

АНОТАЦІЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Досліджено вплив температури модифікування цеоліту різних фракцій

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

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

Збільшення концентрації розчину срібла нітрату від 0,01 до 0,1 моль/дм³ спричиняє зростання сорбційної ємності клиноптилоліту під дією ультразвукового випромінювання майже у п'ять разів, тоді, як за механічного перемішування – близько чотирьох. Однак зі збільшенням концентрації розчину AgNO₃ від 0,01 до 0,1 М ступінь сорбції іонів Ag⁺ з розчину зменшується від 93,8 до 46,1 %.

Методом EDX встановлено, що модифікування клиноптилоліту відбувається внаслідок заміщення обмінних катіонів, що містяться у цеоліті, в такому порядку: Na⁺>K⁺>Mg²⁺> Ca²⁺. Встановлено, що під час модифікування може мати місце надеквівалентний обмін, який зумовлений частковою сорбцією срібла нітрату. Під час імпрегнування клиноптилоліту дисперсним сріблом після модифікування 0,1 М розчином AgNO₃ з подальшим відновленням формується доволі щільний осад, який складається з агломератів дисперсних частинок срібла. Після модифікування цеоліту 0,01 М розчином утворюються високодисперсні окремі частинки срібла.

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

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

SUMMARY

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

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

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

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

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

It is established that the rate of sorption of silver ions after zeolite activation at temperatures of 250...400 °C is almost three times higher than at activation temperatures of 100...200 °C. However, the sorption capacity of clinoptilolite in conditions close to equilibrium is almost the same for activation temperatures of 150...400 °C.

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

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

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

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

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

increases slightly with increasing temperature. This confirms the course of the process in the diffusion region.

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

Increasing the concentration of silver nitrate from 0.01 to 0.1 mol/dm³ causes an increase in the sorption capacity of clinoptilolite under the action of ultrasonic radiation by almost five times, while with mechanical mixing - about four. However, with increasing concentration of AgNO₃ solution from 0.01 to 0.1 M, the degree of sorption of Ag⁺ ions from the solution decreases from 93.8 to 46.1%.

The EDX method showed that the modification of clinoptilolite occurs due to the substitution of exchange cations contained in the zeolite in the following order: sodium ions, potassium ions, magnesium ions, calcium ions (Na⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺). It is established that during modification may have an equivalent exchange, which is due to the partial sorption of silver nitrate. During the impregnation of clinoptilolite with dispersed silver after modification with 0.1 M solution of AgNO₃ with subsequent reduction, a rather dense precipitate is formed, which consists of agglomerates of dispersed silver particles. After modification of the zeolite with 0.01 M solution, highly dispersed individual silver particles are formed.

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

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