

УДК 541.183:546.36

DOI <https://doi.org/10.32782/geotech2023.37.02>**Бондар Ю.В.**

Бондар Ю.В., кандидат геолого-мінералогічних наук, старший науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID: 0000-0002-5511-1387, juliavad_peremoga@ukr.net

ВПЛИВ КИСЛОТНОЇ МОДИФІКАЦІЇ НА ГІДРОФІЛЬНІ / ГІДРОФОБНІ ВЛАСТИВОСТІ КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Цеоліти – природні мікропористі мінерали групи гідратованих алюмосилікатів лужних і лужноземельних металів з каркасною кристалічною структурою. Відкрита каркасно-порожнинна структура цеолітів із жорстко фіксованим розміром входів у порожнини та канали зумовлює специфічні адсорбційні, іонообмінні та молекулярно-ситові властивості цеолітів. Тому цеоліти широко використовують для очищення природних вод і промислових стоків, повітря, ґрунтів, біологічних проб, концентрування, розділення та відокремлення важких, лужних і лужноземельних металів, а також для розділення й адсорбції газів, як каталізатори. Важливим параметром цеолітів є атомне співвідношення основних елементів кристалічного каркаса Si/Al, який визначає такі властивості мінералу, як максимальна іонообмінна ємність і селективність до певного іона, термічна, гідротермічна і радіаційна стабільність, поверхневі характеристики й молекулярно-ситові особливості, каталітична активність та інші.

Клиноптилоліт належить до одного з найбільш поширених природних цеолітних мінералів. Для збільшення сорбційної здатності, селективності до певного іона та зміни поверхневих властивостей цеоліти піддають модифікації з використанням фізичних або хімічних методів. Було показано, що кислотна / лужна модифікація клиноптилоліту дає змогу регулювати його гідрофобні / гідрофільні властивості. Унаслідок кислотної обробки клиноптилоліту відбувається видалення Al із кристалічного каркаса, що призводить до збільшення питомої площі поверхні зразків, зменшення ширини пор, зменшення адсорбції водяної пари. Показано, що кислотна обробка підсилює гідрофобні властивості клиноптилоліту внаслідок зменшення кількості полярних зв'язків Si–O–Al.

Ключові слова: клиноптилоліт, адсорбція, Si/Al співвідношення, кислотна / лужна модифікація, гідрофобні / гідрофільні властивості.

Вступ. Цеоліти – природні мікропористі мінерали групи гідратованих алюмосилікатів лужних і лужноземельних металів із каркасною кристалічною структурою, що утворена [SiO₄] та [AlO₄] тетраедрами, у центрі яких розташовані катіони Si⁴⁺ або Al³⁺. Тетраедри через атоми кисню об'єднані у тримірний каркас, який містить відкриті порожнини та канали. У порожнинах і каналах розташовані катіони лужних і лужноземельних металів (зазвичай іони Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr), які компенсують негативний заряд каркаса, і молекули води. Катіони, що перебувають у порожнинах і каналах, здатні до іонного обміну.

Хімічний склад цеолітів у спрощеному виді може бути представлений формулою: M_{x/n}[(AlO₂)_x(SiO₂)_y]•zH₂O, де M – катіон лужного або лужноземельного металу з валентністю n, z – число молекул води, а відношення u/x – кремнеземний модуль, значення якого залежить від структури і зазвичай перебуває в діапазоні від 1 (низькокремністі цеоліти типу A і X) до 5, але може сягати ∞ (кристалічні силікати). В останньому випадку концентрація катіонів M у цеоліті прагне до нуля [1–5].

Відкрита каркасно-порожнинна структура цеолітів із жорстко фіксованим розміром входів у порожнини і канали («вікнами») зумовлює специфічні адсорбційні, іонообмінні та молекулярно-ситові властивості цеолітів.

Тому цеоліти широко використовують для очищення природних вод і промислових стоків, повітря, ґрунтів, біологічних проб, концентрування, розділення та відокремлення важких, лужних і лужноземельних металів, а також для розділення й адсорбції газів, як каталізатори [1–8].

