание, флотацию, напорную флотацию и мембранную фильтрацию [8–14]. Удобнее использовать природные вещества, предрасположенные к обмену катионов, например цеолитовые материалы, когда удаление тяжелых металлов экономически неэффективно и их химические свойства не позволяют сбросить отработанную воду в окружающую среду.

Механическая активация — процесс повышения химической активности твердого вещества, химические свойства которого остаются неизменными [15]. Основным эффектом механической активации достигается при тонком помоле вещества. При измельчении в кристаллической структуре вещества появляются дефекты, зависящие от плотности механической энергии [16, 17]. Свежие и чистые поверхности и полуустойчивые (метаустойчивые) продукты не подвержены воздействию до образования [18]. Измельчение материалов на шаровой мельнице приводит к изменению их морфологии, размера частиц и аморфности [19–21]. Механическая активация усиливает химическую активность оксидов, поэтому доля извлечения минерала при обогащении выщелачиванием увеличивается [22]. Разрушение “внешних” связей Si–O–Si и Si–O–Al цеолитовой структуры способствует аморфизации цеолитов [23].

Существует около 60 различных природных цеолитов с уникальными физическими и химическими свойствами, например клиноптилолит, морденит и хабазит. Цеолит входит в состав вулканического туфа или кристаллов щелочных пород, а его низкое содержание отмечается в метаморфических месторождениях [24]. Цеолиты из района Хекимхан/Малатья состоят из клиноптилолита, гейландита и кальцитовых минералов. Их источники — туфы, вулканические породы и морские туфы, залегающие на морском дне [25]. Цеолиты, относящиеся к алюминиево-кремниевым минералам, имеют микропористую структуру и применяются во многих отраслях промышленности из-за разнообразных и уникальных свойств, таких как катализ, ионный обмен, адсорбция и сепарация.

В настоящей работе исследовано удаление тяжелых металлов из искусственно созданного отработанного водного раствора механически активированным инновационным цеолитовым материалом. В испытаниях проверен цеолит, измельченный на планетарной и традиционной шаровой мельнице. Цель механической активации — придание структуре цеолита аморфности, т. е. увеличение пор и площади поверхности. Рассмотрено влияние pH, времени измельчения и температуры на качество удаления тяжелых металлов из отработанного водного раствора. Определен порядок удаления тяжелых металлов.

#### АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ

Образцы природного цеолита взяты из региона Хасанцелиби, район Хекимхан, провинция Малатья, Турция. Дифрактограммы получены рентгенодифрактометром Bruker D8 Discover XRD с текущей базой данных минералов (рис. 1). Для анализа дифрактограмм и измерения степени аморфизации использовано программное обеспечение DIFFRAC.SUITE EVA. Установлено, что в основную структуру природного цеолита входят монтмориллонит, кальцит, готтардит, гейландит и клиноптилолит (Ca). Для определения химического состава применялся спектрометр Minipal-4 Panalytical XRF. Результаты рентгеновской флуоресценции образцов представлены ниже. Основные химические соединения в составе образцов —  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Элемент	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CuO	BaO	SrO	SO <sub>3</sub>
% содержания	52.00	11.60	23.20	7.89	0.14	0.75	0.80	0.05	0.10	0.41	0.40

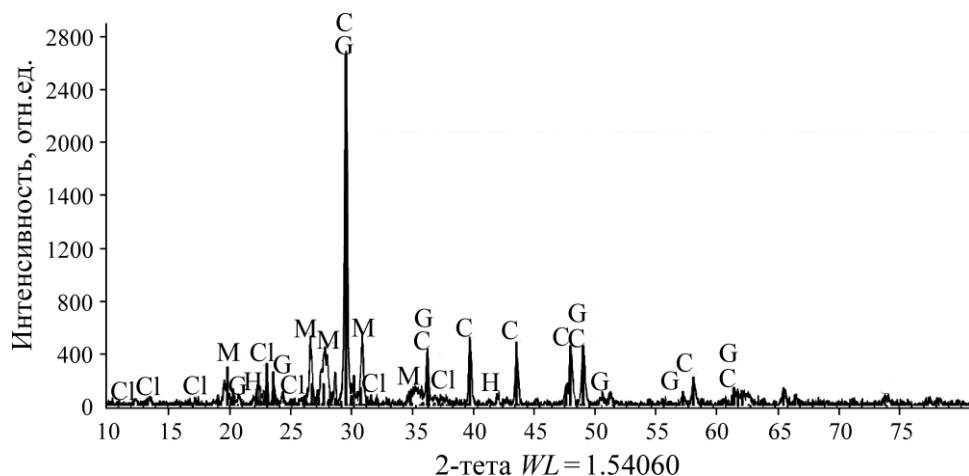


Рис. 1. Дифрактограмма образца: М — монтмориллонит (40%); С — кальцит (32.8%); G — готтардит (15.5%); Н — гейландит (6.1%); Cl — клиноптилолит (5.6%)

Трехмерные топографические изображения образцов получены сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) аппаратом LEO-EVO 40 в Научно-исследовательском центре Университета Инону. С помощью СЭМ-анализа выявлено, что образцы имеют слоистую форму — показатель структуры природного цеолита (рис. 2).

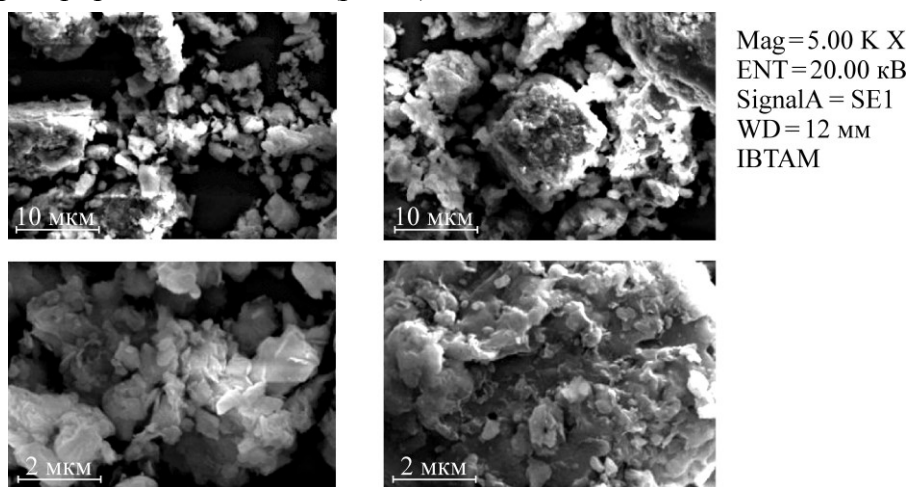


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов

Полученные образцы измельчены на традиционной шаровой мельнице компании Denver при скорости 70 об./мин в течение 30 мин в условиях сухой среды. Барабан мельницы имеет высоту 20 см, диаметр 19.5 см, объем 5970 см<sup>3</sup>. В него помещаются шарики из нержавеющей стали четырех различных диаметров (20, 25, 30, 40 мм) при массе 8 кг. Доля измельчаемого материала составляет 60% от внутреннего объема барабана. Размер частиц измельченных образцов не превышает 150 мкм. Другие образцы цеолита с размером частиц менее 150 мкм получены механической активацией в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 Planetary Mill model. Барабан из нержавеющей стали объемом 125 мл заполнен шариками (100 и 208 шт.) с диаметром 7 мм (1.38 г) и 5 мм (0.26 г) соответственно.

