

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**МАШТАЛЕР АНАСТАСІЯ СЕРГІЇВНА**

УДК 543.544+66.021.2.081.3

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ЗАСАДИ ТЕХНОЛОГІЇ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО  
КЛИНОПТИЛОЛІТУ, МОДИФІКОВАНОГО СРІБЛОМ**

161 – хімічні технології та інженерія

16 – хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ / А.С. Машталер /

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Знак Зеновій Орестович , д.т.н., професор  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

**ЛЬВІВ - 2021**

## АНОТАЦІЯ

**Маишталер А.С. Засади технології сорбентів на основі природного клиноптилоліту, модифікованого сріблом.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – хімічні технології та інженерія – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної проблеми розроблення засад ресурсоощадної технології сорбентів на основі природного клиноптилоліту, модифікованого сріблом, зокрема під дією електромагнітних та акустичних випромінювань.

На підставі проведеного аналізу різноманітних вітчизняних і закордонних джерел інформації показано, що природні мінерали, модифіковані іонами або високо дисперсними частинками срібла мають дуже широке застосування в різних сферах, зокрема, у технологіях водопідготовки, хімічних технологіях, медицині, косметології тощо. Контрольоване модифікування клиноптилоліту з досягненням заданого вмісту в широкому діапазоні значень іонів срібла або частинок срібла дало б змогу розширити області застосування природного клиноптилоліту.

Проведено дослідження з термічної дегідратації клиноптилоліту та його дегідратації під дією електромагнітних випромінювань надвисокочастотного (НВЧ) діапазону. Показано, що швидкість термічної дегідратації зростає практично прямолінійно зі збільшенням температури, при цьому водночас збільшується ступінь зневоднення клиноптилоліту. Встановлено, що збільшення потужності НВЧ випромінювання до 250 Вт і більше різко зростають швидкість та ступінь дегідратації цеоліту, які, втім є дещо меншими, ніж за температури 150 °С і більше, хоча температура цеоліту збільшується всього на 1...2 градуси. Завдяки цьому питома витрата енергії на дегідратацію під дією НВЧ є значно меншою, ніж за термічної.

Встановлено, що швидкість сорбції іонів срібла після активації цеоліту за температур 250...400 °С майже втричі більша, ніж за температур активації 100...200 °С. Однак сорбційна ємність клиноптилоліту в умовах, близьких до рівноважних, є практично однаковою для температур активації 150...400 °С.

Збільшення температури модифікування від 20 до 30 °С дає змогу збільшити швидкість модифікування майже у 4 рази. Але за подальшого збільшення температури швидкість процесу змінюється незначно. При збільшенні температури модифікування процес зміщується з кінетичної в перехідну область.

Попереднє хімічне активування клиноптилоліту дає змогу збільшити сорбційну ємність клиноптилоліту щодо іонів срібла. Однак при цьому суттєво збільшується кількість стадій технологічного процесу та об'єми промивних вод, які надалі необхідно утилізувати або очищувати.

Здійснення модифікування під дією ультразвукових випромінювань дало змогу збільшити швидкість процесу та сорбційну ємність клиноптилоліту. При цьому зі збільшенням розмірів частинок клиноптилоліту приріст швидкості та сорбційної ємності зростає від 7,5 % (для фракції 0,063-0,1 мм) до 56 % (для фракції 2,5-3,0 мм). Під час досліджень було встановлено, що під дією ультразвукових випромінювань відбувається видалення бульбашок повітря, яке міститься у мікропорах клиноптилоліту. Це сприяє збільшенню сорбційної ємності цеоліту. Ефективність дегазації збільшується зі збільшенням розмірів частинок цеоліту.

Збільшення еквівалентного розміру частинок цеоліту спричиняє закономірне (практично прямолінійне в діапазоні 0,35...2,75 мм) зменшення його сорбційної ємності. Проте було виявлено, що зі збільшенням еквівалентного розміру частинок від 0,081 до 0,35 мм константа швидкості процесу збільшується. Надалі вона зменшується, що притаманне процесам у внутрішньо-дифузійній області.

Досліджено вплив температури модифікування цеоліту різних фракцій

під дією ультразвукового випромінювання на його сорбційну щодо іонів срібла ємність. Встановлено, що, як і за механічного перемішування, сорбційна ємність зменшується зі збільшенням еквівалентного діаметра і незначно зростає зі збільшенням температури. Це підтверджує перебіг процесу у дифузійній області.

Показано, що збільшення потужності УЗ-випромінювання незначно впливає на величину сорбційної ємності клиноптилоліту. При цьому монотонної залежності сорбційної ємності від потужності УЗ-випромінювання не зауважено.

Збільшення концентрації розчину срібла нітрату від 0,01 до 0,1 моль/дм<sup>3</sup> спричиняє зростання сорбційної ємності клиноптилоліту під дією ультразвукового випромінювання майже у п'ять разів, тоді, як за механічного перемішування – близько чотирьох. Однак зі збільшенням концентрації розчину AgNO<sub>3</sub> від 0,01 до 0,1 М ступінь сорбції іонів Ag<sup>+</sup> з розчину зменшується від 93,8 до 46,1 %.

Методом EDX встановлено, що модифікування клиноптилоліту відбувається внаслідок заміщення обмінних катіонів, що містяться у цеоліті, в такому порядку: Na<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>. Встановлено, що під час модифікування може мати місце надеквівалентний обмін, який зумовлений частковою сорбцією срібла нітрату. Під час імпрегнування клиноптилоліту дисперсним сріблом після модифікування 0,1 М розчином AgNO<sub>3</sub> з подальшим відновленням формується доволі щільний осад, який складається з агрегатів дисперсних частинок срібла. Після модифікування цеоліту 0,01 М розчином утворюються високодисперсні окремі частинки срібла.

На основі результатів досліджень розроблено варіанти технологічних схем модифікування природного клиноптилоліту різного фракційного складу іонами та високо дисперсними частинками срібла.

**Ключові слова:** природний цеоліт, клиноптилоліт, модифікування, іони срібла, іонний обмін, сорбція, ультразвук, електромагнітні коливання

## SUMMARY

**Mashtaler A.S. - Principles of technology of sorbent based on natural clinoptilolite modified with silver** – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in specialty 161 – Chemical technology and engineering – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to the solution of the actual scientific and technical problem of development of bases of resource - saving technology of sorbents on the basis of the natural clinoptilolite modified by silver, in particular under the influence of electromagnetic and acoustic radiations.

Based on the analysis of various domestic and foreign sources of information, it is shown that natural minerals modified by ions or highly dispersed silver particles have a very wide application in various fields, in particular, in water treatment, chemical technology, medicine, cosmetology and more. Controlled modification of clinoptilolite to achieve a given content in a wide range of values of silver ions or silver particles would allow to expand the scope of natural clinoptilolite.

The research on thermal dehydration of clinoptilolite and its dehydration under the action of electromagnetic radiation of ultrahigh-frequency (microwave) range is carried out. It is shown that the rate of thermal dehydration increases almost rectilinearly with increasing temperature, the degree of dehydration of clinoptilolite also increases. It was found that increasing the power of microwave radiation to 250 W and more sharply increases the rate and degree of dehydration of zeolite, which, however, are slightly lower than at 150 °C and more, although the zeolite temperature increases by only 1... 2 degrees. Due to this, the specific energy consumption for dehydration under the action of microwave is much lower than thermal.

It is established that the rate of sorption of silver ions after zeolite activation at temperatures of 250...400 °C is almost three times higher than at activation temperatures of 100...200 °C. However, the sorption capacity of clinoptilolite in

conditions close to equilibrium is almost the same for activation temperatures of 150...400 °C.

Increasing the temperature of the modification from 20 to 30 °C allows you to increase the speed of modification by almost 4 times. But with a further increase in temperature, the speed of the process decreases slightly. As the modification temperature increases, the process passes from the kinetic to the transition region.

Preliminary chemical activation of clinoptilolite makes it possible to increase the sorption capacity of clinoptilolite relative to silver ions. However, this significantly increases the number of stages of the technological process and the volume of wash water, which must be further disposed of or treated.

Modification under the action of ultrasonic radiation made it possible to increase the process speed and sorption capacity of clinoptilolite. With increasing particle size of clinoptilolite, the increase in velocity and sorption capacity increases from 7.5% (for the fraction of 0.063-0.1 mm) to 56% (for the fraction of 2.5-3.0 mm). During research it was found that under the action of ultrasonic radiation is the removal of air bubbles contained in the micropores of clinoptilolite. This increases the sorption capacity of the zeolite. The degassing efficiency increases with increasing particle size of the zeolite.

The increase in the equivalent particle size of the zeolite causes a regular (almost rectilinear in the range of 0.35... 2.75 mm) decrease in its sorption capacity. However, it was found that with increasing the equivalent particle size from 0.081 to 0.35 mm, the process rate constant increases. Further, it decreases, which is inherent in the processes in the intra-diffusion region.

The influence of the temperature of modification of zeolite of different fractions under the action of ultrasonic radiation on its sorption capacity with respect to silver ions has been studied. It was found that, as with mechanical mixing, the sorption capacity decreases with increasing equivalent diameter and increases slightly with increasing temperature. This confirms the course of the process in the diffusion region.

It is shown that the increase in the power of ultrasonic radiation has a negligible effect on the value of the sorption capacity of clinoptilolite. In this case, the monotonic dependence of the sorption capacity on the power of ultrasonic radiation was not observed.

Increasing the concentration of silver nitrate from 0.01 to 0.1 mol/dm<sup>3</sup> causes an increase in the sorption capacity of clinoptilolite under the action of ultrasonic radiation by almost five times, while with mechanical mixing - about four. However, with increasing concentration of AgNO<sub>3</sub> solution from 0.01 to 0.1 M, the degree of sorption of Ag<sup>+</sup> ions from the solution decreases from 93.8 to 46.1%.

The EDX method showed that the modification of clinoptilolite occurs due to the substitution of exchange cations contained in the zeolite in the following order: sodium ions, potassium ions, magnesium ions, calcium ions (Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup>). It is established that during modification may have an equivalent equivalent exchange, which is due to the partial sorption of silver nitrate. During the impregnation of clinoptilolite with dispersed silver after modification with 0.1 M solution of AgNO<sub>3</sub> with subsequent reduction, a rather dense precipitate is formed, which consists of agglomerates of dispersed silver particles. After modification of the zeolite with 0.01 M solution, highly dispersed individual silver particles are formed.

Based on the research results, variants of technological schemes of modification of natural clinoptilolite of different fractional composition with ions and highly dispersed silver particles have been developed.

**Key words:** natural zeolite, clinoptilolite, modification, silver ions, ion exchange, sorption, ultrasound, electromagnetic oscillations

## **СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

### ***Статті у наукових періодичних іноземних державах, які індексуються у міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та Web of Science)***

1. Znak Z.O., Kornii S.A., Mashtaler A.S., Zin O.I. Production of Nanoporous Zeolites Modified by Silver Ions with Antibacterial Properties / *Materials Science*. 2021, January, V. 56, № 4, P. 536–543. (*Scopus*).
2. Znak Z., Zin O., Mashtaler A., Korniy S., Sukhatskiy Yu., Gogate Parag R., Mnykh R., Thanekar Pooja. Improved modification of clinoptilolite with silver using ultrasonic radiation. / *Ultrasonics Sonochemistry*. V.73, May 2021, 105496 (*Scopus*).

### ***Статті у наукових періодичних закордонних виданнях***

1. Mashtaler A., Znak Z. Effect of Thermal Activation on the Sorption of Argentum Ions by Natural Clinoptilolite // *Polish Journal of Science*, 2021, – №41, – P. 75-80.

### ***Статті у наукових фахових виданнях України***

1. Грабаровська А.С., Знак З.О., Оленич Р.Р. Дослідження активування природного клиноптилоліту надвисокочастотними електромагнітними випромінюваннями / *Chemistry, Technology and Application of Substances / Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2018. Т 1. №2. С. 21–26. (фахове видання)
2. Знак З.О., Грабаровська А.С., Зінь О.І., Дяденчук А.В.. Модифікування термічно активованого природного клиноптилоліту йонами аргентуму / *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Технічні науки*. 2019, № 4. С. 79–87. (фахове видання)
3. Mashtaler A.S., Znak Z.O., Zin O.I., Sukhatskiy Yu.V., Pyrig M.A. Influence of acoustic radiation of ultrasonic range on modification of natural clinoptilolite by ions of argentums / *Chemistry, Technology and Application of Substances / Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2020. Т 3. №1. С. 33–39. (фахове видання)
4. Знак З.О., Корній С.А., Машталер А.С., Зінь О.І. Одержання



модифікованих йонами срібла нанопористих цеолітів з антибактеріальними властивостями / *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2020. № 4. С. 93–99. (фахове видання)

### МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЙ

1. Знак З.О., Грабаровська А.С., Виджак О., Оленич Р.Р. Активація природного клиноптилоліту як сорбенту для очищення вод надвисокочастотним електромагнітним випромінюванням // Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання. Матеріали XV Міжнародної науково-практ. конф. (м.Львів, 26-27 травня, 2016 р.) Зб. наукових статей – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2016. – С. 90-91.
2. Z. Znak, A. Hrabarovs`ka, I. Bilous. Activation of Natural Sorbents in a Ultrahigh-Frequency Electromagnetic Field // III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and Sorption processes and technologies” (Kyiv, December 12-14, 2017). Abstracts / Editors: Vakuliuk P. – Kyiv: NaUKMA, 2017. – P. 315.
3. А.С. Грабаровська, А.В. Дяденчук, З.О. Знак, О.Г. Курилець. Природні сорбенти з додатковими функційними властивостями на основі клиноптилоліту // X Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості»: Збірник тез доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів. 21-22 березня 2019 р., Одеса, ОНАХТ. – Одеса: ОНАХТ, 2019. – С. 38.
4. З.О. Знак, А.С. Грабаровська, О.Г. Курилець, А.В. Дяденчук, Р.В. Мних. Природні сорбенти з додатковими функційними властивостями для очищення природної води // Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання: Матеріали XVIII Міжнародної науково-практичної конференції (м.Львів, 23–

24 травня, 2019 р.): збірник наукових статей – Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2019. – С. 129-131.

5. Зеновій Знак, Анастасія Грабаровська, Тарас Жук. Перспективи застосування клиноптилоліту, модифікованого іонами срібла, для очищення природних вод // Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки: Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції, м.Київ, 14-15 листопада 2019 р. – К.: КНУХТ, 2019 – С. 68-69.
6. Знак З.О., Грабаровська А.С., Жук Т.В., Курилець О.Г. Модифікація природного клиноптилоліту сріблом для очищення природної води // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти (14-15 листопада 2019 р., м. Київ): матер. VI Міжнар. наук.-практ. конф./ Уклад. Жукова В. – 2019. – С. 105-107. Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects (14-15 November 2019, Kyiv): proceedings of the VI International Scientific and Technical Conference / Editors: Zhukova V. – 2019.– P. 105-107.
7. Знак З.О., Машталер А.С., Зінь О.І., Жук Т.В. Модифікування природного клиноптилоліту йонами срібла для застосування в косметології та медицині // Науковий підхід до сфери практичної косметології: актуальні питання й тренди : матеріали Міжнародної науково-практичної конференції (11 березня 2020 р., м. Харків). – Х.: НФаУ, 2020. – С. 87-91.
8. Зеновій Знак, Анастасія Машталер, Ольга Зінь, Марта Пиріг. Застосування природного клиноптилоліту для ліквідації розливів нафтопродуктів // X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції (18–23 травня 2020 р. м. Львів). – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2020. – С. 330-333.
9. З.О. Знак, О.І. Зінь, А.С.Машталер, Р.В. Мних, М.А. Пиріг. Одержання сорбентів з антибактеріальними властивостями на основі природного клиноптилоліту для очищення природної води // Ресурси природних вод

Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання. Матеріали ХІХ МНПК (м.Львів, 8–9 жовтня, 2020 р.): збірник наукових статей – Львів: СПДФО Марусич М. М., 2020. – С. 115-118 с.

10. Машталер А. С., Знак З. О., Зінь О. І., Мних Р. В. Отримання сорбенту для очищення природної води на основі сокирницького клиноптилоліту, модифікованого йонами срібла // Вода в харчовій промисловості: Збірник тез доповідей ХІ Всеукраїнської науково-практичної конференції (Одеса, 20 – 21 березня 2020 р.). – 2020. – С. 57–58.

## ЗМІСТ

ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ	22
1.1. Загальна характеристика природних цеолітів	22
1.2. Головні області використання клиноптилоліту	24
1.2.1. Застосування клиноптилоліту в процесах очищення води	24
1.2.2. Застосування клиноптилоліту в харчовій, фармацевтичній промисловості, медицині та косметології	26
1.3. Методи активування та модифікування клиноптилоліту	27
1.3.1. Фізичне активування клиноптилоліту	28
1.3.2. Хімічне модифікування клиноптилоліту	36
1.3.3. Модифікування природних цеолітів сріблом та їх застосування	37
Висновки до розділу 1	41
РОЗДІЛ 2. ОПИС УСТАНОВОК, МЕТОДИК ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АНАЛІЗІВ	43
2.1. Опис лабораторних установок та методик дослідження модифікування природного цеоліту сріблом	43
2.1.1. Методика підготування природного клиноптилоліту до проведення досліджень	43
2.1.2. Методика модифікування клиноптилоліту іонами срібла	45
2.1.3. Методика активування та модифікування клиноптилоліту під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання	46
2.1.4. Методика модифікування клиноптилоліту під дією ультразвукового випромінювання	48
2.2. Методика визначення сорбційної ємності клиноптилоліту щодо іонів срібла	50
2.3. Методика осадження частинок срібла на поверхню клиноптилоліту	51
2.4. Методика визначення елементного складу модифікованого клиноптилоліту	52

2.5. Визначення сорбційної ємності модифікованого клиноптилоліту	52
2.6. Методика проведення диференціально-термічного аналізу	53
2.7. Методика проведення мікробіологічних досліджень	53
Висновки до розділу 2	54
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕГІДРАТАЦІЇ КЛИНОПТИЛОЛІТУ	55
3.1. Дослідження термічної дегідратації клиноптилоліту	55
3.2. Дослідження дегідратації клиноптилоліту під дією НВЧ-випромінювання	65
Висновки до розділу 3	71
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ МОДИФІКУВАННЯ КЛИНОПТИЛОЛІТУ СРІБЛОМ	72
4.1. Дослідження модифікування нативного клиноптилоліту іонами срібла в режимі ідеального змішування	72
4.1.1. Дослідження впливу термічної активації клиноптилоліту на модифікування іонами срібла	72
4.1.2. Дослідження впливу температури модифікування на сорбційну ємність клиноптилоліту щодо іонів срібла	77
4.1.3. Дослідження впливу розмірів частинок клиноптилоліту на сорбційну ємність клиноптилоліту щодо іонів срібла	79
4.2. Модифікування іонами срібла хімічно активованого клиноптилоліту	80
4.3. Дослідження модифікування клиноптилоліту іонами срібла під дією ультразвукового випромінювання	82
4.3.1. Дослідження впливу фракційного складу клиноптилоліту на його сорбційну здатність в полі дії УЗ-випромінювання	83
4.3.2. Дослідження впливу температури на сорбційну здатність клиноптилоліту в полі дії УЗ-випромінювання	93
4.3.3. Вплив потужності УЗ-випромінювання на сорбційну ємність клиноптилоліту	96

4.3.4. Вплив концентрації розчину $\text{AgNO}_3$ на сорбційну ємність Клиноптилоліту	98
4.4. Визначення вмісту катіонів металів у модифікованому під дією ультразвукового випромінювання клиноптилоліті	101
4.5. Дослідження модифікування клиноптилоліту іонами срібла під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання	103
4.6. Дослідження модифікування клиноптилоліту частинками срібла	107
4.7. Дослідження сорбційної ємності клиноптилоліту, модифіковано сріблом	112
4.8. Дослідження бактерицидних властивостей клиноптилоліту, модифіковано сріблом	113
Висновки до розділу 4	115
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ СРІБЛОМ ТА УЗАГАЛЬНЕНІ ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ РОЗРАХУНКИ	117
5.1. Опис технологічної схеми модифікування клиноптилоліту іонами срібла	117
5.2. Опис НВЧ-пристрою для дегідратації та модифікування клиноптилоліту	121
5.3. Опис НВЧ-пристрою для дегідратації та модифікування клиноптилоліту	123
5.4. Узагальнений техніко-економічний аналіз модифікування клиноптилоліту сріблом	126
Висновки до розділу 5	128
ВИСНОВКИ	125
СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ	131
ДОДАТОК А. Протокол результатів експлкатації установки очищення підземної води	
ДОДАТОК Б. Акт про впровадження в навчальний процес	

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Природні цеоліти, зокрема клиноптилоліт, належать до природних матеріалів, яким притаманний комплекс унікальних властивостей, наприклад, висока сорбційна здатність, катіонообмінна ємність, каталітична активність, кровоспинні, антибактеріальні та антиоксидантні властивості тощо. Це зумовлює дуже широку сферу застосування клиноптилоліту. Дуже важливою перевагою цього виду цеоліту над багатьма іншими є допуск до контакту з харчовими продуктами, питною водою, кормами. Тому клиноптилоліт дедалі частіше використовують як додаток до харчових продуктів, у технологіях підготовки природної води, у тваринництві, у косметології.

Ефективність застосування природного клиноптилоліту, наприклад, як фільтрувального матеріалу, сорбенту в медичних препаратах чи косметичних засобах можна істотно збільшити, якщо надати йому додаткових функціональних властивостей, передусім, різко підсиливши його протимікробні властивості. Це можна досягнути модифікуванням природного клиноптилоліту сріблом у вигляді іонів срібла або високодисперсними (нанодисперсними) частинками.

Процеси модифікування цеоліту іонами металів, зокрема, срібла, належать до типових гетерогенних, які зазвичай відбуваються у внутрішньодифузійній області. Саме це може спричинити обмеження сорбційної ємності клиноптилоліту, що не дасть змоги досягнути необхідних антибактеріальних властивостей продукту.

Відомо, що процеси сорбції можна інтенсифікувати попередньою хімічною модифікацією цеоліту або його фізичною активацією. Хімічне модифікування дає змогу здійснити декатіонування клиноптилоліту, що забезпечує збільшення його динамічної сорбційної ємності та збільшення швидкості модифікування. Однак цей процес потребує застосування розчинів реагентів та значних витрат води на промивання цеоліту після модифікування, що супроводжується відповідними обсягами стічних вод, а також витрат енергії

на його висушування та дегідратацію. Тому в цьому аспекті більш привабливими з технологічної та екологічної точок зору є фізичні методи активування природних сорбентів. Отже, дослідження процесів модифікування природного клиноптилоліту різної дисперсності іонами або дисперсними частинками срібла під дією фізичних чинників, наприклад, акустичних випромінювань ультразвукового діапазону або електромагнітних випромінювань дасть змогу суттєво пришвидшити ці процеси та забезпечити контрольовану сорбцію срібла, що, своєю чергою, дасть змогу розширити сферу застосування модифікованого сріблом цеоліту. Тому вивчення модифікування клиноптилоліту сріблом в полі дії акустичних чи електромагнітних випромінювань є актуальним і потребує систематичних досліджень.

**Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами.** Тематика дисертаційного дослідження відповідає науковому напрямку кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” “Дослідження процесів комплексного перероблення сірчаної та калійної сировини, відходів кольорових і рідкісних металів з розробленням екологічно чистих, ресурсощадних технологій мінеральних добрив, солей, спеціальних видів сірки, металів та їх сполук, металевих порошків та інших продуктів” і виконувалась в межах госпдоговору «Одержання модифікованих сорбентів на основі природного клиноптилоліту з додатковими функційними властивостями» та науково-дослідної роботи "Модифікування природного клиноптилоліту сріблом під дією електромагнітних та акустичних випромінювань" (номер держреєстрації 0120U105416).

**Метою дисертаційної роботи** було створення технологічних основ технології сорбентів, модифікованих сріблом, на основі природного клиноптилоліту.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- дослідити деградацію цеоліту під дією теплового та електромагнітного



надвисокочастотного випромінювання, визначити питомі витрати енергії на видалення вологи;

- дослідити вплив термічної активації клиноптилоліту на сорбційну ємність цеоліту різного фракційного складу щодо іонів срібла;
- встановити закономірності сорбції іонів срібла клиноптилолітом, активованого надвисокочастотним електромагнітним випромінюванням, зокрема, встановити сорбційну ємність зразків цеоліту, швидкість сорбції тощо;
- дослідити процес сорбції іонів срібла клиноптилолітом різного фракційного складу під дією акустичних випромінювань ультразвукового діапазону, встановити сорбційну ємність цеоліту та швидкість процесу за різної потужності випромінювання, температури процесу та концентрації іонів срібла;
- визначити особливості катіонного обміну під час модифікування клиноптилоліту іонами срібла за різних умов;
- дослідити модифікування клиноптилоліту іонами срібла за безпосередньої дії електромагнітного випромінювання надвисокочастотного діапазону;
- вивчити процес осадження високодисперсних частинок срібла на клиноптилоліті;
- встановити сорбційну здатність та бактерицидну дію клиноптилоліту, модифікованого сріблом.

**Об'єкт дослідження** – процес модифікування природного клиноптилоліту іонами та високо дисперсними частинками срібла.

**Предмет дослідження** – сорбція іонів срібла природним клиноптилолітом, попередньо активованого термічно та електромагнітним випромінюванням, а також безпосередньо під дією ультразвукових надвисокочастотних електромагнітних випромінювань.

**Методи дослідження:** енергодисперсійний мікрорентгеноспектральний аналіз, електронної мікроскопії, диференційно-термічного аналізу,

потенціометрії (з використанням іон-селективних електродів), гравіметричний, визначення хімічного споживання кисню, визначення мікробного числа (МЧ), визначення кількості бактерій групи кишкових паличок, мікроскопування зразків культур МО.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

- встановлено кінетичні параметри термічної дегідратації клиноптилоліту, зокрема залежність швидкості процесу від температури;
- встановлено залежність кінетичних параметрів дегідратації клиноптилоліту під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання;
- визначено кінетичні параметри процесу сорбції іонів срібла клиноптилолітом та встановлено їх залежність від температури його попередньої термічної активації, а також потужності надвисокочастотного електромагнітного випромінювання;
- встановлено залежність сорбційної здатності та встановлено кінетичні параметри сорбції іонів срібла за різної температури модифікування. Встановлено, що зі збільшенням температури модифікування процес сорбції зміщується з кінетичної у дифузійну область;
- встановлено позитивний вплив ультразвукового випромінювання на сорбцію іонів срібла клиноптилолітом; зокрема, встановлено залежність швидкості сорбції та сорбційної ємності клиноптилоліту від фракційного складу, температури, потужності випромінювання та концентрації  $\text{AgNO}_3$ ;
- встановлено, що під дією ультразвукового випромінювання сорбції іонів срібла сприяє дегазація клиноптилоліту;
- встановлено, що під час модифікування клиноптилоліту в ряді випадків спостерігається надеквівалентна сорбція, зумовлена як іонним обміном, так і сорбцією срібла нітрату;
- виявлено, що під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання швидкість сорбції іонів срібла є значно більшою, ніж за механічного перемішування чи ультразвукового випромінювання; однак

збільшення потужності НВЧ-випромінювання спричиняє деяке зменшення швидкості цього процесу.

**Практичне значення одержаних результатів.** Полягає у розробленні технологічних основ технології сорбенту на основі природного клиноптилоліту шляхом модифікування сріблом.

Одержано експериментальні дані щодо впливу технологічних параметрів модифікування на сорбційну ємність клиноптилоліту та показники процесу, зокрема:

- встановлено енергетичні витрати на дегідратацію клиноптилоліту під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання, які значно менші, ніж за термічної дегідратації;

- встановлено умови модифікування клиноптилоліту для одержання сорбенту із заданим вмістом срібла;

- модифіковані сріблом сорбенти володіють бактерицидною дією, що значно розширює сферу їх використання;

- розроблено варіанти технологічної схеми модифікування природного клиноптилоліту іонами або високо дисперсними частинками срібла з одержанням сорбентів різного фракційного складу.

Практична цінність отриманих результатів підтверджена протоколом результатів експлуатації установки очищення природної підземної води на підприємстві ТОВ «Агрокомпанія «Рата» (с. Синьковичі Жовківського району Львівської області), в якій було як фільтрувальне завантаження використано клиноптилоліт, модифікований іонами та високо дисперсними частинками срібла.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі різноманітних джерел інформації, на підставі чого сформульовано мету та завдання дисертаційного дослідження. Здобувач особисто провела експериментальні дослідження та проаналізувала отримані результати. Одержані результати склали основу для підготовки до опублікування наукових праць. Автору належать головні положення, що виносяться на захист.

Постановку мети та формулювання завдань дисертаційної роботи, планування досліджень й обговорення отриманих результатів, а також підготовку наукових праць до опублікування було здійснено під керівництвом д.т.н., проф. Знака Зеновія Орестовича.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційних досліджень доповідалися та опубліковані на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: XV Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання (26-27 травня, 2016 р., м. Львів, Україна); III Ukrainian-Polish scientific conference “Membrane and Sorption processes and technologies” (December 12-14, 2017, Kyiv, Ukraine); X Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (21-22 березня 2019 р., Одеса, Україна); XVIII Міжнародної науково-практична конференція «Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання» (23–24 травня, 2019 р., м. Львів, Україна); III Міжнародна науково-практична конференція «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки» (14-15 листопада 2019 р., м. Київ, Україна); VI International Scientific and Technical Conference «Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects» (14-15 November 2019, Kyiv, Ukraine); Міжнародна науково-практична конференція «Науковий підхід до сфери практичної косметології: актуальні питання й тренди» (11 березня 2020 р., м. Харків, Україна); X Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції (18–23 травня 2020 р. м. Львів, Україна); XIX Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод Карпатського регіону / Проблеми охорони та раціонального використання» (8–9 жовтня, 2020 р., м. Львів, Україна); XI Всеукраїнська науково-практична конференція «Вода в харчовій промисловості» (20–21 березня 2020 р., Одеса, Україна).

**Публікації.** Основні положення дисертаційних досліджень опубліковано у 16 наукових працях, з яких, 2 статті у закордонних періодичних виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах Scopus (один з них індексується у НМБД Scopus та Web of Science і належить до квартилю Q1), 1 – у закордонному періодичному науковому виданні; 4 статті – у фахових виданнях України (з них 1 стаття опублікована у виданні, яке індексується у наукометричній базі Index Copernicus); 2 статті у виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз (Scopus та Web of Science). Апробацію результатів досліджень здійснено на 10 вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновку, списку джерел інформації та 2 додатків; містить 59 рисунків та 1 таблицю. Загальний обсяг дисертації – 151 стор.

# РОЗДІЛ 1

## ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

### 1.1. Загальна характеристика природних цеолітів

Натепер відомо понад вісімдесят природних мінералів з групи так званих природних цеолітів. За особливостями хімічного складу класу їх поділяють на чотири головні типи: алюмосилікатний, цирконосилікатний, уранофосфатний та окисний. Найпоширенішими у природі є цеоліти алюмосилікатного типу.

Важливою характеристикою цеолітів алюмосилікатного типу вміст Силіцію та Алюмінію у каркасах мінералів, зокрема їх відношення (Si/Al). За цією характеристикою ці цеоліти умовно поділяють на три головні групи: а) високо кремнієві (клиноптилоліт, морденіт, фер'єрит, гейландит та ін.); проміжного типу (офретит, фожазит, шабазит, філіпсит тощо); високоалюмінієві (натроліт, скалезит, толесоніт, лизоліт тощо) [1].

Загальна формула цеолітів:  $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , де Me – лужний та/або лужноземельний метал (переважно Me –  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), n – ступінь окиснення металу.

Характерною особливістю цеолітів є доволі висока упорядкованість об'ємної структури, яка сформована алюмосилікатним каркасом, завдяки чому формується система пор різного розміру (макро-, мезо- та мікро-) з відповідними вхідними «вікнами». Зазвичай канали (пори, порожнини) заповнені водою (так звана «цеолітна вода»). Типова структура цеоліту подана на рис. 1.1.

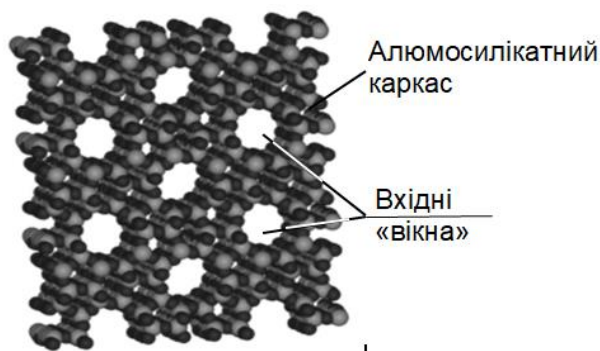


Рис. 1.1. Структура цеоліту

Цю структуру цеолітів утворюють головню групи  $\text{SiO}_4^{2-}$  та  $\text{AlO}_4^-$ , які з'єднані між собою спільними атомами кисню [2]. Завдяки наявності структур  $\text{SiO}_4^{2-}$  та  $\text{AlO}_4^-$  каркас цеоліту характеризується від'ємним зарядом, який компенсується іонами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  тощо. Ці іони здатні брати участь в обміні на еквівалентну кількість катіонів з водних середовищ.

Однією з найважливіших характеристик цеолітів є сорбційна здатність щодо сполук різних класів. Вона визначається величиною ефективного (еквівалентного) діаметра вхідних вікон. За їх розмірами цеоліти умовно поділяють на класи: а) широкопористі (фожазит, офретит); б) середньопористі (клинотилоліт, морденіт; шабазит, еріоніт); в) вузькопористі (анальцит, філіпсит, натроліт, тонсоміт, стильбіт).

Цеоліти алюмосилікатного типу поділяють на такі головні групи: – морденіту (лактальбіт, морденіт); – гейландиту (гейландит, клинотилоліт, стильбіт); – філіпситу (філіпсит, гаріотом, ломонтит); – шабазиту (еріоніт, шабазит); – натроліту (натроліт, томеаліт); – анальциту (анальцит, вейкарит); – фожазиту (фожазит).

Загальною характеристикою вказаних цеолітів є висока хімічна стійкість (вони нерозчинні у розчинах кислот, лугів, солей, органічних розчинниках) та термічна тривкість (до температур близько  $500\text{ }^\circ\text{C}$  їх структура залишається практично без змін). Наприклад, найбільша термостійкість притаманна клинотилоліту – понад  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [3]. Також важливою є здатність багатьох цеолітів, зокрема, клинотилоліту, брати участь в обміні іонами, що входять до їх складу, на іони з водного середовища [4, 5].

Найбільше застосування у різних сферах отримав цеоліт гейландитової групи, а саме, клинотилоліт. Він належить до одного з найпоширеніших видів природних цеолітів, широко розповсюджений у всьому світі; а його застосування зумовлене унікальним комплексом іонообмінних та сорбційних властивостей [6].

## **1.2. Головні області використання клиноптилоліту**

Оскільки природний клиноптилоліт володіє комплексом різноманітних властивостей, зумовлений його структурою та хімічним складом, області та сфери його використання дуже різноманітні [6].

### **1.2.1. Застосування клиноптилоліту в процесах очищення води**

Природний цеоліт широко застосовують у технологіях питної води, зокрема, для очищення від іонів амонію, вміст якого жорстко регламентується чинними нормативними документами. Зокрема високу сорбційну ємність притаманна клиноптилолітами різних родовищ світу: Сокирницького (Україна) [7], Хорватського [8], низки родовищ у Китаї [9, 10], Канади [11] тощо. Ця особливість передусім зумовлена іонообмінними властивостями клиноптилолітів.

Здатність очищувати воду від іонів фтору [12, 13] зумовлена утворенням комплексів, які, у підсумку, входять до складу клиноптилоліту.

Дуже широко застосовують природний клиноптилоліт як фільтрувальне завантаження у процесах очищення природної води від високодисперсних і колоїдних частинок [14-16]. При цьому відбувається часткове зменшення бактеріального забруднення води, оскільки на таких частинках зазвичай локалізовано чимало колоній мікроорганізмів. Показано, що високо дисперсний клиноптилоліт виявляє властивості коагулянту, що можна пояснити наявністю зарядженого алюмосилікатного каркасу [17, 18].

Достатньо ефективним фільтрувальним завантаженням на основі природного клиноптилоліту виявилось у процесах вилучення з природних вод іонів заліза [13, 19-21]. При контакті з повітрям іони заліза(II) швидко окиснюються до іонів заліза(III), які утворюють відповідні гідроксиди з високо розвиненою поверхнею. Завдяки розвинутій поверхні клиноптилоліту він здатний сорбувати утворений гідроксид. При цьому утворений осад за присутності у воді



розчиненого кисню відіграє роль каталізатора окиснення іонів заліза(II) – ефективність очищення води від сполук заліза при цьому суттєво зростає.

Застосування клиноптилоліту у фільтрувальних завантаженнях дає змогу зменшувати вміст іонів мангану(II) [21-23]. Здебільшого це відбувається завдяки окисненню до іонів мангану(IV) з утворенням малорозчинного  $MnO_2$ . Утворені дисперсні частинки  $MnO_2$  здатні сорбуватись на поверхні клиноптилоліту. Завдяки високій окисній здатності  $MnO_2$  інтенсифікується окиснення іонів заліза(II) та мангану (II). У разі присутності у воді сірководню та за умов аерації досягається ефективне окиснення сульфідної сірки до сульфат-іону або ж до нешкідливої дисперсної сірки.

Дуже широке застосування отримав природний клиноптилоліт у технологіях очищення стічних вод від іонів важких металів. Завдяки високим селективності іонного обміну та собційної здатності клиноптилоліт здатний вилучати з води іони таких важких металів, як Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd, As тощо [24-38]. Внаслідок очищення рідкофазних середовищ від іонів важких металів відбувалась своєрідне модифікування природних цеолітів, які, у ряді випадків, надалі використовували як каталізатори. Зокрема, це стосувалось цеолітів, що містили іони Хрому, Кобальту, Нікелю, Купруму тощо [39].

Специфічною важливою характеристикою природного клиноптилоліту є здатність сорбувати та міцно утримувати у своїй структурі радіонукліди [40-45]. Цю здатність ефективно було використано під час ліквідації аварії на Чорнобильській АЕС. Тоді завдяки створенню дамб із подрібненого клиноптилоліту Закарпатського родовища вдалось не допустити катастрофічного забруднення ріки Прип'ять радіонуклідами. Відмічалось, що сорбенти на основі клиноптилоліту є дешевими та водночас характеризуються чималою ємністю щодо радіонуклідів.

Завдяки розвинутій системі пор різного розміру природний клиноптилоліт здатний поглинати органічні речовини, що робить його придатним для очищення вод різного походження від нафтопродуктів [46-50]. Після очищення

вод такі сорбенти не регенерують, а використовують як добавки, наприклад, у виробництві керамзиту, цегли тощо.

### **1.2.2. Застосування клиноптилоліту в харчовій, фармацевтичній промисловості, медицині та косметології**

Додатки з високою сорбційною здатністю дають змогу виробляти так звані функційні продукти [51], які, наприклад, дають змогу виводити з організму токсини, радіонукліди тощо.

У світовій практиці дедалі в більших обсягах використовують цеоліти у технологічних процесах виробництва харчових продуктів, зокрема, хлібобулочних виробів, вина, пива, безалкогольних напоїв, твердих сирів і кисломолочних продуктів тощо [52-55]. За допомогою цеолітів знебарвлюють рослинні олії та тваринні жири [56]. Здатність цеолітів адсорбувати з водних розчинів молекули білків використовують для видалення їх надлишку з білих вин, очищення та стабілізації лікерів, пива, оцту, а також для збільшення властивостей харчових продуктів утримувати вологу, збільшення термінів їх зберігання [57-59]. Показано придатність цеолітів для очищення фруктових соків від іонів важких металів [60] і залишків мікотоксинів з метою запобігання токсичних ефектів [61].

Розроблено низку біологічно активних добавок до їжі, призначених для виведення з організму токсинів. Тепер ці добавки на основі цеолітів досить активно виходять на фармацевтичні ринки усього світу. Встановлено, що БАДам на основі цеолітів притаманні антитоксичні, антиоксидантні, імуностимулюючі, антимікробні, противірусні, регенеруючі, адаптогенні та інші властивості. Завдяки цьому їх активно використовують для лікування імунодефіцитів, токсикозів, діабету, хвороб шкіри, серцево-судинних та інших захворювань [62-63].

У медицині застосування цеолітів зумовлено їх високими сорбційними властивостями. Це підтверджується хорошими результатами при їх

використанні для лікування отруень, інтоксикацій, шлунково-кишкових розладів, хворіб печінки, нирок, алергічних реакцій, опіків, дерматозів, ожиріння, паразитарних інвазій, а також для профілактики цих захворювань [52]. Особливо ефективним як сорбент у разі інтоксикації є високодисперсний клиноптилоліт [64-69].

Антиоксидантна здатність мікронізованого клиноптилоліту ґрунтується на участі іонів металів, що входять до його складу, як кофактори, для активації антиоксидантних ферментів [70-72].

Клиноптилоліту притаманна певна антибактеріальна дія [73].

Механізм біологічної дії цеолітів, зокрема, клиноптилоліту, зумовлений його будовою як полімінерального комплексу. Саме це, на думку дослідників, пояснює підтвержені клінічні ефекти, а саме: загальний та місцевий антитоксичний, гепатопротекторний, сорбційний (виведення іонів важких металів і радіонуклідів, стимулюючий регенеративний процесів, імуномодельюючий та антиоксидантний [74].

### **1.3. Методи активування та модифікування клиноптилоліту**

Для збільшення сорбційної здатності цеоліти, зокрема, клиноптилоліт активують або модифікують [75, 76]. Ці методи можна поділити на фізичні та хімічні. Фізичні методи полягають у дії на цеоліти фізичних впливів. До групи фізичних методів активації цеолітів належать: механічний (механоактивація), тепловий (термічна активація), електромагнітний, акустичний. Хімічні методи полягають у зміні хімічного складу клиноптилоліту, передусім, катіонного під дією спеціально підібраних реагентів.

### 1.3.1. Фізичне активування клиноптилоліту

#### Механоактивація цеолітів

Механоактивація полягає у дії на цеоліти механічного навантаження, яке призводить до виникнення у мінералах спочатку деформаційних змін (деформації зсуву, деформації стиску тощо), а потім, як розвиток цих явищ – руйнування. Ці методи реалізують у млинах різних конструкцій, зокрема, кульових, стрижневих, планетарних, аеродинамічного помелу тощо.

Під час помелу у планетарному млині отримано високодисперсний продукт, ІЧ-спектри якого відрізнялись від таких для вихідного. Це пов'язували зі зміною кристалічної структури в цеоліті, зокрема зміною величини кутів зв'язків O–Si–O в тетраедрах [77]. Показано, що сорбційні властивості цеолітів спряжені зі ступенем їх кристалічності: що більший ступінь кристалічності, то вищою є сорбційна ємність [78].

Виявлено, що активність цеоліту характеризується екстремальною залежністю від тривалості помелу. Спочатку зі збільшенням часу активність зростає, а потім – зменшується, що зумовлено спочатку збільшенням дисперсності частинок і, відповідно, збільшення їх інтегральної питомої поверхні, а потім – агломерації внаслідок прояву надлишкової поверхневої енергії, яка виникає під час руйнування частинок. Оптимальна тривалість процесу залежить від умов його здійснення [79].

Методами ІЧ-спектрального та рентгенофазового аналізу було встановлено, що під дією механічних навантажень високий ступінь кристалічності клиноптилоліту зберігається [80]. Але зміна інтенсивності ліній на дифрактограмах та деформація смуг поглинання в ІЧ-спектрах свідчать про певну перебудову водно-катіонної підсистеми клиноптилоліту (при цьому руйнуються аквакомплекси металів[81]) без зміни його алюмосилікатного каркасу, але зі збільшенням ступеня її дефектності. Катіони, які звільнюються внаслідок руйнування аквакомплексів, мігрують у різні місця кристалічної

гратки і міцно зв'язуються з кисневими атомами алюмосилікатних тетраєдрів [82]. Відмічено також, що під дією механічних навантажень можливе незначне деалюмініування клиноптилоліту.

