

Левінський О. М., Головаш Е. А., Чидуга Б. Е., Селезнев Б. Ю.,
Бурлай В. А., Дучинський І. С, Головаш Б. Е.

ДО ПИТАННЯ ЗНЕФТОРЮВАННЯ ВОДИ

У статті проаналізовано наявні методи знефторювання питної води і запропоновано новий прогресивний метод — нанофільтрація.

Водні джерела України, як поверхневі, так і підземні, мають різну концентрацію фтору. З поверхневих джерел найбільший його вміст зафіксовано на півдні України: р. Конка (Херсонська обл.) - 1,5 мг/л, Новопавлівське водосховище - 1,3 мг/л, р. Лозова (біля Новоалексєєвки) - 1,8 мг/л; але у більшості випадків концентрація фтору не перевищує 0,5 мг/л, наприклад, у Дніпрі - 0,2-0,4 мг/л, Десні — **0,15—0,35** мг/л, у Південному Бузі - 0,3-0,4 мг/л, Росі - 0,2-0,4 мг/л, Тисі та Дністрі - приблизно 0 мг/л. Підземні джерела здебільшого мають понижений вміст фтору [1].

Найбільша концентрація фтору спостерігається у Бучакському водоносному горизонті в Полтавській області, місцями - в Юрському, Сенюманському, Харківському горизонтах. Основною причиною насичення фтором є контактування з фосфоритами і фторапатитами [2].

Дослідження показали, що в організмі людини фтор затримується на 15-27% більше при потраплянні з водою, ніж з харчовими продуктами.

Основні населені пункти, у яких вміст фтору у воді перевищує норму, розташовані у таких областях (мг/л): **Полтавська:** смт Машівка - 8,8, село Россошинці - 8,5, Карлівка - 3,15, Ново-

багачка - 3,0, Миргород - 2,8, Кобеляки - 2,8, Полтава - 2,0-4,0; **Харківська:** смт Мефера - 4,4, Світло Шахтаря - 2,0; **Черкаська:** Кам'янка - 2,6; **Донецька:** Тельманово - 5,6, Харцизьк - 2,8, с Новий Колір - 2,5, Новоазовськ - 2,7; **Одеська:** Арциз - 2,5, Тарутине - 1,9; **Луганська:** Луганськ - 2,5; **Львівська:** Червоноград - 3,5, Трускавець - 2,1; **Вінницька:** Могилів-Подільський - 5,8; **Чернігівська:** Прилуки - 2,4, Мена - 2,4; **Київська:** Переяслав-Хмельницький - 2,2; **Рівненська:** Дубни - 2,56. Надлишок фтору в організмі може призвести до такого захворювання, як флюороз, тому для збереження здоров'я населення необхідно проводити знефторювання води.

Проаналізуємо наявні методи знефторювання води з метою визначення найоптимальнішого для наших умов.

Найкращий метод знефторювання - змішування багатих та бідних на фтор вод. Але води з різною концентрацією фтору частіше фіксуються в різних горизонтах, а не у тих, що розташовані один над одним, де можуть змішуватися без перешкод (наприклад, с Карлівка).

У практиці знефторювання води застосовують різні методи. Більшість із них можна розподілити на дві основні групи:

1. Методи осадження, засновані на сорбції фтору різними речовинами або за рахунок анодного розчинення електродів.

2. Методи, засновані на об'ємній сорбції іонів, коли фтор видаляється за рахунок фільтрації крізь сорбент (фтор-селективні матеріали).

Для знефторювання води використовують також телеустановки, заморожування тощо. До першої групи належать контактні-сорбційні методи (разом із адсорбцією йонів), осадження солями амонію, оксигідратом магнію, трикальційфосфатом, а також електрокоагуляційне і електрофлотаційне знефторювання. До другої групи належать знефторювання води з використанням активованого оксиду алюмінію, фосфатних оброблених сорбентів (кісткове вугілля, трикальційфосфат, гідроксиапатит, суперфосфат тощо), магnezійних сорбентів, активованого вугілля, йонітів, кліптоліту та інших матеріалів, оброблених різними солями, а також гіперфільтрацією.

При контактній-сорбційній коагуляції коагулянт подають або одразу в потік, або заздалегідь заряджають ним освітлювач, при великій лужності воду підкислюють.

При осадженні фтору за допомогою магнію цей елемент додають безпосередньо у воду або вводять вапно як стабілізуючий компонент для взаємодії із солями магнію. При знефторюванні солями амонію в кінці процесу воду перед фільтрами підлужують, а потім підкислюють. При знефторюванні води трикальційфосфатом у змішувач вводять вапняне молоко та ортофосфорну кислоту. При електрокоагуляції із аноду в розчин переміщуються катіони алюмінію, які й адсорбують фтор. Для нормального знефторювання води потрібно підкислення. Електрофлотаційне знефторювання посилює процес електрокоагуляції, однак воно електронезбезпечне.