Мельница работала на скоростях 180, 270, 360, 450, 540 и 600 об./мин. Образцы измельчались в течение 1, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600 мин. Масса измельчаемых образцов на планетарной мельнице составляла 5 г. Перед измельчением образцы подвергались сушке в печи при температуре 80 °С в течение не менее 30 мин для удаления влаги. Для предотвращения перегрева планетарная мельница останавливалась каждые 15 мин.

Размер частиц образцов, использованных для испытаний по удалению тяжелых металлов, не превышал – 150 мкм после измельчения на традиционной мельнице и механической активации. Выбраны следующие параметры измельчения планетарной мельницей: 180 мин при 450 об./мин и 120 мин при 540 об./мин.

Для определения доли аморфизации в программном обеспечении DIFFRAC.SUITE EVA применен показатель степени кристалличности, в основе которого лежит метод Ритвельда, заключающийся в оценке общей интенсивности или площади, влияющей на поведение каждого компонента анализа [26, 27]. Показатель степени кристалличности и доли аморфизации ( $W_{\text{amorphous}}$ ) в % рассчитаны по следующим формулам:

$$\text{DOC} = \frac{\text{Площадь кристаллизации}}{\text{Площадь кристаллизации} + \text{Площадь аморфности}} \cdot 100,$$

$$W_{\text{amorphous}} = 100 - \text{DOC},$$

где DOC — показатель степени кристалличности.

Искусственный отработанный водный раствор, содержащий тяжелые металлы, подготовлен в лабораторных условиях с использованием ч.д.а. химических веществ. На один литр воды приходится 100 мг солей  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{CdCl}_2$ , изготовленных компанией Sigma-Aldrich. В колбы объемом 100 мл налито 10 мл раствора. Для регулировки pH раствора применялись растворы с концентрацией 1 моль/л HCl и 1 моль/л NaOH. Адсорбция определена по разнице концентраций металлов до и после испытаний по формуле

$$\text{Доля адсорбции (\%)} (\text{Pb, Ni и Cd}) = \frac{C_1V_1 - C_2V_2}{C_1V_1} \cdot 100.$$

Здесь  $C_1$  — начальная концентрация соли тяжелого металла в растворе, мг/л;  $V_1$  — начальный объем раствора, л;  $C_2$  — конечная концентрация соли тяжелого металла в растворе, мг/л;  $V_2$  — конечный объем раствора, л. Все испытания продублированы для подтверждения повторяемости результатов.

Дальнейший анализ образцов проводился с помощью рентгеновской дифракции СЭМ, рентгеновской флуоресценции, метода дзета-потенциала, удельной поверхности по методу БЭТ. Размер частиц определен устройством Malvern Mastersizer 3000. Удельная поверхность БЭТ измерена по адсорбции  $\text{N}_2$  анализатором Tristar 3000. Дзета-потенциалы измельченного материала рассчитаны с использованием анализатора Malvern Nano ZS Zetasizer.

Рассмотрены основные факторы, влияющие на адсорбцию тяжелых металлов цеолитовыми образцами, измельченными на традиционной и планетарной шаровых мельницах, размер частиц которых не превышает 150 мкм: pH, время смешивания, температура и время измельчения. Для определения доли адсорбции использован атомно-абсорбционный спектрометр, а для установления оптимальных параметров — OFAT-анализ (One Factor at a Time — один фактор за раз), с помощью которого исследуется изменение параметра при преобразовании одного фактора и постоянстве остальных. После анализа полученных результатов выявляется и фиксируется наиболее подходящий фактор. Затем изучаются другие постоянные факторы и определяются оптимальные параметры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Анализ рентгеновской дифракцией.* На дифрактограммах видно, что при увеличении скорости измельчения кристаллическая структура материала разрушается за короткое время. Несмотря на уменьшение пика интенсивности из-за измельчения на скоростях 180 и 270 об./мин, пики готтардиита, клиноптилолита, гейландита и кальцита не исчезли даже за 10 ч измельчения (рис. 3а, б). При скорости вращения 360 об./мин пики цеолитовых минералов полностью ликвидированы спустя 420 мин измельчения (рис. 3в). Образцы с одинаковыми характеристиками получены спустя 5 ч измельчения при 450 об./мин (рис. 3г), а большая часть аморфизации — спустя 2 ч измельчения при 540 об./мин (рис. 3д).

Аморфные материалы не обладают большой продолжительностью по сравнению с кристаллическими материалами и не фиксируют структуру на долгое время. Структура аморфных материалов состоит из нескольких атомов или молекулярных размеров (очень короткий диапазон). Для лучшей иллюстрации гало-пиков (показателей аморфизации) построен рис. 4. Пики измельчения на скоростях 360, 450 и 540 об./мин продемонстрировали, что суженные кристаллические пики ликвидированы.