Було виявлено, що процеси під дією механічних навантажень у певній мірі корелюють з процесами, що відбуваються під дією теплового випромінювання.

Механохімічна обробка клиноптилоліту на повітрі навіть за температури 25 °С дає змогу контрольовано регулювати його фізико-хімічні властивості та статичну обмінну ємність. Завдяки такому обробленню отримували сорбенти зі значно вищою сорбційною ємністю [83, 84]. Одночасно зі збільшенням сорбційної ємності під час механоактивації відбувається певне збільшення вмісту клиноптилоліту в породі за рахунок інтенсивнішого руйнування компонентів, які мають меншу твердість, наприклад, глини, карбонати тощо.

Механактивований клиноптилоліт виявляє підвищену каталітичну активність за рахунок високої поверхневої енергії високо дисперсних частинок та наявності ювенільних поверхонь [85]. Висока каталітична активність навіть забезпечує утворення алканів C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> внаслідок сумісного механічного активування клиноптилоліту та гідратів природного газу [86]. Підвищена активність мікронізованого цеоліту дає змогу отримати високо ефективні біологічно активні добавки [87].

Механохімічна активація дає змогу підвищити вміст основного компоненту – клиноптилоліту – та збільшення його сорбційної ємності. Однак доволі значними є енерговитрати на подрібнення матеріалу. При цьому енерговитрати зростають щонайменше у квадратичній залежності від дисперсності продукту. Окрім того, необхідно чітко контролювати тривалість помелу, оскільки надмірна тривалість процесу може призвести до зворотного ефекту – агрегації частинок та втрати сорбційної ємності.

### **Термічне активування клиноптилоліту**

Наявність у структурі клиноптилоліту фізично сорбованої води та поверхневих гідроксильних груп зменшують сорбційну здатність

клинотилоліту. Тому для збільшення цього показника пропонується простий спосіб – термічну дегідратацію. Методом диференційно-термічного аналізу встановлено особливості дегідратації цього мінералу в різних температурних областях [88]. Показано, що процес дегідратації можна розділити на чотири етапи. На першому (в діапазоні температур 20...230 °С) виділяється фізично сорбована вода. Цей процес супроводжується швидкою втратою маси зразком та глибоким ендотермічним ефектом. У діапазоні 200...410 °С руйнуються координаційні зв'язки між структурованою водою та обмінними катіонами цеоліту. Втрата маси відбувається поступово внаслідок більшої енергії зв'язків. Третя стадія відбувається в діапазоні 400...580 °С. У цьому періоді вивільнюються ізольовані молекули води, локалізовані на поверхні цеоліту за допомогою водневих зв'язків з гідроксильними групами. Надалі – у діапазоні температур 580...1000 °С, відбувається дегідроксилювання мінералу з подальшим вивільненням ОН-груп, які хімічно зв'язані з поверхнею. За вказаних температур відбувається деструкція кристалічної ґратки клинотилоліту та його аморфізація. Цей процес ілюструється сильно вираженим ендотермічним ефектом, зумовленим витратою енергії на процес деструкції.

Подібні результати, зокрема, для інших цеолітів [89], було отримано низкою інших дослідників [90].

Внаслідок термічного оброблення клинотилоліту [91] зростає його сорбційна ємність щодо сполук різних класів [92], тому цей метод часто називають термічною модифікацією. Наприклад, внаслідок термооброблення природного клинотилоліту Словацького родовища за температур 453...493 К досягнуто збільшення ємності щодо формальдегіду в 4,5 рази [93].

Хоча термічна активація є доволі простим з технологічної точки зору процесом, йому притаманна низка недоліків. Дегідратація потребує доволі значних енергетичних (теплових) витрат, оскільки тепла енергія підводиться через шар матеріалу, який характеризується низькою теплопровідністю, і

відбувається за температури середовища, тобто клиноптилоліту. Отже, теплота витрачається і на нагрівання самого алюмосилікатного каркасу. Низька теплопровідність спричиняє доволі повільне і нерівномірне нагрівання клиноптилоліту, особливо за значних його обсягів.

### **Акустичні методи активування клиноптилоліту**

Акустичні методи полягають у збільшенні сорбційної ємності цеоліту під дією здебільше ультразвукових випромінювань (УЗВ). У газових середовищах передача інтенсивних ультразвукових коливань є доволі утруднена через низьку густину середовища. Тому активацію цеолітів УЗ-випромінюванням доцільно проводити у рідиннофазному середовищі, наприклад, воді. Під час дій УЗВ у водних середовищах виникає явище кавітації, завдяки якому відбувається диспергування частинок клиноптилоліту. Тому акустичні явища чимось споріднені з механічним способом активації цеолітів. Завдяки цьому покращуються або й, навіть, змінюються фізичні та хімічні характеристики цеоліту [94]. При цьому на поверхні частинок виникає і накопичується надлишкова поверхнева енергія, тобто підвищується реакційна здатність поверхні [95]. Одночасно під дією ультразвукових коливань можливе очищення мінералу від сторонніх домішок, наприклад, монтморилоніту, кальциту тощо [96]. Виявлено також, що під дією потужних ультразвукових коливань можливе розупорядкування шарів у кристалічній ґратці цеоліту, що впливає на його фізико-хімічні та сорбційні властивості [97-99].

Активованій за питомої потужності УЗВ  $5 \text{ Вт/см}^2$  клиноптилоліт Сокирницького родовища дав змогу збільшити ефективність видалення амонію та збільшити швидкість цього процесу на 30 % [100]. Позитивний вплив акустичних коливань УЗ-діапазону на сорбційну здатність цеолітів було також показано щодо іонів кадмію [101]. Ультразвукові коливання, як показано у [102], позитивно впливають не тільки на масообмінні процеси під час сорбції, але й на регенерацію сорбентів. Перш за все, акустичні коливання спричиняють

збільшення інтенсивності дифузійних процесів, як у межовому шарі (пришвидшується зовнішньодифузійний процес), так і в об'ємі частинок (інтенсифікується внутрішньодифузійний процес). При цьому ці процеси стосуються, як сорбції, так і десорбції адсорбату на стадії регенерації цеоліту. Саме вплив на дифузійні явища дає змогу змістити рівновагу катіонного обміну, а саме:  $\text{Na}^+$  на  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Ce}^{3+}$  тощо [103].

УЗВ зазвичай використовують для одержання високодисперсних частинок цеолітових порід [104]. Для того, щоб використати це явище, активацію цеоліту доцільно проводити у водному середовищі, що містить реагент, яким його хімічно модифікують [105], наприклад, модифікування заліза(III) хлоридом для одержання Fe-модифікованих сорбентів [106].

Однак найчастіше УЗВ застосовують у процесах одержання синтетичних цеолітів із різних вихідних матеріалів [107-109]. Це дає змогу регулювати співвідношення Al/Si у кристалічній ґратці, впливати не її структуру, а також здійснювати процес синтезу за нижчих, навіть кімнатної, температур. Регулювання співвідношення Al/Si можливе за допомогою УЗВ після синтезу цеолітів. Для цього їх обробляють реагентами, наприклад, тіонілу хлоридом в акустичному полі УЗ-діапазону за температури 25 °С [110]. Синтез цеолітів під дією УЗВ дає змогу забезпечити селективність дії цеолітів [111]. Цьому сприяє те, що під дією ультразвуку та кавітації як супутнього явища покращуються процеси зародження кристалів, стає рівномірніший розподіл частинок за розмірами (аж до досягнення монодисперсності), позитивно впливає на їх морфологію поверхні, яка, своєю чергою, впливає на хімічну та сорбційну активність цеолітів [112, 113].

Отже, акустичне активування природних цеолітів дає змогу збільшити дисперсність частинок, аж до нанорозмірних, очистити більші частинки від домішок, сприяє покращенню сорбційної здатності. Це робить привабливим використання УЗВ в процесах модифікування природних цеолітів іонами різних металів, зокрема, срібла.



## **Активування клиноптилоліту магнітним, електричним та електромагнітним випромінюванням**

Магнітні та електромагнітні поля у вигляді відповідних випромінювань належать до специфічних енергетичних впливів, за допомогою яких у певні системи, зокрема, цеолітні структури, вноситься енергія. Механізм дії цих випромінювань є зовсім іншим, ніж у разі інших фізичних впливів, наприклад, механічного, термічного чи акустичного. Це зумовлено, перш за все, тим, що цеоліт містить заряджені структурні елементи та диполі, наприклад, молекули води. Дія різного виду випромінювань на цеоліти, ймовірно, відбуватиметься саме через вказані вище компоненти.

Однак встановлено, що ефект від впливу магнітних та електромагнітних полів на головну властивість цеолітів – сорбційну здатність – може проявлятися по-різному.

Наприклад, під дією імпульсного магнітного випромінювання сорбційна здатність клиноптилоліту щодо формальдегіду погіршується порівняно з вихідним природним мінералом [93]. Така дія, ймовірно, спричинена тим, що під дією такого випромінювання частково руйнується структура, що призводить до зменшення кількості активних центрів і, як наслідок – зменшення сорбційної здатності. Внаслідок переорієнтації диполів функціональних гідроксильних груп і їх нове просторове розташування у структурі цеоліту впливає на активність адсорбційних центрів і зменшує його сорбційну ємність. Проте через деякий час після припинення дії магнітного поля структура релаксує – сорбційна ємність цеоліту відновлюється.

Клиноптилоліту притаманна здатність поглинати електричні заряджені частинки, що забезпечує підвищення його сорбційної ємності і зумовлює можливість його широкого використання в різноманітних технологічних процесах [114]. Показано, що електророзрядна активація природних цеолітів сприяє більш ефективній сорбції нафти, нафтопродуктів, фенолу, бензену тощо [115]. Причиною цього є здатність до релаксації електричного заряду у

мінералі, що, в підсумку, приводить його до зарядженого стану. Сумарний електричний заряд, накопичений у зразку, залежить від потужності та тривалості оброблення. Висока ефективність дії електричних зарядів на процеси сорбції визначає суттєві переваги цього методу активації над іншими. Він, зокрема, характеризується низькими енерговитратами, економічністю та технологічністю [116, 117].

Висновок про позитивний вплив електричних зарядів, накопичених в об'ємі цеоліту, на його сорбційну ємність було зроблено у роботі [118]. Зокрема, було встановлено ефект модифікування поверхні клиноптилоліту. Методом термостимульованої релаксації виявлено, що поверхнева густина зарядів, які виникали під дією газового розряду бар'єрного типу, збільшується зі зменшенням розмірів клиноптилоліту [119].

Електрооброблення здійснюють не тільки у газовій, а й у рідкій фазах [120]. У цьому випадку радше відбувається як електрохімічний процес. Він здебільшого полягає в збільшенні швидкості та повноти іонного обміну, зокрема, декатіонування сорбентів внаслідок заміщення іонів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  на протони водню. Продукти, що утворюються в католіті, зокрема, гідроксил-іони, адсорбуються на поверхні алюмосилікатів та в його об'ємі. При цьому виникає надлишковий від'ємний заряд, що спричиняє зміщення електричної рівноваги у ґратці сорбенту. Комплекс чинників, що виникають під час електрооброблення, не впливають на кристалічну структуру, але істотно збільшують сорбційну ємність. Метод можна реалізувати за звичайних температур у простому обладнанні.

Електрооброблення може бути реалізоване через формування факельного розряду, яким напряду оброблюють дисперсний цеоліт [121].

Дуже цікавим методом активації цеолітових порід є електромаскласифікація [122]. Електромаскласифікатор – це апарат, в якому реалізований спосіб активації та подрібнення цеолітів, який ґрунтується на використанні сукупності електрофізичних та механічних (інерційних) властивостей частинок. У цьому апараті під дією ударно-стираючої дії відбувається подрібнення та зміна

структури сировини. Внаслідок активації спостерігалось збільшення пластичності цеолітової сировини, що, ймовірно, зумовлено її частковою аморфізацією. В активованих зразках виявлено спектри ЕПР, які зумовлені наявністю парамагнітних центрів (парамагнітних іонів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , органічних радикалів). Концентрація парамагнітних центрів зростає зі збільшенням дисперсності отриманого матеріалу. Наявність таких центрів суттєво підвищує реакційну та сорбційну здатність цеолітів.

Відомо, що природа активних центрів на поверхні цеолітів відіграє значну роль в каталітичних гетерогенних, сорбційних іонообмінних процесах [123, 124]. Поверхневі гідроксильні групи та катіони, координаційно ненасичені іони  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та інші характеризують здатність алюмосилікатів віддавати протон або електронну пару для утворення поверхневих зв'язків. Водночас гідроксильні групи та вода у структурі цеолітів, як диполі, здатні взаємодіяти з електромагнітним випромінюванням (ЕМВ), зокрема надвисокочастотного (НВЧ) діапазону [125]. На підставі отриманих результатів було встановлено, що ЕМВ чинить на клиноптилоліт комплексну дію, а саме: збільшується сорбційна ємність; відбувається дегідратація внаслідок миттєвого поглинання енергії молекулами води, що призводить до їх випаровування з об'єму цеоліту, збільшення кислотних центрів, можливе часткове диспергування цеоліту. Показано, що оброблення клиноптилоліту в НВЧ-полі є енергоефективнішим з точки зору збільшення сорбційної ємності, ніж термооброблення [124].

Збільшення сорбційної ємності цеоліту китайського родовища внаслідок його активації мікрохвильовим випромінюванням відмічено у [125]. Також позитивний вплив мікрохвильового випромінювання виявлено при дії на низку сорбентів різної природи [126].

Відмічено позитивний вплив НВЧ-випромінювання на сорбційну ємність бентоніту. Однак у цих дослідженнях у системі, яку обробляли, співвідношення рідкої фази до сорбенту становило як 300 : 1. Тому вплив мікрохвильового випромінювання на перебіг сорбції скоріше відбувається за рахунок підвищення температури середовища під час поглинання НВЧ-енергії [127].

Водночас, деякими авторами [128] відмічалось, що під дією НВЧ-випромінювання (потужність 500 Вт, частота 2,450 ГГц), особливо зі збільшенням тривалості оброблення сорбційна ємність дещо зменшувалась, порівняно з вихідним клиноптилолітом, що пояснювали дегідратацією цеоліту.

Вказані вище методи активації цеолітів є доволі ефективними, для їх реалізації використовується порівняно просте технологічне обладнання. Більшість з них легко масштабувати до досягнення промислової продуктивності.

### 1.3.2. Хімічне модифікування клиноптилоліту

Хімічне модифікування є одним з найпоширеніших способів активації цеолітів. Для здійснення цих процесів здебільшого застосовують дешеві, доступні реагенти [129].

Одними з найпоширеніших хімічних модифікаторів є розчини кислот, здебільшого, хлоридної та сульфатної. Значно рідше використовують розчини інших кислот, наприклад, нітратної, ацетатної тощо. Модифіковані цеоліти використовують у різних галузях, зокрема, для очищення стічних вод від іонів металів [130], нітратів [129], в інших у технологіях захисту довкілля [131].

Дія кислот полягає, перш за все, у декатіонуванні цеолітів, яке полягає у заміщенні обмінних катіонів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) на  $\text{H}^+$ . Глибина декатіонування, тобто ступінь заміщення обмінних катіонів, залежить від концентрації розчинів кислот, природи кислоти, температури та тривалості процесу. При цьому змінюються фізико-хімічні та сорбційні властивості цеолітів [132, 133].

Збільшення сорбційної ємності клиноптилоліту щодо іонів цезію внаслідок кислотного модифікування було виявлено давно [134]. Тим не менш, кислотну активацію клиноптилоліту використовують і зараз, що дає змогу підвищити сорбційну ємність щодо катіонів різних металів, наприклад іонів кадмію та міді [135, 136], п्लумбуму [137]. Суттєво збільшується ємність цеолітів стосовно радіонуклідів цезію та кобальту [138].

Кислотно модифікований клиноптилоліт володіє підвищеною каталітичною активністю, наприклад, щодо ізомеризації н-гептану [139], або парціального окиснення вуглеводнів [140]. Такий ефект пояснювали частковим деалюмініванням структури цеоліту, зокрема, клиноптилоліту.

Отримання Н-форми цеоліту досягається також через проміжне утворення його амонійної форми. Властивості амоній-заміщених цеолітів, в тому числі й клиноптилоліту, наведено у [141]. Виявлено ефект альтернативного заповнення деяких структурних позицій у цеоліті, а також домінування у формуванні будови водно-катіонної системи водневих зв'язків.

Завдяки присутності в цеолітах кислотних груп Льюїса та Бренстеда, вони проявляють властивості каталізаторів у багатьох типах реакцій. Більше того, введення в структуру цеоліту луку [142, 143] та / або лужноземельного металу може призвести до модифікації їх основних властивостей [144].

Під час модифікування цеолітів розчинами лугів відбувається часткове деалюмінівання [145].

Специфічних зокрема, каталітичних властивостей надає цеолітам модифікування іонами металів [146, 147]. Cu-, Co- та Ni-форми клиноптилоліту, які були отримані іонним обміном за участю Н-форми цього цеоліту, дало змогу отримати сорбент, призначений для покращення характеристик автомобільних палив [148]. Виявлено, що натрієва форма клиноптилоліту характеризується вищою сорбційною ємністю, ніж цеоліту, модифікованого кислотами (Н-форма), або солями амонію (NH<sub>4</sub>-форма) [149].

### **1.3.3. Модифікування природних цеолітів сріблом та їх застосування**

Цеоліти, модифікованих іонами або дисперсними частинками срібла (надалі Ag<sup>+</sup>-Ze, Ag<sup>0</sup>-Ze), знаходять все ширше застосування у найрізноманітніших сферах нашого життя. Зокрема, їх застосовують у технологіях захисту довкілля для газових середовищ і вод від шкідливих сполук. Заміщення всього 8% іонів натрію, що міститься у цеоліті, на іони Ag<sup>+</sup>

утримуюча здатність цеоліту щодо CO зростає у 2000 разів, порівняно з азотом, що міститься у повітрі, а при ступеню заміщення 60,4 % – у 4 млн разів [150]. Отже, збільшення ступеня заміщення обмінних катіонів на іони срібла суттєво збільшує селективність процесу сорбції CO із повітря.

Доповані сріблом цеоліти виявляють каталітичну активність [151-153], наприклад, у процесах синтезу етанолу конверсією гліцеролу під дією уз-випромінювання [154].

Широко застосовують цеоліти, імпрегновані сріблом, для очищення природних і стічних вод від шкідливих забруднювачів. Наприклад,  $Ag^+$ -Ze, на відміну від немодифікованого цеоліту, дає змогу вилучати з промислових стічних вод токсичний гексаціаноферрат(III) калію та анілін. Процес відбувається внаслідок комплексоутворення за участю іонів срібла [155]. Застосування такого цеоліту забезпечує доволі високий ступінь очищення стічних вод від арсенатів та іонів плюмбуму [156].

В останній час набуває все більшого застосування срібла як дезінфікуючого засобу. Це зумовлено тим, що відбувається швидка еволюція генетичних механізмів мікроорганізмів. Це призводить до того, що майже всі вони можуть протистояти фармацевтичним препаратам, тобто чинять опір фармакотерапевтичним втручанням. Внаслідок цього у мікроорганізмів формується відповідна резистентність. Це зумовлює потребу перегляду стратегії та тактики терапії із застосуванням антибіотиків [157]. Оскільки антибіотики спричиняють побічні ефекти, в останні роки відмічено особливу увагу до застосування сорбентів, модифікованих сріблом в іонній або дисперсній формах [153, 158, 159]. Саме тому застосування порівняно нового (хоча його антибактеріальні властивості були відомі і використовувались давно) антибактеріального препарату стає все більш актуальним. Це пояснюється тим, що як антибактеріальний засіб срібло у різних його формах зараз є дуже обмеженим. Тому вивчення антибактеріальних властивостей різних форм срібла, механізму його дії на різні мікроорганізми є дуже актуальним [160-163]. Зокрема, порівнюється ефективність дії іонів та

наночастинок срібла як антимікробних засобів [164]. Розглянуто взаємодію іонів срібла у вигляді нітрату з функціональними групами мікроорганізмів, на підставі чого формулюється висновок про механізм їх дії [165-167].

Для знезаражування природної води пропонується різні варіанти застосування срібла в іонній формі чи з нульовою валентністю. Наприклад, як носій застосовують матриці органічної (наприклад, целюлоза [168]) або неорганічних природи (алюмосилікати, оксиди металів чи кремнію тощо) [169]. Одним з варіантів простого технологічного оформлення фільтра для очищення поверхневих вод є виготовлення у вигляді керамічного пористого фільтра (наприклад, горщика), імпрегнованого сріблом [170, 171]. Подібний метод знезаражування пропонується також для підготовки підземної води [172].

Доволі широко почали застосовувати матеріали, модифіковані сріблом, на основі цеолітів [173, 174]. Структура цеолітів, зокрема, клиноптилоліту, як мінеральних сорбентів дає змогу стабілізувати срібло в різних формах. Завдяки цьому отримані композитні матеріали володіють вираженою протимікробною дією. При цьому ефективність застосування цеолітів, модифікованих сріблом, досліджували, як в аеробних [175], так і анаеробних умовах [176].

Срібло у вигляді високо дисперсних частинок осаджували на поверхні частинок цеоліту після його модифікування (насичення) іонами срібла, здебільшого, із розчинів аргентуму нітрату. Для цього переважно використовували речовини з відновними властивостями [177], зокрема аскорбінову кислоту [178]. Після осадження срібла вказані автори досліджували антибактеріальні властивості отриманих матеріалів з використанням різних бактеріальних середовищ. Було відмічено, що для досягнення антибактеріальної дії вміст срібла повинен бути не меншим 2 мг/мл середовища. Одним з найпоширеніших реагентів-відновників є гідразин, який за певних умов дає змогу отримати сферичні наночастинки срібла [179-184]. Часто як відновник використовують боргідрид [185-186].

Показано, що регулювати розмір та, в певній мірі, морфологію частинок срібла можна під час відновлення срібла з розчинів його нітрату воднем,

змінюючи температуру та рН середовища [187].

Для осадження на поверхні частинок також може бути використаний безреагентний метод, який полягає у відновленні срібла з іонів під дією ультрафіолетового випромінювання [188]. Керувати структурою та дисперсністю наноструктур срібла під час його відновлення шляхом опромінення розчину аргентуму нітрату лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 445 нм у присутності натрію цитрату [189].

Отже, в джерелах інформації наведено чимало способів та методів модифікування природних матеріалів сріблом у різному вигляді. Особливу цікавість представляють методи, що ґрунтуються на застосуванні фізичних впливів на цей процес, оскільки дають змогу суттєво скоротити використання хімічних методів активації, що спряжене зі збільшенням кількості технологічних операцій та необхідності утилізації відхідних та промивних розчинів попереднього модифікування.



## Висновки до розділу 1

На підставі аналізу джерел інформації щодо будови, властивостей, області застосування природних немодифікованих і модифікованих (у тому числі сріблом) цеолітів, зокрема, клиноптилоліту, сформульовано загальні висновки, визначено мету, завдання дисертаційної роботи та шляхи для її досягнення.

1. Природні цеоліти, зокрема, клиноптилоліт володіють комплексом унікальних властивостей (розвинута будова, здатність до обміну іонами, каталітичні властивості тощо) використовують у найрізномантніших сферах, зокрема, у технологіях захисту довкілля, хімічному синтезі, медицині та фармакології тощо.

2. Суттєве покращення фізико-хімічних, сорбційних, каталітичних та інших властивостей клиноптилоліту досягається його модифікуванням фізичними (тепловими, магнітними, електромагнітними та електричними полями) та хімічними (оброблення розчинами кислот, лугів, солей) методами. Часто застосовують комплексну активацію, яка полягає у послідовному обробленню цеоліту фізичними чинниками та хімічними агентами.

3. Серед різних методів на особливу увагу заслуговує модифікування цеолітів та алюмосилікатних порід сріблом в іонній та нульвалентній формі. Це дає змогу отримати матеріал з високою каталітичною та антимікробною дією.

4. Ефективність модифікування цеолітів сріблом зростає у разі здійснення процесу під впливом фізичних полів, наприклад, ультразвукового та електромагнітного.

Зважаючи на вказане вище, предмет дисертаційної роботи: установлення оптимальних чи раціональних умов здійснення модифікування природного клиноптилоліту Сокирницького родовища сріблом в іонній та нульвалентній формі та апаратурне оформлення відповідного технологічного процесу.

Висновки, що сформульовані вище, стали основою для визначення мети дисертаційної роботи, яка полягає у розробленні засад технології модифікування природного клиноптилоліту сріблом.

Для досягнення мети в роботі необхідно було вирішити такі завдання:

- обґрунтувати вибір модифікування клиноптилоліту сріблом у різних формах;
- дослідити процес модифікування іонами срібла вихідного (неактивованого) клиноптилоліту різного фракційного складу;
- дослідити процес активування (дегідратації) клиноптилоліту надвисокочастотними електромагнітними полями та порівняти цей процес з термічним активуванням;
- встановити вплив електромагнітної активації клиноптилоліту на його сорбційну ємність щодо іонів срібла;
- дослідити вплив попереднього хімічного модифікування на сорбційну ємність клиноптилоліту;
- дослідити процес модифікування клиноптилоліту іонами срібла під дією ультразвукового та електромагнітного випромінювання;
- дослідити антибактеріальні властивості клиноптилоліту, модифікованого іонами срібла;
- дослідити процес відновлення іммобілізованих іонів срібла для отримання клиноптилоліту, імпрегнованого високодисперсними частинками срібла;
- здійснити апробацію клиноптилоліту, модифікованого іонами срібла, як засипки у фільтрах для очищення води;
- розробити варіанти технологічних схем модифікування природного клиноптилоліту сріблом;
- провести узагальнені техніко-економічні розрахунки запропонованого технологічного процесу.

Нижче викладено й інтерпретовано головні результати, які було отримано під час виконання дисертаційного дослідження.

## РОЗДІЛ 2

### ОПИС УСТАНОВОК, МЕТОДИК ВИКОНАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АНАЛІЗІВ

#### 2.1. Опис лабораторних установок та методик дослідження модифікування природного цеоліту сріблом

##### 2.1.1. Методика підготування природного клиноптилоліту до проведення досліджень

У дослідженнях використовували природний цеоліт – клиноптилоліт за ТУ У 20.5-43073742-002:2019 Сокирницького родовища, що у Закарпатській області. Середній мінеральний склад клиноптилолітової породи, %: клиноптилоліт – 70...80; монтморилоніт – 2...5; кварц – 5...10; польовий шпат – 5...10; кальцію карбонат – 1...3; слюда – 1...3. Хімічний склад, % (вміст елементів виражено через їх вищі оксиди):  $\text{SiO}_2$  – 65,0...71,3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 11,5...13,1;  $\text{CaO}$  – 2,7...5,2;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,2...3,4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,7...1,9;  $\text{MgO}$  – 0,6...1,2;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,2...1,3;  $\text{TiO}_2$  – 0,1...0,3;  $\text{MnO}$  – 0,04;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,02. Катіонообмінна ємність клиноптилоліту – 1,23...1,50 мекв/г. Фізичні характеристики: пористість – 38...46 %; об'ємна маса – 1,040...1,080 г/см<sup>3</sup>; водопоглинання – 34...38 % мас., твердість за Моосом – 3...4.

Оскільки природний цеоліт окрім основного компоненту – клиноптилоліту – містить домішки, зокрема глину (монтморилоніт), кальцит, гідрослюду тощо, то для зменшення їх впливу на результати досліджень цеоліт попередньо збагачували. Збагачування проводили механічним методом – подрібненням. Оскільки твердість клиноптилоліту є більшою (твердість за Моосом 3...4), ніж монтморилоніту (твердість дорівнює 1...2), кальциту (2,75...3,2) та гідрослюди (близько 2), то внаслідок дії механічного динамічного навантаження частинки породи (початковий розмір – 6-10 мм) здебільшого руйнуються по площинах, де локалізовані ці домішки. При цьому домішки з нижчою, ніж у клиноптилоліту, твердістю руйнуються до високо дисперсних

(порошкоподібних) частинок, розмір яких не перевищує 0,1 мм.

Подрібнення цеоліту з початковими розмірами 5..6 мм проводили у кульовому млині (об'єм барабану – 3 дм<sup>3</sup>; заповнення барабану – 35...40 %; співвідношення мас цеоліту до помольних тіл як 1:3; середній розмір помольних тіл циліндричної форми – 25×30 мм). Після подрібнення цеоліту до розмірів не більше 3 мм відсівали фракцію -0,25 мм, в якій вміст домішок найбільший. Для отримання дисперсних фракцій цеоліту фракцію, отриману після відсівання, знову піддавали помеленню у кульовому млині за таких самих умов.

Розсівання помеленого матеріалу на окремі фракції проводили за допомогою набору стандартних сит (ДСТУ ISO 3310-1:2017) з використанням лабораторного розсіювача РЛУ-4.

У дослідженнях використовували клиноптилоліт фракцій, мм: 0,063-0,01; 0,1-0,2; 0,3-0,4; 0,4-0,5; 0,63-0,8; 0,9-1,0; 1,0-1,5; 1,5-2,0; 2,0-2,5; 2,5-3,0 мм (відповідно еквівалентний діаметр частинок дорівнював 0,081; 0,15; 0,35; 0,45; 0,71; 0,95; 1,25; 1,75; 2,25 і 2,75 мм). Така доволі велика кількість фракцій клиноптилоліту, які використовували у дослідженнях, зумовлена його застосуванням, як показано в огляді джерел інформації, у найрізноманітніших сферах.

Деякі серії досліджень з модифікування проводили з клиноптилолітом, попередньо активованим термічно та/або хімічно.

Термічну активацію проводили в сушильній шафі (до 100±2 °С) та електропечі (в діапазоні 100...450±5 °С) до досягнення сталої маси за кожної заданої температури.

Хімічне активування цеоліту здійснювали за допомогою 0,1 N розчинів HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH та NH<sub>4</sub>Cl за масового співвідношення клиноптилоліт : розчин реагенту як 1:10. Модифікування проводили впродовж 30 хв; після цього клиноптилоліт відділяли фільтруванням, промивали дистильованою водою до досягнення постійного значення рН (для розчинів HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і NaOH) або відсутності іонів Cl<sup>-</sup>. Після промивання цеоліт висушували або активували

за заданої температури до досягнення сталої маси.

Розчини реагентів готували з фіксаналів: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ТУ У 20.1.1-08207180-062-2018), NaOH (ТУ У 20.1.1-00207180-002-2016), NH<sub>4</sub>Cl; розчини AgNO<sub>3</sub> – з реактиву “STANLAB” (Польща) кваліфікації «ч.д.а».

Для приготування усіх розчинів використовували дистильовану воду.

### 2.1.2. Методика модифікування клиноптилоліту іонами срібла

Модифікування клиноптилоліту розчинами реагентів та іонами Ag<sup>+</sup> проводили на установці, зображеній на рис. 2.1.

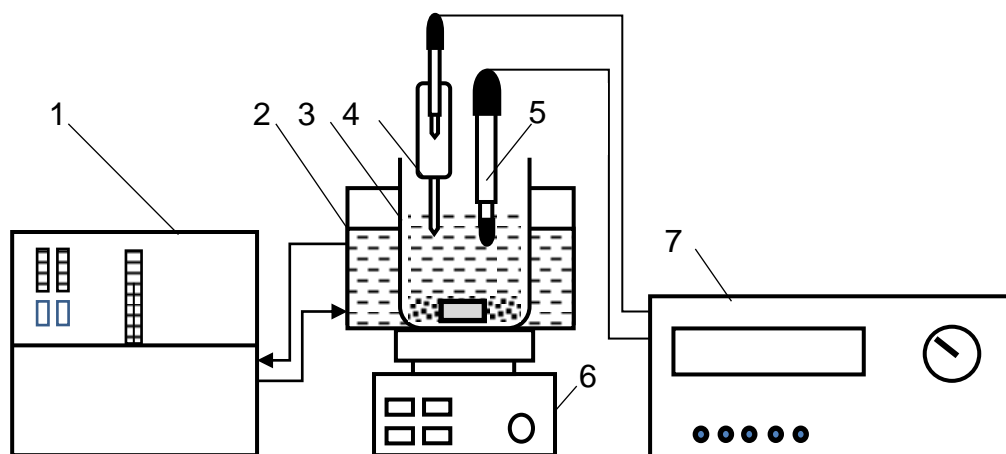


Рис. 2.1. Установка для модифікування клиноптилоліту:

1 – термостат; 2 – термостатна ванна; 3 – хімічна склянка; 4 – електрод порівняння з електролітичним мостиком; 5 – вимірювальний електрод;  
6 – магнітна мішалка; 7 – мілівольтметр Ф-30

Модифікування клиноптилоліту масою 5...10 г проводили розчинами AgNO<sub>3</sub> об'ємом 50...100 см<sup>3</sup> з концентраціями 0,1; 0,01; 0,001 N за постійного інтенсивного перемішування в турбулентному режимі. Дослідження проводили в адіабатичних та ізотермічних умовах (ізотермічність забезпечували за допомогою термостата 1 і термостатної ванни 2). Впродовж модифікування цеоліту потенціометрично визначали концентрацію йонів срібла в розчині. Для цього вимірювальний електрод 5 та електрод порівняння з електролітичним

мостиком 4 були комутовані з мілівольтметром Ф-30. Процес модифікування проводили до досягнення сталого потенціалу Ag-селективного електрода, що означало наближення до рівноважного стану в системі розчин-цеоліт.

Після цього цеоліт відділяли від розчину  $\text{AgNO}_3$  фільтруванням через фільтр «синя» стрічка. Цеоліт на фільтрі промивали дистильованою водою до відсутності іонів  $\text{Ag}^+$  у промивній воді, яке визначали за наявністю чи помутнінням проби промивної води, до якої додавали декілька крапель розчину  $\text{NaCl}$ .

### 2.1.3. Методика активування та модифікування клиноптилоліту під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання

Активування клиноптилоліту під дією надвисокочастотного випромінювання (НВЧ), а також його модифікування у розчинах  $\text{AgNO}_3$  (окрема досліди) проводили з використанням установки, наведеної на рис. 2.2.

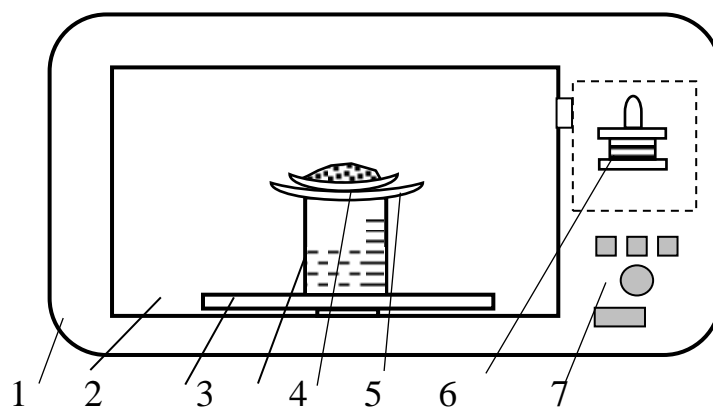


Рис. 2.2. Схема НВЧ-установки для досліджень дегідратації клиноптилоліту:  
1 – НВЧ-піч; 2 – резонаторна камера; 3 – підставка; 4 – водяне навантаження;  
5 – цеоліт; 6 – годинникове скло; 7 – магнетрон; 8 – панель керування

Як головний елемент установки використовували НВЧ-піч «Samsung» з потужністю, яку можна дискретно змінювати в діапазоні 45...500 Вт.

Наважку клиноптилоліту заданої фракції поміщали на мале годинникове скло (діаметр 100 мм), яке розміщували на більшому за діаметром (150 мм)

годинниковому склі, а ним накривали хімічну склянку об'ємом 500 см<sup>3</sup>. В цю склянку наливали точно 300 см<sup>3</sup> води з відомою початковою температурою. Вода у склянці призначена для поглинання НВЧ-випромінювання у разі, якщо воно не поглинатиметься наважкою клиноптилоліту (відбита хвиля НВЧ-випромінювання може пошкодити магнетрон), а також для визначення дійсної потужності НВЧ-випромінювання, яку визначали у холостому досліді.

Дійсну потужність НВЧ-випромінювання, генеровану магнетроном 6, визначали калориметрично у холостому досліді (без наважки клиноптилоліту) за зміною температури об'єкту (хімічна склянка з водою), поміщеного у резонаторну камеру. Її розраховували за формулою

$$W = Q / \tau, \quad (2.1)$$

де  $Q$  – кількість теплоти, Дж, поглинутої склянкою з водою, впродовж часу  $\tau$ , с.

Цю кількість теплоти визначали за формулою

$$Q = Q_{\text{скл.}} + Q_{\text{води}} = m_{\text{скл.}} \cdot C_{\text{скла}} \cdot \Delta t + m_{\text{води}} \cdot C_{\text{води}} \cdot \Delta t, \quad (2.2)$$

де  $m_{\text{скл.}}$ ,  $m_{\text{в}}$  – маса склянки і води у ній, кг;

$\Delta t$  – різниця температур, град.;

$C_{\text{скл.}}$ ,  $C_{\text{в}}$  – теплоємність скла (840 Дж/кг·К) і води (4187 Дж/кг·К), відповідно.

Тривалість оброблення води у різних діапазонах підбирали такою, щоб зміна температури була не більшою 35...40 град. з метою уникнення пароутворення, що вносило б суттєву похибку у визначення потужності НВЧ-випромінювання.

Потужність НВЧ-випромінювання дискретно змінювали у діапазоні (45...500)±10 Вт.

Кількість теплоти, яку поглинув клиноптилоліт, також визначали калориметрично за зміною температури води у склянці та клиноптилоліту з врахуванням їх мас та тривалості НВЧ-оброблення (30...60 с), а також за відомою потужністю НВЧ-випромінювання, визначеною у холостому досліді.

Впродовж дослідження активації клиноптилоліту в полі електромагнітного випромінювання періодично визначали масу зразка та його температуру (після вимкнення живлення магнетрона НВЧ-печі).

Для визначення ступеня дегідратації клиноптилоліту під дією НВЧ-випромінювання окремо визначали вміст води (фізично сорбованої та хімічно зв'язаної) термічним методом: клиноптилоліт нагрівали до температури 100 і 450 °С до досягнення сталої маси.

При дослідженні модифікування клиноптилоліту іонами  $\text{Ag}^+$  хімічну склянку, в якій поміщено наважку клиноптилоліту, залитого заданим об'ємом розчину  $\text{AgNO}_3$  з певною концентрацією, розміщували у резонаторній камері і піддавали обробленню НВЧ-випромінюванням з певною потужністю впродовж заданого часу. Після цього вимірювали температуру розчину і швидко розділяли суспензію фільтруванням під вакуумом для припинення сорбції іонів  $\text{Ag}^+$ . Надалі розчин (фільтрат) охолоджували до кімнатної температури і визначали вміст іонів срібла у ньому потенціометрично за вказаною нижче методикою. Після цього клиноптилоліт з фільтра знову переносили у склянку для модифікування, в яку додавали такий самий розчин  $\text{AgNO}_3$ ; вміст склянки інтенсивно перемішували і знову піддавали обробленню НВЧ-випромінюванням. Таку процедуру повторювали до досягнення сталого значення потенціалу  $\text{Ag}^+$ -селективного електрода у розчині модифікування.

#### **2.1.4.Методика модифікування клиноптилоліту під дією ультразвукового випромінювання**

Дослідження модифікування клиноптилоліту під дією ультразвукового випромінювання (УЗВ) проводили на установці, наведеній на рис. 2.3.

Лабораторна установка складалась з конічної колби для модифікування 1, УЗВ типу “Ultrasonic Disintegrator UD-20” (вона своєю чергою включала магнітострикційний випромінювач 3, блок живлення 4 і концентратор 2), магнітної мішалки ММ-5 5, ультратермостата УТН-4 6 та термостатної ванни 7, ртутного термометра 8. Скляна колба 1 була споряджена двома бічними патрубками. В одному патрубку розміщували термометр 8 для контролю температури в реакційному середовищі, а через інший брали проби розчину



$\text{AgNO}_3$  для аналізу на вміст іонів  $\text{Ag}^+$ . Ізотермічні умови в реакційному середовищі створювали за допомогою ультратермостата 6 та термостатної ванни 7. Концентратор 2 випромінювача магнітострикційного типу виготовлений із сталі X18Н9Т.

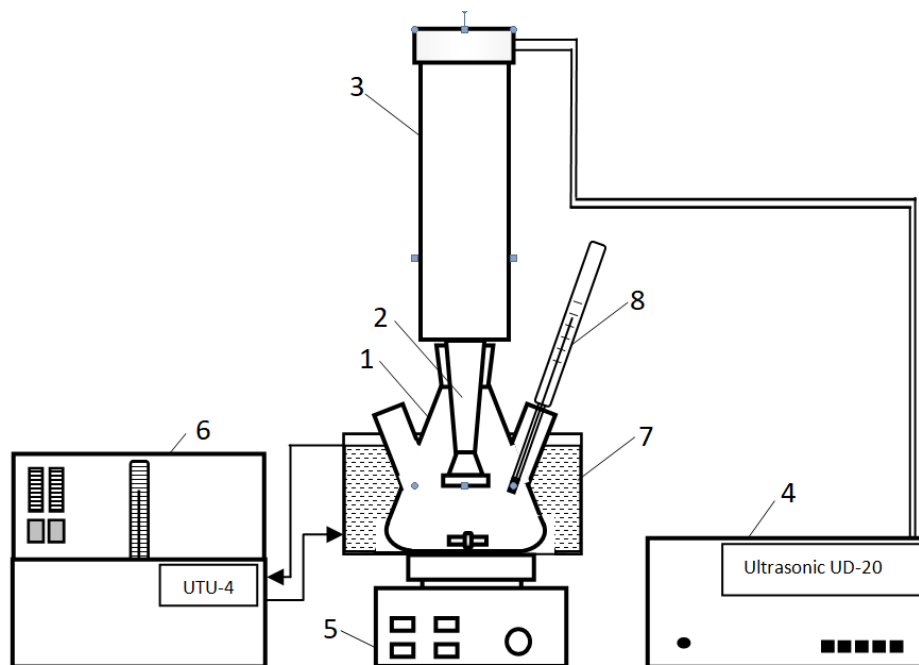


Рис. 2.3. Установка для дослідження модифікування клиноптилоліту під дією УЗ-випромінювання:

1 – колба для модифікування; 2 – концентратор УЗВ; 3 – магнітострикційний випромінювач; 4 – блок живлення УЗ-випромінювача; 5 – магнітна мішалка; 6 – термостат; 7 – термостатна ванна; 8 – термометр

Частота випромінювання УЗВ дорівнювала 20 кГц. Блок живлення УЗВ давав змогу дискретно змінювати потужність випромінювання в діапазоні 8,0...12,5 Вт.

У реакційну колбу 1 поміщали  $100 \text{ см}^3$  розчину  $\text{AgNO}_3$  заданої концентрації, занурювали у нього концентратор магнітостриктора 2 та вмикали магнітну мішалку 5 (в усіх випадках глибина занурювання та частота обертання були однаковими). У термостатну ванну 7 з термостата 6 із заданою температурою подавали теплоносії – дистильовану воду. Після досягнення у розчині  $\text{AgNO}_3$  заданої температури через патрубок відбору проб вносили 10 г

клиноптилоліту (вихідного або попередньо активованого) певної фракції, вмикали живлення генератора УЗВ 4 за заданої його потужності (встановлюється перемикачами на його панелі). Періодично з реакційної колби 1 відбирали проби розчину об'ємом 10 см<sup>3</sup> для визначення вмісту іонів срібла потенціометричним методом. Після визначення вмісту іонів Ag<sup>+</sup> пробу розчину повертали у реакційну колбу.

