

УДК 628:162.94

Головаш Е. А., Селезньов Б. Є., Бурлай В. А., Дучинський І. С., Шевченко Т. І., Головаш Б. Е., Сундеев В. Н., Неделін Ю. А., Чечуга А. В.

НОВІ МЕТОДИ ФТОРУВАННЯ ПИТНОЇ ВОДИ

Розглянуто сучасний досвід фторування води в Україні і за кордоном. Рекомендовано перспективні реагенти та устаткування для фторування води, які з успіхом можна використовувати при водопостачанні населених пунктів якісною водою.

Фтор як галоген значно впливає на організм людини. Він запобігає захворюванню на карієс, а також допомагає виводити з організму стронцій. Фтор може потрапляти в організм різними шляхами, а саме: з молоком, з шоколадом, сіллю, хлібом, пігулками. Але найбільш безпечний і ефективний шлях - з питною водою. Якщо фтору в питній воді недостатньо, то її фторують. Звичайно при фторуванні води фтор-реагент вводиться у воду [1]. Раніше в Україні для фтору-

вання питної води застосовували кремнефтористий натрій та фторид-біфторид амонію. Перший має малу розчинність, тому потребує великих баків для розчинення. В його складі є багато нерозчинних домішок, які забруднюють арматуру та місткості. Він застосовувався в таких містах, як Київ, Івано-Франківськ, Черкаси та ін. Другий має значну розчинність, але кородує арматуру та місткості. Він застосовувався в Умані, Вінниці, Корсунь-Шевченківському, Києві (Святошин), в результаті чого на цих водопроводах вийшла з ладу апаратура.

Ми запропонували для фторування води фтористий та кремнефтористий амоній [2]. На Сумському та Вінницькому хімікомбінатах одержано розчини фтористого амонію для фторування води і вперше в світі застосовано на Вінницькому водопроводі, де концентрація фтору у баку для розчинення становила 1 %, а його доза у воді - 0,6-0,7 мг/л.

Проведено випробування також і в умовах м. Києва (Деснянська і Дніпровська водопідготовчі станції, Жовтнева насосна станція). На Деснянському водопроводі концентрація фтору у баку для розчинення становила 1 %, а РЧВ - 0,6-0,9 мг/л, на Дніпровському - 1 % та 0,7-0,9 мг/л, на Жовтневій станції - 1 % та 0,8-1,0 мг/л, у Івано-Франківську - 1 % та 0,9-1,0 мг/л відповідно. У Львові реагент концентрацією 18 % за F1 розбавляли за допомогою ежектора до концентрації 1%, а далі подавали в РЧВ, де його доза дорівнювала 0,9 мг/л. Застосування фтористого амонію не спричиняє корозії чорних металів, а також випадання осаду в місткостях і трубопроводах. Фтористий амоній має високий вихід фтору у воду. При застосуванні розчину фтористого амонію не виникає потреби в спеціальному обладнанні для розчину реагенту, спрощується автоматизація процесу, консервується хлор, що запобігає виникненню небезпечних сполук, шкідливих для здоров'я. На зазначених водопроводах застосування фтористого амонію запроваджено у практику. При фторуванні води

в Івано-Франківську фтористий амоній зв'язував агресивну кремневу кислоту.

Кремнефтористий амоній досліджували в Києві, Ужгороді, Луцьку - всього у 26 містах України. Він має високу розчинність, великий вихід фтору у воді, консервує хлор, знижуючи можливість появи галогеноорганічних сполук, шкідливих для здоров'я.

Для фторування питної води набули розповсюдження сатураторні установки з баками для розчинення різноманітної модифікації, а також сухе дозування реагентів. Найбільш надійні установки - з баками розчинення, з дозуванням ненасичених розчинів. Але заслуговують на увагу також комбіновані методи водопідготовки, що дозволяють поліпшити розчинність фтористих реагентів, активізувати процес фторування, одночасно вдосконалюючи й інші процеси обробки води [3].