Відомо близько 50 природних і понад 150 синтетичних аналогів цеолітів. Природні цеоліти, зокрема клиноптилоліт, морденіт, шабазит, еріоніт, філіпсит і фар'єрит, знаходять широке промислове використання у зв'язку з їх низькою вартістю та наявністю великих покладів. Іонно-обмінні й адсорбційні властивості природних цеолітів залежать від ефективного діаметра входних вікон, атомного співвідношення (модуля) Si/Al, кількості та типу обмінних катіонів. За співвідношенням Si/Al цеоліти ділять на три групи: низькокремнієві (~1; наприклад, натроліт, скалезит, лизоліт), проміжні (2÷5; філіпсит, шабазит) і висококремнієві (≥ 5; морденіт, клиноптилоліт та інші) [2, 9].

Кількісний склад обмінних катіонів для цеолітів різних родовищ істотно відрізняється, проте вміст одновалентних обмінних катіонів зазвичай вище, ніж двовалентних. Важливим параметром цеолітів є атомне співвідношення основних елементів кристалічного каркаса Si/Al, який визначає такі властивості мінералу, як максимальна іонообмінна ємність і селективність до

певного іона, термічна, гідротермічна і радіаційна стабільність, поверхневі характеристики і молекулярно-ситові особливості, каталітична активність та інші. Зі зростанням частки алюмінію в цеолітному каркасі збільшується іонно-обмінна ємність, оскільки збільшується негативний заряд каркаса, а з нею кількість обмінних катіонів, але зменшується термічна стійкість мінералу. Тому, незважаючи на те що іонно-обмінна ємність висококремнієвих цеолітів набагато нижча, ніж ємність низькокремнієвих, їх висока хімічна і радіаційна стійкість дають їм переваги в разі використання в сорбційних процесах.

Клиноптилоліт належить до одного з найбільш поширених природних цеолітних мінералів. Він входить до складу осадових порід вулканогенного походження. Клиноптилоліт промислово добувають у 16 країнах. Одне з найбільш відомих родовищ клиноптилоліту в Європі розташоване в с. Сокирниця (Закарпаття, Україна). Використання клиноптилоліту зумовлене хорошою механічною міцністю природного мінералу, стійкістю до високих температур, іонізуючого випромінювання й агресивних середовищ, високою селективністю щодо важких металів і радіонуклідів, молекулярно-ситовим ефектом. Однак клиноптилоліт не є ефективним сорбентом аніонів через надлишок негативного заряду на їх каркасі, а також більшість органічних сполук.

Для збільшення сорбційної здатності та селективності до певного іона цеоліти піддають модифікації з використанням фізичних або хімічних методів. До групи фізичних методів належать механічна, теплова, електромагнітна, акустична дії та інші. До групи хімічних методів – іонний обмін, обробка кислотами або лугами.

Хімічну модифікацію шляхом *іонного обміну* широко використовують для покращення адсорбційних і каталітичних характеристик цеолітів. Здатність цеолітів обмінюватися іонами без руйнування кристалічної структури вихідного мінералу обумовлена слабкими іонними зв'язками обмінних катіонів з алюмокремнієвим каркасом. Крім того, наявність у структурі відкритих порожнин і широких каналів з обмінними катіонами сприяє іонообмінним реакціям [6–11].

Відомо, що природні цеоліти погано адсорбують аніони й органічні сполуки. Обробка цеолітів катіонними поверхнево-активними речовинами (ПАР) змінює властивості поверхні цеоліту, завдяки чому цеоліти починають вилучати аніони й органічні молекули [12]. Механізм модифікації цеолітів катіонними ПАР наведено на рис. 1 [7]. На першому етапі проходить заміщення обмінних катіонів цеоліту катіонами ПАР, але лише на поверхні, оскільки великі молекули ПАР не можуть рухатися по внутрішніх каналах цеоліту (рис. 1, а). На зовнішній поверхні цеоліту утворюється органічний мономолекулярний шар, завдяки якому цеоліт може сорбувати органічні молекули (рис. 1, б). Якщо ж концентрація ПАР є вищою, ніж критична концентрація міцелоутворення, то на поверхні утворюється бімалекулярний шар. Поверхня цеоліту набуває позитивного заряду й може сорбувати аніони (рис. 1, с). Для модифікування цеолітів найбільш часто використовують тетраалкіламонійні солі [7, 12].