## 2.2. Методика визначення сорбційної ємності клиноптилоліту щодо іонів срібла

Інтегральну сорбційну ємність клиноптилоліту визначали за зменшенням концентрації іонів Ag<sup>+</sup> у розчині модифікування. Концентрацію іонів Ag<sup>+</sup> у розчині визначали потенціометричним методом з використанням пари електродів: вимірювального – Ag-селективний електрод типу ESS-01; електрод порівняння – хлоридсрібний типу EVL-1М. Для уникнення негативного впливу хлоридсрібного електрода на точність визначення концентрації іонів Ag<sup>+</sup> внаслідок їх взаємодії з іонами Cl<sup>-</sup>, які можуть потрапляти у розчин через капіляр хлоридсрібного електрода, цей електрод поміщали в електролітичний ключ оригінальної конструкції, заповнений 0,1 N розчином KNO<sub>3</sub>. Схема хлоридсрібного електрода з електролітичним ключем наведена на рис. 2.4.

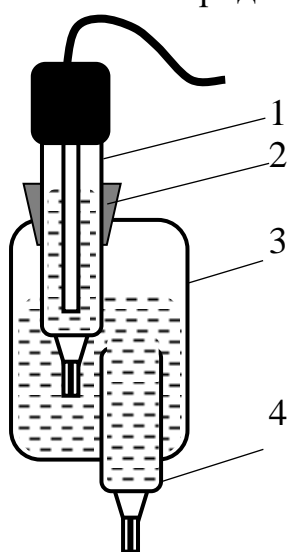


Рис. 2.4. Схема хлоридсрібного електрода з електролітичним мостиком:

- 1 – хлоридсрібний електрод;
- 2 – корок;
- 3 – буферна ємність з розчином KNO<sub>3</sub>;
- 4 – робоча частина електролітичного ключа

Робочу частину електролітичного ключа поміщали у розчин

модифікування або у промивну воду. Обидва електроди (Ag-селективний та хлоридсрібний) були комутовані з вимірювальним приладом – мілівольтметром Ф-30.

Перед кожною серією досліджень Ag-селективний електрод калібрували у розчинах  $\text{AgNO}_3$  (0,0001...0,1 моль/дм<sup>3</sup>).

Сорбційну ємність (S) клиноптилоліту щодо іонів  $\text{Ag}^+$  розраховували за формулою

$$S = ((C_0 - C_i)V_{\text{р.м}} - C_{\text{пр.в}}V_{\text{пр.в}})/m,$$

де  $C_0$  – початкова концентрація іонів  $\text{Ag}^+$  у розчині модифікування, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_i$  – поточна концентрація іонів  $\text{Ag}^+$  у промивній воді, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{пр.в}}$  – концентрація іонів  $\text{Ag}^+$  у промивній воді, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{р.м}}$  – об'єм розчину модифікування, дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{пр.в}}$  – об'єм промивної води, дм<sup>3</sup>;

m – маса клиноптилоліту, г.

### 2.3. Методика осадження частинок срібла на поверхню клиноптилоліту

Наважку клиноптилоліту певної фракції, модифікованого іонами  $\text{Ag}^+$ , поміщали у хімічну склянку з дистильованою водою, розташовану на магнітній мішалці. Після вмикання мішалки до хімічної склянки порціями подавали розчин реагенту-відновника: гідрат-гідразину або аскорбінової кислоти. Загальну кількість реагенту-відновника брали у надлишку 10 % від розрахованого вмісту іонів  $\text{Ag}^+$  у наважці цеоліту. Після закінчення подавання розчину реагенту систему перемішували ще впродовж 30 хв для досягнення повного відновлення іонів срібла. Після цього клиноптилоліт відділяли фільтруванням, а потім промивали дистильованою водою до відсутності іонів  $\text{Ag}^+$  у промивній воді.

## **2.4. Методика визначення елементного складу модифікованого клинотилоліту**

Вміст іонів  $\text{Ag}^+$  або частинок срібла, осадженого на поверхню клинотилоліту, та обмінних катіонів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), що входять до складу клинотилоліту, до і після його модифікування визначали методом енергодисперсійного мікрорентгеноспектрального аналізу (EDX) з використанням приладу INCA Energy 350, інтегрованого у систему сканувального електронного мікроскопа Zeiss EVO-40XVP. За результатами визначення концентрації  $\text{Ag}^+$  у різних точках визначали середній вміст цих іонів у конкретному зразку клинотилоліту.

Під час визначення елементного складу клинотилоліту використовували еталонні зразки зі строго визначеним вмістом таких елементів, як Ag, Na, K, Ca, Mg, Si, Al, O, Fe.

## **2.5. Визначення сорбційної ємності модифікованого клинотилоліту**

Сорбційну ємність модифікованих цеолітів визначали за стандартною методикою, яка полягає у визначенні цього показника за формальдегідом.

Суть методу полягає у визначенні рівноважної концентрації формальдегіду у водному розчині після його сорбції цеолітом.

У дослідженнях використовували розчин формальдегіду з концентрацією  $5 \text{ г/дм}^3$ .

Вміст формаліну у розчині визначали сульфідним методом. До  $1 \text{ см}^3$  проби розчину формаліну додавали  $2 \text{ см}^3$  розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , підкислювали  $5 \text{ см}^3$   $10 \%$  розчином ацетатної кислоти. Потім за присутності розчину крохмалю як індикатора додавали точний об'єм  $0,1 \text{ N}$  розчин йоду в надлишок – до виникнення темносинього забарвлення. Надлишок йоду відтитрували  $0,1 \text{ N}$  розчином  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Кількість розчину натрію тіосульфату, витраченого на титрування,

еквівалентній кількості формальдегіду в розчині.

## **2.6. Методика проведення диференціально-термічного аналізу**

Диференційно-термічний аналіз проводили з використанням дериватографа системи “Паулік-Ердей Q-1500”. Швидкість нагрівання – від 2 до 6 град/хв в діапазоні 20...600 °С. Маса наважки – 500 мг.

## **2.7. Методика проведення мікробіологічних досліджень**

Ефективність дії клиноптилоліту, модифікованого сріблом, як антибактеріального засобу визначали методом посіву. Для цього у стерильні чашки Петрі вносили стерильною піпеткою 1 см<sup>3</sup> поверхневої води певного розведення з додержанням правил стерильності. Під час цього злегка піднімали кришку на чашці Петрі і воду швидко видували грушею із піпетки. Сюди ж вносили із пробірки м'ясопептонний агар за температури 40...45 °С і 2 г клиноптилоліту, модифікованого сріблом, попередньо стерилізованого. Обертливим рухом середовище та клиноптилоліт переміщували з водою, щоб їх рівномірно розподілити по дну чашки. Після застигання агару чашки поміщали у повітряно сухий термостат, де витримували впродовж 24 год за температури 37 °С.

Аналіз результатів посіву полягає у підрахунку числа колоній, що вирости. Підраховували всі колонії як на поверхні, так і в глибині поживного харчового середовища. Підрахунок проводили за допомогою спеціального приладу.

Паралельно проводили такі самі дослідження але без внесення модифікованого клиноптилоліту.

## **Висновки до розділу 2**

Установки, призначені для дослідження модифікування клиноптилоліту сріблом, забезпечують відтворюваність результатів досліджень. Визначено статистичну похибку експериментальних даних.

## РОЗДІЛ 3

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДЕГІДРАТАЦІЇ КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Дослідження процесу дегідратації клиноптилоліту проводили двома методами: термічним та під дією надвисокочастотних електромагнітних випромінювань

#### 3.1. Дослідження термічної дегідратації клиноптилоліту

Дослідження проводили з фракцією клиноптилоліту 0,056...0,063 мм. Температурний діапазон активації природного клиноптилоліту визначали методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) за допомогою дериватографа “Paulik-Paulik-Erdey Q-1500 D”. Дериватограму для клиноптилоліту наведено на рис. 3.1.

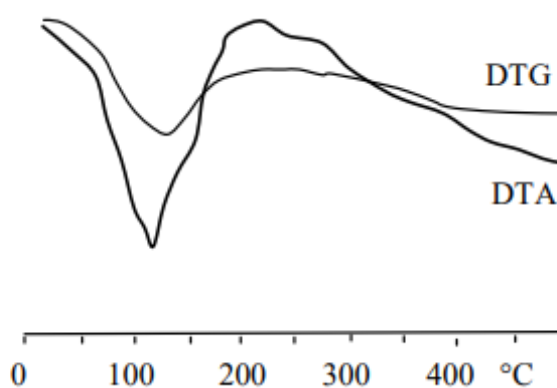


Рис. 3.1. Термограма природного клиноптилоліту

Встановлено, що процес дегідратації природного клиноптилоліту можна розділити на дві головні стадії. На першій – до температури 110...115 °С – видаляється, як і очікували, фізично сорбована вода. Це відображається глибоким чітко вираженим ендоефектом (рис. 3.1, лінія DTA), якому відповідає відповідна втрата маси (рис. 3.1, лінія DTG).

На підставі аналізу дериватограм визначили, що клиноптилоліт доцільно активувати в діапазоні температур 100...400 °С. В області вищих температур

може відбуватись зміна структури клиноптилоліту, що може негативно впливати на його сорбційну здатність.

Спочатку визначили вміст різних форм вологи у клиноптилоліті за методикою, наведеною у розд. 2.1.1. У дослідженнях, як і у попередніх, використовували клиноптилоліт фракції 0,056...0,063 мм, але з різною вологістю, оскільки природний клиноптилоліт залежно від умов його видобування, транспортування, зберігання тощо може характеризуватись різним вмістом вологи. Зокрема, він може змінюватись від 9 до 15 % і більше.

Тому дослідження зі зневоднення проводили з двома зразками клиноптилоліту, які відрізнялись величиною початкової вологості.

Встановлено, що інтегральний вміст вологи у клиноптилоліті (зразок 1) дорівнював 14,85 %, з якого 7,92 % – це вміст фізично сорбованої води, а хімічно зв'язаної – 6,93 %.

Другий зразок клиноптилоліту містив 9,28 % вологи, з яких 2,77 % – фізично сорбована вода (становить 29,8 % від загального вмісту вологи), а 6,51 % – хімічно зв'язана (у різних формах) (70,2 %). Дещо більший вміст хімічно зв'язаної води, можливо, зумовлений тим, що зразок 1 довше зберігався на складі, атому внаслідок часткового

На рис. 3.2. наведено залежність втрати маси вихідного клиноптилоліту (зразок 1) від часу за різних температур дегідратації.

Найменша швидкість дегідратації (на початкових стадіях процесу) спостерігається температури 100 °С; вона дорівнює  $1,57 \cdot 10^{-5}$  гН<sub>2</sub>О/г Кл.с. За цієї температури зневоднення відбувається за рахунок видалення фізично сорбованої води.

Зі збільшенням температури до 150 °С, тобто на 50 градусів, швидкість процесу зростає майже у 10 раз – до  $1,60 \cdot 10^{-4}$  гН<sub>2</sub>О/г Кл.с. Температурний коефіцієнт процесу дегідратації в цій температурній області визначали за рівнянням

$$u_2 = u_1 \gamma^{10},$$



де  $u_1, u_2$  – швидкість дегідратації за температури  $T_1$  і  $T_2$  відповідно;

$\gamma$  – температурний коефіцієнт.

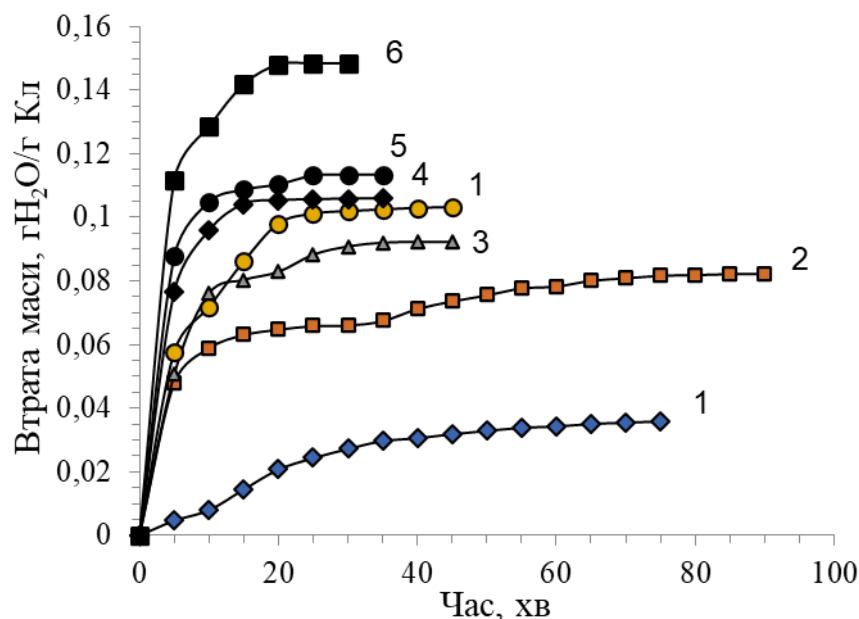


Рис. 3.2. Залежність втрати маси клиноптилоліту (зразок 1) від часу:

температура дегідратації, °С:

1 – 100; 2 – 150; 3 – 200; 4 – 250; 5 – 300; 6 – 350; 7 – 400

(початкова вологість клиноптилоліту 14,85 %)

Звідси, значення  $\gamma$  дорівнює 1,38. Це означає, що процес дегідратації відбувається у перехідній області, в якій він лімітується як кінетичним, так і дифузійним чинниками.

Подальше підвищення температури призводить до збільшення швидкості дегідратації і за температур 200, 250, 300, 350 і 400 °С вона відповідно дорівнює:  $1,70 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,92 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,55 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,93 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,73 \cdot 10^{-4}$  гН<sub>2</sub>О/г Кл·с. Як видно з рис. 3.3., залежність початкової швидкості процесу дегідратації клиноптилоліту від температури процесу є практично прямолінійною.

Відповідно у різних температурних діапазонах (зі збільшенням абсолютних значень температури) значення температурного діапазону дорівнює: у діапазоні 150...200 – 1,013; 200...250 – 1,38; 250...300 – 1,03; 350...400 – 1,049. Ці значення температурного коефіцієнта дегідратації свідчать

про те, що процес відбувається дифузійній області.

На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що практично повне зневоднення клиноптилоліту, тобто видалення як фізично сорбованої, так і хімічно зв'язаної води, досягається за температури близько 400 °С. Можна стверджувати, що за цієї температури відбувається дегідратація за рахунок як фізично сорбованої, так і гідратної води. Тривалість цього процесу ~ 30 хв.

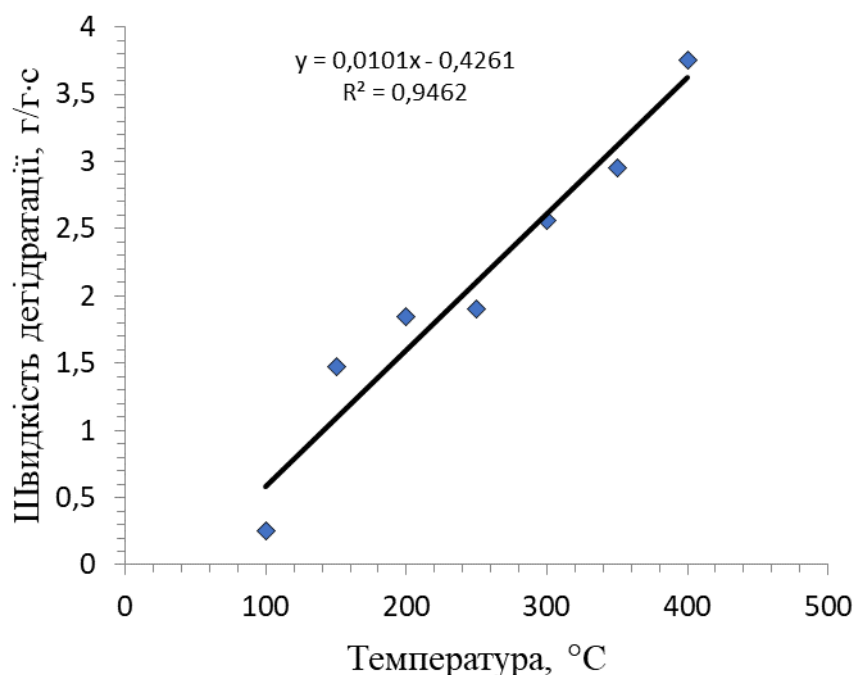


Рис. 3.3. Залежність початкової швидкості дегідратації клиноптилоліту від температури

За нижчих температур процес після 30...40 хв відбувається дуже повільно. Збільшення тривалості процесу дегідратації зі зменшенням температури до досягнення сталої маси зразка клиноптилоліту процесу є очікуваним (рис. 3.4). Залежність тривалість процесу дегідратації в діапазоні 150...400 °С від температури також є практично прямолінійною. За температури, нижче 150 °С, що очевидно, процес відбувається значно повільніше.

Тому за необхідності досягнення глибокої дегідратації клиноптилоліту цей процес триватиме тим довше, чим нижча температура дегідратації. Відповідно витрати теплоти на здійснення дегідратації будуть пропорційно збільшуватись.

Зрозуміло, що дегідратація за певної температури відбувається тоді, коли температура клиноптилоліту дорівнює температурі середовища. Це означає, що значна частина теплової енергії витрачається і на нагрівання самого мінералу.

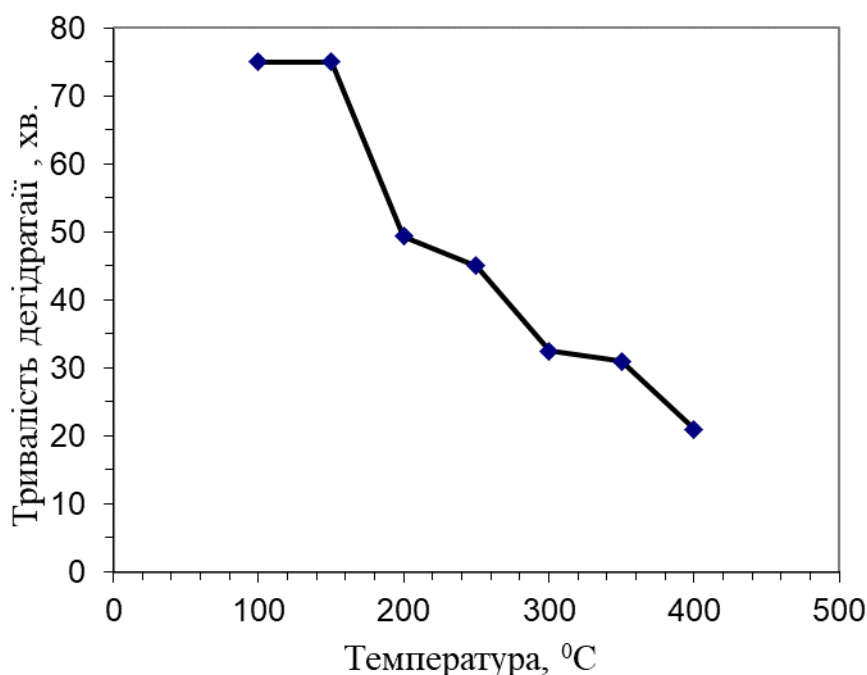


Рис. 3.4. Залежність тривалості дегідратації клиноптилоліту (зразок 1) до досягнення сталої маси зразка від температури

Методом графічного диференціювання встановлено, що порядок процесу, як хімічного, наближується до одиниці

На рис. 3.5. подано залежність зміни ступеня дегідратації природного клиноптилоліту від часу за температур в діапазоні 100...400 °C.

Така зміна безумовно пов'язана зі швидкістю дегідратації клиноптилоліту: що нижча швидкість процесу, то менший ступінь дегідратації.

Як видно, зі зменшенням температури ступінь дегідратації клиноптилоліту зменшується (рис. 3.6). За одночасного збільшення тривалості процесу (рис. 3.6) енерговитрати, як вказано вище, суттєво збільшуватимуться. При цьому ще необхідно враховувати ефект зневоднення на сорбційну ємність клиноптилоліту, зокрема, щодо іонів срібла.

Низький ступінь дегідратації за температури 100 °С (всього близько 21 %) зумовлений тим, що видалення більшості навіть фізично сорбованої води відбувається в діапазоні 100...110 °С, тобто за температур більших, ніж температура досліджу. Тому збільшення температури всього на 50 градусів забезпечує зростання ступеня дегідратації більш, ніж вдвічі – до 47 %.

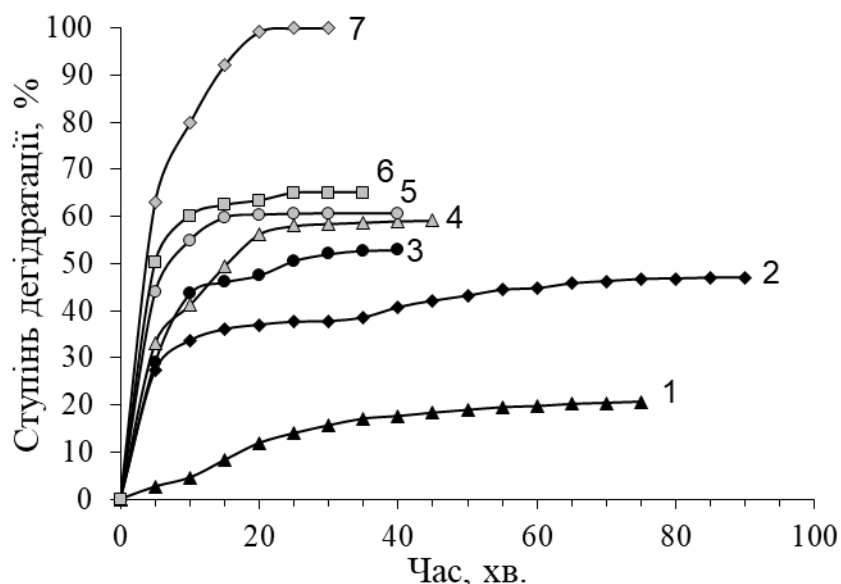


Рис. 3.5. Залежність ступеня дегідратації клиноптилоліту від часу:  
температура дегідратації, °С:

1 – 100; 2 – 150; 3 – 200; 4 – 250; 5 – 300; 6 – 350; 7 – 400

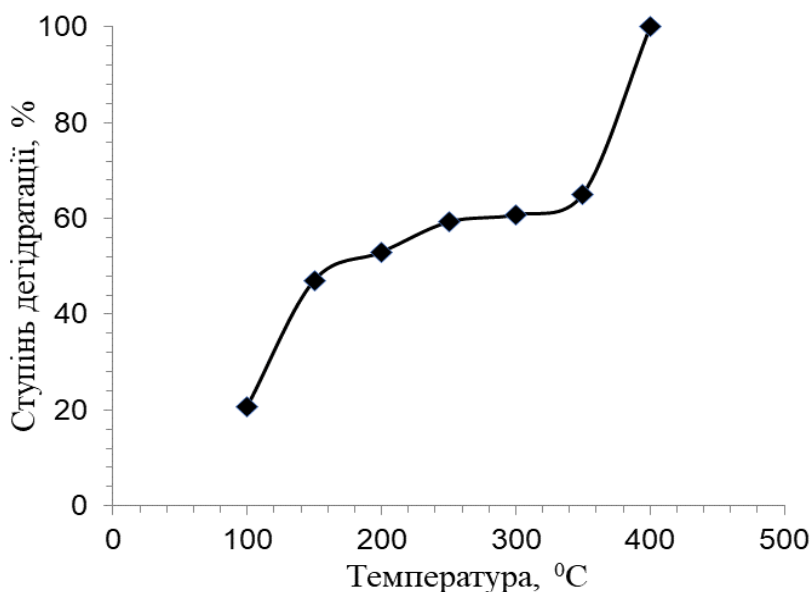


Рис. 3.6. Залежність ступеня дегідратації клиноптилоліту (зразок 1) від температури

У діапазоні температур 150...350 °С приріст ступеня зневоднення дорівнював близько 20 %, відповідно його значення дорівнювало 65 %. Збільшення ступеня дегідратації пов'язане з видаленням води за рахунок гідроксильних груп. Різке збільшення ступеня дегідратації до практично 100 % зі збільшенням температури від 350 до 400 °С пояснюється глибоким перетворенням гідроксильних груп.

Наступна серія досліджень була проведена із використанням клиноптилоліту із загальною вологістю 9,28 % (зразок 2). Така вологість більш притаманна природному клиноптилоліту, який після видобутку певний час зберігався у складських приміщеннях, не під відкритим небом.

Загалом характер зміни втрати маси клиноптилолітом за рахунок дегідратації від часу для різних температур здійснення процесу подібний, як і для зразка 1 (рис. 3.7).

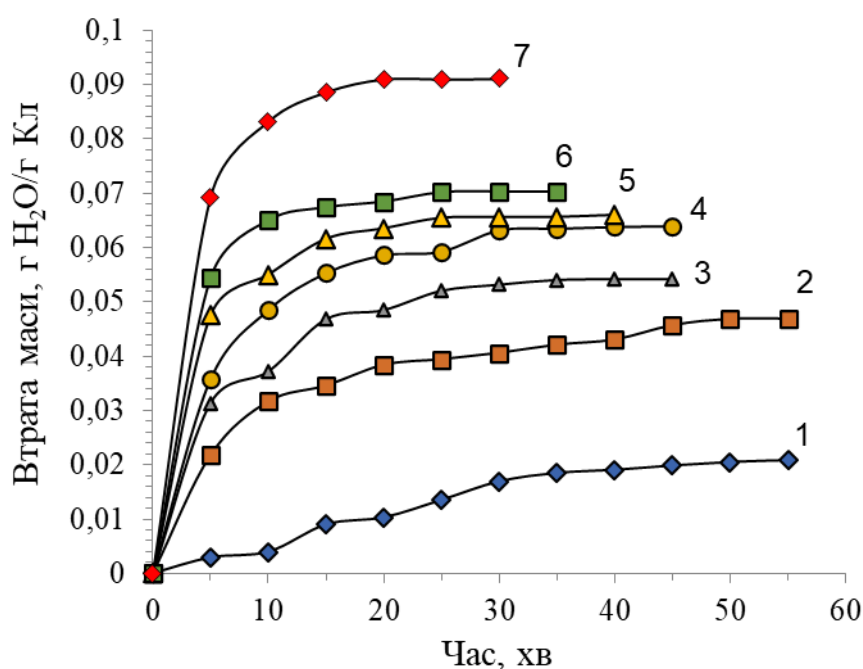


Рис. 3.7. Залежність втрати маси клиноптилоліту від часу:  
 температура дегідратації, °С:  
 1 – 100; 2 – 150; 3 – 200; 4 – 250; 5 – 300; 6 – 350; 7 – 400  
 (початкова вологість клиноптилоліту 9,28 %)

Очевидно, що вміст фізично сорбованої води у зразку 2, порівняно із

зразком 1, є значно меншим. Відповідно швидкість дегідратації, як і очікувалось, була меншою. Так, за температур 100; 150; 200; 250; 300; 350 і 400 °С швидкість дегідратації відповідно дорівнює (г Н<sub>2</sub>О/г Кл.С):  $9,7 \cdot 10^{-6}$ ;  $7,3 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,05 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,12 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,58 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,81 \cdot 10^{-4}$  і  $2,031 \cdot 10^{-4}$ . Найбільша різниця у швидкостях дегідратації спостерігається за температур 100 і 150 °С (на порядок). Це можна пояснити тим, що лімітуючою стадією процесу, як було показано вище, є дифузія. Зі збільшенням температури процесу різниця в швидкостях дегідратації є меншою і за температури 400 °С швидкість процесу є всього у 1,86 рази меншою, ніж для зразка 1. Очевидно, що в області вищих температур менша різниця в швидкості процесу зумовлена більшою інтенсивністю підведення теплоти.

Залежність швидкості дегідратації від температури наведено на рис. 3.8.

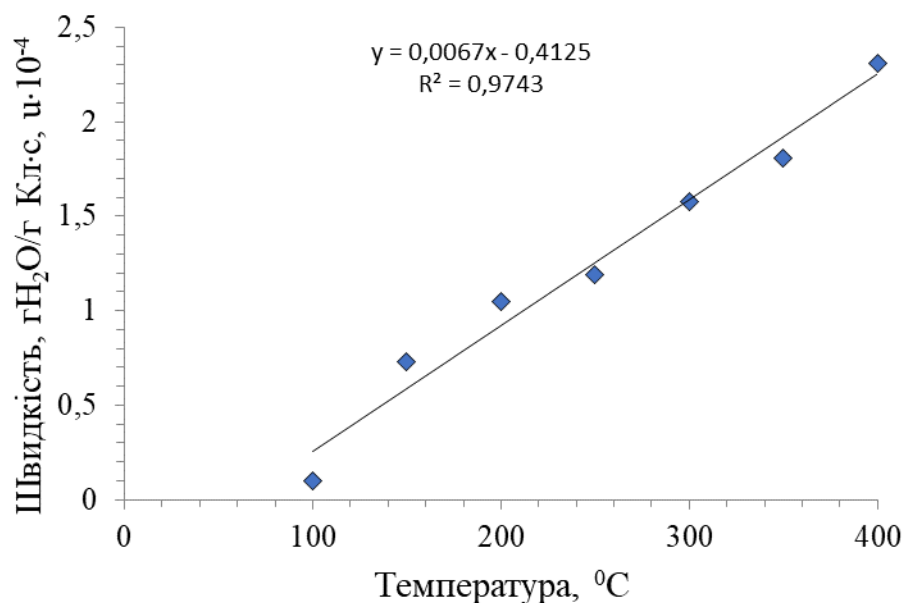


Рис. 3.8. Залежність початкової швидкості дегідратації кліноптилоліту (початкова вологість 9,28 %) від температури

Цікаво, що розкид експериментальних точок на залежностях швидкості дегідратації від температури для кліноптилоліту з різною початковою вологістю є схожим. Це свідчить про те, що вплив температури на цей процес є

подібним.

Залежність тривалості дегідратації до досягнення практично сталої вологості зразка клиноптилоліту від температури є подібною, як і для зразка 1 (з більшою вологістю) (рис. 3. 9).

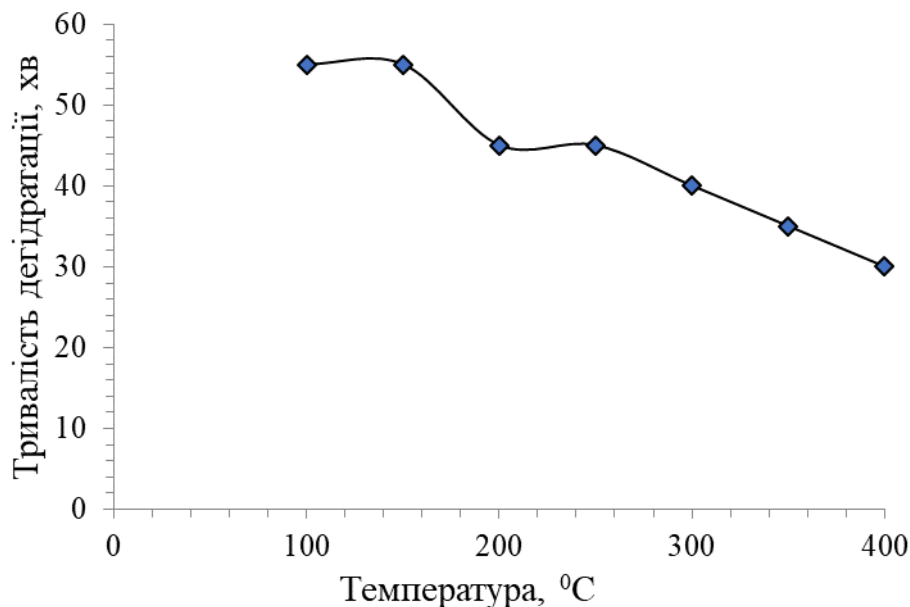


Рис. 3.9. Залежність тривалості дегідратації клиноптилоліту (зразок 2) до досягнення сталої маси зразка від температури

Тривалість процесу дегідратації зразка 2 в області нижчих температур дещо менша (на 10...15 %), що очікували, ніж для зразка 1. Водночас, за температури 400 °C тривалість процесу є практично такою самою, як і для зразка 1. Загалом залежність тривалості процесу від температури в діапазоні 150...400 °C є практично прямолінійною. Відхилення залежності від прямолінійності, що спостерігається за температури 200 °C, можна пояснити тим, що втрату маси визначали з інтервалом 5 хв (за температури 200 °C розрахункова тривалість мало б становити 47...40 град.). Тим самим можна також пояснити те, що за температури 400 °C тривалість процесу для зразка 2 дещо більша, ніж для зразка 1.

На відміну від зразка 1 залежність тривалості дегідратації від температури для зразка 2 характеризується більшою монотонністю. Це, ймовірно, зумовлено меншим вмістом води, зокрема фізично сорбованої, що забезпечує більшу

рівномірність її виділення.

Залежності ступеня дегідратації клиноптилоліту (зразок 2) є аналогічні за характером, як і для зразка 2 (рис. 3.10).

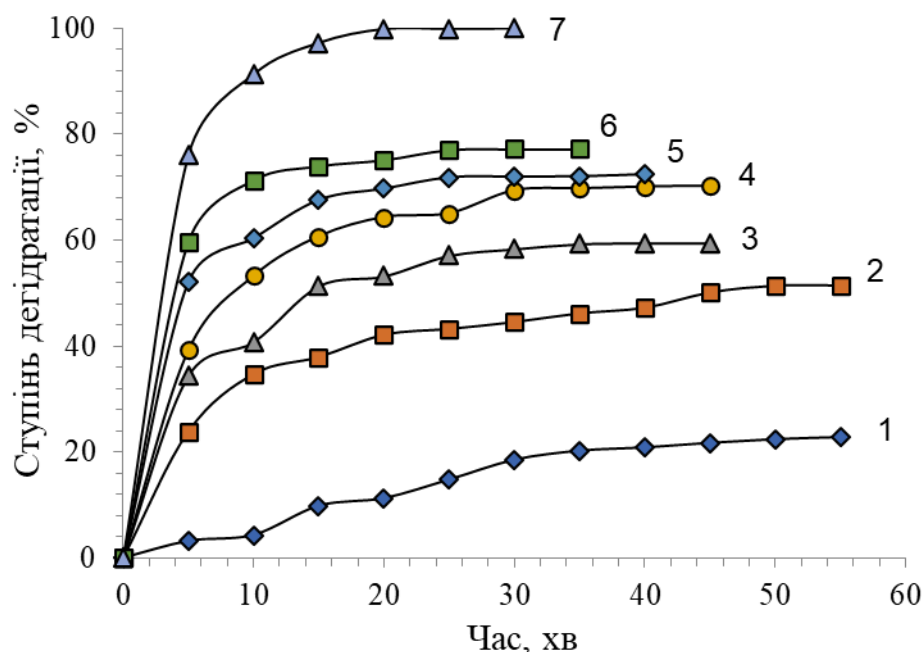


Рис. 3.10. Залежність ступеня дегідратації клиноптилоліту (зразок 2) від часу:  
температура дегідратації, °С:

1 – 100; 2 – 150; 3 – 200; 4 – 250; 5 – 300; 6 – 350; 7 – 400

Низький ступінь дегідратації за температури 100 °С, що дорівнював близько 20 %, пояснюється тим, що навіть фізично сорбована вода не повністю десорбує.

На відміну від зразка 1, для якого спостерігається суттєве збільшення ступеня дегідратації зі збільшенням температури від 350 до 400 °С, для зразка 2 ця залежність (рис. 3.11) є практично прямолінійною (величина достовірності апроксимації має достатньо велике значення – 0,92, що загалом підтверджує цей висновок).

Як видно з отриманих даних, практично повне зневоднення клиноптилоліту досягається за температури близько 400 °С. При цьому енерговитрати на здійснення процесу є доволі високими, адже після 10-ої хв, за якої досягається ступінь дегідратації близько 80 %, витрати теплоти є



малопродуктивними.

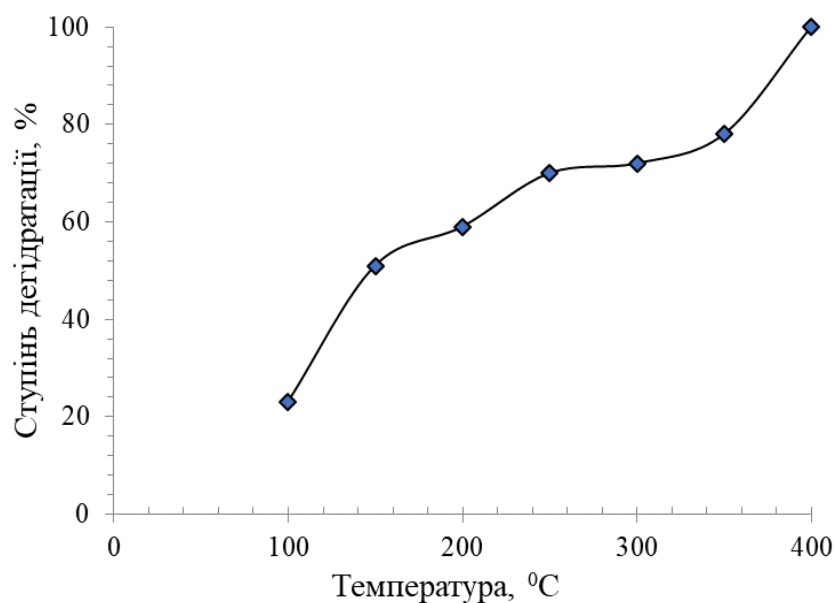


Рис. 3.11. Залежність ступеня дегідратації клиноптилоліту (зразок 2) від температури

Впродовж решти часу (ще 10...15 хв) приріст ступеня дегідратації дорівнює всього 20 %.

### 3.2. Дослідження дегідратації клиноптилоліту під дією НВЧ-випромінювання

Дослідження проводили на установці (рис. 2.2) та за методикою, наведеною у розд. 2.1.3. У дослідженнях використовували клиноптилоліт зразка 2, який використовували у дослідженнях термічного зневоднення, тобто із загальною вологістю 9,28 %.

Дискретна потужність НВЧ-випромінювання (за різних позицій перемикача потужності для цієї моделі НВЧ-печі), за якої проводили дослідження з гідратації клиноптилоліту, дорівнювала 45, 105, 250, 370 і 500 Вт відповідно.

Оброблення цеоліту НВЧ-випромінюванням (НВЧВ) проводили до досягнення сталої його маси. Тривалість одного періоду оброблення

клиноптилоліту в НВЧВ становила 3 хв. Цей час вибрано з тих міркувань. Щоб температура води у «водяному навантаженні» збільшувалась не більше, ніж на 40 град.

Залежність втрати маси клиноптилоліту внаслідок дегідратації за різної потужності НВЧВ від часу наведено на рис. 3.12.

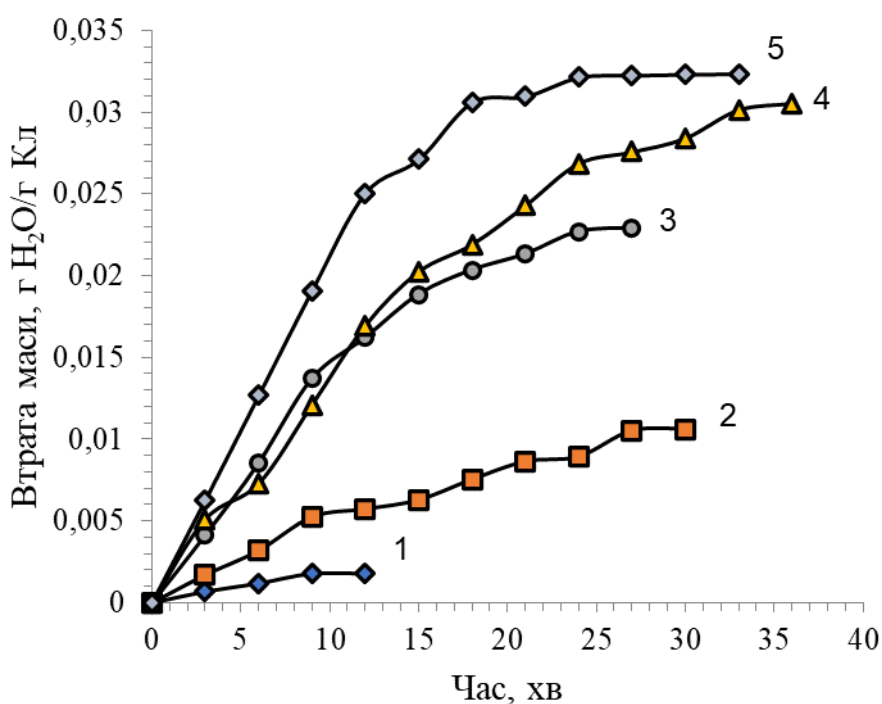


Рис. 3.12. Залежність втрати маси клиноптилоліту від часу:  
 потужність НВЧ-випромінювання, Вт:  
 1 – 45, 2 – 115, 3 – 250, 4 – 370, 5 – 500

Як видно з рис. 3.12, за потужності 45 Вт втрата маси, тобто дегідратація, відбувається вкрай незначно. Зі збільшенням потужності НВЧВ втрата маси закономірно збільшується. Максимальна втрата маси, яку досягнуто впродовж певної кількості оброблення клиноптилоліту в НВЧ-полі, в діапазоні потужності НВЧВ 45...370 Вт є практично прямолінійною (рис. 3.13). Пряма, яка описує цю прямолінійну залежність характеризується величиною достовірності апроксимації ( $R^2$ ), що дорівнює 0,984.

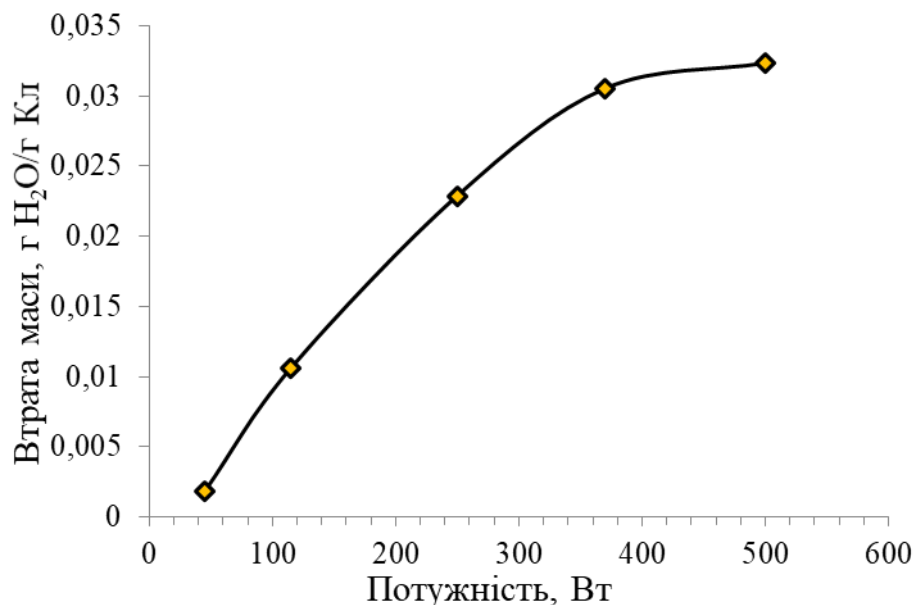


Рис. 3.13. Залежність максимальної питомої втрати маси клиноптилоліту (десорбованої води) від потужності НВЧ-випромінювання

Однак зі збільшенням потужності НВЧ-випромінювання від 370 до 500 Вт приріст втрати маси клиноптилоліту (десорбованої води) дорівнює всього 0,0018 г Н<sub>2</sub>О/г Кл.

