



I. С. Федів, К. В. Степова, Р. М. Конанець

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, Львів, Україна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4554-8347> – I. С. Федів

<https://orcid.org/0000-0002-2082-9524> – К. В. Степова

<https://orcid.org/0000-0003-2360-4002> – Р. М. Конанець



katyastepova@gmail.com

ВПЛИВ МЕТОДУ МОДИФІКУВАННЯ НА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КЛИНОПТИЛОЛІТУ

У багатьох країнах евтрофікація є основною проблемою забруднення води озер, водосховищ, океанів тощо. Технологія адсорбції та іонного обміну є більш ефективним способом видалення азоту та фосфору завдяки своїм перевагам, а саме компактності, простоті та високій ефективності в порівнянні з іншими методами. Адсорбція за допомогою мінералів вважається ефективним, простим і недорогим методом очищення навіть при низьких концентраціях. Клиноптилоліт – один з ефективних сорбентів, що виявляє молекулярно-ситову дію до різних газоподібних і рідких речовин (особливо до полярних молекул). Однак модифікування природних мінералів необхідне для зміни їх поверхневого заряду з негативного на позитивний і для того, щоб вони могли адсорбувати фосфат-аніони.

Серед відомих методів модифікування природних сорбентів виділяють опромінювання мікрохвилями як надійну технологію, що дає змогу швидко й ефективно готувати однорідні та контрольовані цеоліти, а також покращувати їхні функції.

Мета роботи. Встановити найбільш перспективний метод модифікування клиноптилоліту з метою покращення його сорбційних властивостей щодо евтрофікуючих агентів, зокрема фосфатів та іонів амонію.

З метою покращення сорбційних властивостей досліджуваних зразків їх піддавали таким видам попередньої обробки: прожарювання у муфельній печі при 550 °C протягом 3 год; опромінювання надвисокочастотними променями протягом 30 хв при потужності 790 Вт; опромінювання НВЧ-променями при контакті з сольовими розчинами: хлоридів заліза (III), міді (II) та кальцію. Встановлено, що найбільш перспективним методом модифікування клиноптилоліту з метою покращення його сорбційних властивостей щодо евтрофікуючих агентів, зокрема фосфатів та іонів амонію, є обробка металовмісними розчинами в полі дії надвисокочастотного електромагнітного випромінювання.

Ключові слова: стічні води, клиноптилоліт, надвисокочастотне випромінювання, адсорбція, фосфати, іони амонію.

I. Fediv, K. Stepova, R. Konanets

Lviv State University of Life Safety, Lviv, Ukraine

EFFECT OF DIFFERENT MODIFICATION METHODS ON THE SORPTION PROPERTIES OF CLINOPTILOLITE

In many countries, eutrophication is the main problem of water pollution. Adsorption and ion exchange technology is a more effective way to remove nitrogen and phosphorus due to its advantages, namely compactness, simplicity, and high efficiency compared to other methods. Adsorption by minerals is considered to be an effective, simple, and inexpensive method of purification even at low concentrations. Clinoptilolite is one of the effective sorbents that exhibits a molecular-sieving effect on various gaseous and liquid substances (especially polar molecules). However, modification of natural minerals is necessary to change their surface charge from negative to positive so that they can adsorb phosphate anions.

Among the well-known methods of modifying natural sorbents, microwave irradiation stands out as a reliable technology that enables the rapid and efficient preparation of homogeneous and controlled zeolites, as well as improving their functions.

The aim of the work. To establish the most promising method of modification of clinoptilolite to improve its sorption properties with eutrophication agents, in particular phosphate and ammonia.

To improve the sorption properties of the samples, they were modified by the following types of pre-treatment: calcination in a muffle furnace at 550 °C for 3 hours; irradiation with microwave radiation for 30 min at 790 W; exposure

to microwave radiation during contact with salt solutions: chlorides of iron (III), copper (II) and calcium. It has been established that the most promising method of clinoptilolite modification for improving its sorption properties concerning eutrophication agents, in particular phosphates and ammonia, is microwave irradiation in metal-containing solutions.

