

DOI: 10.31319/2519-2884.45.2024.20

УДК 543.544:541

Знак З.О., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0002-3871-4063, e-mail: znak_zo@ukr.net

Матвій Т.І., здобувач третього (доктор філософії) рівня освіти,

e-mail: taras.matviiv.ihorovych@gmail.com

Національний університет „Львівська політехніка”, м. Львів

Znak Zenovii, Doctor of technical sciences, Head of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

Matviiv Taras, postgraduate student

Lviv Polytechnic National University, Lviv

ДЕГІДРАТУВАННЯ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ ПІД ДІЄЮ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НВЧ-ДІАПАЗОНУ

У статті наведено результати дегідратації попередньо насиченого водяною паром природного клиноптилоліту під дією електромагнітного випромінювання у надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні. Встановлено, що на сорбційну здатність природного цеоліту впливає його дисперсність. Показано, що під дією НВЧ-випромінювання відбувається часткове (близько 70 %) видалення фізично сорбованої води. Встановлено, що після оброблення клиноптилоліту у НВЧ-полі характер термогравіметричних кривих змінюється. Поясненням цього може бути взаємодія молекул води як диполів з каркасними катіонами клиноптилоліту під дією НВЧ-випромінювання.

Ключові слова: клиноптилоліт; сорбція; десорбція; водяна пара; електромагнітне випромінювання.

The article presents the results of dehydration of natural clinoptilolite pre-saturated with water vapor under the action of electromagnetic radiation in the ultra-high frequency (UHF) range. It was established that the sorption capacity of natural zeolite is influenced by its dispersion. It is shown that partial (about 70%) removal of physically sorbed water occurs under microwave radiation. It was established that after processing clinoptilolite in the microwave field, the nature of the thermogravimetric curves changes. This can be explained by the interaction of water molecules as dipoles with the framework cations of clinoptilolite under the influence of microwave radiation.

Key words: clinoptilolite; sorption; desorption; water vapor; electromagnetic radiation.

Постановка проблеми

Природні цеоліти належать до неорганічних сполук (алюмосилікати) з кристалічною решіткою, яка містить регулярний масив мікроканалів з наноскопічним розміром пор. Завдяки такій мікропористій структурі цеолітам, клиноптилоліту, зокрема, притаманна дуже велика внутрішня поверхня [1, 2]. Тому їх використовують у технологічних процесах як осушувачі газів [3], адсорбенти [4–8], фільтрувальні матеріали з антибактеріальними властивостями тощо. Завдяки значному поширенню у природі та високому вмісту основного мінералу — наприклад, клиноптилоліту — природні цеоліти економічно привабливіші ніж синтетичні [9].

Попередніми дослідженнями встановлено, що дегідратація клиноптилоліту сприяє збільшенню його сорбційної ємності, зокрема, щодо іонів аргентуму [10]. Тому вивчення процесу дегідратації клиноптилоліту під дією різних за природою фізичних полів дасть змогу встановити енергетично вигідний процес дегідратації, а відтак і вибрати раціональні умови модифікування клиноптилоліту.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Дегідратація природного клиноптилоліту, як і його структура та властивості, була предметом вивчення низки дослідників [1]. За даними [11], в області температур до 100 °С відбу-

вається швидка десорбція води з поверхні зерен у порошкоподібному зразку. Середня частина, між 200 і 300 °С, характеризується повільною десорбцією внутрішньо адсорбованої води, яку ще називають «слабко зв'язаною водою». В області температур від 450 до 500 °С відбувається десорбція невеликої кількості внутрішньо адсорбованої води — «щільно зв'язаної».

За даними літератури, адсорбційно–десорбційні характеристики цеолітів суттєво залежать від їх катіонного складу, тому як рівноважні, так і кінетичні властивості адсорбції можуть бути змінені за допомогою іонного обміну [12]. З ймовірністю катіони, які переважно беруть участь у кінетиці адсорбції води, присутні в суперклітинах, оскільки вони утворюють канали. У випадку клиноптилоліту катіони калію містяться у суперклітинах і тому вони відіграють провідну роль у процесі адсорбції—десорбції води. Процес гідратації катіонів, присутніх на відкритій пористості стінки цеоліту можна представити хімічним приєднанням до катіону однієї або кількох молекул води щоб перетворити його на сольватований катіон.

