

НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ЦЕОЛІТУ, МОДИФІКОВАНИЙ ГІДРАТОВАНИМ ОКСИДОМ ЗАЛІЗА (III) ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Ю. С. Дзязько¹, Л. М. Рождественська¹, О. В. Пальчик¹, К. О. Куделко¹,
Т. В. Яценко¹, Л. М. Пономарьова²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

² Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, Сумська область, 40000, Україна

*e-mail: ludar777@ukr.net

Розроблено та перевірено теоретичний підхід, який дозволяє контролювати утворення агрегатів, включених у пористі матриці. Знайдено, що важливим є рН осаджувача: з підвищенням параметра утворюються крупніші агрегати. На основі підходу розроблено спосіб отримання композиту на основі природного цеоліту (кліноптилоліт), що містить наночастинки гідратованого оксиду заліза. Сорбенти досліджували XRD, TEM, SEM та порометричними методами. Для отримання нанорозмірних агрегатів модифікатора рекомендовано слабкоосновний осаджувач. У результаті синтезу пориста структура цеолітової матриці трансформується: знайдено впорядковані, розблоковані пори, радіус яких становить 1–2 нм. Це пов'язано з розчиненням існуючих домішок глинистих мінералів, які відрізняються від кліноптилоліту, вивчено сорбцію дво- та тривалентних катіонів із багатокомпонентного розчину. Введення модифікатора в цеоліт покращує сорбцію металів, яких не відносять до d-елементів. Як було встановлено, ступінь видалення Pb^{2+} досягає 97%. Ізотерму Pb^{2+} сорбції описано моделлю Фрейндліха. Крім цього, зазначений сорбент можна також рекомендувати для пом'якшення води.

Ключові слова: цеоліти, агрегація наночастинок, гідратований оксид заліза, сорбент, композит.

ВСТУП. Синтетичні матеріали, такі як гідратовані оксиди багатовалентних металів та композити на їхній основі, використовують як сорбційні матеріали [1–4] (наприклад, для видалення UO_2^{2+} [1–3] або арсенат-аніонів [4]) та як модифікатори полімерних [5, 6] та керамічних [7, 8] мембран для баромембранного [5] та електродіалізного розділення [6–8]. Сорбенти природного походження є привабливими для практичного застосування, оскільки їхнє використання не вимагає високих матеріальних, трудових та енергетичних витрат. Отже, природний глинистий мінерал цеоліт є перспективним для дослідження. Цеоліти – це гідратовані алюмосилікати, для них характерною є відкрита тривимірна кристалічна структура, що включає взаємопов'язані тетраедри AlO_4 і SiO_4 [9]. Характерними є впорядковані тетраедри однакового розміру. Лужні (натрій, калій) або лужноземельні (кальцій, магній) метали, а також молекули води розташовані у порожнинах між тетраедрами.

Природні цеоліти характеризуються іонообмінними властивостями. Перш за все, іони металів, розташовані в порожнинах між тетраедрами, можуть заміщуватися іонами з розчину. Як наслідок, природні цеоліти мають обмінні, сорбційні властивості щодо неорганічних катіонів, наприклад, радіонуклідів $^{137}\text{Cs}^+$, $^{60}\text{Co}^{2+}$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ і $^{110}\text{Ag}^+$ [10], нерадіоактивних іонів Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} і Cu^{2+} [11], Cs^+ [12], катіонів, що містяться в морській воді [13]. У літературі є повідомлення про сорбцію цеолітами катіонних або молекулярних органічних сполук, таких як 2-гептанон [14] або катіонний барвник [15]. Природні цеоліти використовували для очищення біогазу від CO_2

[16], для очищення повітря від газів [17], каталітичної ізомеризації н-бутану [18] або деструкції поліпропілену [19]. Перспективу застосування цеолітів у сонячній енергетиці розглянуто у [9, 20]. Інші сфери використання природних цеолітів – це відновлення ґрунту, компостування стічних вод, додавання у їжу для домашніх тварин, як добавка до будівельних матеріалів тощо [21].

Модифікація поверхні цеоліту та введення у пори наночастинок інших сорбентів надає їм додаткових функціональних властивостей. Наприклад, цеоліт, модифікований гексадецилтриметиламонієм, має аніонообмінну здатність по відношенню до хроматів, фосфатів та арсенатів [21]. Виявлена підвищена сорбційна здатність композитів, які містять магнітні наночастилки, а також сорбційна активність щодо органічних барвників (реактивного помаранчевого та конго-червоного) нанокompозиту цеоліт-гідроксиапатит обробленого в НВЧ-пічці [22]. Адсорбцію метиленового синього на магнітному композиті цеоліт-хітозан-ЕДТА досліджено в роботі [23]. Інформацію щодо магнітних нанокompозитів на основі цеоліту узагальнено в [24]. Водночас значна магнітоізоляційна властивість пояснюється немагнітним гідратованим оксидом заліза [25]. Можна прогнозувати тенденцію покращення сорбційних властивостей композитів на основі цеолітів, що містять оксид заліза як модифікатор. Перевагою використання гідратованого оксиду заліза є недорогі реагенти для його синтезу. Нанорозмірні частинки модифікатора повинні забезпечувати високу швидкість сорбції. Метою цих досліджень є розроблення методу синтезу нанокompозиту, його дослідження та випробування для

видалення іонів важких металів із водних розчинів. Увагу було зосереджено на іонах Pb^{2+} , оскільки вони є високотоксичними (гранично допустима концентрація становить $0,1 \text{ мг дм}^{-3}$) [26].