Keywords: wastewater, clinoptilolite, microwave irradiation, adsorption, phosphates, ammonia.

Постановка проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій. Підвищений рівень поживних речовин у водних джерелах може призвести до різних проблем, таких як цвітіння токсичних водоростей, загибель риби та вплинути на якість питної води через евтрофікацію [1, 2]. У багатьох країнах евтрофікація є основною проблемою забруднення води озер, водосховищ, океанів тощо [3]. Щоб вирішити проблеми евтрофікації, спричинені традиційними вторинними біологічними стічними водами, і реалізувати повторне використання стічних вод, що зменшує скидання стічних вод і зменшує дефіцит води, у багатьох країнах були проведені дослідження очищення стічних вод, зокрема такі, що пов'язані з видаленням азоту та фосфору [4-6].

До основних методів видалення азоту та фосфору застосовувалися різні фізичні, хімічні та біологічні методи обробки [7-10]. Однак біологічні процеси є нестабільними, оскільки якість води суттєво впливає на коефіцієнт видалення фосфатів. Тоді як у хімічних методах часто застосовується велика кількість хімікатів, а також виникають додаткові витрати та складнощі, пов'язані з утилізацією та нейтралізацією осадів, що утворюються внаслідок очищення. Було доведено, що деякі фізичні методи, такі як зворотний осмос та електродіаліз, або неефективні, або занадто дорогі. На даний час до найбільш перспективних методів очищення від N та P належать осадження, кристалізація, біологічне видалення, адсорбція та іонний обмін. Технологія адсорбції та іонного обміну є більш ефективним способом видалення азоту та фосфору завдяки своїм перевагам, а саме: компактності, простоті та високій ефективності порівняно з іншими методами. Адсорбція за допомогою мінералів вважається ефективним, простим і недорогим методом очищення від фосфатів та фосфору навіть за низьких концентрацій фосфатів [7, 9, 10, 11, 12].

Щороку у світі видобувається до 4 млн тон природних цеолітів. На відміну від бентоніту, який має двовимірну шарувату структуру, цеоліти, що складаються з Al^{3+} і Si^{4+} , утворюють тетраедричну форму з містком O, формуючи тривимірну пористу структуру з негативно зарядженою решіткою. Ці негативні заряди, збалансовані обмінними катіонами, роблять цеоліт одним із найпоширеніших іонообмінників і широко застосовуються для адсорбції. Клиноптилоліт – один з ефективних сорбентів, що виявляє молекулярно-ситову дію до різних

газоподібних і рідких речовин (особливо до полярних молекул) [3, 9]. Цей мінерал має високі значення швидкостей поглинання і адсорбційної ємності, поступаючись тільки синтетичним цеолітам. Однак модифікування природних мінералів необхідне для зміни їх поверхневого заряду з негативного на позитивний і для того, щоб вони могли адсорбувати фосфат-аніони [7].

Одним з найпоширеніших методів покращення сорбційних властивостей цеолітів є термічна обробка при підвищених температурах, що призводить до десорбції води та збільшення питомої поверхні [13]. Однак, термічна обробка при екстремальних температурах може призвести до погіршення структури і зменшення питомої поверхні та кристалічності. Іншими словами, надзвичайно високі температури попередньої обробки можуть спричинити пошкодження каркаса цеоліту, тоді як попередня обробка за низьких температур неефективна для випаровування води з пор цеоліту, що дає низьку питому поверхню. Відомо, що цеолітові структури руйнуються при високих температурах через руйнування хімічних зв'язків O-Si-O або O-Al-O у тетраедричній структурі атомів [14]. Висока термічна стабільність цеолітів залежить від співвідношення Si/Al. Найвищу термічну стабільність проявляють цеоліти з відношенням $Si/Al \geq 3,8$. Тому дослідження пористості та структурних змін на фоні термічної обробки важливі для застосування цеолітів як адсорбентів і молекулярних сит.