За допомогою електрофізичних методів, зокрема, за провідністю, було вивчено процеси гідратації—дегідратації природного клиноптилоліту, в яких підтверджено роль катіонного складу мінералу [3].

Однак в усіх дослідженнях процес десорбції води здійснювали під дією теплового поля, тобто за рахунок підведення теплоти внаслідок теплопередачі. Проте відомо, що ефективність підведення енергії до певних об'єктів, зокрема, тих, які містять сполуки–диполі, зростає у разі застосування електромагнітних випромінювань надвисокочастотного (НВЧ) діапазону. Оскільки алюмосилікатні матриці є «прозорими» для НВЧ–випромінювань, то цікавість викликає вивчення процесу дегідратації природного клиноптилоліту під їх дією.

Формулювання мети дослідження

Мета дослідження — виявлення особливостей дегідратації природного клиноптилоліту під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання.

Виклад основного матеріалу

Дослідження проводили з використанням природного (нативна форма) клиноптилоліту Сокирницького родовища (Закарпатська область). Мінеральний склад клиноптилоліту як породи, мас. %: клиноптилоліт (мінерал) — 70...80; монтморилоніт — 2...5; кварц — 5...10; польовий шпат — 5...10; карбонати — 1...3; слюда — 1...3. Елементний склад, % (їх вміст подано у вигляді вищих оксидів): SiO_2 — 65,0...71,3; Al_2O_3 — 11,5...13,1; CaO — 2,7...5,2; K_2O — 2,2...3,4; Fe_2O_3 — 0,7...1,9; MgO — 0,6...1,2; Na_2O — 0,2...1,3; TiO_2 — 0,1...0,3; MnO — 0,04; P_2O_5 — 0,02. Поруватість цеоліту — 38...42 %. У дослідженнях використовували фракції цеоліту, які часто використовують у різних процесах фільтрування, зокрема, при очищенні природної води від зависів, а саме: мм: 0,25—0,50; 0,50—1,0; 1,0—1,5; 1,5—2,0; 2,0—2,5, 2,5—3,0 (еквівалентний діаметр частинок цеоліту відповідних фракцій дорівнював 0,375; 0,75; 1,25; 1,75; 2,25, 2,75 мм).

Раніше виконаними дослідженнями встановлено, що різні зразки природного клиноптилоліту характеризуються різним вмістом різних форм води (як відомо, вона перебуває у формі фізично сорбованої, гідратної, у вигляді поверхневих ОН–груп). Це зумовлено відмінністю умов, передусім погодних, за яких його видобували, здійснювали первинне перероблення (наприклад, подрібненням), транспортуванням, зберіганням тощо. Тому для забезпечення однакового вмісту вологи у клиноптилоліті, що надалі сприяє отриманню коректних результатів дегідратації під дією електромагнітного НВЧ–випромінювання, його насичували парами води в ізотермічних умовах за температури $30 \pm 0,1$ °С [13]. Для цього зразки клиноптилоліту різних фракцій масою $45 \pm 0,5$ г поміщали в окремі чашки Петрі (відкриті) у вигляді тонкого (2—3 мм) шару. Попередньо усі зразки клиноптилоліту висушували (термічно активували) за температури 100 ± 1 °С для забезпечення однакових початкових умов для сорбції водяної пари. Чашки Петрі з цеолітом поміщали у закритому ексикаторі над дистильованою водою (1 дм³), який своєю чергою поміщали у термостат ТС-80М. Періодично за допомогою електронної ваги Axus AD-500 визначали масу поглинутої водяної пари. Насичення клиноптилоліту водяною парою проводили до досягнення сталої маси зразків цеоліту, тобто до встановлення рівноваги.