Теорія: агрегація наночастинок оксиду.

Насамперед розглядаємо особливості осадження гідратованого оксиду заліза у твердій матриці. У випадку, коли сполука випадає в осад, менші частинки дифундують у рідку фазу або у тверду фазу матриці, утворюючи агрегати. Потік частинок (J) згідно закону Фіка [27]:

$$J = D \text{grad} C, \quad (1)$$

де D – коефіцієнт дифузії, C – градієнт концентрації частинок. Водночас час коефіцієнт дифузії виражають через радіус частинки за допомогою рівняння Стокса – Ейнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi N_a \eta r}, \quad (2)$$

де R – газова постійна, T – температура, N_a – число Авогадро, η – динамічна в'язкість розчинника. У разі гідроксиду $\text{Cat}(\text{OH})_z$:

$$C = [\text{Cat}^{z+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{OH}^-]^z}. \quad (3)$$

Дужки відносять до рівноважної концентрації, K_{sp} – розчинність продукту, z – заряд. Поєднуючи рівняння (1) – (3), можна отримати:

$$J = \frac{RTK_{sp}}{6\pi N_a \eta r l [\text{OH}^-]^z}, \quad (4)$$

де l – радіус частинки матриці. Це означає, що радіус введених заповнювачів обернено пропорційний швидкості дифузії первинних частинок. Менші частинки заповнювача утворюються за підвищеної температури. Малорозчинні сполуки утворюють менші агрегати. Більш крупніші наночастинки

утворюються у більш концентрованому розчині. Однак розмір нанонастинок обмежений порами матриці.

Цей підхід важливий для вибору осаджувача: підвищення рН сприяє утворенню крупніших агрегатів. Тому в нашому випадку кращим є розчин слабкої основи NH_4OH .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Досліджено цеоліт Сокирницького родовища (Україна). Розмір гранул цеоліту становив 1-2 мм. Використовували наступні реактиви: FeCl_3 , H_3PO_4 , NH_4OH , а також солі двовалентних металів виробництва ТОВ «Черкасихімпром»).

Неочищений цеоліт (далі позначено як Z-In) промивали деіонізованою водою до візуально прозорої води, далі проводили оброблення кип'ятінням в 1 М H_3PO_4 1 год. Далі зразок цеоліту промивали водою до нейтральної реакції розчину і сушили за кімнатної температури (кислотна активація, зразок Z-As). Потім одну частину отриманого зразка обробляли 0,1 М FeCl_3 протягом 24 год, обробляли 0,1 М NH_4OH , промивали 0,01 М HCl , промивали деіонізованою водою до рН 6–7, сушили за кімнатної температури (маркували зразок Z-Fe). Частину зразка Z-As обробляли 0,1 М NaOH , промивали соляною 0,1 М HCl , деіонізованою водою та сушили.

Рентгеноструктурний аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3 («Буревестник», РФ) із вольфрамовим катодом, мідним анодом та нікелевим фільтром. Струм : 4 А. Вимірювання проводили з інтервалом $2\theta=10-70^\circ$ із кроком $0,01^\circ$. Попереднє оброблення включало: подрібнення зразка, нанесення порошку на плоску скляну підкладку.

Поверхневопористі характеристики зразків визначали низькотемпературною десорбцією азоту за допомогою Autosorb NOVA-6 В (Quantochrome Instruments, США). Попередньо зразки прокалювали за 150°C .

Для встановлення морфології поверхні використовували скануючий електронний мікроскоп AZtecOne з детектором X-MaxN20 (Oxford Instruments, Великобританія). Для дослідження зразок готували, покриваючи надтонким шаром вуглецю при 3 Па. Час вакуумування – 10 хв., прискорювальна напруга – 20 кВ, робоча відстань між зондом і зразком – 3–6 мм, струм зонда – 1–20 пА. Фокусування та компенсацію астигматизму використовували для отримання чітких зображень.

За допомогою скануючого мікроскопу JEOL JSM 6700 F (Jeol, Японія) встановлювали морфологію зразків. Попередньо частинки подрібнювали та очищували ультразвуком при 30 кГц за допомогою ванни Bandelin (Bandelin, Угорщина). Частинки зразка фіксували на мідній підкладці у вигляді тонкої плівки. Прискорювальна напруга становила 120 кВ.