У селищі поблизу Кривого Рогу застосовано фільтр з фтористим кальцієм; у цьому разі процеси фторування та фільтрації протікають одночасно.

Цей метод придатний і для групових водопроводів сільського типу. В Чехії, Японії, США, Франції використовується коагулянт із фтором. У крилицях Рівненщини застосовуються патрони з фтористими речовинами.

Ми запропонували використати фторовмісний (одержаний при знефторенні води) осад, регенований плавиковою кислотою як коагулянт, і осад без регенерації як добавку до основного коагулянту, що дає змогу заощадити коагулянт, поліпшити якість води та усунути потребу в обладнанні для приготування фторовмісного реагенту. Дані про застосування фтор-коагулянту і звичайного коагулянту наведено в табл. 1.

На зазначені методи фторування видано патенти Росії № RU(II)2122524(13), № RU(II)2106314(13) та України № UA (19) 32039 А.

Також було запропоновано вводити розчини фтористого амонію та кремнефтористого амонію на початку очистки питної води, при цьому відбу-

Таблиця 1. Якість очищення води ДВС-коагулянтами при різних режимах

Показник	Одиниця виміру	Вихідна вода	Вода, очищена коагулянтом	
			Глинозем	Глинозем з шламом
Водневий показник рН		8	6,5	6,5
Лужність	мг-екв./л	16	0,25	0,19
Кольоровість	градус	75	11	5
Мутність	мг/л	42	0,8	0,5
Окислюваність	мг/л O ₂	7,2	6,4	5,8
Фтор	мг/л	0,2	0,15	0,7

вання питної води застосовували кремнефтористий натрій та фторид-біфторид амонію. Перший має малу розчинність, тому потребує великих баків для розчинення. В його складі є багато нерозчинних домішок, які забруднюють арматуру та місткості. Він застосовувався в таких містах, як Київ, Івано-Франківськ, Черкаси та ін. Другий має значну розчинність, але кородує арматуру та місткості. Він застосовувався в Умані, Вінниці, Корсунь-Шевченківському, Києві (Святошин), в результаті чого на цих водопроводах вийшла з ладу апаратура.

Ми запропонували для фторування води фтористий та кремнефтористий амоній [2]. На Сумському та Вінницькому хімікомбінатах одержано розчини фтористого амонію для фторування води і вперше в світі застосовано на Вінницькому водопроводі, де концентрація фтору у баку для розчинення становила 1 %, а його доза у воді - 0,6-0,7 мг/л.

Проведено випробування також і в умовах м. Києва (Деснянська і Дніпровська водопідготовчі станції, Жовтнева насосна станція). На Деснянському водопроводі концентрація фтору у баку для розчинення становила 1 %, а РЧВ - 0,6-0,9 мг/л, на Дніпровському - 1 % та 0,7-0,9 мг/л, на Жовтневій станції - 1 % та 0,8-1,0 мг/л, у Івано-Франківську - 1 % та 0,9-1,0 мг/л відповідно. У Львові реагент концентрацією 18 % за F1 розбавляли за допомогою ежектора до концентрації 1%, а далі подавали в РЧВ, де його доза дорівнювала 0,9 мг/л. Застосування фтористого амонію не спричиняє корозії чорних металів, а також випадання осаду в місткостях і трубопроводах. Фтористий амоній має високий вихід фтору у воду. При застосуванні розчину фтористого амонію не виникає потреби в спеціальному обладнанні для розчину реагенту, спрощується автоматизація процесу, консервується хлор, що запобігає виникненню небезпечних сполук, шкідливих для здоров'я. На зазначених водопроводах застосування фтористого амонію запроваджено у практику. При фторуванні води

в Івано-Франківську фтористий амоній зв'язував агресивну кремневу кислоту.

Кремнефтористий амоній досліджували в Києві, Ужгороді, Луцьку - всього у 26 містах України. Він має високу розчинність, великий вихід фтору у воді, консервує хлор, знижуючи можливість появи галогеноорганічних сполук, шкідливих для здоров'я.