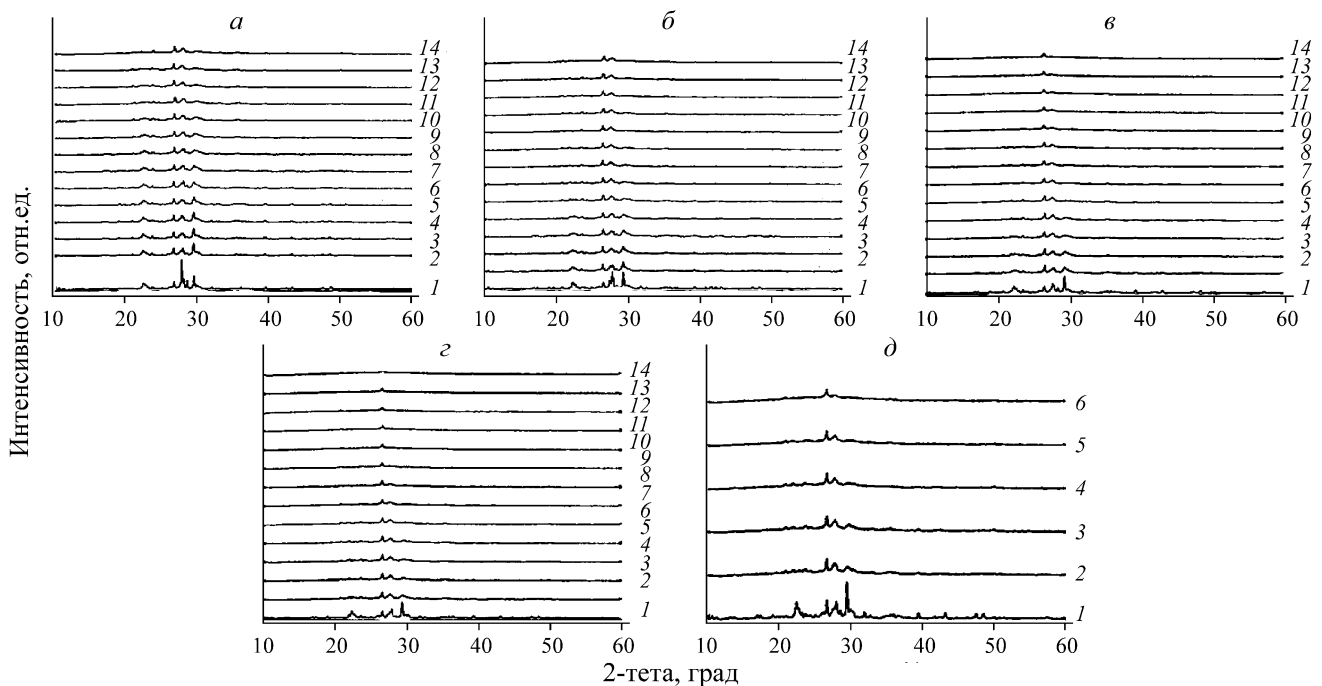


Рис. 3. Дифрактограммы цеолитов, измельченных на планетарной мельнице в течение различного времени при 180 об./мин (а), 270 (б), 360 (в), 450 (г) и 540 об./мин (д); 1 — 1 мин; 2 — 15; 3 — 30; 4 — 45; 5 — 60; 6 — 120; 7 — 180; 8 — 240; 9 — 300; 10 — 360; 11 — 420; 12 — 480; 13 — 540; 14 — 600 мин

Наилучший отпечаток гало-пика получен во время измельчения при 450 об./мин при  $2\text{-}\theta = 26^\circ$  (рис. 4г). Это означает, что эффективность аморфизации зависит от времени, хотя аморфизация происходит за меньшее время при бóльших скоростях вращения.

Доля аморфизации измельченных образцов представлена на рис. 5. Доля кристалличности исходного цеолита, измельченного в традиционной и планетарной шаровых мельницах, составила 68.1%, что соответствует доле фазы аморфности 31.9%.

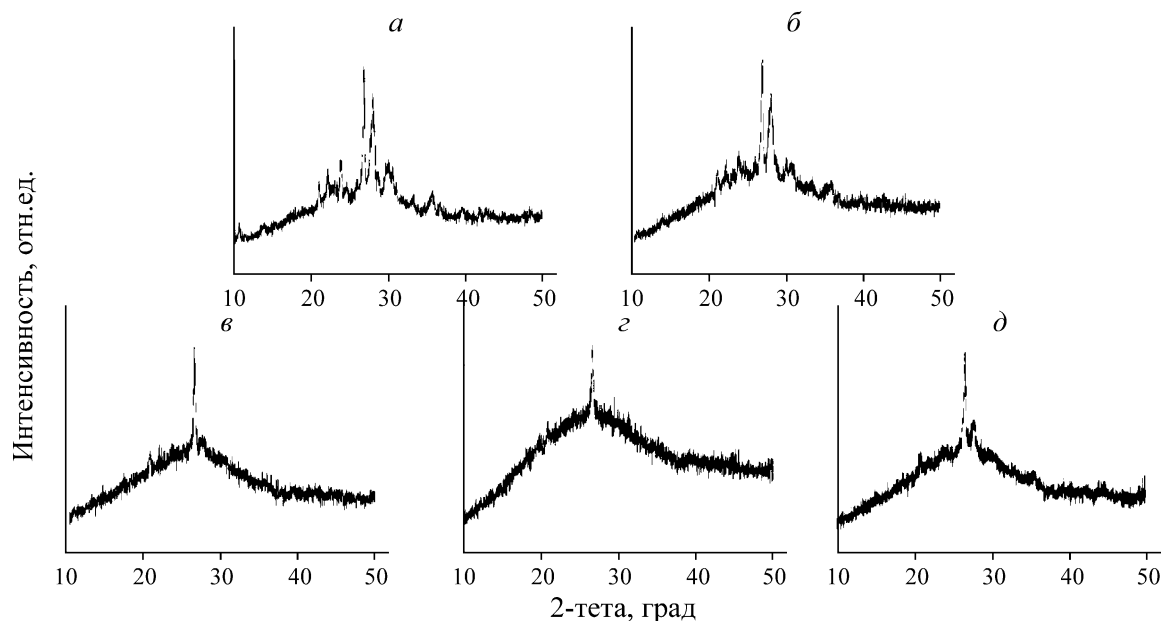


Рис. 4. Вид гало-пиков измельченных цеолитов: *а* — 180 об./мин, 600 мин; *б* — 270 об./мин, 600 мин; *в* — 360 об./мин, 600 мин; *г* — 450 об./мин, 600 мин; *д* — 540 об./мин, 120 мин

Доля аморфизации материала возросла до 80.5% после 2 ч измельчения при скорости вращения 540 об./мин, а при скорости вращения 450 об./мин — до 74.2%. После 2 ч доля аморфизации не увеличивалась. В дальнейших испытаниях использовались образцы, измельченные при скоростях 450 об./мин в течение 180 мин (образец РМ-1, аморфизация 78.6%) и 540 об./мин в течение 12 мин (образец РМ-2, аморфизация 80.5%). Учтены экономические причины выбора образца с меньшим временем измельчения.

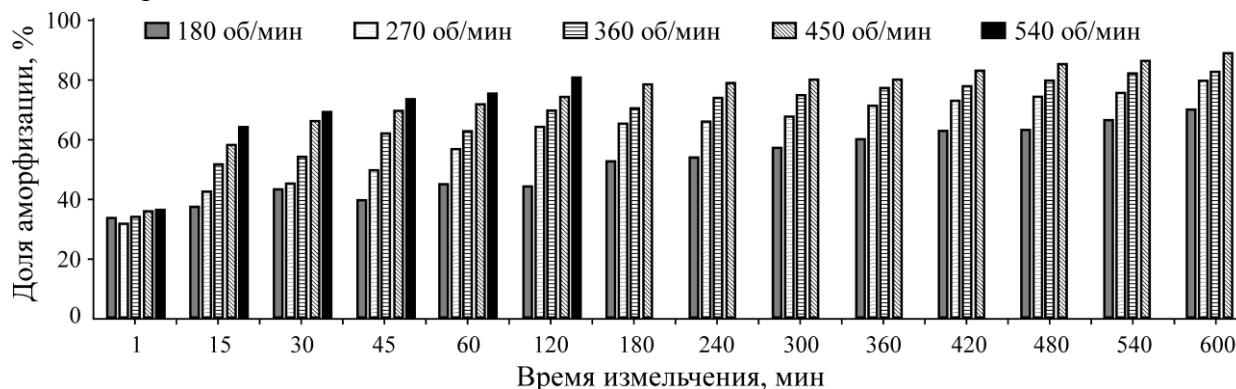


Рис. 5. Доли аморфизации измельченных образцов в зависимости от времени измельчения

*Анализ сканирующей электронной микроскопией.* С помощью СЭМ получены трехмерные топографические изображения образцов природного цеолита, измельченного на планетарной шаровой мельнице (рис. 6).

