

УДК 628.162

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.2.2/36>**Костенко Є. Г.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Шахновський А. М.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Обушенко Т. І.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Толстопалова Н. М.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Сангінова О. В.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

СОРБЕНТИ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ ФТОРИДІВ

Стаття присвячена критичному огляду сорбентів на основі заліза, що використовуються в сучасній практиці очищення природних і стічних вод, які містять сполуки фтору. Контроль присутності вказаних сполук у воді є важливим питанням, оскільки надмірний вміст фторид-іонів у воді становить серйозну загрозу для здоров'я людини та навколишнього середовища. В останні роки технологія адсорбційного очищення води від сполук фтору завдяки своїй високій ефективності та рентабельності посідає чільне місце серед решти використовуваних для цієї мети методів, зокрема, коагуляції та осадження, іонного обміну, мембранного поділу, діалізу, електродіалізу, електрокоагуляції тощо.

У роботі проаналізовано досягнення у сфері адсорбційного дефторування води. Показано, що метод адсорбції показує високу порівняльну ефективність у задачах для видалення фторидів з води через його широкий спектр застосування та екологічну безпечність. Розглянуто поширені сорбційні агенти, що використовуються в практиці водоочищення, зокрема, біосорбенти, мінеральні адсорбенти, цеоліти, вуглецеві адсорбенти. Досліджено властивості адсорбентів, як ключового компоненту технології адсорбційного очищення води. Вивчено дані щодо впливу на процес сорбції зовнішніх та внутрішніх умов, включаючи температуру, розмір пор адсорбенту, співіснуючі іони, рН і т.і., на ефективність сорбційного очищення води від фторидів. Сформульовано переваги й недоліки різних сорбентів з точки зору ефективності, доступності, вартості тощо. Особливу увагу приділено розгляду ефективності для дефторування води адсорбентів на основі заліза, як таких, що характеризуються високою швидкістю адсорбції, адсорбційною ємністю та низькою питомою вартістю видалення сполук фтору з води. Особливості названих залізовмісних адсорбентів спричиняють значний обсяг публікацій щодо створення інноваційних підходів до видалення фторидів з води. В роботі проаналізовано особливості використання поширених залізовмісних сорбентів, що використовуються для видалення фторид-іонів.

Ключові слова: очищення води, стічні води, дефторування, адсорбція.

Постановка проблеми. Глобальна зміна клімату та чисельність населення світу зростають з кожним днем, і очікується, що до 2050 року населення майже подвоїться, і ці обидва фактори значною мірою пов'язані зі збільшенням потреби у водних ресурсах. З огляду на те, що сільське господарство використовує 70 % прісної води

у світі для виробництва продовольства, спостерігається значне зростання попиту на прісну воду. Згідно з Доповіддю про розвиток світових водних ресурсів (WWDR), щорічно використовуються 64 мільярди кубометрів прісної води [1]. Водні ресурси є одними з основних ресурсів людства. Ресурси прісної води на Землі вкрай обмежені,

а тиск промислового розвитку поступово погіршує водне середовище, що призводить до серйозного забруднення поверхневих вод. Зростання населення, що прискорюється, і підвищення рівня життя призвели до встановлення суворих стандартів якості питної води. В останні роки якість води різко впала у зв'язку з надлишковим рівнем фториду. Концентрація розчинених речовин у воді зростає через певні види промислової діяльності, наприклад, побічних продуктів виробництва алюмінію, добрив та залізняку [2]. Забруднення ґрунтових вод фторидами нині є серйозною проблемою у всьому світі. Фториди залишаються у зв'язаному стані, наприклад, CaF_2 (фторид кальцію), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (фторапатит) та Na_3AlF_6 (кріоліт). Промислові відходи, такі як відходи електронної та металургійної промисловості, є джерелом фториду. Коли ці відходи розчиняються у ґрунті, вони забруднюють ґрунтові води. На відміну від ґрунтових вод, де концентрація фторид-іонів може перевищувати 20 мг/дм^3 , поверхневі води мають вміст фториду від $0,1$ до 5 мг/дм^3 . Тому забруднення фторидом поступово стає значною проблемою довкілля та соціальної охорони здоров'я [1]. Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) стверджує, що найкращий діапазон концентрації фториду у питній воді становить $0,5\text{--}1,5 \text{ мг/дм}^3$ [2]. Високі концентрації фторид-іонів у воді становлять серйозну загрозу для здоров'я людини та навколишнього середовища. Окрім цього, фторид-іони можуть негативно впливати на нервову систему, викликаючи когнітивні порушення, зниження інтелектуальних здібностей та проблеми з пам'яттю. Високий вміст фторидів також може бути причиною захворювань щитоподібної залози, порушень у роботі нирок і печінки. Надлишок фторид-іонів у природних водоймах шкодить екосистемам, оскільки вони накопичуються в ґрунтах, рослинах і організмах тварин. Це може спричиняти порушення росту рослин, загибель водних організмів та зниження біорізноманіття. Саме тому важливо досліджувати методи очищення води від фторид-іонів, щоб забезпечити її безпеку для здоров'я людей та захистити довкілля від його шкідливого впливу.

