

В. Г. Руденко, *магістр*,
[0000-0002-6885-3662] **І. М. Іваненко**, *к.х.н., доцент*,
[0000-0002-9795-7110] **І. В. Косогіна**, *к.т.н., доцент*,
e-mail: kosoginairyna@gmail.com
[0000-0003-2415-8032] **А. П. Бурмак**, *к.т.н.*

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056, Україна

НОВИЙ ЕФЕКТИВНИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ АДСОРБЕНТ ДЛЯ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ

Отримано Ni-вмісний вуглецевий адсорбент на основі попередньо окисненого нітратною кислотою активованого вугілля з наступною модифікацією нікелем. Хімія поверхні синтезованого вуглецевого адсорбенту має поліфункціональний характер з високою аніоно- та катіонообмінною ємністю та у три рази вищою адсорбційною ємністю щодо іонів Fe^{3+} порівняно з вихідним активованим вугіллям марки Norit SAE SUPER. Підвищення адсорбційної активності пояснюється збільшенням сили π -супряженої електронної системи за рахунок введення у вугільну матрицю додаткових електронів від атома нікелю, що створює умови для його орієнтаційних та індукційних взаємодій з йонами феруму. Модифікування поверхні вуглецевого адсорбенту нікелем привело до появи магнітних властивостей синтезованого матеріалу, що сприяло збільшенню концентрації іонів Fe^{3+} у приповерхневому шарі адсорбенту. Як наслідок модифікування поверхні нікелем спостерігається зростання адсорбційної ємності матеріалу щодо сполук заліза від ~ 117 мг/г до 750 мг/г для модифікованого вуглецевого матеріалу порівняно з вихідним вугіллям. Процес адсорбції на отриманому Ni-вмісному вуглецевому адсорбенті адекватно описується моделлю Ленгмюра. Запропоновано використовувати синтезований матеріал в технології очищення води з високою концентрацією сполук заліза у такій комбінації стадій: аерація, фільтрування на механічному фільтрі, іонний обмін на сучасному матеріалі Esotix A. За таких умов ефективність очищення води від сполук заліза в лабораторних умовах становила 99,8 %.

Ключові слова: *активоване вугілля, модифікування, Ni-вмісний адсорбент, адсорбційна ємність, очищення води, сполуки заліза.*

Вступ. Помилкове уявлення про чистоту підземних вод часто не тільки стає причиною неочікуваних збоїв у роботі котельного обладнання та побутової техніки, але й призводить до численних проблем зі здоров'ям. Головною перевагою підземних вод є їх порівняно менша забрудненість та більша захищеність від потрапляння забруднень антропогенного характеру. Для підземних вод характерний значний вміст мінеральних солей та невеликий, порівняно з поверхневими водами, вміст органічних речовин. Однією з основних проблем використання підземних вод для побутових та питних потреб в Україні є високий вміст у них розчинених сполук заліза [1].

Переважною формою існування заліза у підземних водах є ферум (II) гідрокарбонат, який стійкий лише за наявності значної кількості вуглекислоти і відсутності розчиненого кисню. Крім того, залізо трапляється у вигляді

ферум (II) сульфідів, карбонатів і сульфатів, комплексних сполук з гуміновими та фульфо-кислотами [2].

Залізо з підземних вод видаляють методами, які можна поділити на реагентні та безреагентні. Недоліком реагентних методів знезалізнення води є утворення проміжних хімічних сполук та високі експлуатаційні витрати на реагентне господарство, тому для знезалізнення води все частіше намагаються використовувати безреагентні методи. Серед безреагентних методів знезалізнення води широкого застосування набули спрощена аерація з наступним фільтруванням, вакуумно-ежекційна аерація з фільтруванням, «сухе» фільтрування, фільтрування на каркасних фільтрах, глибока аерація та двоступеневе фільтрування тощо. Однак нові сучасні матеріали комплексної дії для видалення заліза (зокрема гібридні сорбенти) поступово набувають все більшої популярності [3].

Одним із прикладів гібридних адсорбентів є заліzosелективні на основі аніонітів, модифікованих гуміновими речовинами. Застосування таких сорбентів дає змогу досягти глибокого видалення з природної води як Fe (III), так і Fe (II) без використання методів попереднього окиснення двовалентного феруму. Встановлено, що модифікована гуміновими речовинами поверхня аніонітів набуває підвищеної спорідненості до акваасоціатів Fe (II), в результаті чого ці домішки адсорбуються на активних центрах поверхні, а потім легко окиснюються киснем, розчиненим у воді. Надалі процес адсорбції розвивається на попередньо сформованому шарі адсорбату [4].

Принципово новим підходом до застосування іонітів у водоочищенні стало їх використання у складі багатокомпонентних фільтруючих завантажень комплексної дії, які мають іонообмінні, сорбційні та фільтраційні властивості. Вперше цей підхід був розроблений в Україні і отримав широке застосування як технологія комплексного очищення природних вод під торговельною маркою Ecomix [5].

У технології водоочищення набули широкого застосування природні мінерали (цеоліт, клиноптилоліт, палигорськіт), які мають високу адсорбційну та іонообмінну здатність щодо забрудників як органічного, так і неорганічного походження. Очищення води на таких матеріалах складається з сукупності декількох процесів: фізичної і хімічної сорбції, йонного обміну та осадження. При очищенні води від іонів важких металів процес закріплення катіонів важких металів на цеоліті в переважній більшості випадків перебігає за механізмом іонного обміну та хемосорбції, як представлено в [6, 7].

Для збільшення адсорбційної ємності цеолітів щодо сполук різного типу зазвичай здійснюють їх механічну, термічну або хімічну обробку. В результаті обробки покращується не тільки адсорбційна здатність цеолітів, але й їх фізико-хімічні властивості через усунення домішок зі складу нативних матеріалів. Наприклад, високу ефективність щодо сполук заліза та мангану показали термічно активовані природні цеоліти. Сумісне видалення сполук Fe та Mn перебігає з утворенням моношару на поверхні активованого природного цеоліту, як довели автори роботи [8].