Выявлено, что угловатая и слоистая структура, характерная для цеолитов, после продолжительного измельчения приобрела трубчатый округлый вид [28]. Средний размер частиц составляет 30–60 нм для образцов, измельченных при 450 об./мин, и менее 30 нм — при 540 об./мин. Распределение частиц по размеру показало, что площадь поверхности образцов увеличилась.

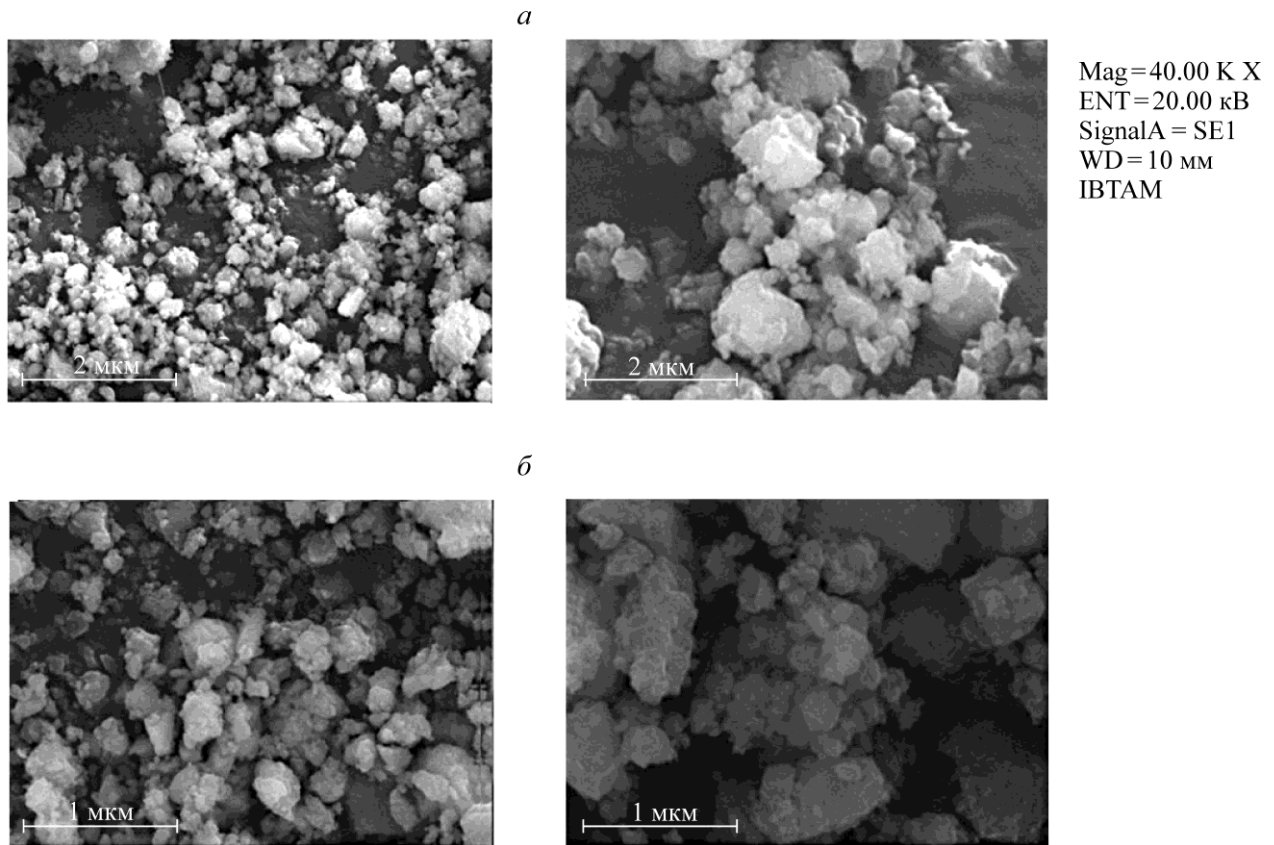


Рис. 6. СЭМ-изображения образцов, измельченных при 450 об./мин в течение 180 мин (а) и 540 об./мин в течение 120 мин (б)

Анализ распределения частиц по размеру и удельной поверхностной площади БЭТ. Распределения частиц по размеру образцов цеолита PM1 и PM2 близки друг к другу. Для образцов PM1 и PM2  $d_{100}$  составили 58.8 и 66.8 мкм соответственно, а  $d_{50}$  — 18.8 и 20.1 мкм (рис. 7).

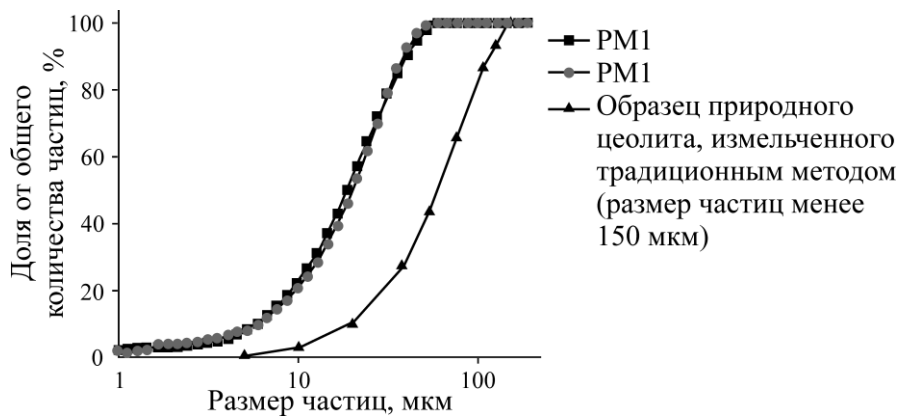


Рис. 7. Распределение частиц образцов по размеру (логарифмический масштаб)

В отличие от микрофотографий, полученных при сканирующей электронной микроскопии, большие размеры найдены при лазерном дифракционном анализе размеров частиц. Выявлено, что после установленного времени измельчения минерала в планетарной шаровой мельнице возникает агломерация частиц [29]. В результате размер агломерированных частиц отличается от одиночных. Для преодоления этой проблемы, характерной для ультрамалых частиц, обнаружено, что разницу между измеренным и фактическим размером отдельных частиц можно определить БЭТ-анализом

их удельной поверхности [30–32]. В результате получены следующие значения удельной площади поверхности: 27.53 м<sup>2</sup>/г — исходный цеолитовый материал, измельченный на традиционной шаровой мельнице, с размером частиц менее 150 мкм; 175.04 и 164.76 м<sup>2</sup>/г — соответственно образцы РМ1 и РМ2, измельченные на планетарной шаровой мельнице.