Експерименти тестування сорбційних властивостей зразків проводили у статичному режимі, при співвідношенні т:ж 1:100. Використовували багатокомпонентний розчин, концентрація кожного з іонів Pb^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+} становила $0,1 \text{ ммоль дм}^{-3}$. У розчині також були присутні іони Ca^{2+} ($0,5 \text{ ммоль дм}^{-3}$). Концентрацію іонів визначали за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра Pye Unicam 8800 (Philips, Нідерланди). Вивчали вплив дозування сорбенту у розчин, діапазон збільшення дози від $0,5$ до 10 г/дм^{-3} .

Ізотерми сорбції для розчину нітрату свинцю було отримано за температури 25°C .

На рис. 1 а-е наведено результати СЕМ-досліджень вихідних і модифікованих зразків цеолітів.

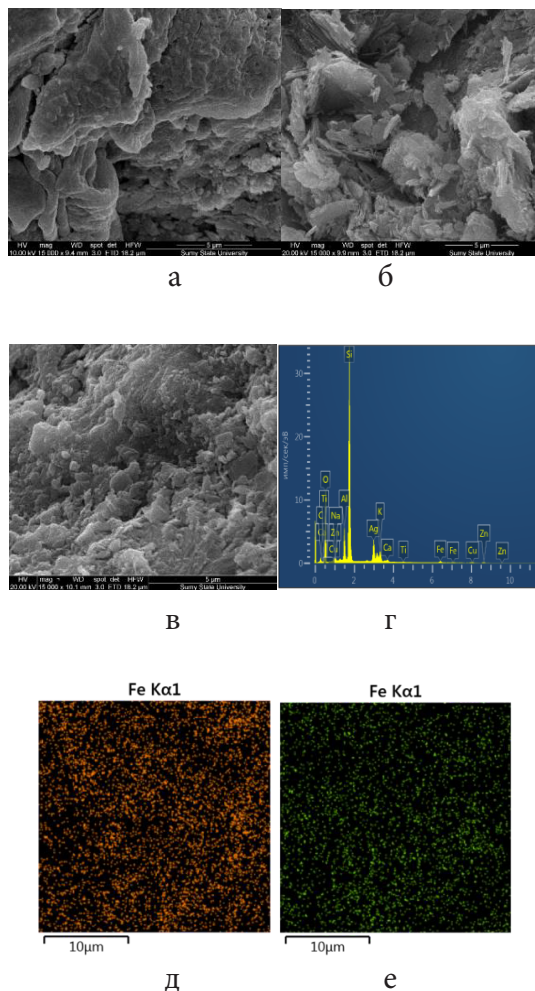


Рис. 1. СЕМ композиту Z-In (а, д), Z-Ac (б) та Z-Fe (в, г, е). На малюнках відображено СЕМ-зображення (а-в), спектри елементів (г), картування елементів Fe(д, е).

Fig.1. SEM microscopy of Z-In (a, e), Z-Ac (b) and Z-Fe (c, d, e) composites (a-c – SEM image, d – spectra of elements, d, e – mapping of Fe elements).

Таблиця 1

Table 1

Хімічний склад зразків
Chemical composition of samples

Елемент	Атомні %		
	Z-In	Z-Ac	Z-Fe
O	9.28	57.28	56.72
Al	3.83	3.82	3.41
Si	19.16	3.50	22.57
K	1.44	1.65	1.17
Na	0.67	–	0.36
Cu	0.31	0.28	0.21
Ca	0.76	0.33	0.31
Fe	0.31	0.30	0.41
C	34.0	11.92	14.64
Zn	0.13	0.23	0.17

Порівнюючи зразки Z-In та Z-Ac, можна відмітити, що поверхня композиту складається з великої кількості частинок, розмір яких менший 1 мкм. Виявлено, що зразки складаються з наведених хімічних елементів, даних рис. 1г та таблиці 1. Необхідно зазначити, що ідентифікований вуглець у зразках відносимо до нанесеного шару при підготовленні зразків для мікроскопічного аналізу. Згідно отриманих даних, порівнюючи Z-In та Z-In/Ac, можна зробити висновок, що кислотна активація призводить до вимивання присутніх металів, у результаті співвідношення Al/Si та Fe/Si зменшується від 0,2 до 0,16 та від 0,016 до 0,013 відповідно. Згідно отриманих даних, у зразку Z-Ac натрій видаляється повністю. Крім цього, після оброблення лугом не спостерігаємо суттєвої зміни співвідношення Al/Si в зразку, що є важливим для осадження модифікатора. Також співвідношення Fe/Si

збільшується в 1,5 рази. Це відповідає значенню кількох вагових відсотків модифікатора. Незважаючи на більший вміст заліза у композиті, спостерігаємо розподіл іонів Fe у вигляді “сітки” на поверхні композиту та відзначаємо більш “пухку” поверхню порівняно зі зразком Z-In (рис. 1д, а). Ці дані фактично вказують на концентрування іонів заліза переважно в частинках модифікатора. Розмір агрегатів модифікатора залежить від концентрації іонів OH⁻ під час осадження.