Оксид алюмінію при іонному обміні обробляється лугом і солями алюмінію, після чого він поглинає OH^- або SO_4^{2-} і починає діяти як іоніт, заряджений обмінними йонами, здатними замінитися на фтор.

При застосуванні гідроксил апатиту воду насичують вуглекислою для покращення роботи фільтрів.

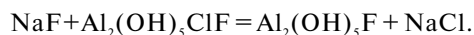
Для знефторювання за допомогою керамзиту, піску та інших матеріалів їх обробляють солями алюмінію. При застосуванні фосфату кальцію використовують вуглекислоту. Регенерують його розчином їдкого натру. Магnezійні сорбенти регенеруються 1 %-м розчином їдкого натру. Активоване вугілля насичується солями алюмінію.

При йонітному видаленні фтору вода послідовно пропускається крізь катіоніт та аніоніт, на

катіоніті затримуються катіони, а на аніоніті - фтор.

Спільно з науковцями лабораторії промислової екології «КПІ» нами було одержано різні алюмохлориди, зокрема оксихлориди алюмінію різної основності - 1/3, 2/3, 5/6. Досліджено придатність цих оксихлоридів алюмінію, а також сірчаноокислого алюмінію, хлористого алюмінію і фосфатних солей (знефторений сульфат і дикальційфосфат) для знефторення води. У перших же дослідах було встановлено низьку ефективність фосфорних солей, і роботу з ними припинили.

Дослідження також показали, що ефективність оксихлориду алюмінію основністю 1/3 така сама, як сірчаноокислого та хлористого алюмінію, але при його застосуванні воду не потрібно підлужувати та підкислювати. Після проходження освітлювача оксихлорид алюмінію основністю 2/3 у 1,18 рази ефективніший за оксихлорид алюмінію 1/3, оксид алюмінію основністю 5/6 - у 1,25 рази:



З урахуванням різних концентрацій фтору у воді нами було визначено дозу Al_2O_3 оксихлориду алюмінію 5/6, що знефторює воду до 1 мг/л. Результати наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Дози Al_2O_3 оксихлориду алюмінію основністю 5/6, що знефторюють воду до 1 мг/л

Вміст фтору в початковій воді, мг/л	Доза за Al_2O_3 , мг	Ступінь знефторювання, %
3	16,10	60,0
4	21,47	70,0
5	25,84	75,0
6	32,20	80,3
7	37,58	82,1
8	42,90	86,0
9	48,30	87,0
10	53,90	89,5

При знефторюванні методом осадження випадає осад, що містить фтор і алюміній. Його утилізація вимагає значних територій, при цьому витрачається фтор і гідроксиди металів. Нами було запропоновано цей фтор-алюмінієвий осад розчинити у коагулянті та подавати на фторування води водоочисних станцій під час коагуляції.

Дослідження, проведені на Деснянській водопровідній станції, показали, що при застосуванні суміші осаду і традиційного коагулянту

якість води поліпшується порівняно із застосуванням тільки традиційного коагулянту. Зокрема, каламутність у першому випадку менше на 12%, кольоровість - на 20%, лужність - на 22%, концентрація фтору зросла до 0,65 мг/л, тоді як при застосуванні традиційного коагулянту становила 0,15 мг/л. На таке дослідження видано патент Російської Федерації (П) 21061(13).

Нами також було запропоновано фторолімієвий осад, що випав при знефторюванні води алюмінієвими солями, обробляти плавиковою кислотою до одержання золю; нерозчинну частину осаду відділяти і використовувати при виробництві будматеріалів.

Одержаний фторвмісний коагулянт було досліджено в умовах Дніпровського водопроводу. Дослідження показали, що якість води при застосуванні фторвмісного коагулянту порівняно з якістю води, обробленої традиційним коагулянтом, поліпшується. Так, у першому випадку каламутність менше на 10%, кольоровість - на 20%, лужність - на 60%, ніж при застосуванні традиційного коагулянту. Концентрація фтору зросла до 0,70 мг/л, при застосуванні традиційного коагулянту становила 0,15 мг/л. На це дослідження видано патент Російської Федерації RU (П) 2122524 (13), на удосконалений метод видано патент України UA (П) 32039/19.