Часто в технології водоочищення використовують природний мінерал клиноптило-

літ. При поєднанні клиноптилоліту з кремнеземним піском спостерігається підвищення ефективності видалення сполук заліза, алюмінію, міді та амонійного азоту, що пов'язано зі збільшенням в 1,5 разу пористості та адсорбційної ємності суміші клиноптилоліту з піском порівняно зі значеннями для фільтруючого піску, що відповідає вимогам до гранульованих фільтруючих матеріалів [9].

Дуже часто для видалення заліза з води використовують контактну фільтрацію, а саме фільтрацію на марганцевих фільтрах. Додавання перманганату калію утворює покриття на поверхні фільтра, яке слугує каталізатором окиснення. Ступінь окиснення поверхневого шару MnO_x відіграє важливу роль у видаленні розчиненого заліза [10].

Автори роботи [11] вивчали зернисте завантаження, вкрите сумішшю гематиту (Fe_2O_3), магнетиту (Fe_3O_4), гетиту ($\alpha-FeOOH$) та сидериту ($FeCO_3$). Вони з'ясували, що утворення плівки із сполук феруму на поверхні носія приводить до появи магнітних властивостей матеріалу і, як наслідок, до збільшення його адсорбційної ємності.

Використання відходів є одним із можливих напрямів створення економічно доцільних, ефективних, стійких «зелених» сорбентів у технології водоочищення. Одним із прикладів застосування таких матеріалів для видалення сполук мангану і заліза може бути біовугілля, отримане з бананової шкірки, попередньо обробленої фосфатною кислотою. Авторами [12] встановлено, що видалення сполук мангану перебігає полішарово і адекватно описується моделлю Фрейндліха, а сумісне вилучення мангану і феруму перебігає з утворенням моношару і адекватно описується моделлю Ленгмюра.

Застосування в технології водоочищення нових нанорозмірних матеріалів та композитів на їх основі є перспективним напрямом збільшення питомої поверхні сорбційних матеріалів та надання їм нових функціональних властивостей. В результаті включення певних функціональних груп у структуру носія такі наноматеріали (матеріали на основі оксидів металів, дендримери, цеоліти тощо) набувають більш розвиненої поверхні і стають більш ефективними. Наприклад, використання глин, модифікованих сполуками нікелю, дає можливість отримати матеріал, високоефективний щодо забрудників органічної природи, як довели автори роботи [13].

Для збільшення питомої поверхні матеріалу як носій використовують не тільки природні матеріали, а й активоване вугілля, модифікування поверхні якого може забезпечити підвищення ефективності адсорбційного вилучення отриманих композитів щодо забрудників органічної та неорганічної природи. Введення в структуру активованого вугілля Ni та NiO дає змогу отримати контрольовану структуру, надає сорбційному матеріалу діелектричних та магнітних властивостей і забезпечує повноту його відділення від очищеної води, як показано в [14-16].

Допування поверхні поруватих матеріалів сполуками заліза та нікелю також здійснюють з метою запобігання агломеруванню частинок композитів, що також сприяє збільшенню адсорбційної ємності носія та приводить до появи магнітних властивостей, що вивчалось в [17].

До того ж, як продемонстрували автори роботи [18], допування поверхні активованого вугілля сполуками кобальту забезпечує отримання нанорозмірного адсорбційного матеріалу високої магнітної сили і розвиненої поруватості.

Мета дослідження – синтез нового адсорбційного матеріалу на основі активованого вугілля, модифікованого нікелем, його характеристика та дослідження його ефективності в процесі знезалізнення води.

Обладнання. Ідентифікацію фазового складу проводили за допомогою рентгенівського порошкового дифрактометра TTR3 Rigaku (Японія) з випромінюванням Cu Ka ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 30 мА та 30 кВ у сертифікованій лабораторії RIGAKU інженерно-хімічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Термічний аналіз зразків проводили в кисневому середовищі на термоаналізаторі Derivatigraf Q-1500 (MOM, Угорщина) в малому платиновому тиглі з використанням прожареного Al_2O_3 як еталону. Швидкості нагріву та температурні інтервали дослідження вказані при описі одержаних даних.

Спектрофотометричні дослідження виконували на однопроменевому спектрофотометрі inSpect-101UV з програмним забезпеченням UV Professional.

Методика окиснення активованого вугілля. Як вихідне активоване вугілля використовували порошкове активоване вугілля марки Norit SAE SUPER [19]. Для отримання його окисненої форми застосовували метод

кип'ятіння з нітратною кислотою з подальшим відмиванням. Для цього термостійку круглодонну колбу із 25 г вихідного активованого вугілля, 200 см^3 65 %-ї нітратної кислоти та 200 см^3 дистильованої води нагрівали до кипіння та витримували при слабкому кипінні зі зворотним холодильником протягом двох годин. Потім вміст колби охолоджували і промивали спочатку слабким лужним розчином, а потім дистильованою водою до нейтрального значення рН, після чого отримане окиснене активоване вугілля ($\text{AB}_{\text{ок}}$) висушували.

Методика модифікування нікелем окисненого вугілля. Нікельвмісні зразки отримували методом імпрегнування окисненого активованого вугілля нікель (II) нітратом з подальшим відновленням за допомогою гідрозину в інертному середовищі. Для цього 1 г окисненого вугілля диспергували в 50 см^3 етилового спирту на ультразвуковій бані, додавали розраховану кількість нікель (II) нітрату і перемішували до повного розчинення. Далі через отриману суміш пропускали газоподібний азот, щоб створити інертне середовище та витіснити повітря, колбу герметично закривали та ставили на нагрівання з перемішуванням. Після того, як температура суспензії досягла $75 \text{ }^\circ\text{C}$, до суміші по краплях додавали лужний розчин гідрозину і залишали при перемішуванні з нагріванням для повної хімічної взаємодії. Отриманий зразок модифікованого нікелем окисненого активованого вугілля ($\text{AB}_{\text{ок}}+\text{Ni}$) промивали етиловим спиртом, потім дистильованою водою і висушували.