Опряміювання мікрохвилями природних сорбентів вважають надійною технологією, що дає змогу швидко й ефективно готувати однорідні та контрольовані цеоліти, а також покращувати їхні функції. Розроблено багато методів синтезу цеолітів за допомогою мікрохвильової технології [15]. Існує особливий інтерес до адсорбентів, які можуть ефективно очищати розчини з низькими початковими концентраціями фосфору та демонструвати низькі залишкові концентрації порядку мкг/л у стічних водах [7, 16]. Такі показники вмісту вимагаються законодавством Європейського Союзу та інших країн щодо очищення міських стічних вод [7, 17].

Мета роботи. Встановити найбільш перспективний метод модифікування клиноптилоліту з метою покращення його сорбційних властивостей щодо евтрофікуючих агентів, зокрема фосфатів та іонів амонію.

Матеріали та методи. Матеріал, що використовувався для дослідження – це

природний клиноптилоліт з родовища у с. Сокирниця, Хустського району Закарпатської області, рН водного екстракту – 7,75; насипна густина – 946,7 кг/м³.

Зразки природних сорбційних матеріалів для синтезу попередньо промивали, відмучували та висушували у сушильній шафі при температурі 80 °С до досягнення постійної маси. Після висушування зразки просіювали. Для роботи обирали фракцію 0,8-1,2 мм.

З метою покращення сорбційних властивостей досліджуваних зразків їх піддавали таким видам попередньої обробки:

- прожарювання у муфельній печі при 550 °С протягом 3 год;

- надвисокочастотне опромінення протягом 30 хв при потужності 790 Вт;

- опромінювання НВЧ-променями при контакті з сольовими розчинами: хлориду заліза (ІІІ) з концентрацією 20 г/л, хлориду міді (ІІ) з концентрацією 20 г/л та хлориду кальцію з концентрацією 20 г/л.

В колби об'ємом 500 мл вносили наважки природних матеріалів (20 г) і заливали відповідними розчинами солей по 250 мл. Після цього зразки піддавали дії НВЧ-випромінювання протягом 10 хв при потужності 790 Вт. Потім зразки промивали і сушили при температурі 80 °С до досягнення постійної маси.

Концентрацію іонів PO_4^{3-} у розчинах визначали за допомогою електрофотометричного визначення, що базується на вимірюванні оптичної густини жовтого фосфорванадієвомолібденового комплексу [18]. Концентрацію іонів амонію

визначали за допомогою спектрофотометра Genesys 10vis.

Результати досліджень та їх обговорення.

Під дією високої температури відбувається дегідроксилювання поверхні каталізатора і, як наслідок, зміна відношення вмісту активних центрів різних типів. Як показали результати рентгенофлюоресцентного аналізу (рис. 1) прожареного природного клиноптилоліту термічна обробка при 550 °С призводить до збільшення відносного вмісту оксидів алюмінію з 13,85 до 20,5 %, поряд зі зменшенням вмісту оксидів силіцію з 77,5 до 69,63 %. Такі зміни у співвідношенні Al_2O_3/SiO_2 можуть суттєво впливати на селективність досліджуваного матеріалу.

Показовим є зростання вмісту оксиду заліза у зразках, оброблених хлоридом феруму (ІІІ), причому модифікування, що проводилося під дією НВЧ-випромінювання, є більш ефективним. Вміст Fe_2O_3 збільшується з 2,4 до 3,17 % у зразку, модифікованому за звичайних умов, та до 5,35 % у зразку, що піддавався НВЧ-опроміненню. При модифікуванні клиноптилоліту хлоридом кальцію за звичайних умов вміст CaO у матеріалі не змінюється, тоді як опромінення зразка у даному розчині приводить до збільшення вмісту відповідного оксиду з 2,4 до 3,29 %. Модифікування хлоридом міді спричиняє збільшення вмісту CuO з < 0,01 до 1,8 %.