Для фторування питної води набули розповсюдження сатураторні установки з баками для розчинення різноманітної модифікації, а також сухе дозування реагентів. Найбільш надійні установки з баками розчинення, з дозуванням ненасичених розчинів. Але заслуговують на увагу також комбіновані методи водопідготовки, що дозволяють поліпшити розчинність фтористих реагентів, активізувати процес фторування, одночасно вдосконалюючи й інші процеси обробки води [3].

У селищі поблизу Кривого Рогу застосовано фільтр з фтористим кальцієм; у цьому разі процеси фторування та фільтрації протікають одночасно.

Цей метод придатний і для групових водопроводів сільського типу. В Чехії, Японії, США, Франції використовується коагулянт із фтором. У крилицях Рівненщини застосовуються патрони з фтористими речовинами.

Ми запропонували використати фторовмісний (одержаний при знефторенні води) осад, регенований плавиковою кислотою як коагулянт, і осад без регенерації як добавку до основного коагулянту, що дає змогу заощадити коагулянт, поліпшити якість води та усунути потребу в обладнанні для приготування фторовмісного реагенту. Дані про застосування фтор-коагулянту і звичайного коагулянту наведено в табл. 1.

На зазначені методи фторування видано патенти Росії № RU(II)2122524(13), № RU(II)2106314(13) та України № UA (19) 32039 А.

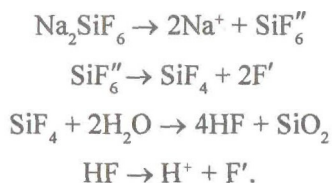
Також було запропоновано вводити розчини фтористого амонію та кремнефтористого амонію на початку очистки питної води, при цьому відбу-

Таблиця 1. Якість очищення води ДВС-коагулянтами при різних режимах

Показник	Одиниця виміру	Вихідна вода	Вода, очищена коагулянтом	
			Глинозем	Глинозем з шламом
Водневий показник рН		8	6,5	6,5
Лужність	мг-екв./л	16	0,25	0,19
Кольоровість	градус	75	11	5
Мутність	мг/л	42	0,8	0,5
Окислюваність	мг/л O ₂	7,2	6,4	5,8
Фтор	мг/л	0,2	0,15	0,7

вається процес амонізації і покращується очистка води.

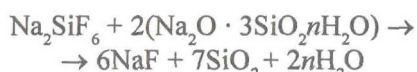
Для фторування води застосовують різноманітні речовини, що містять фтор і при розчиненні у воді дисоціюють з виділенням фторид-іона. Найпростіше дисоціюють фториди: $\text{NaF} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{F}^-$. Значно складніше відбувається розпад кремнефторидів:



Внаслідок цього у воду разом із фторид-іоном потрапляє і колоїдна кремнекислота. Проте, якщо кремнефториди вводити в чисту воду, то виділена при цьому кремнекислота лише забруднює питну воду. Так, з 1 мг F^- в 1 л води потрапляє приблизно 0,5 мг/л SiO_2 .

Незважаючи на те, що при очищенні природної води активну кремнекислоту дедалі більше застосовують як ефективний флокулянт, який спеціально виготовляють з рідкого скла, кремнекислота, виділена при гідролізі кремнефторидів, до останнього часу не використовувалась для цього.

Ми запропонували такий процес взаємодії розчинів коемнефтористого натрію і рідкого скла:



з наступним введенням продуктів реакції в оброблювану воду.

Цей процес з деякими змінами запроваджено на ряді водопроводів Польщі. Потоки розчинів рідкого скла і реагентів розгалужуються і можуть надходити як у реактор і потім у відстійники, так і безпосередньо в колектор чистої води (рис. 1).