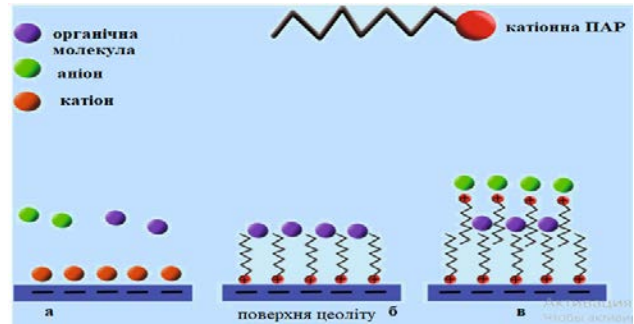


Рис. 1. Модифікування поверхні цеоліту катіонними ПАР [7]

Fig. 1. Modification of zeolite surface by the cationic surfactants [7]

Іншим методом хімічної модифікації цеолітів є обробка кислотами або лугами. Найбільше публікацій присвячено кислотній модифікації цеолітів. Під час кислотної модифікації на першому етапі проходить видалення катіонів (іонний обмін між внутрішніми катіонами та протоном кислоти), а далі відбувається вилучення алюмінію з каркаса; на завершальному етапі може руйнуватися каркас з утворенням аморфної фази [13].

У роботі [14] детально описані стадії кислотної модифікації Сокирницького клиноптилоліту (Кл). Автори показали, що в разі модифікації Кл розчинами кислот (0,5–1 М) відбувається переважно іонний обмін без істотного видалення алюмінію. Істотне видалення алюмінію із цеоліту з помітним впливом на його структуру відбувалося в разі дії розчинами кислот з концентрацією ≥ 2 моль/л.

Питанням впливу кислоти чи лугу на природні цеоліти присвячено чимало публікацій [14–19]. Однак основну увагу автори приділяли дослідженням змін у пористій структурі цеолітів. Мало хто звертав увагу при цьому на зміну гідрофільних / гідрофобних властивостей. Між тим гідрофільні / гідрофобні властивості цеолітів є важливим аспектом їх ефективного використання в іонообмінних / адсорбційних і каталітичних процесах.

Мета цієї роботи – на підставі аналізу літературних джерел виявити вплив кислотної модифікації на гідрофільні / гідрофобні властивості клиноптилоліту.

Відомо, що поверхневі властивості цеолітів корелюють із Si/Al співвідношенням. Цеоліти із низьким Si/Al співвідношенням проявляють вищу гідрофільність і здатність до іонного обміну. Цеоліти з високим Si/Al співвідношенням характеризуються підвищеною гідрофобністю і можуть бути використані для видалення легких органічних сполук з повітря й органічних неполярних сполук – з води.

В останні десятиліття було синтезовано висококремнієві цеоліти, які за своїми гідрофобними й сорбційними властивостями не поступаються активному вугіллю: ZSM-5, Y, BEA і ряд інших із співвідношенням Si/Al ≥ 20 та з мінімальним вмістом катіонів. Гідрофобні висококремнієві цеоліти не токсичні, не горючі, термічно стабільні, мають розвинену

регулярну мікро- і супермікропористу структуру. Проте цеоліти з високим Si/Al співвідношенням – це синтетичні мінерали з високою вартістю. Кислотна / лужна модифікація природних цеолітів дає змогу отримати дешеві адсорбенти з потрібними поверхневими властивостями.

Результати детальних досліджень впливу кислоти / луку на поверхневі властивості природних цеолітів, у тому числі на гідрофільні / гідрофобні, представлені в недавніх публікаціях [20–22].

У роботі [20] автори досліджували фізико-хімічні зміни клиноптилоліту після кислотної і лужної обробки. В експериментах використовували клиноптилолітовий туф (Weichang Town, Hebei province China), який складався із 77,7 % клиноптилоліту та 22,2 % альфа-кварцу; хімічний склад: SiO₂ (72,89 %), Al₂O₃ (12,39 %), K₂O (3,656 %), CaO (2,5 %), Fe₂O₃ (1,08 %), Na₂O (0,678 %), MgO (0,638 %); SiO₂/Al₂O₃ ~5,88). Модифікацію у кислоті / луку проводили за температури 60 °C протягом 24 годин (10 г цеоліту; розчин азотної кислоти – 100 мл, 0,1–3 М; розчин луку – 100 мл NaOH, 0,05–0,8 М). Результати досліджень наведено на рис. 2–4 (оброблені кислотою зразки позначені на рисунках HZ: 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0, оброблені лугом – OHZ: 0,05; 0,2; 0,4; 0,8).

