

ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДЕРЕМЕШКО ЛЮДМИЛА АРКАДІЇВНА

УДК [628.1.032:546.1]544.725.2+542.87

ДИСЕРТАЦІЯ

**ЕКОЛОГІЧНО ОБГРУНТОВАНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ФТОРИДІВ
БАРОМЕМБРАННИМИ МЕТОДАМИ З ПЕРЕРОБКОЮ ВІДХОДІВ**

21.06.01 – екологічна безпека

хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Л.А. Деремешко

Науковий керівник: Кучерук Дмитро Дмитрович, доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Деремешко Л.А. Екологічно обґрунтоване очищення води від фторидів баромембранними методами з переробкою відходів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 21.06.01 «Екологічна безпека». – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена створенню наукових засад комплексного очищення води від фторидів баромембранними методами з електрохімічною переробкою ретентатів з метою отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води та зниження ризику забруднення природних вод.

Вода – найцінніший ресурс. Вона відіграє виняткову роль у процесах обміну речовин, які є основою життя. Для забезпечення населення України питною водою широко використовують природні підземні та поверхневі води, що містять домішки мінерального й органічного походження. Фториди присутні як у поверхневих, так і підземних водах, куди надходять з порід і ґрунтів при руйнуванні фторовмісних мінералів ґрунтовими водами та при безпосередньому змиванні поверхневими водами; джерелом фторидів є й атмосферні опади; забруднювачами можуть бути стічні води, наприклад, підприємств скляної, хімічної промисловості та рудозбагачувальних фабрик, а також деякі шахтні води, що містять підвищену кількість фторидів.

Більша частина поверхневих вод України містить незначну кількість фторидів (або вони взагалі відсутні), води деяких річок і водоймищ можуть містити 1,3–1,8 мг/дм³ фторидів; їх концентрація у воді артезіанських свердловин, як правило, не перевищує гранично допустимої (0,7–1,5 мг/дм³), проте для підземних джерел у ряді регіонів, зокрема, в Полтавській області,

характерний підвищений вміст фторидів, мг/дм^3 : 4–5, іноді до 9, і навіть може досягати понад 14. Сполуки фтору беруть участь у процесах мінералізації кісткової тканини та зубів, тому організмові людини однаково шкодить як їх надлишок, так і нестача. Стосовно сучасних уявлень, гігієнічні нормативи фізіологічної повноцінності макро- і мікроелементного складу питної води включають, крім загальної мінералізації та жорсткості, також і фторид-іони в кількості 0,7–1,5 мг/дм^3 . Згідно ДСТУ 7525-2014 гранично допустима концентрація (ГДК) фторидів у питній воді становить 0,7–1,5 мг/дм^3 . Якщо вміст фторидів у питній воді перевищує 1,5 мг/дм^3 , то вона має підлягати знефторенню.

Найчастіше методи очищення води від фторид-іонів можна об'єднати в дві основні групи: до першої відносяться сорбційні методи, друга включає методи іонного обміну на селективних щодо іонів F^- матеріалах. Звичайні методи осадження фторидів не можуть бути застосовані внаслідок того, що залишкова концентрація останніх у багато разів перевищує допустимий їх вміст у воді. Наприклад, розчинність фториду кальцію при 20°C становить 15,6 мг/дм^3 (7,7 мг/дм^3 по фтору), тоді як по фториду магнію 74,5 мг/дм^3 (по фтору 44,2 мг/дм^3). Більшість методів знефторення води (реагентні, сорбційні, іонообмінні та ін.) не завжди можуть забезпечити залишкову концентрацію F^- на рівні ГДК, особливо при їх вмісті у воді $> 10 \text{ мг/дм}^3$. Крім того, ці методи залишають за собою не вирішені питання вторинного забруднення та переробки відходів. Тому стає очевидною актуальність пошуку таких методів знефторення питної води, які забезпечували б у ній фізіологічно обґрунтовану норму фторидів та не спричиняли при цьому екологічного навантаження на природне навколишнє середовище.

З цією метою на прикладі модельних розчинів та вод з артезіанських свердловин з підвищеним вмістом фторидів, розглянута можливість реалізації найперспективніших баромембранних методів – мікрофільтрації (МФ) та ультрафільтрації (УФ) крізь трубчасті мембрани із

природних матеріалів, нанофільтрації (НФ) та зворотного осмосу низького тиску (ЗОНТ) для отримання високоякісної питної води, а також електрохімічні методи – гальвано- та електрокоагуляція (ГК та ЕК) для переробки утворених при знефторенні ретентатів.

Було досліджено основні фізико-хімічні залежності та встановлено робочі параметри процесу знефторення води мікрофільтраційною трубчастою керамічною мембраною із глинистих мінералів, яка розроблена в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України і модифікована динамічним шаром із гідроксосполук алюмінію. Встановлено умови формування на керамічній мембрані динамічної мембрани (ДМ) із гідроксосполук $Al(III)$.

Встановлено, що зміна вихідного значення рН (pH_0) в інтервалі 5–8 істотно впливала на розділюючі властивості ДМ, при цьому максимальна затримувальна здатність ДМ іонів F^- (98–99 %) спостерігалася при pH_0 6–6,3. За цих умов концентрація $Al(III)$ у пермеаті досягала значення їх ГДК у питній воді ($0,2 \text{ мг/дм}^3$). Затримувальна здатність керамічної мембрани до гідроксосполук алюмінію можна пояснити стеричним механізмом її дії, що ґрунтується на різниці розмірів пор мембрани і часток гідроксосполук. Показана висока ефективність і доцільність використання зазначеної мембрани для дефторування води до норми ГДК у питній воді при вихідній концентрації $C_0^{F^-}$ до 22 мг/дм^3 , pH_0 6,5–7, $P=1,0 \text{ МПа}$ і введені мембранопідтримуючої добавки $C_{\text{доб.}}^{Al(III)} = 4,0\text{--}6,0 \text{ мг/дм}^3$.

Також проведено дослідження на модифікованій ультрафільтраційній мембрані із глинистих мінералів. Показана можливість знефторення залізовмісних вод до норм ГДК у питній воді іонів F^- та $Fe(III)$ при їх спільному очищенні у кислому середовищі (при рН 3,0–3,5, $C_0^{F^-}$ до 10 мг/дм^3), що вимагає подальшої його нейтралізації.

Досліджено основні фізико-хімічні залежності і визначено робочі параметри процесу очищення води мікрофільтраційною трубчастою деревною мембраною, яка розроблена в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН

України. Встановлена висока ефективність процесу видалення з води $Al(III)$ у вигляді гідроксидів, які формували на поверхні мембрани додатковий затримуючий шар у вигляді самоутворюючої ДМ. Формування за цих умов ДМ підтвердили результати, що свідчили про зменшення питомої продуктивності деревної мембрани при збільшенні тривалості процесу. Подальші дослідження виявили високу ефективність спільного очищення води від фторид-іонів та алюмінію, що обумовлена комбінованою дією процесів комплексоутворення, адсорбції на поверхні гідроксиду алюмінію та подальшою затримкою деревною мембраною. При цьому на поверхні деревної мембрани формувалась динамічна мембрана з гідроксидів $Al(III)$, що збільшувало її затримувальну здатність.

Запропоновано використовувати таку мембрану для очищення природних вод, в які потрапляють стоки криолітового виробництва від F^- і $Al(III)$ до норм їх ГДК у питній воді при $C_0^{F^-}$ до $10,0 \text{ мг/дм}^3$, $C_0^{Al(III)}$ до $30,0 \text{ мг/дм}^3$, pH_0 6,5–7,2, $P = 1,0 \text{ МПа}$ і коефіцієнті відбору пермеата k до 70 %. Для збільшення питомої продуктивності деревної мембрани розроблена методика її періодичної регенерації спеціальним розчином. Також необхідно підкреслити, що використання саме природного матеріалу для виготовлення мембрани дає ряд переваг: деревина є екологічно чистим, безпечним та відновлюваним матеріалом, має широку доступність і дешевизну, можливість безпечної утилізації відпрацьованих мембран.

Зроблено висновок про доцільність застосування методів нанофільтрації (НФ) та зворотного осмосу (ЗО) для опріснення фторовмісних солонуватих вод. На основі проведених досліджень та отриманих результатів встановлено оптимальні робочі параметри цих процесів для різних мембран і визначені концентраційні межі їх ефективного застосування для досягнення норми ГДК фторидів у питній воді. Показано, що за допомогою нанофільтраційної мембрани ОПМН-П можна очистити воду від фторидів до необхідної норми в інтервалі їх вихідної концентрації від $2,5$ до $5,0 \text{ мг/дм}^3$

при коефіцієнті відбору пермеату до 90 %. Використання з цією метою зворотноосмотичних мембран ОПАМ-КН і ESPA-1 забезпечувало знефторення води до норми ГДК при вихідній концентрації фторидів відповідно від 1,5 до 7,5 і від 5,0 до 17,5 мг/дм³. Завдяки зворотноосмотичній мембрані TFC-75F можна очистити воду від іонів F⁻ до необхідної норми при їх вихідній концентрації до 40,0 мг/дм³ і коефіцієнті відбору пермеату до 70 %.

На найбільш ефективній мембрані TFC-75F встановлено негативний вплив іонів Cl⁻ на процес знефторення води. Показано, що з підвищенням концентрації хлоридів у вихідному розчині, який містив 15,1 мг/дм³ фторидів, при коефіцієнті відбору пермеату 70 % у ньому зростала концентрація фторидів і хлоридів відповідно від 1,3 до 2,13 і від 18,2 до 72,9 мг/дм³. При цьому пермеат містив фізіологічно обґрунтовану норму фторидів при меншому значенні коефіцієнта відбору пермеату, ніж за відсутності хлоридів. Концентрація хлоридів у всіх експериментах не перевищувала допустиму норму для питної води. Тому зроблено висновок про необхідність застосування зворотного осмосу для солонуватих фторидних вод, які характерні для деяких регіонів Полтавської області. Проведено випробування дослідно-промислової установки рулонного типу, виготовленої в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України на природній воді, відібраної з артезіанської свердловини № 10^а у м. Миргород Полтавської області. Показана висока ефективність видалення фторид- та хлорид-іонів, вміст яких вдвічі перевищував показники їх ГДК у питній воді. Згідно з отриманими даними була запропонована та розроблена побутова установка для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області та отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води.

До недоліків ЗО слід віднести утворення концентратів солей (ретентатів), які необхідно утилізувати. Як показав аналіз науково-технічної літератури, для очищення розчинів з підвищеним вмістом фторидів, якими є

ретентати, отримані після ЗО, доцільно використовувати методи гальванокоагуляції (ГК) і електрокоагуляції (ЕК). Це обумовлено їх ефективністю, економічністю та простотою реалізації. Були визначені основні закономірності процесів ГК і ЕК при знефторенні розчинів, що імітують ретентати після очищення води від фторидів зворотним осмосом.

Запропоновано проводити переробку зазначених розчинів електрохімічними методами ГК і ЕК. Проведено комплекс досліджень цих процесів з використанням як аноду алюмінієвої стружки (відходів виробництва) і встановлено, що зі збільшенням у вихідних розчинах концентрації фторидів від 3,5 до 32 мг/дм³ для ГК і від 3,75 до 33,0 мг/дм³ для ЕК ступінь знефторення збільшувався, що вказує на доцільність застосування цих процесів для очищення сконцентрованих розчинів, якими є ретентати після ЗО. Катіони алюмінію, що переходять в розчин, гідролізуються з утворенням гідросокомплексів алюмінію. Маючи значну донорну здатність, фторид-іони утворюють з ними алюмофторидні комплекси з позитивним зарядом типу $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{HF}]^{3+}$, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{AlF}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}]_2^+$. Внаслідок наявності зовнішньосферного заряду, ці комплекси адсорбуються на поверхні гідроксиду алюмінію і разом з ним осідають.

Виявилось, що при здійсненні ГК (як напівелементи гальванопари використовували алюмінієву стружку та кокс), спостерігалось підлучення кислих вихідних розчинів і підкислення лужних. При цьому ефективність знефторення розчинів зростала із зниженням вихідних значень рН. Найбільший коефіцієнт вилучення іонів F⁻ (99,7 %) спостерігався при гальванокоагуляційному очищенні попередньо підкислених розчинів до рН = 2,5 з вихідним вмістом фторидів 100 мг/дм³ у гальванокоагуляторі барабанного типу. Очевидно, це пояснюється інтенсивним розчиненням алюмінієвого напівелемента гальванопари в цих умовах.

Встановлено, що метод ЕК забезпечував більшу ступінь знефторення розчинів, ніж ГК при вихідних рН близьких до нейтральних (6,0–6,6), і при

певних значеннях робочих параметрів дозволяв досягти норми на допустимий вміст фторидів у питній воді. Це також пов'язано з інтенсивнішим розчиненням алюмінію у водному розчині з утворенням гідроксиду алюмінію, що має високу адсорбційну здатність. Запропоновано для видалення фторидів з ретентатів, що утворюються при знефторенні води методом ЗО, до норми на їх вміст у питній воді використовувати спочатку ГК, а потім ЕК. Також встановлено, що наявність у воді бікарбонат-іонів погіршує процес знефторення методом ГК. Внаслідок переходу бікарбонат-іонів в карбонат-іони (CO_3^{2-}) утворюються їх осади, які пасивують алюміній, що зменшує його розчинність. Наявність у воді бікарбонат-іонів практично не впливає на видалення фторидів методом ЕК завдяки інтенсифікації цього процесу постійним електричним струмом.

Показано високу ефективність процесу знефторення води гальванокоагуляцією із застосуванням шунгіту, що проявляє також знезаражуючу дію. Проведені дослідження встановили значну залежність процесу від вихідного значення рН, також вони дозволили вибрати режим очищення вод з різним вмістом фторидів. Знефторенням природної артезіанської води в обраному режимі вміст іонів F^- було знижено від 9,1 до $\sim 0,9$ мг/дм³.

Залишковий алюміній у знефтореній воді після електрохімічних методів очищення згідно з отриманими нами даними ефективно затримується на мікрофільтраційних керамічних або деревних мембранах. Слід зазначити, що з відфільтрованого осаду, який утворюється при знефторенні води методами ГК і ЕК, після його просушування та прокалювання можна отримати фторид алюмінію (AlF_3), що є цінним компонентом і може бути використаний як добавка (флюс) для промислового отримання металевого алюмінію електрохімічним методом, а також при виробництві кераміки, скла, емалей та цементу.

Таким чином, проведені дослідження дають змогу підібрати серед сучасних найбільш раціональні процеси, матеріали та умови очищення природної води від фторидів у залежності від їх вихідного вмісту для отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води. Лише комплексний підхід у процесах водопідготовки дає екологічно сприятливий результат, дозволяє зменшити і навіть виключити можливість повторного забруднення, при цьому отримати цінні компоненти для подальшого їх використання в промисловості.

Ключові слова: питна вода, фториди, знефторення, баромембранні методи, електрохімічні методи, керамічні мембрани, деревні мембрани, зворотний осмос низького тиску, гальванокоагуляція, електрокоагуляція.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Гончарук В.В., Балакіна М.М., Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д., Швиденко В.З. Кондиціювання за фторидами природних вод для питних цілей. *Доповіді НАН України*. 2010. № 2. С. 188–193.
2. Гончарук В.В., Деремешко Л.А., Балакіна М.Н., Кучерук Д.Д. Очистка вод, що містять фтор, методом осмосу низького тиску для комплексної переробки. *Хімія і технологія води*. 2013. Т. 35, № 3. С. 221–228.
3. Деремешко Л.А., Балакіна М.Н., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Особливості процесів обесфторювання води гальвано- і електрокоагуляцією. *Хімія і технологія води*. 2014. Т. 36, № 4. С. 297–306.
4. Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д., Балакіна М.Н., Гончарук В.В. Знефторення бікарбонатних вод методами гальвано- й електрокоагуляції. *Доповіді НАН України*. 2016. № 10. С. 94–98.
5. Дульнева Т.Ю. , Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д. Знефторення води методом “інлайн” коагуляції-ультрафільтрації. *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. 2017. № 3. С. 104–108.
6. Дульнева Т.Ю. , Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Обесфторивание воды модифицированными керамическими мембранами из глинистых минералов. *Хімія і технологія води*. 2017. Т. 39, № 5. С. 470–478.
7. Дульнева Т.Ю. , Деремешко Л.А., Билык Ю.С., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Очистка воды от алюминия древесной мембраной. *Хімія і технологія води*. 2018. Т. 40, № 4. С. 453–462.
8. Дульнева Т.Ю. , Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Сумісне очищення води від алюмінію і фтору деревною мембраною. *Біоресурси і природокористування*. 2018. Т. 10, № 3-4. С. 105–112.

9. Спосіб одержання питної води: пат. 97307 Україна. № a201009414; заявл. 27.07.2010; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2.
10. Спосіб переробки ретентату зворотноосмотичного знефторення природних вод: пат. на корисну модель 78891 Україна. № u201208712; заявл. 16.07.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7.
11. Спосіб кондиціювання питної води за фтором: пат. 116728 Україна. № a201612692; заявл. 13.12.2016; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Деремешко Л.А. Дефторування природних вод з використанням гальванокоагуляції. *Екологія. Людина. Суспільство*: збірка тез доповідей XII міжнар. наук.-практ. конф., 13–17 травня 2009 р. Київ: НТУУ «КПІ», 2009. С. 83–84.
2. Деремешко Л.А., Балакіна М.М. Вилучення залишкового алюмінію при гальванокоагуляційному дефторуванні природних вод. *Екологія. Людина. Суспільство*: збірка тез доповідей XIII міжнар. наук.-практ. конф., 19–23 травня 2010 р. Київ: НТУУ «КПІ», 2010. С. 145–147.
3. Гончарук В.В., Деремешко Л.А., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. Очищення фторовмісних вод зворотним осмосом низького тиску. *Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета*: збірка тез 4-го Міжнар. екологічного форуму, 13–14 вересня 2012 р. Херсон: ХТПП, 2012. С. 30–33.
4. Балакіна М.М., Деремешко Л.А., Осипенко В.О., Кучерук Д.Д., Шкавро З.М., Александров М.В. Очищення води від біогенних сполук і фторидів зворотним осмосом низького тиску. *Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми та перспективи*: збірник доповідей II Міжнар. наук.-практ. конф., 1–5 жовтня 2012 р. Одеса: ОНУ ім. І.І. Мечникова, 2012. С. 334–339.

5. Людмила Васьковська, Людмила Деремешко, Дмитро Кучерук. Вплив хлоридів на знефторення води електрокоагуляцією. *Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф., 18–19 листопада 2015 р. Київ: Центр учбової літератури, 2015. С. 26.*
6. Тетяна Дульнева, Людмила Деремешко. Очищення води від алюмінію керамічною мембраною із глинистих мінералів. *Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф., 23–25 жовтня 2018 р. Київ: НУХТ, 2018. С. 18–19.*

ABSTRACT

Deremeshko L.A. Environmentally reasonable water treatment from fluoride by baromembrane methods with waste recycling. –Manuscript.

Thesis for a Candidate of Chemical Science Degree (Philosophy Doctor)? Speciality 21.06.01 – Ecological safety. – A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kiev, 2019.

The dissertation work is devoted to the creation of the scientific foundations of complex water treatment from fluorides by baromembrane methods with the electrochemical processing of retentate in order to obtain high-quality physiologically valuable drinking water and reduce the risk of pollution of natural waters.

Water is the most valuable resource. It plays a crucial role in the metabolic processes that are the basis of life. To provide the population of Ukraine with drinking water, natural groundwater and surface water containing impurities of mineral and organic origin are widely used. Fluorides are present in both surface and groundwater, where they come from rocks and soils when fluorine-containing minerals are destroyed by groundwater and are directly washed off by surface waters. Atmospheric precipitation is also the source of fluoride. Pollutants can be wastewater, for example, from glass industry enterprises and ore-dressing plants, as well as some mine waters containing an increased amount of fluoride.

Most of the surface waters of Ukraine contain an insignificant amount of fluorides (or they are completely absent), the waters of some rivers and reservoirs may contain 1.3–1.8 mg/dm³ of fluorides; their concentration in the water of artesian wells, as a rule, does not exceed the maximum acceptable concentration (0.7–1.5 mg/dm³), however, underground sources in some regions, in particular, in the Poltava region, are characterized by an increased content of fluorides: 4-5 mg/dm³, sometimes up to 9 mg/dm³, and can even reach more than 14 mg/dm³. Fluorine compounds are involved in the processes of bone tissue and teeth mineralization, therefore, the human body is equally harmed by both their excess

and deficiency. Regarding modern concepts, hygienic standards of the physiological usefulness of the macro- and microelemental composition of drinking water also include, in addition to the overall salinity and hardness, fluoride ions in the amount of 0.7–1.5 mg/dm³. According to DSTU 7525-2014, the maximum acceptable concentration (MAC) of fluoride in drinking water is 0.7–1.5 mg/dm³. If the content of fluoride in drinking water exceeds 1.5 mg/dm³, then it should be subject to defluorination.

