

УДК 628.1:628.112.23:544.723

ІВАНЕНКО О. І., к.т.н., доцент; НОСАЧОВА Ю. В., к.т.н., доцент; КРИСЕНКО Т. В., к.т.н., доцент

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

КОМПЛЕКСНЕ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ В ТЕХНОЛОГІЯХ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Проаналізовано особливості будови, складу і властивостей природних алюмосилікатних мінералів класу кліноптилолітів. Показано, що завдяки своїй структурній топології гейландиту цеоліти-кліноптилоліти мають широку сферу використання в промисловості і аграрному секторі. Завдяки тому, що кліноптилоліт є багатофункціональним матеріалом, він може бути застосований в циклі ресурсоефективних технологічних процесів. Враховуючи дешевизну, доступність в Україні, високі експлуатаційні характеристики та багатофункціональність, модифікований цеоліт може успішно використовуватись не тільки в технологіях водопідгоовки, але і в якості каталізатора окислення монооксиду вуглецю.

Ключові слова: кліноптилоліт, цеоліт, модифікація цеоліту, сорбційна ємність, обмінна ємність, каталізатор окислення CO.

DOI: 10.20535/2617-9741.4.2020.219786

© Іваненко О. І., Носачова Ю. В., Крисенко Т. В., 2020.

Постановка проблеми. З розширенням різноманітності екологічно безпечних матеріалів в технологіях захисту навколишнього середовища, зокрема в процесах сорбції та іонного обміну, досить ефективним є застосування нативних або модифікованих форм кліноптилолітів. Тож більша частина досліджень цеолітів зосереджена на вивченні іонообмінних та сорбційних властивостей цих матеріалів для очищення природних та стічних вод. Тим не менш досить перспективними є дослідження каталітичних властивостей даних мінералів, які можна ефективно застосовувати і при очищенні газових викидів. Враховуючи дешевизну, доступність, розповсюдженість в Україні та високі експлуатаційні характеристики, модифікований цеоліт-кліноптилоліт може успішно використовуватись в якості каталізатора доокислення монооксиду вуглецю, при цьому забезпечуючи принципово безвідходну екологічно чисту технологію.

Аналіз попередніх досліджень. Природний кліноптилоліт є досить розповсюдженим мінералом, який зустрічається в основному у вигляді осадових порід вулканічного походження. Такі геологічні поклади викликають великий комерційний інтерес, тому що ці цеолітові туфи часто досить чисті і можуть бути видобуті за допомогою простих технологій. Завдяки своїм іонообмінним, адсорбційним та каталітичним властивостям кліноптилоліт може бути ефективно застосований в різних галузях промисловості, аграрництві, охороні навколишнього середовища. Його справедливо називають «мінералом ХХІ століття» [1].

Світовою практикою в даний час і прогнозовано в майбутньому відводиться важлива роль використанню природних цеолітів для захисту навколишнього середовища від різних типів забруднень, пов'язаних з виробничою діяльністю людини, для якої цей мінерал стає надійним матеріалом у вирішенні складних екологічних проблем.

Перспективність використання цеоліту-кліноптилоліту у вітчизняних технологіях охорони навколишнього середовища обумовлена наявністю в Україні одного з найбільших в Європі родовищ цього мінералу потужністю залягання декілька десятків метрів, що знаходиться на північ від села Сокирниця Хустського району Закарпатської області. Особливістю даного родовища є те, що вміст кліноптилоліту в покладах сягає в середньому 75 % і вище [2] та не потребує подальшого збагачення і характеризується високою стійкістю до зношення [3], на відміну від цеолітів Китаю та Японії (66,7 % та 5 % світового виробництва відповідно), де цеолітова частка варіюється в межах 15–80 % [4].

Сумарні прогностичні запаси цеолітових покладів Сокирницького родовища складають 125,6 млн т, із яких 39,5 млн т становлять цеоліти високої якості [5]. Завдяки потужним покладам та можливості добування відкритим способом, а також зручному транспортному розташуванню, це родовище має великі перспективи для розробки. Наразі видобування цеолітової породи відбувається на ділянці Саригич (рис. 1) [6]. Цеоліти відповідають вимогам ТУ У 14.5-00292540.001-2001 «Щебінь та пісок з природного цеоліту Сокирницького родовища» з вмістом кліноптилоліту до 96 % [7]. За паспортом родовища цеоліт виготовляється із цеолітизованих туфів кліноптилолітового типу з загальною формулою $(\text{Na},\text{K})_6[(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [8].

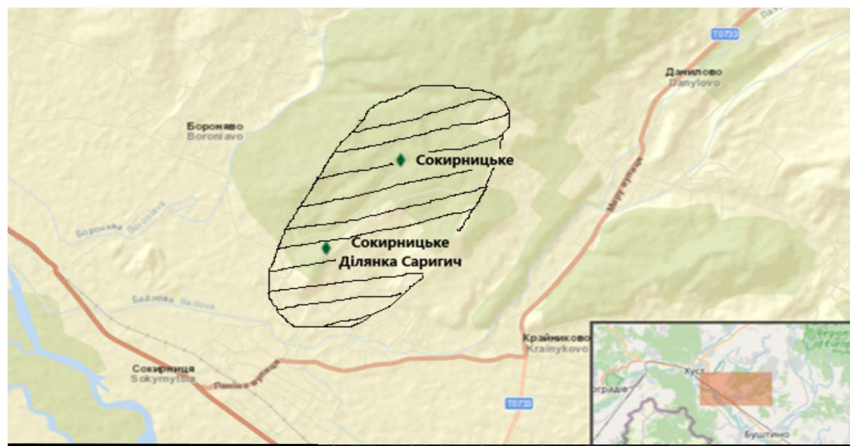


Рис. 1 – Місця розташування діючих розробок цеолітів Сокирницького родовища

Цеоліти є водними алюмосилікатами, кристалічний алюмосилікатний каркас яких утворюється при зчленуванні через загальні вершини тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$ і $[\text{AlO}_4]^{5-}$, що сполучені між собою порожнинами, що зайняті молекулами води і катіонами металів, кількість яких обумовлена вмістом глинозему [9]. До кліноптилолітів відносять ряд цеолітових мінералів, що мають структурну топологію гейландиту (HEU) (рис. 2, 3) і співвідношення $\text{Si}/\text{Al} > 4,0$.

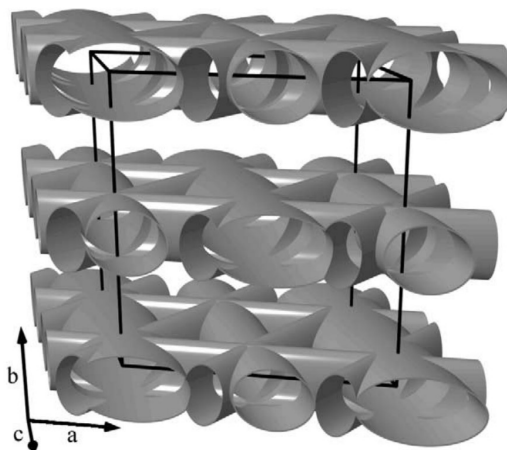


Рис. 2 – Модель двовимірного розташування каналів кристалічної структури HEU[10]

Топологія каркасу HEU має $C2/m$ симетрію з каналами, обмеженими десятичленними каналами А ($7.5 \times 3.1 \text{ \AA}$) і восьмичленними тетраедричними каналами В ($4.6 \times 3.6 \text{ \AA}$) (рис. 3). Додаткові два восьмичленні канали С ($4.7 \times 2.8 \text{ \AA}$) перетинаються під кутом 50° і з'єднують канали А і В між собою [9-11].

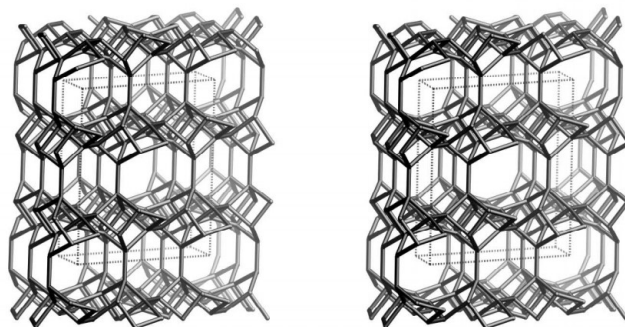


Рис. 3 – Модель двовимірного розташування каналів кристалічної структури HEU[10]

Усередині каналів розміщуються молекули води, так звана «цеолітна вода», а також катіони лужних (Na^+ , K^+) та лужноземельних металів (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Некаркасні катіони і молекули води цеолітів характеризуються значною рухливістю, що забезпечує можливість іонного обміну і зворотної дегідратації, при цьому не впливаючи значною мірою на алюмосилікатний жорсткий каркас.

Маючи структуру, заповнену каналами, з великою кількістю вхідних отворів на поверхні, кліноптилоліт ефективно використовується для поглинання катіонів, що можуть пройти через молекулярне вікно (3,5-4,8 Å), та заміщення обмінних катіонів самого мінералу. Завдяки цій властивості кліноптилоліти мають широку сферу використання в промисловості і аграрному секторі. Вони застосовуються в нафтохімії для осушення та доочищення газів, в будівництві, для очищення природних і технічних вод, для вилучення радіонуклідів, для поліпшення якості ґрунтів, як кормова добавка.