Ізотерми адсорбції. Для вивчення адсорбційної здатності отриманих зразків у колби з розчинами заліза (FeSO_4) різної концентрації всипали 0,1 г досліджуваного вугілля, ретельно перемішували і залишали на добу. Після цього фільтрували через паперові фільтри і визначали рівноважну концентрацію фотокolorиметричним методом. Питому адсорбцію розраховували за формулою:

$$\Gamma = \frac{V(C_0 - C_p)}{m},$$

де V – об'єм розчину заліза (III), дм^3 ;

C_0 – початкова концентрація заліза у розчині, мг/дм^3 ;

C_p – рівноважна концентрація заліза у розчині, мг/дм^3 ;

m – наважка дослідженого вугілля, г.

Визначення статичної обмінної ємності та функціонального складу поверхні. Для визначення катіонної статичної обмінної ємності у колби поміщали 1 г активованого вугілля, заливали 50 см³ 0,1 н розчину NaOH, а для визначення аніонної статичної обмінної ємності – 50 см³ 0,1 н HCl, колби герметично закривали, струшували і залишали на добу. Після цього розчини фільтрували через паперові фільтри, відбирали 10 см³ фільтрату у колбу для титрування і доводили об'єм розчинів дистильованою водою до 50 см³. Для визначення КСОЕ титрування проводили 0,1 н розчином HCl в присутності індикатора метилового червоного до зміни забарвлення з жовтого на червоне, а для визначення АСОЕ – 0,1 н NaOH з фенолфталеїном до появи ледь помітного забарвлення.

Для визначення вмісту карбоксильних, фенольних та лактонних груп 1 г зразків адсорбентів поміщали в колби, заливали 0,1 н розчинами NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, відповідно, і струшували протягом однієї доби. Потім фільтрували, відбирали аліквоту фільтрату об'ємом 10 см³ і титрували 0,1 н HCl з метиловим червоним [20]. Ємність розраховували за формулою:

$$COE = \frac{V(C_{\text{поч}} - C_{\text{кін}})}{1000 \cdot m},$$

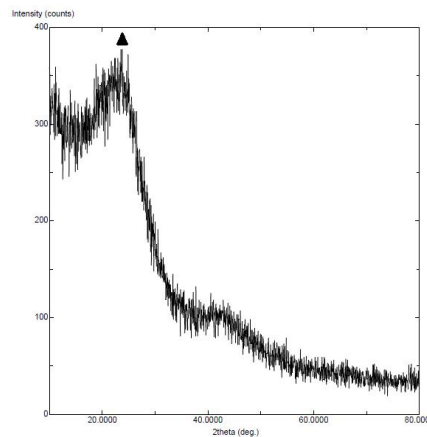
де $C_{\text{поч}}$ і $C_{\text{кін}}$ – початкова та кінцева концентрація розчину, що використовувався для нейтралізації, мг-екв/г;

V – об'єм розчину, взятий для нейтралізації, см³;

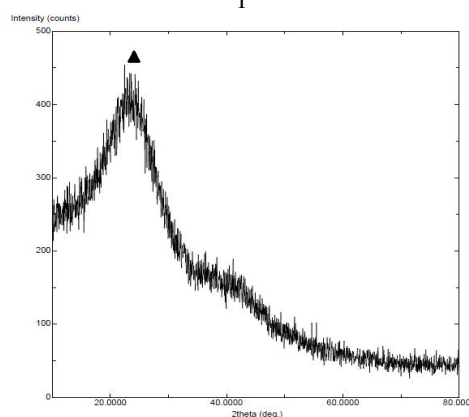
m – маса наважки, г.

Результати досліджень та їх обговорення. Результати рентгенофазового аналізу (прилад Ultima IV Rigaku (Японія)) вихідного активованого вугілля, його окисненої форми та модифікованого нікелем зразка зображені на рисунку 1.

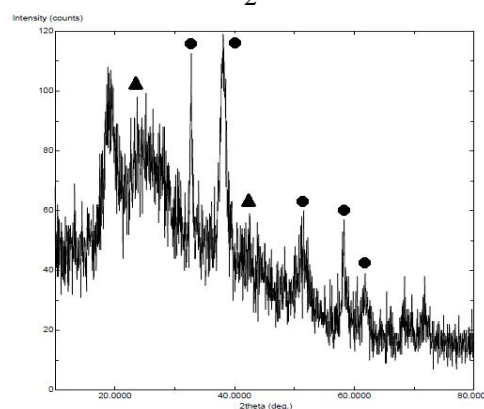
Як видно на рисунках 1-1 та 1-2, і вихідне активоване вугілля, і його окиснена модифікація є рентгеноаморфними. Єдиний широкий максимум на цих дифрактограмах належить карбону, що переважно міститься у цих адсорбентах, згідно зі Стандартною карткою № 00-001-0640 (International Centre for Diffraction Data).



1



2



3

1 – АВ_{вих}; 2 – АВ_{ок}; 3 – АВ_{ок}+Ni

Рисунок 1 – Дифрактограми досліджених адсорбентів

На дифрактограмі модифікованого нікелем окисненого активованого вугілля на рисунку 1-3 присутні кілька максимумів, які за стандартною картотекою International Centre for Diffraction Data (картка № 00-001-1258) належать чистому металічному нікелю.

З метою визначення точного вмісту нікелю в отриманому модифікованому нікелем зразку було проведено його комплексний термічний аналіз, результати якого зображено на рисунку 2.