Очевидним є те, що опромінення НВЧ ЕМВ в процесі синтезу зразків сприяє іонному обміну всередині клиноптилолітової матриці. Збільшення вмісту модифікатора у складі цеоліту дає змогу зробити припущення про його більшу сорбційну ємність щодо фосфатів.

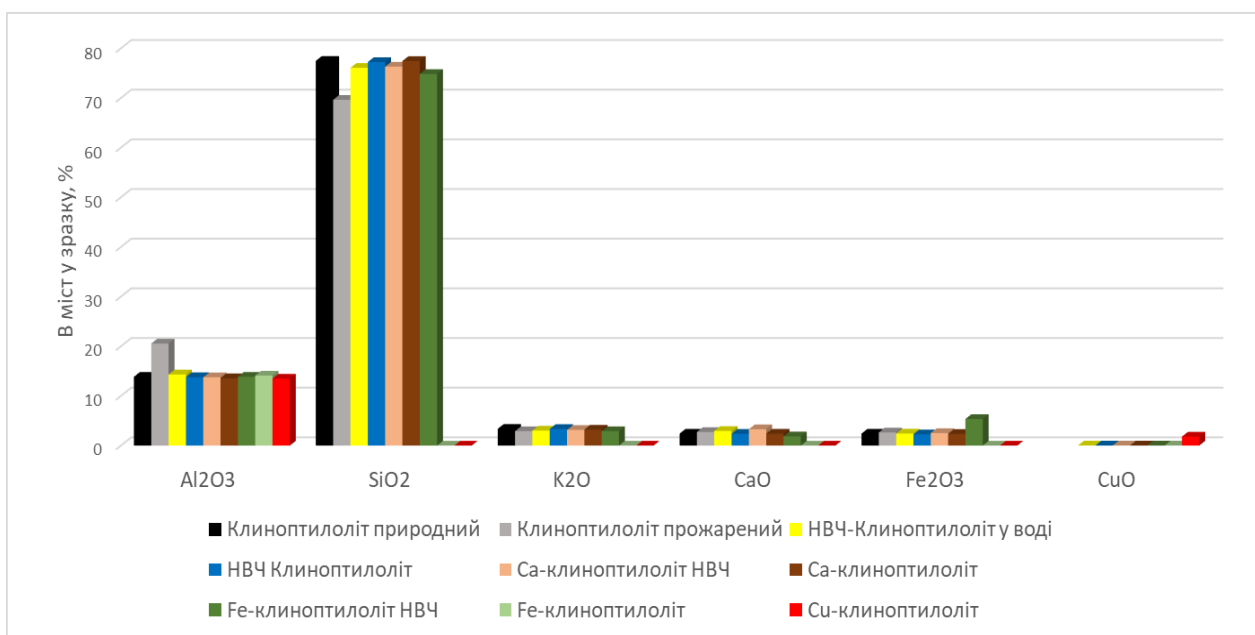


Рисунок 1 – Результати рентгенофлюоресцентного аналізу зразків клиноптилоліту

Дослідження максимальної сорбційної ємності зразків проводили за низьких та високих концентрацій відповідних іонів. Як показали результати досліджень (рис. 2), найкращою сорбційною ємністю щодо фосфатів в умовах як низьких (до 10 мг/л), так і високих (500-600 мг/л) концентрацій володіють Fe- та Cu-модифіковані НВЧ-опромінені зразки, що за низьких концентрацій

PO_4^{3-} проявляють ефективність 85,5 та 62,6 % відповідно. Ефективність поглинання іону NH_4^+ всіх без винятку зразків перевищує 90 %. Однак найвищу поглинальну здатність продемонстрували ті ж самі метал-модифіковані зразки. За ефективністю поглинання іону NH_4^+ їх можна поставити у послідовність Fe-клинотилоліт > Ca-клинотилоліт > Cu-клинотилоліт.