Як впливає з рівняння (4), крупніші агрегати утворюються в більш лужних середовищах. Дійсно, осадження гідратованого оксиду заліза слабколужним розчином (NH₄OH) спричиняє утворення агрегатів, розмір яких становить до 100 нм (рис. 2а). Діаметр первинних частинок становить 30–50 нм. Більш крупніші частинки утворюються під час осадження сильним лугом (NaOH). У цьому випадку утворюються частинки мікронного розміру (рис. 2, б). Можна припустити, що це агреговані первинні частинки, на що вірогідно вказують нерівні краї частинок.

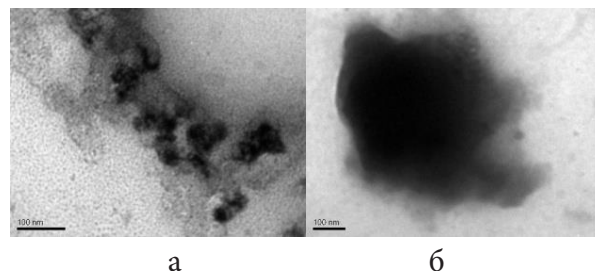


Рис. 2. СЕМ-зображення частинок композитів, отриманих осадженням модифікаторів при використанні слабого (а) та сильного луку (б).

Fig. 2. SEM images of composite particles obtained by deposition of modifiers using weak (a) and strong alkali (b).

Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 3), виявлено, що зразок складається в основному з кліноптілоліту, вміст якого становить 82%.

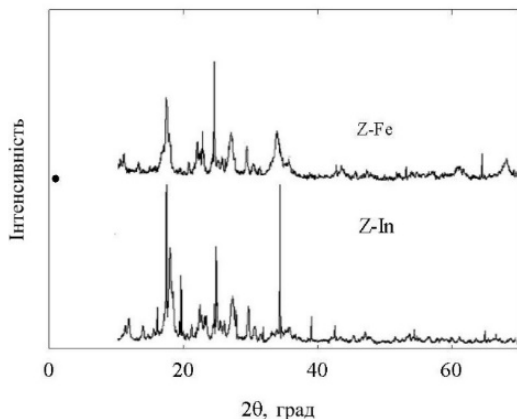
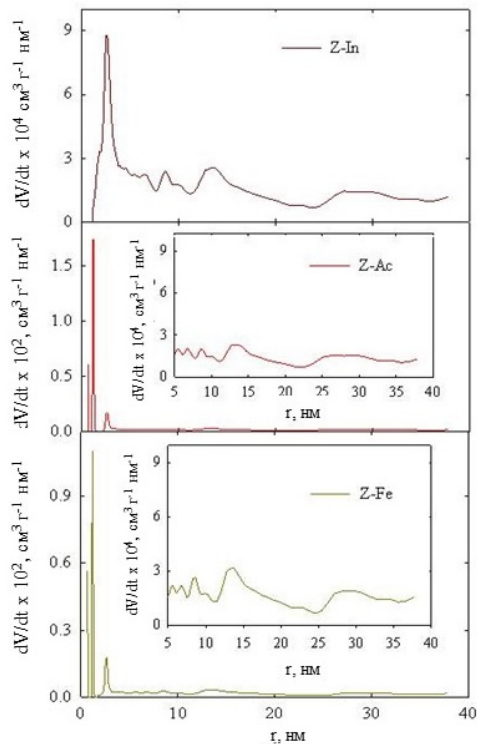
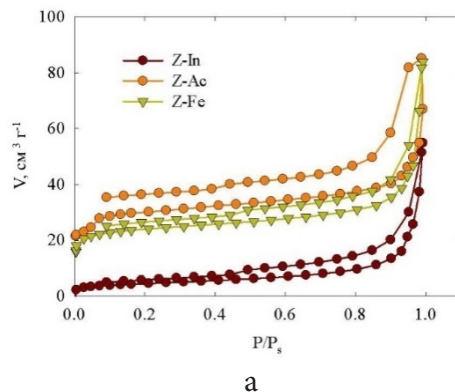


Рис. 3. Рентгенограми вихідного цеоліту та його композиту з гідратованим оксидом заліза.

Fig.3. XRD patterns for the initial zeolite and its composite with hydrated iron oxide.