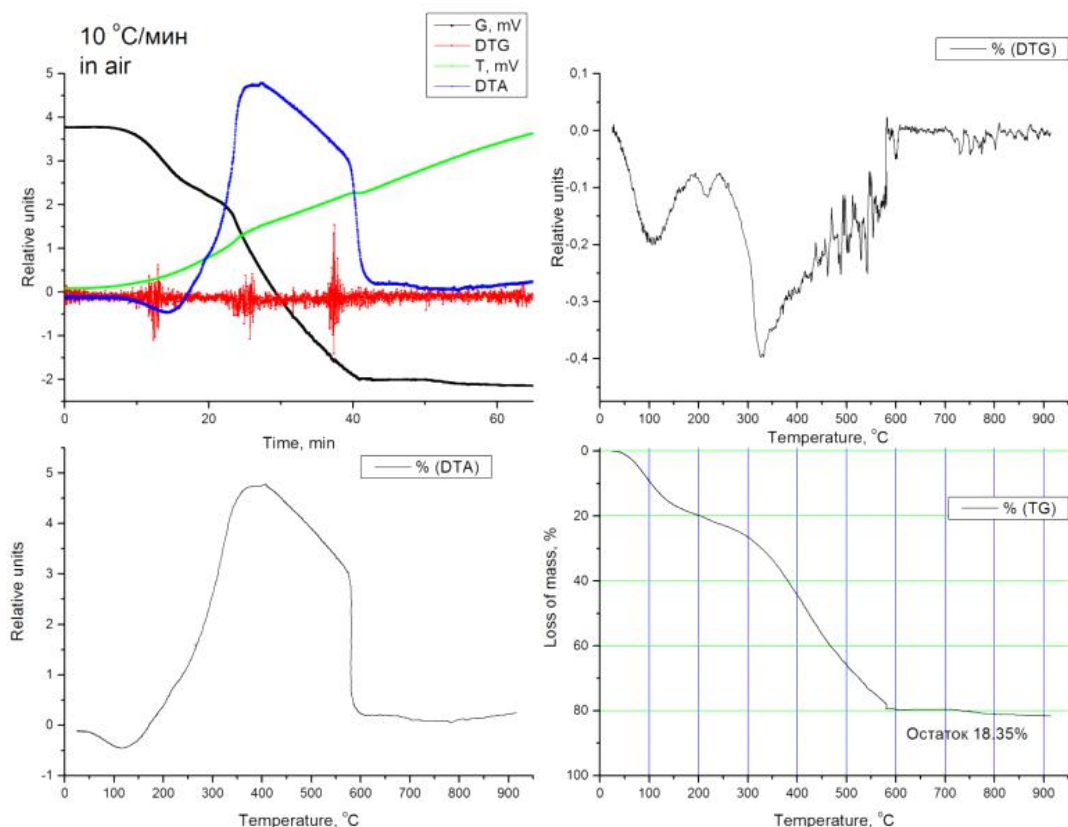


Рисунок 2 – Результати комплексного термічного аналізу модифікованого нікелем активованого вугілля

Термічний аналіз показав безперервну втрату маси модифікованого нікелем активованого вугілля в інтервалі температур 50-580 °С. У діапазоні температур від 50 до 200 °С втрата маси зразку становить 22 %, що пояснюється випаровуванням фізично і хімічно зв'язаної води. Інтенсивна втрата маси зразка на 58 % спостерігається в діапазоні температур від 200 до 580 °С. Вона відбувається завдяки руйнуванню спочатку поверхневих функціональних груп, а потім внаслідок окиснення до CO і CO₂ киснем

повітря карбону у складі активованого вугілля.

За температури вище 580 °С суттєвої втрати маси не спостерігалось. Залишок після прожарювання становив 18,35 %; він показує реальний вміст нікелю в синтезованому зразку.

В таблиці 1 представлено результати визначення питомої площі поверхні та сумарного об'єму пор вихідного активованого вугілля і синтезованих на його основі модифікованих зразків.

Таблиця 1 – Питома площа поверхні та сумарний об'єм пор досліджених адсорбентів

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$
AB _{вих}	1150	0,78
AB _{ок}	640	0,45
AB _{ок} +Ni	511	0,25

Як видно в таблиці 1, окиснена форма вихідного активованого вугілля (AB_{ок}) майже вдвічі втрачає свою внутрішню поверхню і на

42 % – сумарну поруватість. Такі зміни внутрішньої поруватості системи пояснюються, на нашу думку, розростанням (збільшенням

кількості і діаметру) найдрібніших пор активованого вугілля до макророзмірів внаслідок інтенсивного окиснення нітратною кислотою. А макропори, як відомо, в адсорбції (в тому числі, азоту, що використовується в цьому методі аналізу) не задіяні.

Подальше зменшення питомої площі поверхні після модифікування окисненого активованого вугілля нікелем пояснюється

тим, що металевий нікель, який утворюється в процесі відновлення імпрегнованого нікель (II) нітрату, осаджується на внутрішній поверхні вугільних мезопор, частка яких у сумарній поруватості – дуже суттєва.

Характеризацію поверхні зразків вихідного активованого вугілля та його модифікованих зразків здійснювали методом Боема. Результати цього дослідження подано в таблиці 2.

Таблиця 2 – Характеризація поверхні досліджених адсорбентів

Зразок	АСО _Е , ммоль/г	КСО _Е , ммоль/г	Карбоксильні групи, ммоль/г	Фенольні групи, ммоль/г	Лактонні групи, ммоль/г
АВ _{вих}	1,0	0,9	0,9	0,4	0,5
АВ _{ок}	-	1,1	-	-	-
АВ _{ок} +Ni	3,0	2,3	1,8	0,5	1,5

Як видно з таблиці 2, вихідне активоване вугілля має як аніонну, так і катіонну обмінну ємність майже рівною мірою. Причому катіонообмінні групи на поверхні вихідного вугілля представлені всіма трьома різновидами поверхневих функціональних груп, серед яких карбоксильних найбільше.