Дегідратацію клиноптилоліту в полі НВЧ-випромінювання проводили з використанням НВЧ-печі «Samsung» (частота НВЧ-випромінювання 2,45 ГГц) за потужності 500 Вт. Для цього наважку цеоліту певної фракції ($10 \pm 0,1$ г) поміщали на годинникове скло, а його у відкриту чашку Петрі, якою накривали хімічну склянку з водою, що слугувала «водяним навантаженням» (рис. 1). Остання призначена для поглинання НВЧ-випромінювання, щоб уникнути можливого пошкодження магнетрона НВЧ-печі, якщо цеоліт перестає поглинати НВЧ-енергію.

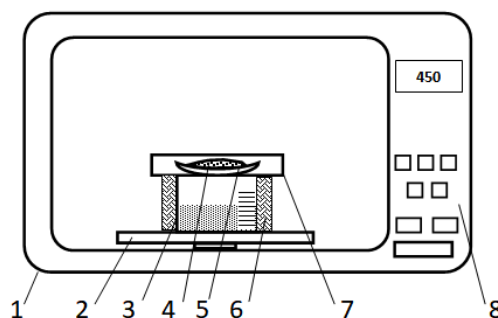


Рис. 1. Схема установки для дослідження дегідратації насиченого водяною парою клиноптилоліту у НВЧ-полі: 1 — НВЧ-піч; 2 — обертова підставка; 3 — склянка з водою; 4 — цеоліт; 5 — годинникове скло; 6 — теплоізоляція; 7 — чашка Петрі; 8 — панель керування

Термічний аналіз зразків клиноптилоліту проводили термогравіметрично (дериватограф системи «Paulik, Paulik, Erdey Q-1500D») у динамічному режимі за швидкості нагрівання 5 К/хв, атмосфера — повітря; маса зразків — 500 ± 10 мг, а саме: визначали втрату маси зразків під час нагрівання (термогравіметрія — TG), швидкість втрати маси (диференційна термогравіметрія — DTG), теплові ефекти (диференційний термічний аналіз — DTA). Еталонна речовина — алюмінію оксид.

Встановлено, що процес сорбції водяної пари активованим за температури 100 °С клиноптилолітом до досягнення сталої його маси, тобто до встановлення рівноваги між водяною парою над рідною та сорбованою цеолітом водяною парою, є тривалим; він тривав близько 55 діб. Загалом, це узгоджується з даними інших авторів [14]. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від його еквівалентного діаметра подано на рис. 2.

Така, дещо неочікувана залежність, ймовірно, зумовлена впливом стану поверхні частинок клиноптилоліту, яка формувалась під час подрібнення мінералу.

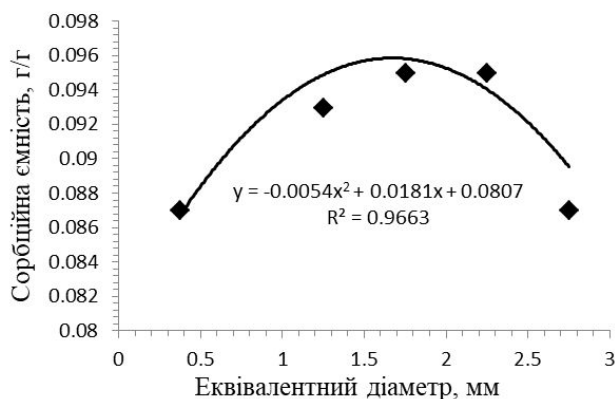


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту (активованого за температури 100 °С) щодо парів води від його еквівалентного діаметра

Відповідно до нових даних відомо, що в діапазоні 20—175 °С з клиноптилоліту видаляється фізично сорбована вода [15]. Методом ДТА встановлено (рис. 3), що для фракції клиноптилоліту 0,25—0,5 мм у цьому діапазоні втрата маси становить 11,9 % (за загальної втрати маси по досягненню 500 °С 16,1 %), що відповідає вмісту фізично сорбованої вологи 0,119 г/г.

Це означає, що окрім 0,087 г водяної пари, поглинутої 1 грамом клиноптилоліту (активованого за 100 °С) у ньому містилось ще 0,032 г фізично сорбованої, а також 0,042 г/г води в інших формах (координаційна та у вигляді ОН-груп). У діапазоні 20—100 °С видаляється води 0,081 г/г, що становить 68 % від загальної кількості фізично сорбованої. При цьому найбільша кількість цієї води десорбує до температури 96 °С. У діапазоні 100—175 °С видаляється решта фізично сорбованої води — близько 25 %.