Метод гіперфільтрації при дефторуванні води полягає у фільтруванні води крізь мембрани під тиском, вищим за осмотичний, що вимагає спецобладнання, високонапірних насосів.

Електродіаліз базується на дифузії електродіалізу крізь пористу перегородку під дією електричного струму. Вивчали цей метод у Молдові. Телеустановки для знефторювання використовували в Середній Азії. Знефторювання за допомогою заморожування досліджували на озерах Броварського району Молдови.

Проведений аналіз показав, що застосування методу контактно-сорбційної коагуляції, а також алюмініїдиференційної фільтрувальної суміші доцільне лише за концентрації фтору у воді до 5 мг/л і лужності не більше 6 мг-екв/л. При обробці високолужних вод ефективність вилучення фтору різко знижується через вплив гідроксид-іонів і бікарбонатних іонів. У процесі знефторювання лужних вод пори фільтрів швидко забиваються пластівчастим гідроксидом алюмінію, різко падає тиск, скорочується тривалість фільтроциклу, збільшується вміст у воді сульфатів, хлоридів та ін.

Фільтрувальна суміш із активованого оксиду алюмінію, яка широко використовується за кордоном для видалення фтору з води, у нашій країні

практично не застосовується через обмежений випуск цього сорбенту вітчизняною промисловістю, складністю експлуатації та регенерації.

На жаль, інші методи знефторювання води також мають низку істотних недоліків.

Так, основними недоліками електролітичного дефторування води є швидка пасивація електродів і значна витрата електроенергії та металічного алюмінію. При обробці води із застосуванням діафрагментного електролізу підвищується ефект знефторювання, однак при цьому утворюється велика кількість стічних вод (катионітів).

У деяких випадках після знефторювання на кристалі вода змішується з початковою і подається в бак із чистою водою. Було також встановлено, що знефторювання води із застосуванням оксиду магнію недоцільне. У водах України міститься мало розчинених солей магнію, тому їх потрібно додавати у воду. Це ускладнює та здорожує процес знефторювання, оскільки необхідне для цього обладнання громіздке, а реагент дорогий та дефіцитний.

Для процесу знефторювання води потрібна значна кількість реагенту, що підлогує воду. Для нормального проведення знефторювання швидкість руху потоку повинна становити 0,2-0,3 мм/с, що ускладнює регулювання процесу.

Використання солей алюмінію потребує великої витрати кислоти і вапна, а також точного дозування реагентів, що робить метод дорогим і складним в експлуатації. Він застосовується тільки на річках Барлет і Ха-Кросс (США).

При застосуванні активованого оксиду алюмінію як сорбенту кількість фтору в знефторюваній воді спершу знижується, а потім зростає внаслідок погіршення поглинальної здатності сорбенту. З фільтру починають виходити різні частинки, що засмічують знефторювану воду.

У процесі знефторювання води методом абсорбції із використанням сульфату кальцію сполуки кальцію потрапляють у знефторювану воду. При цьому втрачається велика кількість сульфату кальцію.

У практиці знефторювання намагалися застосувати алюмінат натрію, алюмосилікатний цеоліт, а також силікагель і гідроксид заліза, але ці сорбенти не були ефективними при знефторюванні.

Трикальційфосфат так само виявився не дуже ефективним, оскільки він є небезпечним у роботі і потребує громіздкого устаткування.

Дефторування води за допомогою активованого вугілля, обробленого алізариново-цирконієвим комплексом або солями алюмінію, показали,

що активоване вугілля має малу сорбційну ємність. Сорбція фтор-іону відбувається тільки у кислому середовищі при рН = 3,0-3,5, сорбційна ємність повністю не відновлюється [3].

Знефторювання води з використанням кісткового вугілля також дає незадовільні результати.

Метод гіперфільтрації, до якого можна вдаватися при знефторюванні, дорогий і потребує спеціального устаткування, захисту від корозії, високонапірних насосів. Тому і сьогодні на території СНД він не набув поширення. До того ж у процесі гіперфільтрації відбувається знесолення води, тобто утворюється дистилат, після чого його необхідно змішувати з початковою водою. Все це потребує великої кількості води.

Знефторювання із застосуванням заморожування не виправдало себе, а телеустановки для умов України не прийнятні.

Останні дослідження показали, що при використанні йонітів у воду потрапляють шкідливі речовини, тому нині їх не застосовують. Крім того, вони мають низьку сорбційну здатність щодо фтору.

Так само доведено токсичний вплив алюмінію, підвищена концентрація якого виникає при будь-якому його застосуванні для очищення води.