За зміну маси води, яку втратив клиноптилоліт під час перебування у НВЧ-полі впродовж певного часу на початкових стадіях процесу, розраховано швидкість процесу, віднесеної до одиниці маси клиноптилоліту. Так, за потужності НВЧ-випромінювання 45, 115, 250, 370 і 500 Вт швидкість дегідратації дорівнювала (г Н<sub>2</sub>О/ г Кл·с)  $0,39 \cdot 10^{-5}$ ;  $0,94 \cdot 10^{-5}$ ;  $2,84 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,50 \cdot 10^{-5}$  відповідно. Це приблизно втричі менше, ніж під дією теплового випромінювання. Водночас, необхідно відмітити, що температура клиноптилоліту під дією НВЧ-випромінювання збільшувалась всього на 1,5...2 градуси.

Встановлено, що за потужності НВЧВ 45 Вт ступінь дегідратації не перевищує 2,0 % (рис. 3.1), що в межах похибки експерименту. Збільшення потужності НВЧВ приводить до закономірного збільшення ступеня дегідратації (рис. 3.14), що очевидно пов'язано зі втратою маси клиноптилоліту під час його

дегідратації.

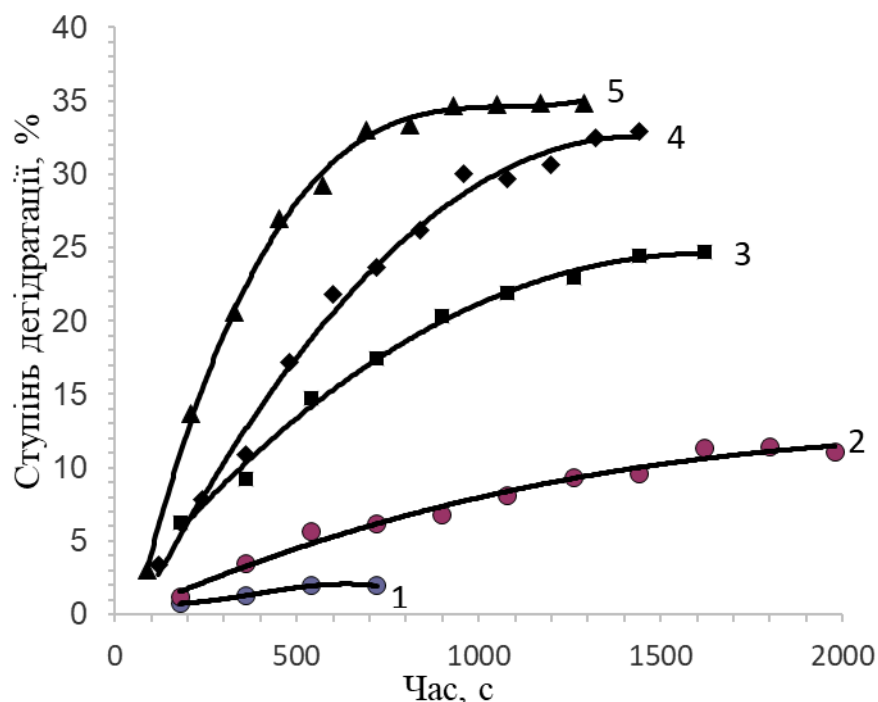


Рис. 3.14. Залежність ступеня дегідратації клиноптилоліту від часу за потужності НВЧ-випромінювача, Вт:  
1 – 45, 2 – 115, 3 – 250, 4 – 370, 5 – 500

Залежність ступеня дегідратації клиноптилоліту від потужності НВЧ-випромінювання наведено на рис. 3.15.

В діапазоні потужності НВЧВ від 45 до 370 Вт збільшення ступеня дегідратації має практично прямолінійний характер і сягає 32,9 %. Приріст ступеня дегідратації в цьому діапазоні зміни потужності дорівнює 0,095 %/Вт. Однак за подальшого збільшення потужності до 500 Вт ступінь дегідратації дорівнював всього 34,8 %, тобто приріст ступеня дегідратації складав 0,024 %/Вт. Отримані дані свідчать про те процес характеризується певним пороговим значенням енергії, нижче якого дегідратація не відбувається. Можна спрогнозувати, що ця потужність дорівнює 60...80 Вт. Суттєве зменшення приросту ступеня дегідратації в діапазоні 370...500 Вт свідчить, що досягнуто максимального, за умов досліджень, ступеня зневоднення клиноптилоліту.

Кількість фізично сорбованої вологи у вихідному клиноптилоліті

становить 29,8 % від загального вологовмісту, а досягнутий ступінь дегідратації дорівнював 34,8 %. Отже, під дією НВЧВ відбувається виділення усієї фізично сорбованої води і лише незначна частина хімічно зв'язаної.

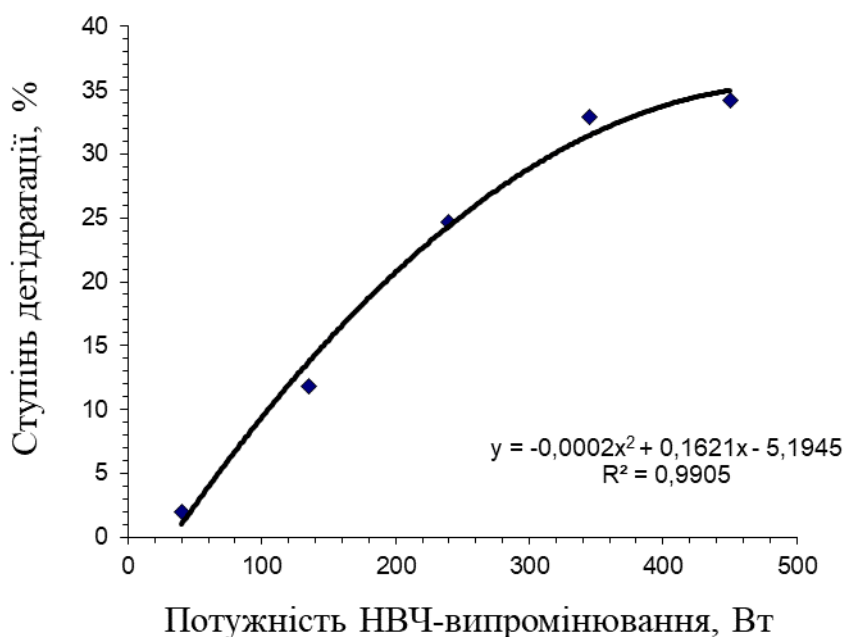


Рис. 3.15. Залежність ступеня зневоднення клиноптилоліту від потужності НВЧ-випромінювання

Це можна пояснити тим, що молекули води у фізично сорбованій воді, які є диполями, переорієнтовуються відповідно до зміни частоти НВЧВ (2,45 ГГц). При цьому внаслідок тертя виділяється теплота, кількість якої є достатньою, щоб відбувся фазовий перехід у системі «рідина – пара», внаслідок чого вода випаровується.

Зі збільшенням потужності НВЧВ питома витрата енергії на дегідратацію клиноптилоліту в стаціонарному його шарі збільшується (табл. 3.1). Виняток становить лише випадок за потужності НВЧВ 45 Вт, коли дегідратація практично не відбувається.

Швидкість процесу дегідратації під дією НВЧВ дорівнює  $0,575 \cdot 10^{-4}$  (г  $H_2O$ /г Кл·с). Це відповідає температурі, за якої проводили термічну дегідратацію, 120...125 °С. На підставі результатів, поданих на рис. 3.1, 3.2 і табл. 3.1 можна зробити висновок, що на початкових стадіях процесу енергія

НВЧВ витрачається на видалення здебільше фізично сорбованої вологи.

Таблиця 3.1. – Питома витрата енергії на процес дегідратації

Потужність НВЧВ, Вт	Втрата маси на 100 г Кл, г води	Час НВЧ- оброблення до сталої маси, с	Енергія, поглинута клинотилолітом, Дж	Питома витрата енергії на видалення вологи, Дж/г
45	0,18	720	3170	17610
115	1,097	2000	4270	3890
250	2,288	1600	28650	3780
370	3,054	1500	63040	20640
500	3,065	1100	86430	28200

Зі зменшенням вмісту вологи все більша частина енергії не поглинається клинотилолітом, але поглинається водяним навантаженням. Це пояснюється тим, що зневоднений клинотилоліт є «прозорим» для НВЧВ з частотою 2,45 ГГц, яке не поглинається цеолітом. Тому збільшення температури клинотилоліту після оброблення НВЧВ до досягнення сталої маси складає всього 1-2 градуси. Отже, процес дегідратації необхідно проводити за безперервного подавання клинотилоліту в зону його оброблення НВЧВ. Запропоновану принципову схему обладнання для безперервної електромагнітної дегідратації клинотилоліту наведено у розд. 5.

### Висновки до розділу 3

1. Зменшення вологості зразка клиноптилоліту спричиняє зменшення швидкості дегідратації менш, ніж вдвічі, що зумовлено здебільшого виділенням фізично сорбованої води. При цьому тривалість десорбції зменшується в середньому на 10...15 %.

2. Процес десорбції лімітується дифузійними явищами. А температурний коефіцієнт процесу дорівнює близько 1,3.

3. Практично повна десорбція води досягається за температури процесу 400 °С.

4. Під дією НВЧ-випромінювань відбувається десорбція здебільше фізично сорбованої води. При цьому температура клиноптилоліту збільшується всього на 1..2 град. Це зумовлено тим, що структура клиноптилоліту є практично «прозорою» для НВЧ-випромінювання, а його поглинання відбувається лише за умови присутності у клиноптилоліті фізично сорбованої води.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ МОДИФІКУВАННЯ КЛИНОПТИЛОЛІТУ СРІБЛОМ

Дослідження модифікування клиноптилоліту проводили для отримання клиноптилоліту, модифікованого іонами срібла ( $\text{Ag}^+$ -клиноптилоліт) та імпрегнованого частинками срібла ( $\text{Ag}^0$ -клиноптилоліт), які можуть застосовуватись у різних процесах, зокрема, підготовки води, бактерицидних середовищ, косметичних засобів, додатків до кормів тощо.

#### 4.1. Дослідження модифікування нативного клиноптилоліту іонами срібла в режимі ідеального змішування

##### 4.1.1. Дослідження впливу термічної активації клиноптилоліту на модифікування іонами срібла

Враховуючи можливість широкого застосування модифікованого сріблом клиноптилоліту, дослідження проводили з використанням фракцій цеоліту, мм: 0,063-0,01; 0,1-0,2; 0,3-0,4; 0,4-0,5; 0,63-0,8; 0,9-1,0; 1,0-1,5; 1,5-2,0; 2,0-2,5; 2,5-3,0 мм (відповідно еквівалентний діаметр частинок дорівнював 0,081; 0,15; 0,35; 0,45; 0,71; 0,95; 1,25; 1,75; 2,25 і 2,75 мм).

Спершу провели дослідження з модифікування вихідного або ж нативної форми (попередньо збагаченого механічно) клиноптилоліту з дисперсністю 0,045-0,063 мм; концентрація розчину  $\text{AgNO}_3$  – 0,1 М. Зміну вмісту іонів  $\text{Ag}^+$  у клиноптилоліті в часі наведено на рис. 4.1.

Як і очікували, найменша сорбційна здатність притаманна вихідному неактивованому клиноптилоліту, яка в стані, наближеному до рівноваги, дорівнює близько 23 мг/г (0,21 мекв/г). Після термоактивації клиноптилоліту за температури 100 °С ємність щодо іонів  $\text{Ag}^+$  збільшилась більше, як у 3 рази і дорівнювала 69,6 мг/г (0,64 мекв/г).



За температури активації 400 °С досягалась найбільша ємність цеоліту – 97,11 мг/г (0,90 мекв/г). Однак у діапазоні температур 150-400 °С строгої закономірності величини сорбційної ємності клиноптилоліту від температури активації немає (рис. 4.2). Вона змінюється в межах 88,7-97,11 мг/г, тобто відрізняється на 8,5 %.

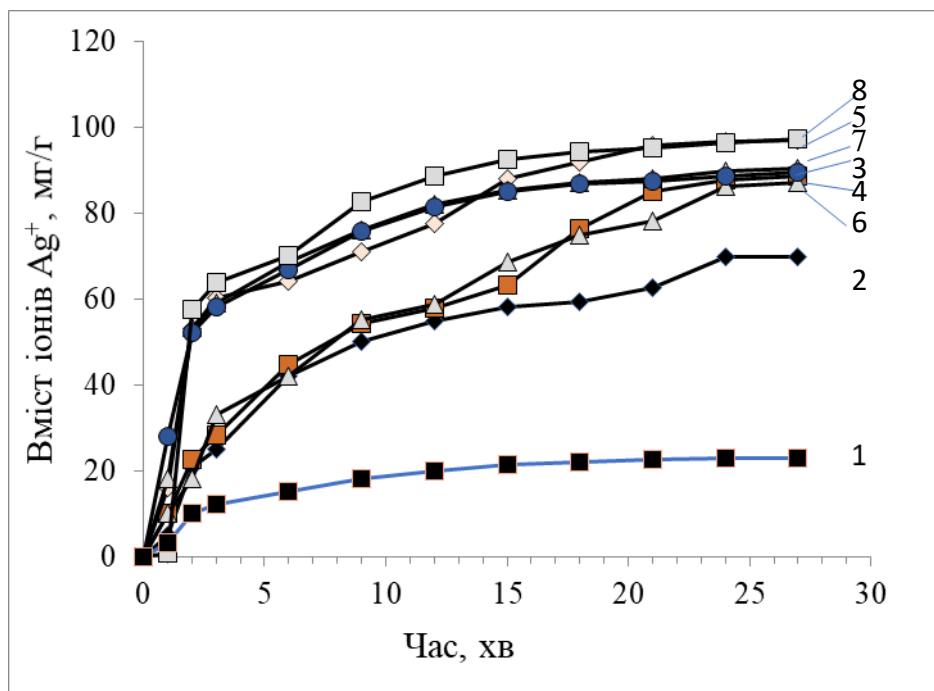


Рис. 4.1. Залежність вмісту іонів  $Ag^+$  у клиноптилоліті (0,045-0,063 мм) від часу; температура активації клиноптилоліту, °С:

1 – без активації; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 250; 6 – 300; 7 – 350; 8 – 400

Отримані результати можна пояснити тим, що навіть за усереднення проби клиноптилоліту, яку розділяли на порції по 10 г для досліджень, певну роль відіграє те, що сировина є природною і містить домішки.

Водночас клиноптиліт, активований НВЧ-випромінюванням потужністю 250 Вт, характеризувався сорбційною ємністю, встановленою за аналогічною методикою, що дорівнювала 59,5 мг/г (0,55 мекв/г). Вона у 2,9 раз більша, ніж для вихідного цеоліту, і менша у 1,5...1,6 разу, порівняно з цеолітом, обробленим за температур 150...400 °С. Згідно з розрахунками, сорбційна ємність цього клиноптилоліту така, як і цеоліту, активованого за 125 °С.

На підставі отриманих результатів розраховано швидкість іонного обміну, але з урахуванням певних особливостей процесу в досліджуваній системі.

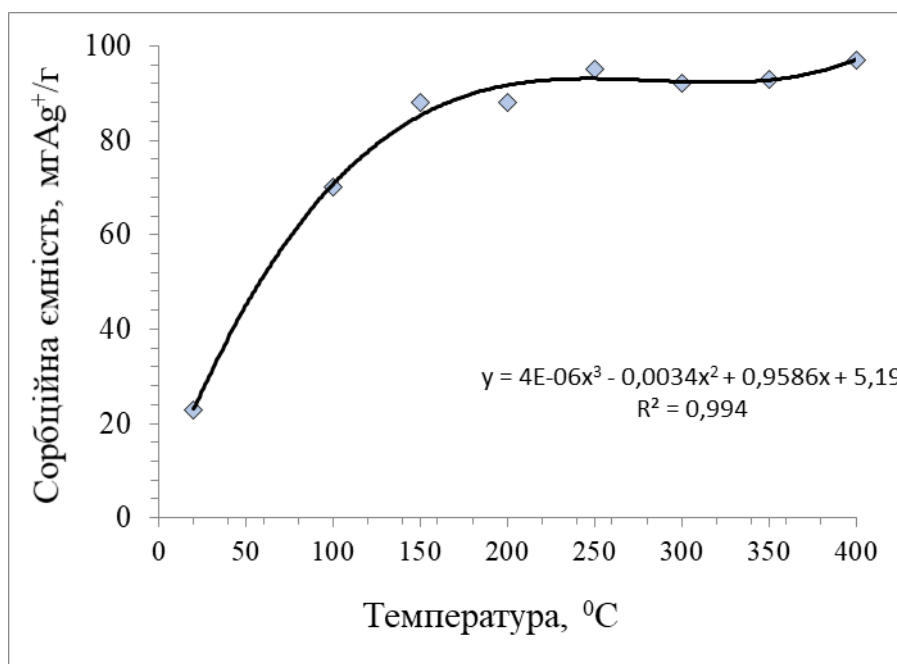


Рис. 4.2. Залежність сорбційної ємності кліноптилоліту щодо іонів  $Ag^+$  у кліноптилоліті (0,045-0,063 мм) від температури активації

Модифікування кліноптилоліту іонами  $Ag^+$  (сорбції  $Ag^+$ ) відбувається в системі тверде тіло-рідина, тому відбувається як типовий гетерогенний процес. При визначенні швидкості такого процесу за рівнянням

$$u = kF\Delta C,$$

де  $k$  – коефіцієнт швидкості гетерогенного процесу, який враховує дифузійні та кінетичні опори (пропорційний константі масопередачі);

$F$  – площа контакту фаз;

$\Delta C$  – різниця концентрацій як рушійна сила процесу;

необхідно враховувати площу контакту твердої і рідкої фаз. Однак у цьому випадку площу контакту фаз не визначали, бо форма частинок далекі від правильних і зі зменшенням розмірів їх форма стає все більш неправильною (Рис. 4.3.). Окрім того, не можливо врахувати площу внутрішньої поверхні кліноптилоліту. Відтак визначення загальної площі поверхні високо

дисперсних частинок не коректне. Тому швидкість процесу визначали щодо маси клиноптилоліту.

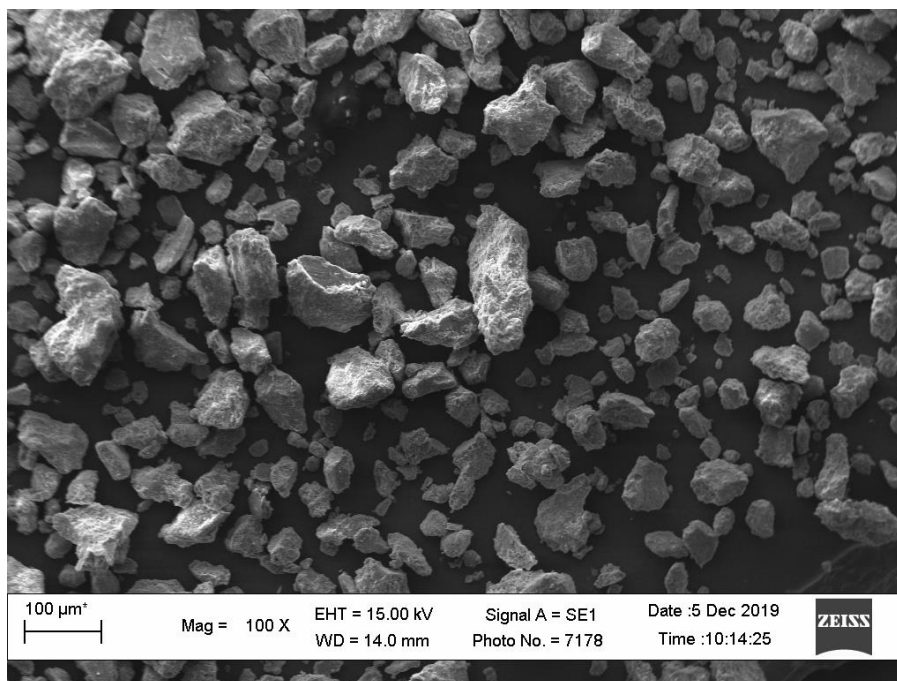


Рис 4.3. Світлини частинок клиноптилоліту

Найменша швидкість сорбції іонів  $\text{Ag}^+$ , як і очікували, притаманна вихідному цеоліту –  $2,22 \cdot 10^{-4}$  (ммоль $\text{Ag}^+$ )/(с·г) властива для вихідного цеоліту. Початкова швидкість іонного обміну для зразків клиноптилоліту, активованого за температури 100, 150 і 200 °С, практично однакова і дорівнює  $1,39 \cdot 10^{-3}$  (ммоль $\text{Ag}^+$ )/(с·г). Проте, починаючи з 12-13 хвилини початкова швидкість модифікування клиноптилоліту, обробленого за температури 100 °С, суттєво зменшується (майже вдвічі), а для зразків цеоліту, активованих за двох інших температур, вона залишається сталою принаймні ще 10-12 хв.

Для зразків клиноптилоліту, активованого за температур 250...400 °С, початкова швидкість процесу також є практично сталою, але вона є більшою приблизно у 4 рази, аніж у попередньому температурному діапазоні, і дорівнює  $1,00 \cdot 10^{-2}$  (ммоль $\text{Ag}^+$ )/(с·г). Проте після 12-15 хвилини початкова швидкість процесу доволі суттєво зменшується, а після 22...25 хв. майже припиняється.

Варто зауважити, що не зважаючи на те, що початкові швидкості процесу

іонного обміну для клиноптилоліту, активованого за різних температур, відрізняються, кінцеві значення сорбційної ємності є близькими, про що вказано вище.

Для клиноптилоліту, активованого НВЧ-випромінюванням, швидкість іонного обміну є більшою у 3,25 разу, аніж для вихідного цеоліту (сорбційна ємність такого клиноптилоліту відповідно більша, ніж вихідного, у 2,9 разу).

Середня іонообмінна ємність клиноптилоліту родовища Сокирниця дорівнює близько 1,5 мекв/г. Ступінь заміщення катіонів, що містяться у клиноптилоліті, на іони срібла дорівнює (%): для початкового цеоліту – 12,6; активованого в НВЧ-полі – 40,3; а термоактивованого за температури (°C): 100 – 43,3; 150 – 54,7; 200 – 55,3; 250 – 57,3; 300 – 56,0; 350 – 56,7; 400 – 58,7.

Як видно з наведених даних, модифікування клиноптилоліту за температури  $20 \pm 2$  °C не дає змоги забезпечити максимальний ступінь обміну іонів, що входять до складу цього цеоліту, на іони срібла: ступінь заміщення обмінних катіонів навіть за підвищеної температури є не більшим 60 % щодо максимально можливого. Порівняно невеликий ступінь іонообміну можна пояснити певними особливостями перебігу процесу. По-перше, під час перемішування суспензії в турбулентному режимі можна вважати, що зовнішньо-дифузійний опір системи відсутній. По-друге, для клиноптилоліту характерна розвинена система внутрішніх каналів різних розмірів (макро, мезо та мікро), а в структурі містяться обмінні катіони (Кальцію, Натрію, Калію, Магнію), гідроксильні групи, а також кристалогідратна вода. Тому у розвиненій внутрішній сфері частинок клиноптилоліту одночасно відбувається система процесів: дифузія іонів срібла у внутрішні області цеоліту та дифузії обмінних іонів у зворотному напрямку – із внутрішньої області до межі розділу фаз; рівноважні хімічні реакції обміну іонів. Тому попередньо вважали, що сорбція іонів срібла відбувається у внутрішньо-дифузійній або кінетичній області.

#### 4.1.2. Дослідження впливу температури модифікування на сорбційну ємність клинотилоліту щодо іонів срібла

Температура є одним з головних чинників, які впливають на швидкість гетерогенних процесів, передусім тих, що відбуваються у кінетичній області. Вище сформульовано припущення про перебіг процесу модифікування у внутрішньо-дифузійній області. Визначення впливу температури на швидкість процесу мало б підтвердити чи спростувати це припущення.

Дослідження модифікування проводили з вихідним клинотилолітом за температури модифікування 20, 30, 40, 50 і 60 °С і концентрації  $\text{AgNO}_3$  0,01 М. Саме за низької концентрації розчину срібла нітрату можна виявити ефект від збільшення температури. Результати подано на рис. 4.4.

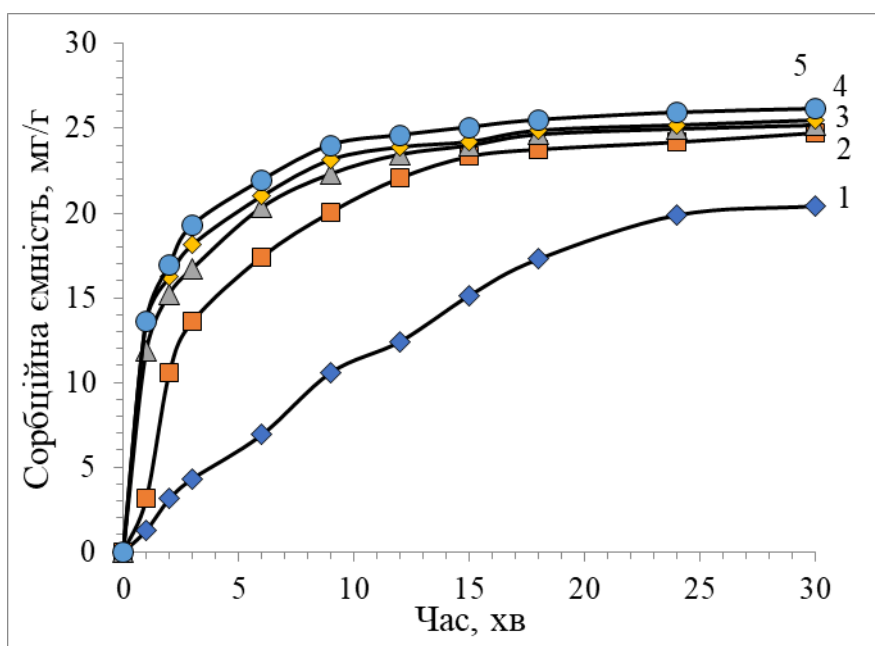


Рис. 4.4. Залежність сорбційної ємності клинотилоліту від температури модифікування, °С: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60

Початкова швидкість сорбції за температури 20 °С дорівнює всього  $2,22 \cdot 10^{-4}$  моль/с·дм<sup>3</sup>. Зі збільшенням температури до 30 °С швидкість процесу збільшується у 3,7 разу – до  $8,13 \cdot 10^{-4}$  моль/с·дм<sup>3</sup>. З подальшим підвищенням температури швидкість процесу збільшується і дорівнює: за температури 40, 50 і 60 °С вона відповідно дорівнює  $2,35 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,50 \cdot 10^{-3}$  і  $2,61 \cdot 10^{-3}$  моль/с·дм<sup>3</sup>.

Залежність швидкості процесу від температури подана на рис. 4.5.

Значення температурного коефіцієнта за збільшення температури в діапазонах температур 20-30; 30-40, 40-50 і 50-60 °С відповідно дорівнює 3,66; 2,89; 1,06; 1,04. Це означає, що в області температур 20...40 °С процес модифікування клиноптилоліту з дисперсністю 0,045...0,063 мм відбувається у кінетичній області.

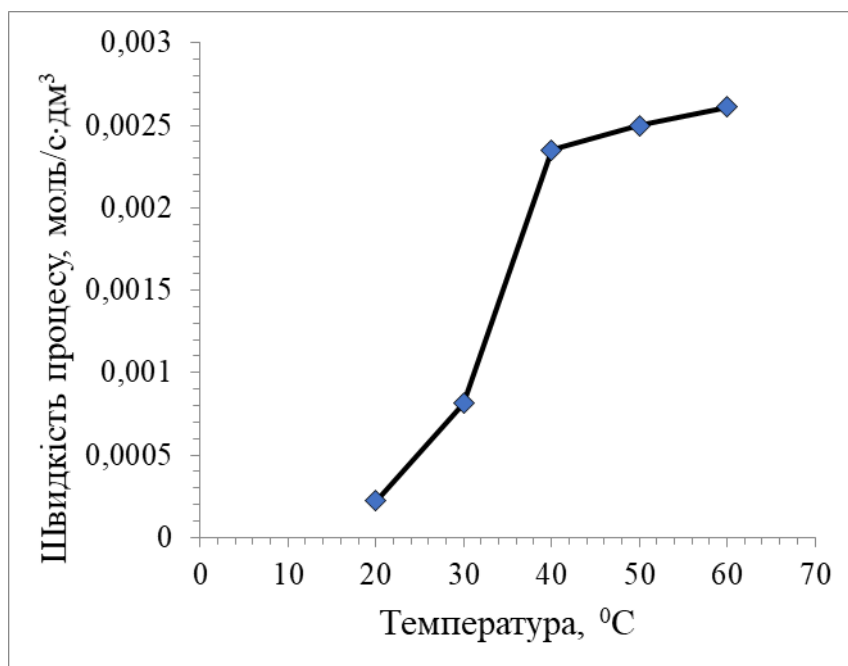


Рис. 4.5. Залежність швидкості модифікування клиноптилоліту (0,045-0,063 мм); концентрація  $\text{AgNO}_3 = 0,01 \text{ M}$

Однак зменшення величини температурного коефіцієнта з підвищенням температури до 40 °С означає поступове зміщення процесу в перехідну область. З подальшим збільшенням температури до 50 °С і вище процес зміщується у дифузійну область; при цьому температура практично не впливає на швидкість цього гетерогенного процесу (рис. 4.6).

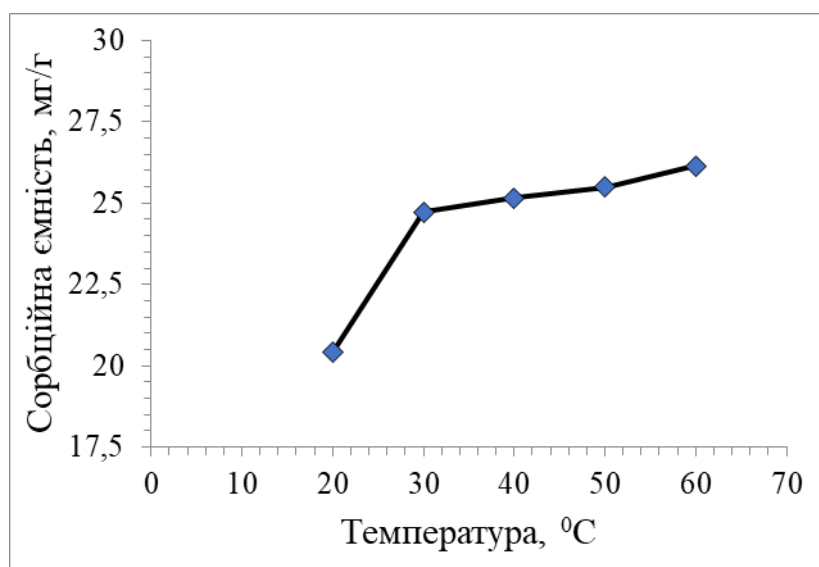


Рис. 4.6. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту (0,045-0,063 мм);  
концентрація  $\text{AgNO}_3 = 0,01 \text{ M}$

При цьому сорбційна ємність клиноптилоліту за температур 40-60 °C практично однакова. Отже, здійснення модифікування клиноптилоліту за підвищених температур є недоцільним.

#### 4.1.3. Дослідження впливу розмірів частинок клиноптилоліту на сорбційну ємність клиноптилоліту щодо іонів срібла

У розділі 1 наведено області застосування клиноптилоліту різних фракцій і доцільність їх модифікування сріблом (іонами чи дисперсним). Тому надалі проводили дослідження щодо встановлення залежності сорбційної ємності цеоліту від розмірів частинок (окремі фракції). Очікувано, що зі збільшенням розмірів частинок клиноптилоліту сорбційна ємність зменшується (рис. 4.7).

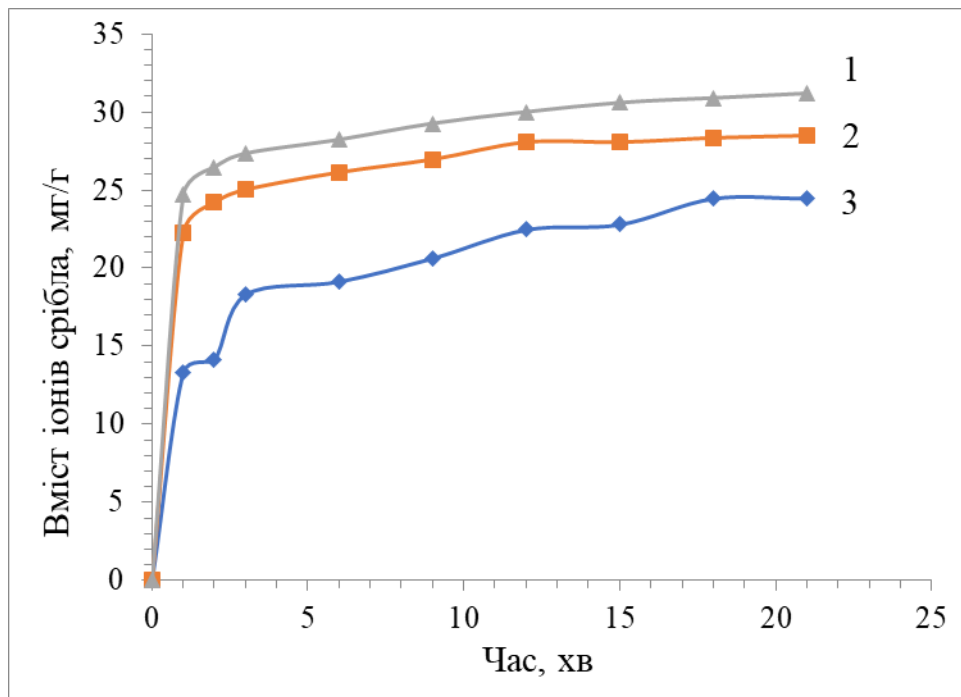


Рис. 4.7. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від часу; фракція клиноптилоліту, мм: 1 – 0,1-0,25; 2 – 0,25-0,5; 3 – 1,0-1,5

Такі результати повністю відповідають загально відомим закономірностям, притаманним гетерогенним процесам, зокрема, в системі «рідина-тверде тіло».

Початкова швидкість сорбції іонів срібла для фракцій 0,1-0,25; 0,25-0,5 і 1,0-1,5 мм відповідно дорівнює  $3,70 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,57 \cdot 10^{-4}$  і  $2,14 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>·с.

#### 4.2. Модифікування іонами срібла хімічно активованого клиноптилоліту

Різними дослідниками встановлено, що глибоке заміщення обмінних катіонів під час реагентної модифікації клиноптилоліту досягається приблизно через 24 год і більше. Однак практично на 90-95 % іонний обмін відбувається впродовж перших пів години за інтенсивного перемішування реакційної системи. Тому хімічне активування (модифікування) клиноптилоліту проводили впродовж всього 0,5 год. Після цього клиноптилоліт відфільтровували, промивали, сушили і піддавали модифікуванню іонами срібла (розд. 2).



Залежність вмісту іонів срібла від часу для зразків хімічно модифікованого (активованого) клиноптилоліту наведено на рис. 4.8.

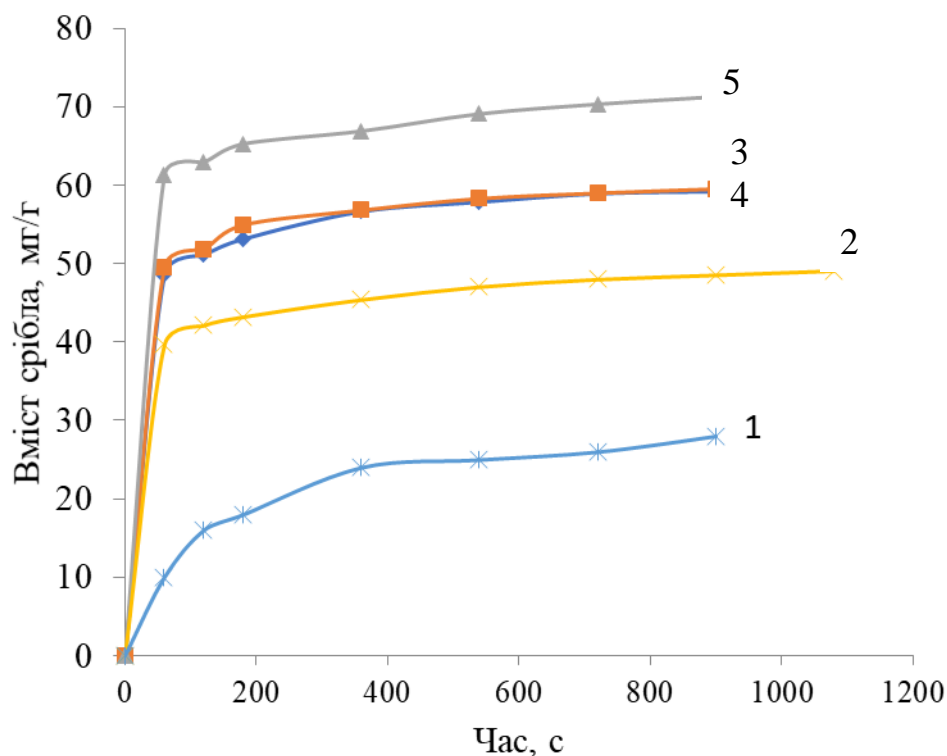


Рис. 4.8. Залежність вмісту іонів срібла від часу:

клиноптилоліт: 1 – вихідний;

2–5 – модифікований (2 – NH<sub>4</sub>Cl; 3 – HCl; 4 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 5 – NaOH)

Початкова швидкість сорбції іонів срібла після хімічного модифікування клиноптилоліту, навіть внаслідок короткотривалого (всього 30 хв), суттєво зростає, порівняно з немодифікованим (нативною формою). Так, активований розчином амонію хлориду цеоліт характеризується збільшенням швидкості сорбції іонів срібла більш, ніж у чотири рази. Швидкості сорбції зразками клиноптилоліту, оброблених 0,1 М розчинами хлоридної та сульфатної кислот, є практично однаковими і вони є майже у п'ять разів більшими, ніж для вихідного цеоліту. Найбільша швидкість сорбції відмічається для клиноптилоліту, попередньо модифікованого розчином натрію гідроксиду – вона є більшою у шість разів.

Значно більша швидкість сорбції іонів срібла на початкових стадіях

процесу хімічно модифікованими зразками клиноптилоліту пояснюється так. Внаслідок іонного обміну між обмінними катіонами, які входять до складу клиноптилоліту, та катіонами амонію, гідрогену, натрію зменшуються дифузійні обмеження в об'ємі клиноптилоліту. Водночас, у разі натрію гідроксиду одночасно із іонним обміном, ймовірно, відбувається й часткове деалюмінівання. Це, ймовірно сприяє зменшенню дифузійного опору з боку твердої фази, а отже, й збільшення початкової швидкості сорбції.

Водночас, відношення сорбційної ємності модифікованих різними реагентами зразків клиноптилоліту до такої для вихідного цеоліту є меншим, аніж відношення початкових швидкостей процесу. Так, збільшення сорбційної ємності клиноптилоліту, модифікованих 0,1 М розчинами відповідно хлориду амонію, сульфатної та хлоридної кислот, а також натрію гідроксиду щодо вихідного дорівнює 1,75; 2,11; 2,12 та 2,54.

Можна очікувати, що збільшення тривалості та температури модифікування може сприяти деякому збільшенню сорбційної ємності клиноптилоліту щодо іонів срібла. Однак хімічне модифікування потребує організації низки технологічних операцій, а саме: приготування розчинів модифікування, модифікування цеоліту з подальшим його промиванням, що супроводжується утворенням відпрацьованого розчину модифікування та промивних вод, утилізації промивних вод. Очевидно, що порівняно незначний (у 2-2,5 рази) приріст сорбційної ємності клиноптилоліту нівелюватиметься витратами на організацію додаткових технологічних операцій.

#### 4.3. Дослідження модифікування клиноптилоліту іонами срібла під дією ультразвукового випромінювання

Перебіг процесу іонного обміну (сорбції) високо пористими сорбентами, зокрема, клиноптилолітом, відбувається у внутрішньо-дифузійній області. Відомо, що для інтенсифікації таких процесів пропонують застосовувати акустичні коливання, зокрема, ультразвукового (УЗ) діапазону. Тому наступний

цикл досліджень щодо модифікування клиноптилоліту іонам срібла проводили під дією ультразвукового випромінювання (УЗВ).

У дослідженнях використовували розчин  $\text{AgNO}_3$  з концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. При використанні розчину  $\text{AgNO}_3$  з низькою концентрацією швидкість сорбції іонів срібла порівняно не висока, а сорбційна ємність, відповідно, значно нижча, ніж, наприклад, у разі застосування розчинів з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Тому можна було очікувати, що ефект використання ультразвукового випромінювання приведе до більш відчутного збільшення швидкості та сорбційної ємності клиноптилоліту.

#### 4.3.1. Дослідження впливу фракційного складу клиноптилоліту на його сорбційну здатність в полі дії УЗ-випромінювання

Спочатку провели дослідження за середньої (для цього типу УЗ-випромінювача) потужності УЗ-випромінювання 10,2 Вт (0,102 Вт/см<sup>3</sup>) за ізотермічних умов (температура  $25 \pm 1$  °С). У початкових дослідженнях використовували фракцію неактивованого (лише попередньо збагаченого механічним способом (див. розд. 2)) клиноптилоліту 1,0-1,5 мм (її, наприклад, використовують як насадку у фільтрах для очищення води). Масове співвідношення Т : Р дорівнювало 1 : 10.

Зміна вмісту іонів срібла в частинках клиноптилоліту (сорбційна ємність клиноптилоліту) під дією УЗ-випромінювання та за механічного перемішування у контрольному досліді (механічне перемішування системи цеоліт-розчин  $\text{AgNO}_3$ ) в часі наведена на рисунку 4.9.

За механічного перемішування середовища сорбційна ємність клиноптилоліту з розмірами 1,0-1,5 мм (еквівалентний діаметр 1,25 мм) дорівнює 7,79 мг/г ( $7,21 \times 10^{-2}$  мекв/г). Під дією УЗ-випромінювання сорбційна ємність збільшується на 28 % – до 9,99 мг/г ( $9,25 \times 10^{-2}$  мекв/г). Подібний ефект дії ультразвуку був виявлений, наприклад, для монтморилоніту, що дало змогу збільшити його адсорбційну ємність щодо іонів кадмію на 40% [190].

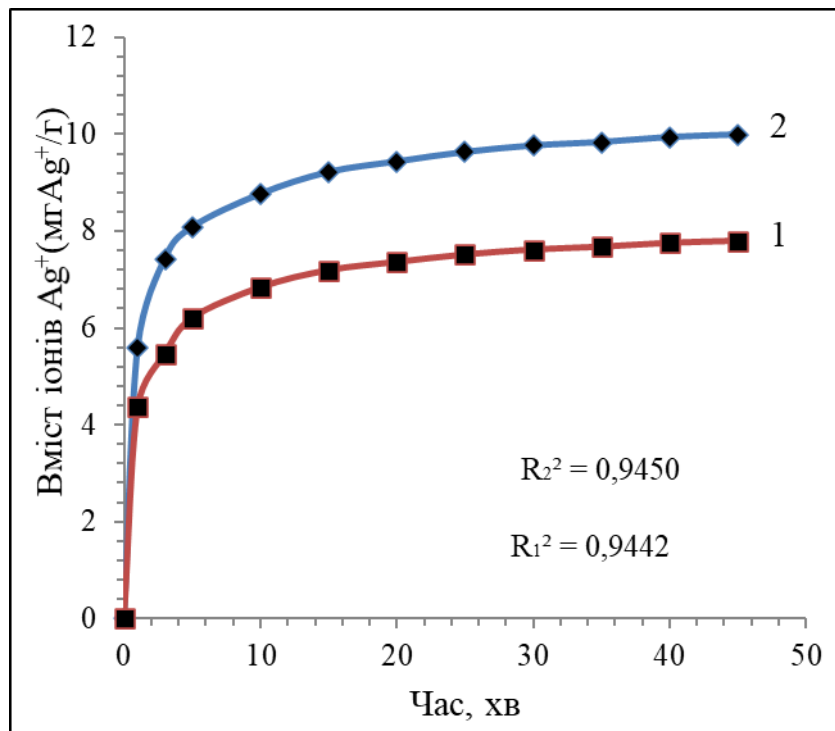


Рис. 4.9. Залежність вмісту іонів  $\text{Ag}^+$  у клиноптилоліті (1.0-1.5 мм) від часу:  
 1 – за механічного перемішування; 2 – під дією УЗ-випромінювання

Процес сорбції іонів, який переважно відбувається як реакція іонного обміну, як відомо, здебільшого описується рівнянням першого порядку. Тому константу швидкості цього процесу ( $k$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) розраховували за рівнянням

$$k = \frac{1}{\tau} \times \ln \frac{C_0}{C} ,$$

де  $\tau$  – час, с;

$C_0$ ,  $C$  – початкова і біжуча концентрації іонів срібла в розчині, моль/л.