Кількість Si та Al, які були вилучені з оброблених лугом цеолітів (лужних цеолітів) і оброблених кислотою (кислотних цеолітів), було визначено з використанням ІСР-аналізу (рис. 2) [20]. Можна бачити, що кількість алюмінію і кремнію в розчинах зростає з підвищенням концентрації кислоти або луку відповідно.

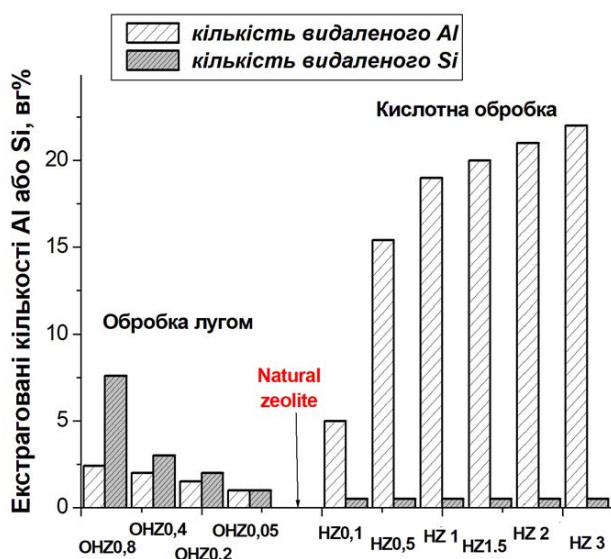


Рис. 2. Екстрагована кількість Al і Si у зразках цеоліту після дії розчинів кислоти (HNO₃) або луку (NaOH) різних концентрацій. Natural zeolite – вихідний цеоліт.

Fig. 2. Amount of Si and Al extracted from the zeolite samples as a result of treating by acid (HNO₃) or alkali (NaOH) solutions of different concentrations

Також було проаналізовано зміну співвідношення SiO₂/Al₂O₃ у зразків, які були оброблені кислотою або лугом (рис. 3) [20]. Співвідношення SiO₂/Al₂O₃ для

лужних цеолітів зменшується від 5,9 (вихідний цеоліт) до 5,5, а для кислотних – збільшується до 6,2–7,7.

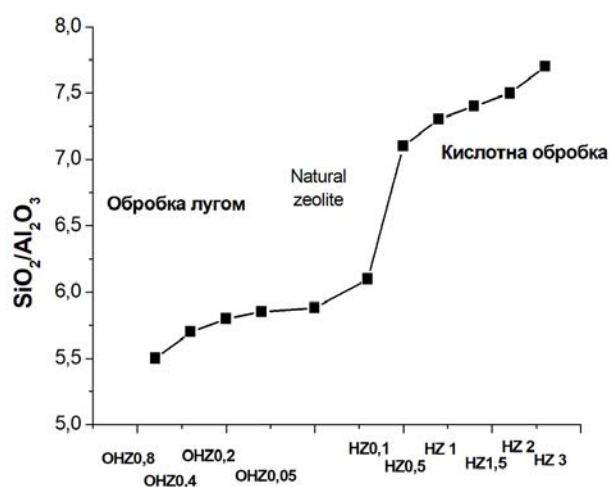


Рис. 3. Варіації співвідношення SiO₂/Al₂O₃ у зразках цеоліту після дії розчинів кислоти (HNO₃) або луку (NaOH) різних концентрацій. Natural zeolite – вихідний цеоліт.

Fig. 3. The SiO₂/Al₂O₃ ratios variation as a result of the zeolite samples treating by acid (HNO₃) or alkali (NaOH) solutions of different concentrations

Зміни складу зразків визначали з використанням рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА). Результати аналізу зразків після дії луку (OHZ 0.4) та після дії азотної кислоти (HZ 2.0) показані в таблиці 1 [20]. Можна бачити, що співвідношення SiO₂/Al₂O₃ у зразка OHZ 0.4 зменшувалося до 5,7, а у зразка HZ 2.0 збільшувалося до 8,8. Згідно з результатами РФА, значення SiO₂/Al₂O₃ для лужних і кислотних цеолітів дещо відрізняються від результатів ІСР, і це, ймовірно, пов'язане з неоднорідністю природного цеоліту або інструментальною помилкою. Однак ці два результати мають однакову тенденцію, яка підтверджує ефект видалення кремнію за лужної обробки й алюмінію – за кислотної обробки.