Схожі залежності десорбованої води від температури спостерігаються і для інших фракцій клиноптилоліту. Наприклад, для фракції 2,5—3,0 ДТА наведено на рис. 4. Так, при досягненні температури 100 °С видаляється 65 % фізично сорбованої води.

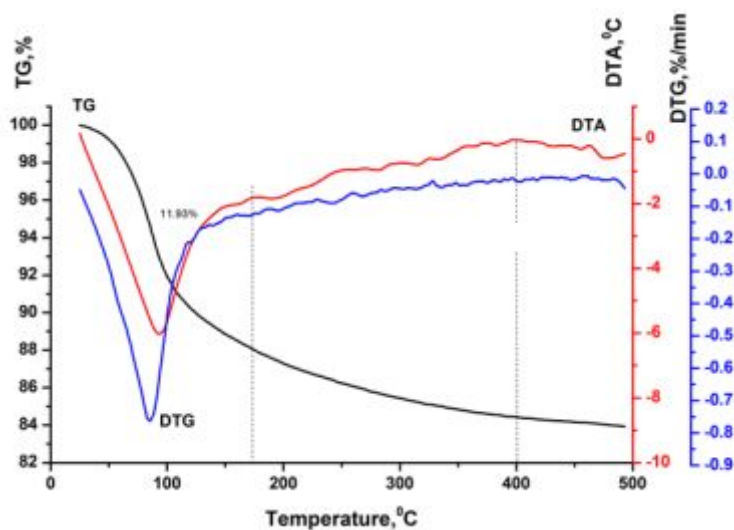


Рис. 3. Термограма клиноптилоліту (0,25—0,5 мм), попередньо насиченого водяною парою

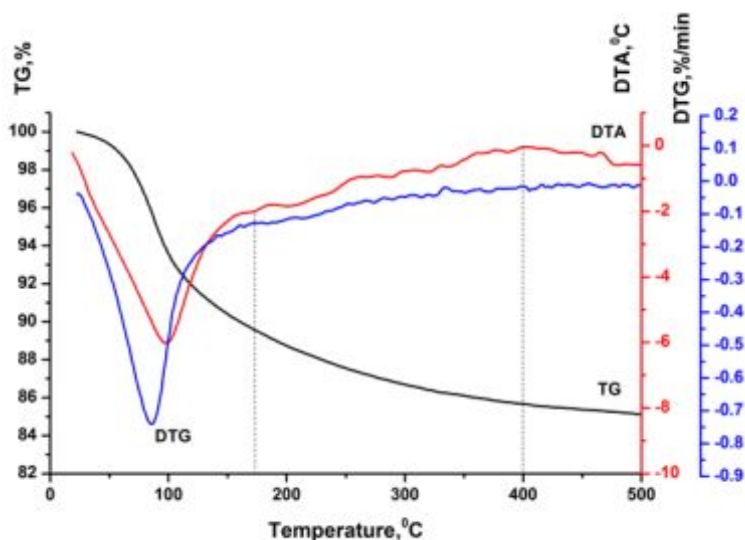


Рис. 4. Термограма клиноптилоліту (2,5—3,0 мм), попередньо насиченого водяною парою