Константа швидкості сорбції під дією УЗ-випромінювання дорівнювала  $0,0506 \text{ с}^{-1}$ , за механічного перемішування –  $0,0395 \text{ с}^{-1}$ . Отже, акустичні коливання УЗ-діапазону спричиняють збільшення константи швидкості процесу майже на 30 %, що за значенням близьке до приросту сорбційної ємності. Значне збільшення константи швидкості сорбції катіонів  $\text{Li}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Ce}^{3+}$  цеолітом NaX під дією ультразвуку встановив Y. Erten-Kaya та ін. [191]. Повідомлялося, що константа швидкості за різних умов під дією ультразвуку

збільшувалась для іонів  $\text{Li}^+$  у 2,25-3,36 раз, для іонів  $\text{Ca}^{2+}$  в 1,73-2,0 рази, для іонів  $\text{Ce}^{3+}$  в 1.37-5,5 раз.

Надалі проводили дослідження із застосуванням клиноптилоліту іншого фракційного складу. Зі збільшенням розмірів частинок клиноптилоліту до 2,5-3,0 мм (еквівалентний діаметр 2,75 мм) ефективність дії ультразвукових коливань є більшою, ніж для частинок розміром 1,0-1,5 мм. Зокрема, вміст іонів  $\text{Ag}^+$  у частинках з еквівалентним розміром 2,75 мм під дією УЗ збільшується майже на 56 %, порівняно з механічним перемішуванням (5,19 мг/г за перемішування; 8,33 – під дією ультразвуку) як показано на рисунку 4.10.

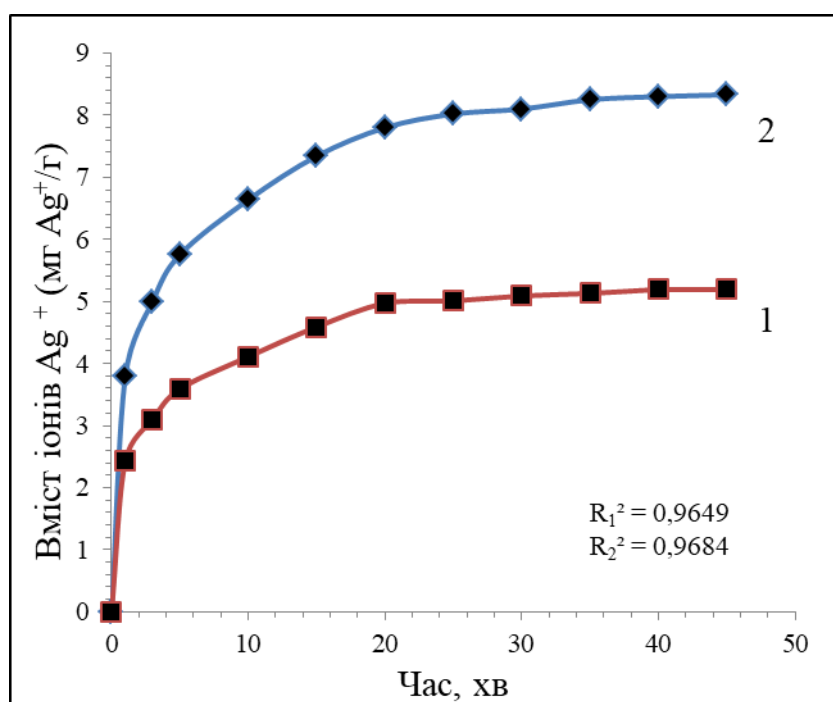


Рис. 4.10. Залежність вмісту іонів  $\text{Ag}^+$  у клиноптилоліті (2.5-3.0 мм) від часу:  
1 – за механічного перемішування; 2 – під дією УЗ-випромінювання

Константа швидкості процесу сорбції під дією акустичного випромінювання дорівнювала  $0,0343 \text{ с}^{-1}$ , а у контрольному досліді (за перемішування) –  $0,0219$ . Застосування УЗ дає змогу пришвидшити процес у 1,57 раз (на 57 %). Отже, зі збільшенням розмірів частинок клиноптилоліту ефективність застосування акустичного випромінювання суттєво збільшується.

Водночас як вміст іонів  $\text{Ag}^+$ , так і величина константи швидкості сорбції іонів срібла для клиноптилоліту з еквівалентним діаметром 2,75 мм були меншими, як і очікували, ніж для 1,25 мм. Вміст іонів  $\text{Ag}^+$  у частинках з еквівалентним розміром 2,75 мм, порівняно з 1,25 мм під дією УЗ менша на 19 %, а за перемішування – менша аж на 50 %. Ці дані також підтверджують збільшення ефективності модифікування клиноптилоліту сріблом під дією УЗ-випромінювання, особливо, для частинок меншого діаметру.

Під час досліджень з використанням клиноптилоліту з розмірами 2,5...3,0 мм спостерігали виділення дрібних бульбашок газу з частинок цеоліту під дією УЗ-випромінювання (Рис. 4.11).



Рис. 4.11. Виділення бульбашок газу внаслідок дії УЗ-випромінювання

Незначне помутніння розчину ймовірно зумовлене тим, що під дією ультразвукових коливань з частинок клиноптилоліту виділяються мікрочастинки монтморилоніту, що входить до його складу і які не відділились під час механічного збагачування цеоліту.

Цікаво, що виділення бульбашок газу з частинок клиноптилоліту під дією ультразвуку спочатку відбувалось під час роботи випромінювача. Однак через деякий час зауважили, що на поверхні існують бульбашки повітря, які не

десорбують у водне середовище (рис. 4.12).

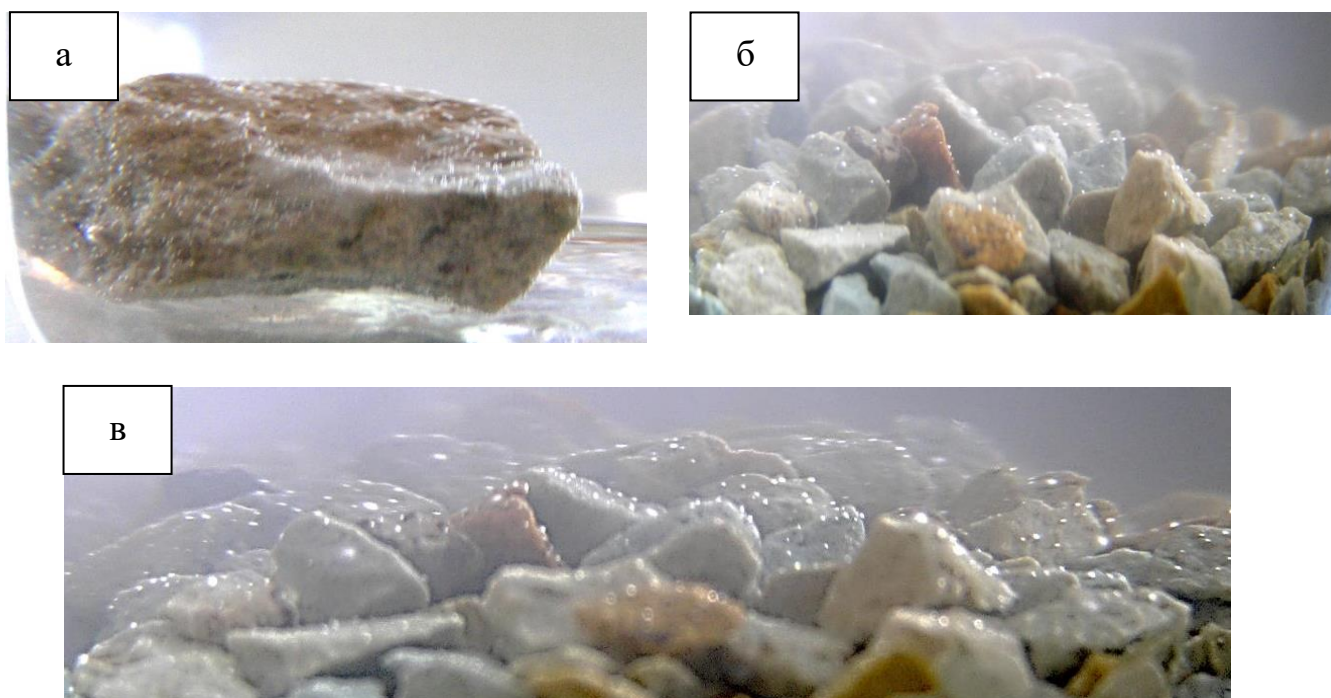


Рис. 4.12. Вигляд поверхні частинок цеоліту, вкритої бульбашками повітря

Виявили, що такі частинки пульсують: то витягуються від поверхні частинки в об'єм рідкої фази, часто майже відриваючись від частинки, то знову практично поглинаються частинкою – сорбуються нею. З'ясували, що зразу ж після припинення дії ультразвуку на систему з поверхні частинок цеоліту практично синхронно відділяються бульбашки повітря з розмірами 1...2 мм, услід за ними – бульбашки середніх розмірів, а потім й найменших.

Після поновлення дії акустичних випромінювань виділення бульбашок припиняється. Якщо ж знову вимкнути УЗ-генератор, то знову спостерігається виділення бульбашок. Але, їх розмір та кількість з кожним наступним циклом вмикання-вимикання УЗ-генератора зменшуються так, що на кінограмі їх практично виявити важко, особливо, якщо розчин є мутним через вимивання з поверхні частинок глинистих включень.

Ці спостереження дали змогу інтерпретувати отримані результати.

Відомо, що акустичні коливання в різних частотних діапазонах створюють певний акустичний тиск на різні за природою та властивостями елементи гетерогенної системи. Очевидно, що відриванню бульбашок з поверхні частинок цеоліту чинить опір акустичний тиск, створений УЗ-випромінюванням, спрямованим від концентратора магнітостриктора донизу (рис. 4.13). Отже, ці бульбашки істотно блокують поверхню цеоліту чим різко зменшують площу контакту рідкої та твердої фаз, а відтак і спричиняють зменшення швидкості іонного обміну чи сорбції.

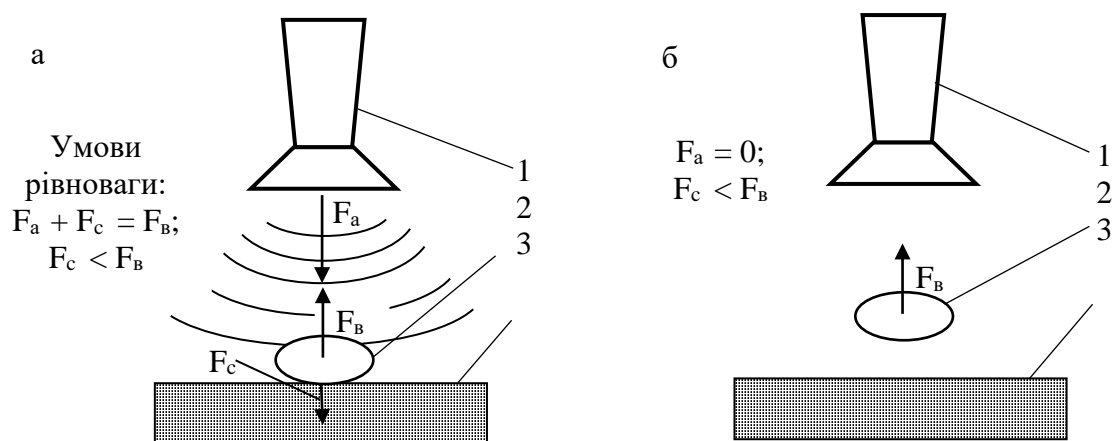


Рис. 4.13 . Схема дії системи сил, що діють на бульбашку повітря на поверхні твердої частинки:

1 – магнітостриктор; 2 – бульбашка; 3 – поверхня частинки;  
сили:  $F_a$  – акустичного тиску;  $F_c$  – сорбції;  $F_b$  – виштовхування

Те, що пульсації частинок є помітні візуально, принаймні на кінограмах, які знімаються з частотою 24 кадри за секунду, означає, що частота пульсації цих бульбашок не відповідає частоті УЗ-випромінювання, яке дорівнює 20 кГц.

Отже, формування бульбашки та її утримування на поверхні частинок цеоліту є процесом складним, який зумовлений не тільки дією ультразвуку, але й сил поверхневого натягу, змочування та сорбції тощо. Зрозуміло, що в період пульсації бульбашок на поверхні частинок ці сили є зрівноваженими

$$F_a + F_c = F_e, \quad (4.1)$$

де  $F_a$ ,  $F_c$ ,  $F_e$  – сили відповідно акустичного тиску, сорбції, виштовхування.



Після припинення дії ультразвуку один із чинників, які зумовлюють вказану рівновагу, а саме, акустичний тиск, усувається ( $F_a = 0$ ). Унаслідок цього бульбашки повітря відриваються від поверхні частинок. Очевидно, що в першу чергу це – великі бульбашки, на які виштовхувальна сила діє найбільше, а потім середні й дрібні. При цьому досягається головний ефект – розблокування поверхні частинок і, як наслідок, збільшення швидкості іонного обміну.

У подальшому, циклічна дія ультразвуку (в режимі “вмикання-вимикання” генератора) на залежності зміни концентрації іонів срібла в розчині практично не відображається, тобто помітних стрибків зміни концентрації іонів  $Ag^+$  не виявлено, проте ступінь вилучення цих іонів зростає.

На рисунку 4.14 показана зміна вмісту іонів  $Ag^+$  в цеоліті з розмірами 0,063-0,1 мм (еквівалентний діаметр 0,081 мм) за механічного перемішування та під дією акустичних коливань.

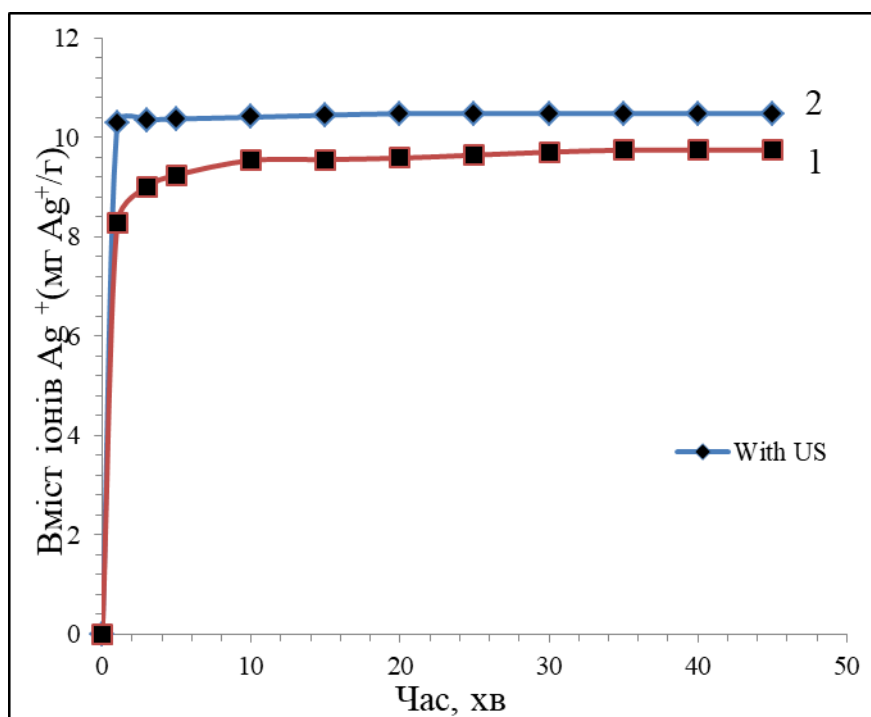


Рис. 4.14. Залежність вмісту іонів  $Ag^+$  у кліноптилоліті (0,063-0,1 мм) від часу:

1 – за механічного перемішування; 2 – під дією УЗ-випромінювання

Як і варто було очікувати, збільшення дисперсності (зменшення розмірів частинок) приводить до збільшення сорбційної ємності клиноптилоліту. Сорбційна ємність клиноптилоліту, модифікованого під дією УЗ-випромінювання та за механічного перемішування, дорівнює 10,48 мг/г (для 0,082 мм) і 9,74 (1,25 мм) відповідно. Однак при використанні клиноптилоліту цієї фракції ефективність дії ультразвуку є меншою, ніж у випадку фракції 0,1-1,5 мм. Так, сорбційна ємність збільшується всього на ~7,5 %. Це можна пояснити тим, що зі зменшенням розмірів частинок цеоліту (за однакової маси) площа контакту розчину з твердими частинками різко зростає. Відповідно, швидкість сорбції як типового гетерогенного процесу істотно збільшується навіть без дії ультразвуку.

Константа швидкості сорбції іонів  $\text{Ag}^+$  цеолітом з еквівалентним діаметром 0,082 мм під дією УЗ-випромінювання дорівнює  $0,0504 \text{ c}^{-1}$ , що в 1,24 рази більше, ніж за перемішування ( $0,0404 \text{ c}^{-1}$ ). Процес сорбції іонів  $\text{Ag}^+$  під дією ультразвуку закінчується через 15-17 хв. Принаймні після досягнення цього часу зміни потенціалу  $\text{Ag}$ -селективного електроду не зафіксовано. За механічного перемішування сталі значення потенціалу досягається впродовж 40-45 хв.

Отримані результати свідчать, що застосування ультразвукових коливань мало ефективно для модифікування високодисперсних частинок клиноптилоліту. За незначного збільшення сорбційної ємності витрати енергії на отримання модифікованого іонами  $\text{Ag}^+$  клиноптилоліту зростають.

На рис. 4.15. наведено залежність вмісту іонів  $\text{Ag}^+$  у клиноптилоліті різних фракцій від часу.

Закономірне зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту при збільшенні розмірів клиноптилоліту (за однакової його маси у кожному досліді) порушується при збільшенні еквівалентного діаметра частинок від 0,081 до 0,35 мм (рис. 4.16).

У цьому діапазоні сорбційна ємність незначно зростає – від 10,475 до 10,717 мг/г (рис. 4.16), тобто всього на 2,3 %. Ці результати отримані під час

проведення паралельних дослідів, тому збільшення сорбційної ємності не можна вважати похибкою експерименту. Про дуже малий вплив розмірів високо дисперсних частинок клиноптилоліту на сорбційну ємність щодо іонів  $Zn^{2+}$  вказано у [192], а щодо іонів важких металів у [193].

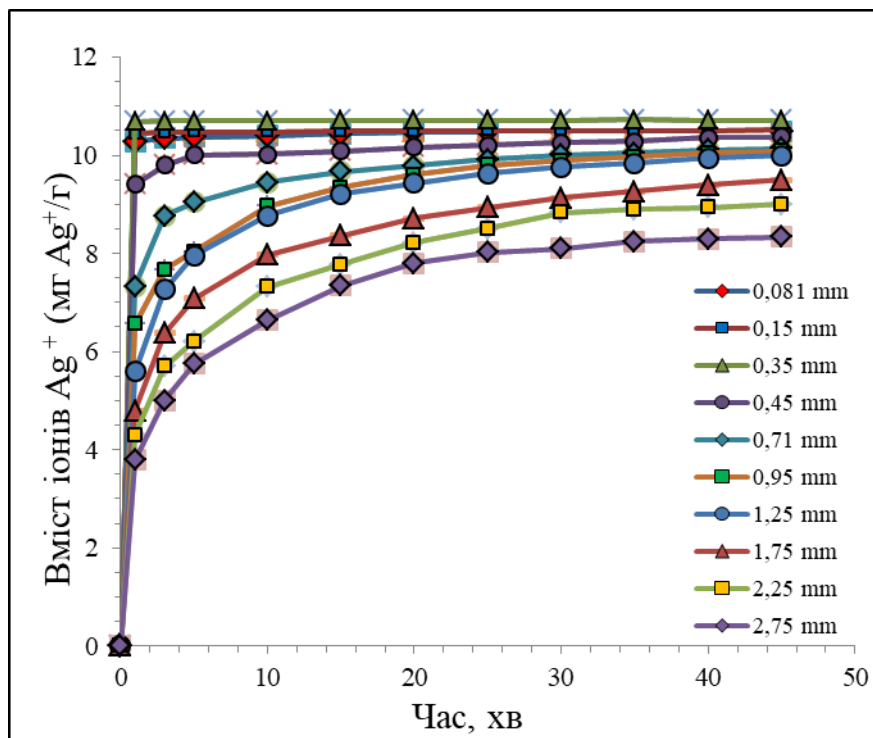


Рис. 4.15. Залежність вмісту іонів  $Ag^+$  у клиноптилоліті від часу за температури  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  за еквівалентного розміру цеоліту, мм:

1 – 0,081; 2 – 0,15; 3 – 0,35; 4 – 0,45; 5 – 0,71; 6 – 0,95; 7 – 1,25; 8 – 1,75;  
9 – 2,25; 10 – 2,75

Ймовірно, збільшення сорбційної ємності клиноптилоліту в цьому діапазоні його розмірів зумовлене незначною зміною структури мінералу клиноптилоліту під дією механічного навантаження під час помелу. Зі збільшенням еквівалентного діаметра частинок клиноптилоліту в діапазоні від 0,35 до 2,75 мм сорбційна ємність, як і очікували, зменшується (рис. 4.16). Spryngskuu та інші [7] встановили подібну закономірність при дослідженні сорбційної ємності закарпатського клиноптилоліту щодо іонів амонію, а Хие Ліа та інші [194] щодо аміаку.

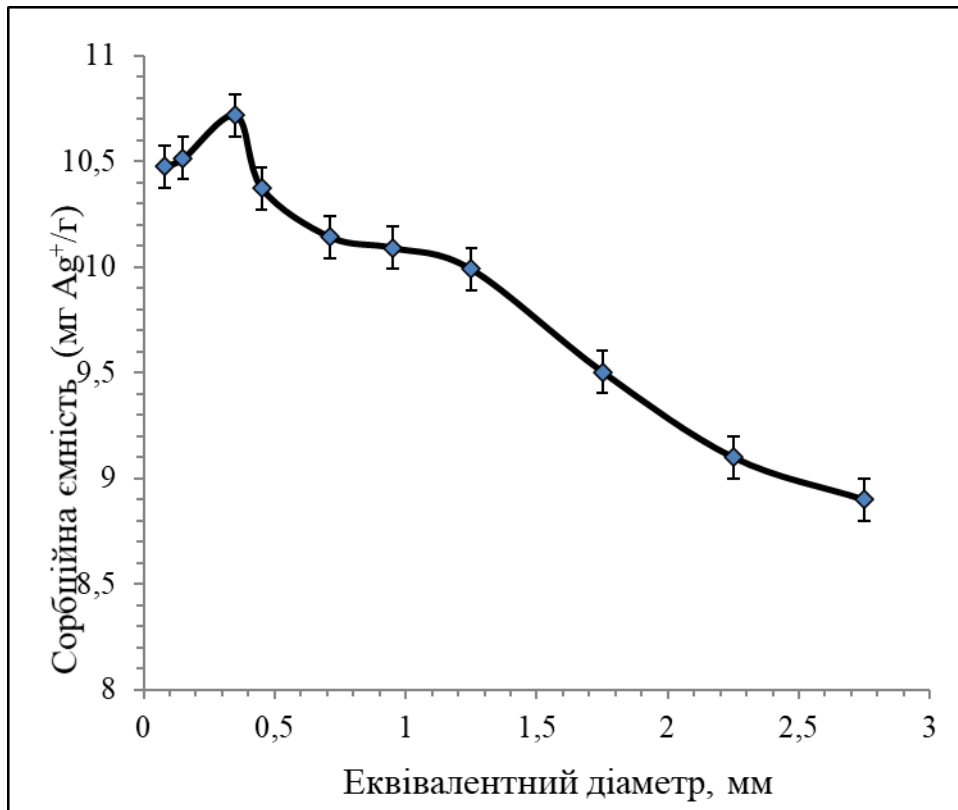


Рис. 4.16. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від його еквівалентного діаметру за температури 25 °С

Зі збільшенням еквівалентного діаметра від 0,081 до 0,35 мм константа швидкості сорбції іонів срібла, розрахована за зміною їх концентрації в розчині, зростає від  $5,05 \times 10^{-2}$  до  $7,61 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ . Надалі величина константи швидкості процесу, як очікували, зменшується. Так, за значень еквівалентного діаметра 0,45; 0,71; 0,95; 1,25; 1,75; 2,25; 2,75 мм величина константи швидкості сорбції іонів  $Ag^+$  дорівнює  $3,31 \times 10^{-2}$ ;  $1,89 \times 10^{-2}$ ;  $1,56 \times 10^{-2}$ ;  $1,22 \times 10^{-2}$ ;  $1,02 \times 10^{-2}$ ;  $0,86 \times 10^{-2}$ ;  $0,79 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  відповідно (Рис. 4.17).

На підставі отриманих результатів можна стверджувати, що процес модифікування клиноптилоліту іонами  $Ag^+$  відбувається у внутрішньо-дифузійній області. Застосування УЗ-випромінювання дає змогу збільшити сорбційну ємність клиноптилоліту за рахунок пришвидшення дифузії іонів срібла в каналах клиноптилоліту та десорбції повітря з частинок.

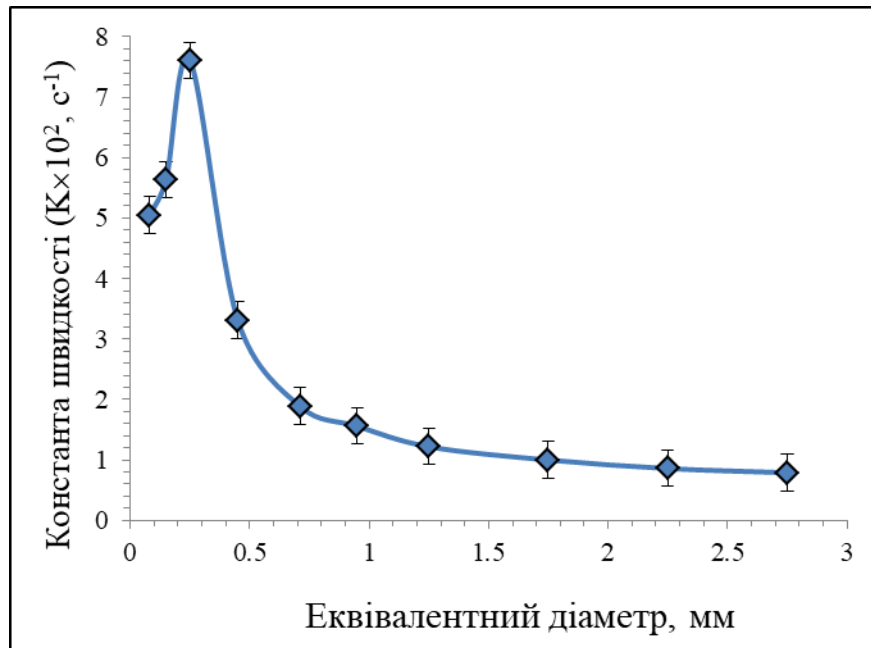


Рис. 4.17. Залежність константи сорбції іонів  $\text{Ag}^+$  від еквівалентного діаметру частинок клиноптилоліту за  $25\text{ }^\circ\text{C}$

#### 4.3.2. Дослідження впливу температури на сорбційну здатність клиноптилоліту в полі дії УЗ-випромінювання

Дослідження проводили в діапазоні температур  $25\text{-}55\text{ }^\circ\text{C}$ . Використовували, як і в попередніх дослідженнях, фракції клиноптилоліту  $0,063\text{-}0,01$ ;  $0,1\text{-}0,2$ ;  $0,3\text{-}0,4$ ;  $0,4\text{-}0,5$ ;  $0,63\text{-}0,8$ ;  $0,9\text{-}1,0$ ;  $1,0\text{-}1,5$ ;  $1,5\text{-}2,0$ ;  $2,0\text{-}2,5$ ;  $2,5\text{-}3,0$  мм (відповідно еквівалентний діаметр частинок дорівнював  $0,081$ ;  $0,15$ ;  $0,35$ ;  $0,45$ ;  $0,71$ ;  $0,95$ ;  $1,25$ ;  $1,75$ ;  $2,25$  і  $2,75$  мм).

Характер залежності сорбційної ємності клиноптилоліту від часу для різних фракцій клиноптилоліту при збільшенні температури є подібними, як і за температури  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Наприклад, залежності вмісту іонів  $\text{Ag}^+$  від часу для різних фракцій клиноптилоліту за температури  $35\text{ }^\circ\text{C}$  наведені на рис. 4.18.

Як і за температури  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , за температури  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , в області малих значень еквівалентного діаметра спостерігається незначне збільшення (але всього на  $0,8\%$ , що в межах похибки досліджень) сорбційної ємності (Рис. 4.19).

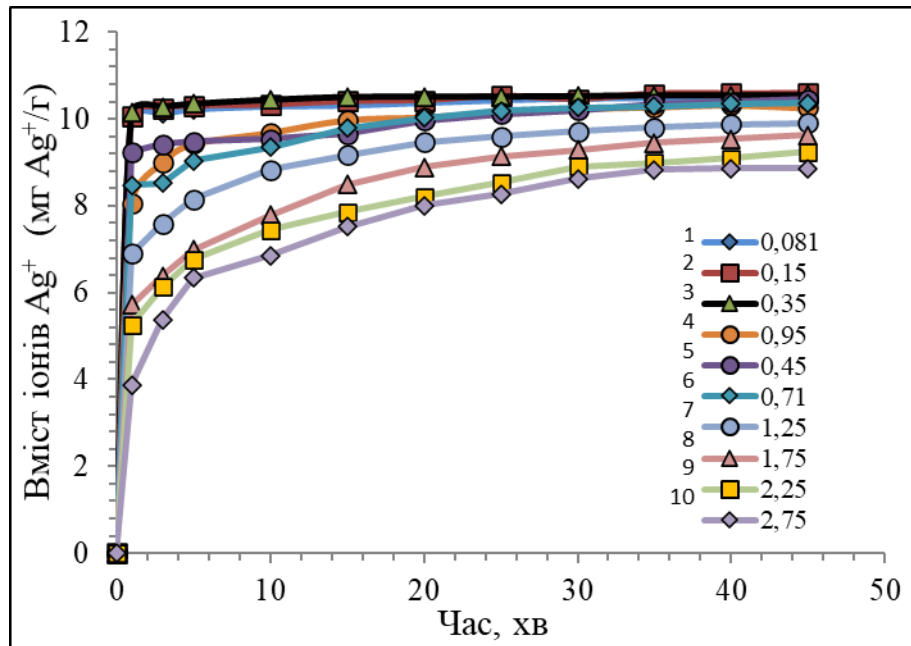


Рис. 4.18. Залежність вмісту іонів  $\text{Ag}^+$  у клиноптилоліті від часу за температури  $35\text{ }^\circ\text{C}$  за еквівалентного діаметру частинок клиноптилоліту, мм:  
 1 – 0,081; 2 – 0,15; 3 – 0,35; 4 – 0,45; 5 – 0,71; 6 – 0,95; 7 – 1,25; 8 – 1,75;  
 9 – 2,25; 10 – 2,75

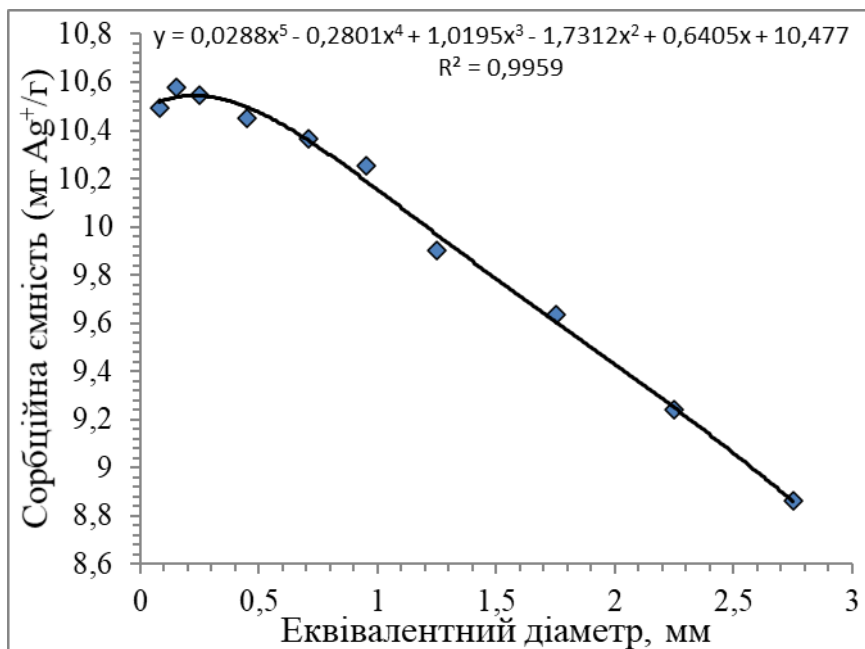


Рис. 4.19. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від еквівалентного діаметра за  $35\text{ }^\circ\text{C}$

Водночас дещо зростає швидкість сорбції в цьому діапазоні розмірів

цеоліту, хоча загальна тенденція є аналогічною, як і за нижчої температури: збільшення еквівалентного діаметра призводить до зменшення сорбційної ємності та константи швидкості сорбції (Рис. 4.20).

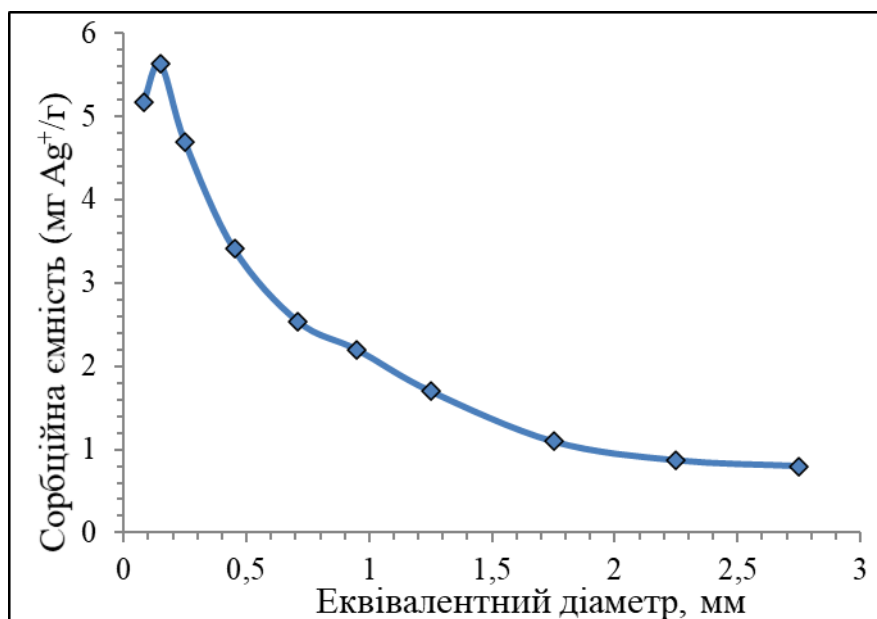


Рис. 4.20. Залежність константи швидкості сорбції іонів Ag<sup>+</sup> від еквівалентного діаметру частинок клиноптилоліту за температури 35 °С  
Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту фракції 0,9-1,0 мм (еквівалентний діаметр 0,95 мм) від температури наведено на рис. 4.21.

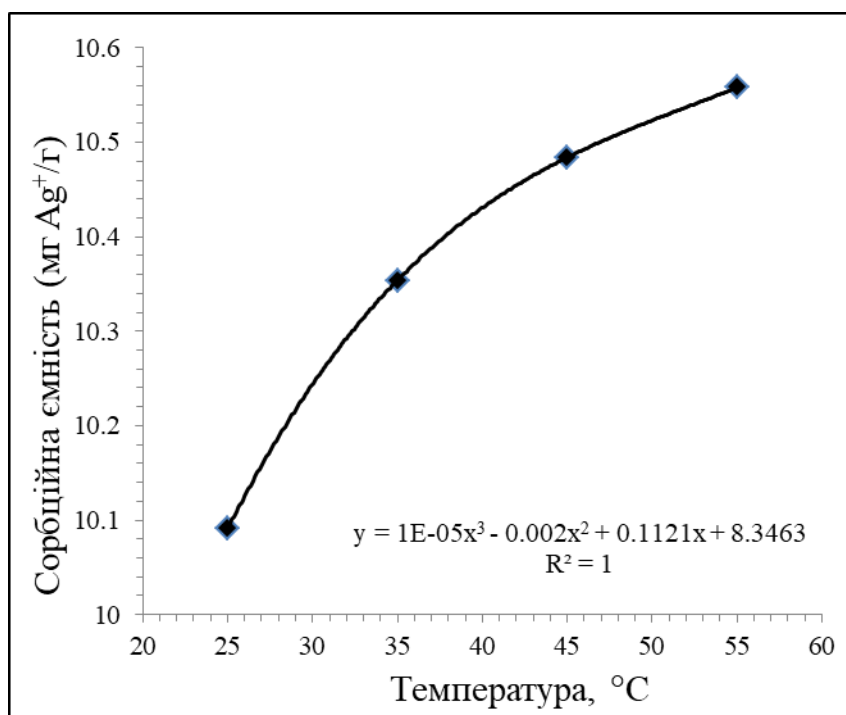


Рис. 4.21. Залежність сорбційної здатності клиноптилоліту (0.9-1.0 мм) від температури

За значеннями констант швидкості сорбції іонів  $\text{Ag}^+$  (для клиноптилоліту з розмірами 0,9-1,0 мм) від температури розраховано температурний коефіцієнт процесу ( $\gamma$ ) за формулою

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

де  $k_{T+10}$ ,  $k_T$  – константи швидкості процесу сорбції за температур  $T+10$  і  $T$ , К.

За відношення констант швидкості процесу за температур (К) 308 і 298, 318 і 308, 323 і 318 розраховано значення температурного коефіцієнту, яке відповідно дорівнює: 1,47; 1,12 і 1,06.

Отримані значення означають, що температура, особливо з її збільшенням, відіграє все меншу роль у перебігу сорбції іонів срібла. Подібні результати отримано під час дослідження сорбції іонів амонію природнім цеолітом [195] та [196], при вивченні сорбції іонів  $\text{Pb}^{2+}$  природнім клиноптилолітом.

Оскільки значення коефіцієнта  $\gamma$  є меншими, ніж 2, яке характерна для кінетичної області процесу, то це означає, що досліджуваний процес відбувається у дифузійній області. Зокрема, Фехім та інші зробили висновок, що на пізніших стадіях іонного обміну домінуючий вплив на процес має дифузія. З урахуванням результатів залежності константи швидкості від еквівалентного розміру частинок клиноптилоліту можна стверджувати, що процес сорбції іонів срібла відбувається у внутрішньо-дифузійній області.

#### 4.3.3. Вплив потужності УЗ-випромінювання на сорбційну ємність клиноптилоліту

Дослідження проводили з фракцією клиноптилоліту 0,9-1,0 мм в діапазоні потужності УЗ-випромінювача 8,0-12,5 Вт (в усьому робочому діапазоні випромінювання цього пристрою).

Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від потужності УЗ випромінювача не має монотонного характеру, як цього можна було очікувати.



Зі збільшенням потужності випромінювання від 8,0 до 10,2 Вт сорбційна ємність дещо зменшується. Так, за потужності 8,0; 9,2 і 10,2 сорбційна ємність дорівнює відповідно 10,49; 10,30 і 10,09 мг/г, тобто зменшується всього на 3,8 %. Надалі, зі збільшенням потужності до 11,2 і 12,5 Вт сорбційна ємність незначно (на 3,4 %) збільшується і дорівнює 10,38 і 10,43 мг/г відповідно. У підсумку, потужність УЗ випромінювача у вказаному діапазоні мало впливає на сорбційну здатність клиноптилоліту. Виходячи з цих даних можна вважати, що для досягнення сорбційної ємності клиноптилоліту близько 10 мг/г (за концентрації  $\text{AgNO}_3$  0,01 моль/л) достатньо здійснювати процес за потужності 8,0 Вт. При цьому питома витрата енергії ( $E$ , Дж/мг $\times$ г) на сорбцію іонів срібла є найменшою. Питому витрату енергії визначали за рівнянням

$$E = W \times \tau / S,$$

де  $W$  – потужність УЗ випромінювання, Вт (Дж/с);

$\tau$  – тривалість процесу сорбції під впливом УЗ-випромінювання, с;

$S$  – сорбційна ємність клиноптилоліту, мг $\text{Ag}^+$ /г,

За потужності випромінювання 8,0; 9,2; 10,2; 11,2 і 12,5 Вт питома витрата енергії на сорбцію іонів срібла дорівнює 2,06; 2,41; 2,73; 2,91 і 3,23 кДж/мг $\text{Ag}^+$  $\times$ г.

Отже, збільшення потужності в 1,56 разу призводить до майже такого самого збільшення питомої витрати енергії – в 1,57 раз. Це підтверджує висновок про те, що у вказаному діапазоні потужності УЗ випромінювача модифікування клиноптилоліту іонами срібла доцільно проводити за мінімальної потужності (в діапазоні можливої зміни потужності ) УЗ-випромінювача – 8,0 Вт.

#### 4.3.4. Вплив концентрації розчину $\text{AgNO}_3$ на сорбційну ємність клинотилоліту

Попередніми дослідженнями було показано, що під дією УЗ випромінювання за концентрації розчину  $\text{AgNO}_3$  0,01 моль/л сорбційна ємність клинотилоліту збільшується, особливо за більших розмірів частинок клинотилоліту. Максимальний вміст іонів  $\text{Ag}^+$  був лише дещо більшим за 10 мг/г. При цьому ступінь сорбції іонів  $\text{Ag}^+$  ( $\alpha$ , %) досягав навіть 99 %. Його визначали за рівнянням

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} 100,$$

де  $C_0$ ,  $C$  – початкова і кінцева (рівноважна) концентрації іонів  $\text{Ag}^+$  у розчині, мг/л.

Тобто досягалось майже повне вилучення іонів  $\text{Ag}^+$  з розчину і відповідно сорбційна ємність практично досягала максимальних значень (за умов досліджень). Очевидно, що необхідності забезпечення більшого вмісту іонів  $\text{Ag}^+$  необхідно використовувати розчини срібла нітрату з більшою концентрацією. Тому досліджували вплив концентрації  $\text{AgNO}_3$  на сорбційну ємність клинотилоліту. Використовували розчини  $\text{AgNO}_3$  з концентрацією 0,01; 0,025; 0,05; 0,075 і 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Зміна вмісту іонів  $\text{Ag}^+$  у клинотилоліті для різних концентрацій  $\text{AgNO}_3$  наведена на рис. 4.22.