*Анализ дзета-потенциалов.* Аморфизация цеолитового материала в результате разрушения химических связей привела к изменениям поверхностных зарядов. Природный цеолит, измельченный на традиционной шаровой мельнице, обладал зарядом –11.8 и –21.6 мВ при рН 7 и 11 соответственно. Полученные дзета-потенциалы измельченных на планетарной мельнице образцов РМ1 и РМ2 представлены в таблице.

ТАБЛИЦА Дзета-потенциалы образцов при различных рН, мВ

Образец	рН 7	рН 9
РМ1	–23.2	–29.2
РМ2	–21.5	–27.6

Связи =Si=O предрасположены к разрушению на ранних стадиях измельчения, а связям =Al-O- необходимо большое количество кинетической энергии (времени измельчения) для разрушения. Разрушение молекул оксида алюминия приводит к большему отрицательному поверхностному заряду. Измельченные в планетарной мельнице цеолитовые материалы обладают большим отрицательным поверхностным зарядом при меньших рН, что свидетельствует об уменьшении нулевой точки заряда из-за дополнительного измельчения [33, 34].

*Анализ параметров, влияющих на адсорбцию тяжелых металлов природным цеолитовым материалом, измельченным в традиционной шаровой мельнице.* В ходе испытаний концентрация тяжелых металлов (в колбе объемом 100 мл содержалось 10 мг/кг Pb, Ni, Cd) оставалась постоянной при добавлении 1 моль/л HCl и 1 моль/л NaOH для регулировки рН. Во время испытаний рН-индекс составлял 3, 5, 7, 9, 11, 13. Каждый эксперимент заключался в добавлении 0.5 г адсорбирующего материала и размешивании раствора при скорости 500 об./мин в течение 30 мин магнитным миксером до образования суспензии. Температура 25 °С. После фильтрации и отжима суспензии центрифугой определена концентрация тяжелых металлов (Pb, Ni, Cd) в растворе атомно-абсорбционным спектрометром.

При повышении рН увеличилась адсорбция ионов Pb<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> и Cd<sup>+2</sup>, так как поверхность адсорбента обладала большим отрицательным зарядом. Pb, Ni и Cd легче взаимодействуют с отрицательно заряженными цеолитами. Наибольшая адсорбция тяжелых металлов получена при рН 11: 78 % для Pb, 67 % для Ni, 54 % для Cd (рис. 8а).

Оптимальное время перемешивания при постоянстве концентрации тяжелых металлов и рН выбиралось из следующих вариантов: 5, 15, 30, 45, 60 мин. Раствор перемешивался магнитным миксером при 25 °С в течение 30 мин при 500 об./мин. После фильтрации и отжима суспензии центрифугой определена концентрация тяжелых металлов (Pb, Ni, Cd) в растворе.

По результатам измерения концентрации тяжелых металлов выявлено, что доля адсорбции ионов Pb<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> и Cd<sup>+2</sup> возрастает при увеличении времени перемешивания. Максимальное время перемешивания установлено 30 мин, так как после не наблюдалось роста показателей адсорбции (рис. 9б). Спустя 30 мин перемешивания получены следующие максимальные адсорбции тяжелых металлов при сравнении с исходным раствором: 78 % для Pb, 66 % для Ni, 52 % для Cd. Оптимальную температуру при оптимальном рН, времени перемешивания и постоянной концентрации тяжелых металлов выбирали из ряда: 25, 30, 35, 40 °С.



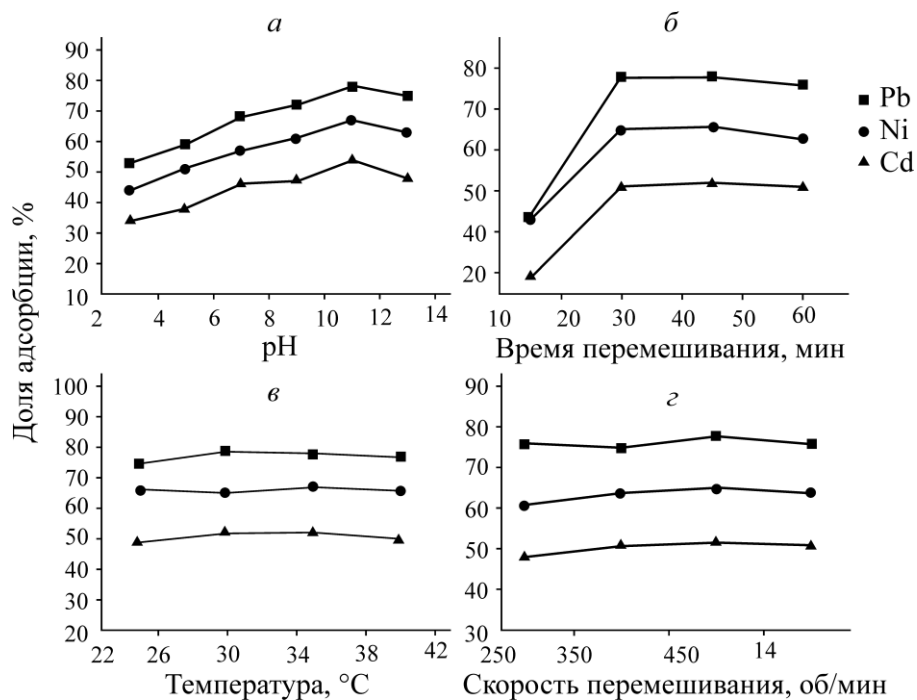


Рис. 8. Влияние pH (а), времени перемешивания (б), температуры (в) и скорости перемешивания (г) на долю адсорбции тяжелых металлов

Важно влияние температуры на адсорбцию. Следует удалять тяжелые металлы из отработанной воды при комнатной температуре, так как нагрев воды нежелателен с финансовой и технической точек зрения. Исследование влияния температуры на адсорбцию позволило получить информацию о изменениях энтальпии в процессе адсорбции. Выявлено, что способность адсорбции ионов  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  и  $Cd^{+2}$  не меняется при увеличении температуры (рис. 8). Максимальная адсорбция тяжелых металлов (78% для Pb, 67% для Ni и 50% для Cd) обнаружена при температуре 30 °C.