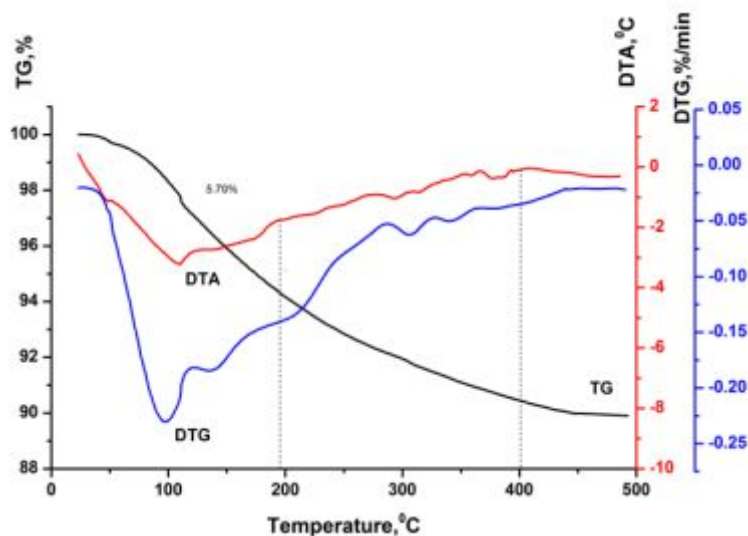


Рис. 5. Термограма клиноптилоліту (0,25—0,5 мм), попередньо насиченого водяною парою, після оброблення в НВЧ-полі

Можна було очікувати, що під дією надвисокочастотного електромагнітного випромінювання буде виділятися фізично сорбована вода, як яскраво виражений диполь, яка ані координаційно не зв'язана із катіонами клиноптилоліту, ані не перебуває у вигляді поверхневих ОН-груп. Однак після оброблення зразків клиноптилоліту у НВЧ-полі (до досягнення сталої маси) виявили, що у діапазоні 20—175 °С також спостерігається зміна маси (рис. 5). Це відповідає видаленню фізично сорбованої води. Наприклад, для фракції 0,25—0,5 мм вміст фізично сорбованої води становив 0,050 г/г, тобто 42 % від початкового (0,119 г/г). До температури 100 °С видаляється 0,018 г/г води (36 % від 0,059 г/г). Можна припустити, що зі зменшенням вмісту води передача до її молекул енергії НВЧ-поля, яка, як відомо, трансформується на їх коливні рухи, а відтак — на теплову енергію, стає менш ефективною. Однак при збільшенні температури від 100 до 144 °С знову спостерігається втрата маси, що відповідає десорбції води у кількості 0,02 г/г (тобто ще 40 %). Причому, характер кривих DTG і DTA (рис. 5) відрізняється від таких для зразків, які у НВЧ-полі не обробляли (рис. 3). Зокрема, на кривій DTG чітко спостерігається екстремум (мінімум) в області 144 °С; на кривій DTA за цієї температури також спостерігається мінімум, але менш виражений. При цьому спостерігається практично монотонне зменшення маси зразка (зміна TG без наявності вираженого плато на кривій).

Варто зауважити, що зі збільшенням швидкості нагрівання зразків клиноптилоліту, оброблених у НВЧ-полі, від 5 до 10 град/хв другий екстремум на кривих DTG стає менш вираженим.

У діапазоні 175—500 °С як для не обробленого у НВЧ-полі, так і обробленого у НВЧ-полі клиноптилоліту (фракція 0,25...0,5 мм) втрати маси практично однакові і дорівнюють 0,0414 г/г і 0,0428 г/г відповідно (рис. 5). Однак за температури близько 300 і 350 °С на кривих DTG і DTA фіксуються виражені екстремуми, які відсутні для клиноптилоліту без оброблення у НВЧ-полі (рис. 3). «Розмитий» ендоефект спостерігається і в області 350...450 °С.

Після оброблення в НВЧ-полі частинок клиноптилоліту більших розмірів криві DTG і DTA також відрізняються від таких для необроблених. Але втрати маси та області ендоефекту спостерігаються за дещо інших температур. Наприклад, на кривій DTG для фракції клиноптилоліту 2,5—3,0 мм також чітко виражений другий мінімум але за температури — 128 °С (рис. 6). При цьому втрата маси в діапазоні 100—128 °С дорівнює 0,012 г/г, що практично дорівнює втраті маси за 20—100 °С (0,014 г/г). В області 250—375 °С спостерігається розмитий ендоефект і більш виражений за 380 °С. Однак, як і для фракції 0,25—0,5 мм, загальна втрата маси в діапазоні 200—500 °С така сама, як і для не обробленого клиноптилоліту.