Ізотерми адсорбції – десорбції азоту наведено на рис. 4. Згідно з результатами, ізотерма вихідного зразка належить ймовірно до V-го типу [28] (довга рівна область, що супроводжується швидким зростанням під високим тиском). Це означає мезопористість зразка Z-In і досить слабку взаємодію адсорбат – адсорбент. У випадку активованих і модифікованих цеолітів ізотерми відповідають IV типу (сильна взаємодія).

Петлю гістерезису віднесено до типу А згідно класифікації де Бура, що вказує на циліндричні пори між тетраедрами AlO_4 та SiO_4 . Після активації зразка кислотою спостерігаємо, що петля гістерезису стає ширшою порівняно з вихідним зразком. Крім цього, значення адсорбції нижче для композитного зразка.



6

Рис. 4. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (а) та диференціального розподілу пор за розміром (б). Вставка на рис. (б): розподіл пор за розмірами у більшому масштабі.

Fig. 4. Adsorption-desorption isotherms of nitrogen (a) and differential poresize distribution (b). Insert in fig. (b): size distribution of pores on a larger scale.

Згідно даних диференціального розподілу пор за розміром, спостерігаємо дуже вузькі інтенсивні піки при $r = 1-2$ нм (Z-As, Z-Fe). Варто відмітити, що ці піки не характерні для вихідного цеоліту. Припускаємо, що вони відповідають плечу більш широкого максимуму на рівні 3 нм. Дані порометричних показників зведено в таблицю 2.

Як видно, кислотна активація сприяє розвитку поверхні сорбенту, вочевидь завдяки розчиненню елементів присутніх у клиноптилоліті. Збільшення поверхні модифікованих сорбентів зумовлено високопорядкованими порама в діапазоні розмірів 1–2 нм, оскільки мікропористість зменшується після кислотної активації. Домішки блокують впорядковані пори, активація розблоковує їх. Однак після модифікації ці пори частково блокуються.

Ймовірно, це пов'язано з осадженням продуктів розчинення оксидів у лужних середовищах. Дійсно, було виявлено невелике зменшення відношення Al/Si після модифікації (0,16 для Z-As та 0,15 для Z-Fe), що підтверджує це припущення.

Порівняльні характеристики показника мезорористості для Z-As та Z-Fe наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Table 2

Характеристики пористої структури сорбентів

The porous structure of sorbents

Зразок	Питома поверхня, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	Об'єм пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	
		мікропори	мезопори
Z-In	16.0	$1.46 \cdot 10^{-3}$	$8.4 \cdot 10^{-2}$
Z-As	114.0	$0.38 \cdot 10^{-3}$	$9.2 \cdot 10^{-2}$
Z-Fe	88.6	$0.30 \cdot 10^{-3}$	$10.2 \cdot 10^{-2}$

Видалення іонів Ca^{2+} та Pb^{2+} з багатокомпонентних розчинів зразками Z-As та Z-Fe порівняно з вихідним Z-In наведено на рис. 5.

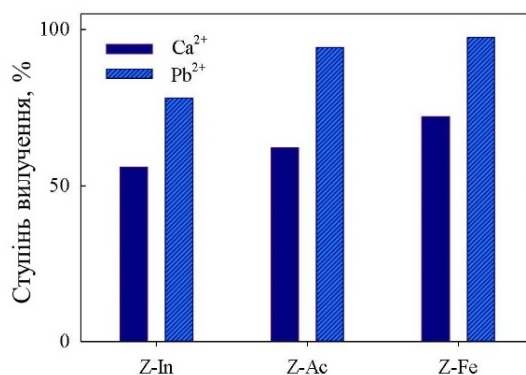


Рис. 5. Ступінь видалення іонів Ca^{2+} та Pb^{2+} .

Fig.5. Removal degree of Ca^{2+} and Pb^{2+} ions.

Обидва зразки Z-As і Z-Fe демонструють знижене значення сорбції відносно інших іонів, присутніх у багатокомпонентному розчині, крім іонів Ca^{2+} та Fe^{2+} . Вочевидь це пов'язано зі зменшенням мікропористості сорбентів, яка впливає на селективність. Ймовірно, частину мікропор забезпечують добавки іншого гідратованого оксиду. Збільшення дозування сорбенту Z-Fe з 0,5 до 10 г*дм^{-3} призводить до зростання ступеня видалення іонів Pb^{2+} з 49 до 97 %. Для іонів Ca^{2+} значення видалення змінюється від 25 до 76 % відповідно.

Процес сорбції іонів Pb^{2+} з однокомпонентних розчинів описано за допомогою моделі Фрейндліха (рис. 6):

$$A = kC^n, \quad (5)$$

де k і n – константи ($n < 1$, параметр відображає енергетичну неоднорідність поверхні), C – рівноважна концентрація розчину.