У світі проводиться велика кількість досліджень із застосування технології дефторування стічних вод, і досягнуто значних успіхів у галузі дефторування. Зазвичай використовувані методи видалення фториду включають осадження, адсорбцію, електрохімічну технологію, технологію мембранного поділу та інші. Осадження – простий метод, який часто використовується. Однак

через додавання хімічних агентів вартість очищення збільшується, та іони фтору у воді після видалення фториду перевищують норми викидів забруднюючих речовин для неорганічної хімічної промисловості. Електрохімічний метод має високу швидкість видалення фториду, але є проблемами з високими витратами на встановлення та обслуговування обладнання [4]. Мембранна фільтрація має перевагу у вигляді високої якості очищених вод при видаленні фториду, але недоліком є забруднення мембран, надмірне споживання енергії та висока вартість [5].

Метод адсорбції має переваги наявності багатьох видів адсорбентів, значну продуктивність, високу швидкість і малу кількість забруднюючих продуктів [6], але довкілля та його фактори (рН, співіснуючі іони, температура, розмір пор адсорбенту тощо) значно впливають на результати видалення фториду.

Пошук інноваційних технологій, які можуть подолати недоліки, пов'язані з традиційними методами, залишається ключовим напрямом у зусиллях з підвищення ефективності та стійкості видалення фториду з джерел води.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Алюмінієві оксиди та гідроксиди, такі як активований оксид алюмінію (Al_2O_3) та гідроксид алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_3$), широко використовуються для адсорбції фторид-іонів. Вони мають високу адсорбційну ємність завдяки електростатичній взаємодії між фторид-іонами та поверхневими групами алюмінію. Проте, основними недоліками цих сорбентів є зниження ефективності при високих значеннях рН води та потенційний ризик вторинного забруднення води іонами алюмінію, що може бути небезпечним для здоров'я [7].

Залізовмісні сорбенти, зокрема оксид заліза (Fe_2O_3), гідроксид заліза ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) та змішані залізо-оксидні матеріали, демонструють високу ефективність у видаленні фторидів з води. Механізм сорбції базується на електростатичній взаємодії та утворенні комплексів між фторид-іонами та поверхневими гідроксильними групами залізовмісних сполук. Основними перевагами таких сорбентів є [8]:

- висока ефективність у широкому діапазоні рН;
- екологічна безпечність, оскільки залізо є природним елементом;
- можливість модифікації для підвищення адсорбційної ємності;
- стійкість до вторинного забруднення.

До природних сорбентів, здатних до сорбції фторидів, належать цеоліти, глинисті мінерали,

гідроксилапатит та боксити. Вони є доступними та екологічно безпечними матеріалами, що можуть забезпечувати адсорбцію фторидів за рахунок іонообмінних механізмів. Однак, їхня ефективність зазвичай нижча порівняно із залізовмісними або алюмінієвими сорбентами, а також може змінюватися залежно від мінералогічного складу та характеристик води [9].

Вибір залізовмісних сорбентів для видалення фторидів зумовлений їх високою ефективністю, стабільністю та екологічною безпечністю. На відміну від алюмінієвих сорбентів, вони не викликають ризику вторинного забруднення токсичними іонами, а також забезпечують ефективну адсорбцію у широкому діапазоні pH. Порівняно з природними сорбентами, залізовмісні матеріали демонструють вищу адсорбційну ємність та можуть бути модифіковані для покращення сорбційних властивостей [10].

Мінеральні та вуглецеві адсорбенти мають перевагу в тому, що вони економічні, але їхня ефективність адсорбції не дуже висока, і трохи ускладнене видалення цих сорбентів. Тому, щоб підвищити економічну ефективність, дослідники та вчені розробили адсорбенти на основі заліза для дефторування. Основними перевагами адсорбентів на основі заліза є їхня висока швидкість адсорбції, велика адсорбційна ємність та низька вартість поділу адсорбентів з водного розчину. Переваги адсорбентів заліза в останні роки привертають все більшу увагу, що призвело до створення інноваційних підходів до видалення фтору з води [11].

Постановка завдання. Метою статті є огляд залізовмісних сорбентів для видалення фторид-іонів з води.