Сорбція катіонів на цеолітах відбувається переважно за іонообмінним механізмом, також мають незначне місце механізми гідроксо- та комплексоутворення. Іонообмінна ємність кліноптилолітів є одним з основних параметрів, що характеризують їх обмінні властивості. В загальному випадку слід розрізняти:

а) максимальну обмінну ємність, що відповідає повному заміщенню одного іона на інший в усіх кристалохімічних позиціях, значення якої може бути визначено або по вмісту алюмінію в тетраедричній решітці або по загальному вмісту обмінних катіонів;

б) обмінну ємність по катіону, що реалізується у визначених фізико-хімічних умовах і відповідає частковому заміщенню одного іону на інший.

Значення обмінної ємності або визначають експериментально, або приблизно оцінюють за хімічним складом кліноптилоліту [12, 13]. Проте експериментально отримані значення максимальної обмінної ємності висококремнієвих природних цеолітів є меншими в порівнянні з теоретичними значеннями, розрахованими за вмістом тетраедричного алюмінію в їх структурі. Це може бути обумовлено завищеними величинами вмісту цеоліту в породах, присутністю вулканічного скла, можливим знаходженням в каналах іонів у вигляді солей, міцному зв'язку катіонів з каркасом цеоліту або в недоступному для витиснювачів обмінному стані.

Найбільш важливою рисою кліноптилолітів є різко виражена селективність до катіонів одно- та двозарядних металів великого розміру, що обумовлено співвідношенням розмірів іонів, розмірів порожнин в структурі цеолітів і щільністю негативного поверхневого заряду. В кліноптилоліті частка вільного внутрішньокристалічного об'єму складає приблизно 0,34 від загального. Крім того, селективність залежить і від гідратаційної здатності катіону, його заряду і будови зовнішньої електронної оболонки. Тому зміни селективності цих мінералів не завжди узгоджуються з порядком змін розмірів іонів. Великий вплив на властивості цеолітів здійснюють також умови їх утворення в природі [14].

В результаті досліджень [15] з вивчення сорбційної здатності Na-форм двох різних зразків природного кліноптилоліту по відношенню до K^+ і Pb^{2+} було відмічено різну селективність для цих зразків, хоча різниця в співвідношенні $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та обмінна ємність відрізнялись незначною мірою.

Автори [15] припустили, що за відмінності в селективності відповідають деякі конкретні структурні особливості будови кліноптилолітів. Один зі зразків був утворений в природі з підвищеним вмістом кальцію,

а інший – з переважним вмістом натрію в обмінному комплексі мінералу. Багатий на Ca^{2+} кліноптилоліт утворюється з більш ефективним розподілом заряду між Si та Al на стінках каналів в порівнянні з кліноптилолітом з підвищеним вмістом Na^+ з подібним співвідношенням Si/Al. Таким чином, навіть після переведу в Na-форму обидва зразки кліноптилоліту мають структурну «пам'ять» до катіонів, в присутності яких вони кристалізувались в природі, тобто початково багатий на Ca^{2+} зразок має більшу селективність по відношенню до двозарядного Pb^{2+} в порівнянні зі зразком, початково багатим на однозарядні іони натрію, який є більш селективним по відношенню до K^+ .

Також відмінності в іонообмінних властивостях кліноптилолітів залежать від їх вихідного катіонного складу та доступності обмінних центрів [16].

Висококремнієві цеоліти характеризуються різними типами іонообмінних ізотерм в залежності від типу іонів, що приймають участь в обміні. При обміні Na^+ на великорозмірні однозарядні катіони вони проявляють до них високу селективність в усьому інтервалі змін їх концентрації у розчині і цеоліті. В той час, як при обміні Na^+ на двозарядні 3d-катіони селективність змінюється на зворотну при досягненні відповідної концентрації двовалентного катіону в твердій фазі.

Найчастіше ряд селективності для кліноптилоліту, побудований на основі порівняння параметрів обміну, має наступний вигляд:



До високогідратованих іонів з малим радіусом, таких як, наприклад, Mg^{2+} кліноптилоліт є обмежено селективним [18]. Отже, необхідно відмітити, що іонообмінні процеси на кліноптилолітах будуть мати значну ефективність при сорбції двовалентних катіонів з великими розмірами, що має особливе значення для проведення процесів очищення природних та промислових стічних вод з використанням цеолітів. Тим більше, якщо враховувати, що цеоліти є безпечними природними мінералами, можливість використання даного матеріалу для водопідготовки та водоочищення в Україні є перспективним, дешевим та ефективним методом.

Метою статті є обґрунтування багатофункціонального використання кліноптилоліту в технологіях захисту довкілля на основі аналізу практичного досвіду, представленого в науковій літературі.

Виклад основного матеріалу. При вивченні можливості використання цеоліту Сокирницького родовища для очищення природних і стічних вод комунальних підприємств від іонів Cu та Mn авторами в роботі [19] було показано, що в області малих концентрацій (0,05-0,1 мг/дм³) протягом 2 діб цеоліт повністю адсорбує іони міді та марганцю незалежно від фракційного розміру сорбенту. Проте зі збільшенням концентрації іонів у розчині ефективність поглинання знижується. Також в роботі було відмічено, що поглинання цеолітом іонів міді є значно вищим в однакових умовах порівняно з іонами марганцю.

Згідно роботи [20] катіони Cu^{2+} на відміну від багатьох інших 3d-металів утворюють плоскі квадратні викривлені аквакомплекси, в той час як іони Mn^{2+} з молекулами води утворюють шаруваті об'ємні координаційні поліедри (рис. 4).

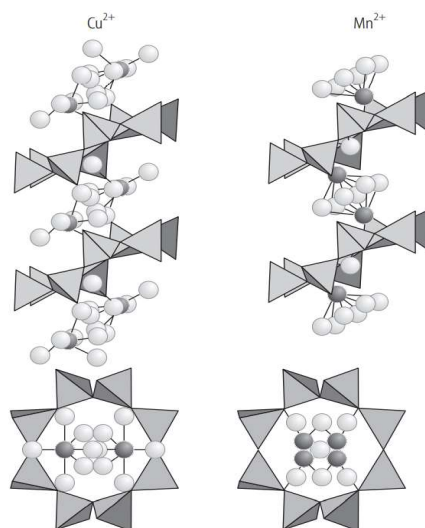


Рис. 4 – Розташування некаркасних катіонів Cu^{2+} та Mn^{2+} в каналі В [20]

При проведенні досліджень сорбційних властивостей Сокирницького кліноптилоліту щодо вилучення іонів важких металів іншими авторами [21] було визначено, що в результаті іонного обміну між твердою і водною фазами спостерігається підвищення в природній воді концентрації іонів Ca з 2,73 до 3,52 ммоль/дм³ та зменшення вмісту іонів амонію та важких металів, зокрема заліза, марганцю та міді щонайменше вдвічі. Було визначено, що при очищенні природних вод ємність кліноптилоліту по іонам Mn²⁺, що характерна для підземних горизонтів водопостачання, складає не менше 34 мг/г при початкових концентраціях 0 – 4 мг/дм³ [22]. Перспективність застосування природних цеолітів Сокирницького родовища для очищення стічних вод шкіряного виробництва від іонів хрому (III) була відмічена в роботі [23]. Зокрема, було визначено, що обмінна ємність кліноптилоліту за іонами хрому (III) складає 48,4 мг/г.

Для підвищення ефективності вилучення та розширення ряду іонів металів, що поглинаються, застосовують модифікацію даних матеріалів різноманітними способами. Одним із способів модифікації є використання довголанцюгових четвертинних амінів, таких як гексадецилтриметиламоній (HDTMA). Дані речовини замінюють катіони, що врівноважують надлишковий заряд на поверхні дрібнодисперсного кліноптилоліту. Це дозволяє залишити внутрішні порожнини цеоліту доступними для простих неорганічних катіонів з невеликими зарядами [1]. Після модифікації цеолітів поверхнево-активними речовинами (ПАР) передбачається, що на зовнішній поверхні цеоліту формується стійкий бішар HDTMA (рис. 5). Така модифікація дозволяє ефективно сорбувати CrO₄²⁻, бензол та перхлоретилен (PCE). Неполарні органічні розчинені речовини сорбуються органічною фазою, тоді як аніони (CrO₄²⁻) зберігаються на позитивно заряджених групах бішару ПАР та катіони (Pb²⁺) зв'язуються з поверхнею цеоліту.