При оптимальных параметрах оптимальная скорость перемешивания выбиралась из следующих значений: 300, 400, 500, 600 об./мин. В каждом испытании в раствор солей тяжелых металлов добавлялось 0.5 г адсорбента (цеолита). Все растворы перемешивались магнитным миксером до состояния суспензии.

При увеличении скорости перемешивания доли адсорбции ионов  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  и  $Cd^{+2}$  не изменялись. Необходимость сравнения влияния скорости перемешивания на эффективность адсорбции с образцами, измельченными на планетарной шаровой мельнице, в дальнейших испытаниях отсутствует.

*Анализ параметров, влияющих на адсорбцию тяжелых металлов природным цеолитовым материалом, измельченным на планетарной шаровой мельнице.* Проверка адсорбции образцов РМ1 (180 мин; 450 об./мин) и РМ2 (120 мин; 540 об./мин) проводилась отдельно друг от друга. Порядок проверки аналогичен анализу цеолитного материала, измельченного на традиционной шаровой мельнице.

При проверке образца РМ1 установлено, что адсорбция ионов тяжелых металлов меняется при изменении pH. СЭМ-анализ показал, что поверхностная площадь и пористость природного цеолита увеличились. Повышение pH заставляет ионы  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  и  $Cd^{+2}$  более эффективно взаимодействовать с адсорбентом.

Максимальная доля адсорбции природного цеолита наблюдалась при pH 11 без измельчения на планетарной мельнице, а для образца PM1 — при pH 9 (рис. 9а). С экономической точки зрения необходимо использовать меньший объем гидроксида натрия (NaOH). При pH 9 получены следующие доли адсорбции: 93 % для Pb, 72 % для Ni, 57 % для Cd.

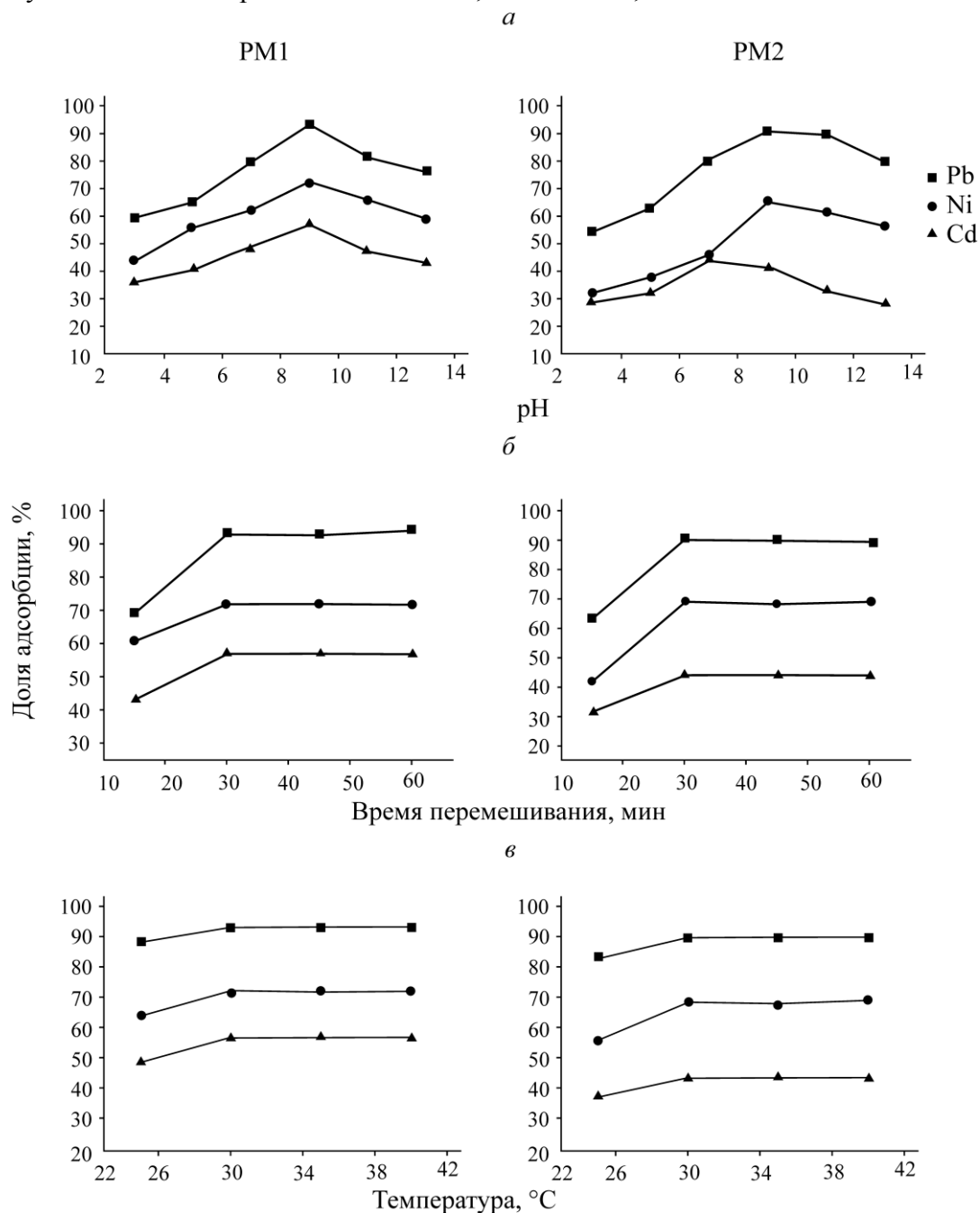


Рис. 9. Влияние pH (а); времени перемешивания (б); температуры (в) на долю адсорбции образцами PM1 и PM2

Рассмотрена адсорбция ионов тяжелых металлов природным цеолитовым адсорбентом PM2 при различных pH (рис. 9а). Видно, что адсорбции отличаются от первого случая. При повышении pH доля адсорбции ионов свинца и никеля увеличивается, а доля адсорбции ионов кадмия — нет.

Выявлено, что доля адсорбции достигает максимума при меньшем рН для образца, измельченного при скорости 450 об./мин. Доля адсорбции ионов кадмия достигла максимума при рН 7, а ионов свинца и никеля — при рН 9. Кадмий можно удалять в нейтральной (рН 7) среде. Образец РМ2 показал следующие максимальные доли адсорбции: 90 % для Pb, 65 % для Ni, 41 % для Cd, что меньше долей, полученных при использовании образца РМ1.

При проверке образца РМ1 наблюдалось увеличение доли адсорбции при повышении времени перемешивания. Доля адсорбции достигла максимума при 30 мин перемешивания, затем изменений не наблюдалось (рис. 9б). По сравнению с измельчением на традиционной мельнице доля адсорбции цеолитом, измельченным на планетарной мельнице, выше через 15 мин перемешивания.