Most often, methods for purifying water from fluoride ions can be combined into two main groups: the first includes sorption methods and the second includes ion exchange methods on F-selective materials. Conventional deposition methods cannot be applied to fluoride due to the fact that the residual concentration of the latter many times exceeds the permissible content in water. For example, the solubility of calcium fluoride at 20°C is 15.6 mg/dm³ (7.7 mg/dm³ in fluorine), whereas for magnesium fluoride, it is 74.5 mg/dm³ (in fluorine 44.2 mg/dm³). Most water defluorination methods (reagent, sorption, ion exchange, *etc.*) cannot always provide a residual concentration of F⁻ at the level of MAC, especially when their containment in water is >10 mg/dm³. In addition, these methods leave unresolved issues of secondary pollution and recycling. Therefore, it stimulates the search for such methods of drinking water defluorination which would provide a physiologically reasonable norm of fluorides but without causing environmental stress on the environment.

To this end, using as an example model solutions and water from artesian wells with a high content of fluorides, the possibility of implementing promising baromembrane methods — microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) through tubular membranes from natural materials, low-pressure nanofiltration (NF) and low-pressure reverse osmosis (LPRO) for obtaining high-quality drinking water, as well as electrochemical methods, galvano- and electrocoagulation (GC and EC) for the processing of retentate formed during defluorination is demonstrated.

The main physicochemical dependencies were investigated and the working parameters of the process of water defluorination using a microfiltration tubular ceramic membrane made of clay minerals, developed by the A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry (ICWC) of NAS of Ukraine and modified with a dynamic layer of aluminum hydroxyl compounds. The conditions for the formation of a dynamic membrane (DM) from Al(III) hydroxo compounds on the ceramic membrane are established.

It was established that a change in the initial pH value ($\text{pH}_{\text{ini.}}$) on the range of 5-8 significantly influenced the separation properties of DM, while the maximum retention ability of DM of F^- (98–99 %) ions was observed at pH 6–6.3. Under these conditions, the concentration of Al(III) in the permeate reached the value of their MAC in water (0.2 mg/dm^3). The retention ability of the ceramic membrane to aluminum hydroxo compounds can be explained by its steric mechanism of action, based on the difference in the size of the membrane pores and hydroxo compound particles. High efficiency and expediency of using the specified membrane for defluorination of water to the MAC standard in water was shown with an initial concentration of $C_0^{\text{F}^-}$ up to 22 mg/dm^3 , pH_0 6.5–7, $P = 1.0 \text{ MPa}$ and the introduction of a membrane-supporting additive $C_{\text{add.}}^{\text{Al(III)}} = 4.0\text{--}6.0 \text{ mg/dm}^3$.

Studies have also been conducted on a modified ultrafiltration membrane made of clay minerals. The possibility of defluorination of iron-containing waters up to MAC norms in water of F^- and Fe(III) ions is shown when they are jointly treated in an acidic medium (at pH 3.0–3.5, $C_{\text{in}}^{\text{F}^-} = \text{up to } 10 \text{ mg/dm}^3$), which requires it further neutralization.

The main physicochemical dependences were investigated and the working parameters of the water purification process were determined using a microfiltration tubular wooden membrane, which was developed by the A.V. Dumansky ICWC of NAS of Ukraine. The high efficiency of the process of removing Al(III) from water in the form of hydroxo compounds, which formed an additional inhibiting layer on the membrane surface in the form of self-formed DM

was established. The formation of these conditions of DM confirmed the results indicating a decrease in the specific productivity of the wooden membrane with an increase in the duration of the process. Further studies revealed a high efficiency of joint purification of water from fluoride ions and aluminum, due to the binding of fluoride ions by hydroxy compounds of aluminum and the subsequent retention of the wooden membrane. At the same time, a dynamic membrane with Al(III) hydroxo compounds was formed on the surface of the wood membrane, which increased its retention capacity.

It is proposed to use such a membrane for the purification of natural waters in which entering sewage of the cryolitic production, from fluorides and aluminum to their MAC in drinking water at $C_0^{F^-}$ up to 10.0 mg/dm³, $C_0^{Al(III)}$ up to 30.0 mg/dm³, pH₀ 6.5–7.2, P = 1.0 MPa and the permeate selection coefficient k up to 70 %. To increase the specific productivity of the wooden membrane, a method for its periodic regeneration with a special solution has been developed. It should also be noted that the use of natural material for the manufacturing of the membrane provides a number of advantages: wood is an environmentally friendly, safe and renewable material, has wide availability and low cost, and the ability to safely dispose the used membranes.

The conclusion is made about the expediency of applying the methods of nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) for the desalination of fluorinated brackish waters. On the basis of the research conducted and the results obtained, the optimal operating parameters of these processes for various membranes were established and the concentration limits of their effective use were determined to achieve the MAC standard for fluoride in drinking water. It was shown that using OPMN-P nanofiltration membranes it is possible to purify water from fluorides to the required norm in the range of their initial concentrations from 2.5 to 5.0 mg/dm³ with the permeate selection coefficient up to 90 %. The use of reverse osmosis membranes OPAM-KN and ESPA-1 for this purpose ensured the defluorination of water to the MAC standard with an initial concentration of

fluorides from 1.5 to 7.5 and from 5.0 to 17.5 mg/dm³, respectively. With the reverse osmosis membrane TFC-75F, it is possible to purify water from F⁻ ions to the required norm when their initial concentration is up to 40.0 mg/dm³ and the permeate selection factor is up to 70 %.

On the most effective TFC-75F membrane, the negative effect of Cl⁻ ions on water defluorination was established. It was shown that with an increase in the concentration of chlorides in the initial solution containing 15.1 mg/dm³ of fluorides, when the permeate selection factor was 70 %, the concentration of fluorides and chlorides increased from 1.3 to 2.13 and from 18.2 to 72.9 mg/dm³, respectively. In this case, the permeate contained a physiologically reasonable norm of fluoride with a lower value of the permeate selection coefficient than in the absence of chlorides. The concentration of chlorides in all experiments did not exceed the acceptable concentration for drinking water. Therefore, it was concluded that reverse osmosis is necessary for brackish fluoride waters, which are characteristic for some regions of the Poltava region. Tests have been carried out on a pilot roll-type industrial unit made at A.V. Dumansky ICWC of NAS of Ukraine on natural water taken from artesian well No. 10a in the town of Mirgorod, Poltava region. High efficiency of removal of fluoride and chloride ions, the content of which twice exceeded their MAC values in water, is shown. According to the data obtained, a household installation was proposed and developed for purifying fluoride-containing brackish waters of the Poltava region and obtaining high-quality physiologically valuable drinking water.

The disadvantage of RO is the formation of salt concentrates (retentates), which must be disposed of. As the analysis of the scientific and technical literature has shown, for the purification of solutions with a high content of fluorides, what are the concentrates obtained after RO, it is advisable to use the methods of galvanocoagulation (GC) and electrocoagulation (EC). This is due to their effectiveness, efficiency and ease of implementation. The main regularities of GC

and EC processes during the defluorination of solutions that imitate retentate after water purification from fluoride by reverse osmosis were determined.

It was proposed to carry out the processing of these solutions by GC and EC electrochemical methods. A set of studies of these processes was carried out using aluminum chips (production waste) as an anode and it was found that with an increase in the initial solutions of fluoride concentrations from 3.5 to 32 mg/dm³ for GC and from 3.75 to 33.0 mg/dm³ for EC degree of defluorination increased, which indicates the feasibility of applying these processes for treating concentrated solutions, which are retentate after RO. Aluminum cations, passing into solution, hydrolyze to form aluminum hydroxo complexes. Having a significant donor ability, fluoride ions form with them alumina fluoride complexes with a positive charge of the type $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{HF}]^{3+}$, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{AlF}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}]^{2+}$. Due to the presence of the outer-sphere charge, these complexes are adsorbed on the surface of aluminum hydroxide and together they are deposited.

It turned out that during the implementation of GC (as semi-elements of galvanic couples we used aluminum chips and coke), alkalinization of acidic initial solutions and acidification of alkali solutions were observed. At the same time, the efficiency of the defluorination of solutions increased with a decrease in the initial pH values. The highest extraction coefficient of F⁻ (99.7 %) was observed during the galvano-coagulation purification of previously acidified solutions to pH = 2.5 with an initial fluoride content of 100 mg/dm³ in the drum-type galvano-coagulant. Obviously, this is due to the intensive dissolution of the aluminum half-cell of the galvanopair under these conditions.

It was established that the EC method provided a greater degree of defluorination of solutions than GC at initial pH close to neutral (6.0–6.6), and at certain values of the operating parameters allowed to reach the norm on the acceptable fluoride content in drinking water. It is also associated with the more intensive dissolution of aluminum in aqueous solution with the formation of aluminum hydroxide, which has a high adsorption capacity. It is proposed for

removal of fluorides from retentates, which are formed during the defluorination of water by the RO method, to the MAC in drinking water, to use first GC, and then EC. It has also been established that the presence of bicarbonate ions in water worsens the process of defluorination by the GC method. Due to the transition of bicarbonate ions to carbonate ions (CO_3^{2-}), their precipitates are formed, which passivate the aluminum reducing its solubility. The presence of bicarbonate ions in water has practically no effect on fluoride removal by the EC method due to the intensification of this process with a constant electric current.

The high efficiency of the process of defluorination of water by galvanocoagulation with the use of schungite, which also shows a disinfecting effect, has been shown. Our research has established a significant dependence of the process on the initial pH value, and allowed to choose the mode of water purification with different fluoride content. By defluorination the natural artesian water in the selected mode, the content of F^- was reduced from 9.1 to $\sim 0.9 \text{ mg/dm}^3$.

The residual aluminum in the defluorinated water after electrochemical cleaning methods, according to our data, is effectively retained on microfiltration ceramic or wooden membranes. It should be noted that after filtering the precipitate, which is formed during the defluorination of water using GC and EC methods, after it is dried and calcined, aluminum fluoride (AlF_3) can be obtained, which is a valuable component and can be used as an additive (flux) for industrial production of metallic aluminum by an electrochemical method, as well as in the manufacturing of ceramics, glass, enamels and cement.

Thus, among modern approaches our research allows choosing the most rational processes, materials and conditions for the purification of natural waters from fluorides, depending on their initial content, in order to obtain high-quality physiologically valuable drinking water. Only an integrated approach to water treatment processes provides an environmentally favorable result, allows reducing

and even eliminating the possibility of re-contamination, while obtaining valuable components for further use in industry.

Keywords: drinking water, fluorides, defluorination, baromembrane methods, electrochemical methods, ceramic membranes, wooden membranes, low pressure reverse osmosis, galvanocoagulation, electrocoagulation.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	24
ВСТУП	26
РОЗДІЛ 1. ФТОР У ПИТНІЙ ВОДІ ТА МЕТОДИ ЙОГО ВИДАЛЕННЯ	33
1.1 Вплив фторидів на організм людини	33
1.2 Розповсюдженість фторидів у природних водах	35
1.3 Методи знефторення питної води	37
1.3.1 Фільтрування крізь фторселективні матеріали	38
1.3.2 Сорбція фтору пластівцевим осадом	45
1.3.3 Електро- та гальванокоагуляція	50
1.3.4 Мембранні методи: електродіаліз, нанофільтрація і зворотний осмос	59
Висновки до розділу 1	64
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	66
2.1 Об'єкти досліджень	66
2.2 Методики досліджень	69
2.2.1 Методика фільтрування на керамічних і деревних мембранах	69
2.2.2 Методика проведення нанофільтраційних і зворотноосмотичних експериментів	71
2.2.3 Методика очищення води гальванокоагуляцією	78
2.2.3.1 Гальванокоагулятор барабанного типу	78
2.2.3.2 Вертикальний гальванокоагулятор проточного типу	79
2.2.4 Методика очищення води електрокоагуляцією	80
2.3 Методи аналізу складових водних розчинів	81
2.3.1 Визначення концентрації фторид-іонів	81
2.3.2 Визначення концентрації хлорид-іонів	82
2.3.3 Визначення концентрації іонів кальцію	82
2.3.4 Визначення загального вмісту заліза	82
2.3.5 Вимірювання водневого показника (рН)	83

	22	
2.3.6	Визначення вмісту алюмінію	83
2.3.7	Визначення концентрації гідрокарбонат-іонів	83
2.4	Оцінка достовірності експериментальних результатів	84
	Висновки до розділу 2	85
	РОЗДІЛ 3. ЗНЕФТОРЕННЯ ВОДИ МОДИФІКОВАНИМИ КЕРАМІЧНИМИ МЕМБРАНАМИ	86
3.1	Знефторення води керамічною мембраною із глинистих мінералів, модифікованої гідроксосолюками Al(III)	87
3.2	Знефторення води ультрафільтраційною мембраною, що динамічно модифікована гідроксосолюками Fe(III)	94
	Висновки до розділу 3	98
	РОЗДІЛ 4. ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД АЛЮМІНІЮ ТА ФТОРИДІВ ДЕРЕВНОЮ МЕМБРАНОЮ	99
4.1	Дослідження процесу очищення води від Al(III) деревною мембраною	99
4.2	Сумісне очищення води від алюмінію і фторид-іонів модифікованою деревною мембраною	106
	Висновки до розділу 4	113
	РОЗДІЛ 5. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ЗНЕФТОРЕННЯ ВОДИ НАНОФІЛЬТРАЦІЄЮ ТА ЗВОРОТНИМ ОСМОСОМ НИЗЬКОГО ТИСКУ	115
5.1	Дослідження ефективності процесу знефторення води нанофільтраційною мембраною ОПМН–П	116
5.2	Визначення характеристик зворотноосмотичної мембрани низького тиску ОПАМ–КН при знефторенні води	122
5.3	Вивчення ефективності зворотноосмотичного знефторення води мембраною низького тиску ESPA–1	126
5.4	Робочі характеристики зворотноосмотичної мембрани низького тиску TFC–75 при знефторенні води	130

	23
5.5 Знефторення фторовмісних солонуватих вод	133
5.6 Дослідження ефективності процесу очищення фторовмісних підземних вод на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці рулонного типу	137
Висновки до розділу 5	143
РОЗДІЛ 6. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПЕРЕРОБКА РЕТЕНТАТІВ ПІСЛЯ БАРОМЕМБРАННОГО ЗНЕФТОРЕННЯ ВОДИ	145
6.1 Знефторення води методом ГК у гальванокоагуляторі барабанного типу	145
6.1.1 Вплив масового співвідношення алюміній : кокс на ефективність процесу знефторення води	146
6.1.2 Вплив рН на параметри процесу знефторення води	147
6.1.3 Вплив тривалості процесу гальванокоагуляції на вилучення фторид-іонів	150
6.2 Знефторення води методом ГК у вертикальному гальванокоагуляторі проточного типу	153
6.3 Визначення закономірностей процесу електрокоагуляційного знефторення розчинів	157
6.4 Знефторення бікарбонатних вод методами гальвано– й електрокоагуляції	159
6.5 Застосування шунгіту в гальванокоагуляційному дефторуванні води	165
Висновки до розділу 6	170
ВИСНОВКИ	172
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	175

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

АОА – активований оксид алюмінію

ГА – гідроксилапатит

ГДК – гранично допустима концентрація

ГК – гальванокоагуляція

ГСА – гідроксосополуки алюмінію

ГСЗ – гідроксосополуки заліза

ДМ – динамічна мембрана

i_k – катодна густина струму

ЕД – електродіаліз

ЕК – електрокоагуляція

Е – стандартний потенціал

ЗО – зворотний осмос

ЗОНТ – зворотний осмос низького тиску

J_v – питома продуктивність

k – коефіцієнт відбору пермеата

МФ – мікрофільтрація

НФ – нанофільтрація

pH – водневий показник

pH₀ – водневий показник вихідного розчину

P – робочий тиск

R – затримувальна здатність (коефіцієнт затримування)

C – концентрація компонента у розчині

C₀ – вихідна концентрація компонента у розчині

C_{кін.} – концентрація компонента у розчині після проведення процесу

очищення

C_{п.} – концентрація компонента в пермеаті

C_{р.} – концентрація компонента в ретентаті

$C_{\text{доб.}}$ – концентрація мембранопідтримуючої добавки

ТАБ – термоактивований боксит

t – температура

τ – тривалість процесу

УФ – ультрафіолет

ВСТУП

Актуальність теми. Фтор належить до елементів високої хімічної і біологічної активності. Його кількість у навколишньому середовищі постійно збільшується. Надлишок фторид-іонів у питній воді викликає флюороз скелета. На Лівобережній Україні розташована Буцацька біогеохімічна провінція з надлишком фторидів у питній воді, де близько 60 % усіх діючих артезіанських свердловин забезпечуються водою із буцацького водоносного горизонту (глибина 140–220 м). У 83 % цих свердловин концентрація фторидів перевищує гранично допустиму концентрацію ($1,5 \text{ мг/дм}^3$), а максимальна концентрація може досягати $12\text{--}18 \text{ мг/дм}^3$ і більше. Високий рівень фторид-іонів в артезіанській воді Буцацької біогеохімічної провінції зумовлений покладами фосфоритових пісків із домішками флюоритів.

Крім надлишку фторидів у водах буцацького горизонту, як правило, спостерігається значний вміст хлоридів ($\geq 300 \text{ мг/дм}^3$) та низький – кальцію і магнію. Лужність води переважає над жорсткістю, що посилює біологічну агресивність фтору. Джерелом підвищеного вмісту фторидів є й атмосферні опади; стічні води, наприклад, підприємств скляної, хімічної промисловості та рудозбагачувальних фабрик, а також деякі шахтні води.

Сполуки фтору беруть участь у процесах мінералізації кісткової тканини та зубів, тому організмові людини однаково шкодить як їх надлишок, так і нестача. Згідно з сучасними уявленнями, гігієнічні нормативи фізіологічної повноцінності макро- і мікроелементного складу питної води включають, крім загальної мінералізації, жорсткості та ін., також і фторид-іони на рівні концентрацій $0,7\text{--}1,5 \text{ мг/дм}^3$. Якщо вміст фторидів у питній воді перевищує $1,5 \text{ мг/дм}^3$, то вона підлягає знефторенню. На сьогодні не існує єдиного досконалого способу знефторення води. Більшість існуючих методів (реагентні, сорбційні, іонообмінні) мають цілий ряд недоліків, які перешкоджають їх використанню на практиці. Достатньо ефективним показав себе електрохімічний метод знефторення, проте

широкому впровадженню його заважає необхідність високих енерговитрат і неможливість обробки великих об'ємів води. Баромембранне вилучення фторидів з природних вод є відносно новим способом і поряд з зазначеними методами останніми роками широко застосовується на практиці. Саме баромембранні методи, в арсеналі яких на даний час є значна кількість мембран з різноманітною роздільною здатністю, дозволяють вилучати надлишковий вміст фторидів з джерел питного водопостачання до фізіологічно обгрунтованого рівня їх концентрацій в очищеній воді (пермеаті). Утворені після мембранних методів очищення концентровані розчини (ретентати) фторид-іонів, які несуть екологічну загрозу, необхідно знешкоджувати. Доцільно з цією метою використовувати електрохімічні методи (гальвано- та електрокоагуляцію). Це дозволить вилучити надлишок фторидів із висококонцентрованого розчину у вигляді осаду, який після обробки може бути використаний як компонент у деяких промислових галузях та виробництвах (для промислового отримання металічного алюмінію, виробництва кераміки, скла, емалей, цементу та ін.).

Таким чином, дослідження ефективності і закономірностей мембранних процесів очищення природних вод від фторид-іонів до рівня питних з одночасною переробкою відходів є актуальним екологічним завданням отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води та захисту водних об'єктів і навколишнього середовища.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота виконувалась у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України у відповідності до науково-дослідницьких тем НАН України: «Створення наукових засад управління процесами вилучення і трансформації органічних і неорганічних речовин при обробці води» (2007-2011 рр., № державної реєстрації 0107U000149, виконавець); «Розробка нових підходів до оцінки і кондиціювання якості води» (2012-2016 рр., № державної

реєстрації 0112U000040, виконавець); «Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічними властивостями води, у тому числі її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води» (2012-2016 рр., № державної реєстрації 0112U000038, виконавець); «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017-2021 рр., № державної реєстрації 0117U000014, виконавець); «Фундаментальні основи ефективного використання комплексу хімічних, фізичних і біологічних методів дослідження водних систем» (2017-2021 рр., № державної реєстрації 0118U100375, виконавець) та науково-дослідної роботи молодих учених НАН України «Комплексне очищення води із переробкою відходів» (2017-2018 рр., № державної реєстрації 0117U006172, виконавець).

Мета і задачі досліджень. Мета роботи полягала у визначенні раціональних умов знефторення природних вод баромембранними методами з використанням різних типів мембран та переробки утворених ретентатів електрохімічними методами для уникнення вторинного забруднення довкілля.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

✓ дослідити ефективність процесів знефторення води мікрофільтраційною та ультрафільтраційною трубчастими керамічними мембранами із глинистих мінералів;

✓ визначити можливості використання мікрофільтраційної трубчастої деревної мембрани, як нового дешевого екологічного матеріалу, в процесі очищення води, зокрема, від фторидів;

✓ визначити основні фізико-хімічні залежності та технологічні параметри процесу очищення води від фторид-іонів нанофільтрацією та зворотним осмосом низького тиску для досягнення їх ГДК у питній воді і встановлення

концентраційних меж застосування вказаних процесів для різних мембран, представлених на ринку України;

✓ вивчити особливості електрохімічної обробки висококонцентрованих фторовмісних вод методами гальвано- й електрокоагуляції з метою знешкодження ретентатів зворотноосмотичного очищення води від фторидів з отриманням осадів для подальшої їх переробки на цінні компоненти.

