

Корисна модель належить до галузей хімії/екологічної безпеки, зокрема до способів одержання сорбуючих речовин, які містять вугільну матрицю і наноструктурні елементи, що підвищують спорідненість до аніонів неорганічних сполук, і може бути використана для очищення природних і стічних вод.

Відомий спосіб підвищення ефективності сорбції нітратів шляхом обробки комерційного гранульованого активованого вугілля гідроксидом натрію, а потім - катіонною поверхнево-активною речовиною - цетилтриметиламонійбромідом. В результаті модифікації значно змінюються фізичні властивості вугілля - площа поверхні та об'єм пор, а також хімічні властивості за рахунок введення нових функціональних поверхневих груп [1]. Недоліком такої обробки є непостійність складу сорбенту в результаті поступової десорбції поверхнево-активної речовини з поверхні вуглецевої матриці.

Ефективним агентом, що впливає на сорбційну активність активованого вугілля щодо аніонів, є залізо з нульовою валентністю. Відомий спосіб видалення нітрат-іонів з підземних вод за допомогою наночастинок нуль-валентного заліза, які були синтезовані шляхом відновлення іонів заліза (III) боргідридом натрію [2]. Суттєвим недоліком є висока токсичність та пожежонебезпечність боргідриду натрію.

Відомий сорбент [3] для видалення високотоксичних і потенційно канцерогенних хромат-іонів - Cr(VI) з водних розчинів, отриманий шляхом одностадійного карботермічного синтезу, що полягає в піролізі при температурі 800 °C в атмосфері азоту біомаси (стебел кукурудзи). Ефективність сорбенту для видалення хромат-іонів обумовлена присутністю нуль-валентного заліза, що утворюється при відновленні іонів заліза (III) у процесі піролізу біомаси. Основним недоліком цього способу є досить складна і тривала підготовка сировини до піролізу: спочатку кукурудзяні стебла подрібнюють, висушують і просіюють через сито з розміром чарунки 0,15 мм, потім отриманий порошок перемішують з розчином хлорного заліза протягом 24 год. і висушують при температурі 80 °C протягом 72 год. [3].

Відоме застосування для видалення з питної води арсенат-іонів - As(V) сорбенту, отриманого шляхом просочення вугілля розчином сульфату заліза з подальшим відновленням іонів заліза боргідридом натрію до нанорозмірного нуль-валентного заліза. Адсорбційна ємність синтезованого сорбенту за арсенатом 12,0 мг/г [4].

Відомий спосіб отримання магніточутливого сорбенту для очищення води, що полягає в тому, що суміш бурого вугілля і ферорідини піддають механохімічній обробці [5]. Ферорідина на водній основі приготувана шляхом осадження солей Fe і Fe аміаком при 80 °C на водяній бані, після чого магнітні частинки промивали деіонізованою водою до нейтрального pH і обробляли олеїною кислотою, а для диспергування наночастинок у рідині-носії використано поверхнево-активну речовину. Отриманий магнітний сорбент був ефективний для видалення з водних розчинів оксіаніонів арсену, а також катіонів кадмію. Використання магнітної фільтрації значно прискорює процес розділення фаз, проте складність приготування ферорідини значно ускладнює технологію отримання сорбенту.

Найбільш близьким аналогом до запропонованого способу є спосіб отримання вуглецевого магнітного сорбенту [6], що включає активоване вугілля та залізовмісний компонент. Як залізовмісний компонент містить магнетит, а як активоване вугілля містить вугілля природного походження, наприклад з подрібненої природної сировини, при наступному співвідношенні компонентів, у мас. %: активоване вугілля 67-92; магнетит 8-33. Для отримання сорбенту необхідну кількість активованого вугілля просочували сумішшю насичених розчинів оксалатів дво- та тривалентного заліза, після чого просочене вугілля висушували спочатку при температурі 70-80 °C, а потім при температурі 110-120 °C. Вугілля поміщали у кварцовий реактор та нагрівали при 250 °C протягом 20 хвилин без доступу кисню, потім підвищували температуру до 475 °C і витримували при цій температурі протягом 45 хв. Повторювали цикл тричі. Одержаний вуглецевий магнітний сорбент містить 8 мас. % магнетиту [6].