У таблиці 2 наведено значення питомої поверхні, ширини пор і об'єму пор вихідного цеоліту та зразків після обробки кислотою і лугом. Значення питомої площі поверхні, середньої ширини пор і об'єму пор вихідного цеоліту становлять 27 м²/г, 134 Å і 0,071 см³/г відповідно. Значення питомої поверхні у цеолітів, оброблених кислотою, вище, ніж у вихідного цеоліту, та поступово зростає з підвищенням концентрації кислоти. Середня ширина пор зменшується, а об'єм пор трохи збільшується з підвищенням концентрації кислоти. Значення питомої площі поверхні у цеолітів, оброблених лугом, нижче, ніж у вихідних цеолітів, та їх значення зменшується з підвищенням концентрації луку. Середня ширина пор і об'єм пор поступово збільшуються зі збільшенням концентрації луку.

Таблиця 2. Результати дослідження змін пористій структурі цеолітів після обробки кислотою та лугом

Table 2. Variation of the zeolite porous structure parameters as a result of treating by acid (HNO₃) or alkali (NaOH) solutions of different concentrations

Зразок	Питома поверхня, м ² /г	Середня ширина пор, Å	Об'єм пор, см ³ /г
Вихідний цеоліт	27	134	0,071
HZ 0.1	40	127	0,075
HZ 0.5	82	124	0,081
HZ 1	88	120	0,076
HZ 1.5	92	114	0,077
HZ 2	85	111	0,082
HZ 3	95	108	0,086
OHZ 0.05	15	140	0,075
OHZ 0.2	20	130	0,087
OHZ 0.4	16	163	0,092
OHZ 0.8	13	230	0,086

Представлені результати показують, що кислотна та лужна обробка може значно змінити значення питомої поверхні та структуру пор цеоліту. Збільшення питомої поверхні та об'єму пор, а також зменшення ширини пор для кислотного цеоліту пов'язані здебільшого з видаленням алюмінію з кристалічного каркаса й видаленням інших компонентів (наприклад, сполук кальцію і т. д.). Зменшення питомої поверхні, збільшення ширини пор та об'єму пор для лужних цеолітів можна пояснити видаленням силіцію з кристалічного каркаса.

Рисунок 3 показує адсорбцію водяної пари вихідним, лужним і кислотним цеолітом із різним співвідношенням SiO₂/Al₂O₃ [20]. Адсорбція водяної пари на зразку вихідного цеоліту становить 0,74 мг/м² і поступово збільшується зі зменшенням SiO₂/Al₂O₃ та зменшується зі збільшенням цього фактора. Таким чином, обробка поверхні цеоліту лугом викликає покращення гідрофільних властивостей, а обробка кислотою – покращення гідрофобних властивостей.

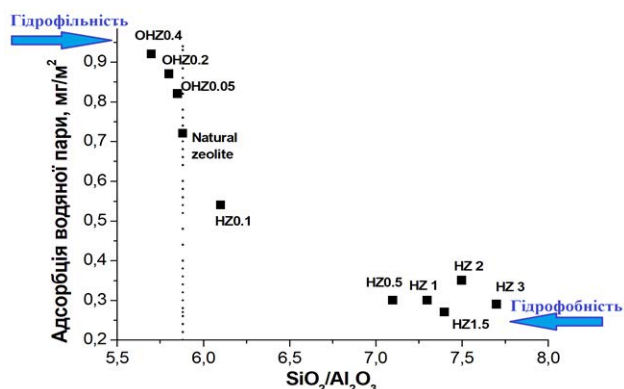


Рис. 4. Адсорбції водяної пари на вихідному цеоліті (Natural zeolite) та цеолітах після дії розчинів кислоти (HNO₃) або лугу (NaOH) різних концентрацій

Fig. 4. Water vapor adsorptions per unit area on natural zeolite as well as acid (HNO₃) and alkali (NaOH) treated samples