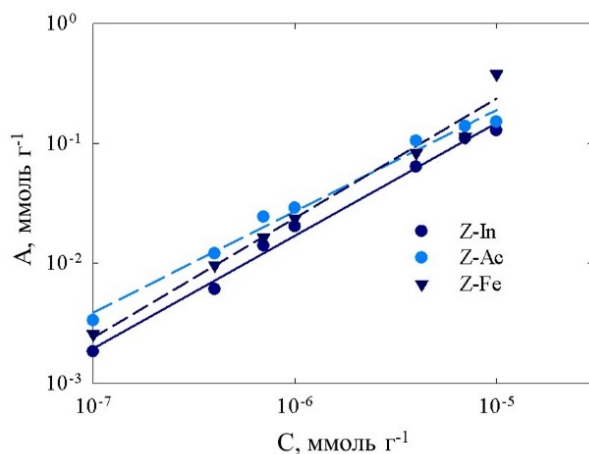


Рис. 6. Застосування моделі Фрейндліха для ізоTERM поглинання Pb^{2+} .

Fig.6. Application of the Freundlich model to isotherms of Pb^{2+} sorption.

На відміну від вихідного та активованих зразків (n становить 0,94 та 0,84 відповідно), для композиту Z-Fe n становить 0,99. Це означає енергетичну однорідність поверхні зразка, де знаходяться нанорозмірні частинки гідратованого оксиду заліза.

ВИСНОВКИ. Отримано композит на основі природного цеоліту, що містить гідратований оксид заліза. Його осадження в слабколужних середовищах дозволяє отримати нанорозмірні частинки модифікатора. Як було прогнозовано, присутність нанорозмірного модифікатора прискорить сорбцію іонів. Слід підкреслити, що модифікація покращує сорбцію металів. Композит можна рекомендувати для пом'якшення води, а також для видалення іонів Pb^{2+} із водних розчинів.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми НАН України № 0118U003903.

ZEOLITE-BASED NANOCOMPOSITE MODIFIED WITH HYDRATED IRON OXIDE (III) FOR REMOVAL OF HEAVY METALS

*Yu.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenka,
O.V. Palchik K.O. Kudelko,
T.V. Yatsenko, L.M. Ponomareva*

¹*V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

²*Sumy State University Sumy, Rimskogo-Korsakovastr., 2, 40000, Ukraine*

*e-mail: ludar777@ukr.net

The theoretical approach, which allows us to control the formation of aggregates incorporated into porous matrixes has been developed and verified. It was established that the important parameter is the pH of a precipitator: the higher this value, the larger aggregates are formed. Based on the approach, a method of obtaining the composite based on natural clinoptilolite-based zeolite containing nanoparticles of hydrated iron oxide has been developed. The porous structure of composite sorbents has been studied. The sorbents were investigated using XRD, TEM, SEM methods. Weakly basic precipitator has been recommended in order to obtain the nanosized aggregates of the modifier. During the synthesis, porous structure of the zeolite substrate is transformed. Acid activation promotes the development of the sorbent surface, which leads to the dissolution of the elements present in clinoptilolite. The increase in the surface of the modified sorbents is due to highly ordered pores in the range of 1-2 nm, as

the microporosity decreases after acid activation. Impurities block ordered pores, and activation opens them. But after modification, these pores are partially blocked. This is probably caused by the precipitation of oxide dissolution products in alkaline media. Despite this fact, all the obtained samples of composite sorbents are mostly mesoporous. Sorption of di- and trivalent cations from multicomponent solution was studied. It was found that the presence of a nanoscale modifier accelerates ion absorption. The modified zeolite improves sorption of metals, which are not related to d-elements. The removal degree of Pb^{2+} ions reaches 97%. The isotherms of Pb^{2+} sorption are fitted with Freundlich model. In addition to the lead extraction from aqueous solutions, the sorbent could be also recommended for water softening.

Keywords: zeolites, nanoparticle aggregation, hydrated iron oxide, sorbent, composite.

ЛІТЕРАТУРА

1. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A.. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds.: *Springer Proc. Phys.* 2018, **210**. P. 3–15.
2. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Martovyi I.S.. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for sorption of cationic and anionic complexes of uranium (VI). *Appl. Nanosci.* 2021.
<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01721-x>.
3. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Ivanova I.S., Perlova N.O., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya., Dzyazko A.G. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U (VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.* 2020, **10**. P. 4591–4602.
4. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S.. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl. Nanosci.* 9. P. 997–1004.
5. Myronchuk V.G., Dzyazko Yu.S., Zmievskii Yu.G., Ukrainets A.I., Bildukevich A.V., Kornienko L.V., Rozhdestvenskaya L.M., Palchik A.V.. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery. *Acta Periodica Technologica.* 2017, **47**. P. 153–165.
6. Dzyaz'ko Yu. S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Kudelko K.O., Belyakov V.N. Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electro-dialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Res. Let.* 2017, **12**. 438 p.
7. Dzyaz'ko Yu. S., Belyakov V. N., Stefanyak N. V., Vasilyuk S. L. Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide. *Rus. J. Appl. Chem.* 2006, **79**. P. 769–773.
8. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V.. Composite inorganic anion exchange membrane for electro-dialytic desalination of milky whey. *Mater. Today Proc.* 2019, **6**. P. 250–259.
9. Inglezakis V.J., Zorpas a.a. handbook of natural zeolites. *Dubay: Bentham Science Publishers.* 2012.
10. Osmanlioglu. A.E. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *J. Hazard. Mater.* **137**. P. 332–335.