Характер зміни сорбційної ємності від часу за різних концентрацій  $\text{AgNO}_3$  свідчить про те, що зі збільшенням концентрації під дією УЗ-випромінювання зростає глибина проникнення іонів  $\text{Ag}^+$  у внутрішній об'єм частинки клинотилоліту. Очевидно, що при збільшенні концентрації розчину  $\text{AgNO}_3$  збільшується рушійна сила процесу дифузії іонів  $\text{Ag}^+$ . Наприклад, за концентрації 0,01 моль/дм<sup>3</sup> найбільший приріст сорбційної ємності (близько 60 % від максимальної за цих умов) спостерігається впродовж першої хвилини, тоді як впродовж наступних близько 40 хв він дорівнює близько 40 %. Зі збільшенням концентрації  $\text{AgNO}_3$  насичення клинотилоліту іонами  $\text{Ag}^+$  до

досягнення максимального для певних умов значення сорбційної ємності є розтягнутим в часі.

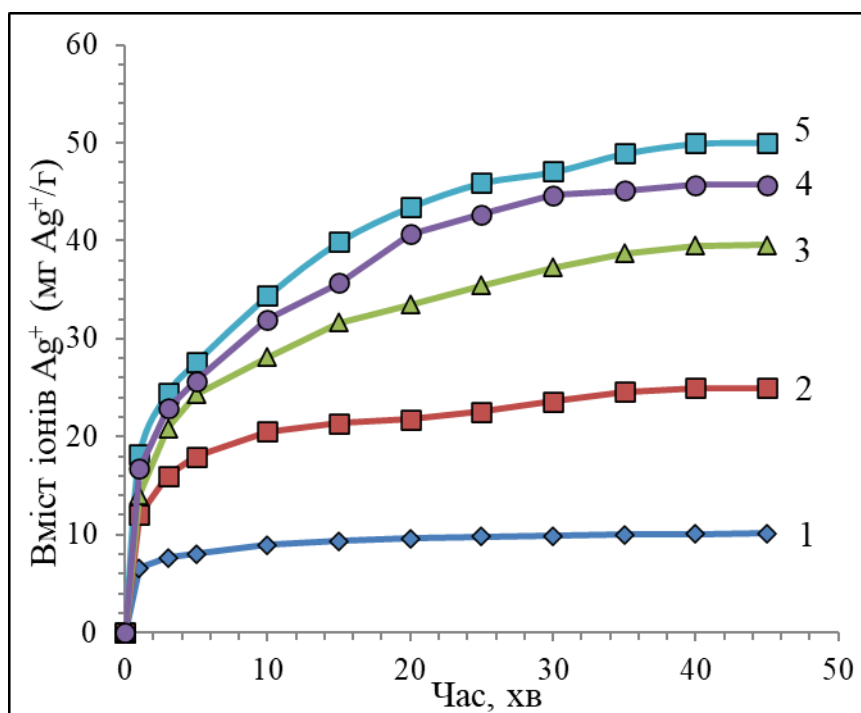


Рис. 4.22. Залежність вмісту іонів  $Ag^+$  в клиноптилоліті (1.0-1.5 мм) від часу за концентрації  $AgNO_3$ , моль/дм<sup>3</sup>:  
1 – 0,01; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,075; 5 – 0,1

Це свідчить про те, що головну роль в модифікації клиноптилоліту іонами срібла відіграють дифузійні явища. Для фракції клиноптилоліту досягали значень рівноважного вмісту іонів  $Ag^+$  10,091; 25,003; 39,551; 45,703 і 50,046 мг/г (рис. 4.23).

Збільшення концентрації  $AgNO_3$  у 10 разів забезпечує збільшення сорбційної ємності клиноптилоліту за іонами  $Ag^+$  у 5 раз (від  $\sim 10$  до  $\sim 50$  мг/г). Очевидно, що зі збільшенням концентрації розчину  $AgNO_3$  ступінь сорбції іонів  $Ag^+$  зменшується від 93,83 % за концентрації 0,01 моль/дм<sup>3</sup> до 46,11 % за концентрації 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. За концентрації розчину  $AgNO_3$  0,1 моль/дм<sup>3</sup> поглинається близько половини іонів  $Ag^+$ , присутніх у початковому розчині. Подібні залежності сорбційної здатності від концентрації отримувала низка дослідників. Так, Peric J та інші досліджували вплив концентрації розчинів на

вилучення іонів цинку, міді, та свинцю цеолітами і встановили, що збільшення концентрації закономірно приводить до збільшення сорбційної ємності сорбенту. Подібний висновок зробив Huei-Fen Chen та інші [195] при дослідженні сорбції іонів амонію природними і синтетичними цеолітами.

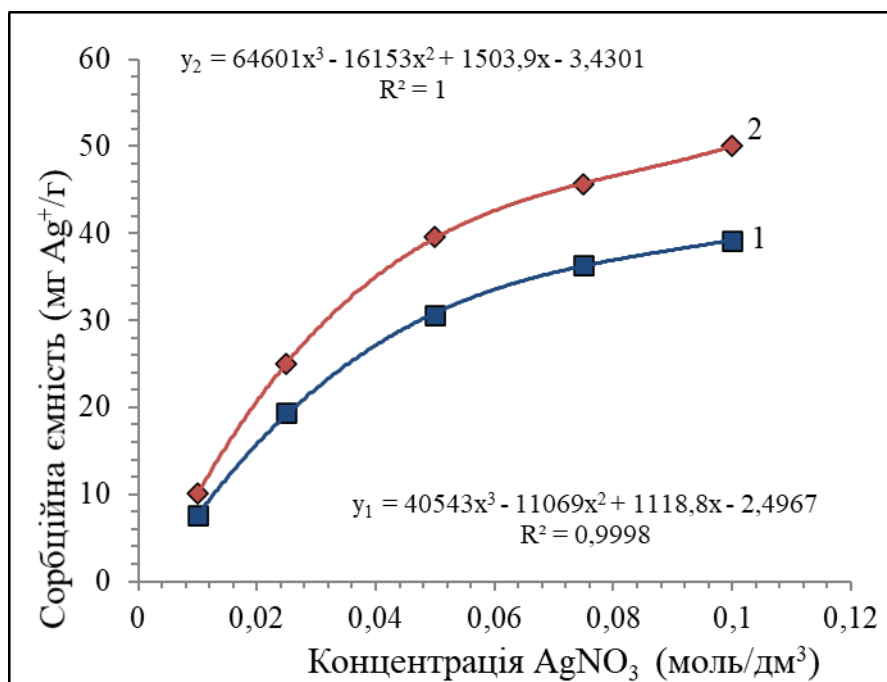


Рис. 4.23. Залежність сорбційної ємності кліноптилоліту від концентрації  $\text{AgNO}_3$ , моль/дм<sup>3</sup>

(фракція кліноптилоліту 0,9-1,0 мм; температура 25 °С, потужність УЗ-випромінювання 10,2 Вт)

Отримані результати свідчать, що застосування акустичних коливань УЗ-діапазону дають змогу забезпечити високий вміст іонів срібла в кліноптилоліті, що збільшує його антимікробну дію і розширює області його використання, наприклад для очищення газових викидів атомних електростанцій від радіоактивного йоду.

Розчин  $\text{AgNO}_3$ , початкова концентрація якого дорівнювала 0,1 моль/л, після його використання для модифікування кліноптилоліту, можна коригувати за вмістом іонів срібла і знову використовувати для модифікування наступних порцій цеоліту.

#### 4.4. Визначення вмісту катіонів металів у модифікованому під дією ультразвукового випромінювання клиноптилоліті

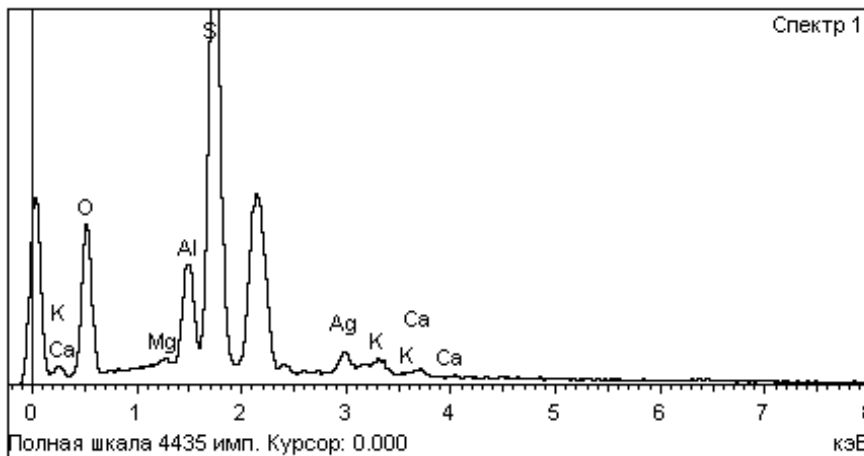
Методом EDX визначено вміст катіонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  у клиноптилоліті до і після модифікування розчином  $\text{AgNO}_3$ . Зразок клиноптилоліту попередньо було оброблено в дистильованій воді під дією УЗ-випромінювання впродовж 45 хв. Це було зроблено для того, щоб за допомогою акустичних коливань видалити монтморилоніт з частинок клиноптилоліту, до складу якого він входить. Видалення частинок монтморилоніту відбувається під час модифікування клиноптилоліту розчином  $\text{AgNO}_3$ , про що свідчить помутніння розчину (рис. 4.11). Вміст обмінних катіонів ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) у зразку клиноптилоліту до модифікування розчином 0,01 N  $\text{AgNO}_3$  дорівнював (мас % (мекв/г)):  $\text{Na}^+$  – 1,32 (0,574);  $\text{K}^+$  – 2,81 (0,720);  $\text{Ca}^{2+}$  – 1,52 (0,760);  $\text{Mg}^{2+}$  – 0,51 (0,425). Інтегральний вміст обмінних катіонів в такому клиноптилоліті – 2,479 мекв/г.

Після модифікування клиноптилоліту під дією ультразвуку середній вміст катіонів дорівнював (мас % (мекв/г)):  $\text{Ag}^+$  - 7,92 (0,733);  $\text{Na}^+$  – 0,0 (0,000);  $\text{K}^+$  – 2,53 (0,649);  $\text{Ca}^{2+}$  – 1,49 (0,745);  $\text{Mg}^{2+}$  – 0,45 (0,375). Отримані результати свідчать про те, що під час модифікування переважає іонний обмін між катіонами  $\text{Na}^+$  клиноптилоліту та іонами  $\text{Ag}^+$ . Сумарний вміст еквівалентів обмінних катіонів дорівнює 1,769 мекв/г. Це на 0,710 мекв/г менше, ніж у початковому клиноптилоліті. Вміст еквівалентів іонів  $\text{Ag}^+$  є більшим, ніж зменшення вмісту обмінних катіонів ( $0,733 > 0,710$ ). Тому можна стверджувати, що у цьому зразку цеоліту іони срібла поглинаються переважно за рахунок іонного обміну (96,9 %), а частково внаслідок сорбції аргентуму нітрату (3,1 %). Тобто має місце так званий надеквівалентний іонний обмін.

Приклад елементного аналізу та СЕМ зразка клиноптилоліту, модифікованого іонами срібла, наведено на рис. 4.24 і рис. 4.25.

Катіонний склад зразка клиноптилоліту, модифікованого за механічного перемішування без дії ультразвукових коливань (мас % (мекв/г)):  $\text{Ag}^+$  – 6,79

(0,629);  $\text{Na}^+$  – 0,45 (0,196);  $\text{K}^+$  – 2,58 (0,662);  $\text{Ca}^{2+}$  – 1,41 (0,705);  $\text{Mg}^{2+}$  – 0,46 (0,383).



Елементний склад,

мас %:

O – 41,32;

Mg – 0,54;

Ca – 1,14;

Al – 7,44;

Si – 40,45;

Ag – 7,08

Рис. 4.24. Елементний склад поверхні зразка клиноптилоліту, модифікованого іонами срібла

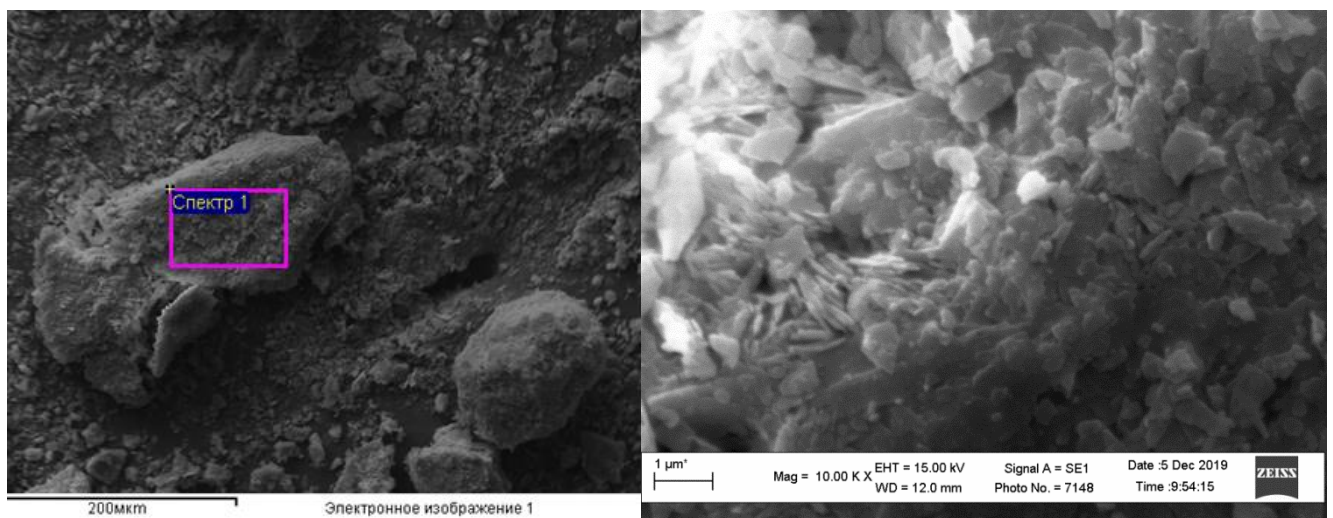


Рис. 4.25. СЕМ-зображення частинки клиноптилоліту, модифікованого іонами срібла

Вміст обмінних катіонів 1,946 мекв/г. Зменшення вмісту обмінних катіонів дорівнює 0,533 мекв/г. Без дії УЗ-випромінювання іони срібла поглинаються за рахунок іонного обміну в меншій мірі, ніж під дією ультразвуку (84,7 %).

Отримані результати підтверджують припущення, що ультразвукові коливання дають змогу збільшити сорбційну ємність клиноптилоліту за рахунок

пришвидшення дифузії іонів  $\text{Ag}^+$  та десорбції повітря з мікропор клиноптилоліту.

#### 4.5. Дослідження модифікування клиноптилоліту іонами срібла під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання

Електромагнітне випромінювання, зокрема, надвисокочастотного (НВЧ) діапазону належить до високо енергетичних випромінювань, які дають змогу внести у реакційне середовище (у цьому випадку система клиноптилоліт-розчин  $\text{AgNO}_3$ ) енергію у «концентрованому» вигляді. При цьому дія НВЧ може спричиняти, на відміну від температури, низку ефектів. Водне середовище, в якому переважають саме молекули води, добре поглинає НВЧ-енергію за рахунок того, що молекули  $\text{H}_2\text{O}$  є диполями. Водний розчин при цьому нагрівається, що приводить до збільшення швидкості хімічних процесів, зокрема, іонного обміну, та пришвидшення дифузійних процесів. Дифузійні процеси можуть пришвидшуватись не тільки через підвищення температури, але й за рахунок того, що в полі НВЧ молекули води переорієнтовуються в просторі з частотою, яка дорівнює частоті електромагнітного випромінювання (за умов досліду – 2,45 ГГц). Це спричиняє руйнування, хоча б часткове, гідратної оболонки іонів, зокрема,  $\text{Ag}^+$ . Своєю чергою це спричиняє пришвидшення іонного обміну та інтенсифікації дифузії.

Неактивований клиноптилоліт (попередньо механічно збагачений) масою 10 г (фракція 0,056-0,063 мм) попередньо змішували з 25 см<sup>3</sup> дистильованої води і залишали на 24 год для просочування. Після цього додавали ще 25 см<sup>3</sup> дистильованої води і 50 мл 0,1 н  $\text{AgNO}_3$ , отримуючи суспензію 10 г клиноптилоліту в 0,05М розчині  $\text{AgNO}_3$ . Після інтенсивного короткотривалого (15 с) перемішування суспензії склянку з нею поміщали у резонаторну камеру НВЧ-печі. Оброблення суспензії клиноптилоліту НВЧВ проводили за потужності випромінювання 250 Вт впродовж 30 с. За цей час температура суспензії збільшувалась з 25 до 62 °С. Кінцева концентрація іонів  $\text{Ag}^+$ . Яку визначали потенціометричним методом, дорівнювала 0,00486 моль/дм<sup>3</sup>. При

цьому ступінь сорбції іонів срібла дорівнював 90,3 %. Відповідно ємність клиноптилоліту щодо іонів  $\text{Ag}^+$  дорівнювала 48,75  $\text{мгAg}^+/\text{г}$ . Впродовж наступної хвилини (без генерування НВЧ-випромінювання) ємність клиноптилоліту дещо зростає – до 49,67  $\text{мгAg}^+/\text{г}$  (на 1,9 %). Надалі процес припинявся.

Для зменшення впливу температури на процес сорбції іонів срібла наступні дослідження проводили за потужності НВЧ-випромінювання 120 Вт за таких самих співвідношення Т:Р та концентрації  $\text{AgNO}_3$ . Дослідження проводили періодично обробляючи суспензію впродовж 30 с, охолоджуючи до кімнатної температури, знову обробляючи в НВЧ-полі і так далі. Результати подано на рис. 4.26.

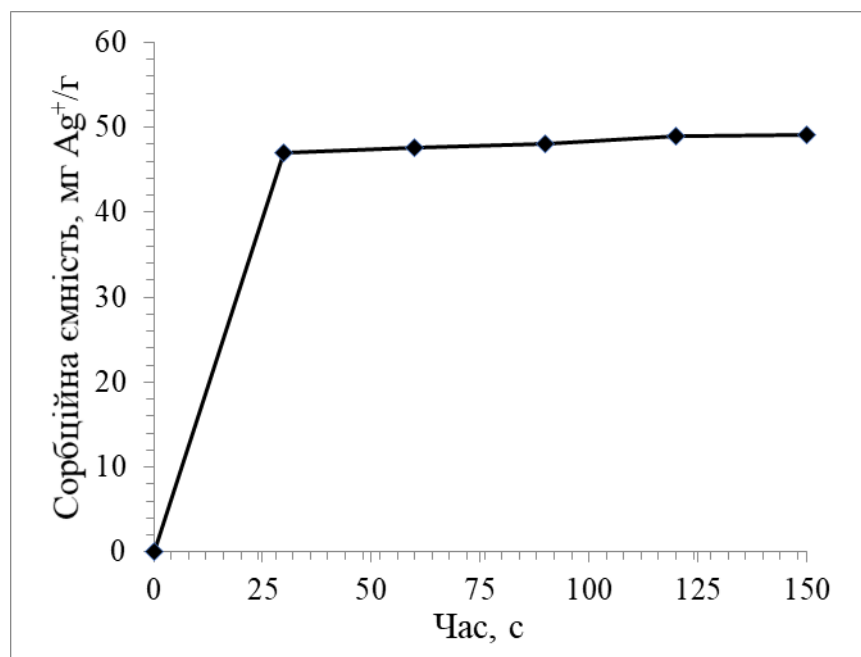


Рис. 4.26. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від тривалості оброблення суспензії клиноптилоліту в 0,05 М розчині  $\text{AgNO}_3$  НВЧ-випромінюванням (120 Вт)

Навіть за оброблення суспензії впродовж всього 30 с досягалась сорбційна ємність клиноптилоліту, що дорівнювала 46,95  $\text{мгAg}^+/\text{г}$ . Це становить 96,3 % від ємності, досягнутої внаслідок оброблення суспензії НВЧ-випромінюванням



з потужністю 370 Вт, і 94,5 % від загалом досягнутої сорбційної ємності. Ступінь сорбції іонів  $\text{Ag}^+$  при цьому дорівнював 86,9 %.

У другому циклі оброблення цієї суспензії (після її охолодження) сорбційна ємність дорівнювала 47,66  $\text{мгAg}^+/\text{г}$  (приріст ємності 1,5 %).

Після третього циклу оброблення суспензії вміст іонів срібла у клиноптилоліті дорівнював 48,08  $\text{мгAg}^+/\text{г}$  (приріст ємності дорівнював 0,9 %); після четвертого – 49,03  $\text{мгAg}^+/\text{г}$ . Це становить 98,7 % від величини сорбційної ємності досягнутої за потужності 370 Вт.

Надалі дослідження проводили за більшої потужності (500 Вт) і за більшої експозиції суспензії в НВЧ-полі – до 120 с. Вимінювання величини потенціалу  $\text{Ag}$ -селективного електрода та оброблення суспензії в кожному наступному циклі проводили після інтенсивного охолодження суспензії до кімнатної температури. Результати подано на рис. 4.27.

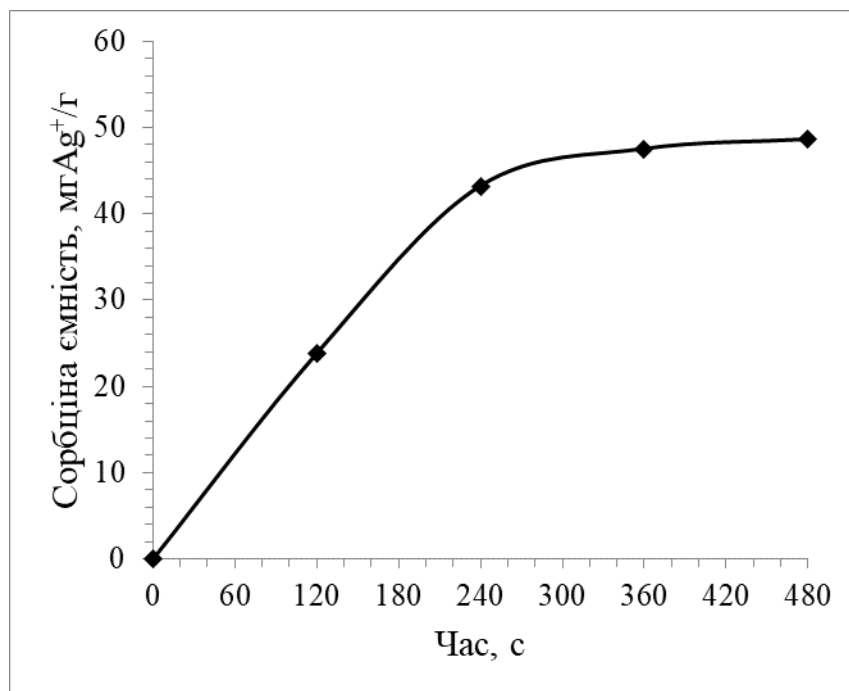


Рис. 4.27. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від тривалості оброблення суспензії клиноптилоліту в 0,05 М розчині  $\text{AgNO}_3$  за потужності НВЧ-випромінювання (500 Вт)

За перший цикл оброблення суспензії досягнуто сорбційної ємності клиноптилоліту всього 23,8, а через 4 цикли – 48,6  $\text{мгAg}^+/\text{г}$ . При цьому

температура суспензії після кожного оброблення зростала від  $25 \pm 2$  °С до близько  $90 \pm 3$  °С. Зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту за більшої потужності НВЧВ можна пояснити суттєвим збільшенням температури середовища та збільшенням парціального тиску водяної пари, яка як газ може до певної міри витіснити розчин з капілярів і тим самим негативно впливати на сорбцію іонів срібла. Особливо це проявляється у першому циклі оброблення. Отже, здійснення процесу за високого значення потужності або впродовж такого часу, що температура зростає до температури, близької до температури кипіння є недоцільним.

Отримані результати дали підставу провести дослідження з сорбції іонів  $\text{Ag}^+$  клиноптилолітом зразу ж після його оброблення в НВЧ полі. Оброблення клиноптилоліту в НВЧ-полі з подальшим іонним обміном за перемішування проводили за потужності 120 і 500 Вт. Для цього активований клиноптилоліт впродовж 10 с виймали із резонаторної камери НВЧ-випромінювача, переміщали у склянку з розчином 0,05 М  $\text{AgNO}_3$  і вмикали магнітну мішалку. Результати подані на рис. 4.28.

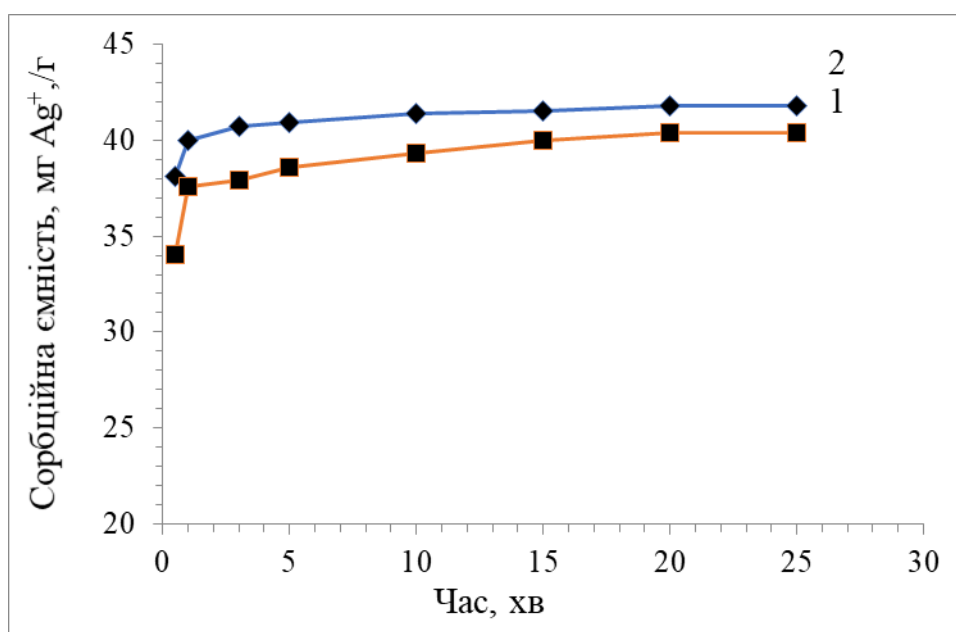


Рис. 4.28. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту, активованого у НВЧ-полі, від часу за потужності НВЧ-випромінювання, Вт:  
1 – 120; 2 – 500

Через 30 с після внесення клиноптилоліту в розчин  $\text{AgNO}_3$  вміст іонів  $\text{Ag}^+$  у цеоліті, активованого за потужності НВЧВ 120 і 500 Вт дорівнював 34,02 і 38,12  $\text{mgAg}^+/\text{г}$  відповідно. Після припинення процесу сорбції, який тривав (до встановлення сталого потенціалу  $\text{Ag}$ -селективного електроду) 25-30 хв, сорбційна ємність клиноптилоліту збільшувалась до 40,40 і 41,81  $\text{mgAg}^+/\text{г}$  відповідно. Тобто приріст сорбційної ємності дорівнював 6,38 (18,8 %) і 3,69 (9,7 %). Отже, збільшення потужності НВЧ-випромінювання забезпечує більший ефект оброблення клиноптилоліту як сорбента, зокрема, щодо іонів  $\text{Ag}^+$ .

#### 4.6. Дослідження модифікування клиноптилоліту частинками срібла

Імпрегнування частинок клиноптилоліту частинками срібла здійснювали відновленням іонів  $\text{Ag}^+$ , сорбованих цеолітом реагентами з відновним характером, зокрема розчинами гідрату гідразину та аскорбінової кислоти.

Кількість реагенту-відновника (з надлишком 10 % щодо стехіометрії), який використовували для відновлення срібла, розраховували з врахуванням кількості сорбованих іонів срібла і маси клиноптилоліту, модифікованого іонами  $\text{Ag}^+$  срібла.

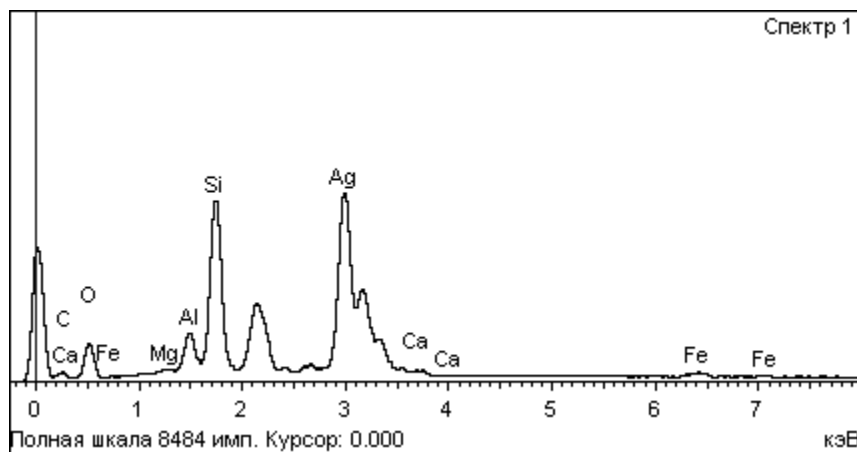
Морфологія осаджених частинок срібла залежала передусім від вмісту сорбованих іонів срібла, а також виду реагенту-відновника.

За високого вмісту сорбованих іонів срібла на поверхні частинок клиноптилоліту (близько 50 % від усіх хімічних елементів (рис. 4.29)) та використанні як відновника гідразин-гідрату утворювався доволі щільний шар срібла (рис. 4.30).

На підставі елементного складу, наведеного у табл. 4.29, можна стверджувати, що відбулося повне заміщення іонів Натрію та Калію, розташованих у приповерхневих шарах клиноптилоліту – вмісту цих елементів не зафіксовано. Вміст іонів Магнію та Кальцію дорівнював 0,38 та 0,50 мас. %, відповідно 0,0316 та 0,025 мекв, що свідчить про високий ступінь заміщення й

цих катіонів на іони срібла. Іони Феруму, як відомо, участі в іонному обміні не приймають, зокрема, через те, що перебувають в складі клиноптилоліту переважно у вигляді оксидів.

Рівномірний шар осаду з частинок срібла спостерігається також на інших частинках клиноптилоліту (рис. 4.30).



Елементний склад,  
мас %:

- O – 27,98;
- Mg – 0,38;
- Ca – 0,50;
- Fe – 1,35;
- Al – 3,66;
- Si – 16,97;
- Ag – 49,16

Рис. 4.29. Елементний склад поверхні клиноптилоліту, модифікованого частинками срібла

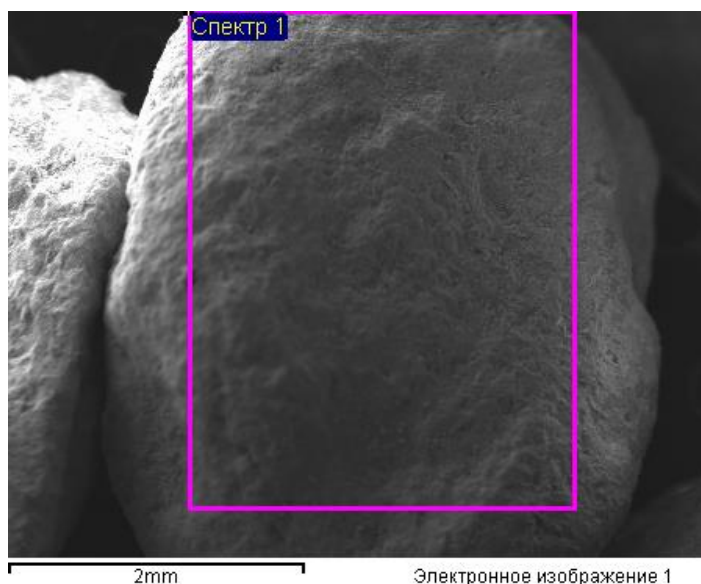


Рис. 4.30. СЕМ-зображення частинки клиноптилоліту, модифікованого сріблом

На СЕМ зображенні, отриманого за більшого збільшення, чітко видно, що

срібло на поверхні частинки клиноптилоліту має різну морфологію: частина срібла утворює на певних ділянках цеоліту пористий шар срібла з доволі розвинутою поверхнею; а частина срібла сформована на поверхні у вигляді частинок з доволі широким діапазоном розмірів (від 50 нм до 8 мкм) (рис. 4.31). При цьому частинки більшого розміру здебільшого є у вигляді агломератів частинок неправильної форми (рис. 4.32). Це може свідчити про ріст кристалів срібла на поверхні клиноптилоліту.

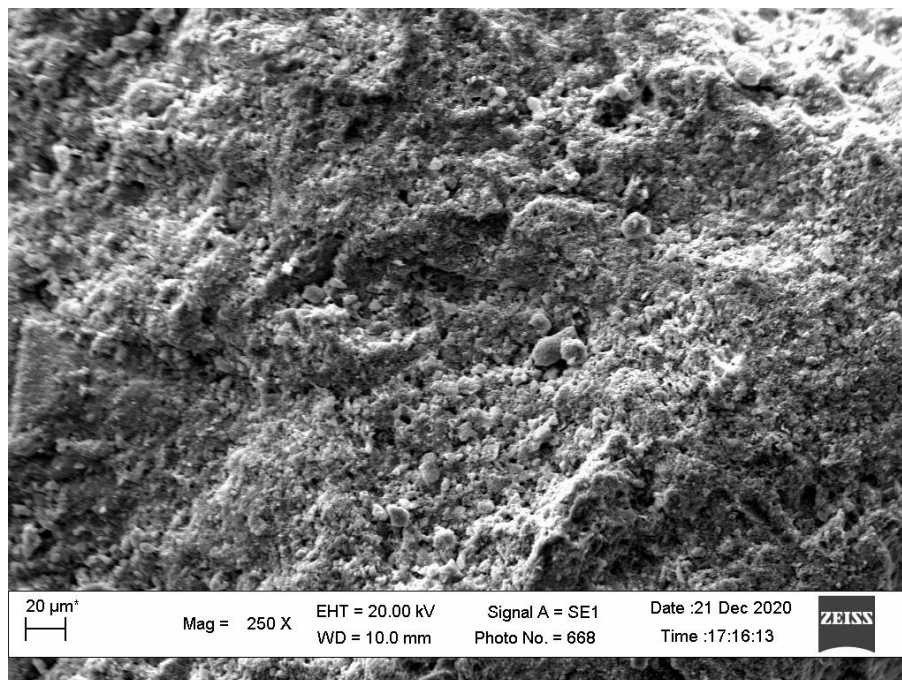


Рис. 4.31. СЕМ зображення частинки клиноптилоліту, модифікованого частинками срібла

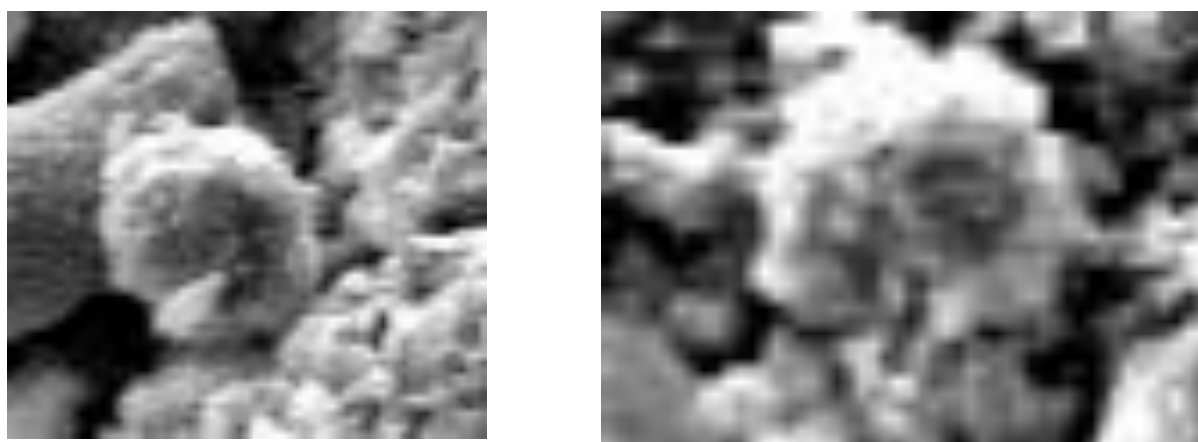
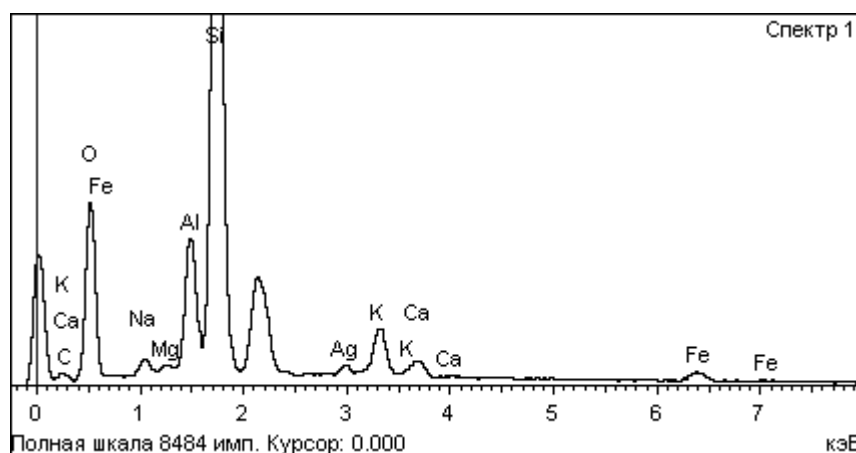


Рис. 4.32. Агломерати частинок срібла на поверхні клиноптилоліту  
У разі модифікування клиноптилоліту розчинами аргентуму нітрату з

концентрацією 0,01 М з подальшим відновленням іонів срібла розчином аскорбінової кислоти отримано зразки цеоліту, що містили до 5 % мас. Срібла (на поверхні).

Наприклад, на рис. 4.33. наведено дані елементного аналізу клиноптилоліту, що містив 1,69 % мас. вільного срібла.



Елементний  
склад,  
мас %:  
O – 45,55;  
Na – 1,28;  
K – 3,89;  
Mg – 0,35;  
Ca – 1,38;  
Fe – 1,89;  
Al – 6,54;  
Si – 37,44;  
Ag – 1,69

Рис. 4.33. Елементний склад поверхні клиноптилоліту, модифікованого вільним сріблом

Порівняно з попереднім випадком, як видно з даних елементного аналізу, ступінь заміщення катіонів очікувано зменшується. При цьому жоден з обмінних катіонів у повній мірі на іони срібла не заміщується, а в найбільшій мірі відбувається заміщення катіонів Натрію. Хоча за умов здійснення модифікування ані деалюмінівання, ані декремнезування не відбувається, вміст цих елементів у пробах, які аналізуються, доволі відрізняються. Менший вміст притаманний зразку цеоліту з більшим вмістом срібла. Це, ймовірно, зумовлено, блокуванням поверхні й відповідно вказаних елементів, а також Кисню, сріблом, осадженим на поверхню клиноптилоліту. Подібного ефекту не виявлено у разі наявності у складі клиноптилоліту іонів срібла. Тому можна

припустити, що саме формування осаду з частинок срібла спричиняє блокування поверхні цеоліту.

Як видно з рис. 4.34., срібло на поверхні клиноптилоліту осаджується у вигляді високо дисперсних частинок.

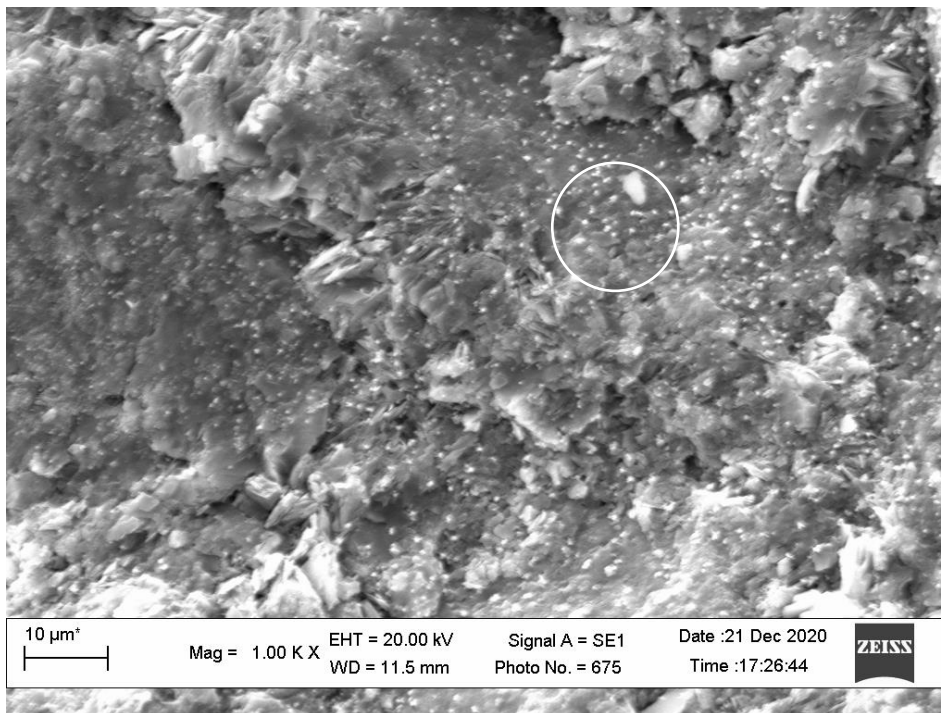


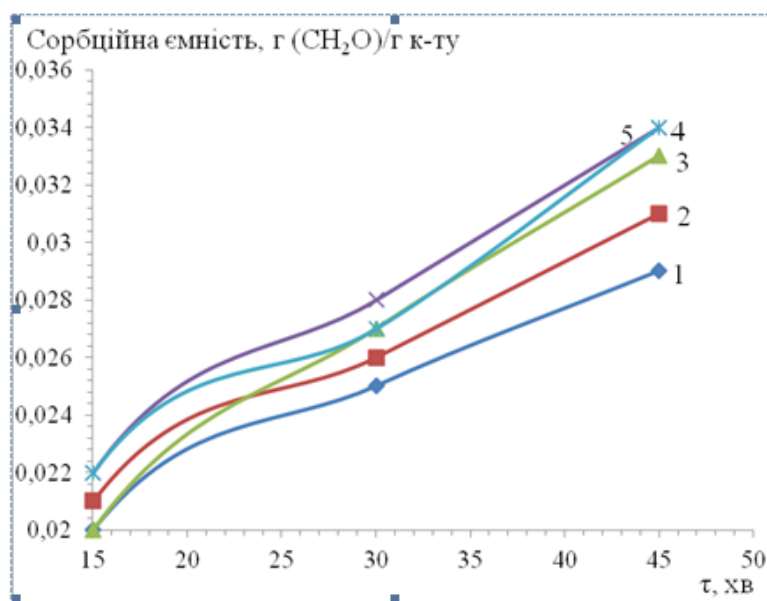
Рис. 4.34. СЕМ зображення поверхні клиноптилоліту, білі точки – частинки срібла

На СЕМ зображенні чітко видно структуру поверхні клиноптилоліту, зокрема, ребра та вершини мінералу. Частинки срібла є у вигляді білих точок. Дисперсність частинок срібла – не більше 300 нм.

На підставі аналізу зображень срібла, осадженого за різних умов, можна спрогнозувати, що дисперсність частинок можна регулювати, наприклад, ступеневим модифікуванням клиноптилоліту іонами срібла та його відновленням. При цьому, використання розчину аскорбінової кислоти спричиняє повільніше відновлення срібла. Тому розмір та морфологію частинок срібла можна також контролювати й вибором відновника та його концентрації.

#### 4.7. Дослідження сорбційної ємності клиноптилоліту, модифіковано сріблом

Сорбційну ємність модифікованого клиноптилоліту визначали за поглинанням формальдегіду (розд. 2.6). Результати досліджень подано на рис. 4.35.