Отримані результати показали, що гідрофільність / гідрофобність клиноптилоліту тісно пов'язана зі

співвідношенням SiO₂/Al₂O₃. Обробка лугом або кислотою є ефективним способом зміни співвідношення SiO₂/Al₂O₃, а отже, і гідрофільних / гідрофобних властивостей

Схему механізму реакції цеоліту з NaOH та HNO₃ наведено на рис. 5 [20, 21]. У лужному розчині зв'язок Si–O–Si може бути легко атакований OH-аніоном і атоми Si можуть бути видалені з каркаса. Зв'язок Si–O–Al відносно стабільний у лужному середовищі через негативний заряд [AlO₄], який захищає Al від атаки OH⁻. У кислотному розчині зв'язок Si–O–Al нестабільний і Al може бути легко видалений зі структури цеоліту через протилежний заряд [AlO₄] і H⁺.

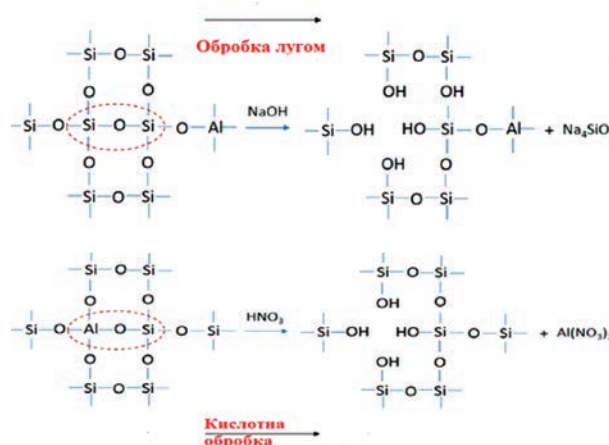


Рис. 5. Механізми реакції природного цеоліту з розчинами NaOH та HNO₃

Fig. 5. Schematic interaction of natural zeolite with NaOH and HNO₃ solutions

Гідрофільність/гідрофобність цеоліту корелює зі співвідношенням SiO₂/Al₂O₃. Збільшення співвідношення SiO₂/Al₂O₃ означає більшу кількість зв'язків Si–O–Si, тоді як зменшення співвідношення SiO₂/Al₂O₃ означає більшу кількість зв'язків Si–O–Al. Оскільки зв'язок Si–O–Al більш полярний, ніж зв'язок Si–O–Si [23], більш висока кількість зв'язків Si–O–Al у цеоліті означає, що цеоліт більш гідрофільний, або менша кількість зв'язків Si–O–Al у цеоліті означає, що цеоліт більш гідрофобний. Саме із цієї причини цеоліти з відносно високим співвідношенням SiO₂/Al₂O₃ (після обробки кислотою) демонструють вищу гідрофобність, а цеоліти з відносно низьким співвідношенням SiO₂/Al₂O₃ (після обробки лугом) демонструють вищу гідрофільність.

Висновки. Гідрофільні / гідрофобні властивості цеолітів залежать від співвідношення SiO₂/Al₂O₃ і кількості полярних Si–O–Al груп на поверхні цеоліту. Збільшення співвідношення SiO₂/Al₂O₃ і зменшення кількості полярних Si–O–Al груп призводить до посилення гідрофобних властивостей цеоліту і навпаки.

Кислотна / лужна модифікація клиноптилоліту дає змогу регулювати його гідрофобні / гідрофільні властивості. Унаслідок кислотної обробки клиноптилоліту відбувається видалення Al із кристалічного каркаса, що призводить до збільшення питомої площі поверхні зразків, зменшення ширини пор, зменшення адсорбції водяної пари. Показано, що кислотна обробка посилює гідрофобні властивості клиноптилоліту внаслідок зменшення кількості полярних зв'язків Si–O–Al.