Об'єкт дослідження: процеси очищення води від фторидів баромембранними методами та переробки утворених ретентатів електрохімічними методами.

Предмет дослідження: різні типи мембран, фторовмісні модельні розчини і реальні підземні води з підвищеним вмістом фторидів.

Методи дослідження: визначення концентрацій речовин і контролю фізико-хімічних процесів очищення води здійснювали методами фотометричного аналізу, потенціометрії, титриметрії та рН-метрії. Експериментальні результати обробляли статистичними методами аналізу.

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті виконаних досліджень по вирішенню поставленої наукової задачі нами вперше:

- визначено високу ефективність (98–99 %) процесу очищення води від фторид-іонів розробленою в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України мікрофільтраційною трубчастою керамічною мембраною із глинистих мінералів, модифікованою гідроксисполуками Al(III), встановлено основні залежності та параметри її ефективного застосування;
- з'ясовано можливість ефективного застосування розробленої в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України деревної мембрани, як нового дешевого екологічного матеріалу, в процесах очищення води, зокрема, від фторидів та алюмінію;
- встановлено концентраційні межі та параметри раціонального застосування полімерних нанофільтраційної та зворотноосмотичних мембран,

представлених на ринку України, з метою досягнення фізіологічно обґрунтованого вмісту фторидів у питній воді (0,7–1,5 мг/дм³).

- запропоновано здійснювати електрохімічну переробку ретентатів, утворених при зворотноосмотичному очищенні води від фторидів, методами гальвано- та електрокоагуляції, а також проведено дослідження з визначення умов їх реалізації на практиці;
- показано високу ефективність процесу знефторення і знезараження води гальванокоагуляцією з використанням шунгіту.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено можливості використання нових мікрофільтраційних трубчастих мембран із дешевих природних та екологічних матеріалів (глинистих мінералів і деревини) для очищення фторовмісних природних вод. Визначено раціональні умови процесів очищення води цими мембранами від іонів F⁻ до норми їх ГДК у питній воді.

Визначено робочі параметри процесу очищення фторовмісних солонуватих вод методом зворотного осмосу низького тиску, на основі якого розроблено побутову установку для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області та отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води.

Запропоновано переробку утворених у процесі баромембранного знефторення води ретентатів електрохімічними методами з метою уникнення вторинного забруднення навколишнього середовища та вилучення фториду алюмінію (AlF₃), який є цінним компонентом для промисловості.

Отримані результати є основою для вибору найраціональнішого процесу з використанням сучасних методів та матеріалів для очищення природних вод від фторидів, у залежності від їх вихідного складу, для отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води і переробки відходів. Комплексний підхід у поєднанні баромембранних та електрохімічних методів забезпечить необхідну глибину очищення води від фторидів і

можливих супутніх іонів та значно зменшить чи навіть повністю виключить вторинне забруднення довкілля.

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні основного об'єму теоретичних та експериментальних досліджень, викладених в дисертаційній роботі, а саме: фізико-хімічних досліджень очищення води електрохімічними та баромембранними методами на різних видах мембран і пов'язаних із ними математичних розрахунків, потенціометричному визначенні рН та концентрації фторидів, фотометричному визначенні концентрацій алюмінію, комплексометричному визначенні концентрацій іонів кальцію, титриметричному визначенні вмісту хлорид-іонів та гідрокарбонатів, обробці та аналізі отриманих даних, аналізі та оформленні результатів у вигляді статей та інших наукових публікацій. Постановка задач та узагальнення результатів досліджень виконані спільно із науковим керівником д.х.н. Кучеруком Д.Д. Консультації з теоретичних та експериментальних досліджень та інтерпретацію отриманих результатів проведено із к.х.н. Балакіною М.М. та к.х.н. Дульнєвою Т.Ю. Підбір та наладку обладнання здійснювали спільно з пров. інж. Барановим О.І. та м.н.с. Пищаєм І.Я.

Апробація матеріалів дисертації. Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, доповідалися і обговорювалися на наукових конференціях: XII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2009 р.); XIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2010 р.); 4-му Міжнародному екологічному форумі «Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета» (Херсон, Україна, 2012 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми та перспективи» (Одеса, Україна, 2012 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в

технологіях водопідготовки (Київ, Україна, 2015); Міжнародній науково-практичній конференції «Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії» (Київ, Україна, 2018 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 17 наукових робіт, у тому числі 8 статей – у наукових профільних виданнях та 6 доповідей на наукових конференціях, отримано 3 патенти України (2 на винахід і 1 на корисну модель).

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 187 сторінок друкованого тексту, з яких основний текст складає 174 сторінки. Робота містить 60 рисунків та 23 таблиці. Список використаних джерел містить 176 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ФТОР У ПИТНІЙ ВОДІ ТА МЕТОДИ ЙОГО ВИДАЛЕННЯ

1.1 Вплив фторидів на організм людини

В кінці ХХ – початку ХХІ ст. з усією гостротою постала проблема забезпечення всього населення планети доброякісною питною водою, яку автор [1] відносить до першочергових та найбільш пріоритетних для людства.

Фтор є дуже активним у біологічному відношенні мікроелементом, і тому його вміст у питній воді є одним з показників, що визначає придатність води до використання у народному господарстві. Сполуки фтору беруть участь у процесах мінералізації кісткової тканини та зубів, і організмові людини однаково шкодить як їх надлишок, так і нестача [2–5].

Ще з початку минулого сторіччя було відомо, що нестача фтору в організмі при сучасних раціонах харчування викликає появу карієсу – поступове руйнування тканини зуба. Це найбільш поширене захворювання людства. Численні роботи медиків в усьому світі чітко показують кореляцію між браком фтору у питній воді та відсотком захворюваності карієсом та пародонтозом, особливо у дітей. Нестачу фтору поповнюють фторуванням води, введенням фторовмісних препаратів у зубні пасти та еліксири, випуском таблеток з фторидами для дітей [6].

З іншого боку, підвищений вміст фтору також дуже небезпечний. Потрапляючи в організм через шлунково-кишковий тракт та дихальні шляхи, фтор проникає у кров, розноситься по всьому організму і накопичується в твердих тканинах, де зосереджується 99,4 % фтору. Виникає флюороз, руйнування кісток, кульгавість, порушення роботи важливих ферментів, остеосклероз, захворювання нирок, порушення функцій відтворення потомства, очні та нервові захворювання, рак, хвороба Альцгеймера [5, 7, 8].

Зацікавленість фторидами почала проявлятися з 1931 р., коли ряд вчених показали, що організм людини негативно відкликається як на підвищений вміст іонів фтору у питній воді ($> 1,5 \text{ мг/дм}^3$), так і на їх нестачу, тобто вміст нижче, ніж $0,1\text{--}0,2 \text{ мг/дм}^3$.

Найбільш серйозним проявом токсичної дії на людину надлишку фторидів у питній воді при довготривалому її вживанні є флюороз кісток і зубів, які протікають окремо або одночасно. Флюороз – (лат. *Fluorom* фтор + *-osis*) – захворювання, що відоме під назвою «гіпоплазія», або крапчастість емалі зубів, яка розвивається при довготривалому вживанні води або продуктів, що мають підвищений вміст сполук фтору, і призводить до невиліковного руйнування емалі. Захворювання носить ендемічний характер. Флюороз кісток виражається в збільшенні їх крихкості, що створює передумови для переломів [4, 5, 7].

При надлишковому вмісті в питній воді фторид-іонів крім флюорозу в дітей розвивається недокрів'я та рахіт. Є дані про несприятливий вплив підвищених концентрацій фторид-іонів на функціональний стан серцево-судинної системи та загальний фізичний стан. У регіонах, де в питній воді міститься дуже мало йоду, підвищений вміст фторидів може викликати захворювання щитовидної залози, оскільки фтор витісняє у тканинах щитовидної залози йод [2, 3, 8]. Хворі з порушеною функцією нирок можуть бути особливо чутливі до токсичності фторидів [7].

При вживанні води з фізіологічно обґрунтованим вмістом фторидів спостерігається чітко виражений каріостатичний ефект. Узагальнення 120 досліджень з фторування з усіх континентів продемонструвало зниження карієсу в межах $50\text{--}75 \%$ для постійних зубів і приблизно 50% для молочних зубів у дітей $5\text{--}15$ років при вживанні протягом усього життя фторованої води. Максимальне зниження карієсу й уповільнення розвитку карієсних змін досягається в людей, які мешкають у регіонах із фторованою водою з раннього віку. Якщо фторування питної води переривається, тоді більша

частина досягнутого ефекту профілактики карієсу може поступово зникати [7]. Механізм каріостатичної дії фторидів пояснюється впливом на морфологію зубів за рахунок зниження розчинності емалі та прискорення ремінералізації, а також завдяки їх впливу на бактерії в бляшках. Крім того, фториди полегшують осадження фосфату кальцію на поверхні емалі [7].

За сучасними уявленнями гігієнічні нормативи фізіологічної повноцінності макро- і мікроелементного складу питної води включають, крім загальної мінералізації та твердості, також і фторид-іони – 0,7–1,5 мг/дм³ [9]; при цьому кількість фторидів не повинна перевищувати 1,5 мг/дм³ [10, 11]. Так, в Україні ДСанПіН 2.2.4-171-10 затверджений вміст фторидів у питній воді, що не перевищує 1,5 мг/дм³, такий же показник рекомендований Директивою Ради ЄС 98/83 від 03.11.1998 і Нормативами МОЗ по питній воді [12].

Коли концентрація фторидів в питній воді перевищує 1,5 мг/дм³, її необхідно знефторювати.

1.2 Розповсюдженість фторидів у природних водах

Фтор широко розповсюджений у природі. Він міститься в мінералах, рудах, ґрунтах, атмосфері, рослинних і тваринних організмах. Присутність розчинних фторовмісних сполук у породах і ґрунтах обумовлює наявність фторидів у природних водах, які використовуються для питного водопостачання. У природних водах фтор найчастіше присутній у вигляді фторид-іонів.

Фториди присутні як у поверхневих, так і підземних водах, куди надходять з порід і ґрунтів при руйнуванні фторовмісних мінералів (наприклад, апатиту та турмаліну) ґрунтовими водами та при безпосередньому змиванні поверхневими водами [5]. Джерелом фторидів також є атмосферні опади. Підвищений вміст фторидів мають деякі стічні води підприємств скляної та хімічної промисловості (наприклад,

виробництво фосфорних добрив, сталі, алюмінію), деякі шахтні води та стічні води рудозбагачувальних фабрик [6], і у ряді випадків високий вміст фторидів у поверхневих водоймах може бути наслідком забруднення виробничими стічними водами. Сполуки фтору відносяться до стабільних інгредієнтів промислових стоків, і розраховувати на самоочищення водою від них практично неможливо.

Міграційна здатність фторидів у природних водах значною мірою залежить від наявності в них іонів кальцію, що утворюють з іонами фтору малорозчинну сполуку (добуток розчинності фториду кальцію CaF_2 дорівнює $4 \cdot 10^{-11}$). Велику роль відіграє режим вуглекислоти, що розчиняє карбонат кальцію, переводячи його в гідрокарбонат [5]. Підвищення значення рН сприяє збільшенню рухливості фторидів [6, 7]. Внаслідок цих факторів вміст фторидів у підземних водах коливається від < 1 до 25 і більше мг/дм^3 . У деяких регіонах, наприклад в Індії, Кенії та Південній Африці цей показник може бути значно більшим (до 50 мг/дм^3). В залежності від значень рН фтор у водних розчинах може бути присутній у вигляді F^- , HF і HF_2^- . В слабкокислому і лужному середовищі переважно у формі F^- . Зниження рН приводить до зростання концентрацій HF_2^- і недисоційованої HF . Наявність у воді катіонів три- або чотиризарядних (алюмінію, заліза і т. д.) приводить до формування комплексів цих елементів з іонами фтору [2, 12, 13].

У поверхневих прісних водах, де менший вплив фторовмісних порід, концентрація фторидів як правило низька – $0,01\text{--}0,3 \text{ мг/дм}^3$. Вміст фторидів у морській воді більший, ніж у прісній, і складає в середньому $1,3 \text{ мг/дм}^3$ [7]. Фториди – стійкий компонент природних вод. Внутрірічні коливання їх концентрації в річкових водах невеликі, звичайно не більш, ніж у 2 рази. Вміст фторидів в паводковий період завжди нижче, ніж у меженний, що обумовлено зменшенням частки ґрунтового живлення [6].

Більшість поверхневих водних джерел України має дуже невелику кількість фторидів або вони взагалі відсутні [9, 13], проте на Херсонщині в

р. Конка вміст фторидів складає 1,5, в р. Лозотівка біля с. Ново-Олексіївка – 1,8, у Павлопільському водосховищі – 1,3 мг/дм³ [14].

Концентрація фторидів у воді артезіанських свердловин більш-менш постійна та досягає ГДК, а для підземних джерел в ряді регіонів України характерний підвищений вміст фторидів – 4–5, іноді до 9 і навіть 18 мг/дм³ [13, 15, 16]. Так, біля м. Мерефа Харківської обл. вода в артезіанській свердловині містить 4,8 мг/дм³ фторидів; у Полтавській обл. є артезіанські джерела зі значною кількістю фторидів у воді, наприклад, у смт Машевка (9,6 мг/дм³); є надлишки фторидів у підземних водах міст Прилуки, Тельманове та ін. [14]. За даними НДКТИ міського господарства Держжитлокомунгоспу України вміст фторидів у підземних водах може досягати 14 і навіть 18 мг/дм³. Згідно з даними [17], на території України виділені 4 основних біогеохімічних регіони з різним вмістом фторидів у навколишньому середовищі. До регіонів з найвищими показниками вмісту фторидів у воді відносяться Полтавська, Кіровоградська, Дніпропетровська та Донецька області. Тому очевидно, що проблема знефторення води в Україні є досить актуальною.

1.3 Методи знефторення питної води

Найкращим екологічним методом зниження вмісту фторид-іонів у водних об'єктах є змішування багатих та бідних на фториди вод, проте обмеженням такого прийому є те, що води з різним їх вмістом фіксуються на різних горизонтах або у різних районах.

Знефторення води – один з відносно складних методів водопідготовки. Звичайні методи осадження фторидів у вигляді малорозчинних сполук не можуть бути застосованими внаслідок того, що розчинність найменш розчинних фторидів у багато разів перевищує допустимий їх вміст у питній воді, наприклад, розчинність фториду кальцію при 20°C становить

15,6 мг/дм³ (7,7 мг/дм³ за фтором), тоді як фториду магнію – 74,5 (44,2) [13, 18, 19].

Методи дефторування води, що найчастіше використовують на теперішній час, умовно можна розділити на 2 основні групи:

– вилучення фторид-іонів за рахунок фільтрування води через фторселективні матеріали [2, 13, 20, 21].

– сорбція фторидів пластівцевим осадом, який одержують обробкою води різними реагентами [11, 13, 22], або анодним розчиненням металевих електродів [23].

Для підземних вод, які, як правило, не потребують освітлення перед подачею в водопостачальну мережу, найбільш перспективними й економічними можуть бути іонообмінні методи дефторування, або в тих випадках, коли одночасно з дефторуванням здійснюють ще й опріснення.

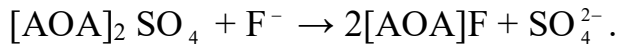
Сорбцію фторидів доцільно застосовувати при обробці поверхневих вод, коли крім дефторування необхідне освітлення та знебарвлення, або при обробці підземних вод при необхідності їх одночасного пом'якшення і знефторення.

Останніми роками одержали розповсюдження мембранні методи дефторування – електродіаліз [24], зворотний осмос [25] і нанофільтрація [26]. Крім того, є відомості про дефторування природних вод виморожуванням та іншими малорозповсюдженими методами водопідготовки [27].

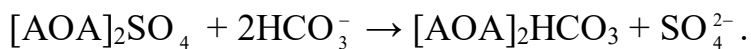
1.3.1 Фільтрування крізь фторселективні матеріали

Одним з найбільш ефективних методів дефторування вважається фільтрування фторовмісної води через активований оксид алюмінію (АОА) [11, 13, 27] – гранульований поруватий матеріал з високою питомою поверхнею порядку 200–300 м²/г. Активація оксиду алюмінію здійснюють

шляхом його прожарювання в присутності лужних металів. Він діє як аніоніт, поверхня якого насичена різними адсорбційними центрами в залежності від природи активатора: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} [28 – 32], наприклад:



Еквівалентно збільшенню вмісту сульфат-іонів у воді, що оброблюється, відбувається зменшення сумарної концентрації бікарбонатних і фторид-іонів:



При цьому сумарна робоча обмінна ємність АОА по HCO_3^- і F^- становить 250 мг-екв/м^3 , з них за фтором усього 47 мг-екв/м^3 [32]. У випадку насичення поверхні АОА гідроксильними групами внаслідок обміну останніх на іони фтору підвищується рН. Таким чином, ефективність сорбції фторид-іонів на АОА знижується з підвищенням рН і лужності води. Найбільша сорбційна ємність АОА по відношенню до фторид-іону спостерігається для рН 5,0–6,0 при ступені очищення більш, ніж 95 % [27, 30]. Швидке насичення поверхні сорбенту та зниження ефективності процесу вилучення фторид-іонів спостерігається зі зростанням їх концентрації та швидкості потоку [28–35]. Вміст кальцію, магнію, натрію, хлоридів та інших іонів у вихідній і обробленій воді практично не змінюється.

Регенерація активованого оксиду алюмінію здійснюється лугом, розчином кислоти або сумішшю кислот і кислих солей. Встановлено, що сорбційна ємність залежить від природи регенерантів і становить відповідно $1,15$ і $1,37 \text{ кг/м}^3$ при послідовній обробці сорбенту гідроксидом натрію та соляною кислотою або сумішшю кислот і кислих солей, досягаючи максимального значення $2,5$ – $3,0 \text{ кг/м}^3$ при використанні розчину сульфату алюмінію [27, 28, 30].

Для видалення фторидів з питної води запропонований новий сорбент МОСА, спосіб виготовлення якого складається з обробки оксиду алюмінію з

розміром часток від 0,5 до 0,6 мм сумішшю розчинів 2,5 М MnCl_2 і 10 М NaOH і двостадійного нагрівання: 5 год при 150 °С і 3 год при 500 °С [36].

Як результат, на поверхні АОА утворюється темна плівка MnO_2 . Дослідження сорбції іонів фтору на АОА і МОСА у статичних і динамічних умовах показали, що оптимальне видалення фторидів відбувається при рН 4 – 7, швидкість сорбції й ємність за іонами фтору МОСА набагато вища, ніж у АОА, для обох сорбентів великий вплив на сорбційну ємність в ізоелектричній точці проявляє висота шару. МОСА ефективно регенерується 2,5 % NaOH .

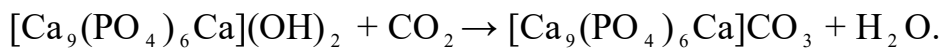
Одержаний новий фільтрувальний матеріал для видалення фторидів – термоактивований боксит (ТАБ), збагачений титаном [37]. Максимальне вилучення фторид-іонів, яке дорівнює 3,8 мг/г, спостерігалось в області рН 5,5–6,5 при тривалості контакту 90 хв. Вихідна вода містила 1 і 10 мг/дм³ фторидів. Наявність іонів, які традиційно присутні у воді, практично не впливала на поглинальну здатність ТАБ, що свідчить про його високу селективність. Адсорбційна ємність сорбенту повністю відновлювалась при обробці гідроксидом натрію.

Запропонована нова техніка модифікації глинозему – активація електричним полем [33, 34]. При тривалості активації 120 хв при потенціалі 100 мВ, рН 3,5–5,0 і співвідношенні вихідної концентрації фторидів до оксиду алюмінію встановлено підвищення сорбційної ємності на 50 % тільки при високих значеннях іонної сили очищуваної води – вмісті NaCl 800 мг/дм³.

У цілому, використання АОА, модифікованого різними активаторами, є економічним і ефективним методом знефторення води, що дозволяє знизити вміст фторидів до 1 мг/дм³. Недоліком методу є суттєва залежність від рН. Крім того, розмір зерен промислових зразків АОА 13 мм є причиною низької швидкості дифузії розчину в середину часток, що обмежує використання

сорбенту для очищення великої кількості води. Процес можна пришвидшити, зменшуючи розмір часток до 3 мм, проте виникають операційні проблеми. Крім того, при довготривалій експлуатації відбувається накопичення бактерій у фільтрувальному шарі, що призводить до більш високого порівняно з вихідною водою, вмісту бактерій в очищеній воді [20, 21, 28, 36, 38].

Як ефективні сорбенти для вилучення фторид-іонів можуть бути використані оброблені лужними розчинами фосфату кальцію, гідроксилапатит (ГА), суперфосфат, кісткове вугілля та інші фосфатовмісні матеріали [13, 22, 39–41]. Поверхня одержаних при цьому матеріалів насичена або гідроксильними, або карбонатними іонами, що заміщуються в процесі фільтрування на фторид-іони [2, 27, 21, 40, 41]. Знефторення доцільно проводити в слабкокислому середовищі, а при регенерації послідовно використовувати обробку завантаження гідроксидом натрію та вуглекислою. При цьому апатит заряджається обмінним карбонатним іоном і переходить в карбонатну форму:



Більш високий ступінь вилучення фторидів, на думку авторів, обумовлений меншим підвищенням рН води в процесі іонного обміну.