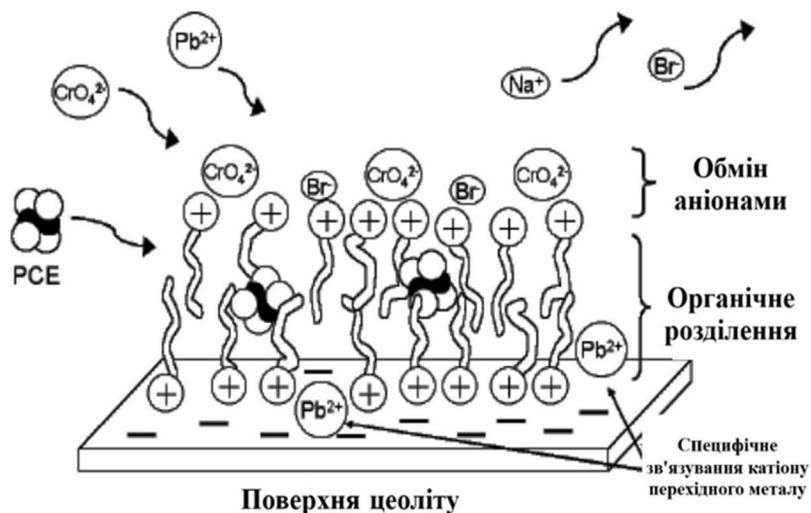


Рис. 5 – Схематичний рисунок HDTMA, що утворює бішар (хвіст до хвоста) на поверхні кліноптилоліту [1]

Цеоліт, модифікований HDTMA, має високу сорбційну здатність до катіонів U⁶⁺ [24], а цеоліт з поверхнею, модифікованою MnO₂, досить успішно застосовувався для видалення Mn²⁺ з поверхневих та підземних вод [25, 26].

Відомо, що MnO₂ та його сполуки з іншими оксидами, крім сорбційних властивостей, є ефективними каталізаторами окислення багатьох речовин як в газовій так і в рідкій фазі [27-29]. В роботі [28] для дослідження використовували цеоліт Сокирницького родовища, який переводили в Na-форму з допомогою розчину NaCl. Модифікацію кліноптилоліту проводили розчином Mn(NO₃)₂, а потім матеріал обробляли 0,5 %-м розчином перманганату кальцію. На поверхні зерен кліноптилоліту присутні обмінні центри двох видів, що виникли в результаті нестехіометричного заміщення в структурі та утворилися в результаті подрібнення мінералів на розірваних зв'язках ≡Si-O⁻ [29]. Ділянками утворення хемосорбованного MnO₂ на поверхні цеоліту є іони Mn²⁺, які нейтралізують центри ≡Si-O⁻ з утворенням ≡Si-O⁻-Mn²⁺-O₂ Mn. Отриманий

модифікований цеоліт досить ефективно очищує воду від іонів Mn^{2+} , які в результаті окислення радикалами кисню переводять розчинну форму Mn^{2+} в нерозчинні оксиди Mn_3O_4 та Mn_2O_3 .

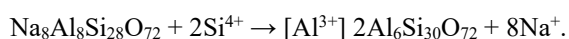
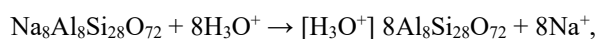
Загалом каталітична активність цеолітів пояснюється тим, що при заміщенні кремнію алюмінієм в вузлах кристалічної решітки порушується зарядовий баланс. Катіони металів або протони компенсують надлишковий негативний заряд каркаса. У першому випадку утворюються кислотні центри Льюїса, у другому - Бренстеда (Si-OH-Al).

Тому в більшості випадків для застосування цеолітів в каталітичних процесах необхідна їх активація. Існує два стандартних шляхи активації. Досить добре вивчений процес активації на кліноптилоліт- NH_4 з наступним виділенням H_2O та NH_3 при термообробці вище 843 К, що приводить до утворення безводного кліноптилоліту-Н з центрами Бренстеда [30].

При наступному обезводненні при більш високій температурі кількість центрів Бренстеда (кислих гідроксильних груп) зменшується і утворюються ділянки Льюїса. Термічна обробка кліноптилоліту вище 673 К також приводить до часткового деалюмінівання каркасу і переходу Al^{3+} до некаркасного простору [31, 32].

Другий механізм оснований на кислотній обробці природного цеоліту [33]. Вважається, що при обробці кислотою обмінні катіони заміщуються H_3O^+ , сам каркас втрачає Al^{3+} . Спектри ядерно-магнітного резонансу ^{27}Al та ^{29}Si в кліноптилоліті- Na , обробленого 2М розчином HCl , показали, що концентрація іонів алюмінію в тетраедричних фрагментах SiO_4 та AlO_4 зменшується майже на 30 %. Крім того, автори [34] обробляли природні цеоліти розчином HCl з концентрацією від 0,001 до 2М протягом 48 годин та виявили, що відбувається часткова аморфізація поверхні і зменшення концентрації іонів алюмінію вглиб об'єму мінералу. При цьому властивості поверхні наближаються до властивостей силікагелю.

В крайніх випадках можуть вимиватися всі позакаркасні катіони, і для збереження балансу мають місце два схематичних механізми обміну [1]:



Виходячи з цих даних, можна зробити висновок, що структурний стан природних цеолітів після обробки кислотою визначити надзвичайно складно. На утворення структури діє велика кількість факторів, а саме кислотність розчину, час, температура, розмір фракції цеолітів, природна структура мінералів, їх склад. Зміна будь-якого з цих параметрів може визвати структурні зміни і, як наслідок, зміни в каталітичних і сорбційних властивостях мінералу.

Іншим шляхом активації поверхні цеолітів є їх модифікація сполуками альгінатів, які досить успішно використовуються в ролі модифікатора поверхні та основи для створення сорбентів, що в свою чергу можуть бути модифіковані іншими речовинами. Обробка поверхні цеолітів органічними речовинами базується на створенні гідрофобності і збільшенні сорбційної ємності. Завдяки тому, що на поверхні альгінової кислоти знайдені гідроксильні, карбонатні та аміногрупи, вона має досить велику селективність по відношенню до важких металів та радіонуклідів.

При вивченні впливу концентрації альгінатів в розчині на фізико-хімічні властивості сорбентів було показано, що модифікування цеоліту протягом 48 годин 0,1 %-м розчином альгінату натрію підвищує сорбційну ємність отриманих матеріалів відносно іонів урану (VI) приблизно в два рази і може досягати 0,08 мг-екв/г по UO_2^{2+} [35].

В Україні при ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській АЕС природні цеоліти Сокирницького родовища широко використовувались без активації для вилучення ізотопів ^{137}Cs , ^{90}Sr з забруднених вод. Найбільше цеоліти використовували для будівництва захисних споруд та протекторів ґрунтів на забруднених територіях. Композицію з кліноптилолітом та фосфогіпсовим в'язучим використовували для дезактивації та захисту від вітрової ерозії шляхом нанесення на поверхню ґрунту у вигляді водної суспензії. Контакт з забрудненим ґрунтом на протязі 18 діб приводив до зменшення активності ґрунту на 2 порядки [36].

В зв'язку з спорудженням по периметру Чорнобильської АЕС водонепроникної «стінки в ґрунті» кліноптилолітові фільтри з висотою фільтруючого шару 2 м використовувались для очищення дренажних вод перед їх скидом в річку Прип'ять. При активності 10^{-7} - 10^{-5} Кі/дм³ ступінь очищення води складав 70-80 %, фільтрування забезпечувало видалення з води ^{137}Cs на 95 %, ^{90}Sr – 80 %, радіонуклідів важких елементів – 50-

60 %, ^{103}Ru – 15-20 %. Відпрацьований сорбент як радіоактивний відхід з активністю 10^{-5} Кі/кг через рік використання відправляли на захоронення [37].

Можливість застосування природних цеолітів при очищенні газових викидів робить їх поглиначами таких агресивних газових домішок, як CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 , N_xO_y , Cl_2 , NOCl , оскільки кліноптилоліти характеризуються достатньою кислотостійкістю і термостабільністю, що дозволяє вести процес очищення газів при підвищених температурах. При очищенні газів цеоліти як в процесі поглинання так і в процесі регенерації не зазнають значних структурних змін та можуть бути багаторазово використані. Селективну адсорбцію агресивних газів пояснюють не тільки молекулярно-ситовим ефектом, а й специфічним характером взаємодії між адсорбентом і адсорбатом [38]. Таким чином, використання кліноптилоліту в установках з уловлювання агресивних газів є виправданим.

При сполученні цеолітів з оксидами металів, вбудованих в їх пори, завдяки поєднанню структурно-адсорбційних та фізико-хімічних властивостей, широко застосовуються катализатори на основі кліноптилоліту [39, 40], так як в більшості випадків каталітична активність твердих катализаторів, які були отримані методом гетерогенного осадження з розчину, пропорційна величині їх робочої поверхні [41].

Щодо використання природних цеолітів Сокирницького родовища України для окислення монооксиду вуглецю, то авторами пропонується використовувати високовартісний Pd-Cu-катализатор, нанесений на кислототермально модифікований кліноптилоліт Сокирницького родовища [42].

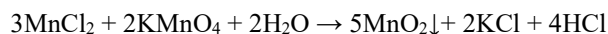
Як було відзначено вище, модифікований оксидами перехідних металів, зокрема, MnO_2 , кліноптилоліт викликає значний інтерес з точки зору сорбційно-каталітичних процесів у водному середовищі [29, 43]. Зокрема, акцентується увага на модифікацію кліноптилоліту Сокирницького родовища оксидом марганцю (IV) шляхом фіксації двовалентного іона марганцю в матриці кліноптилоліту та подальшого його окислення перманганат-іоном. У інших працях [44, 45] показана можливість застосування MnO_2 в якості катализатора для окислення CO .