В окисненому активованому вугіллі аніонообмінні групи відсутні, наявні лише катіонообмінні, кількість яких збільшилась після обробки нітратною кислотою. Вміст окремих кислотних функціональних груп в окисненому вугіллі визначити не вдалось.

Після модифікування нікелем окисненого вугілля вміст аніонообмінних груп на його поверхні збільшується втричі, а катіонообмінних – у 2,5 разу. Причому зростання катіонообмінної ємності відбувається за рахунок карбоксильних і лактонних функціональних груп, а кількість фенольних не змінюється, як це видно в таблиці 2.

В таблиці 3 подано значення рН водної суспензії вихідного активованого вугілля і синтезованих на його основі модифікованих зразків.

Внаслідок окиснення вихідного активованого вугілля нітратною кислотою нейтральне за своєю природою активоване вугілля підкиснюється на 1,5 одиниці рН. А наступне введення нікелю приводить до зміщення значення рН поверхні в лужне середо-

вище. Це означає, що синтезоване модифіковане металічним нікелем вугілля має лужну реакцію і підходить для очищення вод, що мають кисле середовище.

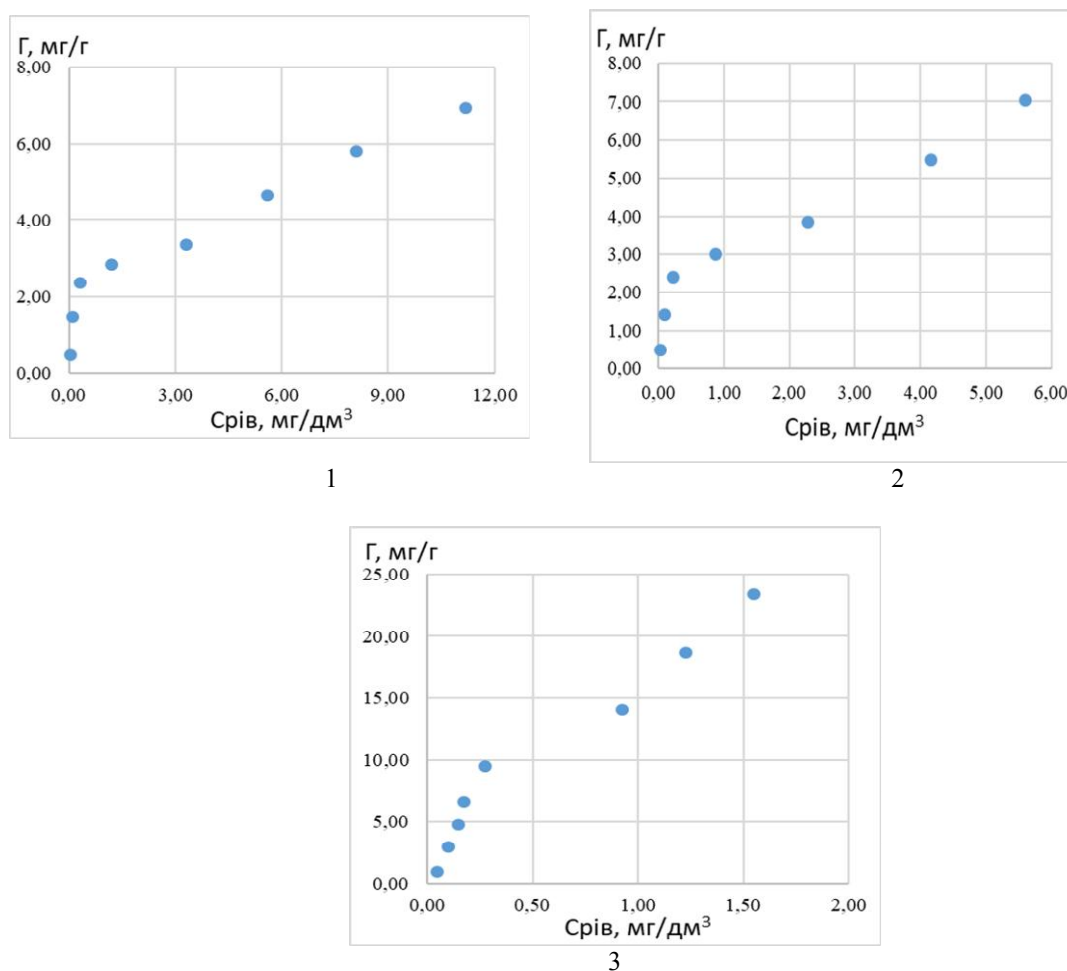
Таблиця 3 – рН водної суспензії досліджених адсорбентів

Зразок	рН
АВ _{вих}	6,4
АВ _{ок}	4,7
АВ _{ок} +Ni	9,9

У представленому дослідженні було здійснено перевірку ефективності застосування модифікованого нікелем попередньо окисненого активованого вугілля щодо сполук заліза. Ізотерми адсорбції феруму з низькоконцентрованих розчинів вихідним, окисненим та модифікованим нікелем активованим вугіллям зображено на рисунку 3.

Здійснено математичну обробку отриманих ізотерм за моделями Ленгмюра та Фрейндліха, розраховані константи наведено у таблиці 4.

Відповідно до отриманих результатів (таблиця 4) окиснене активоване вугілля, що модифіковане металічним нікелем, має найвищу ємність моношару, що підтверджує його високі адсорбційні властивості щодо іонів заліза.



1

2

3

 1 – AB_{вих}; 2 – AB_{ок}; 3 – AB_{ок}+Ni

Рисунок 3 – Ізотерми адсорбції заліза на різних зразках

Для встановлення стабільності процесів очищення води від сполук заліза в потенційній технології, яка включає три основні стадії, а саме: аерацію з фільтруванням, адсорбцію та йонний обмін, було проведено дослідження з різними послідовностями стадій процесу очищення води. Після кожного процесу та наприкінці експерименту визначали залишковий вміст Fe_{заг} фотоколориметричним методом. Результати дослідів подано в таблиці 5.