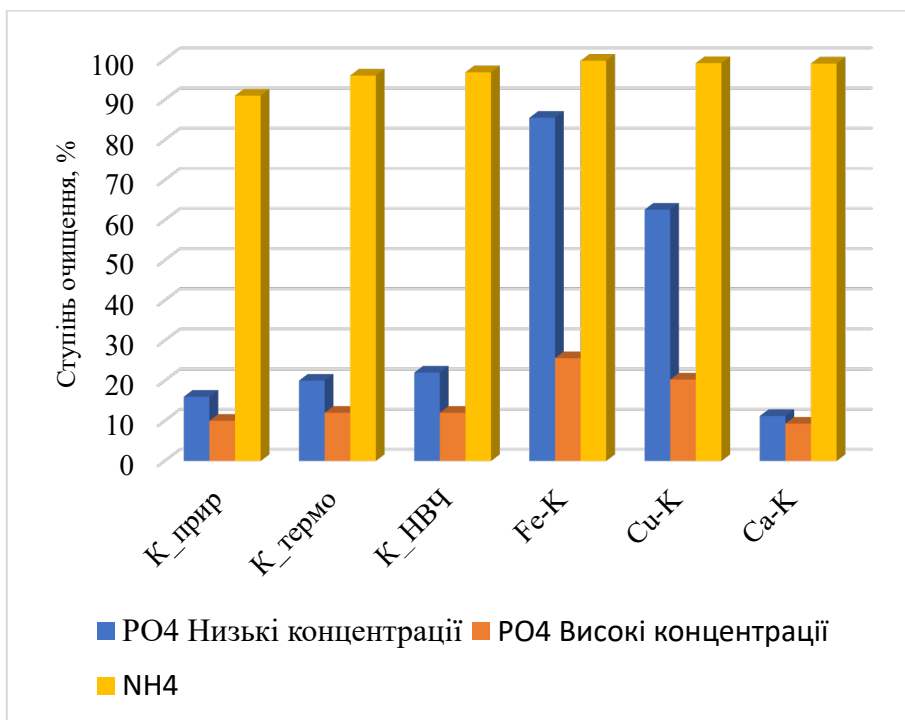


Рисунок 2 – Максимальна сорбційна ємність досліджуваних зразків щодо фосфатів та іону амонію

Враховуючи вищенаведене бачимо, що найбільш перспективними для очищення стічних вод від евтрофікуючих агентів виявилися НВЧ-опромінені Fe- та Cu-модифіковані зразки. Однак, ці припущення потребують подальшого дослідження в статичних та динамічних умовах. Крім того, слід буде перевірити отримані зразки сорбційних матеріалів на здатність до вимивання, зокрема іонів амонію. Самі лише лабораторні експерименти не можуть дати повної картини динамічного видалення іонів PO_4^{3-} та NH_4^+ . Тому необхідно провести польові випробування, щоб підтвердити можливість та особливості практичного застосування.

Висновки. Виявлено, що прожарювання природного клинотилоліту спричиняє збільшення відносного вмісту оксидів алюмінію з 13,85 до 20,5 %.

Опромінення НВЧ ЕМВ в процесі синтезу зразків сприяє іонному обміну всередині клинотилолітової матриці, що підтверджується суттєвим зростанням вмісту осаджених оксидів відповідних металів.

Найкращою сорбційною ємністю щодо фосфатів в умовах як низьких, так і високих

концентрацій володіють Fe- та Cu-модифіковані НВЧ-опромінені зразки

Ефективність поглинання іону NH_4^+ всіх без винятку зразків перевищує 90 %. За ефективністю поглинання іону NH_4^+ металовмісні зразки можна поставити у таку послідовність: Fe-клинотилоліт > Ca-клинотилоліт > Cu-клинотилоліт.