Виклад основного матеріалу. В роботі [12] автори одержували активований FeCl_3 вуглець, отриманий із відходів шкірки цитрусових, який використовується для видалення фторид-іонів, що є екологічно чистим підходом до очищення підземних вод і переробки біовідходів. Зразки, отримані при різних температурах, позначали як AC-CLP250 і AC-CLP500. Дослідження показали, що збільшення початкової концентрації фтору знижувало ефективність видалення з 94,7 % до 5,0 % для AC-CLP250 і з 94,8 % до 33,3 % для AC-CLP500. Обидва вуглецевих матеріали мали подібну ефективність, але AC-CLP500 мав значні магнітні властивості, на відміну від AC-CLP250. Найвища ефективність видалення для обох сорбентів спостерігалася при нейтральному pH 6,6, що підходить для практичного очищення в польо-

вих умовах. Кінетика адсорбції відповідала моделі псевдодругого порядку, а ізотерма адсорбції узгоджувалась з моделлю Ленгмюра (значення R^2 становили 0,9964 для AC-CLP250 і 0,9776 для ACCLP500). Максимальна ємність для моношару, згідно з моделлю Ленгмюра, становила 4,926 мг/г для AC-CLP250 і 9,709 мг/г для AC-CLP500 при оптимальних умовах (1,0 г/дм³ сорбенту, 240 хв контакту і температура 25 °C). Процес дефторування визначався як плівковою зовнішньою дифузією, так і внутрішньочастинковою дифузією. Розраховані термодинамічні параметри свідчать, що процес дефторування є ендотермічним і спонтанним у дослідженому температурному діапазоні. Це дозволяє зробити висновок, що AC-CLP може ефективно застосовуватись для видалення фторид-іонів з водного середовища.

Авторами [13] синтезовано залізозаміщені гідроксиапатитні наноматеріали методом співосадження. Процес синтезу включав осадження чистого гідроксиапатиту та гідроксиапатиту, заміщеного залізом у різних концентраціях (0,1 %, 0,3 %, 0,5 % та 0,7 %), на основі співвідношень Ca/P та (Ca + Fe)/P, рівних 1,67. Виявлено, що швидкість адсорбції для обох матеріалів була високою в перші 60 хвилин і поступово знижувалася, досягаючи рівноваги через 180 хвилин. Показано, що зі збільшенням кількості фторидів до 10 мг/дм³, ефективність видалення зростала, однак після цієї позначки відсоток видалення дещо знижувався, при цьому адсорбційна ємність зростала далі. Висока адсорбційна здатність при низьких концентраціях фтору вказує на обмежену кількість енергетичних центрів у матеріалі. Адсорбційна ємність обох матеріалів зростає з підвищенням температури, що пояснюється збільшенням пористості адсорбенту.

Залізозаміщені гідроксиапатитні наноматеріали показали високу ефективність у видаленні фторид-іонів з водних розчинів, що обумовлено їх розвиненою поверхнею, оптимальними умовами адсорбції та підвищеною селективністю до фтору. Основною перевагою цього сорбенту є значна адсорбційна ємність, особливо при додаванні заліза, що робить його конкурентоспроможним у порівнянні з чистими гідроксиапатитами та іншими адсорбентами, такими як активоване вугілля чи природні мінерали. Крім того, він здатний до регенерації та повторного використання з незначною втратою ефективності, що знижує витрати на його застосування. Однак сорбент має певні обмеження, такі як зниження ефективності у присутності карбонат-іонів, що може усклад-

нити його використання у водах з високим вмістом цих іонів. Також його ефективність падає в лужних умовах, що може обмежити застосування у специфічних середовищах.

Модифіковані залізом частинки кремнезему синтезували автори роботи [14]. Експерименти з періодичної десорбції показали, що сорбент зберігає високу ефективність навіть після п'яти циклів адсорбції-десорбції. Як десорбуючий агент використано 0,1 М NaOH. Ефективність адсорбції незначно зменшувалася з кожним циклом, що свідчить про можливість багаторазового використання сорбенту без значної втрати його ефективності. Підвищення дози сорбенту з 0,2 до 1,0 г призводить до збільшення видалення фтору з 56,4 % до 85,8 %, що пояснюється більшою кількістю активних сорбційних центрів та більшою площею поверхні. Однак подальше підвищення дози сорбенту до 2,5 г не має значного впливу на сорбційну ємність, ймовірно, через агрегацію частинок або перекриття активних центрів. Було виявлено, що сорбція фтору відбувається швидко на початку процесу, досягаючи 84,5 % вже через 45 хвилин, що обумовлено наявністю великої кількості вакантних активних центрів. Після цього швидкість поглинання фториду стабілізується, що може бути пов'язано зі зменшенням кількості активних ділянок та концентрації фториду в розчині. Для інтерпретації даних адсорбції використовували моделі Фрейндліха і Ленгмюра. Дані краще узгоджувалися з ізотермою Фрейндліха ($R^2 = 0,989$), що вказує на багатшарову адсорбцію на гетерогенній поверхні адсорбенту. Значення параметра $1/n$ (0,419) та n (2,384) підтверджують міцність зв'язку між адсорбатом і адсорбентом. Низьке значення константи Ленгмюра ($K_L = 0,277$ дм³/мг) вказує на низьку теплоту адсорбції, а значення R_L 0,15 (між 0 і 1) свідчить про сприятливі умови для адсорбції. Максимальна сорбційна ємність за моделлю Ленгмюра складає 8,913 мг/г. Функціоналізовані залізом частинки кремнезему демонструють високу ефективність у видаленні фтору з води, що робить їх перспективним сорбентом для очищення водних ресурсів. Основні переваги включають здатність до багаторазової регенерації без значної втрати ефективності, що сприяє економічній доцільності його використання, а також високу сорбційну здатність навіть при відносно невеликих дозах сорбенту. Завдяки можливості досягнення високих показників адсорбції за короткий час контакту цей сорбент є особливо привабливим для оперативного очищення. Недоліком можна вважати обмежену ефективність на