Згідно з результатами, представленими в таблиці 5, у технології видалення заліза з розчинів концентрації 25 мг/дм³ доцільною є наступна послідовність стадій: 1) аерація забрудненої води з наступним фільтруванням на механічному фільтрі; 2) адсорбційне очищення води на модифікованому адсорбенті; 3) пом'якшення води методом йонного обміну шляхом фільтрування води через комплексний матеріал Esomix A [21].

Таблиця 4 – Константи Ленгмюра та Фрейндліха для ізотерм адсорбції заліза

Зразок	Константи Ленгмюра		Константи Фрейндліха	
	Γ_{∞} , мг/г	K_L , дм ³ /г	K_F , дм ³ /г	n
AB _{вих}	117,42	$9,86 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^4$	0,456
AB _{ок}	359,83	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$8,52 \cdot 10^3$	0,521
AB _{ок} +Ni	749,96	$6,94 \cdot 10^{-2}$	$3,17 \cdot 10^2$	0,697

Таблиця 5 – Встановлення послідовностей технологічних стадій

№ стадії	Назва процесу	Початкова концентрація Fe _{зар} , мг/дм ³	Кінцева концентрація Fe _{зар} , мг/дм ³
Технологічний режим 1			
1	Аерація + фільтрування	25	9,13
2	Іонний обмін	9,13	2,5
3	Адсорбція	2,5	0,375
Технологічний режим 2			
1	Аерація + фільтрування	25	10
2	Адсорбція	10	4,5
3	Іонний обмін	4,5	0,05

Висновки. На основі промислового активованого вугілля було синтезовано адсорбент, що являє собою окиснене активоване вугілля, модифіковане нікелем. У складі вуглецевого адсорбенту методом рентгенофазового аналізу було ідентифіковано чисту фазу металічного нікелю. Хімія поверхні синтезованого адсорбенту має поліфункціональний характер з високою аніоно- та катіонообмінною ємністю, остання представлена переважно карбоксильними групами. Внаслідок модифікування площа поверхні активованого вугілля зменшилась у два рази, а сумарний об'єм пор – у три рази. Незважаючи на це, модифіковане нікелем активоване вугілля показало адсорбційну ємність щодо йонів Fe³⁺ у три рази вищу, порівняно з вихідним активованим вугіллем. Таке значне підвищення адсорбційної активності, на нашу думку, пояснюється кількома факторами. По-перше: збільшенням кількості поверхневих адсорбційних центрів, якими слугують функціональні групи, ідентифіковані методом Боема. По-друге: підвищенням сили π-супряженої електронної системи за рахунок введення у вугільну матрицю додаткових електронів від атома нікелю, що створює умови для орієнтаційних та індукційних сил взаємодії з йонами феруму. І наприкінці: магнітні властивості, яких набуває вугільна поверхня внаслідок модифікування нікелем, сприяють збільшенню концентрації йонів Fe³⁺ у приповерхневому шарі адсорбенту.

Отримані експериментальні дані доводять високу ефективність синтезованого нікельвмісного адсорбенту для знезалізнення і дають можливість рекомендувати його для очищення природних вод від заліза у наступній послідовності технологічних стадій: аера-

ція забрудненої води з наступним фільтруванням на механічному фільтрі; адсорбційне очищення води на модифікованому адсорбенті; пом'якшення води методом йонного обміну шляхом фільтрування води через комплексний матеріал Ecomix A.

Список використаних джерел

- [1] "Карта якості води WaterNet". [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://waternet.ua/quality_map.
- [2] Г. И. Николадзе, *Обезжелезивание природных и оборотных вод*. Москва, Россия: Стройиздат, 1978.
- [3] *Фізико-хімічні методи очищення води. Керування водними ресурсами / під ред. І. М. Астреліна та Х. Ратнавіри*. Київ, Україна: Друкарня Вольф, 2015.
- [4] Z. Maletskyi, T. Mitchenko, N. Makarova, and W. Hoell, "Properties of anion exchange resins exhausted by humic compounds", *Desalination and Water Treatment*, no. 25 (1-3), pp. 78-83, 2011. doi: 10.5004/dwt.2011.1524.
- [5] *Світ сучасної водопідготовки: серія видань / за ред. Т. Є. Мітченко*. Київ, Україна: BYBT Waternet, 2019.
- [6] I. Pandová, M. Rimár, A. Panda, J. Valíček, M. Kušnerová, and M. Harničárová, "A study of using natural sorbent to reduce iron cations from aqueous solutions", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, no. 17 (10), p. 3686, 2020. doi: 10.3390/ijerph17103686.
- [7] I. C. Ostroski, M. A. Barros, E. A. Silva, J. H. Dantas, P. A. Arroyo, and O. C. Lima, "The removal of Fe (III) ions by adsorption onto zeolite columns", *Adsorption Science*