Встановлено, що найбільш перспективним методом модифікування клинотилоліту з метою покращення його сорбційних властивостей щодо евтрофікуючих агентів, зокрема фосфатів та іонів амонію, є обробка металовмісними розчинами в полі дії НВЧ ЕМВ.

Список літератури:

- Adam, M.R., Othman, M.H.D., Abu Samah, R., Puteh, M.H., Ismail, A.F., Mustafa, A., Rahman, M.A., Jaafar, J. Current trends and future prospects of ammonia removal in wastewater: A comprehensive review on adsorptive membrane development. Sep. Purif. Technol. 2019. 213. P. 114-132.
- Huang, J.Y., Kankanamge, N.R., Chow, C., Welsh, D.T., Li, T.L., Teasdale, P.R. Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. J. Environ. Sci. 2018. 63. P. 174-197

3. Mena-Duran C.J., Sun Kou M.R., Lopez T., Azamar-Barrios J.A., Aguilar D.H., Domnguez M.I., Odriozola J.A., Quintana P. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. *Surf. Sci.* 2007. 253(13). P. 5762-5766.
4. Huang L., Lu Z., Xie T., Wang L., Mo C. Nitrogen and phosphorus removal by coupling anaerobic ammonia oxidation reaction with algal-bacterial symbiotic system. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2022. 10(6). P. 108905.
5. Ou C., Wang J., Yang W., Bao Y., Liao Z., Shi J., Qin J. Removal of ammonia nitrogen and phosphorus by porous slow-release Ca²⁺ ceramsite prepared from industrial solid wastes. *Separation and Purification Technology.* 2023. 304. P. 122366.
6. Lu Zhang Feng Deng, Zhongkai Liu Lexian Ai. Removal of ammonia nitrogen and phosphorus by biochar prepared from sludge residue after rusty scrap iron and reduced iron powder enhanced fermentation. *Journal of Environmental Management.* 2021. 282. P. 111970.
7. Wassay S.A. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanum-impregnated silica gel. *Water Environ. Res.* 1996. 68(3). P. 295-300.
8. Zhao T.G., Wu D.Y., Chen J.G., Kong H.N., Zhang B.H., Wang Z.S. Study on characteristics of simultaneous removal of ammonium and phosphate from waste water by zeolitized fly ash. *Environ. Sci.* 2006. 27(4). P. 696-700.
9. Drizo A., Forget C., Chapuis R.P., Comlan Y. Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite. *Water Res.* 2006. 40(8). P. 1547-1554.
10. Yang H., Ning H.L., Pei L. Properties study on ammonia nitrogen adsorption of attapulgite. *Chin. J. Environ. Eng.* 2011. 5(2). P. 343-346.
11. Xiao Y., Zhu X., Cheng H., Li K., Lu Q., Liang D. Characteristics of phosphorus adsorption by sediment mineral matrices with different particle sizes. *Water Science and Engineering.* 2013. 6(3). P. 262-271.
12. Fang H., Cui Z., He G., Huang L., Chen M. Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology. *Science of The Total Environment.* 2017. 605–606. P. 357-367.
13. Tatlier M., Munz G., Henninger S.K. Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018. 264. P. 70–75.
14. Cruciani G. Zeolites upon heating: factors governing their thermal stability and structural changes. *J. Phys. Chem. Solid.* 2006. 67 (9–10), P. 1973–1994.
15. Zeng X., Hu X., Song H., Xia G., Shen Z.-Y., Yu R., Moskovits M. Microwave synthesis of zeolites and their related applications. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2021. 323. P. 111262.
16. Lin H., Guo L.L., Jiang L.Y. Preparation of antibacterial adsorption materials and application in reclaimed water treatment. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing.* 2010. 32(5). P. 644-649.
17. Yousefa R.I., El-Eswed B., Al-Muhtaseb A.H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chem. Eng. J.* 2011. 171(3). P. 1143-1149.
18. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition. 1999. American Public Health Association Washington, D.C.