4.35. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від часу:

цеоліт: 1 – вихідний;

модифікований іонами срібла: 2 – попередньо активований розчином HCl;

3 – попередньо активований розчином NaOH;

4 – модифікований під дією УЗ-полі; 5 – модифікований в НВЧ-полі.

Сорбційна ємність клиноптилоліту, модифікованого іонами срібла, щодо формальдегіду, як видно з рис. 4.35, є більшою, аніж у вихідного цеоліту. Тобто як хімічна активація, так і модифікація під дією фізичних (ультразвукового та електромагнітного) полів сприяє сорбції формальдегіду. Ефект хімічної та фізичної активації можна пояснити так.

Хімічне модифікування розчинами NaOH, NH<sub>4</sub>Cl, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> дає змогу замінити іони передусім Калію, Кальцію та Магнію на, у більшості випадків окрім натрію гідроксиду, на протони водню. Останні, своєю чергою, легше



заміщаються іонами срібла. Тому вміст срібла у хімічно модифікованому (активованому) клиноптилоліті є більшим. Після хімічного модифікування зразки клиноптилоліту висушували до сталої маси за температури  $100 \pm 5$  °С. Саме це приводить до певної дегідратації клиноптилоліту, що забезпечує збільшення сорбційної здатності щодо формальдегіду.

Модифікування клиноптилоліту іонами срібла під дією ультразвукових та електромагнітних випромінювань можна розглядати, як суміщені процеси: 1) фізичної активації під впливом певного виду випромінювань; 2) іонного обміну обмінних катіонів клиноптилоліту на іони срібла; 3) сорбції срібла нітрату. Можна припустити, що саме фізичні чинники сприяють збільшенню сорбційної здатності висушеного за температури 20 °С клиноптилоліту щодо формальдегіду. Однак для підтвердження цих припущень необхідне подальше детальніше вивчення.

#### 4.8. Дослідження бактерицидних властивостей клиноптилоліту, модифіковано сріблом

Дослідження проводили за методикою, наведеною у розд. 2.7. У дослідженнях використовували клиноптилоліт фракції 0,056-0,063 мм зі вмістом срібла від 2 до 100 мг/г.

Було встановлено, що за вмісту срібла 2 мг/г антибактеріальна або пригнічувальна дія сорбенту не виявлена. Розвиток колоній мікроорганізмів припинявся за вмісту срібла 6-10 мг/г.

Бактерицидна (пригнічувальна) дія срібла, яким у вигляді іонів та високо дисперсних частинок, був імпрегнований клиноптилоліт фракції 2-3 мм була зафіксована під час постійної експлуатації модульної фільтрувальної установки на підприємстві ТОВ «Агрокомпанія «Рата» (с. Синьковичі Жовківського району Львівської області), а саме на свинофермі. Під час експлуатації цієї установки від липня 2020 р. до теперішнього часу не біло відміченого жодного порушення вимог щодо санітарно-бактеріологічних показників води, яка

надходить на напування тварин. При цьому зафіксовано різке зменшення випадків захворювання тварин, особливо, молодняка, порівняно з періодом до липня 2020 р.

Отже, застосування клиноптилоліту, модифікованого сріблом, в реальних виробничих умовах підтверджує високу ефективність завантажень фільтрувальних установок.

## Висновки до розділу 4

1. За температури дегідратації клиноптилоліту 100...200 °С швидкість сорбції іонів срібла зростає у ~3 рази, а за 250...400 °С – збільшується приблизно у 6 разів, порівняно з вихідним цеолітом.
2. За температури активації 100 °С сорбційна ємність клиноптилоліту щодо іонів срібла дорівнює близько 68 мгAg<sup>+</sup>/г, що майже втричі більше, ніж для вихідного, а за температури 150 °С – ~ 90 мгAg<sup>+</sup>/г. За подальшого збільшення температури активації сорбційна ємність практично не змінюється.
3. Активований у НВЧ-полі за потужності 250 Вт клиноптилоліт володіє сорбційною здатністю, що відповідає температурі термічної активації близько 125 °С, але при цьому температура цеоліту зростає всього на 1...2 град.
4. Зі збільшенням еквівалентного діаметра частинок клиноптилоліту сорбційна ємність щодо іонів срібла, як і очікували, закономірно зменшується.
5. Попереднє хімічне модифікування (активація) клиноптилоліту щ,1 М розчинами NH<sub>4</sub>Cl, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та NaOH дає змогу збільшити як швидкість сорбції іонів срібла (відповідно в близько 4, 5 (для обох кислот) і 6 разів), так і сорбційну ємність цеоліту (відповідно в 1,75; 2,11; 2,12 та 2,54 разу).
6. Модифікування клиноптилоліту під дією УЗ-випромінювання забезпечує збільшення швидкості процесу та сорбційної ємності цеоліту порівняно з вихідник; ефект УЗ-оброблення середовища більше проявляється, що більші розміри цеоліту.
7. Температура, за якої здійснюють модифікування клиноптилоліту іонами срібла мало впливає на швидкість та сорбційну ємність цеоліту певної фракції, що підтверджує дифузійну область процесу.
8. Модифікування клиноптилоліту безпосередньо під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання забезпечує різке збільшення швидкості процесу сорбції, який практично закінчується

- впродовж 30 с (за 250 Вт). Однак, зі збільшенням потужності НВЧ-випромінювання спостерігається зменшення швидкості сорбції іонів срібла.
9. Модифікування клиноптилоліту одразу є після його активації в НВЧ-полі дає змогу збільшити його сорбційну ємність щодо іонів срібла. У цьому випадку збільшення потужності НВЧ-випромінювання позитивно впливає на приріст сорбційної ємності клиноптилоліту.
  10. Збільшення вмісту іонів срібла у клиноптилоліті призводить до утворення на його поверхні пористого шару вільного срібла, що складається з агрегатів неправильної форми; при цьому сорбційна ємність щодо формаліну як еталонної речовини є більшою, ніж для вихідного цеоліту. Зменшення вмісту іонів срібла у цеоліті сприяє формуванню високо дисперсних окремих частинок срібла на поверхні клиноптилоліту.
  11. Хімічно та фізично активовані зразки клиноптилоліту, модифіковані різними формами срібла, володіють сорбційною ємністю щодо формальдегіду більшою, ніж вихідний цеоліт.
  12. Модифікованим іонами срібла зразкам клиноптилоліту зі вмістом срібла понад 10 мг/г притаманні виражені антибактеріальні властивості.

## РОЗДІЛ 5

### ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ МОДИФІКУВАННЯ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ СРІБЛОМ ТА УЗАГАЛЬНЕНІ ТЕХНІКО- ЕКОНОМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

Отримані результати експериментальних досліджень, викладені у розд. 3 і 4, та їх аналіз дав змогу розробити варіанти технологічних схем отримання сорбенту на основі природного клиноптилоліту, модифікованого іонами срібла, та з іммобілізованим високодисперсними частинками срібла, а також запропонувати принципову схему дегідратора для зневоднення клиноптилоліту під дією НВЧ-випромінювання.

#### 5.1 Опис технологічної схеми модифікування клиноптилоліту іонами срібла

Технологічні схеми модифікування клиноптилоліту іонами срібла наведена на рис. 5.1. і 5.2. Вона складається з двох головних частин: 1 – збагачення клиноптилоліту та отримання заданих його фракцій; 2 – модифікування клиноптилоліту іонами срібла.

Вихідний природний клиноптилоліт фракції 5...6 мм з бункера 1 подають у кульовий млин попереднього подрібнення-збагачування 2. Тут відбувається попереднє подрібнення цеоліту до основної фракції 3...4 мм. Під час подрібнення руйнування частинок відбувається за місцем локалізації компонентів клиноптилоліту меншої, ніж у самого клиноптилоліту твердості, зокрема, кальциту та монтморилоніту. Подрібнений матеріал надходить у грохот 3. В якому сировина розділяється на три фракції: фракцію > 4 мм повертають у бункер 1 на повторне подрібнення; фракцію 0,25...4 мм подають на головну стадію розмелювання, а фракцію < 0,25 мм, як містить здебільшого монтморилоніт та кальцит є відсівом. Головну фракцію подають у проміжний бункер 4, а звідти у кульовий млин 5, де цеоліт дедалі подрібнюється, а звідти

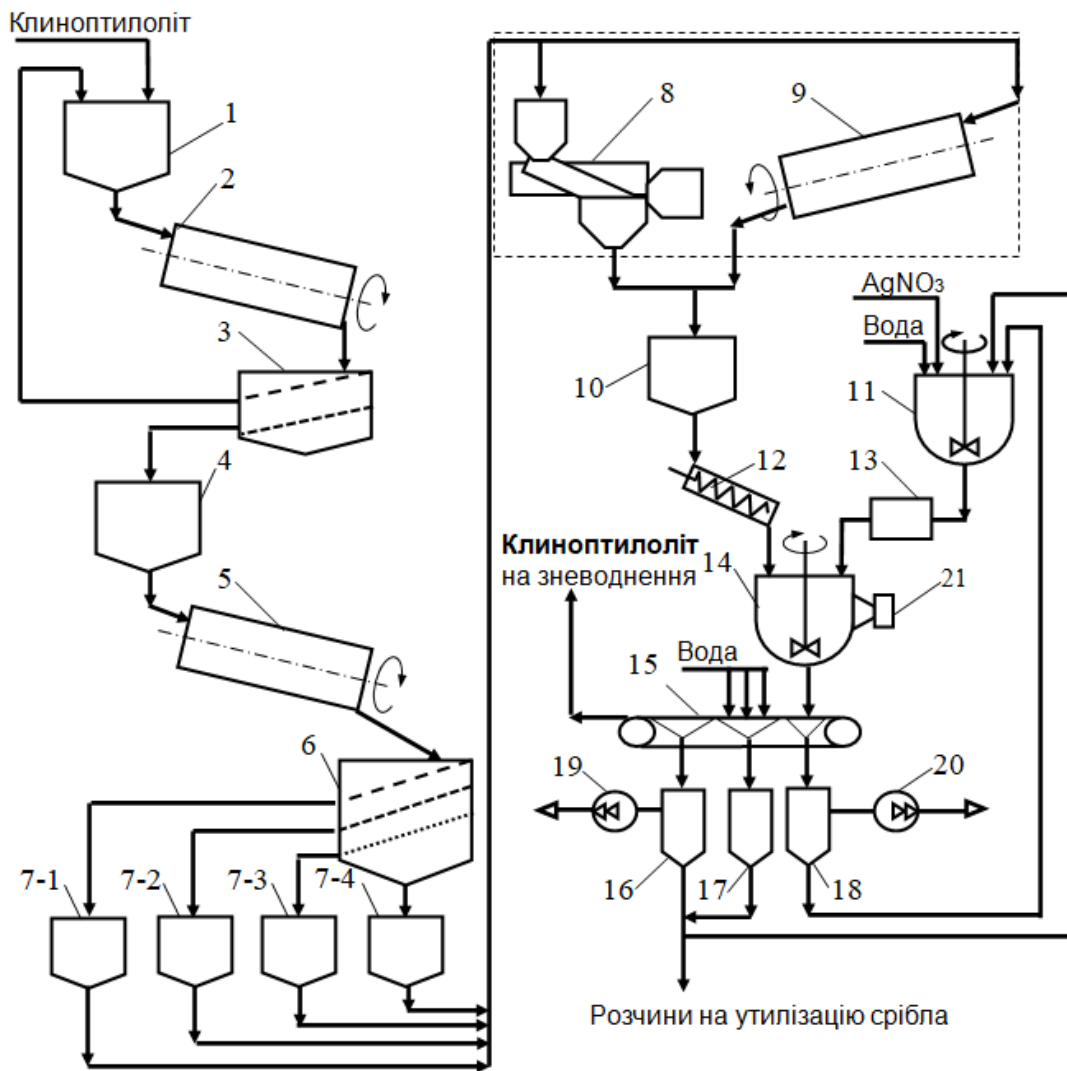


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема модифікування клиноптилоліту іонами срібла (варіант 1):

- 1, 4 – бункери-накопичувачі; 2, 5 – кульові млини; 3 – грохот;  
 6 – класифікатор; 7-1, 7-2, 7-3, 7-4 – бункери для фракцій клиноптилоліту;  
 8 – НВЧ-дегідратор; 9 – барабанна сушарка; 10 – бункер-накопичувач зневодненого клиноптилоліту; 11 – ємність для приготування розчину срібла нітрату; 12 – дозатор цеоліту; 13 – дозатор розчину срібла нітрату; 14 – реактор модифікування; 15 – стрічковий фільтр; 16, 17, 18 – збірники рідини; 19, 20 – вакуум-фільтри; 21 – акустична УЗ-сирена

його подають у класифікатор 6, споряджений набором сит з отворами різних діаметрів. Тут отримують низку фракцій цеоліту, кожну з яких з відповідного сита подають у свій бункер-накопичувач 7-1...7-4. Клиноптилоліт певної фракції, залежно від потреби у виготовленні того чи іншого сорбенту, подають на стадію дегідратації. Залежно від продуктивності за продуктом певної фракції

та ступенем зневоднення, який необхідно досягнути дегідратацію здійснюють у НВЧ-дегідраторі 8 або у сушарці барабанного типу 9. Зневоднений клиноптилоліт подають у проміжний бункер-накопичувач 10. Звідти дозатором 12, наприклад, шнековим, клиноптилоліт подають у реактор модифікування. Розчин срібла нітрату готують у ємності з мішалкою 11 з використанням води, з якої попередньо вилучено іони срібла іонообмінним методом (на схемі цю стадію не показано), а також маточного розчину, отриманого після відділення клиноптилоліту від розчину модифікування фільтруванням.

Розчин  $\text{AgNO}_3$  дозатором 13 подають у реактор модифікування 14 перед завантаженням туди клиноптилоліту. Залежно від фракції клиноптилоліту, яку необхідно модифікувати, і відповідно від швидкості процесу модифікування можна здійснювати у періодичному або безперервному режимах. Акустичне випромінювання ультразвукового діапазону, що сприяє збільшенню швидкості сорбції іонів срібла, генерують акустичною сиреною 21.

З реактора модифікування 14 суспензія клиноптилоліту в маточному розчині, який містить залишкові кількості  $\text{AgNO}_3$ , подають на розділення на стрічковий фільтр 15. Він розділений на декілька зон фільтрування. У першій зоні відбувається відділення маточного розчину під вакуумом, який створюють вакуум-насосом 20. Маточний розчин або його частину зі збірної ємності 18 подають у ємність 11 для приготування розчину  $\text{AgNO}_3$ .

У наступній зоні фільтра 15 відбувається промивання цеоліту від залишкових кількостей  $\text{AgNO}_3$ ; промивні води збирають у ємності 17. В останній зоні фільтра 15 під вакуумом, який створюють вакуум-насоси 19, відділяють промивну воду, яку подають у збірну ємність 16. Надалі розчини з ємкостей 16 і 17 подають на вилучення іонів срібла та отримання срібла нітрату, який використовують для модифікування нових порцій клиноптилоліту.

Клиноптилоліт з фільтра 15 подають на зневоднення. Для цього можна використовувати НВЧ-дегідратор або барабанну сушарку, які використовували для зневоднення вихідного клиноптилоліту, або використовувати аналогічне обладнання (на рис. 5.1 не показано).

Другий варіант технологічної схеми поданий на рис. 5.2.

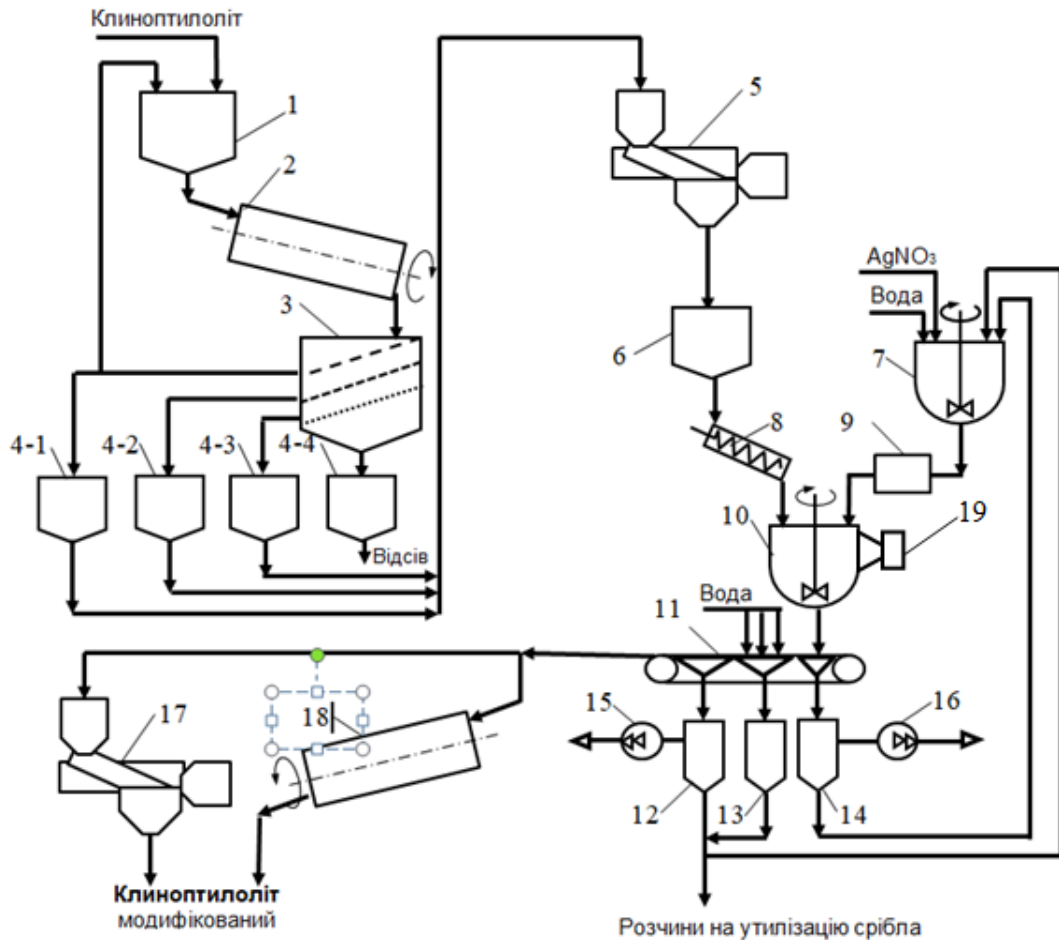


Рис. 5.2. Принципова технологічна схема модифікування клиноптилоліту іонами срібла (варіант 2):

1 – бункер-накопичувач; 2 – кульовий млин; 3 – класифікатор;  
 4-1 ...4-4 – бункери для фракцій клиноптилоліту; 5, 17 – НВЧ-дегідратори;  
 6 – бункер-накопичувач зневодненого цеоліту; 7 – ємність для приготування розчину  $\text{AgNO}_3$ ; 8 – дозатор цеоліту; 9 – дозатор розчину  $\text{AgNO}_3$ ; 10 – реактор модифікування; 11 – стрічковий фільтр; 12, 13, 14 – збірники фільтратів; 15, 16 – вакуум-фільтри; 18 – барабанна сушарка; 19 – акустична УЗ-сирена

Він схожий на перший, але попереднього збагачування клиноптилолітової породи не здійснюють. Збагачування відбувається під час помелу клиноптилоліту. Глинисті компоненти та кальцит потрапляють у найдрібнішу фракцію, яка є відсівом. Цю схему доцільно застосовувати, якщо отримання високодисперсних фракцій не передбачено. Зразу після помелу в барабанному млині 2 помелений клиноптилоліт потрапляє у класифікатор 3. Найдрібніша



фракція (< 100 мкм) – це відсів. Інші фракції потрапляють у відповідні бункери 4-1...4-n). Дегідратацію клиноптилоліту проводять у НВЧ-дегідраторі 5. Такий спосіб зневоднення дасть змогу суттєво зекономити енергоресурси на здійснення процесу. Наступні операції здійснюють аналогічно, як у першому варіанті технологічної схеми. Після відділення клиноптилоліту фільтруванням сушіння продукту можна проводити двома методами: або в НВЧ-дегідраторі 17, або в барабанній сушарці 18, оскільки вологість цеоліту буде доволі високою.

## 5.2. Технологічна схема одержання клиноптилоліту, модифікованого високо дисперсними частинками срібла

Ця технологічна схема подана на рис. 5.3. На відміну від двох попередніх вона складається з трьох головних стадій: 1 – отримання заданої фракції збагаченого клиноптилоліту; 2 – модифікування клиноптилоліту іонами срібла; 3 – відновлення іонів срібла з отриманням високо дисперсних частинок срібла, іммобілізованих у клиноптилоліті.

Перші дві стадії реалізують подібно, як в одному з двох попередньо описаних технологічних схемах (в цьому випадку використано спосіб модифікування за другим варіантом модифікування клиноптилоліту іонами срібла.

Модифікований іонами срібла клиноптилоліт шнековим дозатором 17 подають у реактор відновлення іонів срібла 20, туди також дозатором 19 подають розчин реагенту-відновника. Цей розчин, наприклад, гідразину або аскорбінової кислоти готують у ємності 18 шляхом розчинення аскорбінової кислоти у вигляді порошкоподібної або рідкофазного гідразин-гідрату в хімічно очищеній воді, в якій особливо контролюють вміст іонів хлору – вони повинні бути відсутніми іони хлору можуть спричинити утворення малорозчинного срібла хлориду. Внаслідок цього може відбуватись втрата іонів срібла та блокування вхідних вікон пор клиноптилоліту.

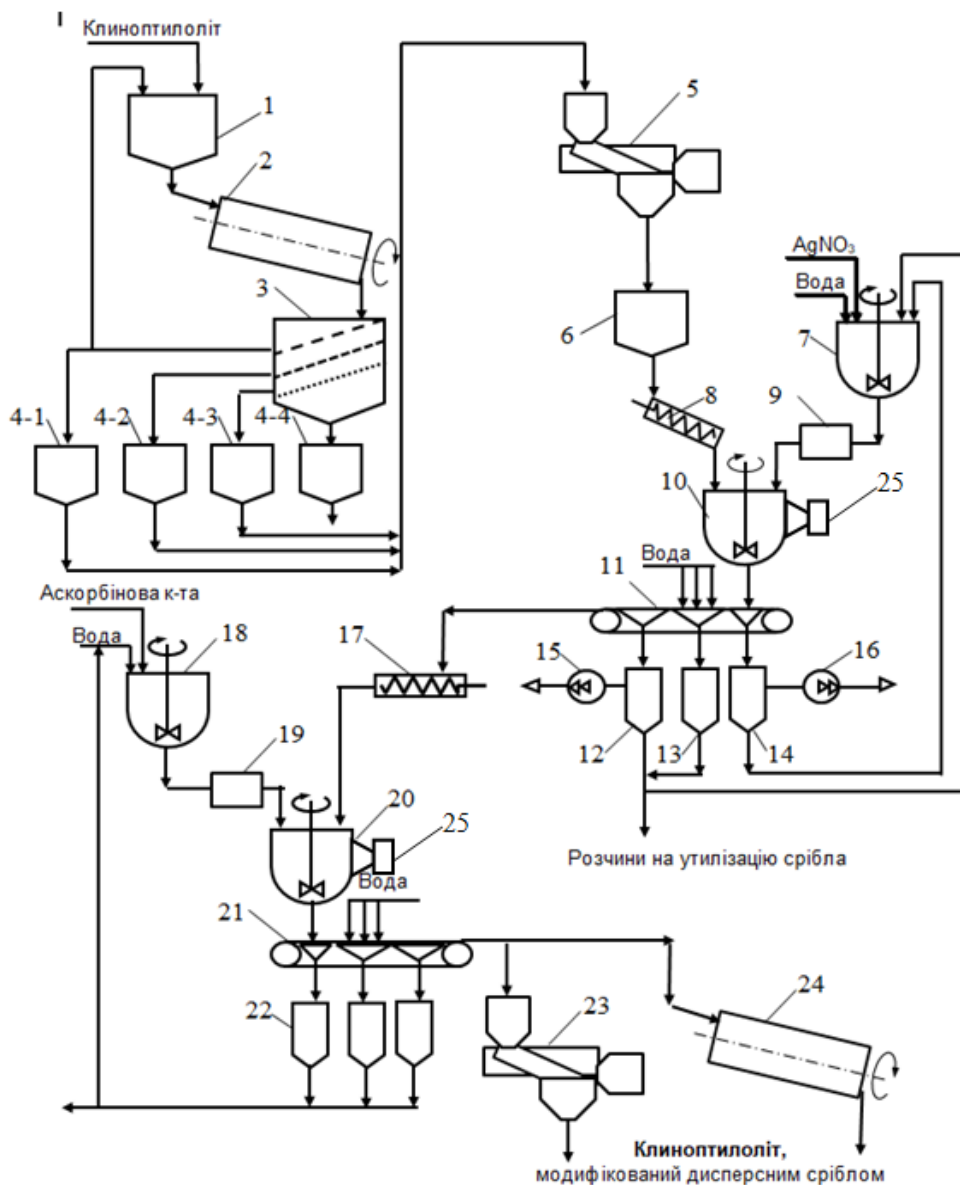


Рис. 5.3. Принципова технологічна схема модифікування клиноптилоліту високо дисперсними частинками срібла:

- 1 – бункер-накопичувач; 2 – кульовий млин; 3 – класифікатор;  
 4-1 ...4-4 – бункери для фракцій клиноптилоліту; 5, 23 – НВЧ-дегідратори;  
 6 – бункер-накопичувач зневодненого цеоліту; 7, 18 – ємності для приготування розчинів реагентів; 8, 17 – дозатор цеоліту; 9, 19 – дозатори розчинів реагентів;  
 10 – реактор модифікування; 11, 21 – стрічкові фільтри; 12, 13, 14, 22 – збірники фільтратів; 15, 16 – вакуум-фільтри; 20 реактор відновлення срібла;  
 24 – барабанна сушарка

Тривалість перебування клиноптилоліту у реакторі 20, а відповідно й об'єм реактора 20, повинні бути такими, щоб досягнути повного відновлення іонів срібла. Тривалістю перебування клиноптилоліту в реакторі 20 та зміною

концентрації реагенту-відновника можна контролювано досягати заданої дисперсності частинок срібла на поверхні клиноптилоліту та необхідного ступеня заповнення його поверхні частинками срібла.

Клиноптилоліт з імпрегнованими високодисперсними частинками срібла відділяють від розчину відновлення на стрічковому фільтрі 21. На ньому також здійснюють промивання модифікованого клиноптилоліту. Цей процес здійснюють аналогічно, як і після модифікування цеоліту іонами срібла.

Частково зневоднений модифікований клиноптилоліт подають у дегідратор 23 (або в систему дегідраторів, що працюють паралельно). Тут під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання відбувається зневоднення клиноптилоліту. У цьому методі енергія НВЧ-випромінювання витрачається виключно на видалення вологи, оскільки зневоднений клиноптилоліт НВЧ-енергію не поглинає, він стає «прозорим» для НВЧ-випромінювання, принаймні за частоти випромінювання 2,45 ГГц. Такий спосіб зневоднення доцільно використовувати для сушіння високодисперсних частинок клиноптилоліту.

У разі необхідності дегідрування грубо дисперсних частинок цеоліту доцільно використовувати сушарку барабанного типу, яка характеризується значно більшою продуктивністю, ніж НВЧ-дегідратор, але більшою кількістю пилу, що утворюється під час сушіння. Крім цього, економічна ефективність процесу є меншою, порівняно зі зневодненням під дією НВЧ-випромінювання, оскільки теплова енергія, яку підводять до клиноптилоліту, не залежно від ступеня його зневоднення, витрачається на його нагрівання, без чого дегідратація за цих умов не можлива.

### 5.3. Опис НВЧ-пристрою для дегідратації та модифікування клиноптилоліту

У розд. 3 було показано, що природний клиноптилоліт поглинає НВЧ-енергію за рахунок здебільшого наявності фізично сорбованої води. При цьому загальний ступінь дегідратація сягаю близько 35 %. Показано, що такий ступінь

зневоднення еквівалентий дегідратації за температури 120...125 °С. Цього достатньо щоб досягнути вмісту іонів срібла близько 50 мг/г. При цьому втрат енергії НВЧ-випромінювання на нагрівання клиноптилоліту практично немає.

Зневоднений (щодо фізично сорбованої води) цеоліт практично не поглинає НВЧВ, тому енергія цього випромінювання витрачається виключно на зневоднення клиноптилоліту. Тому було запропоновано здійснювати цей процес у безперервному режимі.

Схему дегідратора наведено на рис. 5.4. Цей апарат можна також використати для сушіння клиноптилоліту після його модифікування іонами срібла або імпрегнування його високодисперсними частинками срібла шляхом відновлення іонів срібла, попередньо сорбованими клиноптилолітом, розчинами відновників.

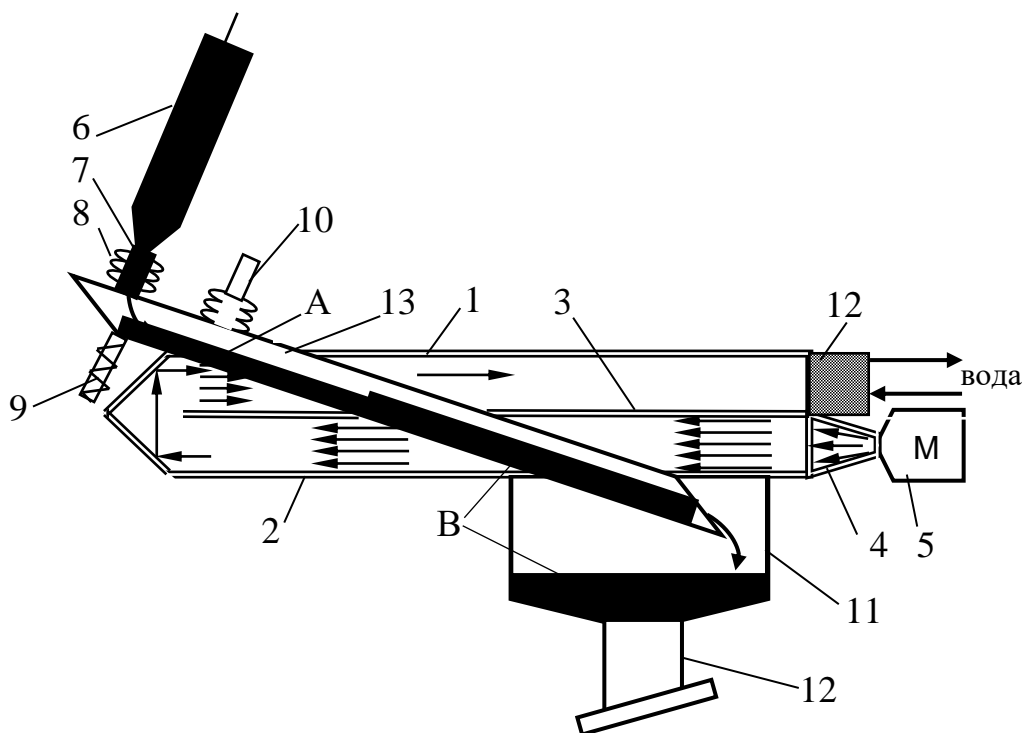


Рис. 5.4. Схема дегідратора з використанням НВЧ-енергії:

1 – хвилевід (верхня частина); 2 – хвилевід (нижня частина);  
 3 – перегородка; 4 – перехідник; 5 – магнетрон; 6 – шнековий живильник;  
 7 – калібрувальна щілина; 8 – сифон; 9 – електромагніт; 10 – штуцер виходу пари; 11 – приймальний бункер; 12 – штуцер; 13 – вібрлоток

Дегідратацію модифікованого цеоліту здійснюють за допомогою НВЧ-випромінювання, яке генерується з магнетроном 5.

Вихідний або модифікований (іонами срібла або дисперсними частинками срібла) клиноптилоліт шнековим живильником 6 подають у внутрішню частину вібрлотка 13. Він розташований під кутом так, що головна його частина перебуває у хвилеводі (верхній 1 та нижній 2 його частинах). Тут відбувається дегідратація клиноптилоліту. Для забезпечення рівномірного подавання клиноптилоліту в зону оброблення НВЧВ, його у вібрлоток 13 з шнекового живильника 6 подають через регульовану калібрувальну щілину 7 прямокутного січення.

НВЧВ, яке генерується магнетроном 5, через перехідник 4, споряджений феритовим циркулятором, потрапляє у нижню частину хвилеводу 2. У цій частині хвилеводу НВЧВ проходить через шар практично зневодненого у верхній частині хвилеводу 1 клиноптилоліту. Тут відбувається остаточна дегідратація сорбенту під час поглинання частини НВЧВ залишками вологи у клиноптилоліті.

НВЧВ, не поглинуте клиноптилолітом у нижній частині хвилеводу 2, відбивається від торцевої частини хвилеводу, виконаної у вигляді двох плоских поверхонь, які розташовані під прямим кутом одна до одної і під кутом  $45^\circ$  щодо корпусів хвилеводів 1 і 2. Таке розташування елементів хвилеводу зумовлене тим, що НВЧВ підпорядковується законам оптики і відбиття відбувається за аналогічними закономірностями. Відбита хвиля НВЧВ надходить у верхню частину хвилеводу 1 і потрапляє у шар вихідного клиноптилоліту, який переміщається вібрлотком 13. Так як вихідний клиноптилоліт містить фізично сорбовану вологу, то він добре поглинає НВЧ-випромінювання. Тому проскок через шар клиноптилоліту є мінімальним, зокрема, зважаючи на те, що потужність НВЧВ є меншою, ніж у нижній частині хвилеводу. Енергія НВЧВ, яка не поглинулася клиноптилолітом, поглинається водяним навантаженням 12. Для того, щоб практично уникнути втрат енергії

НВЧВ дегідрататор можна виконати не двозахідним, як у цьому випадку, а кільказахідним, що, однак, ускладнить конструкцію апарату.

Вібролоток 13 виконаний у вигляді труби прямокутного перерізу із проникного для НВЧВ матеріалу, наприклад, фторопласту або кераміки. Завантажувальна та вивантажувальна частини вібротка 13 виходять за межі хвилеводу, що спрощує завантаження та вивантаження цеоліту.

Вібрацію вібротка 13 створюють за допомогою електромагніту 9, з'єднаного з ним у верхній частині. Для пришвидшення десорбції вологи з клиноптилоліту віброток 13 споряджений штуцером 10, який може бути під'єднаним до вакуум-насоса.

Дегідратований клиноптилоліт з вібротка 13 потрапляє у бункер 11. Оскільки дегідратований сорбент може досить інтенсивно поглинати вологу з повітря, то для передчасного контакту з повітрям бункер 11 герметично з'єднують з нижньою частиною резонаторної камери 2.

Дегідратований сорбент виводять з бункера 11 через штуцер 12, оснащений фланцем, привареним під кутом для зручного під'єднання до живильника для пакування.

#### 5.4. Узагальнений техніко-економічний аналіз модифікування клиноптилоліту сріблом

Метою економічної частини є визначення собівартості модифікування клиноптилоліту іонами срібла. Розрахунок проводимо на 1 т клиноптилоліту. Вміст срібла у клиноптилоліті – 10 мг/г.

Вміст срібла в 1000 кг клиноптилоліту – 10 кг/т.

Вартість 1 т клиноптилоліту – 1500 грн/кг.

Вартість срібла нітрату, який використовують для модифікування – 19000 грн/кг.

Витрата срібла нітрату на модифікування 1 т клиноптилоліту – 15,87 кг (вважаємо, що ступінь використання срібла дорівнює 100 %, оскільки

використаний розчин після модифікування використовують для приготування наступних порцій розчину модифікування.

Вартість срібла нітрату, необхідного для модифікування – 301,6 тис. грн.

Для модифікування клиноптилоліту (приготування розчину модифікування, промивання активованого цеоліту) використовують 5 м<sup>3</sup> води на 1 т цеоліту. Цю воду попередньо очищують від іонів хлору, які можуть утворювати малорозчинний аргентуму нітрат, що призводить до втрати срібла. З виробничого досвіду відомо, що внаслідок аніонообмінного очищення води (від іонів хлору) її вартість зростає від 14 грн/м<sup>3</sup> до 34 (170 грн/т).

Проектна продуктивність дільниці з модифікування клиноптилоліту сріблом – 6 т/добу або 2076 т/рік.

Вартість основних фондів становить 3569000 грн, відповідно амортизаційні відрахування становлять (за норми амортизаційних відрахувань 18 %) 642420 грн або 309 грн/т.

Загальна річна витрата електроенергії на виробничі потреби дорівнює 2496950 грн або 1203 грн/т.

Отже, за реагентами, матеріалами, електроенергією та з врахуванням амортизаційних відрахувань собівартість 1 кг модифікованого сріблом клиноптилоліту дорівнює 303,3 грн.

## Висновки до розділу 5

1. Розроблені варіанти технологічної схеми модифікування клиноптилоліту дають змогу отримати задані фракції цеоліту зі наперед заданим вмістом срібла аж до 100 мг/г цеоліту.

2. Застосування вод, що утворюються під час промивання модифікованого цеоліту розчином срібла нітрату, для отримання свіжого розчину модифікування дають змогу практично уникнути втрат срібла.

3. Тривалістю перебування клиноптилоліту в реакторі та зміною концентрації реагенту-відновника можна контролювано досягати заданої дисперсності частинок срібла на поверхні клиноптилоліту та необхідного ступеня заповнення його поверхні частинками срібла.

4. Розроблена конструкція дегідрататора, в якому зневоднення модифікованого клиноптилоліту здійснюють внаслідок дії надвисокочастотного електромагнітного випромінювання, дає змогу ефективно використати енергію випромінювання завдяки наявності дворівневого НВЧ-тракту, в якому НВЧВ рухається у протилежних напрямках.

5. Застосування НВЧ-випромінювання для зневоднення модифікованого клиноптилоліту дає змогу суттєво зменшити енерговитрати, порівняно з термічним методом, бо клиноптилоліт, який втрачає воду під час процесу стає «прозорим» для НВЧ-випромінювань.

6. Собівартість модифікованого сріблом клиноптилоліту за реагентами, матеріалами, електроенергією та з врахуванням амортизаційних відрахувань дорівнює 303,3 грн/кг.



## ВИСНОВКИ

Унаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено важливе науково-технічне завдання, яке полягає у розробленні засад технології сорбентів на основі клиноптилоліту, модифікованих сріблом.

1. На підставі проведеного аналізу джерел інформації обґрунтовано доцільність модифікування клиноптилоліту сріблом в іонній формі та у вигляді високо дисперсних частинок, яким притаманна виражена бактерицидна дія.

2. На підставі дослідження процесу активування (дегідратації) клиноптилоліту термічним методом та під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання дійшли висновку, що витрати енергії на активування клиноптилоліту НВЧ-випромінюванням є значно меншими. Ніж у разі термічного, але таке оброблення цеоліту дає змогу видалити лише фізично сорбовану воду.;

3. На підставі дослідження впливу дисперсності цеоліту на сорбцію іонів срібла встановлено, що процес модифікування природного клиноптилоліту відбувається у внутрішньо-дифузійній області.

4. Фізична активація природного клиноптилоліту дає змогу збільшити його сорбційну ємність щодо іонів срібла у 3 рази, що відповідає термічній активації за температури близько 125 °С; однак витрати енергії при цьому на порядок менші, ніж у разі термічної.

5. Хімічне попереднє модифікування природного клиноптилоліту розчинами амонію хлориду, хлоридною або сульфатної кислот чи натрію гідроксиду дає змогу збільшити сорбційну ємність клиноптилоліту від 3 до 6 раз, але при цьому утворюється значна кількість стічних вод, які потребують утилізації, а відтак організації додаткових технологічних операцій.

6. Здійснення модифікування клиноптилоліту іонами срібла забезпечує приріст сорбційної ємності цеоліту на 25...30 %ю При цьому тривалість модифікування, порівняно з неактивованим клиноптилолітом зменшується.

Встановлено, що під дією ультразвукових випромінювань відбувається глибока дегазація частинок клиноптилоліту.

7. Модифікування вихідного клиноптилоліту безпосередньо під дією електромагнітного випромінювання дає змогу досягнути сорбційної ємності понад 50 мг/г впродовж всього 30...60 с.

8. Застосування як відновників іонів срібла гідразину та аскорбінової кислоти дає змогу отримати дисперсні частинки срібла на поверхні клиноптилоліту, які залежно від початкового вмісту іонів срібла формують агломерати або окремі частинки срібла. При цьому сорбційна ємність клиноптилоліту щодо, наприклад, формаліну не зменшується.

9. За вмісту срібла понад 4...5 мг/г досягається відчутна антибактеріальна дія клиноптилоліту.

10. Застосування модифікованого клиноптилоліту як фільтрувального завантаження у фільтрах для підготовки води, які експлуатуються близько року, показало їх високу ефективність, зокрема, як антибактеріального засобу.

11. Розроблені варіанти технологічних схем дають змогу отримувати клиноптилоліт, модифікований сріблом, різних фракцій. Які можна застосовувати у відповідних сферах економіки.

## СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г.Н., Филизова Л. Д. Природные цеолиты. – М.: Химия, – 1985. – 224 с.
2. Jha B., Singh D. N. Basics of Zeolites. Fly Ash Zeolites. Springer. Singapore, – 2016. –V. 78. – P. 5–31.
3. Тарасевич Ю. И., Кардашева М. В. Поляков В. Е. Избирательность ионного обмена на клиноптилолите. Коллоидный журнал. –1997. – С. 813-818.
4. Pekov I. V., Grigorieva A. A., Turchkova A. G., Lovskaya E. V. Natural ion exchange in microporous minerals: Different aspects and implications. Miner. Adv. Mater. I, – 2008. – P. 7–15.
5. Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. –М.: Наука, – 1988. – 128 с.
6. Margeta K., Zabukovec N., Siljeg M., Farkas A. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. In: Elshorbagy W., Chowdhury R., editors. Water Treatment. London, UK, – 2013. –V. 5. – P. 81–112.
7. Sprynskyu M., Lebedynets M., Terzyk A.P., Kowalczyk P., Namiesnik J., Buszewski B. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. Journal of Colloid and Interface Science, – 2005. – № 284. – P. 408–415.
8. Rozic M., Cerjan-Stefanovic S., Kurajica S., Vancina V., Hodzic E. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. Water Research, – 2000. – № 34. –P. 3675–3681.
9. Ji Z. Y., Yuan J. S., Li X. G. Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. Journal of Hazardous Materials, – 2007. – № 141. –P. 483– 488.
10. Wang Y. F., Lin F., Pang W. Q. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. Journal of Hazardous Materials, – 2007. – № 142. – P. 160–164.

11. Liu C. H., Lo K. V. Ammonia removal from composting leachate using zeolite. I. Characterization of the zeolite, *Journal of Environmental Science and Health Part A. Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, – 2001. – P. 1671–1688.

12. Знак З. О., Винявська Г. Ф. Дослідження процесу вилучення іонів Флюору із природної води кліноптилолітом Закарпатського родовища. Львів : Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування, – 2012. – № 726. – С. 15-19.

13. Youbao Sun, Qinghua Fang, Junping Dong, Xiaowei Cheng, Jiaqiang Xu. Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III) // *Desalination*, – 2011. –V. 277. –№ 1–3. – P. 121–127.

14. Нагурна Н. А., Паранько Н. Г., Осипенкова І. І., Чепурна О. Л. Дослідження фільтраційних властивостей кліноптилоліту. Черкаси : Вісник Черкаського державного технологічного університету, 2016. № 2. 40-44 с.

15. Margeta K., Vojnovic B., Zabukovec N. Development of Natural Zeolites for Their Use in Water-Treatment Systems. *Recent Patents on Nanotechnology*, – 2011. –V5. – № 2. – P. 89-99.

16. Режим доступу до ресурсу: Zeolite-based water purification system <https://ec.europa.eu/eipp/desktop/en/projects/project-print-9261.html> 1/2 Zeolite-based water purification system Investment Project EIPP-20180445 P

17. Nasab M.H. The application of zeolite in thickeners for optimal water recovery and preventing environmental pollution. *Reciklaža i održivi razvoj*, –2014. – № 7. – P. 30–34.