Таким чином, для оцінки можливості використання модифікованого MnO_2 природного цеоліту Сокирницького родовища в якості оксидно-марганцевого катализатора в процесах каталітичного окислення CO , отриманого шляхом фіксації двовалентного іона марганцю в фазі цеоліту з подальшим його окисленням перманганат-іоном, та подальшого обґрунтування багатofункціональності його застосування було вивчено структуру та морфологічні властивості немодифікованого та модифікованого кліноптилоліту.

Для одержання модифікованого MnO_2 кліноптилоліту використовували цеолітову породу Сокирницького родовища з фракцією 3-5-8 мм і хімічним складом, заявленим підприємством виробником (мас. %): SiO_2 – 71,5; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 0,5; CaO – 3,44; MgO – 0,68; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 3,03.

Отримання оксидно-марганцевого катализатора на основі цеоліту відбувалося за наступною методикою. Спочатку наважку природного цеоліту масою 150 г на 1 год приводили в контакт зі 150 см^3 0,475М розчину MnCl_2 . Потім розчин MnCl_2 декантували і цеоліт протягом 24 годин обробляли 0,316М розчином KMnO_4 .

В макро- та мезопорах відновлення двозарядного катіону марганцю відбувається за реакцією:



При цьому MnO_2 в залежності від габітусу утворених ним агломерацій і форми пор цеоліту може або міцно утримуватися в міжкристалічному просторі цеоліту, або залишати його при незначних механічних впливах.

Після модифікування зразок цеоліту відмивався від слабозакріплених на поверхні продуктів модифікації дистильованою водою та витримувався в нормальних умовах до повітряносухого стану. Частина одержаного сухого препарату поміщали в муфельну піч і витримували при $450\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2-х годин, для вивчення впливу помірно підвищених температур на структурні характеристики носія катализатора.

Для вивчення структурних відмінностей немодифікованого та модифікованого MnO_2 цеоліту без термообробки та з термообробкою за температури $450\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин був проведений мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні зразків на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106І (SELMI, Україна). Як видно з рис. 6а, 6б, 6в, на поверхні цеоліту (рис. 6а) можна відмітити відсутність марганцю в структурі та його присутність в зразках після модифікації (рис. 6б, 6в). Підтвердженням наведеного факту є відповідна присутність хлору, який у складі MnCl_2 використовувався для отримання оксидно-марганцевого катализатора та не був повністю вилучений з цеолітного матеріалу в процесі відмивання.

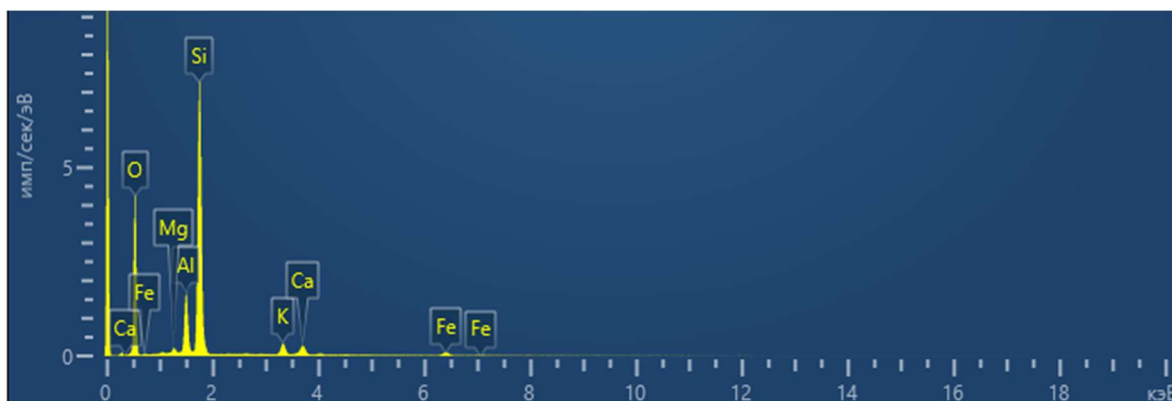


Рис. ба – Рентгенівський спектр поверхні немодифікованого цеоліту Сокириницького родовища

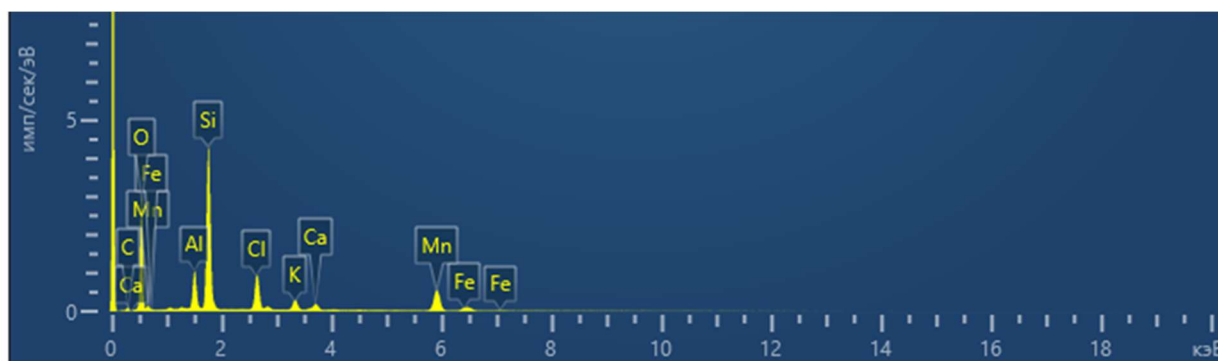


Рис. бб – Рентгенівський спектр поверхні модифікованого MnO_2 цеоліту Сокириницького родовища з термообробкою

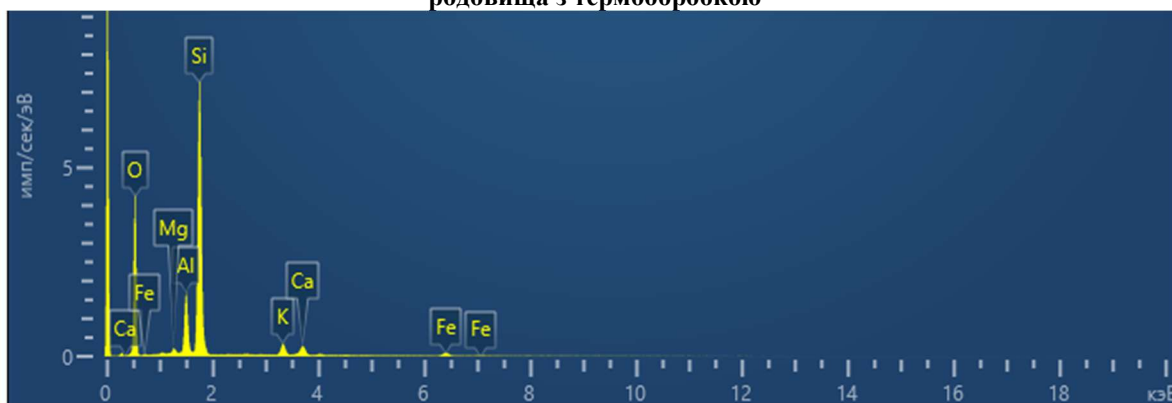


Рис. бв – Рентгенівський спектр поверхні модифікованого MnO_2 цеоліту Сокириницького родовища без термообробки

Визначення структурних параметрів поверхні зразків модифікованого MnO_2 цеолітів з та без термообробки і вихідного природного цеоліту проводилось методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту на аналізаторі сорбції газу Nova Quntachrome 4200e (США). За результатами розрахунку за методом Брунера-Еммета-Теллера встановлено, що після модифікації цеоліту MnO_2

відбувається незначне зменшення питомої поверхні цеоліту з 218,752 до 210,345 м²/г. Це пояснюється збільшенням питомої ваги наважок MnO₂-вмісного цеоліту за рахунок обміну більш легких нативних катіонів Na⁺ та Ca²⁺ на вдвічі важчі за еквівалентною масою іони K⁺, а також додатковою появою інтегрального компоненту MnO₂ з в 2,5 рази більшою щільністю ніж у кліноптилоліту. Для зразка термообробленого MnO₂-цеоліту емпірична площа питомої поверхні складає 71,823 м²/г. Враховуючи те, що після нагріву до 450 °С і охолодження до нормальних умов кристалічна структура кліноптилоліту не змінюється, то значне зменшення експериментально визначеної поверхні термообробленого зразка можна пояснити наступним чином. Відомо, що з водних розчинів діоксид марганцю виділяється у вигляді рихлої, значною мірою гідратованої, дрібнокристалічної, частково аморфоподібної маси, яка будучи м'яко переведена в повітряносухий стан, не є значною перешкодою обхідного руху молекул азоту при низькотемпературній сорбції, що і спостерігається для термонеобробленого модифікованого зразка. Під впливом підвищених температур аморфоподібні і кристалічні форми MnO₂ втрачають поверхневі молекули води і за рахунок вивільнених зв'язків відбувається більш щільна агрегація (спікання, старіння) мікрочастин як між собою так і зовнішньою поверхнею кліноптилоліту, що призводить до закорковування гирл цеолітних каналів, які деякою мірою стають недоступними для молекул азоту.