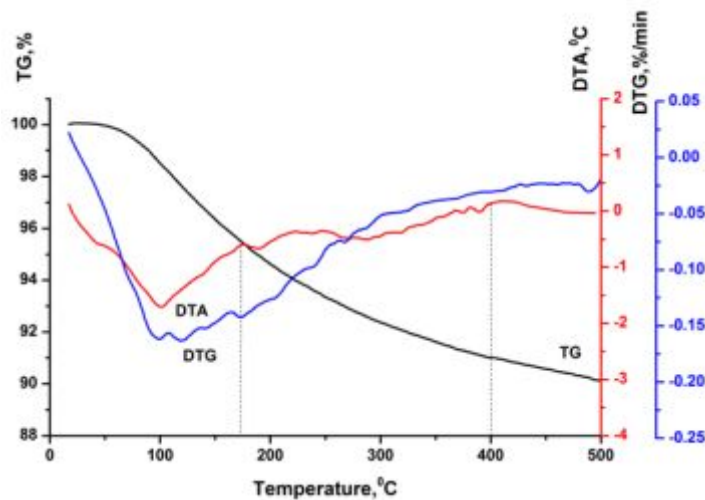


Рис. 6. Термограма клиноптилоліту (2,5—3,0 мм), попередньо насиченого водяною парою, після оброблення в НВЧ-полі

Загалом, характер кривих DTG і DTA для необроблених та оброблених у НВЧ-полі зразків клиноптилоліту відрізняються. Якщо для перших існує доволі чітка температурна область видалення фізично сорбованої води, то для оброблених в НВЧ-полі зразків область видалення такої води не обмежується значенням температури 200 °С. Дегідратація продовжується, але вже за участю координаційно зв'язаної води. Відповідно на кривих TG (рис. 5 і 6) чіткі перегини в області 100 °С, як для необроблених (рис. 3 і 4), не спостерігаються.

Дуже схожі закономірності відмічено для усіх фракцій клиноптилоліту. Отже, можна припустити, що НВЧ-поле (за даної потужності (500 Вт) і частоти (2,45 ГГц)) практично не впливає на координаційно зв'язані молекули води та поверхневі ОН-групи.

Отже, на підставі даних з деградації клиноптилоліту, попередньо насиченого водяною парою, встановлено, що під дією НВЧ-поля десорбує лише частина фізично сорбованої води — близько 70 %. Водночас, ймовірно, молекули решти фізично сорбованої води у міру зменшення їх вмісту у цеоліті, координують з катіонними центрами клиноптилоліту (як каркасними, так і обмінними катіонами) за рахунок катіон-дипольних сил, на які, ймовірно, впливають електромагнітні коливання. Це припущення узгоджується з результатами досліджень [14], які, однак, проводили без використання НВЧ-випромінювання.

Виявлені особливості дегідратації клиноптилоліту під дією НВЧ-випромінювання зумовлюють необхідність подальшого, більш детального вивчення цього процесу.

Висновки

1. Зі збільшенням розмірів частинок клиноптилоліту від 0,25 до 2,5 мм рівноважна сорбційна здатність збільшується, ймовірно, за рахунок морфології поверхні.

2. Під дією електромагнітних випромінювань НВЧ-діапазону десорбує лише близько 70 % фізично сорбованої води, якою у вигляді водяної пари було попередньо насичено клиноптилоліт різних фракцій. Решта, ймовірно, до певної температури утримується у структурі клиноптилоліту за рахунок катіон-дипольних сил, що підтверджується даними термогравіметричного аналізу.

Список використаної літератури

1. Moshoeshoe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V.A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *American Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 7(5). P. 196–221. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>