Сорбція фтору на магnezійних сорбентах показала, що сорбенти після регенерації тільки частково відновлюють свою первинну ємність щодо фтору, часта заміна сорбенту приводить до значного подорожчання процесу, водночас у воду потрапляють частинки сорбенту і засмічують її.

Отже, розглянуті нами методи йонного обміну доволі складні і небезпечні, вимагають великої витрати матеріалів і дорогого устаткування, не забезпечують стабільності знефтореної води. Тому вони не мають практичного застосування.

Нами було запропоновано знефторювати воду методом нанофільтрації [4], який до теперішнього часу у світовій практиці не застосовувався. Дослідження показали, що нанофільтраційні мембрани, маючи затримувальну здатність щодо одновалентних іонів, пропускають необхідну кількість фтору, не відділяючи його повністю. Нами випробувано дві мембрани марки ESPA-1 фірми Hydramantics (США) із полігідразидним розділовим шаром та ОПАМ-КП (полімерсинтез) з поліамідним розділовим шаром.

Дослідження проводили на барометричній установці при робочому тиску, визначеному як оптимальний. 1,0 МПа - для мембрани марки ESPA-1 і 1,5 МПа - для мембрани марки ОПАМ-КП брали розчини з різною концентрацією фтору і воду р. Прилуки. Дослідження показали, яка

кількість іонів фтору залишається у знефтореній воді залежно від його початкової концентрації. Дані наведено у табл. 2.

Таблиця 2. Вміст фтору у воді після знефторювання

Вміст фтору в початковій воді, мг/л	Вміст фтору після знефторювання	
	Мембрана марки ESPA-1	Мембрана марки ОПАМ-КП
1,5	0,64	0,52
3,0	0,72	0,80
6,0	0,88	1,52
10,0	1,84	2,72
20,0	3,46	5,52
40,0	7,94	10,46

Отже, після фільтрації крізь мембрану ESPA-1 концентрація фтору у воді відповідає 0,7-1,5 мг/л при початковій його концентрації 1,5-9,0 мг/л, мембрана марки ОПАМ-КП дає змогу отримати подібні показники при початковій концентрації фтору у воді 1,5-6,0 мг/л.

У разі потреби збільшення концентрації фтору в питній воді змішують певні кількості знефтореної та початкової води.

Якщо концентрація фтору після знефторювання вища за норму, проводять повторну нанофільтрацію, але в наших умовах у цьому немає потреби.

За результатами знефторювання було виведено формули дії мембран, що дає змогу визначити концентрацію фтору в знефтореній воді залежно від початкової концентрації фтору у ній (мг/л):

$$F_{\text{ESPA-1}} - 1 = 0,193F_{\text{поч.}} - 0,0086,$$

$$F_{\text{ОПАМ-КП}} = 0,262F_{\text{поч.}} - 0,0786,$$

де $F_{\text{поч.}}$ - початкова концентрація фтору. (В нашому випадку коефіцієнт детермінації 0,99.)

Як показали дослідження, нанофільтрація, окрім знефторювання, зменшує кількість іонів натрію у воді на 65-70%, іонів кальцію - на 92-94%, хлорорганічних сполук і радіонуклідів - 93-95%.

При подаванні води на установку нанофільтрації не потрібні спеціальні високонапірні насоси, оскільки можна використати той самий насос, що обслуговує свердловину, або до нього додати ще один.

На метод дефторування нанофільтрацією видано патент України UA (19) 4750 (II).

Дослідження показали, що найкращим методом знефторювання води є нанофільтрація. Цей метод можна застосовувати і у разі доочистки води.

Подяка за співпрацю: І. Ф. Манежику, А. Я. Решотці, Ю. А. Медоліну,
В. Н. Сундееву, Е. Д. Осипенко, О. Ю. Зеленому.

1. Державні санітарні норми.- Т. 5,- Ч. 2.
2. Жовінський Е. Я. Полтавська фторнасосна провінція//Вода і водоочисні технології.- 2003,- № 3 (6).- С. 46-50.
3. Селезньов Б. Є., Головаш Е. А., Бурлай В. А. Нові тенденції фторування питної води // Гігієна населених місць,-2004.- С 97-103.
4. Балакіна М. М., Кучерук Д. Д., Головаш Е. А. Кондиціювання питної води з артезіанських свердловин по фтору з використанням нанофільтрації / Наукові праці національного університету харчової технології.-Київ: НУХТ,- 2004.- С. 66-67.

*O. Levinski, E. Golovash, B. Chidyga, B. Seleznev,
V. Burlay, I. Duchinski, B. Golovach*

TO THE QUESTION OF WATER DEFLOURIDATION

In the article is led methods of diflour drinking water, their analysis, offered new progressive method.