Досліджений ступінь вилучення іонів фтору з води природними і синтетичними сорбентами: закарпатським морденітом, хібинським фторапатитом, кальцій фосфат і їх сумішами [42]. При вихідному вмісті фторидів 10 мг/дм³ найкраще очищення води до 92–94 % забезпечують фосфатом кальцію і його суміші з морденітом і апатитом у масовому співвідношенні 1:1 і 1:1:1 при дозі, що дорівнює 1 г/дм³. Використання методу повного факторного експерименту дозволило авторам зробити висновок, що ефективність сорбційного процесу для вибраних умов залежить в основному від вихідної концентрації фторид-іонів.

Досить високу сорбційну ємність кісткового вугілля (4 мг F⁻/г) автори [2, 13] пов'язують в основному з присутністю в його складі гідроксилапатиту, одна або дві гідроксильні групи якого заміщуються фторид-іонами. Підготовку сорбенту проводять у печі при випалюванні з обмеженою подачею або без повітря при температурі 550 °С і тривалості випалювання 4 год. Регенерація кісткового вугілля здійснюється 1 % розчином гідроксиду натрію, надлишок якого видаляється водою або слабким розчином фосфорної кислоти.

Вивчена ефективність синтетичного гідроксилапатиту (ГА), одержаного обробкою технічного суперфосфату лужним розчином і висушуванням при 110 °С із розміром зерен 1–3 мм при очищенні води, що містить 5–6 мг/дм³ іонів F⁻ [2, 21]. Поглинальна ємність гідроксилапатиту максимальна (6 мг F⁻/г) у перших циклах процесу, а потім знижується до стабільної величини 3,5–4 мг/г. Незважаючи на більшу селективність гідроксилапатиту по відношенню до фторид-іонів, наявність у воді значної кількості хлорид-іонів знижує його ефективність у середньому на 20 %.

Більш висока сорбційна ємність порядку 5,6–10,7 мг F⁻/г встановлена для синтетичного ГА, одержаного з гідроксиду кальцію та фосфорної кислоти в температурному режимі 60–105 °С [43], що свідчить про суттєвий вплив методу одержання сорбенту на його поглинальну здатність.

За статичних умов у діапазоні рН 2–9 досліджені сорбційні властивості по відношенню до іонів фтору гідроксилапатиту, синтезованого відповідно до [44]. Показано [40], що високого ступеня видалення F⁻ на рівні 97–98 % можна досягти при співвідношенні твердої фази сорбенту до розчину 1:100 і вихідному вмісті фторидів 10–30 мг/дм³. Незначне збільшення рН очищеної води в процесі сорбції автори [40, 44] пов'язують з витісненням гідроксильних груп з поверхні ГА в результаті іонного обміну з F⁻ при утворенні малорозчинного фторapatиту Ca₁₀(PO₄)₆F₂.

Глинисті мінерали, які мають розвинуту поверхню та високу здатність до сорбції та катіонного обміну, також можуть бути використані в процесі знефторення води [21, 27, 45–47]. Вважається, що адсорбція F^- на глинистих мінералах обумовлена присутністю аморфних гідроксидів алюмінію [13, 20, 21].

Монтморилоніт має більш високу поглинальну здатність по відношенню до фторид-іонів порівняно з каолінітом [21, 41]. Вилучення іонів F^- супроводжується десорбцією з поверхні монтморилоніту іонів Cl^- і NO_3^- . Присутність у воді SO_4^{2-} і PO_4^{3-} майже не впливає на ступінь вилучення фторидів [41, 43].

Відносно невисоку поглинальну здатність природних глинистих мінералів можна підвищити випалюванням [2, 20, 21] або попередньою хімічною обробкою 1 %-ними розчинами соди та соляної кислоти [21, 48], алюмовміщуючими реагентами [13, 27, 49], розчином хлориду натрію [50].

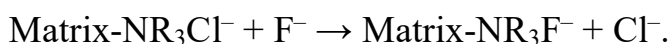
Слід відмітити, що область застосування модифікованих глинистих сорбентів як фільтруючих матеріалів у процесах знефторення обмежена, оскільки при обробці лужних вод відбувається переважне утворення гідроксиду алюмінію, пластівці якого призводять до швидкого забивання завантаження, зниження фільтроциклу та необхідності повторного модифікування [2, 45, 52].

Показана [51] можливість використання модифікованого солями алюмінію глауконіту, що дозволяє знизити вміст фторид-іонів до рівня ГДК. Встановлено оптимальні умови модифікування: $pH = 4-5$, $C_{Al(III)} = 0,15-0,2$ мг/дм³.

Ряд досліджень присвячено вивченню сорбції фторид-іонів оксидом і гідроксидом магнію [15, 21, 27, 52]. Відмічені фактори, що вказують на неефективність застосування цього реагенту в статичних умовах: висока вихідна вартість MgO внаслідок складності підготовки та значні витрати його (~ 160 г/мг F^-) для забезпечення потрібного ступеня очищення, а також

сильнолужне середовище (9–10) очищеної води [21, 52]. Невисока ємність поглинання ($\sim 0,9$ мг F⁻/г) встановлена для магнезійних сорбентів і при знефторенні в динамічних умовах. Крім того, регенерація гідроксидом натрію лише частково відновлює їх вихідну ємність за фтором, що потребує часткої заміни сорбенту свіжим і призводить до подорожчання процесу [13, 27].

Відомо, що видаляти з води іони фтору здатні іонообмінні смоли різної основності, поверхня яких насичена OH⁻ або Cl⁻ -іонами [20, 53–55]. Найбільша ємність притаманна аніонітам, які містять четвертинну аміногрупу. Процес обміну внаслідок більш високої електронегативності F⁻ протікає за реакцією:



Проведена порівняльна оцінка ефективності вилучення фторидів з води при використанні іонообмінних смол у гідроксильній формі Tulsion A-27, Levatit MII-59, Deaceodit FF-1P, Amberite IRA-400 [21, 54]. Встановлено, що обмінна ємність знижується в цьому ряду зліва направо; цей параметр погіршується при наявності у воді сульфатних, карбонатних та інших аніонів, які конкурують із фторид-іоном [56]. Процес іонного обміну може бути ефективним лише при концентрації фторидів менш, ніж 10 мг/дм³.

Катіонообмінні смоли, попередньо оброблені розчином сульфату або оксихлориду алюмінію [55], також можна використовувати як дефторуючий матеріал. Обмінна ємність таких завантажень дещо вища, ніж у випадку аніонітів. Відновлення іонообмінної здатності завантаження проводиться послідовною обробкою 1 %-ним розчином сульфату або 2–4 %-ним розчином основного хлориду алюмінію і водою [21].

Незважаючи на 90–95 % видалення фторидів, метод характеризують висока собівартість процесу внаслідок вартості самого матеріалу, його попередньої обробки, регенерації, необхідності утилізувати збагачених фтором відходи, зниження ефективності очищення в присутності

конкурентноздатних аніонів, низького рН очищеної води та забруднення її хлорид-іонами. З урахуванням зазначеного, використання іонообмінних смол доцільне при одночасному знесоленні та видаленні надлишку фторидів із води [2, 20, 21].

В роботі [57] досліджено процес сорбції фторид-іонів із води розповсюдженим в Україні природним сорбентом – сапонітом. Показано, що модифікація сапоніту 1 %-ним розчином соляної кислоти, підвищує на 30 % ефективність застосування цього сорбенту для знефторення природних вод, а також дозволяє регулювати жорсткість очищеної води. Випробування ефективності сорбції фторид-іонів природним і модифікованим сапонітами проводили на воді з водогону (м. Миргород), де початкова концентрація фторид-іонів становила 3,1 мг/дм³. Ступінь вилучення фторид-іонів досягав 80 і 82 % для природного і модифікованого сапонітів відповідно лише при рН < 3.

Суттєвим недоліком деяких сорбційних методів є неможливість їх використання в динамічному режимі очистки через високу дисперсність фільтрувальних матеріалів, тому такі сорбенти застосовуються для очищення стічних вод тільки за статичних умов, і в технологічному плані вони недоцільні при очищенні великих об'ємів води [58]. До того ж деякі сорбенти проявляють високий ступінь зв'язування фторид-іонів у кислому або лужному діапазоні рН, що робить їх непридатними для очищення підземних вод у питних цілях.

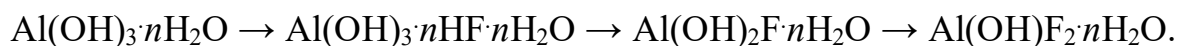
1.3.2 Сорбція фторид-іонів пластівцевим осадом

Реагентами, що найчастіше використовують в сорбційних методах, є солі кальцію, магнію, алюмінію, заліза, фосфатні сполуки та ін. Видалення фторидів з води при цьому обумовлено сорбцією фторид-іонів на активних осадах відповідних гідроксидів [2, 11, 13, 21, 26, 27, 59–62].

Якщо вміст фторид-іонів у вихідній воді перевищує 12–15 мг/дм³, доцільно провести попереднє вапнування (не менш, ніж 1,5 мг оксиду кальцію на 1 мг фтору), що дозволяє зв'язати основну частину іонів F⁻ у фторид кальцію. Низька розчинність Ca(OH)₂ обумовлює великі витрати реагенту, тому частіше застосовують або суміш вапна з добре розчинним хлористим кальцієм, або тільки останній [27, 59, 60]. Проте, вапнування не може забезпечити необхідного для питної води ступеня очищення через відносно високу розчинність CaF₂.

Метод осадження – коагуляції забезпечує вилучення фторидів свіжосформованими осадами гідроксидів магнію, алюмінію, заліза та трикальційфосфату. Для видалення 1 мг фтору [13, 27] необхідно в середньому 2 мг-екв/дм³ солей магнію (хлорид або сульфат магнію та вапно); 30 мг трикальційфосфату (вапно та ортофосфорна кислота) та 30–35 мг Al₂O₃ для сульфату алюмінію, сода або вапно для необхідного лужного резерву.

При знефторенні води гідроксидом алюмінію в воду вводять сульфат алюмінію, в результаті гідролізу якого утворюється колоїдний гідроксид алюмінію Al(OH)₃, який сорбує фторид-іони [13, 39]. Методом ІЧ-спектроскопії показана можливість утворення перехідних гідроксофторидних комплексів змінного складу зі збільшенням співвідношення концентрацій [Al³⁺] : [F⁻] [63]:



Вважають, що гідроксокомплекси алюмінію утворюють частки золю [64], склад яких залежить від температури, рН і концентрації речовин, які реагують, а також від аніонного складу середовища.

На ступінь вилучення фторид-іонів вирішальним чином впливає величина електрокінетичного заряду (ζ -потенціал) утворених часток золю, який визначає їх здатність до коагуляції; це у свою чергу залежить від рН середовища. Найбільш повне протікання процесу коагуляції відбувається при

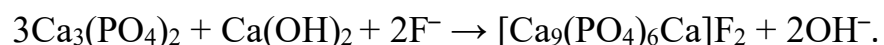
pH 6,3–6,6, коли величина ζ -потенціалу часток золю, що визначається ізоелектричною областю потенціалів, наближається до нуля. Зі збільшенням pH оброблюваної води ступінь очищення від іонів фтору знижується. Максимальний ступінь очищення досягається в зазначеному інтервалі pH і співвідношенні $[Al^{3+}]:[F^{-}] = 4,6:1$, при якому ступінь зв'язування в комплекс фтору з алюмінієм знаходиться в межах 88–93 %. У цих умовах залишкова концентрація фторид-іонів становить 0,115–0,125 моль/дм³.

На ефективність очищення впливає також вміст гідрокарбонатних іонів HCO_3^{-} , які визначають твердість води. Зі збільшенням кількості HCO_3^{-} -іонів в оброблюваній воді від 0 до 20 моль/дм³ ступінь зв'язування фторид-іонів у комплекси знижується з 84 до 21 %. Тому дефторування води протікає більш ефективно після зниження її твердості.

Витрати сульфату алюмінію на зниження фторид-іонів від 5 до 1 мг/дм³ при значеннях pH 5–5,5 складають 40–50 мг/мг видалених з води фторид-іонів [13, 39]. Цей метод завдяки великим витратам сульфату алюмінію (200–250 мг/дм³ при вмісті фторидів у вихідній воді 5 мг/дм³) та вапна, а також необхідності точного дозування реагентів дуже складний в експлуатації [13].

Для знефторення води може застосовуватися сорбція основним хлоридом алюмінію $Al_2(O_2OH)Cl$, який утворює осад основних солей алюмінію в досить широкому діапазоні значень pH і має високу сорбційну ємність. Як споруди для обробки води цим реагентом рекомендується використовувати контактні освітлювачі. Попереднього підкислення вода не потребує. При введенні 6–8 мг/дм³ основного хлориду алюмінію (в перерахунку на Al_2O_3) видаляється від 1 до 2 мг/дм³ фторид-іонів, а також добре коагулюються домішки води [39].

При введенні в вапняну воду 1 %-ного розчину *o*-фосфорної кислоти фторид-іони зв'язуються свіжоосадженим фосфатом кальцію за реакцією:



Витрати фосфату кальцію складають 30 мг/мг видалених з води фторид-іонів [13, 39]. Суттєвим недоліком цього методу є важкість регенерації фосфату кальцію та значні витрати *o*-фосфорної кислоти на приготування нової дози суспензії [13].

Ефективне очищення від фторид-іонів може бути здійснене сполуками титану (IV), зокрема гідратованими сульфатами оксититану, які одержували з титансульфату $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [65]. Сорбція фторид-іонів з водних розчинів оксотитану (IV) відбувається за реакцією:

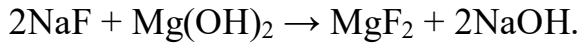
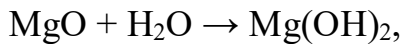


Витрати 800 мг/дм³ $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ достатньо для глибокого очищення води, що містить 10 мг/дм³ F^- ; при цьому досягається вміст фторид-іонів 0,5–0,6 мг/дм³ F^- .

Широке застосування для дефторування підземних вод Індії, що містять до 30 мг $\text{F}^-/\text{дм}^3$, отримав розроблений на основі багаторічних досліджень метод Nalgonda [29, 30]. Ця технологія включає ряд процесів: змішування води з коагулянтном (солями алюмінію), вапном (содою) та білильним вапном; седиментацію коагульованої зависі не менше, ніж 2–4 год та фільтрацію через піщані фільтри. Витрати коагулянту визначаються вмістом фторид-іону і в середньому становлять 30 мг $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{мг F}^-$. Додавання вапна (соди) гарантує адекватну лужність для ефективного протікання гідролізу коагулянту та запобігання зростання вмісту залишкового алюмінію в питній воді. Окрім фторидів (до 1,5 мг/дм³) знижується каламутність, кольоровість, запах, видаляються пестициди та органічні речовини, мікроорганізми. Метод знайшов використання для знефторення підземних вод у Кенії, Танзанії, Китаї та ін. країнах [11, 62, 66].

Для забезпечення населення невеликих сільських громад якісною питною водою розроблений метод, який полягає в обробці води оксидом

магнію, гідроксидом кальцію та бісульфатом натрію [11]. Вилучення фториду протікає за реакціями:



Розглянутий метод забезпечує високу ефективність очищення (~ 80 %) та застосовується для знефторення підземних вод з вмістом іонів фтору 2–20 мг/дм³. Запропоновано використання коагулянту, що утворюється при цьому, для фторування вод, які містять менше, ніж 0,7 мг F⁻/дм³ [67].

Із розвитком технологій одержання високоефективних коагулянтів поліоксисульфатів і поліоксихлоридів алюмінію стало можливим використання їх як реагентів в процесах знефторення. При цьому не тільки знижуються витрати в середньому на 25–30 % коагулянту порівняно з сульфатом алюмінію, але й лужних реагентів (вапна, соди), а також покращується процес седиментації та відстоювання [26, 68].

Розроблений реагентний метод [62], який дозволяє при невеликих часових витратах забезпечувати ступінь очищення води від фторид-іонів більш, ніж на 98%. Процес включає дві стадії: попередню обробку вапном та обробку води реагентом HUCOR FL у контрольованому діапазоні рН = 7,5–7,8. Реагент HUCOR FL – це суміш нерозчинного оксиду алюмінію та розчинної комплексної солі алюмінію (рН = 1,2–2,7). Використання HUCOR FL дозволяє видалити фториди до концентрації < 0,5 мг/дм³.

Доцільно використовувати як реагенти для дефторування підземних вод середні та основні солі заліза. Так, очищення ґрунтових вод з вмістом фторидів 25 і 50 мг/дм³ проводили за допомогою оксигідроксиду заліза в діапазоні доз 25–50 мг/дм³ за залізом. Ефективність в оптимальній області рН = 2,0–5,0 в середньому складала 90 % [69], проте вимагає наступної стадії нейтралізації рН.

Розглянутий матеріал дозволяє відмітити переваги та недоліки методу коагулювання – осадження. До переваг відносяться дешевизна та доступність у виконанні, використання недефіцитних реагентів. До недоліків – неможливість використання при високому (більше 10 мг/дм³) вмісті фторидів, що потребує більших доз коагулянтів та призводить до різкого збільшення сольового вмісту у вигляді сульфат- або хлорид-іонів; небезпека збільшення концентрації розчиненого алюмінію в питній воді, що неприпустимо з урахуванням його негативної дії на організм людини; необхідність регулярного аналізу очищеної води, параметри якої змінюються в широких межах, а також точного дозування реагентів; жорсткий контроль рН та лужності питної води (стабілізаційна обробка). Використання методів осадження та співосадження при знефторенні води обумовлює, як правило, необхідність наступної стадії обробки – фільтрування через різні сорбенти.

1.3.3 Електро- та гальванокоагуляція

Високоактивний гідроксид алюмінію одержують при електрокоагуляції за рахунок анодного розчинення алюмінієвих або дюралюмінієвих електродів без використання хімічних реагентів, разом з якими у воду надходить значна кількість додаткових солей [20, 21, 27, 70–75]. Дефторування методом електрокоагуляції, як і у випадку використання алюмінієвих коагулянтів, обумовлене формуванням нерозчинних комплексів $[Al(OH)_{3-x}F_x]$.

Використання з цією метою залізних електродів обмежується тим, що органічні сполуки, що знаходяться у воді, й їх комплекси утворюють з електрогенерованим залізом або більшу кількість дрібнодисперсних зародків, які практично не осідають у відстійниках і погано затримуються, або сильно забарвлені комплекси (особливо з гуміновими кислотами), внаслідок чого відбувається підвищення кольоровості оброблених вод порівняно з вихідними [23].

Основним фактором, який впливає на поглинальну здатність гідроксиду алюмінію, що утворюється електрохімічним способом, є рН, оптимальне значення якого коливається в межах 6,4–6,6 [27], за іншими даними 6–8 [70].

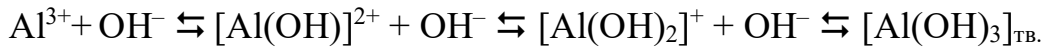
Катіони Al^{3+} , які перейшли в розчин, гідролізуються та функціонують як активні коагулянти; 1 г розчиненого алюмінію еквівалентний 6,35 г сульфату алюмінію [22]. Енерговитрати варіюють струмовим навантаженням і відстанню між електродами; теоретичні витрати електроенергії на отримання 1 г алюмінію повинні складати близько 12 Втгод, фактичні ж енерговитрати значно вищі внаслідок теплових витрат, додаткового опору оксидної плівки, що утворюється на поверхні електродів, і низки інших чинників [11].

Електрохімічно одержаний гідроксид алюмінію відрізняється високою сорбційною здатністю; заряд його значною мірою залежить від рН середовища [76] – у кислому середовищі гідроксид поводить себе як основа, і потенціалвизначальними іонами є $Al(OH)_2(H_2O)_4^+$ і $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$. З іншого боку, за даних умов цей осад – складна система мономерів гідроксиду алюмінію, а також полімерних катіонів різного складу [77], що сорбують фторид-іони своєю розвинутою поверхнею. Слід додати, що алюміній із фтором здатний утворювати фторкомплекси типу $[AlF_n]^{3-n}$, де $n=1-6$. Не виключено, що такі комплекси утворюються при очищенні природних вод.

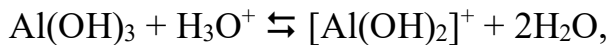
Процеси, що відбуваються при електролізі, можна відобразити узагальненими реакціями [23]:



При цьому прикатодний шар завдяки дифузії й інтенсивному масообміну підлужується. В інтенсифікованих умовах електролізу іони алюмінію ступенево реагують з OH^- -іонами за реакціями:



Згідно з уявленнями [75], утворена тверда фаза осаду в об'ємі розчину реагує з іонами гідроксонію H_3O^+ :



у результаті чого розчин поступово підлужується. Коли добуток $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ стає рівним добутку розчинності гідроксиду алюмінію, рН розчину змінюється незначно, і тільки після цього електроліз приводить до накопичення твердої фази $\text{Al}(\text{OH})_3$ і повільному зростанню значень рН. У цьому процесі активні перехідні сполуки $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ і $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ реагують з іонами фтору, утворюючи гідроксофторидні комплекси алюмінію різноманітного складу: $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$, які співосаджуються сумісно з гідроксидом алюмінію.