2. Kordalam N., Wyszkowski M. Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules*. 2024. 29, 1069. <https://doi.org/10.3390/molecules29051069> Carotenuto G. How 'hydrophilic sites' work in the water adsorption/desorption by Natural Clinoptilolite. *European Journal of Engineering Research and Science*. 2019. Vol. 4(3). P. 183–189. <http://dx.doi.org/10.24018/ejers.2019.4.3.1197>
3. Kulprathipanja S. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 2010. 593. DOI:10.1002/9783527629565
4. Elboughdiri N. The Use of Natural Zeolite to Remove Heavy Metals Cu (II), Pb (II) and Cd (II), from Industrial Wastewater. *Cogent Engineering*. 2020. 7. 1782623. doi.org/10.1080/23311916.2020.1782623.
5. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namiesnik J. Study of the Selection Mechanism of Heavy Metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺) Adsorption on Clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. 304. 21–28. [doi:10.1016/j.jcis.2006.07.068](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.068)
6. Wingenfelder U., Hansen C., Furrer G., Schulin R. Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites. *Environ. Sci. Technol.*, 2005. 39. 12, 4606–4613. doi.org/10.1021/es048482s
7. Bogdanov B., Georgiev D., Angelova K., Yaneva K. Natural Zeolites: Clinoptilolite Review. Scientific papers of International Science conference "Economics and Society development on the Base of Knowledge" (June 4–5, 2009), Stara Zagora (Bulgaria), 2009, P. 6–11.
8. Carotenuto G., Camerlingo C. Kinetic investigation of water physisorption on natural clinoptilolite at room temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 302. 110238. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110238> Get rights and content
9. Знак З.О., Грабаровська А.С., Зінь О.І., Дяденчук А.В. Модифікування термічно активованого природного кліноптилоліту йонами аргентуму. *Вісник Черкаського державного технологічного університету. Технічні науки*. 2019. № 4. С. 79–87.
10. Knowlton, G.D., White, T.R., McKague, H.L. Thermal study of types of water associated with clinoptilolite. *Clay and Clay Minerals*. 1981. Vol. 29(5). P. 403–411.
11. Ackley M.W., Rege S.U., Saxena H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gasses. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 61. P. 25–42. [doi:10.1016/S1387-1811\(03\)00353-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00353-6)
12. Znak Z., Kochubei V. Influence of Natural Clinoptilolite Modification with Ions and Zero-Valent Silver on its Sorption Capacity. *Chemistry & Chemical Technology*. 2023. Vol. 17, No. 3, P. 646–654. <https://doi.org/10.23939/chcht17.03.646>
13. Carotenuto G. Isothermal Kinetic Investigation of the Water–Cations Interaction in Natural Clinoptilolite. *European Journal of Engineering Research and Science*. 2019. Vol. 4, No. 5. P. 199–125. <http://dx.doi.org/10.24018/ejers.2019.4.5.1341>
14. Kochubei V.V., Yaholnyk S.G., Kniaz S.V., Parashchuk L.Y., Malovanyy M.S. Research into the Influence of Activation Conditions of Transcarpathian Clinoptilolite on its Adsorption Capacity. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2020. 4. 80–87. [http://doi: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-80-87](http://doi:10.32434/0321-4095-2020-131-4-80-87)

DEHYDRATION OF NATURAL CLINOPTILOLITE UNDER THE EFFECT OF ELECTROMAGNETIC RADIATION IN THE MICROWAVE RANGE

Abstract

Natural zeolites, in particular, clinoptilolite, are characterized by a high adsorption capacity for many pollutants, as well as a significant cation exchange capacity. Therefore, it is widely used in natural and wastewater treatment processes, medicine, etc. Modification of natural zeolites, for example, with silver ions, makes it possible to ensure, in addition to sorption, their antibacterial properties. Previous studies have established that modification of pre-dehydrated clinoptilolite makes it possible to increase its sorption capacity with respect to modifier ions, for example, silver.

Studies on the dehydration of natural clinoptilolite were carried out after saturating it with water vapor until reaching equilibrium at a temperature of 30 °C. It was established that the sorption capacity of clinoptilolite, previously thermally activated at a temperature of 100 °C, with respect to water vapor increases with an increase in the size of zeolite particles from 0.25 to 2.5 mm. This may be due to the influence of the state of the surface of the particles. As the particle size increases further, the sorption capacity naturally decreases.

The method of thermogravimetric analysis confirmed that thermal dehydration of clinoptilolite occurs in three temperature ranges. The first of them in the range of 20–175 °C corresponds to the desorption of physically sorbed water. Using the DTA method, it was established that after treatment of clinoptilolite saturated with water vapor in the microwave field (frequency 2.45 GHz, power 500 W), only about 70 % of the physically sorbed water desorbs before reaching a constant mass (its total content was determined by the DTA method of the initial sample). Moreover, several temperature intervals are clearly distinguished on the DTG and DTA curves, where the endo effect and mass loss are observed. At the same time, on the DTG and DTA curves for the initial (untreated in the microwave field) samples, the allocation of physically sorbed water is manifested by one clear minimum. The obtained data give grounds for asserting that under the action of the microwave field, after desorption of part of the water whose molecules are dipoles, the rest is retained in the 3D structure of clinoptilolite due to the cation-dipole interaction.