Визначення загального фазового складу зразків немодифікованого та модифікованих MnO₂ цеолітів проводили методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-2 (ІІЦ «Буревістник», Росія) з двома щілинами Соллера з фільтрованим Co-K α -випромінюванням. За результатами співставлення одержаних дифракційних ліній з еталонними дифрактограмами мінералів та їх синтетичних аналогів, наведених в рентгенографічній картотеці ASTM [46], базі кристалічних структур Американського мінералогічного товариства [47] та загальнодоступній мінералогічній базі мінералів Д. Бартелмі [48], було визначено, що головним породоутворюючим мінералом дослідних зразків є кліноптилоліт, найбільшою домішкою в цеолітовій породі є кварц. В результаті визначення кількісного вмісту ідентифікованих мінералів шляхом порівняння і екстраполяції інтенсивностей з декількох дифрактограм, одержаних для зразків з додаванням відомих фіксованих кількостей чистих мономінералів (кварцу) методом добавок, було встановлено, що вміст кліноптилоліту в туфі складає $\sim 94 \pm 1 \%$, кількість кварцу становить $\sim 5 \pm 1 \%$, загальний вміст інших домішок складає $\leq 1\%$. Таким чином, зразок Сокирницького кліноптилоліту має досить високий показник чистоти і за фазовим складом наближається до мономінералу. В зразку термообробленого модифікованого MnO₂ цеоліту була ідентифікована фаза рамделліта (γ -MnO₂) в кількості близько 1 %. Щодо впливу на структурні перетворення мінералу застосованого режиму термообробки (450 °С, 2 години), то для модифікованого зразка він не викликає суттєвих змін в структурі кліноптилоліту.

Визначення фазового складу каталітично активного компонента термонеобробленого модифікованого цеоліту проводилось методом рентгено-фазового аналізу за допомогою дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Японія) з Cu-K α -випромінюванням та графітовим монохроматором. В збагаченому зразку, а отже і на поверхні модифікованого кліноптилоліту, визначено фази октаедричних молекулярних сит переважно рамделліта (γ -MnO₂) в кількості 51 %, а також ахтенскіта (ϵ -MnO₂) – 43 % та піролюзита (β -MnO₂) – 6 %. При порівнянні з результатами, наведеними в роботі [49] при отриманні чистого оксидно-марганцевого каталізатора за методикою змішування розчинів Mn²⁺ та MnO₄⁻, можна відзначити певну невідповідність у кількісному співвідношенні фаз діоксидів марганцю поверхневої модифікуючої плівки цеоліту. Це можна пояснити особливим впливом на процес формування осаду MnO₂ активних центрів поверхні кліноптилоліту і присутності повільної іонообмінної складової транспорту іонів Mn²⁺ в зону окислення. Використання каталізатора зі структурами піролюзита, рамделліта та ахтенскіта має перевагу в тому, що це чисті та однорідні модифікації MnO₂, що в своїй основі складаються з рутилоподібних ланцюгів MnO₆-октаєдрів, кожен з яких має по два ребра, спільних з сусідніми октаєдрами, з різницею в тому, що в піролюзиті ланцюги одинарні, а у рамделліті та ахтенскіті – подвоєні, тому містять тільки іонні форми Mn⁴⁺. Це надає стійкість утвореному MnO₂ на поверхні цеоліту до швидкого отруєння при використанні його в якості каталізатора окислення монооксиду вуглецю.

Враховуючи значні сорбційні властивості по відношенню до важких металів [1,19-23] та радіонуклідів [24,36,37], після довготривалого використання модифікованого MnO₂ цеоліту одним із шляхів його утилізації може бути його застосування для розробки проникних геохімічних бар'єрів з метою захисту підземних та поверхневих вод від техногенного забруднення важкими та радіоактивними металами [50]. Можна також розглядати можливість застосування відпрацьованого каталізатора не тільки як складника композиційного матеріалу в стаціонарних сорбційних процесах, а й в сучасних природоохоронних технологіях очищення

підземних вод і ґрунтів, що базуються на безпосередньому закачуванні активної речовини у вигляді водних дисперсій в забруднені шари ґрунту через нагнітальні свердловини [51].

Як відзначено в роботі [52], тверду фазу кліноптилоліту без перешкод можна застосовувати як складову твердого покриття доріг та в технічному будівництві. Крім того, при додаванні 14,5 % цеолітової породи як породоутворюючого мінералу з високими сорбційними характеристиками в цемент відбувається значне підвищення міцності дрібнозернистих бетонів для виробництва стінових виробів за рахунок зміни співвідношення між продуктами гідратації композиційного в'язучого [53-55]. При цьому зменшується кількість гідроксиду кальцію і збільшується кількість низькоосновних гідросилікатів кальцію розміром менше 0,005 мкм за рахунок поступового звільнення води з структури кліноптилоліту і порового простору в цілому та надходження рідкої фази для процесів гідратації на пізніх стадіях твердіння і зв'язування її в гідросилікати кальцію [54].

За дослідженнями [56], введення 10 % добавок цеолітвміщуючих порід з вмістом 16 ± 3 % кліноптилоліту і цеолітвміщуючих відходів промисловості дозволяє підвищити міцність каменю шлаколуужних в'язучих з содовим прискорювачем тверднення на 27 – 87 % в залежності від виду шлаку і умов тверднення.

Молоту природну та техногенну цеолітову сировину в складі композиційних шлако-луужних в'язучих пропонують використовувати для захисту від радіоактивного випромінювання та іммобілізації рідких радіоактивних відходів середньої питомої активності. Додавання цеолітових домішок в кількості 10 % підвищує водостійкість та міцність в'язучих до 20 %, в кількості 20 % забезпечує отримання в'язучих з міцністю каменю, причому міцність в'язучих на стиск досягає 140 МПа [57].

Використання так званих «геополімерів», що отримують лужною активацією цеолітової сировини природного і техногенного походження, можливе при ремонтах злітно-посадкових смуг, тротуарів, високошвидкісних доріг внаслідок забезпечення швидкого твердіння на протязі 4-6 годин при досягненні міцності на стиск 20 МПа, необхідної для посадки Боїнга або Ейрбаса [58].

При дослідженні властивостей цементно-цеолітових, зольно-цеолітових і цементно-зольно-цеолітових композицій для використання їх в будівельних розчинах, важких і легких бетонах, газобетонах неавтоклавного твердіння, а також розкритих цеолітових порід у виробництві керамічних виробів цеоліт подрібнювали до тонкості помелу 8 мкм в кількості 15 – 20 %. В результаті досліджень було встановлено, що введення добавок цеоліту 10 – 15 % дозволяє скоротити витрату цементу і використання в'язучого до оптимального співвідношення в будівельних розчинах і важких бетонах класу В10...В15 [59, 60]. Також було виготовлено зразки з неавтоклавного газобетону марок Д500...Д700, в яких кремнеземний компонент був повністю замінений подрібненим цеолитовим туфом, а в якості в'язучого були використані цементно-зольні та цементно-зольно-цеолітові композиції.

Висновки. Таким чином, з вищевикладеного витікає, що кліноптилоліт є багатофункціональним матеріалом і може бути застосований в замкнутому циклі в різноманітних природоохоронних технологіях. Враховуючи дешевизну, доступність, розповсюдженість в Україні, високі експлуатаційні характеристики та багатофункціональність, модифікований цеоліт може успішно використовуватись в якості каталізатора окислення монооксиду вуглецю. Багатофункціональність забезпечується не тільки можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, використовуючи також відпрацьовані сорбенти очищення марганцевмісних природних вод, які притаманні Україні, але і безпечністю в разі захоронення або зберігання на звалищах, так як компоненти каталізатора не є токсичними та мають природне походження. Альтернативним шляхом може стати утилізація відпрацьованого каталізатора без регенерації в технологіях отримання інших продуктів з застосуванням в новітніх природоохоронних заходах.

Список використаної літератури

1. Armbruster T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. Studies in Surface Science and Catalysis. 2001, Volume 135, Pages 13-27.
2. Звіт з оцінки впливу на довкілля 20196143880 / ТзОВ «Сокирницький цеолітовий завод»: Мукачеве, 2020. 525 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://eia.menr.gov.ua/uploads/documents/3880/reports/N7yXKYAj_6.pdf
3. Перспективи застосування в рибництві мінералів природного походження відповідно до оцінки їх фізико-хімічних властивостей та ефективності використання в тваринництві (огляд) / О. О. Батуревич // Рибогосподарська наука України, 2017. № 2. С. 114-145.