Суттєвим недоліком цього способу є нестабільність процесу термодеструкції оксалатів. Оксалат заліза залишається найбільш популярним джерелом заліза, що обумовлено легкістю термічного розкладання оксалату. Однак термоліз оксалатів різноманітний, а зв'язок між умовами проведення синтезу та складом кінцевих продуктів неоднозначний [7]. Залежно від умов термодеструкції утворення оксидів заліза, а також заліза з нульовою валентністю непередбачуване. У присутності вуглецю при температурі вище 400 °C оксалати заліза перетворюються на металеве залізо та оксиди заліза, у тому числі магнетит [8].

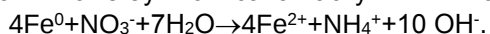
Вказані вище недоліки можуть бути усунені при впровадженні запропонованої корисної моделі.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити спосіб одержання вуглецевого комплексного сорбенту з високими сорбційними властивостями для очищення природних і техногенно забруднених вод, які містять аніони неорганічних сполук - нітрат- і хромат-іони, у присутності неполярних вуглеводнів.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання вуглецевого комплексного сорбенту, що включає просочування активованого вугілля природного походження залізовмісним компонентом з подальшою термообробкою, згідно з корисною моделлю, як залізовмісний компонент використано

колоїдний розчин гідроксиду заліза (III) [9] з концентрацією 2 - 10%, з яким змішують активоване вугілля при співвідношенні твердої і рідкої фаз від 1:1 до 1:5 і витримують протягом 30 хв - 2 годин, після чого проводять термообробку у повітряній атмосфері за допомогою мікрохвильового випромінювання потужністю 500-1500 Вт протягом 10-20 с з виникненням термоудару з температурою 241000 °С, в результаті чого утворюються залізо (III) нульовою валентністю і гідратовані оксиди заліза, які знаходяться переважно на поверхні вугільної матриці і частково - у вигляді вільних мікро- і нанокристалів, після чого отриманий сорбент охолоджують без доступу повітря і зберігають у щільно закритому скляному або керамічному контейнері.

Використання як залізовмісного компонента колоїдного розчину гідроксиду заліза (III) з розміром частинок переважно менше 1 мкм забезпечує рівномірність їх розміщення на поверхні вугільної матриці. В результаті термообробки під впливом мікрохвильового випромінювання частинки вугілля розігріваються до температури 900-1000 °С. Внаслідок термоудару з гідроксиду заліза (III) у присутності вугілля утворюються металеве залізо - Fe⁰ і його гідратовані оксиди - FeOOH, Fe₂O₃·H₂O і Fe₂O₄, що підтверджується даними рентгенівської дифрактометрії. Наявність частинок заліза Fe⁰ і магнетиту, Fe₃O₄, обумовлюють магнітні властивості одержаного сорбенту, що дозволяє застосовувати магнітну сепарацію в процесі очищення забруднених вод. При проведенні сорбційної очистки водних розчинів, у процесі взаємодії Fe⁰ з водою, утворюються іони Fe³⁺/ Fe²⁺, які є позитивно зарядженими активними центрами, що за рахунок електровалентних сил поглинають негативно заряджені аніони і утримують їх у складі подвійного електричного шару. Одночасно з сорбційними процесами не виключені окислювально-відновлювальні реакції, які визначаються природою аніона та конкретними фізико-хімічними умовами. Хімічна реакція між залізом з нульовою валентністю та нітрат-іонами може бути описана наступним чином [2]:



Важливу роль у процесах сорбції також відіграють частинки активованого вугілля, проте сорбційна активність немодифікованого активованого вугілля щодо нітрат-іонів досить низька і визначається головним чином хімією поверхні [1].

Застосування одержаного вуглецевого комплексного сорбенту на основі березового активованого вугілля для очищення модельного розчину з вмістом нітрат-іонів 751,3 мг/дм³, хромат-іонів - 10,2 мг/дм³, сирої нафти Надвірнянського родовища - 200 мг/дм³ дозволяє досягнути показника адсорбції нітрат-іонів 46,3 мг/г, порівняно з вихідним вугіллям -18,7 мг/г. Відповідно, для вуглецевого комплексного сорбенту на основі кокосового активованого вугілля показник адсорбції нітрат-іонів становить 44,8 мг/г, порівняно з вихідним вугіллям - 24,5 мг/г. Ступінь вилучення вуглецевим комплексним сорбентом хрому (VI) підвищується до 99,8 % порівняно з 85-87 % для вихідного активованого вугілля. Показник хімічного поглинання кисню (ХПК) знижується з ≈1500 мгО₂/дм³ до 350-400 мгО₂/дм³.

Результати застосування вуглецевого комплексного сорбенту на основі березового активованого вугілля і, відповідно, на основі кокосового активованого вугілля, для очищення зразків реальних природних вод, відібраних з р. Дніпро (м. Київ) і оз. Вирлиця (м. Київ) представлені в таблиці.