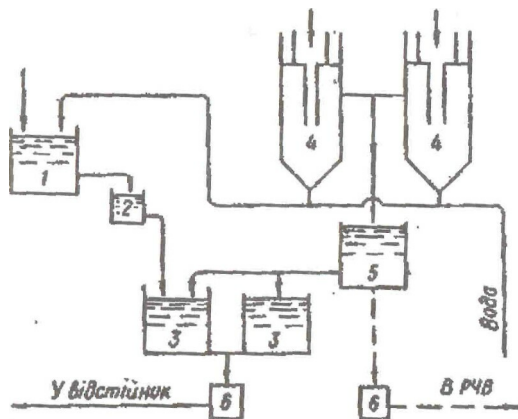


Рис. 1. Схема фторування води з одночасним введенням флокулянта:

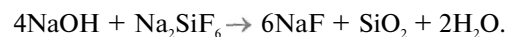
1 - місткість для розчинення силікату натрію; 2 - вимірник; 3 - реактори; 4 - місткості для розчинення реагенту; 5 - сховище розчину реагенту; 6 - дозатори розчинів

Це зумовлено сезонним використанням флокулянта і фторуванням води протягом усього року.

Впровадження такого способу дає змогу підвищити розчинність важкорозчинного у воді кремнефтористого натрію.

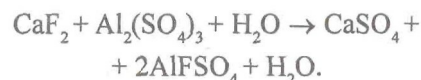
Відомо, що розчинність кремнефторидів у кислих або лужних середовищах, а також у присутності солей алюмінію значно вища, ніж у чистій воді. Розчинність кремнефтористого натрію в розведених (2,3–4,2 %) розчинах соляної кислоти подвоюється порівняно з розчинністю в чистій воді. Отже, цю сіль краще розчиняти в підкислений, наприклад хлорованій воді, що можна використати на артезіанських водопроводах.

Розчинність кремнефторидів значно підвищується також при підлучуванні, коли важкорозчинні кремнефториди переходять у більш розчинні фториди:



Також було запропоновано активацію води кремнефтористоводневою кислотою та її амонійними солями. Як показали дослідження на Деснянській водопровідній станції, запропоновані нами методи результативніші за попередні.

Розчинення кремнефторидів у середовищі гіпохлориту натрію, який часто застосовують замість хлору для знезараження води, аналогічне розчиненню у кислих або лужних середовищах. На практиці в США застосовують коагулянт для розчину фтористого кальцію. Цим підвищується розчинність фтор-реагенту:



Цей метод застосовується на сатураторних установках, але при цьому може відбуватися перифторування води. Тому воду треба фторувати тільки в установках з баками для розчинення з дозуванням ненасичених розчинів.

В Україні у зв'язку з дефіцитом апатитів, які надходять з Росії та Тунісу, фтористий кальцій можна використовувати як завантаження для фільтра, розчинити його в коагулянті з подальшим видаленням коагулянту новими методами на артезіанських водопроводах або подавати разом з коагулянтом на очисні споруди станцій очистки поверхневих вод.

Розчинність кремнефтористого натрію в розчинах сірчаноокислого алюмінію значно підвищується. При цьому утворюються подвійні солі алюмінію (фторид-сульфат) і виділяється колоїдна кремнекислота (табл. 2). Ця реакція була використана при фторуванні води на Деснянському водопроводі Києва.

Таблиця 2. Розчинність кремнефтористого натрію в розчинах сірчаноокислого алюмінію різної концентрації

Питома вага розчину сірчаноокислого алюмінію (відносна)	Розчинність, г/л	Температура, °С
	1	20
1,02	5,3	15,1
1,04	8,7	17,5
1,06	11,0	20,7
1,08	14,9	24,4
1,16	—	46,4

Сталу для даного потоку оброблюваної води частину розчину коагулянту (15–18 мг/л) подають у баки для розчинення, куди завантажують також сталу кількість кремнефтористого натрію (з розрахунку 20 кг на 1 м³ розчину сірчаноокислого алюмінію питомою вагою 1,08–1,16). Решту розчину коагулянту, що визначається оптимальною дозою, необхідною для процесу коагуляції, вводять у воду за звичайною схемою без реагенту. Обидва розчини потрапляють в окремі дозувальні пристрої, а звідти надходять до спільного змішувача (рис. 2).