References:

1. Adam, M.R. et al. (2019) “Current trends and future prospects of ammonia removal in wastewater: A comprehensive review on adsorptive membrane development,” *Separation and Purification Technology*, 213, pp. 114–132. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.030>.
2. Huang, J. et al. (2018) “Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A Review,” *Journal of Environmental Sciences*, 63, pp. 174–197. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.09.009>.
3. Mena-Duran, C.J. et al. (2007) “Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation,” *Applied Surface Science*, 253(13), pp. 5762–5766. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.103>.
4. Huang, L. et al. (2022) “Nitrogen and phosphorus removal by coupling anaerobic ammonia oxidation reaction with algal-bacterial symbiotic system,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), p. 108905. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108905>.
5. Ou, C. et al. (2023) “Removal of ammonia nitrogen and phosphorus by porous slow-release ca²⁺ ceramsite prepared from industrial solid wastes,” *Separation and Purification Technology*, 304, p. 122366. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122366>.
6. Zhang, L. et al. (2021) “Removal of ammonia nitrogen and phosphorus by biochar prepared from sludge residue after rusty scrap iron and reduced iron powder enhanced fermentation,” *Journal of Environmental Management*, 282, p. 111970. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111970>.
7. Wasay, S.A., Haran, M.J. and Tokunaga, S. (1996) “Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on lanthanum-impregnated

silica gel,” *Water Environment Research*, 68(3), pp. 295–300. Available at: <https://doi.org/10.2175/106143096x127730>.

8. Zhao T.G., et al. (2006) “Study on characteristics of simultaneous removal of ammonium and phosphate from waste water by zeolitized fly ash,” *Huan Jing Ke Xue*, 27(4), pp. 696-700. PMID: 16767990.

9. Drizo, A. et al. (2006) “Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite,” *Water Research*, 40(8), pp. 1547–1554.

10. Yang, H., Ning H.L. and Pei L. (2011) “Properties study on ammonia nitrogen adsorption of attapulgite,” *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 5, pp. 343-346.

11. Xiao Y., et al. (2013) “Characteristics of phosphorus adsorption by sediment mineral matrices with different particle sizes,” *Water Science and Engineering*, 6(3), pp. 262-271. Available at: <https://doi.org/10.3882/j.issn.1674-2370.2013.03.003>.

12. Fang, H. et al. (2017) “Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology,” *Science of The Total Environment*, 605-606, pp. 357–367. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.133>.

13. Tatlier M., Munz G., Henninger S.K. (2018) “Relation of water adsorption capacities of zeolites

with their structural properties,” *Microporous Mesoporous Materials*, 264, pp. 70–75. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.031>.

14. Cruciani G. (2006) “Zeolites upon heating: factors governing their thermal stability and structural changes,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (9–10), pp. 1973–1994, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.05.057>.

15. Zeng, X. et al. (2021) “Microwave synthesis of zeolites and their related applications,” *Microporous and Mesoporous Materials*, 323, p. 111262. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111262>.

16. Lin H., Guo L., Jiang L. (2010) “Preparation of antibacterial adsorption materials and application in reclaimed water treatment,” *Chinese Journal of Engineering*, 32(5), pp. 644-649. Available at: <https://doi.org/10.13374/j.issn1001-053x.2010.05.008>.

17. Yousef, R.I., El-Eswed, B. and Al-Muhtaseb, A.H. (2011) “Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies,” *Chemical Engineering Journal*, 171(3), pp. 1143–1149. Available at DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.012>.

18. Standard methods for the examination of water and wastewater (1999). Amer Public Health.

© I. С. Федів, К. В. Степова,
Р. М. Конанець, 2022.

Науково-методична стаття.

Надійшла до редакції 12.12.2022.

Прийнято до публікації 12.12.2022.