стадії насичення активних сорбційних центрів при великих дозах матеріалу, що знижує рентабельність при інтенсивнішому застосуванні. Попри це, сорбент здатний конкурувати з аналогічними сорбентами завдяки високим адсорбційним властивостям, стабільності в експлуатації та придатності для регенерації, що дозволяє рекомендувати його для видалення фторидів з води.

Досліджено [15] гематитовий біокомпозит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для видалення фториду з води. Сорбент синтезовано золь-гель методом з використанням крохмалю маніюки як м'якого шаблону. Сорбційна рівновага досягалася за 100 хв при початковій концентрації фториду 10 мг/дм³ і температурі 298 К. Для аналізу сорбційних даних застосовували моделі псевдопершого і псевдодругого порядків, а також моделі внутрішньочастинкової дифузії Вебера-Морріса та Еловича, що дозволило оцінити ефективність сорбенту і визначити поведінку фторид-іонів на поверхні біокомпозиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. За допомогою рентгенівської дифрактометрії, SEM-EDS, TEM-EDS та аналізу площі поверхні і пористості виявлено, що композит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ має пористу структуру і є стабільним у воді з мінімальним вилуговуванням металів. Він показав високу ефективність у видаленні іонів фтору при pH 6–8, хоча ефективність знижувалася у присутності PO_4^{3-} та HCO_3^- . Згідно з результатами, оптимальними умовами для досягнення 85,26 % ефективності видалення фтору є доза сорбенту 0,55 г, початкова концентрація фториду 55 мг/дм³, pH 7,5 та час контакту 95 хвилин. Ізотерма сорбційної рівноваги свідчить про багатшарову адсорбцію на гетерогенній поверхні з різною спорідненістю до фториду. Найкраще кінетика сорбції описується моделлю псевдодругого порядку ($R^2 = 0,9764$), що вказує на те, що швидкість процесу лімітована сорбцією. Термодинамічні параметри свідчать про те, що сорбція фториду на біокомпозиті $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ є спонтанною, екзотермічною та ентропійно керованою. Дослідження показали, що синтезований біокомпозит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ є перспективним сорбентом для видалення фториду та інших забруднювачів з води. Його головні переваги включають стабільність у воді, високу сорбційну здатність у нейтральному діапазоні pH (6–8) та здатність до багатшарової адсорбції. Крім того, композит є економічним і екологічним завдяки використанню природних компонентів і мініальному вилуговуванню металів, що робить його безпечним для водного середовища. Серед недоліків сорбенту – чутливість до деяких іонів, таких як фосфати і бікарбонати, які

знижують його ефективність, що може обмежувати його застосування в умовах з високим вмістом цих аніонів.

Автори [16] використовували для видалення фториду з води відпрацьовану кавову гущу та залізний шлам. Дослідження показали, що для зниження фтору на 62,92 % при початковій концентрації 3 мг/дм³ оптимальною дозою залізного шламу є 30 г/дм³ з часом контакту 30 хвилин. При використанні кавової гущі найкращими умовами стали доза 60 г/дм³ з часом перемішування 60 хв або 50 г/дм³ з часом перемішування 90 хв, при яких концентрація фториду знижувалася на 56,67 %. Отримані результати вказують, що доза сорбенту більше впливає на ефективність зниження концентрації фториду, ніж час контакту. Двофакторний дисперсійний аналіз також підтвердив, що доза сорбенту (фактор А) має сильніший вплив, ніж час контакту (фактор В). У дослідженні встановлено статистично значущі відмінності між середніми значеннями концентрацій фториду для кавової гущі та залізного шламу, що свідчить про їх потенціал як ефективних адсорбентів для очищення води від фториду. Використання відпрацьованої кавової гущі та залізного шламу для видалення фториду з води показало обнадійливі результати. Обидва сорбенти продемонстрували здатність значно знижувати концентрацію фториду до рівнів, які відповідають допустимим нормам. Основною перевагою цих матеріалів є їхня доступність та екологічність, адже вони є вторинними продуктами, що сприяє зниженню витрат на очищення води та мінімізації відходів. Однак залізний шлам має більш високу ефективність при меншій дозі та меншому часу контакту в порівнянні з кавовою гущею, що робить його більш придатним у практичному застосуванні. Кавова гуща потребує вищих доз та довшого часу контакту, що може обмежити її конкурентоспроможність у порівнянні з іншими сорбентами. Водночас обидва сорбенти можуть скласти конкуренцію традиційним методам очищення завдяки своїм економічним та екологічним перевагам, особливо в умовах, де доступні вторинні ресурси, такі як кавова гуща та шлам.