Дворічна практика застосування такого методу показала високу надійність при відносно невеликих втратах фтору. Середня витрата технічного кремнефтористого натрію становила 1,9 кг на 1000 м³ води при вмісті фтору в вихідній воді 0,2–0,25 мг/л і в очищеній – 0,8–0,9 мг/л. Другим напрямом у галузі фторування води є впровадження легкорозчинних у воді реагентів, особливо рідких. Технологічна схема фторування води рідкими реагентами проста і потребує тільки дозування рідини у воду. При цьому значно поліпшуються й умови праці обслуговуючого персона-

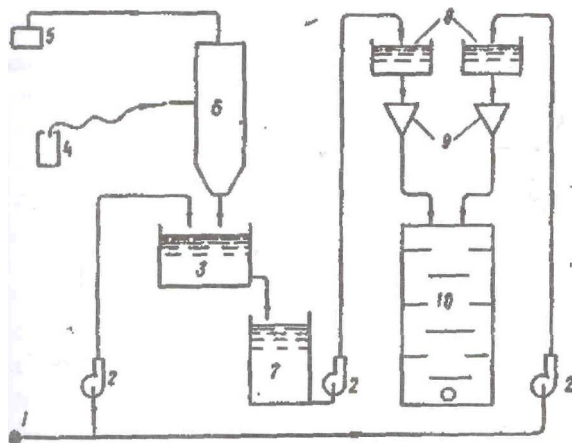


Рис. 2. Принципова схема фторування води на Деснянському водопроводі Києва:

1 - трубопровід розчину коагулянту; 2 - насоси; 3 - місткість для розчинення реагенту; 4 - реagent у тарі; 5 - вакуум-бункер; 6 - вакуум-бункер; 7 - сховище для розчину реагенту; 8 - напірні баки; 9 - дозатори розчинів; 10 - змішувач відстійника

лу, механізується розвантаження і внутрішньо-цехове транспортування реагенту.

При взаємодії хлору з водою відбувається реакція утворення хлорної і хлорноватистої кислот. Розчинність у хлорній кислоті кремнефтористого натрію підвищується вдвічі. Тому на деяких водопроводах кремнефтористий натрій розчиняють у хлорній воді, причому на розчинність подається весь об'єм хлорної води або його частина. Також на деяких водопроводах розчиняють кремнефтористий натрій у розчинах гіпохлориту натрію.

Передозування фтору у воді може спричинити до отруєння організму [3]. Ось чому контроль за концентрацією фтору у воді є надзвичайно важливим заходом. Водночас фтор-реагенти дуже шкідливі, бо при розчиненні їх у воді виділяється фтористий газ, а люди, які працюють з ними, перебувають під небезпечним впливом фтору. До сьогодні немає надійних автоматизованих фтораторних, де працівники були б надійно захищені від дії фтору. Нами було розроблене устаткування, що швидко реагує на зміни витрат води і концентрації в ній фтору. Це устаткування дозволяє також підвищити безпеку праці працівників водопроводів. Найбільш поширеним способом подавання фтор-реагенту в воду є його подавання залежно від витрат води. Дозування вручну здійснюється на більшості фтораторних, у тому числі і в Києві, Вінниці, Запоріжжі та інших містах. На деяких фтораторних дози вимірюються автоматично, залежно від витрат води, які йдуть на її обробку (Санкт-Петербург та ін.). Але при цьому не враховують, що концентрації фтору у воді та її витрати можуть змінюватися багаторазово. Як, наприклад, на Жовтневій насосній станції (м. Київ), куди подається Дніпровська, Деснянська та вода з артезианської. До того ж, може змінюватися концентрація реагенту залежно від його складу. В Прибалтиці (міста Таллінн, Рига) враховують концентрацію реагенту, але не враховують концентрацію фтору, яка йде на фторування води і після її фторування.