- & *Technology*, no. 25 (10), pp. 757-768, 2007.
doi: 10.1260/026361707785284239.
- [8] E. Neag, A. I. Török, C. Tanaselia, I. Aschilean, and M. Senila, "Kinetics and equilibrium studies for the removal of Mn and Fe from binary metal solution systems using a Romanian thermally activated natural zeolite", *Water*, no. 12 (6), p. 1614, 2020.
doi: 10.3390/w12061614.
- [9] S. Lin, H. He, R. Zhang, and J. Li, "Removal of Fe (II) and Mn (II) from aqueous solution by palygorskite", in *Int. Conf. on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring*, 2011.
doi: 10.1109/cdciem.2011.341.
- [10] D. Barloková, and J. Ilavský, "Natural zeolites with a surface MnO₂ layer in water treatment", *Chem. Listy*, no. 108, pp. 1153-1157, 2014; C. Colella, "Natural zeolites. Studies in surface science and catalysis zeolites and ordered mesoporous materials", *Progress and Prospects*, pp. 13-40, 2005.
doi: 10.1016/s0167-2991(05)80004-7.
- [11] X. Liu, C. Wang, Q. Wu, and Z. Wang, "Metal-organic framework-templated synthesis of magnetic nanoporous carbon as an efficient adsorbent for enrichment of phenylurea herbicides", *Analytica Chimica Acta*, no. 870, pp. 67-74, 2015.
doi: 10.1016/j.aca.2015.02.036.
- [12] H. Kim, R. Ko, S. Lee, and K. Chon, "Removal efficiencies of manganese and iron using pristine and phosphoric acid pretreated biochars made from banana peels", *Water*, no. 12 (4), p. 1173, 2020.
doi: 10.3390/w12041173.
- [13] A. Mashkuri, A. Saljooqi, and Z. Tohidian, "Nano clay Ni/NiO nanocomposite new sorbent for separation and preconcentration dibenzothiophene from crude prior to UV-vis spectrophotometry determination", *Analytical Chemistry Research*, no. 12, pp. 47-51, 2017.
doi: 10.1016/j.ancr.2017.02.002.
- [14] L. Lei, Z. Yao, J. Zhou, W. Zheng, B. Wei, J. Zu, and K. Yan, "Hydrangea-like Ni/NiO/C composites derived from metal-organic frameworks with superior microwave absorption", *Carbon*, no. 173, pp. 69-79, 2021.
doi: 10.1016/j.carbon.2020.10.093.
- [15] L. Hao, X. Meng, C. Wang, Q. Wu, and Z. Wang, "Preparation of nickel-doped nanoporous carbon microspheres from metal-organic framework as a recyclable magnetic adsorbent for phthalate esters", *Journal of Chromatography A*, no. 1605, p. 460364, 2019.
doi: 10.1016/j.chroma.2019.460364.
- [16] X. Liu, C. Wang, Q. Wu, and Z. Wang, "Metal-organic framework-templated synthesis of magnetic nanoporous carbon as an efficient adsorbent for enrichment of phenylurea herbicides", *Analytica Chimica Acta*, no. 870, pp. 67-74, (2015).
doi: 10.1016/j.aca.2015.02.036/
- [17] D. Li, M. He, B. Chen, and B. Hu, "Metal organic frameworks-derived magnetic nanoporous carbon for preconcentration of organophosphorus pesticides from fruit samples followed by gas chromatography-flame photometric detection", *Journal of Chromatography A*, no. 1583, pp. 19-27, 2019.
doi: 10.1016/j.chroma.2018.11.012.
- [18] X. Wei, Y. Wang, J. Chen, F. Xu, Z. Liu, X. He, and Y. Zhou, "Adsorption of pharmaceuticals and personal care products by deep eutectic solvents-regulated magnetic metal-organic framework adsorbents: Performance and mechanism", *Chemical Engineering Journal*, no. 392, p. 124808, 2020.
doi: 10.1016/j.cej.2020.124808.
- [19] "Порошковый активированный уголь Norit SAE SUPER". [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://ecofilter.com.ua/prod/ac/norit/sae_super_norit.htm.
- [20] H. P. Bohem, "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment", *Carbon*, no. 40, pp. 145-149, 2002.
- [21] "Фильтрующий материал Ecomix A 25 л". [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ecosoft.ua/filtruyushchiy-material-ecomix-a-25-l/>.

References

- [1] "WaterNet water quality map". [Online]. Available: https://waternet.ua/quality_map.
- [2] G. I. Nikoladze, *Iron removal of natural and recycled waters*, Moscow, Russia: Stroyizdat, 1978 [in Russian].
- [3] *Physical-chemical methods of water purification. Managing water*, I. M. Astrelin and H. Ratnaviry, Eds. Kyiv, Ukraine: Drukarnia Volf, 2015 [in Ukrainian].