Для видалення фториду з води [17] використовували первинну пемзу як адсорбент. У дослідженні впливу часу контакту на ефективність адсорбції було встановлено, що з його збільшенням кількість адсорбованого фториду також зростає, за умови постійного дозування пемзи та швидкості перемішування. Згідно з результатами, первинна пемза є доступним та економічно

вигідним адсорбентом для видалення фториду з води. Ефективність цього матеріалу залежить від концентрації фториду у воді, дози адсорбенту та тривалості контакту з розчином. Виявлено, що ефективність адсорбції пемзи прямо пропорційна тривалості контакту, а також кількості сорбенту, проте зменшується при вищій початковій концентрації фториду. Значення R_L для ізотерми Ленгмюра становило 0,013, що підтверджує сприятливі умови для адсорбції. Первинна пемза продемонструвала гарні властивості для видалення фториду з води, особливо завдяки своїй низькій вартості та легкій доступності. Основною перевагою цього сорбенту є ефективне видалення фториду при відносно низьких дозах пемзи, що робить його економічно вигідним. Крім того, ефективність пемзи збільшується із часом контакту, що дозволяє досягти високих показників адсорбції навіть за короткі періоди. Проте, у цього сорбенту є певні обмеження, зокрема зниження ефективності при підвищенні початкової концентрації фториду, що пов'язано з конкуренцією іонів за активні центри. Також існує тенденція до агломерації частинок при підвищенні дози, що знижує доступність активних зон. Незважаючи на це, пемза може конкурувати з іншими адсорбентами завдяки своїм економічним перевагам і простоті використання, особливо в регіонах, де вона доступна в природному вигляді.

Синтезовано [18] композитний оксид Fe/Al/Ni, при змішуванні $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у молярному співвідношенні 1:1:1. Композитний адсорбент охарактеризовано за допомогою різних методів, включаючи РЕМ, РФА, ІЧ-спектроскопію, дзета-потенціал та електронографію, щоб детально дослідити його структуру і властивості по відношенню до дефторування. Кінетика адсорбції відповідала моделі псевдодругого порядку, а ізотерма адсорбції фториду – моделі Фрейндліха, що вказує на багат шарову адсорбцію на гетерогенній поверхні. При початковій концентрації фториду 200 мг/дм³ максимальна адсорбційна здатність композиту досягала 59,5 мг/г, згідно з моделлю Ленгмюра. Оптимальні умови для видалення фториду (93,6 %) досягалися при рН 7 і концентрації фтору 10 мг/дм³. Дослідження впливу сторонніх аніонів показали, що хлорид, сульфат та нітрат майже не впливають на адсорбцію фтору, тоді як фосфат і карбонат значно знижують її ефективність. Композит Fe/Al/Ni зберігає високу адсорбційну здатність навіть при повторному використанні, що дозволяє здійснювати його регенерацію для подальших циклів очищення.

Загалом, Fe/Al/Ni-композит може конкурувати з аналогічними сорбентами, завдяки своїм високим показникам адсорбції та стабільності, і є перспективним вибором для довготривалого очищення води від фторидів.

В роботі [19] досліджували суперпарамагнітні наночастинки Fe_3O_4 . Сорбент синтезовано за допомогою простого гідротермального методу. Адсорбційні характеристики наночастинок Fe_3O_4 щодо фториду виявилися відмінними, з максимальною адсорбційною здатністю 70,64 мг/г. Дані експерименту показали, що процес адсорбції фториду добре узгоджується з моделлю Фрейндліха та кінетикою псевдодругого порядку, що вказує на хімічну природу адсорбції. Оптимізація умов адсорбції показала, що найкращі результати досягаються при pH 7,0 і дозі адсорбенту 100 мг, навіть у присутності конкуруючих аніонів. Дослідження методом FT-IR, XPS та дзета-потенціалу підтвердили, що сульфат-аніони і гідроксильні групи на поверхні відіграють важливу роль у процесі видалення фториду з розчину. Крім того, можливість багаторазового використання сорбенту завдяки магнітним властивостям спрощує процес регенерації і знижує загальні витрати. Проте ефективність сорбенту може залежати від присутності специфічних функціональних груп на поверхні, таких як сульфат-аніони і гідроксильні групи, що може ускладнювати його застосування у деяких складних водних розчинах. Незважаючи на це, сорбент є конкурентоспроможним завдяки високій адсорбційній здатності та стабільності, що робить його перспективним вибором для очищення води від фторидів у порівнянні з традиційними методами.