Таблиця

Результати очищення природних вод, що містять нітрат-іони

Зразок природної води	Ступінь вилучення нітрат-іонів, %			
	Березове активоване вугілля	Вуглецевий комплексний сорбент на основі березового активованого вугілля	Кокосове активоване вугілля	Вуглецевий комплексний сорбент на основі кокосового активованого вугілля
З р. Дніпро (м. Київ), вміст нітрат-іонів 79,1 мг/дм ³	38,4	95,7	30,3	98,3
З оз. Вирлиця (м. Київ), вміст нітрат-іонів 109,2 мг/дм ³	44,1	96,7	29,8	97,8

Приклад виконання № 1.

Березове активоване вугілля масою 2 г вміщують у склокерамічну чашку, просочують 4 мл колоїдного розчину гідроксиду заліза (III) з масовою концентрацією 5 % і витримують протягом 30 хв, після чого суміш піддають впливу мікрохвильового випромінювання потужністю 800 Вт в НВЧ-печі

протягом 12 с. Отриманий таким чином вуглецевий комплексний сорбент охолоджують без доступу повітря і зберігають у щільно закритій скляній ємності.

Приклад виконання № 2.

Кокосове активоване вугілля масою 3 г вміщують у склокерамічну чашку, просочують 5 мл колоїдного розчину гідроксиду заліза (III) з масовою концентрацією 5 % і витримують протягом 40 хв, після чого суміш піддають впливу мікрохвильового випромінювання потужністю 800 Вт в НВЧ-печі протягом 15 с. Отриманий таким чином вуглецевий комплексний сорбент охолоджують без доступу повітря і зберігають у щільно закритій скляній ємності.

Джерела інформації:

1. Mazarji M., Aminzadeh B., Baghdadi M., Bhatnagar A. Removal of nitrate from aqueous solution using modified granular activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 233. P. 139-148. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.004>

2. Abdel-Lateef H.M., Khalaf M.M., Al-Fengary A.E.-D., Elrouby M. Enhanced Nitrate Ions Remediation Using Fe⁰ Nanoparticles from Underground Water: Synthesis, Characterizations, and Performance under Optimizing Conditions. *Materials*, 2022, 15. P. 5040. <https://doi.org/10.3390/ma15145040>

3. Li S., You T., Guo Y., Yao S., Zang S., Xiao M., Zhang Z., Shen Y. (). High dispersions of nano zero valent iron supported on biochar by one-step carbothermal synthesis and its application in chromate removal. *Rsc Advances*, 2019, 9(22), P. 12428-12435. <https://doi.org/10.1039/C9RA00304E>

4. Zhu H., Shi M., Zhang X., Liu B., Yao D. Adsorption Kinetics of Arsenic (V) on Nanoscale Zero-Valent Iron Supported by Activated Carbon. *Nanomaterials*, 2020, 10. P. 1791. <https://doi.org/10.3390/nano10091791>

5. Zubrik A., Matik M., Lovás M., Danková Z., Kaňuchová M, Hredzák S., Briančin J., Šepelák V. Mechanochemically Synthesised Coal-Based Magnetic Carbon Composites for Removing As(V) and Cd(II) from Aqueous Solutions. *Nanomaterials*, 2019, 9. P. 100. <https://doi.org/10.3390/nano9010100>

6. Міщенко В.М., Горбик П.П., Картель М.Т., Абрамов М.В, Васильєва О.А. Патент України на корисну модель № 97557; МПК В01J 20/02 (2006.01). Вуглецевий магнітний сорбент; заявка № а201006437; заявл. 26.05.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 4. URL: <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/1279949/>

7. Чуриков А.В., Леенсон И.А. Об использовании оксалата железа FeC₂O₄·H₂O для синтеза электродного материала LiFePO₄. *Электрохимическая энергетика*, 2012, 12 (1). С. 14-20.

8. Hermanek M., Zboril R., Mashlan M, Machala L., Schneeweiss O. Thermal behaviour of iron (II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16 (13). P. 1273-1280. <https://doi.org/10.1039/b514565a>

9. Zabulonov Y. L., Kadoshnikov V. M., Melnychenko T. I., Zadvernyuk H. P., Kuzenko S. V., Lytvynenko Y. V. Geochemical behavior of ferric hydroxide nanodispersion under the influence of weak magnetic fields. *Mineralogical Journal*, 2021, 43(2). P. 74-79. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.43.02.074>