На Рублевському водопроводі у Москві фторування виконують залежно від концентрації фтору у воді після фторування, причому процес розчинення фтору у воді не автоматизований. У США, Польщі контролюють процес, визначаючи перевищення дози фтору. При перевищенні норми система вимикається. В Англії фторують за залишковим фтором у воді. У ФРН подавання реагенту пропорційне витраті води.

Розроблене нами устаткування дозволяє вводити фтор у воду залежно від концентрації фтору у воді, яка йде на обробку, а після її обробки - концентрації фтор-реагентів та їх витрат. У нашому

випадку ми автоматизуємо не тільки процес подавання реагенту у воду, а і його приготування.

В Україні багато джерел мають підвищений вміст фтору, тому знефторювання води є надто загальною проблемою. Існуючі методи знефторювання води можна об'єднати за двома основними напрямками: методи іонного обміну і сорбційні методи. Також можна використовувати більш складні і витратні методи: електродіаліз, зворотний осмос. До цього часу в Україні немає установок зі знефторення води, крім ефективної установки, яку розробила Т. П. Хомутецька. Вона також ефективна для знезалізнення води.

Поряд із розширенням асортименту й обсягу виробництва фтористих реагентів на артезіанських водопроводах все ширше використовується природна вода, багата на фторид-іони (наприклад, вода деяких озер, глибоких горизонтів та мінеральних джерел). Така можливість є в ряді пунктів України: Полтаві, Чернігові, Одеській області, а також у Казахстані, Молдові.

Отже, фторування води розвивається за такими напрямками:

-розвиток комбінованих процесів, у яких фторування води, особливо із застосуванням

важкорозчинюваних реагентів, поєднується з іншими процесами її обробки;

-застосування рідких і легкорозчинних реагентів;

-використання природних вод із підвищеним вмістом фторид-іона;

-підвищення точності дозування реагентів шляхом автоматизації і блокування різних вузлів установки з датчиками вмісту фтору у воді та її кількості і застосування ненасичених розчинів.

Результатом розробок є нові напрямки фторування питної води, в тому числі й комбіновані процеси фторування.

Висновки

У перспективі передбачається знефторення питної води нетрадиційними методами. Дослідження показали, що для кращого розчинення фтор-реагентів потрібні комбіновані методи, де поряд із фторовмісними речовинами можна використовувати інші реагенти, які застосовуються в технології очищення води і є на водопровідних станціях (хлор, коагулянт).*

1. Державні санітарні норми. Фторування води на водопроводах центрально-господарського водопостачання- 1998.- Т. 5-4.2.

2. Головам Е. А., Бурлай В. А., Дучинський І. С. та ін. Фторування води. Нові підходи. Міське господарство України.- К., 2000- С. 10-12.

3. Селезньов Б. Е., Головаш Е. А., Мельниченко В. А. та ін. Аспекти фторування питної води. Гігієна населених міст.- К., 2003-С. 96-103.

E. Golovasch, B. Seleznev, V. Burlaj, I. Duchinsky, T. Shevschenko, B. Golovasch, V. Sundeiv, Yu. Nedelin, D. Chachuga

MODERN METHODS OF WATER FLUORINATION

Up-to-date experience of water fluorination in Ukraine and abroad is discussed. The apparatus and reagents for fluorination of public water supply are recommended.

* Автори висловлюють подяку у співпраці над статтею В. В. Демченко, О. Д. Осипенко, В. Г. Перещ, Ю. А. Онанко, Н. В. Лагуновій, З. Н. Шкваро, А. Я. Решетці, І. О. Гуші, Г. В. Шило, І. О. Кузнецовій, І. М. Лавренчук, Т. І. Петровій, С. В. Ковальчук, О. А. Юхименко, Е. М. Броханову, А. Г. Харченко, Ю. О. Бакбардину, В. І. Сопик.