Синтезовано [20] наночастинки LaFeO_3 гідротермальним методом. Дослідження показали, що різні початкові концентрації фториду (від 15 до 40 мг/дм³) та час контакту (від 15 до 120 хв) впливають на ефективність видалення фториду наночастинами при pH 5. Оптимальні умови для адсорбції фтору становили: концентрація фтору 20 мг/дм³, pH 5, доза LaFeO_3 0,9 г/дм³, температура 308 K і час контакту 60 хв. За цих умов досягнуто максимального видалення фториду – 94,75 %. Адсорбційна ємність моношару наночастинок LaFeO_3 склала 2,575 мг/г. Процес адсорбції добре узгоджується з моделями Фрейндліха, Кобле-Коррігана та кінетикою псевдодругого порядку, що свідчить про ефективність наночастинок LaFeO_3 для зниження концентрації фториду у водних середовищах. Основною перевагою цього сорбенту є здатність працювати в широкому діапа-

зоні pH, що дозволяє адаптувати його до різних середовищ. Крім того, модель адсорбції, яка відповідає ізотермі Фрейндліха та кінетиці псевдодругого порядку, свідчить про надійну адсорбцію фториду навіть при відносно високих початкових концентраціях. Однак, адсорбційна ємність моношару в 2,575 мг/г є дещо обмеженою порівняно з іншими сучасними сорбентами. Це може вимагати вищих доз для досягнення необхідного рівня очищення в сильно забруднених водах, що може зменшувати економічну привабливість цього матеріалу. Попри це, LaFeO_3 завдяки стабільності та високій ефективності за оптимальних умов залишається конкурентоспроможним і може ефективно використовуватися для очищення води від фториду в різних умовах.

Автори роботи [21] синтезували композитний сорбент $\text{ETS4/Fe}_3\text{O}_4$, модифікований лантаном і залізом. Оптимальні значення адсорбційної ємності становили 260,69 мг/г для La-модифікованого сорбенту та 231,43 мг/г для залізо-модифікованого. Сорбент показав високу ефективність видалення фториду з води завдяки високій адсорбційній ємності і здатності швидко досягати рівноваги за 180 хв, а половина рівноважної ємності досягалася всього за 50 хв. Модель псевдодругого порядку та ізотерма Фрейндліха показали, що процес адсорбції був хемосорбційним, багат шаровим і гетерогенним. Магнітні властивості дозволяють легко вилучати сорбент з розчину, що робить його практичним у використанні, а регенерація відбувається просто за допомогою лужної обробки.

Досліджено [22] композитний матеріал ALCS-Fe-Al , що базується на утилізації заліза та алюмінію з осаду очищення питної води. У водному розчині з концентрацією фториду 10 мг/дм³ композит знижував рівень фториду до менш ніж 1,50 мг/дм³, що відповідає міжнародним стандартам якості питної води. Кінетичні дослідження показали, що адсорбція фториду на ALCS-Fe-Al узгоджується з кінетичною моделлю псевдопершого порядку, а ізотерма адсорбції відповідає моделі Ленгмюра з ємністю 30,49 мг/г. Велика кількість гідроксильних груп на поверхні ALCS-Fe-Al , а також $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ виступають активними центрами для адсорбції фториду. Механізм адсорбції фториду включає лігандний обмін, поверхневу координацію, електростатичну адсорбцію та іонний обмін, що забезпечує високу ефективність видалення фториду в діапазоні pH 4–9. Наявність аніонів у воді незначно впливає на ефективність адсорбції. Крім того, ALCS-Fe-Al можна регенерувати за допомогою

метанолу, зберігаючи високу ефективність навіть після 6 циклів регенерації. Композит ALCS-Fe-Al показав себе як ефективний і надійний сорбент для видалення фториду з питної води. Серед його головних переваг – висока адсорбційна ємність, стабільність у широкому діапазоні рН, легке відділення завдяки магнітним властивостям та здатність до багаторазової регенерації без втрати ефективності. Використання метанолу для регенерації робить цей процес зручним і економічним. Композит також демонструє стійкість до впливу інших іонів у воді, що дозволяє застосовувати його для різних типів води. Основним недоліком може бути потреба в попередньому синтезі з кількома етапами обробки, але в умовах масштабного виробництва цей сорбент здатен конкурувати з іншими адсорбентами завдяки низькій вартості вихідної сировини та довготривалому використанню.

Феригідрит, модифікований кальцієм синтезували шляхом осадження в роботі [23]. Модифікований феригідрит показав високу адсорбційну здатність завдяки обробці кальцієм, що покращило його ефективність для дефторування. Дослідження показали, що на адсорбцію незначно впливають аніони та органічні речовини, а наявність катіонів сприяє кращому вилученню фториду. Застосовані ізотерми адсорбції Ленгмюра і Фрейндліха показали високу відповідність експериментальним даним, що вказує на ефективне багатопорове

поглинання фториду. Кінетика адсорбції відповідає моделі псевдодругого порядку, що свідчить про хемосорбційний механізм процесу. Крім того, адсорбція є ендотермічною, що означає підвищену ефективність при збільшенні температури. Його перевагою є стабільна адсорбційна здатність, а також нечутливість до впливу аніонів і органічних домішок при низьких концентраціях, що робить його зручним для застосування в різних умовах. Сорбент показує найкращі результати при рН 5,75 і температурі 25 °С, а також підтримує стабільність протягом кількох циклів регенерації. Вплив катіонів, які посилюють адсорбцію, є ще одним позитивним аспектом.