Література

1. Breck D. Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use. New York: Wiley, 1974. 781 p.
2. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.R., Filizova L.D. Natural Zeolites. London: Ellis Horwood, 1992. 297 p.
3. Armbruster T., Gunter M.E. Crystal structures of natural zeolites. *Rev. Mineral. Geochem.* 2001. 45. p. 1–67.
4. XXu R., Pang W., Yu J., et al. Chemistry of Zeolites and related Porous Materials: Synthesis and Structure. John Wiley and Sons (Asia) Pte, Ltd., 2007. 679 p.
5. Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Filipan, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolite. *Water Res.* 1996. 31. p. 1379–1382.
6. Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Труба А.С., Раскола Л.А. Фізико-хімічні властивості природних сорбентів та металокомплексних каталізаторів на їх основі: навчальний посібник для студентів хімічного факультету за спеціальністю 102 Хімія. Одеса: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2018. 152 с.
7. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zie, ba J., et al. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. 87. p. 243–254.
8. de Magalhães L.F., da Silva G.R., Peres A.E.C. Zeolite Application in Wastewater Treatment. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2022. p. 1–26.
9. Zeolites: Science and Technology. – Boston, USA: Nijhoff Publishers, 1984. 240 p.
10. Gorimbo J., Taenzana B., Muleja A. A., et al. Adsorption of cadmium, nickel and lead ions: equilibrium, kinetic and selectivity studies on modified clinoptilolites from the USA and RSA. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. 25. p. 30962–30978.
11. Kennedy D. A., Tezel F. H. Cation exchange modification of clinoptilolite – screening analysis for potential equilibrium and kinetic adsorption separations involving methane, nitrogen and carbon dioxide. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. 262. p. 235–250.
12. Muir B., Wołowiec M., Bajda T., et al. The removal of organic compounds by natural and synthetic surfacefunctionalized zeolites: a mini-review. *Mineralogia.* 2017. 48. p. 145–156.
13. Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., De L.C., et al. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: structural and physicochemical characterization. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2010. 135. p. 187–196.
14. Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B., et al. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. 60. p. 183–196.
15. Ong L.H., Dömök M., Olindo R., et al. Dealumination of HZSM-5 via steam-treatment. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. 164. p. 9–20.
16. Wang C., Cao L.Y., Huang J.F. Influences of acid and heat treatments on the structure and water vapor adsorption property of natural zeolite. *Surf. Interface Anal.* 2017. 49. p. 1249–1255.
17. Matias P., Couto C.S., Graça I., et al. Desilication of a ton zeolite with NaOH: influence on porosity, acidity and catalytic properties. *Appl. Catal. A Gen.* 2011. 399. p. 100–109.
18. Ates A. Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolites with different compositions. *J. Colloid Interface Sci.* 2018. 523. p. 266–281.
19. Tsitsishvili V.G., Dolaberidze N.M., Nijaradze M.O. et al., Acid and thermal treatment of natural heulandite. *Chemistry, Physics and Technology of Surface.* 2023. 14 (4). p. 519–533.
20. Wang C., Leng S., Guo H., et al. Acid and alkali treatments for regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of natural zeolite. *Applied Surf. Sci.* 2019. 478. p. 319–326

21. Wang C., Guo H., Leng S., et al. Regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of aluminosilicate zeolites: a review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2021. 46:4. P. 330–348.
22. Tian H., Liu S., Han Y. et al. Acid treatment to adjust zeolite hydrophobicity for olefin hydration reaction. *J. Porous Mater.* 2022. 29. P. 713–722.
23. Takeuchi M., Kimura T., Hidaka M., et al. Photocatalytic Oxidation of Acetaldehyde with Oxygen on TiO₂/ZSM-5 Photocatalysts: Effect of Hydrophobicity of Zeolites. *J. Catal.* 2007. 246. P. 235–240.