Електрокоагуляційне дефторування було випробувано при очищенні підземної води в м. Бельці (Молдова) і включало стадії: попереднього підкислення (рН = 6,5); електрокоагулювання; відстоювання; фільтрування [27]. В очищеній воді (рН = 7–7,5) вміст залишкового алюмінію і фторидів не перевищував ГДК для питної води.

Позитивні результати були одержані при випробуванні напівпромислової установки з електрохімічного знефторення води з вихідним вмістом фторидів 5–15 мг/дм³ [71]. На відміну від [27, 70], попереднє підкислення соляною кислотою проводили до рН 4,5, оскільки при цьому витрати алюмінію і питомої електроенергії на грам фтору, що

вилучається, були найменшими при необхідному ступені очищення. Знайдено, що проведення електрокоагуляційного процесу за малої густини струму на електродах не тільки підвищує ефект знефторення, але і знижує витрати електроенергії. За оптимальну величину прийнята щільність струму 10–20 А/дм², оскільки менші значення обумовлюють збільшення розмірів електролізера.

Визначені оптимальні параметри процесу електрокоагуляційного очищення води від фторидів в режимі циркуляції розчину [72]: швидкість циркуляції 200 дм³/год, щільність струму 0,285 А/дм², тобто дещо вища, ніж у [71]. Проведені випробування показали, що очищення води від фторид-іону (14–20 мг F⁻/дм³) до ПДК здійснюється при тривалості циркуляції 30–40 хв. При цьому витрати алюмінію становили 0,3 кг/дм³ і 2,0 кВт·год/м³, рН змінюється від 10–12 до 9–10.

Важливою відмінністю діафрагмового електролізера від розглянутих вище є розділення води, що надходить на очищення, на два потоки – менша частина (10–15%) прямує в катодну камеру, більша (85–90 %) – в анодну. В анодній камері відбувається підкислення за рахунок електролізу води без додаткового введення кислих реагентів, насичення іонами алюмінію та формування активного гідроксиду алюмінію. У воді, що надходить до споживача, вміст фторидів не перевищує 1,2 мг/дм³ [27, 70]. Проте при цьому не вирішене питання використання фторовмісного розчину з підвищенням рН у катодній камері, тобто десята частина води скидається в каналізацію.

Проведені дослідження процесу електрокоагуляції з використанням біполярних електродів при очищенні як модельних, так і підземних вод із вихідним вмістом 5–10 мг F⁻/дм³ в електролізерах періодичної [73] і безперервної [74] дії. Визначені оптимальні експлуатаційні режими: температура ~ 20 °С, рН у діапазоні 5–7,6, густина струму 75 А/м² і відношення площі електродів до витрат очищуваної води приблизно 25 м²/м³.

Необхідний ступінь очищення води від фторид-іонів досягається при витратах металічного алюмінію 17 г/г F^- [73].

Дослідження впливу сили струму на процес електрокоагуляції показало, що при струмі в 60 А навіть зниження витрат води не забезпечує необхідного очищення від фторид-іонів [74]. При цьому відмічено виділення газу за рахунок електролізу води, що може бути використано для відділення малорозчинного фторалюмінієвого комплексу від очищуваної води електрофлотацією [73, 74]. Зменшення струму до 40 і 25 А забезпечує сталий режим процесу знефторення при витратах алюмінію 13,5 г/г F^- . Таким чином, при наявності дешевої електроенергії електролізер безперервної дії з біполярними електродами може успішно застосовуватися для глибокого знефторення невеликих об'ємів води.

Позитивними якостями електрохімічного коагулювання є те, що воно дає змогу вилучати з води забруднення у вигляді суспензій колоїдів мінерального, органічного та біологічного походження, у тому числі й тих, що обумовлюють кольоровість, а також розчинені гази, емульговані та поверхнево-активні речовини, феноли тощо; при цьому очищувана вода не збагачується аніонами Cl^- і SO_4^{2-} , для реалізації методу замість громіздкого реагентного господарства використовується компактна апаратура, яку легко експлуатувати, процес можливо повністю механізувати й автоматизувати. Але широкому впровадженню методу перешкоджають неможливість обробляти великі об'єми води. Значні витрати електроенергії та металічного алюмінію, а також швидка пасивація електродів – основні недоліки зазначеного методу.

В ряду електрохімічних методів очищення природних і промислових стічних вод від іонів важких та кольорових металів, органічних та металовмісних барвників, поверхнево-активних та миючих речовин все більшу популярність останнім часом здобуває метод гальванокоагуляції, що відноситься до числа перспективних безреагентних методів очищення. Метод

гальванокоагуляції отримав розвиток у процесах очищення водних систем з кінця 70 - х – початку 80 - х років минулого століття завдяки роботам В.А. Феофанова [78, 79]. Гальванокоагуляція занесена до реєстру ЮНЕСКО, що рекомендує її як новітній метод очищення [78, 80]

Зазначений метод ґрунтується на розчиненні алюмінію або заліза в полі коротко замкнутого гальванічного елемента алюміній-кокс або залізо-кокс при змінному контакті компонентів гальванопари, яка складається з напівелементів, що мають різні стандартні потенціали (E) у водних розчинах. Найбільш перспективні з них: Al (E = - 1,662 В), Fe (E = - 0,44 В), Cu (E = + 0,337 В) і кокс (E = + 0,792 В). За рахунок різниці електричних потенціалів алюміній (залізо) поляризується анодно і переходить у розчин у вигляді іонів без накладання струму від зовнішнього джерела. При цьому кокс у гальванопарі поляризується катодно. Цей метод вигідно відрізняється від інших електрохімічних процесів значно нижчими енерговитратами, простотою апаратурного оформлення, незначними вимогами до кваліфікації обслуговуючого персоналу [23, 81].

Процес здійснюється в проточних обертових барабанах – гальванокоагуляторах, де як елементи гальванопари завантажуються суміш залізного або алюмінієвого скрапу з коксом (графітом, мідною стружкою). З цією метою як правило використовують промислові продукти або промислові відходи (залізородні окатиші, металічну стружку, ошурки після механічної обробки металів, залізні або алюмінієві). При наявності на стружці олії або нафтопродуктів їх необхідно видалити шляхом промивки або активації розчином соляної кислоти з наступною промивкою водою.

Зазвичай використовують частки розміром 5–7 мм. Вибір гальванопари визначається конкретною задачею з очищення водних розчинів. Звичайно, для видалення токсичних металів застосовують кокс – залізо, для підвищення ефективності видалення аніонів з води як анодний матеріал завантаження використовують алюміній. Для видалення благородних металів як

гальванопару використовують залізо – мідь [82]. Катодний матеріал (графіт, кокс, мідь) витрачається в незначній кількості, лише за рахунок стирання та механічного виносу. Втрати скрапу періодично повинні поповнюватись.

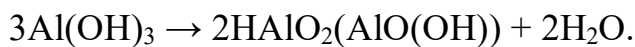
Всі процеси при гальванокоагуляції здійснюються, як правило, без введення хімічних реагентів. У процесі очищення стічних вод цим методом не виділяються шкідливі речовини та небезпечні гази, а за рахунок часткового видалення сульфатів, фосфатів та хлоридів знижується загальний солевміст стоків, що очищуються. Метод не лише забезпечує глибоке очищення стоків, але одночасно, автоматично, без втручання, приводить до нейтральної реакції як кислі, так і лужні стоки, а низькі витрати електроенергії роблять його переважаючим серед інших електрохімічних методів [83, 84].

Гальванокоагуляція характеризується рядом послідовних і одночасно практичних фізико-хімічних процесів:

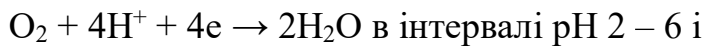
- робота короткозамкненого гальванічного елемента при контакті гальванопари між собою, що приводить до електрохімічного розчинення металів (заліза, алюмінію) і переходу іонів у розчин;
- процеси цементації кольорових металів, при яких відбувається катодне відновлення металів на мікроділянках поверхні;
- окисно-відновні процеси та комплексоутворення, що протікають в об'ємі водних розчинів;
- процеси гідратоутворення, каталіз та фазово-дисперсні перетворення, що приводять до утворення рентгеноаморфних і кристалічних фаз осаду різноманітної структури та складу;
- процеси сорбції, що супроводжуються оклюзією забруднюючих речовин з води частинками оксигідратів заліза або алюмінію, які утворилися, при цьому мають місце процеси іонного обміну;

– процеси коагуляції та фазово-дисперсних перетворень, що приводять до феритизації осадів і забезпечують їх покращені седиментаційні властивості [23].

Що стосується алюмінію, який використовується в гальванопарі з вуглецевим компонентом (коксом), то різниця стандартних потенціалів досягає майже 2 В. Внаслідок цього алюміній електрохімічно розчиняється і переходить у розчин [85]:



На поверхні катоднополяризованого вуглецю повинна переважно відбуватися реакція відновлення кисню [23, 85]:



Відомо, що іони алюмінію в розчинах утворюють розчинні позитивно заряджені гідросокомплекси з різним фактором полімеризації та зарядом [86, 87].

У розбавлених водних розчинах за відсутності комплексоутворювачів та $\text{pH} < 3$ алюміній існує у вигляді тризарядного аквакомплексу $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ октаедричної структури, де кожна з шести молекул води першої координаційної сфери з'єднана з двома молекулами води другої сфери. Обмін молекул води, координованих іонами алюмінію, здійснюється за дисоціативним механізмом [88].

Якщо розчин має $\text{pH} > 3$, то починається гідроліз іонів алюмінію, що протікає багатоступенево [87]. При підвищенні pH розчину до 3,8–4,9 і концентрації іонів алюмінію $\leq 10^{-3}$ моль/дм³ утворюються мономерні аквагідросокомплекси $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Зі збільшенням концентрації іонів

алюмінію в розчині ($> 10^3$ моль/дм³) і особливо співвідношення $C(\text{OH}^-)/C(\text{Al}^{3+})$ відбувається гідролітична полімеризація з утворенням димерів $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_24(\text{OH})_2]^{4+}$. У випадку збільшення в розчині співвідношення $C(\text{OH}^-)/C(\text{Al}^{3+})$, тобто підвищення значень рН, подальша полімеризація може привести до утворення тетрамерів $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_36(\text{OH})_6]^{6+}$. У результаті гідролітичної поліконденсації димерів і тетрамерів утворюються шестиядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_36(\text{OH})_{12}]^{6+}$, циклічна структура яких подібна гідраргіліту. У гідраргіліті кожен атом алюмінію оточений шістьма групами OH^- , які утворюють його внутрішню сферу. Гідраргіліт має шарувату структуру. Кожен його шар побудований з Al -октаєдрів, які з'єднані між собою ребрами так, що утворюються шестичленні кільця. Групи OH^- нижньої частини одного шару накладаються на такі самі групи OH^- верхньої частини нижче розташованого шару, з'єднуючись за допомогою водневого зв'язку [88]. Початок осадження $\text{Al}(\text{OH})_3$ спостерігається при рН $\sim 4,0$; інтервал повного осадження – 5,0–7,5 [86, 87].

При рН > 5 , при певних значеннях концентрацій Al^{3+} і $C(\text{OH}^-)/C(\text{Al}^{3+})$ утворюється, імовірно, тришаровий аквагідроксокомплекс $[\text{Al}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{OH})_{42}]^{6+}$, де середній шар з'єднаний з верхнім і нижнім по ребрах октаєдрів водневими зв'язками. За попередніми розрахунками, цей поліядерний комплекс разом з гідратною оболонкою має розмір 1,8–2,4 нм і являє собою міцелу шаруватої структури, яку умовно можна уявити таким чином: $\{[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_3[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]\}^{6+}$. Коагуляція міцел здійснюється завдяки гідролітичній взаємодії верхнього та нижнього шарів або по бічним ребрам за допомогою водневих зв'язків. При достатньо високій концентрації гідроксид-іонів гідроліз може відбуватися безпосередньо до $\text{Al}(\text{OH})_3$ зі структурою гідраргіліту [88].

Фтор – надзвичайно активний металоїд і утворює сполуки з більшістю елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва [13]. У водних розчинах фторид-іони разом з гідроксисполуками алюмінію утворюють алюмо-

фторидні гідроксокомплекси на зразок $[\text{AlF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{AlF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{AlF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Першими апаратами для проведення гальванокоагуляційних процесів стали барабанні коагулятори типу КБ-1, КБ-2, КБ-8, що випускаються АТ «Бердичівський машинобудівний завод ПРОГРЕС», Україна. Основою для їх розробки став винахід В.А. Феофанова та співпрацівників. Надалі було запропоновано безліч різних конструкцій, які враховували особливості механізму хімічних процесів та роль кисню повітря при їх перебігу. Інтенсивна аерація – фактор, який підвищує ступінь очищення.

Процес гальванокоагуляції – процес масообмінний, тому суттєвим фактором, який впливає на його ефективність та інтенсивність, є характер гідродинамічних обставин на границі розподілу фаз наповнювач (тверда фаза) – розчин, що обробляється (рідка фаза). Одним з найрадикальніших методів, що дозволяє подолати лімітуючу дію дифузійного бар'єру, є створення нестационарних гідродинамічних умов на границі розподілу фаз, наприклад, за допомогою перемішування завантаження та пульсацій потоку рідини, що обробляється. У зв'язку з цим була розроблена концепція нового покоління гальванохімічних апаратів. Створені різні їх конструкції, що акумулюють у собі переваги існуючих апаратів, розвинуті нові підходи для ефективного очищення води [23].

1.3.4 Мембранні методи: електродіаліз, нанофільтрація і зворотний осмос

Теперішній час – це період розвитку та широкого використання в різних сферах мембранних процесів першого покоління. Такими є електродіаліз (ЕД), нанофільтрація (НФ) та зворотний осмос (ЗО) [89–109]. Раніше ці методи практично не застосовувалися для очищення (зокрема, від іонів фтору) природних та підземних вод через високі експлуатаційні витрати. Але

внаслідок підвищення вимог до якості питної води, зацікавленість до використання для дефторування води ЕД, НФ та ЗО останнім часом зростає.

ЕД – це мембранний процес знесолення води під дією поля постійного електричного струму [89, 96–98]. Між катодом і анодом по черзі розміщується велика кількість катіоно- й аніонообмінних мембран, які вибірково пропускають відповідно катіони й аніони. Ефект електродіалізного знесолення води полягає у формуванні очищеного й концентрованого розчинів у різних камерах, які чергуються. Кількість іонів, які переносяться, пропорційна густині струму, що обмежується виникненням у процесі знесолення концентраційної поляризації – основного недоліку ЕД. Мембрани, що використовуються при ЕД, повинні мати високу селективність, електропровідність, механічну міцність, а також помірний ступінь набрякання.

В роботі [92] наведені результати очищення води з загальним солевмістом близько 3 г/дм^3 і $3 \text{ мг F}^-/\text{дм}^3$ методом ЕД з хімічною попередньою обробкою і без неї. При цьому був використаний електродіалізатор пакетного типу продуктивністю $150 \text{ м}^3/\text{год}$, який складається з 10 пар катіоно- (СМХ і СМС) і аніоноселективних (АКС і АФН) мембран, кожна з яких мала робочу площу 200 см^2 . Максимальні значення струму та напруги дорівнювали відповідно 9 А і 10 В . Очищення здійснювали в два етапи тривалістю відповідно 15 і 10 хв . Двостадійний ЕД забезпечував зниження солевмісту на $97,7 \%$ і кінцевий вміст фторид-іонів $\sim 0,63 \text{ мг/дм}^3$ при зниженні рН від $6,5$ до $5,7$; витрати енергії становили $0,808 \text{ кВт/кг}$ вилученої солі. У випадку хімічної попередньої обробки карбонатом і гідроксидом натрію ЕД проводили в одну стадію протягом 35 хв через мембранну пару АФН/СМХ. У цілому ефективність процесу знесолення та знефторення в цьому випадку становила відповідно $91,5 \%$ і 73% при більш низьких витратах енергії – $0,71 \text{ кВт/кг}$. Економічно й екологічно доцільним, на думку авторів [92, 96, 97], є використання ЕД без

хімічної попередньої обробки для знефторення води з підвищеним солевмістом.

ЕД був використаний для очищення води, солевміст якої коливався в межах 2,1–4,8 г/дм³, з вихідною концентрацією фторидів 5, 10, 15 і 20 мг/дм³ [95]. Проведені дослідження та встановлені оптимальні технологічні параметри процесу свідчать про перспективність використання даного методу для очищення солонуватої води (до 5000 мг/дм³), яка містить до 15 мг/дм³ фторид-іонів, що дозволяє отримати воду з концентрацією розчинених речовин та фторидів ≤ 600 мг/дм³ і $\leq 1,5$ мг/дм³ відповідно. Витрати електроенергії при цьому склали 1 кВт/кг видалених солей. Знефторення підземних вод електродіалізом, як відмічають автори [11, 13, 89, 91] економічно вигідно для країн Близького Сходу, де питна вода, на відміну від західних країн, досить дорогий продукт, тоді як енергія відносно дешева.

НФ і ЗО належать до так званих баромембранних методів, в яких використовують напівпроникні мембрани і відбуваються під дією тиску, що перевищує осмотичний тиск розчинів. Протягом останніх років вони стали альтернативою традиційним способам очищення води. Завдяки своїй компактності, надійності, простоті обслуговування та високому ступеню автоматизації баромембранні установки набули широкого застосування у практиці водоочищення [88, 89, 90, 110–115].

ЗО застосовують, коли треба відокремити від розчинника низькомолекулярні розчинені речовини, при цьому використовують тиск від 2 до 10 МПа. НФ мембрани не пропускають частки та розчинені речовини розміром понад 2 нм, при цьому вони краще затримують двозарядні, ніж однозарядні іони [89, 90]. В цих процесах використовують в основному асиметричні мембрани, де тонкий відносно щільний верхній шар завтовшки 0,1–1,0 мкм нанесений на підкладку з поруватою структурою (50–150 мкм). Оскільки гідравлічний опір практично повністю локалізований у верхньому шарі, потік через такі мембрани обернено пропорційний його товщині.

НФ мембрани, які характеризуються відносно невеликою затримувальною здатністю по відношенню до одновалентних іонів, можуть успішно застосовуватись для очищення води від фторидів, ефективно знижуючи його кількість, але не затримуючи його повністю [11, 102, 103].

Багато досліджень присвячено вивченню впливу тиску, величини конверсії (відношення потоку пермеату до вихідних витрат води), іонної сили, проникності мембран на коефіцієнт затримування F^- -іонів при нанофільтраційному очищенні природних вод [91–99]. Вивчення впливу тиску в інтервалі 0,2–1,3 МПа на коефіцієнт затримування різних аніонів однієї валентності (F^- , Cl^- і їх суміші) при використанні мембрани DOW Chemical (Данія) [101, 102] показало, що мінімальна кількість фторид-іонів в очищеній воді (пермеаті) спостерігається при низькому тискові (0,2–0,4 МПа). Підвищення тиску збільшує ефект затримування для іонів більшого радіусу (Cl^- , I^-), причому вихід пермеату із зростанням тиску підвищується більше для розчинів, які містять іодид, ніж для фторовмісних вод, що свідчить про різні величини осмотичного тиску. Підвищення конверсії призводить до зниження затримування всіх аніонів [101, 104].

Використання НФ при очищенні підземної води з вихідним вмістом солей 2035 мг/дм^3 і фторид-іону $13,5 \text{ мг/дм}^3$ привело до зниження цих параметрів відповідно до 230 мг/дм^3 та $0,7 \text{ мг/дм}^3$ і отримання питної води необхідної якості [103].

Автори [100–104] вважають, що при підготовці питної води процес НФ конкурентоздатний ЗО й ЕД, оскільки може відділити не тільки двовалентні іони (Ca^{2+} , SO_4^{2-} та ін.), але й забезпечити при оптимальному тискові селективне розділення іонів однакової валентності, не знесолюючи воду повністю. До переваг цієї технології слід віднести відносно малі експлуатаційні витрати та досить дешеві з довгою тривалістю служби (5–6 років) мембранні матеріали [89, 90, 103].

Для очищення ґрунтової води з підвищеним солевмістом (залізо, стронцій, нітрати, фториди) і твердістю технологія ЗО найвигідніша порівняно з іншими методами, оскільки забезпечує високий ефект очищення від іоно- та молекулярно-розчинених домішок [93, 106]. Основними факторами, що впливають на процес дефторування води методом ЗО, є її хімічний склад (зокрема, вихідна концентрація F^-), енерговитрати, рН, тиск, температура й ін. [89, 90, 105–109].

Проведено комплексні дослідження з впливу зазначених параметрів на вилучення цим методом фторидів до 1 мг/дм^3 при вихідному його вмісті $2,5\text{--}10 \text{ мг/дм}^3$ [105]. Показано, що підвищення тиску від $0,05$ до $0,5 \text{ МПа}$ сприяє збільшенню ступеня знефторення води від $82,5$ до $92,6 \%$. Більші значення тиску, незважаючи на деяке збільшення ефективності при цьому, недоцільні, оскільки призводять, з одного боку, до різкого підвищення енергетичних витрат, з іншого – посилюють ефект ущільнення мембран, знижуючи термін їх дії [105, 106]. Застосування ЗО за оптимальних умов (тиск $0,2 \text{ МПа}$, рН=7,0, температура $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$, витрати $15 \text{ дм}^3/\text{год}$) для очищення реальної підземної води ($C(F^-) = 2,1\text{--}4,9 \text{ мг/дм}^3$) дозволяє не тільки знизити вміст даного елемента в середньому на $90,5 \%$, але і значно зменшити солевміст в цілому [105].