Из-за увеличенного объема пор и поверхностной площади цеолита, измельченного на планетарной мельнице, достигаются большие доли адсорбции при меньшем времени перемешивания. После 30 мин перемешивания получены следующие доли адсорбции образцом РМ1: 93 % для Pb, 72 % для Ni, 57 % для Cd. Образец РМ2 показал похожие максимальные доли адсорбции после 30 мин перемешивания: 90 % для Pb, 69 % для Ni, 44 % для Cd. По времени перемешивания различия между образцами РМ1 и РМ2 отсутствуют.

Установлено, что доля адсорбции ионов  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  и  $Cd^{+2}$  образцом цеолита РМ1 не изменяется при увеличении температуры аналогично цеолиту, измельченному на традиционной мельнице. Доля адсорбции возрастает при меньшей температуре. При температуре 30 °С получены следующие доли адсорбции образцом РМ1: 93 % для Pb, 72 % для Ni, 57 % для Cd (рис. 9в). Образец РМ2 показал следующие максимальные доли адсорбции при температуре 30 °С: 90 % для Pb, 69 % для Ni, 44 % для Cd (рис. 9в).

*Сравнение адсорбентов при оптимальных условиях.* В настоящей работе исследовано удаление тяжелых металлов тремя образцами адсорбентов. Первый образец измельчен до размера частиц менее 150 мкм на традиционной шаровой мельнице, а другие образцы (РМ1 и РМ2) — на планетарной шаровой мельнице. Выявлены следующие оптимальные условия адсорбции ионов тяжелых металлов: время перемешивания 30 мин, температура суспензии 30 °С, скорость перемешивания 500 об./мин. Для первого образца оптимальное рН составляет 11, а для образцов РМ1 и РМ2 — 9. Все доли адсорбции тяжелых металлов при оптимальных условиях представлены на рис. 10.

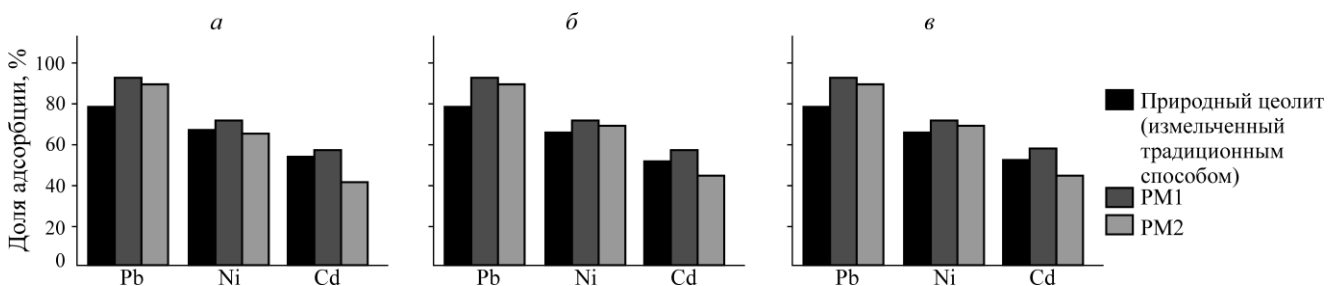


Рис. 10. Сравнение долей адсорбции тяжелых металлов различными адсорбентами при оптимальных условиях (а — рН, б — время перемешивания, в — температура суспензии)

Из рис. 10 видно, что адсорбент РМ1 показывает самые высокие доли адсорбции тяжелых металлов, а адсорбент РМ2 — более высокие доли адсорбции свинца и никеля при оптимальном рН по сравнению с традиционным образцом. В оптимальных условиях адсорбент РМ2 продемонстрировал наименьшие доли адсорбции кадмия по сравнению с другими образцами (рис. 10б, в).

## ВЫВОДЫ

Исследован процесс удаления тяжелых металлов из искусственно созданного раствора методом адсорбции. В качестве адсорбентов использованы цеолитовые материалы, измельченные на традиционной (менее 150 мкм) и планетарной шаровых мельницах. Анализ методом рентгеновской дифракции показал, что планетарная мельница разрушает кристаллическую структуру цеолитов и делает их более аморфными. Доли аморфизации возросли при повышении скорости и времени измельчения, а гало-пики стали отчетливее. Измельчение цеолита на планетарной мельнице привело к более высоким отрицательным поверхностным зарядам путем разрушения молекул оксида алюминия, поэтому такой цеолит эффективнее притягивает катионы металлов. Процесс измельчения увеличивает поверхностную площадь и пористую структуру образцов. В результате проверки адсорбентов определены оптимальные параметры процесса адсорбции. Образцы цеолита, измельченные на планетарной мельнице, демонстрируют более высокие результаты адсорбции.

Выявлены следующие оптимальные условия адсорбции ионов тяжелых металлов: время перемешивания 30 мин, температура суспензии 30 °С, скорость перемешивания 500 об./мин. Для образца, полученного измельчением на традиционной шаровой мельнице, оптимальное рН составляет 11, а для образцов РМ1 и РМ2 — 9. Применение цеолита, измельченного на планетарной мельнице, в качестве адсорбента в процессе очистки отработанной воды сокращает потребность в щелочи для регулировки рН. Наилучшие результаты получены для образца цеолита РМ1, измельченного на планетарной мельнице при 450 об./мин в течение 180 мин. В порядке убывания доли адсорбции ионов тяжелых металлов цеолитом распределились следующим образом: свинец; никель; кадмий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timur I., Şenkal B. F., Kaplan O., Kaya G., Ozcan C., Karaaslan N. M., and Yaman M. Synthesis of new polymeric resin and its application in solid phase extraction of copper in water samples using STAT-FAAS, *At. Spectrosc.*, 2009, Vol. 30, No. 6. — P. 191–200.
2. Shi Z., Fan D., Johnson R. L., Tratnyek P. G., Nurmi J. T., Wu Y., and Williams K. H. Methods for characterizing the fate and effects of nano zerovalent iron during groundwater remediation, *J. Contam. Hydrol.*, 2015, Vol. 181. — P. 17–35.
3. Zou X., Zhao Y., and Zhang Z. Preparation of hydroxyapatite nanostructures with different morphologies and adsorption behavior on seven heavy metals ions, *J. Contam. Hydrol.*, 2019, Vol. 226, 103538.
4. Li H., Watson J., Zhang Y., Lu H., and Liu Z. Environment-enhancing process for algal wastewater treatment, heavy metal control and hydrothermal biofuel production: A critical review, *Bioresour. Technol.*, 2020, Vol. 298, 122421.
5. Alam R., Ahmed Z., and Howladar M. F. Evaluation of heavy metal contamination in water, soil and plant around the open landfill site Mogla Bazar in Sylhet, Bangladesh, *Groundw. Sustain. Dev.*, 2020, Vol. 10, 100311.
6. Hong M., Yu L., Wang Y., Zhang J., Chen Z., Dong L., Zan Q., and Li R. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture, *Chem. Eng. J.*, 2019, Vol. 359. — P. 363–372.
7. Liu L., Liu S., Peng H., Yang Z., Zhao L., and Tang A. Surface charge of mesoporous calcium silicate and its adsorption characteristics for heavy metal ions, *Solid State Sci.*, 2020, Vol. 99, 106072.