4. Обзор мирового рынка природных цеолитов и перспективы развития до 2029 г. Merchant Research & Consulting Ltd., 04.05.2020. 56 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://mcgroup.co.uk/>
5. Доповідь про стан навколишнього природного середовища Закарпатської області за 2018 рік / Закарпатська обласна державна адміністрація. Департамент екології та природних ресурсів. Ужгород, 2019. 166 с. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://ecozakarp.at.gov.ua/?page_id=3082
6. Інтерактивні карти родовищ корисних копалин / Державне науково-виробниче підприємство «Державний інформаційний геологічний фонд України», 2020. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://minerals-ua.info/golovna/interaktivni-karti-rodovishh-korisnix-kopalin/>
7. Висновок № 7-03/12-29088/10-17 від 15.12.17 року державної екологічної експертизи по матеріалам оцінки впливу на навколишнє середовище «Розробка та гірничо-технічна рекультивация Сокириницького родовища (ділянка, розташована між 8 та 11 розрізами) цеолітів в Хустському районі Закарпатської області» / Міністерство екології та природних ресурсів України. Державне підприємство «Центр еколого-експертної аналітики», 2017. 17 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://menr.gov.ua/files/EcoAnaliz/Visnovki>
8. Гречановская Е. Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит–клиноптилолит Сокириньского месторождения (Закарпатье, Украина). Mineralogical Journal, 2010. № 32(4). С. 12–22.
9. Gottardi G., Galli E. Natural Zeolites. Berlin: SpringerVerlag, 1985. 409 p.
10. Doebelin N. Stepwise dehydration and change of framework topology in Cd-exchanged heulandite / N. Doebelin, T. Armbruster // Microporous and Mesoporous Materials, 2003. № 61. P. 85–103.
11. Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of Zeolite framework Types, Revised. Amsterdam: Elsevier, 2001.
12. Loizidou M., Townsend R. P. Ion-exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. Lead-sodium and lead-ammonium equilibria. Zeolites, 1987. № 7(2). P.153-159.
13. Ming D. W., Dixon J. B. Technique for the separation of clinoptilolite from soils. Clays & Clay Minerals, 1987, № 35. 469-472.
14. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. Москва: Наука, 1970. 283 с.
15. Tarasevich Yu. I., Kardasheva M. V., Polyakov V. E. Selectivity of ion exchange on clinoptilolite. Colloid Journal, 1997. № 59(6). 754-749.
16. Langella A., Pansini M., Cappelletti P, Gennaro B. de., Gennaro M. de., Colella C. [NH⁴⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy.](#) Microporous and Mesoporous Materials. 2000, № 37(7). P. 337-343.
17. Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В. Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. Москва: Наука, 1988. 128 с.
18. Krysenko D. A., Tarasevich Yu. I., Polyakov V. Ye. Evaluation of the selectivity of clinoptilolite with respect to cations of alkaline-earth metals on the basis of thermodynamic characteristics of ion exchange. Journal of Water Chemistry and Technology, 2005. Vol. 27, № 3. P.1 – 9.
19. Засідко І. Б., Полутренко М. С., Мандрик О. М. Дослідження цеоліту для очищення природних і стічних вод комунальних підприємств. Науковий вісник НЛТУ України, 2017. т. 27. № 5. С. 63-66.
20. Burzo E. 8.1.6.9 Heulandite and stilbite groups of tectosilicates. Tectosilicates, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Volume 27. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. p. 171.
21. Басараба Ю. Б., Засадний Т. М. Перспективи застосування цеолітів Сокириницького родовища для очищення природної води. Науково-технічний журнал, 2015. № 1 (11). С. 46 – 51.
22. Ватин Н. И., Чечевичкин В.Н., Чечевичкин А. В., Шилова Е. С. Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод. Инженерно-строительный журнал. №2, 2013. С. 81 – 88.
23. Мальований М. С., Ярема О. Р., Сакалова Г. В., Василінич Т. М. Очищення стічних вод шкіряного виробництва від іонів хрому адсорбцією на природних цеолітах // Вісник КНУТД. 2010. № 6. С. 81–85.
24. Malovanyu M., Yarema O., Sakalova G., Vasylynych T. 2010. Leather wastewater treatment from chromium ions by adsorption on natural zeolites. Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design, 6, 81–85.

25. Bertetti P., Pabalan R., Pickett D., Turner D. Radionuclide sorption technical assistance activities at the center for nuclear waste regulatory analyses. Center for Nuclear Waste Regulatory Analyses: San Antonio, Texas, 2001, 128 pp.
26. Поляков В. Е., Полякова И. Г., Тарасевич Ю. И. Очистка артезианской воды от ионов марганца и железа с использованием модифицированного клиноптилолита / Химия и технология воды, 1997. 19, № 5. С. 493 – 505.
27. Тарасевич Ю. И., Кулішенко О.Ю., Остапенко Р. В., Кравченко Т. Б. Деманганация і знезалізнення артезианської води в умовах промислових водозаборів м. Мукачеве (Закарпатська область) Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2014. № 10. С. 136-143.
28. Глубокое окисление метана на наноразмерных ферритах структуры шпинели / М. Р. Канцерова, К. С. Гавриленко, Г. Р. Космамбетова, В. Г. Ильин, С. Н. Орлик // Теорет. и эксперим. Химия, 2003. 39, № 5. С. 310-316.
29. Тарасевич Ю.А., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Крысенко Д.А. Получение и свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца. Химия и технология воды, 2008. Т.30. №2. С. 159 – 170.
30. Tarasevich Yu. I., Goncharuk V. V., Polyakov V. E., Krysenko D. A., Ivanova Z. G., Aksenenko E. V., Tryfonova M. Yu. Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012. Volume 18, Issue 4, Pages 1438-1440.
31. Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B., Beyer H. K., Kiss A. Preparation and properties of hydrogen form of stilbite, heulandite and clinoptilolite zeolites. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 75, P. 883-891.
32. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 1. Zeolites. Volume 16, Issue 4, April 1996, Pages 301-308.
33. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 2. Zeolites. Volume 16, Issue 4, 1996. Pages 309-312.
34. Сучев М. В., Гончарук В. В., Васильев Н. Г., Мялковский В. В., Олейник Л. М. Исследование физико-химических, каталитических свойств и кристаллохимического строения модифицированного клиноптилоллита // Кинетика и катализ, 1989. Т. 30. № 2. С. 410-414.
35. Misaelides P., Godelitsas A., Link F., Baumann H. Application of the ²⁷Al(p,γ)²⁸Si nuclear reaction to the characterization of the near-surface layers of acid-treated HEU-type zeolite crystals. Microporous Materials. 1996, Volume 6, Issue 1, Pages 37-42.
36. Исарева Т.С., Закутевский О. И., Кобулей О. П. Сорбция ионов U(VI) цеолитом, модифицированным альгинатом натрия. Энерготехнологии и ресурсозбережение, 2011. №1. С. 60-63.
37. Кухарь В. П., Гончарук В. В. Мероприятия по дезактивации различных объектов при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской атомной электростанции. Химия и технология воды. 1996. Т.18, № 2. С.115-120.
38. Тарасевич Ю. И. Применение природных сорбентов в качестве дезактивирующих агентов при ликвидации последствий Чернобыльской катастрофы. Химия и технология воды. 1996. Т.18, № 2. С. 127-131.
39. Кордзахия Т. Н., Схвитаридзе Р.Е., Цинцкаладзе Г. П., Гиоргадзе И. М., Верулава Ш. И. Адсорбция оксидов азота природным клиноптилолитом. XVI Всероссийский симпозиум с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Приоритетная проблема – нанопористые функциональные материалы», 22-26 мая 2017. Москва, «Клязьма». С. 1-2.
40. Ионе К. Г., Кузнецов П. Н., Романников В. Н., Ключева Н. В. Применение цеолитов в катализе. Новосибирск, 1977. – С. 81–103.
41. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. Handbook of natural zeolites / Bentham Science Publishers, 2012. –705 с.
42. Гетерогенный катализ в химической промышленности: Материалы Всесоюзного совещания, 1953. Москва. С. 5–28.
43. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Vasylechko V. O., Volkova V. Ya., 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. № 4 (3–4). P. 213–218.

44. Korablev V. V., Chechevichkin A.V., Boricheva I. B., Samonin V. V. The structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide. SPbPU Journal – Physics and Mathematics, 2017. 10(1), 100–111.
45. Panov Ye. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material / Ye. Panov, N. Gomelia, O. Ivanenko, A. Vahin, S. Leleka // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2019. № 2/6(98). P. 43–50.
46. Choi K.-H. Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation / K.-H. Choi, D.-H. Lee, H.-S. Kim, Y.-C. Yoon, C.-S. Park, Y. H. Kim // Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. № 55(16). P. 4443–4450.
47. Powder Diffraction File / International Centre for Diffraction Data. Swartmore, Pensilvania, U.S.A., 1977.
48. Mineralogical Society of America [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.minsocam.org>
49. Mineralogy Database [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.webmineral.com>
50. Rakitskaya T. L. Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese(IV) oxides in the reaction of ozone decomposition / T. L. Rakitskaya, A. S. Truba, A. V. Nagaevs'ka // Odesa National University Herald Chemistry, 2017. № 22(4(64)). P. 6–14.
51. Interstate Technology & Regulatory Council. Permeable Reactive Barriers: Technology Update. PRB-5. Washington, D.C., 2011. 179 p.
52. Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного FeO / В. Ю. Тобілко, Б. Ю. Корнілович // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2015. № 4(5). С. 22-27.
53. Яновська Е. С., Затовський І. В., Слободяник М. С. Наукові основи безвідходної технології доочищення промислових стічних вод від сумішей іонів важких металів // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності, 2008. № 5. С. 50-54.
54. Поллодова С. В., Коломиєц В. І., Соломатов В. І. Цементцеолитовые композиты // Известия вузов. Строительство, 1995. № 3. С. 41-46.
55. Лещев С. И., Лесовик Р. В., Агеева М. С., Никифоров И. А. Многокомпонентные вяжущие на основе цеолитсодержащих пород // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров республики Беларусь: Сборник статей XIV Международного научно-практического семинара. Минск, 2006. С. 100-104.
56. Лещев С. И., Гридчин А. М., Степанов А. М., Лесовик Р. В. Расширение области использования цеолитсодержащих пород в строительстве // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров республики Беларусь: Сборник статей XIV Международного научно-практического семинара. Минск, 2006. С. 52-57.
57. Рахимова Н. Р., Рахимов Р. З. Прочность камня композиционных шлакощелочных вяжущих с цеолитсодержащими добавками. Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. № 2, 2007. С. 191-198.
58. Рахимов Р.З. Рахимова Н. Р. Стоянов О. В. Шлакощелочные композиционные материалы для защиты от радиоактивных излучений иммобилизации радиоактивных отходов. Вестник Казанского технологического университета, 2013. Том 16. № 7. С. 140-143.
59. Рахимов Р.З. Рахимова Н. Р. Стоянов О. В. Геополимеры. Вестник Казанского технологического университета. Том 17. № 23, 2014. С. 189-196.
60. Шакура А. С., Влодарчик Н. М. Природные цеолиты - ценное сырье для производства местных строительных материалов // Современные проблемы строительного материаловедения. Академические чтения РААСН. Самара, 1995. Ч. 4. С. 60-61.
61. Мадыбек Ж. М., Ахметов Н.А. Изучение свойств цеолитов, применяемых в различных отраслях хозяйства // Материалы V Международной студенческой научной конференции «Студенческий научный форум» URL: <http://scienceforum.ru/2013/article/2013008455> (дата обращения: 24.10.2020).