Автори [11, 13, 94, 105–109] відмічають такі позитивні моменти використання ЗО при водопідготовці: висока ефективність видалення не тільки іонів фтору, але й різних неорганічних і органічних речовин, пестицидів, мікроорганізмів, одночасне очищення та дезінфекція води, відсутність хімічних реагентів, робота в широкому діапазоні рН, гарантована постійна якість води, здійснення процесу в простому й автоматизованому режимі з використанням компактною модульної системи при мінімальних трудових ресурсах, довга тривалість роботи мембран. До обмежень при використанні ЗО слід віднести повне знесолення води, високу вартість

порівняно з іншими методами дефторування, утворення та переробку ретентату.

Ефективність, або експлуатаційні властивості мембрани визначаються двома параметрами – її селективністю й об'ємним потоком через мембрану (питомою продуктивністю) [89, 90, 111, 114]. Економічність зворотноосмотичних процесів значною мірою залежить від тиску, при якому вони здійснюються: чим менший тиск, тим нижчі енергетичні витрати та простіше технологічне обладнання. Тому на сьогодні поряд з традиційними високоселективними мембранами для знесолення морської води, що потребують використання робочого тиску від 5 до 10 МПа (ЗО високого тиску), розроблені дві групи менш селективних мембран [89, 111, 114, 116]:

- мембрани для знесолення солонуватих вод із застосуванням робочого тиску до 3 МПа (ЗО середнього тиску);

- мембрани для знесолення вод із низьким солемістом, які експлуатуються при тиску 0,5–1,5 МПа (ЗО низького тиску).

Можливість зниження експлуатаційних витрат для ЗО установок за рахунок зменшення робочого тиску зумовила напрямок робіт з удосконалення ЗО мембран на рубежі 70-х і 80-х років. Основні зусилля були спрямовані на створення мембран з ультратонким селективним шаром, що забезпечує зменшення гідравлічного опору. Очевидно, під час розробки технології таких мембран були одержані перш за все мембрани з меншими величинами затримування, оскільки створення ультратонких, практично щільних і бездефектних селективних шарів – більш складна задача, ніж отримання тонкопористих шарів [116].

Висновки до розділу 1

Аналіз наукової літератури свідчить про відсутність єдиного універсального способу ефективного очищення води від фторидів. Мембранні методи очищення набувають все більшого значення у галузі

водопідготовки та водоочищення, а наявність фторид-іонів у питних водах деяких регіонів України підвищує актуальність робіт по видаленню їх в процесах баромембранного очищення.

Створення наукових засад баромембранного знефторення води з переробкою відходів дозволить:

- забезпечити видалення фторид-іонів, а також супутніх іонів до необхідних вимог питної води;

- встановити концентраційні межі та технологічні режими застосування тих чи інших мембран;

- визначити раціональні параметри мембранної обробки води в залежності від її вихідного складу та переробки утворених при цьому ретентатів на цінні компоненти;

- переробка ретентатів дасть можливість повністю виключити або значно зменшити ризики вторинного забруднення навколишнього середовища при баромембранному очищенні.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти досліджень

В якості основного об'єкта досліджень був обраний фторид-іони, як один із забруднювачів природної води. Вони присутні, в основному, у воді підземних джерел і відносяться до санітарно-токсикологічних показників якості води. Також були досліджені типові компоненти природних підземних вод – хлорид- і гідрокарбонат-іони, а також стічних вод і водопровідних вод – Al(III) та Fe (III).

Проведено випробування на природних водах відібраних з артезіанських свердловин (табл. 2.1 і 2.2).

Таблиця 2.1

Показники води, відібраної з артезіанської свердловини № 10^а у м. Миргород
Полтавської області за результатами Миргородського міжрайонного
відокремленого підрозділу лабораторних досліджень державної установи
«ПОЛТАВСЬКИЙ ОБЛАСНИЙ ЛАБОРАТОРНИЙ ЦЕНТР
ДЕРЖСАНЕПІДСЛУЖБИ УКРАЇНИ»

Показник	Одиниця виміру	Нормативи для питної води ДСТУ 7525:2014	Фактичне значення параметра
Запах: при 20 °С	бали	≤ 2	0
Кольоровість	градуси	≤ 20 (35) ¹⁾	5,0
Каламутність	НОК	≤ 1,0 (3,5) ¹⁾ ; ≤ 2,6 (3,5) ^{1), 2)}	0,6
Смак та присмак	бали	≤ 2	0
Водневий показник	Одиниці рН	6,5-8,5	8,1
Загальна жорсткість оптимальна величина, у межах	ммоль/дм ³	7 (10) ¹⁾ 1,5–7	1,1
Залізо загальне	мг/дм ³	≤ 0,2 (1,0) ¹⁾	0,2
Мідь	мг/дм ³	≤ 1	<0,005*

Поліфосфати (PO ₄ ³⁻)	мг/дм ³	≤ 3,5	< 0,01*
Сульфати	мг/дм ³	≤ 250 (500) ¹⁾	99,6
Сухий залишок	мг/дм³	≤ 1000 (1500)¹⁾	1494,0
Хлориди	мг/дм³	≤ 250 (350)¹⁾	525,4
Цинк	мг/дм ³	≤ 1	0,03
Амоній	мг/дм ³	≤ 0,1	< 0,05*
Миш'як	мг/дм ³	≤ 0,01	< 0,01
Нітрати (за NO ₃ ⁻)	мг/дм ³	≤ 50	< 0,1*
Нітрити	мг/дм ³	≤ 0,5	< 0,003*
Свинець	мг/дм ³	≤ 0,01	< 0,005*
Фториди	мг/дм³	0,7–1,5	2,95

Таблиця 2.2

Показники води, відібраної з артезіанської свердловини № 22/2 у м. Носівка Чернігівської області за результатами аналізів випробувальної лабораторії з контролю якості та безпеки питних вод Інституту гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва НАМН України

Показник	Одиниця виміру	Нормативи для питної води ДСТУ 7525:2014	Фактичне значення параметра
Запах: при t 20 °С	бали	≤ 2	0
Кольоровість	градуси	≤ 20 (35) ¹⁾	16,7
Каламутність	НОК	≤ 1,0 (3,5) ¹⁾ ; ≤ 2,6 (3,5) ^{1), 2)}	0,02*
Смак та присмак	бали	≤ 2	0
Водневий показник	одиниці рН	6,5-8,5	8,1
Залізо загальне	мг/дм ³	≤ 0,2	0,13
Загальна жорсткість оптимальна величина, у межах	ммоль/дм ³	7 (10) ¹⁾ 1,5–7	0,9
Загальна лужність	ммоль/дм ³	≤ 6,5	5,5
Гідрокарбонати	мг/дм ³	-	366,0

Йод	мкг/дм ³	≤ 50,0	1,94
Кальцій оптимальна величина, у межах	мг/дм ³	≤ 130,0 (25–75)	4,0
Магній оптимальна величина, у межах	мг/дм ³	≤ 80,0 (10–50)	7,8
Марганець	мг/дм ³	≤ 0,05 (0,5) ¹⁾	< 0,01*
Мідь	мг/дм ³	≤ 1,0	< 0,001*
Поліфосфати (PO ₄ ³⁻)	мг/дм ³	≤ 3,5	<0,01*
Сульфати	мг/дм ³	≤ 250 (500) ¹⁾	3,0
Сухий залишок	мг/дм ³	≤ 1000 (1500) ¹⁾	458,0
Хлориди	мг/дм ³	≤ 250 (350) ¹⁾	88,8
Цинк	мг/дм ³	≤ 1,0	0,149
Алюміній	мг/дм ³	≤ 0,2	< 0,04*
Амоній	мг/дм ³	≤ 0,1	< 0,05*
Кадмій	мг/дм ³	≤ 0,001	< 0,001*
Кремній	мг/дм ³	≤ 10,0	6,6
Миш'як	мг/дм ³	≤ 0,01	< 0,001*
Молібден	мг/дм ³	≤ 0,07	< 0,0025*
Натрій	мг/дм ³	≤ 200,0	155,8
Калій	мг/дм ³	-	5,6
Нітрати (за NO ₃ ⁻)	мг/дм ³	≤ 50,0	< 0,1*
Нітриди	мг/дм ³	≤ 0,5	< 0,003*
Ртуть	мг/дм ³	≤ 0,0005	<0,00001*
Свинець	мг/дм ³	≤ 0,01	<0,001*
Фториди	мг/дм³	0,7–1,5	2,5
Перманганатна окиснюваність	мг O ₂ /дм ³	≤ 5,0	1,40

Примітка. * – межа виявлення.

1) величину, зазначену в дужках, може бути встановлено за постановою відповідного органу на відповідній території для конкретної системи питного водопостачання на основі оцінювання санітарно-епідемічного стану в населеному пункті і технології підготування питної води, яку застосовують у разі, коли інші джерела питного водопостачання недоступні.

2) Для підземного вододжерела.

Більшу частину досліджень виконували із застосуванням модельних розчинів фториду натрію (NaF), хлориду натрію (NaCl), гідрокарбонату натрію (NaHCO₃), хлориду кальцію (CaCl₂), солей AlCl₃·6H₂O, Al₂(SO₄)₃·18H₂O та FeCl₃·6H₂O у дистильованій воді. Солі, які використовували, мали кваліфікацію «ч.д.а.» та «х.ч.».

2.2. Методики досліджень

2.2.1. Методика фільтрування на керамічних і деревних мембранах

Знефторення розчинів з підвищеним вмістом фторидів здійснювали на баромембранній установці проточно-рециркуляційного типу (рис. 2.1) з керамічними або деревними мембранами.

Установка складалась із ємності для фільтрату, що очищувався (склянка-аспіратор), насоса, електроконтактного манометра, термостата, манометра МП 100, регулювального вентиля і мембранної комірки. Корпус мікрофільтра, ресивер, вентиль і трубопровід були виготовлені з нержавіючої сталі. Керамічна або деревна мікрофільтраційна мембрана герметично закріплювалися в корпусі комірки за допомогою гумових прокладок.

При проведенні досліджень розчин, який очищувався, з ємності 1 за допомогою насоса 2 надходив до баромембранної комірки 6, де, протікаючи вздовж поверхні керамічної або деревної мікрофільтраційної мембрани 7, фільтрувався крізь неї та виводився з мікрофільтра. Ретентат заповнював кільцевий зазор між корпусом і мембраною і подавався назад в ємність 1.

Тиск контролювали за допомогою манометра 8. При необхідності підтримки постійної температури використовували термостат 5. Електроконтактний манометр 4 слугував для автоматичного включення та відключення насоса (рис. 2.1)

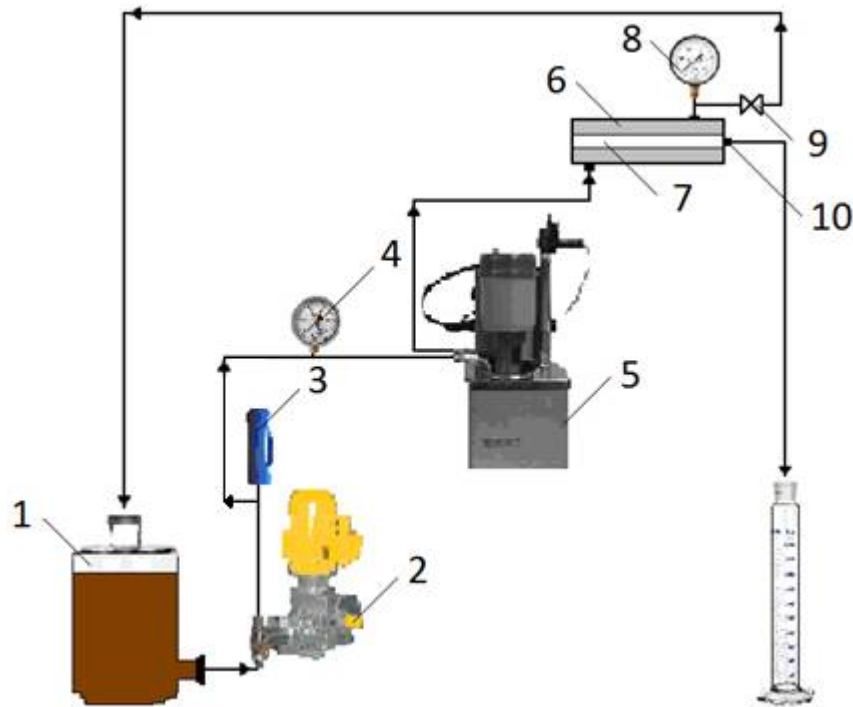


Рис. 2.1. Схема лабораторної баромембранної проточно-рециркуляційної установки: 1 – ємність для фільтрату; 2 – плунжерний насос; 3 – ресивер; 4 – електроконтактний манометр; 5 – термостат; 6 – мембранна комірка; 7 – мікрофільтр; 8 – зразковий манометр; 9 – регулювальний вентиль; 10 – вихід очищеного фільтрату

У дослідях були використані мікро- і ультрафільтраційна трубчасті керамічні мембрани із глинистих мінералів (рис. 2.2), які розроблені в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України [117]. Мембрани мала наступні параметри: загальна довжина – 128, робоча довжина – 94, зовнішній і внутрішній діаметри – відповідно 10,0 и 5,0 мм.



Рис. 2.2. Керамічні трубчасті мембрани

Застосовувалась мікрофільтраційна деревна мембрана трубчатого типу, яка розроблена в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України з робочою довжиною 95,0 мм, зовнішнім і внутрішнім діаметрами – відповідно 11,0 і 5,0 мм. Перед проведенням досліджень мембрана попередньо набрякала в дистильованій воді та промивалась протягом 1 год в комірці під тиском 1,0 МПа.

Після кожного експеримента здійснювали регенерацію мембран шляхом промивки зворотним потоком води. При досягненні мембранами мінімальної питомої продуктивності їх періодично промивали спеціальним регенераційним розчином.

2.2.2. Методика проведення нанофільтраційних і зворотноосмотичних експериментів

Дослідження ефективності баромембранних методів здійснювали фронтальним фільтруванням на установці, представлений на рис. 2.3. Установа складалась з баромембранної комірки 1, де тиск створювали стислим азотом, що надходив з балона 2 до комірки по газовідвідній трубці 3.

Пермеат з комірки відводився за допомогою штуцера 4 до збірника пермеату 5. Тиск у системі регулювали та контролювали відповідно за допомогою редуктора 6 і манометра 7. Перемішування розчинів у комірці здійснювали за допомогою магнітної мішалки 8.

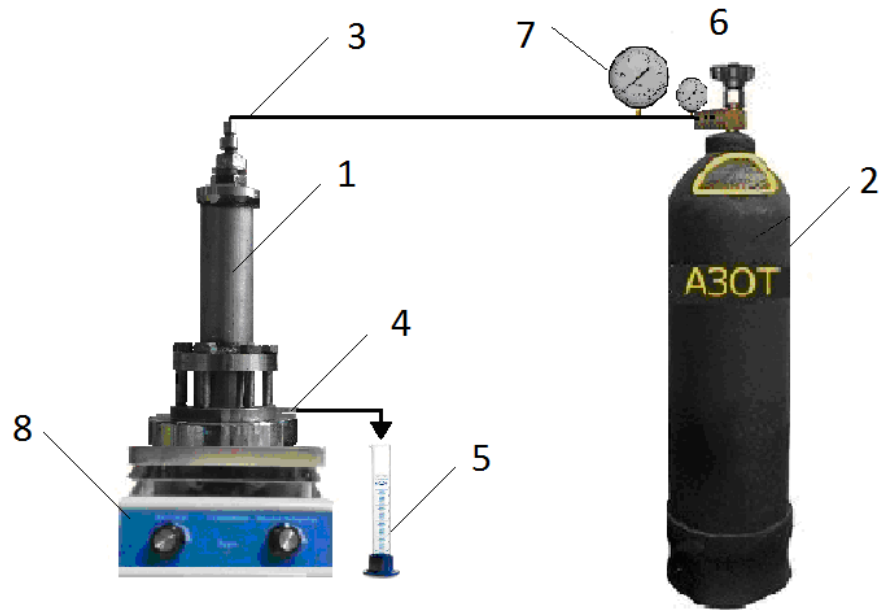


Рис. 2.3. Схема експериментальної баромембранної установки фронтального фільтрування: 1 – баромембранна комірка; 2 – балон зі стислим азотом; 3 – газопідвідна трубка; 4 – вихід пермеату; 5 – збірник пермеату; 6 – редуктор; 7 – манометр; 8 – магнітна мішалка

Баромембранна комірка (рис. 2.4), де в лабораторних умовах здійснювали вивчення робочих характеристик мембран, складалась з камер високого 1 та низького тиску 2, виготовлених з нержавіючої сталі. За підкладку 3 під мембрану 4 використовували пористу нержавіючу сталь товщиною 1,2 мм. У камері високого тиску на відстані 2 мм від мембрани був встановлений пристрій для перемішування розчину за допомогою магнітної мішалки 5, кутова швидкість якої становила 300 об/хв.

Місткість баромембранної комірки становила 420 см^3 , площа робочої поверхні мембрани – $12,57 \times 10^{-4} \text{ м}^2$, експерименти здійснювали при температурі $18\text{--}22 \text{ }^\circ\text{C}$.

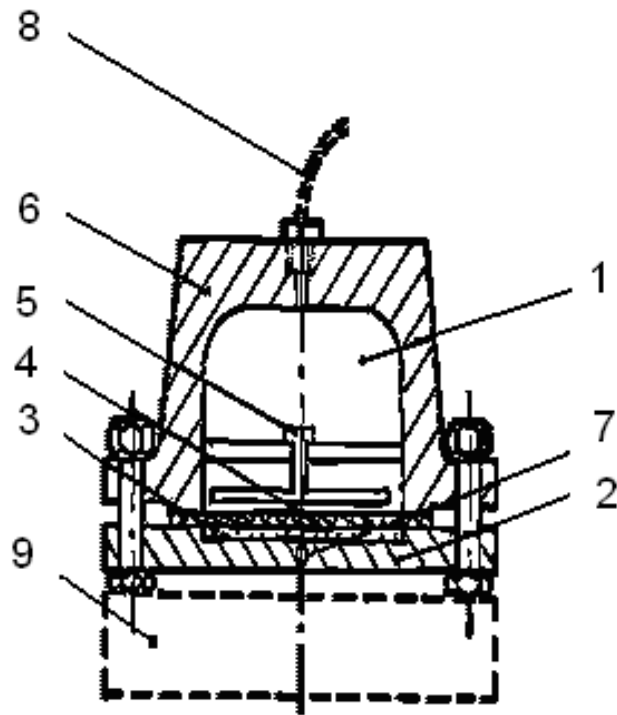


Рис. 2.4. Схема баромембранної комірки фронтального фільтрування: 1 – камера високого тиску; 2 – камера низького тиску; 3 – пориста підкладка; 4 – мембрана; 5 – перемішуючий пристрій; 6 – корпус; 7 – вихід пермеату; 8 – газопідвідна трубка; 9 – магнітна мішалка

При проведенні експериментів були використані мембрани: нанофільтраційна ОПМН-П та зворотноосмотична ОПАМ-КН марки ВЛАДИПОР (виробник ЗАТ НТЦ „Владипор”, м. Володимир, Росія) [118].

Композитна нанофільтраційна мембрана ОПМН-П на основі піперазину [119] на поліамідній підкладці:

– мінімальна продуктивність по фільтрату при температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $80 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$;

– селективність

по 0,2 % $MgSO_4$ не менше 98,5 %;

по 0,15 % $NaCl$ не менше 70,0 %;

– призначення: для відокремлення органічних речовин і солей з полівалентними аніонами від моновалентних солей у водних розчинах, для пом'якшення води й очищення поверхневих вод від низькомолекулярних речовин, для концентрування й очищення сольових розчинів, для очищення та концентрування харчової та біологічної сировини, для комплектації побутових мембранних опріснювачів;

– технологічні особливості: одержання питної води високої якості, важкозгораємість, не токсичність, безпечність у роботі;

– умови експлуатації: максимальна температура 45 °С, робочий діапазон рН – від 2 до 11, стійкість до хлору – 1 млн⁻¹, робочий тиск 1,6 МПа.

Композитна нанофільтраційна мембрана ОПАМ-КН:

– призначення: для концентрування та очищення сольових розчинів із солевмістом до 35 г/дм³, для отримання апірогенної води, для концентрування і очистки молочної сировини та біопрепаратів, для комплектування побутових мембранних опріснювачів;

– технологічні особливості: висока продуктивність, хімічна стійкість, стійкість до біодеградації, вибухобезпечність, нетоксичність;

– умови експлуатації: робочий тиск 1,5 МПа, продуктивність по фільтрату при 25 °С 35 дм³/м² · год, селективність по 0,15 % $NaCl$ не менше 95,0 %, стійкість до хлору – 0,01 млн⁻¹, діапазон рН 2,0–11,0, максимальна робоча температура 45 °С.