- [4] Z. Maletskyi, T. Mitchenko, N. Makarova, and W. Hoell, "Properties of anion exchange resins exhausted by humic compounds", *Desalination and Water Treatment*, no. 25 (1-3), pp. 78-83, 2011. doi: 10.5004/dwt.2011.1524.
- [5] *The world of modern water treatment: a series of publ.*, T. E. Mitchenko, Ed. Kyiv, Ukraine: BYBT Waternet, 2019 [in Ukrainian].
- [6] I. Pandová, M. Rimár, A. Panda, J. Valíček, M. Kušnerová, and M. Harničárová, "A study of using natural sorbent to reduce iron cations from aqueous solutions", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, no. 17 (10), p. 3686, 2020. doi: 10.3390/ijerph17103686.
- [7] I. C. Ostroski, M. A. Barros, E. A. Silva, J. H. Dantas, P. A. Arroyo, and O. C. Lima, "The removal of Fe (III) ions by adsorption onto zeolite columns", *Adsorption Science & Technology*, no. 25 (10), pp. 757-768, 2007. doi: 10.1260/026361707785284239.
- [8] E. Neag, A. I. Török, C. Tanaselia, I. Aschilean, and M. Senila, "Kinetics and equilibrium studies for the removal of Mn and Fe from binary metal solution systems using a Romanian thermally activated natural zeolite", *Water*, no. 12 (6), p. 1614, 2020. doi: 10.3390/w12061614.
- [9] S. Lin, H. He, R. Zhang, and J. Li, "Removal of Fe (II) and Mn (II) from aqueous solution by palygorskite", in *Int. Conf. on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring*, 2011. doi: 10.1109/cdciem.2011.341.
- [10] D. Barloková, and J. Ilavský, "Natural zeolites with a surface MnO₂ layer in water treatment", *Chem. Listy*, no. 108, pp. 1153-1157, 2014; C. Colella, "Natural zeolites. Studies in surface science and catalysis zeolites and ordered mesoporous materials", *Progress and Prospects*, pp. 13-40, 2005. doi: 10.1016/s0167-2991(05)80004-7.
- [11] X. Liu, C. Wang, Q. Wu, and Z. Wang, "Metal-organic framework-templated synthesis of magnetic nanoporous carbon as an efficient adsorbent for enrichment of phenylurea herbicides", *Analytica Chimica Acta*, no. 870, pp. 67-74, 2015. doi: 10.1016/j.aca.2015.02.036.
- [12] H. Kim, R. Ko, S. Lee, and K. Chon, "Removal efficiencies of manganese and iron using pristine and phosphoric acid pre-treated biochars made from banana peels", *Water*, no. 12 (4), p. 1173, 2020. doi: 10.3390/w12041173.
- [13] A. Mashkuri, A. Saljooqi, and Z. Tohidyan, "Nano clay Ni/NiO nanocomposite new sorbent for separation and preconcentration dibenzothiophene from crude prior to UV-vis spectrophotometry determination", *Analytical Chemistry Research*, no. 12, pp. 47-51, 2017. doi: 10.1016/j.ancr.2017.02.002.
- [14] L. Lei, Z. Yao, J. Zhou, W. Zheng, B. Wei, J. Zu, and K. Yan, "Hydrangea-like Ni/NiO/C composites derived from metal-organic frameworks with superior microwave absorption", *Carbon*, no. 173, pp. 69-79, 2021. doi: 10.1016/j.carbon.2020.10.093.
- [15] L. Hao, X. Meng, C. Wang, Q. Wu, and Z. Wang, "Preparation of nickel-doped nanoporous carbon microspheres from metal-organic framework as a recyclable magnetic adsorbent for phthalate esters", *Journal of Chromatography A*, no. 1605, p. 460364, 2019. doi: 10.1016/j.chroma.2019.460364.
- [16] X. Liu, C. Wang, Q. Wu, and Z. Wang, "Metal-organic framework-templated synthesis of magnetic nanoporous carbon as an efficient adsorbent for enrichment of phenylurea herbicides", *Analytica Chimica Acta*, no. 870, pp. 67-74, (2015). doi: 10.1016/j.aca.2015.02.036/
- [17] D. Li, M. He, B. Chen, and B. Hu, "Metal organic frameworks-derived magnetic nanoporous carbon for preconcentration of organophosphorus pesticides from fruit samples followed by gas chromatography-flame photometric detection", *Journal of Chromatography A*, no. 1583, pp. 19-27, 2019. doi: 10.1016/j.chroma.2018.11.012.
- [18] X. Wei, Y. Wang, J. Chen, F. Xu, Z. Liu, X. He, and Y. Zhou, "Adsorption of pharmaceuticals and personal care products by deep eutectic solvents-regulated magnetic metal-organic framework adsorbents: Performance and mechanism", *Chemical Engineering Journal*, no. 392, p. 124808, 2020. doi: 10.1016/j.cej.2020.124808.
- [19] "Powdered activated carbon Norit SAE SUPER". [Online]. Available: http://ecofilter.com.ua/prod/ac/norit/sae_super_norit.htm [in Russian].

- [20] H. P. Bohem, "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment", *Carbon*, no. 40, pp. 145-149, 2002.
- [21] "Ecomix A filter media 25 l". [Online]. Available: <https://ecosoft.ua/filtruyushchiy-material-ecomix-a-25-l/> [in Russian].

V. G. Rudenko, *master*,

I. M. Ivanenko, *Ph.D., associate professor*,

I. V. Kosogina, *Ph.D., associate professor*,

e-mail: kosoginairyna@gmail.com

A. P. Burmak, *Ph.D.*

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
Peremohy ave., 37, Kyiv, 03056, Ukraine

NEW EFFICIENT CARBON ADSORBENT FOR WATER DEIRONING

This paper aimed to synthesize a new adsorption material based on activated carbon and modified with Nickel, determine its characteristics, and study its effectiveness in the water deironing process. Nickel-containing samples of the adsorption material were obtained by impregnating oxidized activated carbon with Nickel (II) nitrate, followed by reduction of Nickel with hydrazine in an inert medium. A study of the phase composition and the nickel content's determination in the obtained modified sample was conducted which was 18,35%. With the method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen was established that the oxidized form of the original activated carbon (AB_{ox}) almost twice loses its inner surface and the total porosity decreases by 42%. The Boem method was used to characterize the samples' surface of the original activated carbon and its modified samples. The surface chemistry of the synthesized carbon adsorbent is multifunctional with a high anion and cation exchange capacity. The adsorption capacity of Ni-modified active carbon toward Fe^{3+} ions was three times higher in comparison to the original activated carbon Norit SAE SUPER. The increase in adsorption activity is explained by a magnification in the strength of the π -conjugate electron system due to the introduction of additional electrons from the Nickel atoms into the carbon matrix, which creates conditions for its orientation and induction interactions with iron ions. Modification of the surface of the carbon adsorbent with nickel led to the appearance of magnetic properties of the synthesized material, which increases the concentration of Fe^{3+} ions in the near-surface layer of the adsorbent. As a consequence of the surface modification with Nickel, the increase in the adsorption capacity of the material toward iron compounds from $\sim 117,42$ mg/g to ~ 750 mg/g for the modified carbon material, in comparison to the initial active carbon observes. The adsorption process on the obtained Ni-containing carbon adsorbent is adequately described by the Langmuir model. It is proposed to use the synthesized material in the technology of water purification with a high concentration of iron compounds in the following combination of stages: aeration, filtration with a mechanical filter, ion exchange on modern material Ecomix A. Under such conditions, the efficiency of water purification was 99.8% in laboratory conditions.

Keywords: *activated carbon, modification, Ni-containing adsorbent, adsorption capacity, water purification, iron compounds.*

Стаття надійшла 23.02.21

Прийнято 11.03.21