Надійшла до редакції 24.10.2020

Ivanenko O. I., Nosachova Yu. V., Krysenko T. V.

COMPREHENSIVE USE OF NATURAL CLINOPTYLOLITE IN ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGIES

With the expansion of the variety of environmentally friendly materials in environmental protection technologies, in particular in the processes of sorption and ion exchange, the use of native or modified forms of clinoptilolites is quite effective. Therefore, most research on zeolites focuses on the study of ion exchange and sorption properties of these materials for natural and wastewater treatment. Nevertheless, studies of the catalytic properties of these minerals are quite promising, which can be effectively used in the purification of gas emissions. Given the cheapness, availability, prevalence in Ukraine and high performance, modified zeolite-clinoptilolite can be successfully used as a catalyst for the oxidation of carbon monoxide, while providing a fundamentally waste-free environmentally friendly technology. Having a structure filled with channels with a large number of inlets on the surface, clinoptilolite is effectively used to absorb cations that can pass through the molecular window (3.5-4.8 Å), and to replace the exchange cations of the mineral itself. They are used in petrochemistry for dehumidification and purification of gases, in construction, for purification of natural and technical waters, for extraction of radionuclides, for improvement of quality of soils, as a feed additive. Successfully used in water treatment of heavy metal ions Mn, Cu, Cr. To increase the efficiency of extraction and expansion of a number of absorbed metal ions, modification of these materials is used in various ways. When combining zeolites with metal oxides embedded in their pores, due to the combination of structural-adsorption and physico-chemical properties, catalysts based on clinoptilolite are widely used.

To evaluate the possibility of using the modified MnO₂ natural zeolite of the Sokyrnytsia deposit as an oxide-manganese catalyst in the processes of catalytic oxidation of CO obtained by fixing a divalent manganese ion in the zeolite phase with its subsequent oxidation by permanganate ion, and its further application properties of unmodified and modified clinoptilolite.

Versatility is provided not only by the possibility of obtaining a catalyst without pre-treatment of zeolite, using also spent sorbents for purification of manganese-containing natural waters, which are inherent in Ukraine, but also safety in case of burial or storage in landfills.

Keywords: *clinoptilolite, zeolite, modification of zeolite, sorption capacity, exchange capacity, CO oxidation catalyst.*

References

1. Armbruster T. (2001). *Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 135, Pages 13-27.
2. Environmental Impact Assessment Report 20196143880 / TzOV «Sokyrnytskyi tseolitovyi zavod»: Mukacheve, (2020). 525 p. Resource access mode: http://eia.menr.gov.ua/uploads/documents/3880/reports/N7yXKYAj_6.pdf
3. Prospects for the use of minerals of natural origin in fish farming in accordance with the assessment of their physical and chemical properties and efficiency of use in animal husbandry (2017) / O. O. Baturevych // *Rybohospodarska nauka Ukrainy*, № 2, P. 114-145.
4. Review of the world market of natural zeolites and prospects for development until 2029. (2020), Merchant Research & Consulting Ltd., 56 p, Resource access mode: <https://mcgroup.co.uk/>
5. Report on the state of the environment of the Transcarpathian region for 2018. (2019) / *Zakarpatska oblasna derzhavna administratsiia. Departament ekolohii ta pryrodnykh resursiv. Uzhhorod*, 166 p. Resource access mode: https://ecozakarp.at.gov.ua/?page_id=3082
6. Interactive maps of mineral deposits (2020) / *Derzhavne naukovo-vyrobnyche pidpriemstvo «Derzhavnyi informatsiyni heolohichniy fond Ukrainy»*, Resource access mode: <http://minerals-ua.info/golovna/interaktivni-karti-rodovishh-korisnix-kopalin/>
7. *Vysnovok № 7-03/12-29088/10-17 vid 15.12.17 roku derzhavnoi ekolohichnoi ekspertyzy po materialam otsinky vplyvu na navkolyshnie seredovyshe «Rozrobka ta hirnycho-tekhnichna rekultyvatsiia Sokyrnytskoho rodovyscha (dilianka, roztashovana mizh 8 ta 11 rozrizamy) tseolitiv v Khustskomu raioni Zakarpatskoi oblasti» (2017) / Ministerstvo ekolohii ta pryrodnykh resursiv Ukrainy. Derzhavne pidpriemstvo «Tsentr ekoloho-ekspertnoi analityky»*, 17 p. Resource access mode: <https://menr.gov.ua/files/EcoAnaliz/Visnovkiu>
8. Hrechanovskaia E. E. (2010) *Metrika elementarnoi yacheiky y Si/Al-otnoshenye v tseolytakh riada heilandyt-klynoptylolyt Sokyrnytskoho mestorozhdeniya (Zakarpate, Ukrayna)*. *Mineralogical Journal*, № 32(4), P. 12–22.

9. Gottardi G., Galli E. (1985), Natural Zeolites. Berlin: SpringerVerlag, 409 p.
10. Doebelin N. (2003), Stepwise dehydration and change of framework topology in Cd-exchanged heulandite / N. Doebelin, T. Armbruster // *Microporous and Mesoporous Materials*, № 61. P. 85–103.
11. Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. (2001), Atlas of Zeolite framework Types, Revised. Amsterdam: Elsevier.
12. Loizidou M., Townsend R. P. (1987), Ion-exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. Lead-sodium and lead-ammonium equilibria. *Zeolites*, № 7(2), P.153-159.
13. Ming D. W., Dixon J. B. Technique for the separation of clinoptilolite from soils. *Clays & Clay Minerals*, 1987, № 35. 469-472.
14. Senderov Э. Э., Khytarov N. Y. (1970). *Tseolyty, ykh syntez y uslovyia obrazovanyia v pryrode. Moskva: Nauka*, 283 pp.
15. Tarasevich Yu. I., Kardasheva M. V., Polyakov V. E. (1997), Selectivity of ion exchange on clinoptilolite. *Colloid Journal*, № 59(6). P. 754-749.
16. Langella A., Pansini M., Cappelletti P, Gennaro B. de., Gennaro M. de., Colella C. (2000), NH⁴⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. *Microporous and Mesoporous Materials*, № 37(7). P. 337-343.
17. Chelyshchev N. F., Volodyn V. F., Kriukov V. L. (1988), Ion exchange properties of natural high-silicon zeolites, *Moskva: Nauka*, 1988. 128 pp.
18. Krysenko D. A., Tarasevich Yu. I., Polyakov V. Ye. (2005), Evaluation of the selectivity of clinoptilolite with respect to cations of alkaline-earth metals on the basis of thermodynamic characteristics of ion exchange. *Journal of Water Chemistry and Technology*, Vol. 27, № 3. P.1 – 9.
19. Засідко І. Б., Полутренко М. С., Мандрик О. М. Дослідження цеоліту для очищення природних і стічних вод комунальних підприємств. *Науковий вісник НЛТУ України*, 2017. т. 27. № 5. С. 63-66.
20. Burzo E. (2013), Heulandite and stilbite groups of tectosilicates. *Tectosilicates, Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Volume 27. Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, P. 171.
21. Basaraba Yu. B., Zasadnyi T. M. (2015), Prospects for the use of zeolites of the Sokyrnytsia deposit for natural water purification. *Naukovo-tekhnichnyi zhurnal*, № 1 (11). P. 46 – 51.
22. Vatyn N. Y., Chechevychkyn V.N., Chechevychkyn A. V., Shylova E. S. (2013), Application of clinoptilolite-type zeolites for natural water treatment. *Ynzhenerno-stroytelnyi zhurnal*. №2, P. 81 – 88.
23. Malovanyi M. S., Yarema O. R., Sakalova H. V., Vasylynych T. M. (2010), Leather wastewater treatment from chromium ions by adsorption on natural zeolites // *Visnyk KNUVD*, № 6. P. 81–85.
24. Malovanyu M., Yarema O., Sakalova G., Vasylynych T. (2010), Leather wastewater treatment from chromium ions by adsorption on natural zeolites. *Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design*, 6, 81–85.
25. Bertetti P., Pabalan R., Pickett D., Turner D. (2001), Radionuclide sorption technical assistance activities at the center for nuclear waste regulatory analyses. *Center for Nuclear Waste Regulatory Analyses: San Antonio, Texas*, 128 pp.
26. Poliakov V. E., Poliakova Y. H., Tarasevych Yu. Y. (1997), Purification of artesian water from manganese and iron ions using modified clinoptilolite // *Khymiya y tekhnolohyia vody*, 19, № 5. P. 493 – 505.
27. Tarasevych Yu. I., Kulishenko O.Iu., Ostapenko R. V., Kravchenko T. B. (2014), *Demanhanatsiia i znezaliznennia artezianskoï vody v umovakh promyslovykh vodozaboriv m. Mukacheve (Zakarpatska oblast) / Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, № 10. P. 136-143.
28. M. R. Kantserova, K. S. Havrylenko, H. R. Kosmambetova, V. H. Ylyn, S. N. Orlyk. (2003), Deep oxidation of methane on nanosized ferrites of spinel structure / *Teoret. y tksperym. khymiya*, 2003. 39, № 5. С. 310-316.
29. Tarasevych Yu.A., Poliakov V.E., Yvanova Z.H., Krysenko D.A. (2008), Preparation and properties of clinoptilolite modified with manganese dioxide. *Khymiya y tekhnolohyia vody*, T.30, №2, P. 159 – 170.
30. Tarasevich Yu. I., Goncharuk V. V., Polyakov V. E., Krysenko D. A., Ivanova Z. G., Aksenenko E. V., Tryfonova M. Yu. (2012), Efficient technology for the removal of iron and manganese ions from artesian water using clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 18, Issue 4, Pages 1438-1440.
31. Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B., Beyer H. K., Kiss A. Preparation and properties of hydrogen form of stilbite, heulandite and clinoptilolite zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 75, P. 883-891.

32. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. (1996), The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 1. Zeolites. Volume 16, Issue 4, Pages 301-308.
33. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. (1996), The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 2. Zeolites. Volume 16, Issue 4, Pages 309-312.
34. Suhev M. V., Honcharuk V. V., Vasylev N. H., Mialkovskiy V. V., Oleinyk L. M. (1989), Investigation of physicochemical, catalytic properties and crystal chemical structure of modified clinoptilolite // *Кінетика у каталіз*, Т. 30, № 2, P. 410-414.
35. Misaelides P., Godelitsas A., Link F., Baumann H. (1996), Application of the ²⁷Al(p,γ)²⁸Si nuclear reaction to the characterization of the near-surface layers of acid-treated HEU-type zeolite crystals. *Microporous Materials*, Volume 6, Issue 1, Pages 37-42.
36. Ysareva T.S., Zakutevskiy O. Y., Kobulei O. P. (2011), Sorption of U (VI) ions by zeolite modified with sodium alginate. *Енерготехнології у ресурсозбереженні*, №1, P. 60-63.
37. Kukhar V. P., Honcharuk V. V. (1996), Measures to decontaminate various facilities during the liquidation of the consequences of the accident at the Chernobyl nuclear power plant / *Хімія у технології води*, Т.18, № 2, P.115 - 120.
38. Tarasevych Yu. Y. (1996), The use of natural sorbents as decontaminating agents in the aftermath of the Chernobyl disaster / *Хімія у технології води*, Т.18, № 2, P. 127-131.
39. Kordzakhya T. N., Skhvytarydze R.E., Tsyntskaladze H. P., Hyorhadze Y. M., Verulava Sh. Y. (2017), *Аdsorbtsiya oksydov azota pryrodnim klynoptylyolitom. XVI Vserossyiskiy sympozyum s mezhdunarodnim uchastyem «Актуальные проблемы теории аdsorbtsyy, porystosty y adsorbtsyonnoi selektyvnosty. Pryorytetnaia problema – nanoporystye funktsyonalnye materyaly»*, Moskva, “Kliazma”, P. 1-2.
40. Yone K. H., Kuznetsov P. N., Romanyukov V. N., Kliueva N. V. (1977), The use of zeolites in catalysis. Novosybyrsk, P. 81–103.
41. Inglezakis V. J., Zorpas A. A. (2012), *Handbook of natural zeolites* / Bentham Science Publishers, 705 pp.
42. *Нетероженні каталіз у хімічеській промышленності: Матеріали Всесоюзного совещання (1953)*, Moscow. P. 5–28.
43. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Vasylechko V. O., Volkova V. Ya., (2011), 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*, № 4 (3–4), P. 213–218.
44. Korablev V. V., Chechevichkin A.V., Boricheva I. B., Samonin V. V. (2017), The structure and morphological properties of clinoptilolite modified by manganese dioxide. *SPbPU Journal – Physics and Mathematics*, 10(1), P. 100–111.
45. Ye. Panov, N. Gomelia, O. Ivanenko, A. Vahin, S. Leleka. (2019), Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of the thermoanthracite carbon material / *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, № 2/6(98). P. 43–50.
46. K.-H.Choi, D.-H.Lee, H.-S.Kim, Y.-C.Yoon, C.-S.Park, Y. H. Kim (2016), Reaction Characteristics of Precious-Metal-Free Ternary Mn–Cu–M (M = Ce, Co, Cr, and Fe) Oxide Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation / *Industrial & Engineering Chemistry Research*, № 55(16). P. 4443–4450.
47. Powder Diffraction File (1977) / International Centre for Diffraction Data. Swartmore, Pensilvania, U.S.A.
48. Mineralogical Society of America Resource access mode: <http://www.minsocam.org>
49. Mineralogy Database Resource access mode: <http://www.webmineral.com>
50. T. L. Rakitskaya, A. S.Truba, A. V. Nagaevs'ka. (2017), Synthesis and catalytic activity of dispersed manganese(IV) oxides in the reaction of ozone decomposition / *Odesa National University Herald Chemistry*, № 22(4(64)), P. 6–14.
51. Interstate Technology & Regulatory Council. Permeable Reactive Barriers: Technology Update. (2011), PRB-5. Washington, D.C., 179 p.
52. V. Yu. Tobilko, B. Yu. Kornilovych (2015), Synthesis and sorption properties of composite materials based on nanosized FeO / *Vostochno-Evropskiy zhurnal peredovykh tekhnolohiy*, № 4(5), P. 22-27.
53. Yanovska E. S., Zatovskiy I. V., Slobodanyk M. S. (2008), Scientific bases of waste-free technology of industrial wastewater treatment from mixtures of heavy metal ions / *Ekolohiia dovkillia ta bezpeka zhyttiedialnosti*, № 5, P. 50-54.
54. Poliudova S. V., Kolomyets V. Y., Solomatov V. Y. (1995), Cementoecolite composites / *Yzvestyia vuzov. Stroytelstvo*, № 3, C. 41-46.

55. Leshchev S. Y., Lesovyk R. V., Aheeva M. S., Nykyforov Y. A. (2006), Multicomponent binders based on zeolite-containing rocks / *Perspektyvy rozvytyia novykh tekhnolohyi v stroitelstve y podhotovke ynzhenerykh kadrov respublyky Belarus: Sbornyk statei XIV Mezhdunarodnoho nauchno-praktycheskoho semynara*. Mynsk, P. 100-104.
 56. Leshchev S. Y., Hrydchyn A. M., Stepanov A. M., Lesovyk R. V. (2006), Expanding the use of zeolite-containing rocks in construction / *Perspektyvy rozvytyia novykh tekhnolohyi v stroitelstve y podhotovke ynzhenerykh kadrov respublyky Belarus: Sbornyk statei XIV Mezhdunarodnoho nauchno-praktycheskoho semynara*. Mynsk, P. 52-57.
 57. Rakhymova N. R., Rakhymov R. Z. (2007), Stone strength of composite slag-alkaline binders with zeolite-containing additives / *Vestnyk Tomskoho hosudarstvennoho arkhytekturno-stroytelnoho unyversyteta*. № 2, P. 191-198.
 58. Rakhymov R.Z. Rakhymova N. R. Stoianov O. V. (2013), Slag-alkaline composite materials for protection against radioactive radiation and immobilization of radioactive waste / *Vestnyk Kazanskoho tekhnolohycheskoho unyversyteta*, Tom 16. № 7. P. 140-143.
 59. Rakhymov R.Z. Rakhymova N. R. Stoianov O. V. (2014), Geopolymers / *Vestnyk Kazanskoho tekhnolohycheskoho unyversyteta*, Tom 17. № 23, P. 189-196.
 60. Shakora A. S., Vlodaychuk N. M. (1995), Natural zeolites - a valuable raw material for the production of local building materials / *Sovremennyye problemy stroitelnoho materialovedeniya. Akademicheskyye chteniya RAASN. Samara*, Part. 4. P. 60-61.
 61. Madibek Zh. M., Akhmetov N.A. (2013), Study of the properties of zeolites used in various sectors of the economy // *Materialy V Mezhdunarodnoi studencheskoi nauchnoi konferentsyy «Studencheskyi nauchnyi forum»*, Resource access mode: <http://scienceforum.ru/2013/article/2013008455>
-