18. Princz P., Olah J., Smith S. E., Hatfield K., Litrico M. E. Waste water treatment using modified natural zeolites. *NATO Science Series*, –2005. – № 52. – P. 267–282.

19. Режим доступу до ресурсу: <http://www.shkpvkg.com.ua/index.php/2015-01-25-19-47-22/novini/89-svoechasna-zamina-tseolitu-neobkhidnij-krok-do-pokrashchennya-yakosti-vodi>

20. Nazarenko O., Zarubina R. Application of Sakhaptinsk Zeolite for Improving

the Quality of Ground Water. Energy and Environmental Engineering, Режим доступу до ресурсу: –2013. –V. 1(2). – P. 68–73.

21. Barlokova D., Plavsky J. Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials, Polish Journal of Environmental Studies, – 2010. –V. 19. – № 16. – P. 1117–1122.

22. Anielak A. M., Arendacz M. Iron and Manganese Removal Effects Using Zeolites. Ochrona Srodowiska, – 2007. –V.9. – P. 9–18.

23. Doula M. K. Removal of  $Mn^{2+}$  ions from drinking water by using clinoptilolite and a clinoptilolite–Fe oxide system. Water Research, – 2006. –V.40. – P. 3167–3176.

24. Gerasimova V. N. Natural zeolites as petroleum product adsorbents. Chemistry for Sustainable Development, – 2003. –V.11. – P. 471–478.

25. Sirotkina E. E., Novoselova L. Yu. Materials for adsorption purification of water from petroleum and oil products. Chemistry for Sustainable Development, – 2005. –V.13. – P. 359–375.

26. Одноріг З. С., Мальований М. С., Мацієвська О. О. Дослідження процесу сорбції міді на клиноптилоліті. Львів : Науковий вісник Українського державного лісотехнічного університету, – 2000. –№ 11.2. –С. 138–140.

27. Echevarría M. S., Déniz R. T., Castellanos E. M., Sherbakov G. A., Moya J. J. Uses of natural zeolite in the removal of  $Pb^{2+}$  from contaminated water. Eclética Química, – 1997. –V. 22.

28. Gaboury B. Clean technique measurement of Pb Ag and Cd in freshwater: A redefinition of metal pollution. Environ. Sci. Technol., – 1994. –V. 28. –P. 1987–1991.

29. Sabeha K. O., Cheeseman C., Perry R. Effect of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal. Environ. Sec. Technol., – 1993. – №. 27. –P. 1108–1116.

30. Lu G. C., Li Z. H., Jiang W. T., Ackley C., Fenske N. & Demarco N. Removal of Cr(VI) from water using Fe(II)- modified natural zeolite. Chem. Eng. Res. and Des. –2003. – № 92 (2). – P. 384–390.

31. Antaria S., Selintung M., Pallu M. S., Hatta M. P. Test of Raw Water Processing Model Using Natural Zeolite from South Sulawesi as Filtration for Heavy Metal Lead (Pb). *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering*, –2015. – P. 2349–2163.

32. Gholikandi G. B., Baneshi M. M., Dehghanifard E., Salehi S., Yari A. R. Natural Zeolites Application as Sustainable Adsorbent for Heavy Metals Removal from Drinking Water. *Iranian Journal of Toxicology*, –2010. –V.3. –№ 3. – P. 302–310.

33. Baskan M. B., Pala A. Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination*, – 2011. –№ 281. – P. 396–403.

34. Doula M. K. Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. *Water Research*, – 2009. –№ 43. – P. 3659–3672.

35. Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Diaz-Flores P. E., Guerrero-Coronado R. M., Mendoza-Barron J., Berber-Mendoza M. S. Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant-modified zeolite. *Colloid Surf*, – 2008. – № 330. – 35–41.

36. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, – 2010. – № 156. – P. 11–24.

37. Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Lebedynets L. O., Kuz'ma Y. B. Adsorption of Copper on Transcarpathian clinoptilolite. *Adsorption Science & Technology*, – 1999. – № 17 (2). – P. 125–134.

38. Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Y. B., Zakordonskiy V. P. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite. *Microporous and mesoporous Materials*, – 2003. – № 60 (1-3). – P. 183–196.

39. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Vasylechko V. O., Volkova V. Y., Gryshchouk G. V. Adsorption-desorption properties of clinoptilolites and the catalytic activity of surface Cu (II)–Pd (II) complexes in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. *Chemistry of metals and alloys*, – 2011. – P. 213–218.

40. Dikiy N.P., Dovbnaya A.N., Lyashko Yu.V., Medvedev D.V., Medvedeva E.P.,

Fedorets I.D. Radiative stability and sorption ability of clinoptilolite. Problems of atomic science and technology nanoparticles. Series: Nuclear Physics Investigations, – 2015. – № 3 (97). – P. 76–78.

41. Kilincarslan A. Uranium adsorption characteristic and thermodynamic behavior of clinoptilolite zeolite. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, – 2005. –V. 264. – № 3. – P. 541–548.

42. Бетенеков Н.Д., Воронина А.В., Денисов Е.И., Зеленская М.Л. Кудымов Е.С., Ноговицина Е.В., Чопко Н.Н. Разработка технологий изготовления сорбентов для выделения радионуклидов из отработанного ядерного топлива и методов радиохимического анализа и дезактивации жидких радиоактивных отходов. Москва : Записки Горного института, – 2005. – № 166. – С. 69–71.

43. Nikashina M. M. Comparative study of ionexchange properties in natural clinoptilolites of the USSR and Bulgaria with the aim of purifying liquid sewage from atomic power stations. II. Kinetics of strontium sorption by clinoptilolites of different cations forms. Chem. Art, – 1989. – № 2. – P. 293–298.

44. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев : Наукова думка, – 1981. – 208 с.

45. Ликлема Я. Адсорбция малых ионов. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. –М.: Мир. – 1986. – С. 261–288.

46. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. –М.: Недра, – 1987. – 176 с.

47. Сироткина Е. Е., Новоселова Н. Ю. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов. – М.: Химия в интересах устойчивого развития, – 2005. – № 13. – С. 359–377.

48. Обузdana М. В. Природные и модифицированные цеолиты как адсорбенты нефтепродуктов из промышленных сточных вод. Иркутск : Вестник Иркутского государственного технического университета, – 2010. – С. 104–110.

49. Gerasimova V. N. Natural zeolites as petroleum product adsorbents. Chemistry for Sustainable Development, – 2003. –V.11. – P. 471–478.

50. Sirotkina E. E., Novoselova L. Yu. Materials for adsorption purification of

water from petroleum and oil products. *Chemistry for Sustainable Development*, – 2005. –V.13. – P. 359–375.

51. Рудавська Є.В., Тищенко Н.В., Притульська Г.Б. Наукові підходи та практичні аспекти оптимізації асортименту продуктів спеціального призначення. Київ : Київський національний торгово-економічний університет, – 2002. – 371 с.

52. Панин Л. Е., Природные цеолиты в медицине, пищевой промышленности и экологии. Новосибирск : Новые химические системы и процессы, – 2001. – С. 150–157.

53. Корзун В.Н. Теоретичні основи створення та вживання продуктів спеціального призначення. – К.: Довкілля та здоров'я, – 2009. –№ 1. – С. 63–68.

54. Таран Н. Г. Адсорбенты и иониты в пищевой промышленности. –М.: Легкая и пищевая пром-сть, –1983. – 248 с.

55. Ковальов М. М. Удосконалення технології ігристих вин з використанням дисперсних матеріалів. –К.: Національний університет харчових технологій, – 2000. – 19 с.

56. Іщенко В.М., Колотуша Т.П., Полумбрик О. М. Використання бентонітів у харчовій промисловості. Київ : Харчова промисловість, 2013. № 14. 34–36 с.

57. Максимова І.М. Технологія підготовки насіння соняшнику із застосуванням дисперсних мінералів. Харків: Національний технічний університет «Харківський політехнічний інверситет», – 2005. – 20 с.

58. Іщенко В.М., Колотуша Т.П., Полумбрик О.М. Використання бентонітів у харчовій промисловості. Київ : Харчова промисловість, – 2013. – № 14. – С. 34–36.

59. Тихомирова Е.И., Заматырина В.А., Бойченко Е.А., Кошелев А.В. Экологическое обоснование получения и применение биологическиактивных органобентонитов. Саратов: Фундаментальные исследования, – 2013. –№ 3-4. – С. 660–662.

60. Матко С. В., Костенко Є. Є., Мельник Л. М. Сорбенти різних типів.



Харчова і переробна промисловість, –2008. – № 8–9. – С. 16–17 с.

61. Ramos A., Gremmels J.F., Hernandez E. Prevention of toxic effects of mycotoxins by means of nonnutritive adsorbent compounds. *Journal of Food Protection*, –1996. –V.59. – P. 631–641.

62. Голохваст К.С., Генерики биологически активных добавок на основе цеолитов. Владивосток : Биомедицина, – 2010. – № 4. –С. 72–73.

63. Самойлова Е.А. Цеолиты. Эволюция знаний. Экспериментальные и клинические исследования БАД серии «Литовит». Новосибирск : ЭКОР-книга, – 2011. – 175 с.

64. Щербаков П. Л., Петухов В. А. Сравнительная эффективность энтеросорбентов при диарее у детей. Москва : Вопросы современной педиатрии, – 2005. – № 4. –С. 85–89.

65. Zarkovic N., Zarkovic K., Kralj M., Borovic S., Sabolovic S., Blazi M. P., Cipak A., Pavelic K. Anticancer and antioxidative effects of micronized zeolite clinoptilolite. *Anticancer*, – 2003. – № 23. –P. 1589–1595.

66. Kraljević P. S., Micek V., Filošević A., Gumbarević D., Žurga P., Bulog A., Orct T., Yamamoto Y., Preočanin T., Plavec J. Novel, oxygenated clinoptilolite material efficiently removes aluminium from aluminium chloride-intoxicated rats in vivo. *Microporous Mesoporous Mater.*, – 2017. – № 249. –P. 146–156.

67. Kraljević P. S., Simović M.J., Gumbarević D., Filošević A., Pržulj N., Pavelić K. Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications in vivo. *Front. Pharmacol*, – 2018. –№ 9. –P. 1350.

68. Lamprecht M., Bogner S., Steinbauer K., Schuetz B., Greilberger J. F., Leber B., Wagner B., Zinser E., Petek T., Wallner-Liebmann S. Effects of zeolite supplementation on parameters of intestinal barrier integrity, inflammation, redoxbiology and performance in aerobically trained subjects. *J. Int. Soc. Sports Nutr.*, – 2015. – № 12. – 40 p.

69. Bermudez-Brito M., Plaza-Díaz J., Muñoz-Quezada S., Gómez-Llorente C., Gil A. Probiotic Mechanisms of Action. *Ann. Nutr. Metab.*, – 2012. – № 61. –P. 160–174.

70. Saribeyoglu K., Aytac E., Pekmezci S., Saygili S., Uzun H., Ozbay G., Aydin S., Seymen H.O. Effects of clinoptilolite treatment on oxidative stress after partial hepatectomy in rats. *Asian J. Surg.*, –2011. –№ 34. –P. 153–157.

71. Cai Q., Turner B. D., Sheng D., Sloan S. The kinetics of fluoride sorption by zeolite: Effects of cadmium, barium and manganese. *J. Contam. Hydrol.*, –2015. –№ 177. –P. 136–147.

72. Montinaro M., Uberti D., Maccarinelli G., Bonini S. A., Ferrari-Toninelli G., Memo M. Dietary zeolite supplementation reduces oxidative damage and plaque generation in the brain of an Alzheimer's disease mouse model. *Life Sci.*, –2013. –№ 92. –P. 903–910.

73. Circe M., Pavelec K. Antiviral properties of clinoptilolite. *Microporous and mezoporous materials*, –2005. –V. 79. –P. 165–169.

74. Паничев А. М., Богомолов Н. И., Бгатова Н. П., Силкин С. Н., Гульков А. Н. Цеолиты в хирургии. Владивосток : Изд-во ДВГТУ, –2004. – 120 с.

75. Ергожин Е.Е., Акимбаева А. М. Органоминеральные сорбенты и полуфункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья. Алматы : ТОО «Print-S», – 2007. – 359 с.

76. Герасимова Л. Г., Маслов М. В., Николаев А. И. Обезвреживание сточных вод, содержащих цветные тяжелые элементы и радионуклиды. Казань : Цветные металлы, – 2011. – № 10. –С. 59–63.

77. Бебия А. Г. Механическая активация как метод воздействия на физико-химические свойства клиноптилолита. Югорск : Материалы и технологии новых поколений, – 2014. –С. 324–326.

78. Бебия А. Г., Гуляев П. Ю, Милюкова И. В. Исследование сорбционных свойств цеолитов разноуровневого залегания в зависимости от удельной поверхности частиц. Югорск: Вестник Югорского государственного университета, – 2014. – № 2. –С. 15–24.

79. Атюцкая Ю., Бебия А. Г., Милюкова И. В. Контроль удельной поверхности цеолита методом кармана-козени в процессе механической активации. Югорск : Ползуновский альманах, – 2013. – № 1. –С. 95–97.

80. Дабижа О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В. Использование механохимической переработки цеолитсодержащих пород для получения высокоэффективных сорбентов. Чита : Сорбционные и хроматографические процессы, – 2012. – № 12.6. –С. 860–866.

81. Мороз Н. К., Сереткин Ю. В., Афанасьев И. С., Баканин В. В. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита. Новосибирск : ЖСХ, – 2002. – № 43.4. –С. 642–648.

82. Дабижа О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В. Использование механохимической переработки цеолитсодержащих пород для получения высокоэффективных сорбентов. Москва : Сорбционные и хроматографические процессы, – 2012. – № 12.6. –С. 860–866.

83. Дикий Н. П., Медведева Е. П., Федорец И. Д., Хлапова Н. П., Луцай Н. С., Ляшко Ю. В., Медведев Д. В., Гаврик А. П. Термомодификация нанопорошка природного клиноптилолита. Харків : Вісник Харківського університету, –2009. –№ 880. –С. 84–90.

84. Nikashina V.A. Effect of mechanical activation on the properties of natural zeolites. Inorganic materials, –2011. –V. 47. –№ 12. –P. 1341–1346.

85. Восмеригов А. В., Величкина Л. М., Восмеригов А. В., Коробицына Л. Л., Иванов Г. В. Применение механохимических технологий в цеолитном катализе. Москва : Химия в интересах устойчивого развития, –2002. –№ 10. –С. 45–51.

86. Калачева Л. П., Корякина В. В., Федорова А. Ф. Последствия совместной механической активации гидратов природного газа и цеолитов клиноптилолит-гейландитового ряда. Москва : Нефтегазовое дело, –2010. –С. 1–8.

87. Голохваст К. С., Паничев А. М., Чекрыжов И. Ю., Кусайкин М. И. Способ измельчения природного цеолита для производства биологически активных добавок. Москва : Химикофармацевтический журнал, –2010. –№ 44.2. –С. 37–40.

88. Kochubei V. V., Yaholnyk S. G., Kniaz S. V., Parashchuk L. Y., Malovanyu

M. S. Research into the influence of activation conditions of transcarpathian clinoptilolite on its adsorption capacity. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, – 2020. –№ 4. –P. 80–87.

89. Kochubei V.V., Poluizhyn I.P., Yaholnyk S.G. Research into the kinetics of thermal dehydration of natural glauconite. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, – 2012. –№. 4. –P. 159–163.

90. Van Reeuwijk L. P. The thermal dehydration of natural zeolites. Netherlands, Madedelingen Landboanhogeschool, – 1974. – 88 p.

91. Дикий Н. П., Медведева Е. П., Федорец И. Д., Хлапова Н. П., Луцай Н. С., Ляшко Ю. В., Медведев Д. В., Гаврик А. П. Термомодификация нанопорошка природного клиноптилолита. Харків : Вісник Харківського університету, – 2009. – № 880. – С. 84–90.

92. Zarodonsky V., Vasilechko V., Stashuk P., Grishuk G. Termodesorbtsiya vody i adsorbtsiini vlastyivosti zakarpatskykh tseolitiv. *Visnyk Lvivskogo Universytetu. Seriya Khimichna*, –2004. –№ 44. –P. 247–256.

93. Бельчинская Л. И., Ходосова Н. А., Козлов А. Т. Влияние температуры обработки и импульсного магнитного поля на адсорбцию клиноптилолитом паров формальдегида. Воронеж : Сорбционные и хроматографические процессы, –2008. –№ 8.1. –С. 147–152.

94. Bang J.H., Suslick K.S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced materials*, –2010. –№ 22 (10). –P. 1039–1059.

95. Ehab AlShamaileh, Muayad Esaifan, Qusay Abu-Afifeh. Formation of metal oxide-based hydroxysodalite by alkali-activation of kaolinite. *Chemija*, –2020. –V. 31. –№ 3. – P. 130–136.

96. Prasetyo T.A.B. Soegijon B. Effect of ultrasonic processing on the d-spacing of natural zeolite / International Symposium on Frontier of Applied Physics IOP Conf. Series: Journal of Physics: 2019. Conf. Series 1191 012046 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1191/1/012046 1

97. Schwieger W., Machoke A. G., Weissenberger T., Inayat A., Selvam T., Klumpp M., Inayat A. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies

for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chem. Soc. Rev.*, –2016. – № 12. –P. 3353–3376.

98. Somorjai Na K., Hierarchically G. A. Nanoporous Zeolites and Their Heterogeneous Catalysis: Current Status and Future Perspectives. *Catalysis Letters*, – 2014. –№ 1. –P. 193–213.

99. Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto Y., Terasaki O., Ryoo R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature*, – 2009. –№ 7261. –P. 246–249.

100. Marcin Zieliński, Magdalena Zielińska, Marcin Dębowski. Ammonium removal on zeolite modified by ultrasound. *Desalination and Water Treatment*, – 2016. –V. 57. –P. 8748–8753 .

101. Entezari H., Bastami T. R. Influence of ultrasound on cadmium ion removal by sorption process. *Ultrason. Sonochem.*, –2008. –P. 428–432.

102. Breitbach M., Bathen D. Influence of ultrasound on adsorption processes. *Ultrason. Sonochem.*, –2001. –P. 277–283.

103. Yasemin Erten-Kaya, Fehime Cakicioglu-Ozkan. Effect of ultrasound on the kinetics of cation exchange in NaX zeolite. *Ultrasonics Sonochemistry*, – 2012. –V. 19. – P. 701–706.

104. Козарь О.П., Спринський М І., Гречаник Ю В., Охмат О А., Лавінська К., Росул Р В., Хіміч В І. Формування біостійкості шкіри з використанням катіонних поліелектролітів. *Харків : Східно-європейський журнал передових технологій*, – 2017. –С. 39–47.

105. Karimi M., Entezari M. H., Chamsaz M. Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound. *Ultrason. Sonochem.*, –2010. –№ 17. –P. 711–717.

106. Prasetyo A.B., Soegijon B. Characterization of sonicated natural zeolite/ferric chloride hexahydrate by infrared spectroscopy. *J. Phys. Conf. Ser.*, – 2018.

107. Belviso C., Cavalcante F., Lettino A., Fiore S. Effects of ultrasonic treatment on zeolite synthesized from coal fly ash. *Ultrason Sonochem*, –2011. –№ 18 (2). –P.

661–668.

108. Vaičiukynienė D., Kantautas A., Vaitkevičius V., Jakevičius L., Rudžionis Ž., Paškevičius M.. Effects of ultrasonic treatment on zeolite NaA synthesized from by-product silica. *Ultrason Sonochem*, –2015. –№ 27. –P. 515–521.

109. Pal P., Das J. K., Das N., Bandyopadhyay S. Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method. *Ultrason Sonochem*, –2013. –№ 20 (1). –P. 314–321.

110. Shu, Shabbir Husain, William J. Koros. Sonication-Assisted Dealumination of Zeolite A with Thionyl Chloride. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, –2007. –№ 46. –P. 767–772.

111. Sobuś N., Michorczyk D., Piotrowski M., Kuterasiński Ł., Chlebda D. K., Łojewska J., Jędrzejczyk R. J., Jodłowski P., Kuśtrowski P., Czekał I. Design of Co, Cu and Fe–BEA Zeolite Catalysts for Selective Conversion of Lactic Acid into Acrylic Acid. *Catalysis Letters*, –2019. –V.149. –P. 3349–3360.

112. Reichmanis E., Chang M., Lim G. T., Park B. Control of molecular ordering, alignment, and charge transport in solution-processed conjugated polymer. *Thin Films*, –2017. –№ 9. –P. 1–25.

113. Cravotto G., Sintas P. Power of ultrasound in organic synthesis: moving cavitation chemistry from academia to innovative and large scale applications. *Chem. Soc. Rev.*, –2006. –№ 35. –P. 180–196.

114. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф. Д. Применение природных сорбентов для очистки нефтепродуктов и воды. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Ленинград : Наука, –1985. –С. 148–153.

115. Гасанов М.А. Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод полимерных предприятий. Баку : Электронная обработка материалов, –2007. –№ 5. –С. 109–113.

116. Халилов Э.Н., Багиров Р.А. Природные цеолиты, их свойства, производство и применение. Баку : Берлин, –2002. –347 с.

117. Гашимов А.М., Алиев В.А., Курбанов К.Б., Гасанов М.А. Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод. Москва :

Физика и химия обработки материалов, –2005. –№ 2. –С. 86–87.

118. Гашимов А. М., Закиева И. Г. Влияние электрической обработки на электрофизические характеристики природного адсорбента. Азербайджанская республика : Электронная обработка материалов, –2016. –№ 52.5. –С. 58–62.

119. Гашимов А.М., Губанов К. Б., Мехтизаде Р.Н., Закиева И.Г., Гасанов М.А. Размерный эффект при образовании зарядового состояния в частицах природного клиноптилолита под воздействием электрического разряда. Азербайджанская республика : Электронная обработка материалов, –2014. –№ 50.5. –С. 88-91 с.

120. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Электрообработка природных сорбентов. Азербайджанская республика : Электронная обработка материалов, –2006, –№ 3. –С. 128–137.

121. Гашимов А. М., Закиева И. Г., Гасанов М. А. Активация поверхности природного однофазного цеолита факельным разрядом для очистки сточных вод. Азербайджанская республика : Электронная обработка материалов, –2016. –№ 52.5. –С. 58–62.

122. Корнилов А. В., Гревцев В. А., Пермяков Е. Н., Николаев К. Г. Структурно-минералогические изменения цеолитсодержащего сырья в результате электромассклассификации. Петрозаводск : Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов, –2009. –С. 130–136.

123. 2 Novikova L., Belchinskaya L., Roessner F., Alsawalha M. Characterization of Surface Acidity and Catalytic Ability of Natural Clay Minerals by Means of Test Catalytic Reaction. Acta Geodynamica et Geomaterialia, –2013. –V. 10. –№ 4 (172). –P. 475–484.

124. Adams J.M. Clay minerals as catalysts. Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science Elsevier Ltd., –2006. –P. 547–552.

125. Анисимов М. В. Использование электромагнитной активации природного клиноптилолита при очистке сточных вод мебельных предприятий от формальдегида и тяжелых металлов. Воронеж : Лесотехнический журнал, –

2016. –С. 146–159.

124. Анисимов М. В., Ходосова Н. А., Бельчинская Л. И. Сравнительная эффективность активации природных наполнителей клеевых композиций при термообработке и в электромагнитных полях. Воронеж : Воронежский научно-технический вестник, –2014. –С. 4–12.

125. Lei L., Li X., Zhang X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated Chinese zeolite. Sep. Purif. Technol., –2008. –№ 58. –P. 359–366.

126. Taşkın M.B., Özbek S., Demirhan E., Özbek B. BSA adsorption onto commercial activated carbon modified by microwave assisted chemical activation.

Bulgarian Chemical Communications, –2016. –V. 48. –№ 2. –P. 261–268.

127. Концур А.З., Сиса Л.В. Сорбція біогенних аніонів на бентоніті, стимульованому надвисокочастотним електромагнітним випромінюванням. Львів : Вісник ЛДУ БЖД, –2016. –№ 13. –С. 87–92.

128. Тамуна Б, Хамизов Р. Х., Бавижев М.Д., Конов М.А. Влияние СВЧ-обработки клиноптилолита на его ионообменные кинетические свойства. Москва : Сорбционные и хроматографические процессы, –2016. –№ 6. –С. 805–812.

129. Бельчинская Л. И., Ходосова Н. А., Стрельникова О. Ю., Петухова Г. А., Сіганда Л. Регулирование сорбционных процессов на природных нанопористых алюмосиликатах. Кислотная и основная модификация. Москва : Физикохимия поверхности и защита материалов, –2015. –№ 5. –С. 487–494.

130. Тимофеева С. С., Лыкова О. В., Кухарев Б. Ф. Использование химически модифицированных сорбентов для извлечения ионов металлов из сточных вод. Москва : Химия и технология воды, –1990. –Т. 12. –№ 6. –С. 505–508.

131. Іванченко А.В., Карлаш В.І., Єлатонцев Д.О., Данельська А.С. Застосування кислотно-активованого цеоліту в технології очищення стічних вод від нітратів. Вінниця : Вісник Вінницького політехнічного інституту, –2018. –№ 5. –С. 13–17.



132. Kędziora K., Piasek J., Szerement J., Ambrożewicz-Nita A. Use of modified zeolite in environmental engineering. Lviv Polytechnic National University Institutional Repository, –2014. –P. 61–68.

133. Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. Microporous and Mesoporous Materials, –2005. –V. 77. –P. 47–53.

134. Barrer R. M., Maicic M. B. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. Canadian Journal of Chemistry, –1961. –V. 12. –P. 1481–1487.

135. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Zakordonskiy V.P., Vasylechko L.O., Lebedynets L.O., Kalytovs'ka M.B. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite. Microporous Mesoporous Mater., –2003. –V. 60. –P. 183–196.

136. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Lebedynets L.O., Kuz'ma Yu.B., Vasylechko L.O., Zakordonskiy V.P. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite. Adsorption Science & Technology, –1999. –V. 17. –№ 2. –P. 125–134.

137. Mohamed Abata, Córdova Quiroz V., María T., América R., Vázquez-Olmos, Joel Vargas, Francisco Anguebes-Franseschi, German Giacomán-Vallejos. Sorption of Pb(II) from Aqueous Solutions by Acid-Modified Clinoptilolite-Rich Tuffs with Different Si/Al Ratios. Applied Sciences, –2019. –№ 9. –2415 p.

138. Arcoya A., Gonzalez J. A., Travienco N., Seoane X. L. Physicochemical and Catalytic Properties of a Modified Natural Clinoptilolite. Clay Minerals, –1994. –V. 29. –P. 123–131.

139. Бобонича Ф. М., Патриляк К.И., Левчук Н.Н., Цупрык И.Н., Соломаха В.Н. Влияние химического модифицирования на каталитические свойства клиноптилолита и морденита в реакции гидроизомеризации н-гексана. Киев : Катализ и нефтехимия, 2001. № 9–10. 98-102 с.

140. Кормош Ж. О., Дзямко В. М., Милян П. М, Тишковець Ж. І. Вплив ступеня деалюмінівання природного клиноптилоліту на його фізико-хімічні властивості. Волинь : Науковий вісник Волинського національного

університету імені Лесі Українки. Неорганічна хімія, –2010. –№ 30. –С. 40–46.

141. Мороз Н. К., Сереткин Ю. В., Афанасьев И. С., Бакакин В. В. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита. Новосибирск : Журнал структурной химии, –2002. –Т.43. –№ 4. –С. 642–648.

142. Walton K. S., Abney M. B., Le Van M. D. CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. Microporous and Mesoporous Materials, –2006. –V. 91. –№ 1–3. –P. 78–84.

143. Laborde-Boutet C., Joly G., Nicolaos A., Thomas M., Magnoux P. Selectivity of thiophene/toluene competitive adsorptions onto zeolites. Influence of the alkali metal cation in FAU(Y). Industrial and Engineering Chemistry Research, –2006. –V. 45. –№ 24. –P. 8111–8116.

144. Ates A., Hardacre C. The effect of various treatment conditions on naturalzeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. Journal of Colloid and Interface Science, –2012. –V. 372. –P. 130–140.

145. Karolina Chalupka, Renata Sadek, Laetitia Valentin, Yannick Millot, Christophe Calers, Magdalena Nowosielska, Jacek Rynkowski, Stanislaw Dzwigaj. Dealuminated Beta Zeolite Modified by Alkaline Earth Metals. Journal of Chemistry, –2018.

146. Boevski I. Low temperature ozone decomposition on Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup>-exchanged clinoptilolite. Proceeding of the Bulgarian Academy of Sciences, –2011. –V. 64, –№ 1. –P. 33–38.

147. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Модифицированный хлоридом марганца(II) природный кклинOPTИЛОЛИТ в реакции разложения озона. Київ : Хімія, фізика та технологія поверхні, –2013. –Т. 4. –№ 3. –С. 297–304.

148. Заславський О.М., Кустовська А.Д. Покращення екологічних характеристик автомобільних палив шляхом вилучення сірковмісних сполук природними сорбентами. Київ : Екологічна безпека, –2009. –С. 64–67.

149. Гомонай В. І., Мільович С. С., Голуб Н. П., Секереш К. Ю. Сорбція

іонів  $Zn^{2+}$  на сокирницькому клиноптилоліті. Ужгород : Вісник Ужгородського національного університету, –2003. –№ 10. –С. 64–66.

150. Банах О. С., Даценко И. И., Баранский Р. И., Голос И. Я. Приготовление сорбента  $AgNaY$  для извлечения окиси углерода из воздуха. Москва : Гигиена и санитария, –1982. –№ 7. –С. 65–66.

151. Суздаев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Москва : КомКнига, –2006. –592 с.

152. Sun T., Seff K. Silver clusters and chemistry in zeolites. Chemical Reviews, –1994. –V. 94. –№ 4. –P. 857-870 p.

153. Nagy A. Silver nanoparticles embedded in zeolite membranes: release of silver ions and mechanism of antibacterial action. International Journal of Nanomedicine, –2011. –V. 6. –P. 1833–1852.

154. Zeolite Impregnated with Ag as Catalysts for Glycerol Conversion to Ethanol Assisted by Ultrasonic. C2MAM 2018 IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 515, (2019) 012075 IOP Publishing doi:10.1088/1757-899X/515/1/012075 1

155. Кахраманова Х. Т. Комплексообразовательная адсорбция на природном цеолите. Москва : Вода: химия и экология, –2011. –№ 8. –С. 78–84.

156. Faghihian H. Adsorption of arsenate ion by Fe, Pb, and Ag-exchanged forms of clinoptilolite. Iranian Journal of Science & Technology, –2005. –V. 29 (1). –P. 189-193.

157. Киричек Л.Т. Антибиотики в современной химиотерапии. Москва : Международный медицинский журнал, –2003. –№ 1. –С. 118–121.

158. Shameli K., Ahmad M.B., Yunus WMZW, Ibrahim N.A. Fabrication of silver Nanoparticles doped in the zeolite framework and antibacterial activity. International Journal of Nanomedicine. –2011. –№ 6, –P. 331–341.

159. Krishnani K. K., Zhang Y., Xiong L. Bacterial and ammonia removal activity of silver-exchanged zeolite. Bioresource Technology, –2012. –V. 117. – P. 86–91.

160. Feng Q.L., Wu J., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., Kim J.O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and

*Staphylococcus aureus*. *Journal of Biomedical Materials*. –2000. –№52(4), –P. 662-668.

161. Khan S.S., Kumar E.B., Mukherjee A., Chandrasekaran N. Bacterial tolerance to silver nanoparticles (SNPs): *Aeromonas punctata* isolated from sewage environment. *Journal of Basic Microbiology*. –2011. –V.51. –P. 183–190.

162. Davies R., Etris S.F. The development and functions of silver in water purification and disease control. *Catalysis Today*. –1997. –№ 36. –P. 107–114.

163. Prabhu S., Poulouse E. K. Silver nanoparticles: Mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *Int. Nano Lett.*, –2012. –№ 32. –P. 2–10.

164. Matsumura Y., Yoshikata K., Kunisaki S., Tshito T. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate. *Applied and Environmental Microbiology*. –2003. –V.69. –№ 7. –P. 4278–4281.

165. Liao S.Y., Read D.C., Pugh W.J., Furr J.R., Russell A.D. Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions. *Letters in Applied Microbiology*. –1997. –№25. –P. 279–283.

166. Brady M.J., Lisay C.M., Yurkovetskiy A.V., Sawan S.P. Persistent silver disinfectant for the environmental control of pathogenic bacteria. *American Journal of Infection Control*. –2003. –V.31. –№ 4. –P. 208-214.

167. Барыкинский Г. М. Эволюция серебра от ионов к наночастицам. Новосибирск : Издательство Сибирского университета потребительской кооперации, –2007. – С. 2–5.

168. Pinto R. J., Daina S., Sadocco P., Pascoal Neto C., Trindade T. Antibacterial activity of nanocomposites of copper and cellulose. *Antibacterial Activity of Nanocomposites of Copper and Cellulose. Biomed. Res. Int.*, –2013. –P. 187–207.

169. Vasylechko V.O., Fedorenko V.O., Gromyko O.M., Gryshchouk G.V. Solid phase extractive preconcentration of silver from aqueous samples and antimicrobial properties of the clinoptilolite–Ag composite. *Adsorption Science & Technology* – 2007, –V.35. –№7–8, –P. 602-611.

170. Oyanedel-craver V.A., Smith J.A. Sustainable colloidal-silver-impregnated

ceramic filter for point-of-use water treatment. *Environmental Science and Technology*. –2008. –V.42. –№3. –P. 927–933.

171. <https://www.globalinnovationexchange.org/innovation/ceramic-silver-zeolite-impregnated-filters-for-low-cost-point-of-use-drinking-water-treatment-in-ghana>

172. Kwakye-Awuah B., Wemegah D.D., Nkrumah I., Williams C., Radecka I. Antimicrobial Activity of Silver-Zeolite LTA on Heavily-Contaminated Underground Ghanaian Waters. *International Journal of Science and Research (IJSR) ISSN (Online):* –2013, –V. 2. –№ 11, –P. 2319-7064

173. Kwakye-Awuah B., Radecka I., Kenward M. A., Williams C. Antimicrobial Action and efficiency of silver-loaded zeolite X. *Journal of Applied Microbiology*, –2008. –V.104 (5). –P. 1516–1524.

174. Rivera-Garza M., Olgun M. T., Garcia-Sosa I., Alcantara D., Rodriguez-Fuentes G. Silver Supported on Natural Mexican Zeolite as an Antibacterial Material. *Microporous and Mesoporous Materials*, –2000. –№ 39. –P. 431–444.

175. Inoue Y., Hoshino M., Takahashi H., Noguchi T., Murata T., Kanzaki Y., Hamashima H., Sasatsu M. Bactericidal activity of Ag-zeolite mediated by reactive oxygen species under aerated conditions. *Journal of Inorganic Biochemistry*, –2000. –№ 9. –P. 37–42.

176. Kawahara K., Tsuruda K., Morishita M., Uchida M. Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions. *Dental Material*, –2000. –№ 16. –P. 452–455.

178. Szczepanowicz K., Stefanska J., Socha R.P., Warszynski P. Preparation of silver nanoparticles via chemical reduction and their antimicrobial activity. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. –2010. –№ 45. –P. 85–98.

178. Songping W., Shuyuan M. Preparation of ultrafine silver powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCI. *Materials Chemical and Physics*. –2005. –№ 89. –P. 423-427.

179. Киця А., Гринда Ю., Базиляк Л., Медведєвських Ю. Кінетика зародження нової фази в реакції відновлення йонів срібла гідратином. *Вісник*

Львівського університету. Серія хімічна. –2013. –Випуск 54. –Ч. 2. –С. 372–376.

180. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. Москва : Успехи химии, –2008. –Т. 77. –№ 3. –С. 242–269.

181. David D., Evanoff Jr., Chumanov G. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. *Chem. Phys. Chem.*, –2005. –V. 6. –P. 1221–1231.

182. Крюков А.И., Зиньчук Н.Н., Коржак А.В., Кучмий С.Я. Влияние условий каталитического синтеза наночастиц металлического серебра на их плазмонный резонанс. Киев : Теоретическая и экспериментальная химия, – 2003. –Т. 39. –№ 1. –С. 8–13.

183. Khan Z., Al-Thabaiti S. A., El-Mossalamy E. H., Obaid A. Y. Studies on the kinetics of growth of silver nanoparticles in different surfactant solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, –2009. –V. 73. –P. 284–288.

184. Chou K. S, Lu Yu. Ch., Lee H. H. Effect of alkaline ion on the mechanism and kinetics of chemical reduction of silver. *Materials Chem. and Phys.*, –2005. –V. 94. –P. 429–43.

185. Куцевол Н. В., Мельник Н.П., Чумаченко В.А. In situ синтез наночастинок срібла в поліелектролітних полімерних матрицях різної будови з використанням водню як відновлюючого агента. Київ : Полімерний журнал, – 2014. –Т. 36. –№ 4. –413–419.

186. Демченко В. Л., Крук А. С., Рябов С. В., Рибальченко Н. П., Кобилінський С. М., Гончаренко Л. А., Москаленко О. В. Вплив типу відновника на структуру, морфологію, термомеханічні та антимікробні властивості срібловмісних нанокompозиті. Київ : Полімерний журнал, –2019. – № 4. –С. 240–245.

187. Bohren C. F. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. NY, – 1983. – 541 p.

188. Courrol L.C., Silva F., Gomes L. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

Engineering Aspects. –2007. –№ 305. –P. 54–57.

189. Булавінець Т. О., Яремчук І. Я., Бартків Л. В., Бобицький Я. В. Вплив умов синтезу на формування срібних наноструктур під дією електромагнітного випромінювання. Київ : Мікросистеми та фізична електроніка, –2019. –Т. 24. –№ 3. –P. 6–12.

190. Z. Danková, A. Mockovčiaková, S. Dolinská, Influence of ultrasound irradiation on cadmium cations adsorption by montmorillonite, Desalination and Water Treatment, –2014, – 52, –P. 5462–5469.

191. Y. Erten-Kaya, F. Cakicioglu-Ozkan, Effect of ultrasound on the kinetics of cation exchange in NaX zeolite, Ultrasonics Sonochemistry, 2012. –V.9 –№3, – P. 701-706.

192. S.K. Ouki, C. Cheeseman, R. Perry, Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, Environmental Science and Technology, –1993, –№27, –P. 1108-1116.

193. U. Wingenfelder, C. Hansen, G. Furrer, R. Schulin, Removal of heavy metals from mine waters by natural zeolites, Environmental Science and Technology, –2005, –№39, –P. 4606–4613.

194. X. Lia, C. Lina, Y. Wanga, M. Zhaoa, Y. Houa, Clinoptilolite Adsorption Capability of Ammonia in Pig Farm, Procedia Environmental Sciences, International Society for Environmental Information Sciences 2010 Annual Conference (ISEIS), 2 (2010) 1598–1612.

195. H-F. Chen, Y-J. Lin, B-H. Chen, I. Yoshiyuki, S. Y-H. Liou, R-T. Huang, A Further Investigation of  $\text{NH}_4^+$  Removal Mechanisms by Using Natural and Synthetic Zeolites in Different Concentrations and Temperatures, Minerals, –2018, –№8, –P. 499; doi:10.3390/min8110499.

196. K. B. Payne, T. Abdel-Fattah, Adsorption of Divalent Lead Ions by Zeolites and Activated Carbon: Effects of pH, Temperature, and Ionic Strength, Journal of Environmental Science and Health Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, –2004, –A39, –P. 2275–2291. DOI: 10.1081/ESE-200026265



«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Проректор  
Національного університету  
«Львівська політехніка»  
Демидов І.В.  
« 2021 р.»



«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Директор ТОВ  
«АКС-Мінерал»  
Жук Т.В.  
« 2021 р.»



### ПРОТОКОЛ

результатів експлуатації установки очищення природної підземної води на підприємстві ТОВ «Агрокомпанія «Рата» (с. Синьковичі Жовківського р-ну Львівської обл.)

На підприємстві ТОВ «Агрокомпанія «Рата» (с. Синьковичі Жовківського р-ну Львівської обл.) у відділенні підготовки води була встановлена модульна фільтрувальна установка підготовки природної підземної води для споживання худобою продуктивністю 4 м<sup>3</sup>/год, в якій як фільтрувальну засипку використано природній клиноптилоліт, модифікований сріблом в іонному вигляді та у вигляді високодисперсних частинок. Установка призначена для очищення підземної води від іонів заліза(II) та унеможливлення її бактеріального забруднення. Методика модифікування клиноптилоліту іонами та високодисперсними частинками була розроблена на кафедрі хімії і технології неорганічних речовин (ХТНР) Національного університету «Львівська політехніка». Фільтрувальна засипка, модифікована іонами та високо дисперсними частинками срібла, була приготована на кафедрі ХТНР.

Модульна фільтрувальна установка безперервно експлуатується на підприємстві з липня 2020 р. і по теперішній час (25.03.2021 р.) без заміни фільтрувальної засипки. Установка складається з модуля окиснення заліза(II) до заліза(III), яке утворює малорозчинний заліза(III) гідроксид, та двох модулів очищення води від заліза(III) гідроксиду та знезаражування води, заповнених модифікованим сріблом клиноптилолітом, які працюють по чергово в режимі «очищення – регенерація».



Впродовж цього часу періодично, наприклад, 17.07.2020 р. і 11.09.2020 р., проводили аналіз води на вміст іонів заліза(II).

Вміст іонів заліза(II) у воді визначали фотометрично за ДСТУ ISO 6332:2003.

Початковий вміст іонів заліза(II) дорівнював 2,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Після очищення вміст іонів заліза дорівнював 0,14 мг/дм<sup>3</sup> (17.07.2020 р.) і 0,18 мг/дм<sup>3</sup> (11.09.2020 р.), що відповідає вимогами ДСанПіН 2.2.4-171-10 (не більше 2,0 мг/дм<sup>3</sup>).

Проведені санітарно-бактеріологічні дослідження очищеної води методом посіву показали відсутність патогенної мікрофлори та значення мікробного числа в межах 300...350, що відповідає вимогам ДСанПіН 2.2.4-171-10 (не більше 1000).

Висновок: фільтрувальна засипка на основі природного модифікованого сріблом клиноптилоліту забезпечує очищення природної підземної води до нормативних показників щодо вмісту іонів заліза(II) та санітарно-бактеріологічних показників.

Від НУ «Львівська політехніка»



Знак З.О.

Машталер А.С



Мних Р.В.

Від ТОВ «Акс- мінерал»



Жук Т.В.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор

Національного університету  
«Львівська політехніка»

п. Давидчак О.Р.

2021 р.

### АКТ

про впровадження результатів наукових досліджень у навчальний процес

Комісія у складі: голови науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюк В.М., к.т.н., доц. Ларук М.М., д.х.н., доц. Буклів Р.Л. склала акт у тому, що результати наукових досліджень з дисертаційної роботи Машталер А.С. «Засади технології сорбентів на основі природного клиноптилоліту, модифікованого сріблом», а саме:

– застосування акустичних коливань та електромагнітних випромінювань для інтенсифікації гетерогенних хіміко-технологічних процесів;

– очищення природних вод сорбентами та їх знезаражування сполуками срібла;

використовуються й впроваджені у навчальний процес кафедри хімії і технології неорганічних речовин у теоретичних і лабораторних заняттях з дисциплін «Сучасні процеси у технології неорганічних речовин» (теми «Акустичні методи інтенсифікації ХТП», «Електромагнітні методи інтенсифікації ХТП») та «Кондиціонування стічних вод» (тема «Методи знезаражування природних вод» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин і водоочищення».

Голова Науково-методичної  
ради ІХХТ, проф.

Секретар, доцент

Доцент каф. ХТНР

Атаманюк В.М.

Ларук М.М.

Буклів Р.Л.