Висновки. Одже, обґрунтовано застосування адсорбції для ефективного видалення фторид-іонів з природних та стічних вод. Серед відомих адсорбентів залізовмісні мають певні переваги. Вибір залізовмісних сорбентів для видалення фторидів зумовлений їх високою ефективністю, стабільністю та екологічною безпечністю. На відміну від алюмінієвих сорбентів, вони не викликають ризику вторинного забруднення токсичними іонами, а також забезпечують ефективну адсорбцію у широкому діапазоні рН. Порівняно з природними сорбентами, залізовмісні матеріали демонструють вищу адсорбційну ємність та можуть бути модифіковані для покращення сорбційних властивостей.

Список літератури:

1. Mariappan Santhi, V., Periasamy, D., Perumal, M., Sekar, P. M., Varatharajan, V., Aravind, D., Senthilkumar, K., Kumaran, S. T., Ali, S., Sankar, S., Vijayakumar, N., Boominathan, C., Krishnan, R. S. The Global Challenge of Fluoride Contamination: A Comprehensive Review of Removal Processes and Implications for Human Health and Ecosystems. *Sustainability*. 2024. V. 16(24). P. 1–26. <https://doi.org/10.3390/su162411056>
2. Zhao X., Li Y., Carroll K. C., Li F., Qiu L., Huo Z. *Mesoporous goethite for rapid and high-capacity fluoride removal from drinking water*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. V. 9(4). P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105278>
3. Bhatnagar A., Kumar E., Sillanpää M. Fluoride removal from water by adsorption – A review. *Chemical Engineering Journal*. 2011. V. 171(3), P. 811–840. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2011.05.028>
4. Ahmad S., Singh R., Arfin T., Neeti K. Fluoride contamination, consequences and removal techniques in water: a review. *Environmental Science: Advances*. 2022. V. 1. P. 620–661. <https://doi.org/10.1039/d1va00039j>
5. El Messaoudi N., Franco D. S., Gubernat S., Georgin J., Şenol Z. M., Çiğeroğlu, Z., Allouss D., El Hajam M. Advances and future perspectives of water defluoridation by adsorption technology: A review. *Environmental research*. 2024. V. 252 Pt. 1. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118857>
6. Berhane Desta Gebrewold, Adhena Ayaliew Werkneh, Pimluck Kijjanapanich, Eldon R. Rene, Piet N. L. Lens, Ajit P. Annachhatre, Low cost materials for fluoride removal from groundwater, *Journal of Environmental Management*. 2024. V. 370. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122937>
7. Jing F., Hui B., Yudan X., Rui Z., Puli Z., Duo B., Zeng D., Wei L., Xuebin L. Recycling of iron and aluminum from drinking water treatment sludge for synthesis of a magnetic composite material (ALCS-Fe-Al) to remove fluoride from drinking water. *Groundwater for Sustainable Development*. V. 11. 2020. P.1–9. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100456>
8. Sinharoy A., Chung C. M. Fluoride removal from wastewater and potential for resource recovery: Comparative studies between different treatment technologies. *Environmental Engineering Research*. 2024. V. 29(6). <https://doi.org/10.4491/eer.2024.179>