8. **Marani D., Macchi G., and Pagano M.** Lead precipitation in the presence of sulphate and carbonate: Testing of thermodynamic predictions, *Water Res.*, 1995, Vol. 29, No. 4. — P. 1085–1092.
9. **Howell J. A.** Future of membranes and membrane reactors in green technologies and for water reuse, *Desalination*, 2004, Vol. 162. — P. 1–11.
10. **Timur I., Senkal B. F., Karaaslan N. M., Bal T., Cengiz E., and Yaman M.** Determination and removing of lead and nickel in water samples by solid phase extraction using a novel Remazol black B-sulfonamide polymeric resin, *Curr. Anal. Chem.*, 2011, Vol. 7, No. 4. — P. 286–95.
11. **Thakare Y. N. and Jana A. K.** Performance of high density ion exchange resin (INDION225H) for removal of Cu(II) from waste water, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2015, Vol. 3, No. 2. — P. 1393–1398.
12. **Wang Y., Yu Y., Li H., and Shen C.** Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: Fly ash, red mud and ferric–alum water treatment residues, *Int. J. Environ. Sci.*, 2016, Vol. 50. — P. 79–86.
13. **Skorokhodov V. F., Mesyats S. P., Biryukov V. V., and Ostapenko S. P.** Treatment technology for niobium-bearing ore processing wastewater of various ionic-dispersion compositions, *J. Min. Sci.*, 2018, Vol. 54. — P. 671–680.
14. **Medyanik N. L., Shevelin I. Y., and Kakushkin S. N.** Mathematical modeling of mineralized industrial wastewater treatment by pressure flotation, *J. Min. Sci.*, 2018, Vol. 54. — P. 292–299.
15. **Smekal A. G.** Zum mechanischen und chemischen Verhalten von Calcitspaltflächen, *Naturwissenschaften*, 1952, Vol. 39. — P. 428–429.
16. **Baláz P.** Mechanical activation in hydrometallurgy, *Int. J. Miner. Process.*, 2003, Vol. 72. — P. 341–354.
17. **Mucsi G.** A review on mechanical activation and mechanical alloying in stirred media mill, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2019, Vol. 148. — P. 460–474.
18. **Boldyrev V. V.** Ten years after the first international conference on mechanochemistry and mechanical alloying; where we are now, *J. Mater. Sci.*, 2004, Vol. 39. — P. 4985–4986.
19. **Karge H. G. and Weitkamp J.** Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders: Applications and innovations, Elsevier Sci., Amsterdam, 1989.
20. **Kosanović C., Bronić J., Subotić B., Smit I., Stubičar M., Tonejc A., and Yamamoto T.** Mechanochemistry of zeolites: Part 1. Amorphization of zeolites A and X and synthetic mordenite by ball milling, *Zeolites*, 1993, Vol. 13, No. 4. — P. 261–268.
21. **Baxter E. F., Bennett T. D., Cairns A. B., Brownbill N. J., Goodwin A. L., Keen D. A., Chater P. A., Blanc F., and Cheetham A. K.** A comparison of the amorphization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and aluminosilicate zeolites by ball-milling, *Dalton Trans.*, 2016, Vol. 45. — P. 4258–4268.
22. **Yusupov T. S., Shumskaya L. G., Kondrat'ev S. A., Kirillova E. A., and Urakaev F. Kh.** Mechanical activation by milling in tin-containing mining waste treatment, *J. Min. Sci.*, 2019, Vol. 55. — P. 804–810.
23. **Kosanović C., Čižmek A., Subotić B., Šmit I., Stubičar M., and Tonejc A.** Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling, *Zeolites*, 1995, Vol. 15, No. 1. — P. 51–57.
24. **Önal M., Depci T., Ceylan C., and Kizilkaya N.** The zeolite deposit of hekimhan in the Malatya Basin, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2016, Vol. 44, No. 4, 042011.
25. **Uçkun S.** Activation of Malatya Hekimhan zeolites with mechanochemical method and usage in heavy metal adsorption. MSc. Thesis, 2019, Inonu University, Malatya [in Turkish].
26. **Riello P.** Quantitative analysis of amorphous fraction in the study of the microstructure of semi-crystalline materials, eds. E. J. Mittemeijer, P. Scardi, *Diffraction analysis of the microstructure of materials*. Springer Ser. Mater. Sci., Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.

27. **Madsen I., Scarlett N., and Kern A.** Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction, *Zeitschrift für Kristallographie Cryst. Mater.*, 2011, Vol. 226, No. 12. — P. 944–955.
28. **Sarikaya M., Yucel A., Sezer S., Uckun S., and Depci T.** Characterization of moganite obtained from natural zeolite by ball milling, *AJER*, 2018, Vol. 7, No. 1. — P. 230–234.
29. **Guzzo P. L., Tino A. A. A., and Santos J. B.** The onset of particle agglomeration during the dry ultrafine grinding of limestone in a planetary ball mill, *Powder Technol.*, 2015, Vol. 284. — P. 122–129.
30. **Kim H. N., Kim J. W., Kim M. S., Lee B. H., and Kim J. C.** Effects of ball size on the grinding behavior of talc using a high-energy ball mill, *Minerals*, 2019, Vol. 9, No. 668. — P. 1–16.
31. **Chen Y., Lian X., Li Z., Zheng S., and Wang Z.** Effects of rotation speed and media density on particle size distribution and structure of ground calcium carbonate in a planetary ball mill, *Adv. Powder Technol.*, 2015, Vol. 26, No. 2. — P. 505–510.
32. **Knieke C., Sommer M., and Peukert W.** Identifying the apparent and true grinding limit, *Powder Technol.*, 2009, Vol. 195, No. 1. — P. 25–30.
33. **Sivashankari L., Rajkishore S. K., Lakshmanan A., and Subramanian K. S.** Optimization of dry milling process for synthesizing nano zeolites, *Int. J. Chem. Stud.*, 2019, Vol. 7, No. 4. — P. 328–333.
34. **Bohács K., Fajtli J., Bokányi L., and Mucsi G.** Control of natural zeolite properties by mechanical activation in stirred media mill, *Arch. Metall. Mater.*, 2017, Vol. 62, No. 2. — P. 1399–1406.

*Поступила в редакцию 11/V 2020*  
*После доработки 27/X 2020*  
*Принята к публикации 03/XI 2020*