11. Inglezakis V.J., Fyrrillas M.M., Stylianou M.A.. Two-phase homogeneous diffusion model for the fixed bed sorption of heavy metals on natural zeolites. *Micropor. Mesopor Mater.* 2018, **266**. P. 164–176.
12. Baek W., Ha S., Hong S., Kim S., Kim Y. Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: chabazite.. stilbite.. and heulandite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018, **24**. P. 159–166.
13. Wibowo E., Rokhmat M., Murniati R., Abdullah M. Utilization of natural zeolite as sorbent material for seawater desalination. *Procedia Eng.* 2017, **170**. P. 8–13.
14. Zhang G., Liu Y., Zheng S., Hashisho Z. Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals. *J. Hazard. Mater.* 2019, **364**. P. 317–324.
15. Humelnicu I., Băiceanu A., Ignat. M.-E., Dulman V. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Proc. Saf. Environ. Protect.* 2017, **105**. P. 274–287.
16. Alonso-Vicario A., Ochoa-Gómez J.R., Gil-Río S., Gómez-Jiménez-Aberasturi. O., Ramírez-López C.A., Torrecilla-Soria J., Domínguez A. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010, **134**. P. 100–107.
17. Siriwardane. R.V., Shen. M.S., Fisher E.P. Adsorption of CO₂, N₂ and O₂ on natural zeolites. *Energy Fuels*. 2003, **17**. P. 571–576.
18. Kurniawan T., Muraza O., Bakare I. A., Sanhoob M.A., Al-Amer A. M. Isomerization of n-butane over cost-effective mordenite catalysts fabricated via recrystallization of natural zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, **57**. P. 1894–1902.
19. Hwang E.-Y., Kim J.-R., Choi J.-K., Woo H.-C., Park D.-W. Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2002, **62**. P. 351–364.
20. Tchernev. D.I. Natural zeolites in solar energy heating cooling and energy storage. *Reviews Mineral. Geochem.* 2001, **45**: 589–617.
21. Barczyk K., Mozgawa W., Król M. Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectroscopy*. 2014, **133**. P. 876–882.
22. Piri F., Mollahosseini A., Khadir A., Hossein M. M. Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019, **7**. P. 103–338.
23. Aeenjan F., Javanbakht V. Methylene blue removal from aqueous solution by magnetic clinoptilolite/chitosan/EDTA nanocomposite. *Res. Chem. Intermed.* 2018, **44**. P. 1459–1483.
24. Dong J., Xu. Z., Kuznicki S.M. Magnetic multi-functional nano composites for environmental applications. *Adv. Funct. Mater.* 2009, **19**. P. 1268–1275.
25. Xie J., Wang Z., Wu D., Kong H.. Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. *Fuel*. 2014, **116**. P. 71–76.
26. Gidlow D.A. Lead toxicity. *Occupational Medicine*. 2004, **54**. P. 76–81.
27. Myerson A. S. Handbook of industrial crystallization. 2nd. ed. Johannesburg.. Melbourne.. New Dalhy. Singapore: Butterworth-Heinemann. 2002.
28. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press. 1982, 303 p.