References

- [1] Moshoeshe, M., Nadiye-Tabbiruka, M. S., Obuseng, V. (2017). A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *American Journal of Materials Science*. Vol. 7(5). P. 196–221. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>
- [2] Kordalam N., Wyzkowski, M. (2024). Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules*. 29, 1069. <https://doi.org/10.3390/molecules29051069>
- [3] Carotenuto, G. (2019). How 'hydrophilic sites' work in the water adsorption/desorption by Natural Clinoptilolite. *European Journal of Engineering Research and Science*. Vol. 4(3). P. 183–189. <http://dx.doi.org/10.24018/ejers.2019.4.3.1197>
- [4] Kulprathipanja, S. (2010). Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*. 593. DOI:10.1002/9783527629565
- [5] Elboughdiri, N. (2020). The Use of Natural Zeolite to Remove Heavy Metals Cu (II), Pb (II) and Cd (II), from Industrial Wastewater. *Cogent Engineering*. 7. 1782623. doi.org/10.1080/23311916.2020.1782623.
- [6] Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namiesnik, J. (2006). Study of the Selection Mechanism of Heavy Metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) Adsorption on Clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 304. 21–28. [doi:10.1016/j.jcis.2006.07.068](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.068)
- [7] Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G., Schulin, R. (2005). Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites. *Environ. Sci. Technol.* 39. 12, 4606–4613. doi.org/10.1021/es048482s
- [8] Bogdanov, B., Georgiev, D., Angelova, K., Yaneva, K. (2009). Natural Zeolites: Clinoptilolite Review. Scientific papers of International Science conference "Economics and Society development on the Base of Knowledge" (June 4-5, 2009) – Stara Zagora (Bulgaria), P. 6–11.
- [9] Carotenuto, G., Camerlingo, C. (2020). Kinetic investigation of water physisorption on natural clinoptilolite at room temperature. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 302. 110238. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110238> Get rights and content
- [10] Znak, Z.O., Hrabarovska, A.S., Zin, O.I., Diadenchuk A.V. (2019). Modyfikuvannya termichno aktyvovanoho pryrodnoho klynoptylolitu yonamy argentumu. [Modification of thermally activated natural clinoptilolite with argentum ions]. *Visnyk Cherkaskoho derzhavnoho tekhnolohichnoho universytetu. Tekhnichni nauky*. № 4. P. 79–87. [in Ukrainian].
- [11] Knowlton, G.D., White, T.R., McKague, H.L. (1981). Thermal study of types of water associated with clinoptilolite. *Clay and Clay Minerals*. Vol. 29(5). P. 403–411.
- [12] Ackley, M.W., Rege, S.U., Saxena, H. (2003). Application of natural zeolites in the purification

- and separation of gasses. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 61. P. 25–42. doi:10.1016/S1387-1811(03)00353-6
- [13] Znak, Z., Kochubei, V. (2003). Influence of Natural Clinoptilolite Modification with Ions and Zero-Valent Silver on its Sorption Capacity. *Chemistry & Chemical Technology*. Vol. 17, No. 3, P. 646–654. <https://doi.org/10.23939/chcht17.03.646>
- [14] Carotenuto, G. (2019). Isothermal Kinetic Investigation of the Water-Cations Interaction in Natural Clinoptilolite. *European Journal of Engineering Research and Science*. Vol. 4, No. 5. P. 199–125. <http://dx.doi.org/10.24018/ejers.2019.4.5.1341>
- [15] Kochubei, V.V., Yaholnyk, S.G., Kniaz, S.V., Parashchuk, L.Y., Malovanyy, M.S. (2020). Research into the Influence of Activation Conditions of Transcarpathian Clinoptilolite on its Adsorption Capacity. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 4. P. 80–87. doi: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-80-87

Надійшла до редколегії 07.10.2024