9. Zhao M., Wang Q., Krua L. S. N., Yi R., Zou R., Li X., Huang P. Application Progress of New Adsorption Materials for Removing Fluorine from Water. *Water*. 2023, V. 15, № 4. 646. P. 1–17. <https://doi.org/10.3390/w15040646>
10. Patel D., Kulwant M., Shirin S., Varshney R., Pandey G., Yadav A. K. Fluoride Removal from Aqueous Solution Using Iron-Based Materials: Preparation, Characterization, and Applications. *Advanced Treatment Technologies for Fluoride Removal in Water*. Yadav A. K., Shirin S., Singh V. P. Water Purification. Springer Cham. 2023. P. 71–92. https://doi.org/10.1007/978-3-031-38845-3_4
11. Ahmad K., Shah I. A., Ali S., Khan M. T., Qureshi M. B. A., Shah S. H. A., Ali A., Rashid W., Gul H. N. Synthesis and evaluation of Ca-doped ferrihydrite as a novel adsorbent for the efficient removal of fluoride. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. V. 29(4). P. 6375–6388. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16105-5>
12. Siddique A., Nayak A. K., Singh J. Synthesis of FeCl₃-activated carbon derived from waste Citrus limetta peels for removal of fluoride: An eco-friendly approach for the treatment of groundwater and bio-waste collectively. *Groundwater for Sustainable Development*. 2020. № 10. P. 1–14. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352801X1830290X>
13. Adamu D. B., Zereffa E., Segne T. A., Razali M. H., Lemu B. R. Synthesis of iron-substituted hydroxyapatite nanomaterials by co-precipitation method for defluoridation. *Materials Research Express*. 2023. № 10. P. 1–18. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acca65>
14. Kiprono P., Kiptoo J., Nyawade E., Ngumba E. Iron functionalized silica particles as an ingenious sorbent for removal of fluoride from water. *Scientific Reports*. 2023. V. 13. P. 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-34357-8>
15. Ojok W., Ntambi E., P Bolender J., Wasswa J., Wanasolo W., Moodley B. Synthesis and characterization of hematite biocomposite using cassava starch template for aqueous phase removal of fluoride. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2022. V. 4. P. 100241–100257. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100241>
16. Siaurusevičiūtė, I., Albrektienė, R. Removal of Fluorides from Aqueous Solutions Using Exhausted Coffee Grounds and Iron Sludge. *Water*. 2021. V. 13(11). P. 1512. <https://www.mdpi.com/2073-4441/13/11/1512>
17. Singh S. K., Shweta S., Shrivastava Mansi, Aggarwal Shivankar. Fluoride removal from Drinking Water by pristine pumice as adsorbent. *RASAYAN Journal of Chemistry*. 2020. V. 13. № 4. P. 2603–2608. <https://www.researchgate.net/publication/348390629>
18. Sun B., Zhang J., Ding C., Xu F., Cheng Y., Tang Z., Pan F., Liu J., Zhu S. Synthesis and characterization of Fe-Al-Ni ternary composite metal oxides as highly efficient adsorbent for fluoride removal from water. *Desalination and Water Treatment*. 2021. № 229. P. 243–251. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S19443986240889>
19. Kaisheng Z., Baisheng Z. Wu Y., Yong J., Peijuan J., Qiang Z., Lingtao K., Jinhui L. Fluoride removal performance and mechanism of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*. 2021. № 233. P. 281–291. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27541>
20. Mesbah M., Hamedshahraki S., Ahmadi S., Sharifi M., Igwegbe C. A. Hydrothermal synthesis of LaFeO₃ nanoparticles adsorbent: Characterization and application of error functions for adsorption of fluoride. *MethodsX*. 2020. № 7. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100786>
21. Esmaeli N., Faghihian H. Synthesis and characterization of magnetized ETS-4 modified with lanthanum and iron for fluoride adsorption. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2020. № 39. P. 1–10. <https://doi.org/10.1002/ep.13420>
22. Jing F., Hui B., Yudan X., Rui Z., Puli Z., Duo B., Zeng D., Wei L., Xuebin L. Recycling of iron and aluminum from drinking water treatment sludge for synthesis of a magnetic composite material (ALCS-Fe-Al) to remove fluoride from drinking water. *Groundwater for Sustainable Development*. 2020. № 11. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352801X20300783>
23. Ahmad K., Izaz S., Sharafat A., Muhammad K., Muhammad Q., Syed S., Asmat A., Rashid W., Hifza G. Synthesis and evaluation of Ca-doped ferrihydrite as a novel adsorbent for the efficient removal of fluoride. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. V. 29. P. 1–14. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-021-16105-5>

Kostenko Ye. G., Shakhnovsky A. M., Obushenko T. I., Tolstopalova N. M., Sanginova O. V.
IRON-BASED SORBENTS FOR FLUORIDE REMOVAL

This article is devoted to the critical review of iron-based sorbents employed in contemporary practices for the treatment of natural and wastewater containing fluoride compounds. Monitoring the presence of such compounds in water is of paramount importance, as excessive concentrations of fluoride ions pose a serious threat to both human health and the environment. In recent years, adsorption technologies for the removal

of fluoride from water have gained a leading position among other available methods – such as coagulation and precipitation, ion exchange, membrane separation, dialysis, electrodialysis, and electrocoagulation – due to their high efficiency and cost-effectiveness.

The study analyzes recent advancements in the field of water defluoridation through adsorption. It demonstrates that adsorption exhibits a high comparative efficiency in fluoride removal due to its broad applicability and environmentally friendly approaches. The paper reviews commonly used sorbent agents in water treatment, including biosorbents, mineral adsorbents, zeolites, and carbon-based materials. Particular attention is given to the properties of adsorbents as key components of adsorption-based water purification technologies. The influence of both external and internal factors – such as temperature, pore size of the adsorbent, coexisting ions, pH, etc. – on the effectiveness of fluoride adsorption is also examined. The advantages and limitations of various sorbents are outlined in terms of efficiency, availability, cost, and other relevant criteria.

Special emphasis is placed on the evaluation of iron-based adsorbents for water defluoridation, which are characterized by high adsorption rates, significant sorption capacities, and low specific costs for fluoride removal. These distinctive features of iron-containing sorbents have led to a substantial body of research focused on the development of innovative approaches to fluoride elimination. The article provides an in-depth analysis of the application features of widely used iron-based sorbents for fluoride ion removal.

Key words: *water treatment, wastewater, defluoridation, adsorption.*