REFERENCES

1. Perlova O., Dzyazko Yu., Halutska I., Perlova N., Palchik A.. Anion exchange resin modified with nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for sorption of soluble U(VI) compounds.: *Springer Proc. Phys.* 2017. **210**: 3–15.
2. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Martovyi I.S.. Hydrated titanium dioxide modified with potassium cobalt hexacyanoferrate (II) for sorption of cationic and anionic complexes of uranium (VI). *Appl. Nanosci.* 2021.
<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01721-x>.
3. Perlova O.V., Dzyazko Yu.S., Palchik O.V., Ivanova I.S., Perlova N.O., Danilov M.O., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya., Dzyazko A.G. Composites based on zirconium dioxide and zirconium hydrophosphate containing graphene-like additions for removal of U (VI) compounds from water. *Appl. Nanosci.* 2020. **10**: 4591–4602.
4. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S.. Composite anion-exchangers modified with nanoparticles of hydrated oxides of multivalent metals. *Appl. Nanosci.* 9: 997–1004.
5. Myronchuk V.G., Dzyazko Yu.S., Zmievskii Yu.G., Ukrainets A.I., Bildukevich A.V., Kornienko L.V., Rozhdestvenskaya L.M., Palchik A.V.. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery. *Acta Periodica Technologica.* 2017. **47**: 153–165.
6. Dzyaz'ko Yu. S., Rozhdestvenska L.M., Vasilyuk S.L., Kudelko K.O., Belyakov V.N.. Composite membranes containing nanoparticles of inorganic ion exchangers for electrodialytic desalination of glycerol. *Nanoscale Res. Let.* 2017. **12**: 438.
<https://doi.org/10.1186/s11671-017-2208-4>.
7. Dzyaz'ko Yu. S., Belyakov V. N., Stefanyak N. V., Vasilyuk S. L. Anion-exchange properties of composite ceramic membranes containing hydrated zirconium dioxide. *Rus. J. Appl. Chem.* 2006. **79**: 769–773.
<https://doi.org/10.1134/S1070427206050132>.
8. Dzyazko Yu., Rozhdestveskaya L., Zmievskii Yu., Zakharov V., Myronchuk V.. Composite inorganic anion exchange membrane for electrodialytic desalination of milky whey. *Mater. Today Proc.* 2019. **6**: 250–259.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.102>.
9. Inglezakis V.J., Zorpas a.a. handbook of natural zeolites. *Dubay: Bentham Science Publishers.* 2012.
10. Osmanlioglu. A.E. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *J. Hazard. Mater.* **137**: 332–335.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.013>.
11. Inglezakis V.J., Fyrrillas M.M., Stylianou M.A.. Two-phase homogeneous diffusion model for the fixed bed sorption of heavy metals on natural zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. **266**: 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.045>.
12. Baek W., Ha S., Hong S., Kim S., Kim Y. Cation exchange of cesium and cation selectivity of natural zeolites: chabazite stilbite and heulandite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. **24**: 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.01.025>.
13. Wibowo E., Rokhmat M., Murniati R., Abdullah M. Utilization of natural zeolite as sorbent material for seawater desalination. *Procedia Eng.* 2017. **170**: 8–13.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.002>.
14. Zhang G., Liu Y., Zheng S, Hashisho Z. Adsorption of volatile organic compounds onto natural porous minerals. *J. Hazard. Mater.* 2019. **364**: 317–324.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.031>.

15. Humelnicu I., Băiceanu A., Ignat. M.-E., Dulman V.. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. *Proc. Saf. Environ. Protect.* 2017. **105**: 274–287. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.016>.
16. Alonso-Vicario A., Ochoa-Gómez J.R., Gil-Río S., Gómez-Jiménez-Aberasturi. O., Ramírez-López C.A., Torrecilla-Soria J., Domínguez A. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. **134**: 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.014>.
17. Siriwardane. R.V., Shen. M.S., Fisher E.P. Adsorption of CO₂, N₂ and O₂ on natural zeolites. *Energy Fuels*. 2003. **17**: 571–576. <https://doi.org/10.1021/EF020135L>.
18. Kurniawan T., Muraza O., Bakare I. A., Sanhoob M.A., Al-Amer A. M. Isomerization of n-butane over cost-effective mordenite catalysts fabricated via recrystallization of natural zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. **57**: 1894–1902. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04040>.
19. Hwang E.-Y., Kim J.-R., Choi J.-K., Woo H.-C., Park D.-W. Performance of acid treated natural zeolites in catalytic degradation of polypropylene. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2002. **62**. 351–364. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00134-6](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00134-6).
20. Tchernev. D.I. Natural zeolites in solar energy heating cooling and energy storage. *Reviews Mineral. Geochem.* 2001. **45**: 589–617. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.17>.
21. Barczyk K., Mozgawa W., Król M. Studies of anions sorption on natural zeolites. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectroscopy*. 2014. **133**: 876–882. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.065>.
22. Piri F., Mollahosseini A., Khadir A., Hossein M. M. Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019; **7**. 103338. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103338>.
23. Aeenjan F., Javanbakht V. Methylene blue removal from aqueous solution by magnetic clinoptilolite/chitosan/EDTA nanocomposite. *Res. Chem. Intermed.* 2018. **44**: 1459–1483. <https://doi.org/10.1007/s11164-017-3179-x>.
24. Dong J., Xu. Z., Kuznicki S.M. Magnetic multi-functional nano composites for environmental applications. *Adv. Funct. Mater.* 2009. **19**: 1268–1275. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800982>.
25. Xie J., Wang Z., Wu D., Kong H. Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water. *Fuel*. 2014. **116**: 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.126>.
26. Gidlow D.A. Lead toxicity. *Occupational Medicine*. 2004. **54**: 76–81. <https://doi.org/10.1093/occmed/kqh019>.
27. Myerson A. S. Handbook of industrial crystallization. 2nd. ed. Johannesburg.. Melbourne.. New Dalhy. Singapore: Butterworth-Heinemann: 2002.
28. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press. 1982. 303.

Стаття надійшла 14.03.2022.