References

1. Breck, D. (1974), *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use*, Wiley, New York, 781 p.
2. Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.R., Filizova, L.D. (1992), *Natural Zeolites*, Ellis Horwood, London, UK, 297 p.
3. Armbruster, T., Gunter, M.E. (2001), *Rev. Mineral. Geochem.*, 45: 1–67.
4. Xu, R., Pang, W., Yu, J., et al. (2007), *Chemistry of Zeolites and related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley and Sons (Asia) Pte, Ltd., 679 p.
5. Curkovic, L., Cerjan-Stefanovic, S., Filipan, T. (1996), *Water Res.*, 31: 1379–1382.
6. Rakitskaya T.L., Kiose T.O., Truba A.C., Raskola L.A. (2018), *Physical and chemical properties of natural sorbents and metal complex catalysts based on them: a textbook for students of the Faculty of Chemistry in specialty 102 Chemistry*, Odessa I.I. Mechnicov National University, Odessa, 152 p. (in Ukraine)
7. Korkuna O., Leboda R., Skubiszewska-Zie, ba J., et al. (2006), *Micropor. Mesopor. Mater.* 87: 243–254.
8. de Magalhães, L.F., da Silva, G.R., Peres, A.E.C. (2022), *Adsorpt. Sci. Technol.*: 1–26.
9. *Zeolites: Science and Technology* (1984), Nijhoff Publishers, Boston, USA, 240 p.
10. Gorimbo, J., Taenzana, B., Muleja, A. A., et al. (2018), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25: 30962–30978.
11. Kennedy, D. A., Teze, I. F. H. (2018), *Micropor. Mesopor. Mater.*, 262: 235–250.
12. Muir B., Wołowiec M., Bajda T., et al. (2017), *Mineralogia*, 48: 145–156.
13. Garcia-Basabe, Y., Rodriguez-Iznaga, I., De L.C., et al. (2010), *Micropor. Mesopor. Mater.*, 135: 187–196.
14. Vasylechko, V. O., Gryshchouk, G. V., Kuz'ma, Yu. B., et al. (2003), *Micropor. Mesopor. Mater.*, 60: 183–196.
15. Ong, L.H., Dömök, M., Olindo, R., et al. (2012), *Micropor. Mesopor. Mater.*, 164: p. 9–20.
16. Wang, C., Cao, L.Y., Huang, J.F. (2017), *Surf. Interface Anal.*, 49: 1249–1255.
17. Matias, P., Couto, C.S., Graça, I., et al. (2011), *Appl. Catal. A Gen.*, 399: 100–109.
18. Ates, A. (2018), *J. Colloid Interface Sci.*, 523: 266–281.
19. Tsitsishvili, V.G., Dolaberidze, N.M., Nijaradze, M.O. et al. (2023), *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, 14 (4): 519–533.
20. Wang, C., Leng, S., Guo, H., et al. (2019), *Applied Surf. Sci.*, 478: 319–326.
21. Wang, C., Guo, H., Leng, S., et al. (2021), *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 46(4): 330–348.
22. Tian, H., Liu, S., Han, Y. et al. (2022), *J. Porous Mater.*, 29: 713–722.
23. Takeuchi, M., Kimura, T., Hidaka, M., et al. (2007), *J. Catal.*, 246: 235–240.

INFLUENCE OF ACID MODIFICATION ON HYDROPHOBIC/HYDROPHILIC PROPERTIES OF CLINOPTILOLITE

Bondar Yu.V.

Bondar Yu.V., PhD (Geology and Mineralogy), Senior Research, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0002-5511-1387, juliavad_peremoga@ukr.net

Zeolites are natural microporous minerals of the hydrated aluminosilicate group of alkali and alkaline earth metals with a framework crystal structure. The open frame-hollow structure of zeolites with a rigidly fixed size of entrances to cavities and channels determines the specific adsorption, ion-exchange and molecular-sieve properties of zeolites. Therefore, zeolites are widely used for purification of natural waters and industrial effluents, air, soils, biological samples, concentration, separation and separation of heavy, alkaline and alkaline earth metals, and also for separation and adsorption of gases as catalysts. An important parameter of zeolites is the atomic ratio of the main elements of the Si/Al crystalline framework, which determines such properties of the mineral as the maximum ion-exchange capacity and selectivity to a certain ion, thermal, hydrothermal and radiation stability, surface characteristics and molecular sieve features, catalytic activity and other.

Clinoptilolite is one of the most common natural minerals of zeolite. Zeolites are modified by physical or chemical methods to increase sorption capacity, selectivity to specific ions, and change surface properties. The acid/alkaline modification of clinoptilolite has been shown to control its hydrophobic/hydrophilic properties. As a result of acid treatment, Al is removed from the crystalline structure, resulting in an increasing in the specific surface area of the samples, a reduction in the width of the pores, and a reduction in the adsorption of water vapor. It has been shown that acid treatment leads to an increase in the hydrophobic properties of clinoptilolite as a result of a decrease in the number of Si-O-Al polar bonds.

Key words: clinoptilolite, adsorption, acid/base modification, hydrophobic/hydrophilic properties.