В досліджах була використана низьконапірна композитна мембрана тиску HYDRANAUTICS марки ESPA-1 з поліамідним селективним шаром (виробник Co Nitto Denko, США) з такими характеристиками [120]:

– призначення: для знесолення солонуватих вод, для очищення та концентрування сольових розчинів і біопрепаратів, для комплектування побутових мембранних опріснювачів;

– технологічні особливості: висока продуктивність, довговічність, висока селективність, хімічна стійкість, вибухобезпечність;

– умови експлуатації: робочий тиск 4,14 МПа, мінімальна продуктивність по фільтрату при 25 °С 45,9 дм³/м²-год, мінімальна розділова здатність 98 %, стійкість до хлору – 1 млн⁻¹, максимальні витрати вихідної води 3,6–17,0 м³/год, діапазон рН 3,0–10,0, максимальна робоча температура 45 °С.

Зворотносмотична мембрана TFC–75F виробництва фірми «GE Osmonics Desal» з поліамідним селективним шаром:

– призначення: для концентрування та очищення сольових розчинів, для концентрування біопрепаратів, для комплектування побутових мембранних опріснювачів;

– технологічні особливості: висока продуктивність, довговічність, висока селективність, хімічна стійкість, вибухобезпечність;

– умови експлуатації: максимальна робоча температура 45 °С, робочий діапазон рН 3–10, робочий діапазон тиску 0,5–3,1 МПа [121].

Перед проведенням вимірювань з метою виключення впливу усаджування порової структури полімерних мембран на результати експериментів їх попередньо опресовували продавлюванням дистильованої води під тиском до досягнення постійних значень питомої продуктивності.

Для знефторення реальної води із артезіанських свердловин Полтавської та Чернігівської областей були проведені дослідження на дослідно-промисловій установці із рециркуляцією, оснащеної мембранним елементом рулонного типу TFC–75F (рис. 2.5).



Рис. 2.5. Загальний вигляд і будова зворотнoсмотичного рулонного елемента TFC–75F

Схема і загальний вигляд дослідно-промислової установки рулонного типу продуктивністю до 15 дм³/год представлені на рис. 2.6 і 2.7. Установка складається з ємності 1, заповненої досліджуваним розчином або природною водою, вентилів 2, насосів 3, зворотнoсмотичного блоку 4, манометра 5. На виході пермеат і ретентат повертають в ємність 1 для рециркуляції.

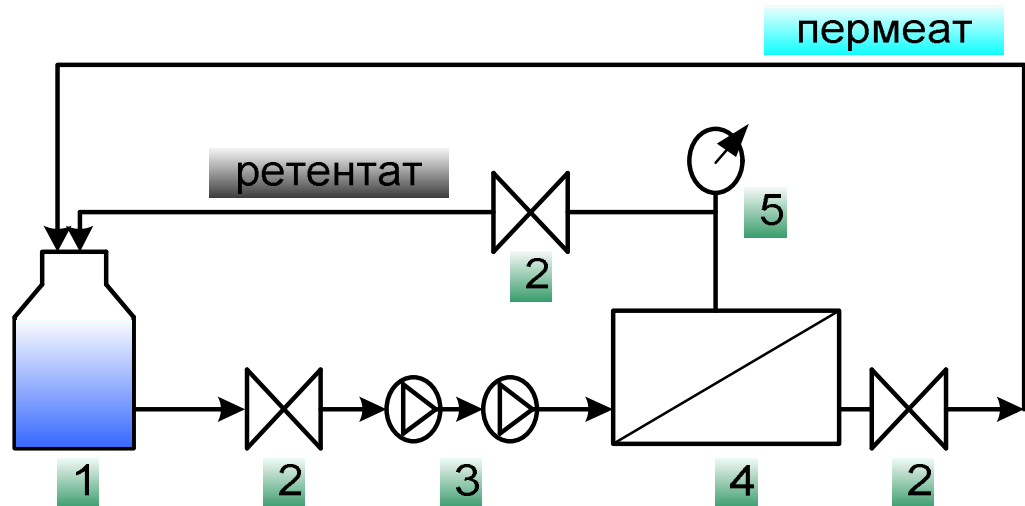


Рис. 2.6. Схема дослідно-промислової установки рулонного типу з рециркуляцією: 1 – ємність для води або розчину; 2 – вентилі; 3 – насоси; 4 – зворотнoсмотичний блок; 5 – манометр

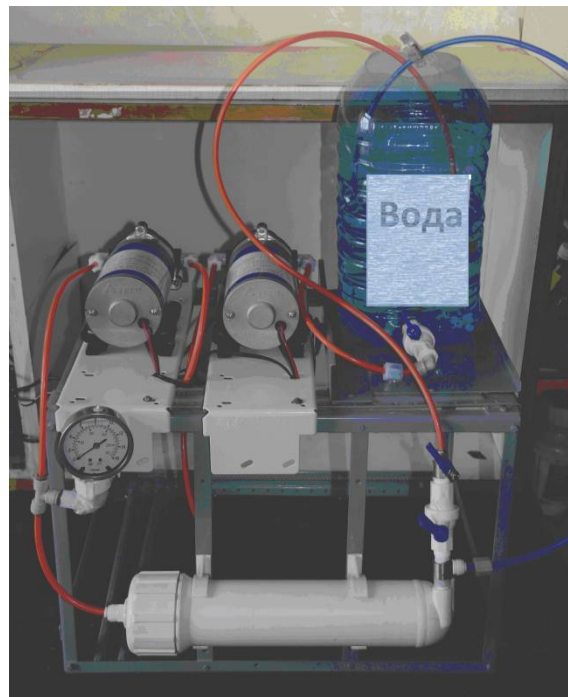


Рис. 2.7. Загальний вигляд дослідно-промислової зворотнoсмотичної установки рулонного типу з рециркуляцією

При виконанні робіт, по'язаних із дослідженням баромембранних процесів, визначали транспортні характеристики мембран [122].

Питому продуктивність розраховували за формулою (2.1):

$$J_v = \frac{V}{S \cdot \tau} \quad (2.1)$$

де V – об'єм пермеату;

S – площа робочої поверхні мембрани;

τ – час фільтрування.

Коефіцієнт затримування розраховували за формулою (2.2):

$$R = \frac{C_0 - C_n}{C_0} \cdot 100, \% \quad (2.2)$$

де C_0 і C_n – концентрації домішки у вихідному розчині і пермеаті відповідно

2.2.3 Методика очищення води гальванокоагуляцією

2.2.3.1 Гальванокоагулятор барабанного типу

Гальванокоагуляційне очищення висококонцентрованих фторидних розчинів здійснювали в гальванокоагуляторі барабанного типу ємністю 5 дм³, виготовленому в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, схема якого наведена на рис. 2.8.

Барабан гальванокоагулятора обертався з кутовою швидкістю 10 об/хв. Гальванопара складалась із алюмінієвої стружки та коксу при загальній масі загрузки 178 г. Перед проведенням експериментів стружку для активації обробляли розчином 0,1 М соляної кислоти протягом 0,5 год. Об'єм фільтрату, що піддавався обробці, в усіх дослідах становив 1 дм³.

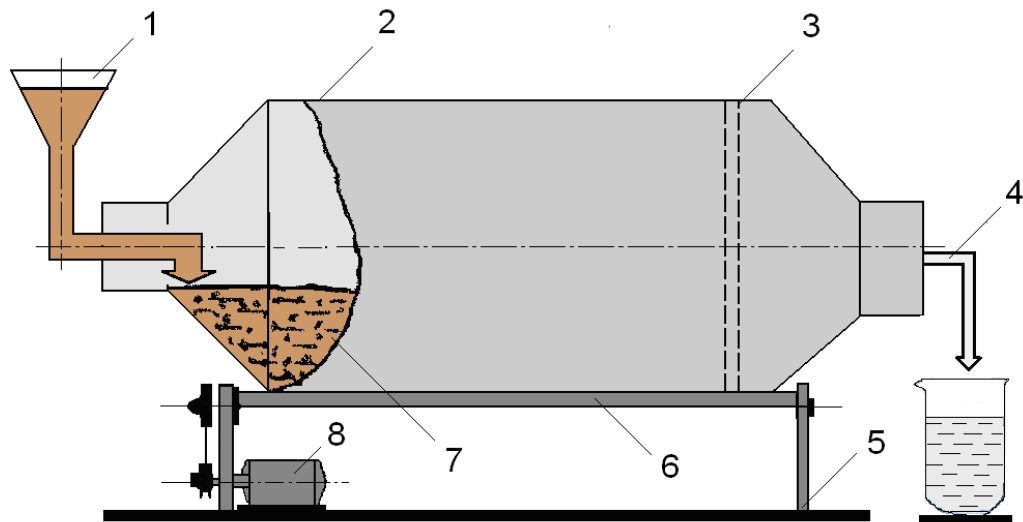


Рис. 2.8. Схема гальванокоагулятора барабанного типу: 1 – подача розчину; 2 – корпус апарата; 3 – перемішувачі; 4 – злив; 5 – станина апарата; 6 – валки; 7 – напівелементи гальванопари; 8 – електропривід

Частина дослідів була проведена із використанням в якості напівелементів гальванопари алюмінієвої стружки і шунгіту. Використаний шунгіт Полежаївського родовища (Карелія) з розміром частинок 0,5–1,5 см, який містив (%): вуглець 60–70, SiO_2 35–50, Al_2O_3 10–25, K_2O 4–6, Na_2O 1–5%, TiO_2 1–4, а також домішки інших елементів [123].

2.2.3.2 Вертикальний гальванокоагулятор проточного типу

Дослідження в лабораторному гальванокоагуляторі (рис. 2.9), що складався з вертикального полімерного циліндричного корпусу 1 з розміщеним у ньому завантаженням 2 із суміші подрібненої алюмінієвої стружки і коксу (загальна маса завантаження 178 г). Перемішування розчину здійснювали барботуванням повітря, що надходило в нижню частину гальванокоагулятора. Експерименти проводили в проточному режимі. Швидкість потоку становила 10 см^3 за 1 хв.

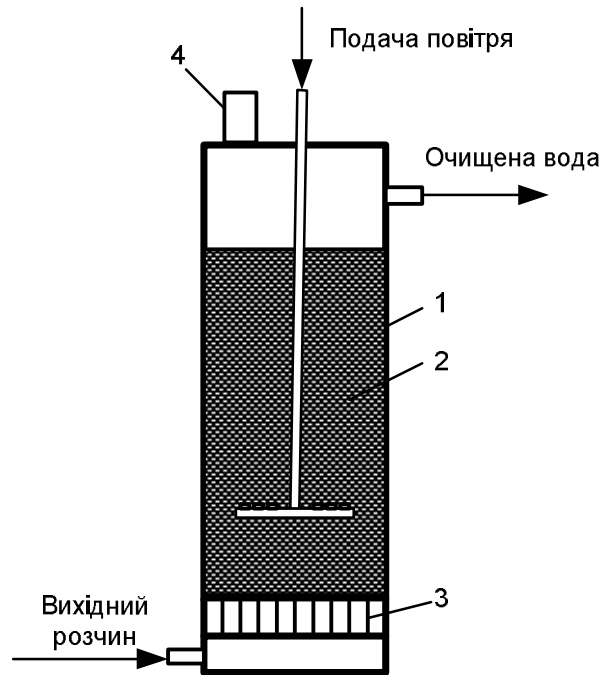


Рис. 2.9. Схема лабораторного вертикального гальванокоагулятора проточного типу: 1 – корпус апарата; 2 – завантаження напівелементів гальванопари (алюмінієва стружка – кокс); 3 – підтримуюча сітка; 4 – патрубок для відведення повітря

2.2.4 Методика очищення води електрокоагуляцією

Процес знефторення розчинів методом електрокоагуляції здійснювали в лабораторному електрокоагуляторі, який мав аналогічну конструкцію з вертикальним гальванокоагулятором (рис. 2.9). Він відрізнявся від гальванокоагулятора лише тим, що на внутрішній поверхні полімерного корпусу був розташований циліндричний катод 6, виготовлений з листової нержавіючої сталі і відокремлений від алюмінієвої стружки полімерною сіткою 5 (рис. 2.10). У центрі корпусу був вертикально встановлений циліндричний графітовий анод 7, що контактував з алюмінієвою стружкою 2, яка анодно розчинялася. Поле постійного електричного струму в апараті створювали за допомогою лабораторного джерела живлення Electronics Home Tools 30V6A. Експерименти також проводили в проточному режимі.

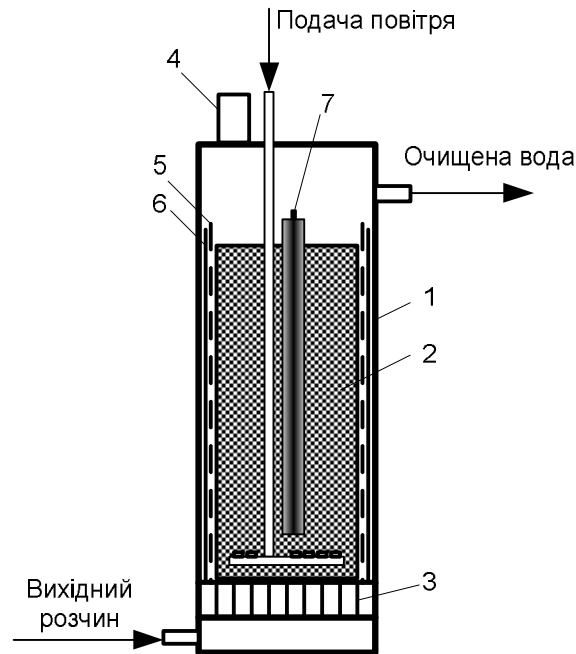


Рис. 2.10. Схема лабораторного вертикального електрокоагулятора проточного типу: 1 – корпус апарата; 2 – завантаження алюмінієвої стружки; 3 – підтримуюча сітка; 4 – патрубок для відведення повітря; 5 – полімерна сітка; 6 – катод; 7 – анод

2.3 Використані методи визначення складових водних розчинів

2.3.1 Визначення концентрації фторид-іонів

Концентрацію іонів F^- у вихідних і очищених розчинах визначали потенціометричним методом, який ґрунтується на вимірюванні вмісту іонів фтору з використанням фторселективного електрода [124] із кристалічного фториду лантану, що має високу електричну провідність [125], на фоні цитратного буферного розчину з $pH = 6$ [126]. Межа виявлення з довірчою ймовірністю $P = 0,95$ дорівнює $0,02 \text{ мг/дм}^3$. Діапазон вимірюваних концентрацій без розведення проби $0,10\text{--}190 \text{ мг/дм}^3$. За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень. Результат вважають задовільним, якщо знайдене значення похибки не перевищує $25\text{--}30\%$ з $P = 0,95$ при масовій

концентрації фторидів 0,1–0,15 мг/дм³; 15 % при концентрації 0,2–0,5 мг/дм³ і 7 % при концентрації фторидів більше 0,5 мг/дм³ [127].

Чутливість методу становить 1 мкг/дм³ [124].

При визначенні використовували фторселективний електрод ЭЛИС–131F й іономір І–160МІ згідно з інструкціями [128, 129].

2.3.2 Визначення концентрації хлорид-іонів

Концентрацію хлорид-іонів визначали методом Мора [130], який ґрунтується на утворенні в нейтральному або слаболужному середовищі (рН 7–10) малорозчинного осаду хлориду срібла. Для встановлення кінця титрування як індикатор використовували розчин хромату калію, що утворює з іонами Ag⁺ цегляно-червоний осад хромату срібла.

Метод застосовується для визначення хлоридів при їх вмісті, що перевищує 2 мг/дм³; без розведення можна титрувати проби з вмістом хлоридів до 400 мг/дм³. Точність визначення $\pm 1\text{--}3$ мг/дм³.

2.3.3 Визначення концентрації іонів кальцію

Концентрацію іонів Ca²⁺ визначали методом комплексометричного титрування проби трилоном Б з мурексидом [131]. Чутливість методу 0,4–0,6 мг/дм³ за іонами Ca²⁺. Межа похибки вимірювань 0,02 мг при числі визначень = 5 з довірчою ймовірністю $P = 0,95$. Точність визначення при титруванні 100 мл проби складає 0,05 мг-екв/дм³.

2.3.4 Визначення загального вмісту заліза

Загальний вміст заліза визначали сульфосаліцилатним методом [132]. Метод ґрунтується на здатності сульфосаліцилової кислоти або її натрієвої солі утворювати з іонами заліза в слаболужному середовищі комплексні сполуки, забарвлені у жовтий колір.

Оптичну густину вимірювали за допомогою фотоелектроколориметра КФК–2МП ($\lambda = 400$ нм, $l = 30$ мм). Чутливість методу 0,5 мкг у пробі об'ємом 100 мл. Діапазон визначуваних концентрацій – 0,1–2,0 мг/дм³. Точність визначення $\pm 0,1$ мг/дм³.

2.3.5 Вимірювання водневого показника (рН)

Водневий показник розчинів визначали за допомогою іономіру І–160 М зі скляним електродом ЕС–10601 і вимірювальним електродом Есп–10103 згідно з інструкцією [133].

2.3.6 Визначення вмісту алюмінію

Визначення вмісту алюмінію здійснювали фотометричним методом з алюміноном [131]. Метод ґрунтується на здатності іонів алюмінію утворювати з алюміноном помаранчево – червону комплексну колоїдну сполуку при рН 4,5 в присутності сульфату амонію. Межа виявлення Al^{3+} 0,05 мг/дм³; вона може бути збільшена концентруванням проби упарюванням. Діапазон кількості алюмінію в пробі, що визначається, 1–14 мкг (об'єм проби = 50 мл). Показник точності: 10 % при масовій концентрації алюмінію 0,05–0,2 мг/дм³; 20 % при концентрації 0,2–0,55 мг/дм³.

Оптичну густину вимірювали в кюветах довжиною 3 см при $\lambda = 540$ нм за допомогою фотоколориметра КФК–2МП.

Метод дозволяє знаходити сумарний вміст у воді усіх форм алюмінію (іонів, гідроксиду та комплексних сполук алюмінію).

2.3.7. Визначення концентрації гідрокарбонат-іонів

Концентрацію іонів HCO_3^- визначали титруванням аналізованої проби стандартним розчином HCl (0,1 М) у присутності індикатору метилового

оранжевого [134]. Метод дозволяє визначати від 5 мг гідрокарбонат-іонів в пробі об'ємом 100 мл. За остаточний результат приймають середнє арифметичне значення двох паралельних визначень, допустимі розбіжності між якими не повинні перевищувати 3,0 %.

2.4. Оцінка достовірності експериментальних результатів

Достовірність одержаних експериментальних даних оцінювали, використовуючи статистичні методи обробки результатів. Здійснювали n вимірювань однієї й тієї ж величини x за однакових умов і розраховували абсолютну похибку Δx та відносну ε похибку середнього арифметичного значення вимірюваної величини за формулами:

$$\Delta x = S_r \cdot t_p,$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100 \%,$$

де S_r – вибіркоче середньоквадратичне відхилення, t_p – критерій Стюдента (для статистичної вирогідності $P = 0,95$), \bar{x} – середнє арифметичне значення величини, що визначається.

Відносне квадратичне відхилення S_r одержаних величин розраховували за формулою:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}},$$

де S – стандартне відхилення.

Розрахунок стандартного відхилення здійснювали за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

де x_i – поточне значення величини, що визначається; n – кількість визначень.

В разі, якщо $(x_i - \bar{x}) > 2S$, результат вимірювань відкидався і не приймався до розрахунку.

На підставі одержаних даних визначали інтервал довіри (μ):

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}},$$

де t_p – критерій Стюдента при статистичній вирогідності $P = 0,95$.

Висновки до розділу 2

Вибір методу очищення фторовмісних вод здійснювався із залученням таких методів, як мікро-, нанофільтрація та зворотний осмос, гальвано- та електрокоагуляція.

Мікрофільтраційна обробка води проводилась на деревних та керамічних мембранах розроблених в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, а також на німецьких трубках із оксидної кераміки.

Дослідження з баромембранного очищення фторовмісних вод проводили на установках, виготовлених в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України.

Електрохімічну обробку фторидних вод здійснювали в гальванокоагуляторі барабанного типу, вертикальних гальвано- та електрокоагуляторах проточного типу, також виготовлених в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України.

Всі аналізи з визначення вмісту компонентів вихідних розчинів та очищеної води виконані за стандартними методиками.

РОЗДІЛ 3

ЗНЕФТОРЕННЯ ВОДИ МОДИФІКОВАНИМИ КЕРАМІЧНИМИ МЕМБРАНАМИ

На сьогодні в баромембранних процесах поряд із полімерними широке застосування знаходять мембрани із оксидної кераміки, особливо в тих галузях, де до якості питної води пред'являються підвищені вимоги. Як правило, сировиною для виготовлення таких мембран є оксиди алюмінію, цирконію і титану [135]. Перевага керамічних мембран у порівнянні з полімерними полягає насамперед у тому, що вони міцніші, стійкіші до дії агресивних і біологічних середовищ, легко підлягають регенерації, наприклад, зворотним потоком фільтрату (пермеату) [111, 136]. Як правило, керамічні мембрани характеризуються мікро- і ультрафільтраційними властивостями. Однак при модифікуванні певними методами вони можуть набувати зворотноосмотичних [137] і іонообмінних [138] властивостей.

В ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України розроблені мікрофільтраційні трубчасті керамічні мембрани із глинистих мінералів [117], які є значно дешевшими, ніж мембрани із оксидної кераміки. Як показано у роботах [139, 140], така мембрана, модифікована глинистими мінералами, ефективно затримувала як аніонні, так і катіонні барвники. Механізм дії модифікованої мембрани ґрунтується на електростатичному відштовхуванні аніонних барвників від модифікуючого шару із глинистих мінералів і адсорбції ним катіонних барвників.

Нами досліджено ефективність процесу дефторування води мікрофільтраційною трубчастою керамічною мембраною із глинистих мінералів, модифікованої гідроксосолюками Al(III), а також ультрафільтраційною, модифікованою гідроксосолюками Fe(III).

3.1 Знефторення води керамічною мембраною із глинистих мінералів, модифікованої гідроксосолюками Al(III)

До числа ефективних методів модифікування керамічних мембран відноситься формування на них динамічних мембран (ДМ) з колоїдних дисперсій різних сполук. Як відомо [141], для забезпечення умов роботи ДМ після її формування необхідно вводити у воду, що очищується, мембранопідтримуючу добавку, концентрація якої в кілька разів нижча, ніж формувального розчину. У результаті цього відбувається постійне оновлення верхнього активного шару ДМ, що забезпечує її тривалу роботу та високі показники ефективності і питомої продуктивності. При цьому підтримуючий шар ДМ служить додатковим бар'єром для затримання забруднюючих речовин, які можуть пройти крізь її активний шар.

Експерименти проведені на дослідній баромембранній установці в проточно-рециркуляційному режимі. Модифікували мікрофільтраційну трубчасту керамічну мембрану із глинистих мінералів формуванням на ній ДМ із гідроксосолюку алюмінію (ГСА) шляхом фільтрування крізь неї розчину солі $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ з концентрацією Al(III) 65,0 мг/дм³ під тиском 1,0 МПа і при рН 6,0–6,5. Було встановлено, що мікрофільтраційна керамічна мембрана затримувала алюміній практично повністю, оскільки він знаходився в розчинах у вигляді гідроксосолюку. При цьому питома продуктивність керамічної мембрани J_v з часом знижувалася з 0,16 до 0,11 м³/(м²·год), що свідчило про формування ДМ, яке закінчувалося протягом 50–60 хв. Після цього значення J_v мембрани практично не змінювалося. Після кожного експерименту керамічну мембрану регенерували шляхом промивання зворотним потоком води до відновлення стабільного значення її питомої продуктивності.

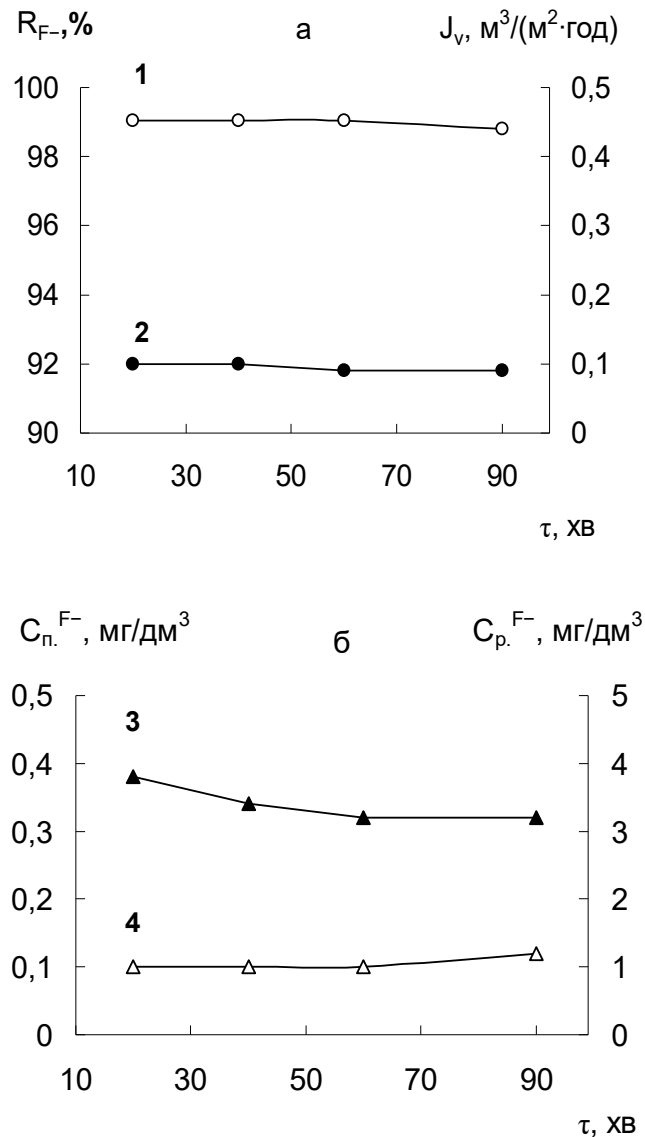


Рис. 3.1. Залежності коефіцієнта затримування (R) іонів F^- (1), питомої продуктивності (J_v) мембрани (2) (а), концентрації F^- (4) в пермеаті ($C_{п.}$) і F^- (3) в ретентаті ($C_{р.}$) (б) від тривалості дефторування води

Як видно з рисунка 3.1-а (крива 1), сформована за цих умов ДМ мала високий коефіцієнт затримування R іонів F^- (98–99 %) при їх концентрації у вихідному розчині (C_0) $10,3 \text{ mg/dm}^3$, $pH_0 = 6,5$, робочому тиску (P) $1,0 \text{ МПа}$ і концентрації $Al(III)$ в мембранопідтримуючій добавці ($C_{доб. Al(III)}$) $11,0 \text{ mg/dm}^3$. При цьому відбувається зв'язування іонів F^- гідроксосолюками $Al(III)$ або їх сорбція на гідроксиді алюмінію; значення J_v мембрани практично не

змінювалося і становило $0,1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ (рис. 3.1-а, крива 2), що обумовлено її динамічним режимом роботи. Про адсорбційну взаємодію компонентів системи свідчило зниження концентрації F^- як у пермеаті (рис. 3.1-б, крива 4), так і в ретентаті (розчині над мембраною) (крива 3), однак до значень, відповідно нижче і вище їх ГДК у питній воді. Слід зазначити, що при цьому концентрація Al(III) у пермеаті досягала значення їх ГДК у питній воді ($0,2 \text{ мг/дм}^3$) [10] і практично не змінювалася.

Зміна pH_0 в інтервалі 5–8 при $C_0^{\text{F}^-} = 10,3 \text{ мг/дм}^3$, $P = 1,0 \text{ МПа}$, $\tau = 90 \text{ хв}$ і $C_{\text{доб. Al(III)}} = 11,0 \text{ мг/дм}^3$ істотно впливала на розділові властивості ДМ (рис. 3.2-а). Так, якщо максимальне значення R іонів F^- (98–99 %) спостерігалось при pH_0 6–6,3, то вже при pH_0 5 воно знижувалося до 85,4 %, а при pH_0 8 було ще нижче і становило 57,3% (рис. 3.2-а, крива 1). Помітне зниження значень R іонів F^- при $\text{pH}_0 > 6$ можна пояснити перезарядженням часток гідроксосполук Al(III) . Як відомо [142], ізоелектрична точка ГСА знаходиться поблизу pH 6,5. Суттєве значення за цих умов має збільшення середнього діаметра пор ДМ у результаті зростання розмірів часток ГСА, що підтверджує підвищення значення J_v мембрани при $\text{pH}_0 > 6$ (рис. 3.2-а, крива 2).

Важливу роль також відіграє зменшення розмірів часточок гідроксосполук Al(III) , які можуть проходити разом з адсорбованими іонами F^- крізь пори ДМ, що, очевидно, знижувало значення R іонів F^- при $\text{pH}_0 = 5$. Аналогічним чином змінювалися за цих умов концентрації іонів F^- і Al(III) у пермеаті (рис. 3.2-б, криві 3, 4). При pH_0 6,5–7 концентрації F^- ($C_{\text{п. F}^-}$) і Al(III) ($C_{\text{п. Al(III)}}$) у пермеаті відповідали нормам ГДК цих іонів у питній воді.

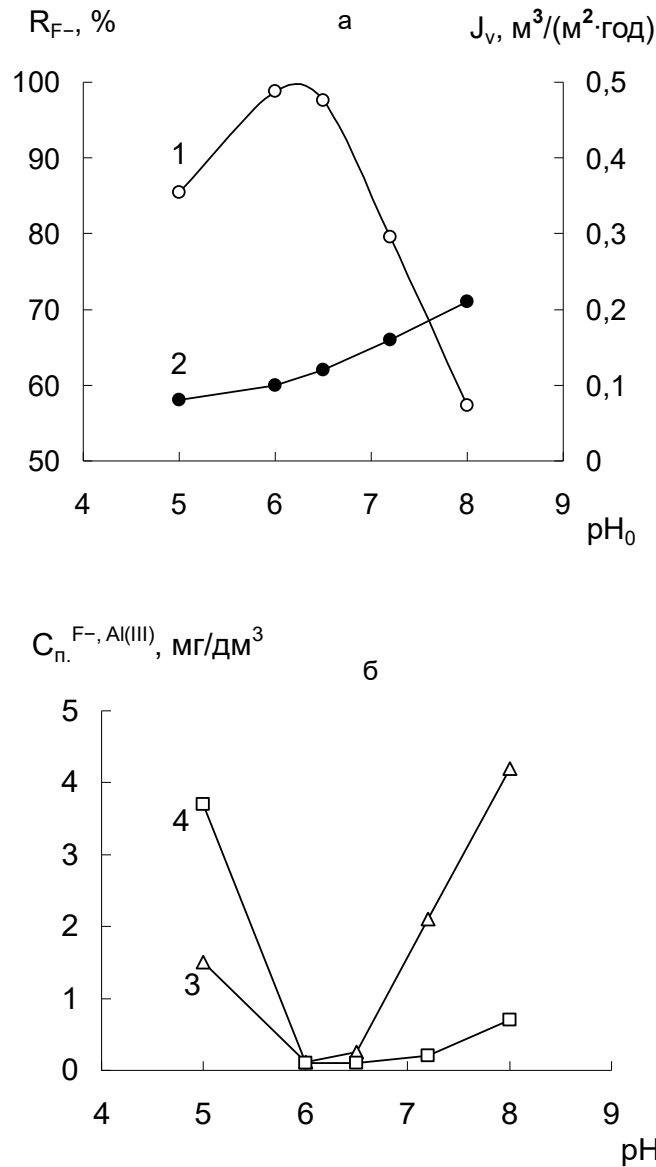


Рис. 3.2. Вплив рН розчину на R іонів F⁻ (1) і J_v мембрани (2) (а), а також концентрації F⁻ (3) і Al(III) (4) у пермеаті (б)

З огляду на наявність нижньої і верхньої меж значень ГДК іонів F⁻ у питній воді ($0,7 < \text{ГДК} < 1,5 \text{ мг/дм}^3$), доцільно було дослідити вплив на розділові властивості ДМ коефіцієнта відбору k пермеату. Згідно з даними рис. 3.3-а, крива 1 при $C_0^{\text{F}^-} = 10,3 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}_0 = 6,5$, $P = 1,0 \text{ МПа}$ і $C_{\text{доб.}}^{\text{Al(III)}} = 5,5 \text{ мг/дм}^3$ зі збільшенням k до 30 % значення R іонів F⁻ залишалося практично незмінним (97,1 %). Подальше підвищення k до 80 %

знижувало R іонів F^- до 94,5 %, що пов'язано зі збільшенням впливу концентраційної поляризації. При цьому величина J_v практично не змінювалася (рис. 3.3-а, крива 2). Аналогічним чином змінювалася за цих умов концентрація іонів F^- у пермеаті (рис. 3.3-б, крива 3), досягаючи нижньої межі їх ГДК при $k = 80$ %. При цьому концентрація $Al(III)$ у пермеаті не перевищувала їх ГДК у питній воді і залишалася майже незмінною в усьому інтервалі значень k .

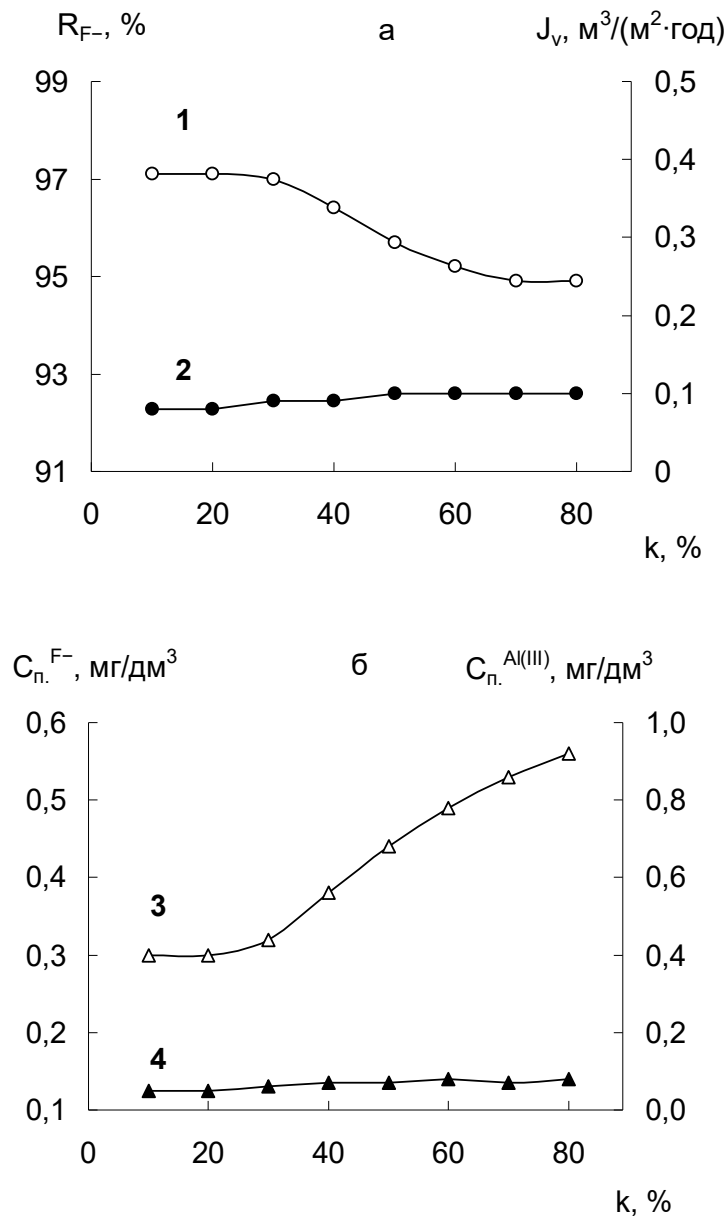


Рис. 3.3. Залежність R іонів F^- (1) і J_v мембрани (2) (а), а також концентрації F^- (3) і $Al(III)$ (4) у пермеаті (б) від коефіцієнта його відбору k

Встановлено (рис. 3.4-а, крива 1), що з підвищенням $C_0^{F^-}$ до $20,0 \text{ мг/дм}^3$ значення R іонів F^- змінювалося незначно і досягало $96,6\%$ (при $pH_0 = 6,5$; $P = 1,0 \text{ МПа}$; $C_{\text{доб. Al(III)}} = 5,5 \text{ мг/дм}^3$; $k = 80\%$). Подальше підвищення $C_0^{F^-}$ різко знижувало R іонів F^- , що переважно пов'язано, як і в попередньому експерименті, зі збільшенням впливу концентраційної поляризації та зменшенням адсорбційної взаємодії активного і підтримуючого шарів ДМ.

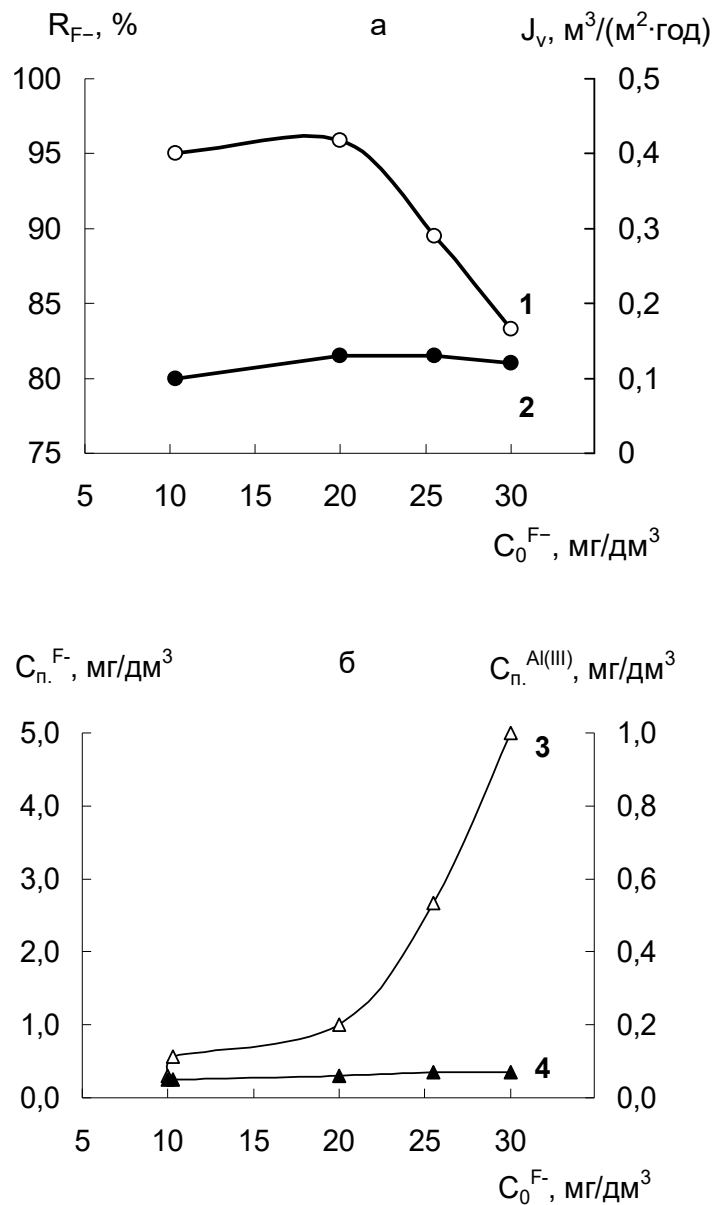


Рис. 3.4. Вплив вихідної концентрації F^- у розчині на R (1) і J_v мембрани (2) (а), а також на концентрацію F^- (3) і $Al(III)$ (4) у пермеаті (б)

Значення J_v мембрани у всьому інтервалі зміни $C_0^{F^-}$ залишалося практично незмінним і досягало $0,12 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ (рис. 3.4-а, крива 2).

Аналогічним чином змінювалася за цих умов концентрація іонів F^- у пермеаті (рис. 3.4-б, крива 3), досягаючи інтервалу значень їх ГДК у питній воді при $C_0^{F^-} = 11,0 - 22,0 \text{ мг/дм}^3$. Концентрація $Al(III)$ у пермеаті за таких умов практично не змінювалася і не перевищувала їх ГДК у питній воді.

Таблиця 3.1

Вплив концентрації іонів $Al(III)$ мембранопідтримуючої добавки ($C_{\text{доб.}}$) на характеристики процесу знефторення води ($C_0^{F^-} = 10,3 \text{ мг/дм}^3$)

$C_{\text{доб.}}^{Al(III)}$	$C_{\text{п.}}^{F^-}$	$R_{F^-}, \%$	$J_v,$ $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$
мг/дм^3			
3,4	0,57	93,6	0,12
5,5	0,56	94,6	0,10
11,0	0,35	96,5	0,10
14,5	0,22	97,8	0,11

З табл. 3.1 видно, що для знефторення води з $C_0^{F^-} = 10,3 \text{ мг/дм}^3$ при $pH_0 = 6,5$, $P = 1,0 \text{ МПа}$ і $k = 80 \%$ найдоцільніше використовувати для функціонування ДМ мембранопідтримуючу добавку з $C_{\text{доб.}}^{Al(III)} = 4,0 - 6,0 \text{ мг/дм}^3$. Більш високі значення $C_{\text{доб.}}^{Al(III)}$ сприяли зниженню концентрації F^- у пермеаті менше нижньої межі ГДК.

При вивченні впливу умов старіння колоїдних часток гідроксисполук $Al(III)$ на розділові властивості ДМ встановлено (табл. 3.2), що зі збільшенням терміну їх експлуатації протягом декількох діб відбувалося різке, практично лінійне зниження R іонів F^- . Аналогічним чином підвищувалася концентрація F^- у пермеаті. Таке погіршення характеристик ДМ, очевидно, викликано зниженням адсорбційної здатності ГСА. За цих умов значення J_v мембрани практично не змінилося, а концентрація іонів $Al(III)$ в пермеаті $C_{\text{п.}}^{Al(III)}$ була нижче їх ГДК у питній воді.

Таблиця 3.2

Залежність характеристик процесу знефторення води з $C_0^{F^-} = 10,0$ мг/дм³ при $pH_0 = 6,5$, $P = 0,75$ МПа, $k = 80$ % і $C_{доб.}^{Al(III)} = 11,0$ мг/дм³ від тривалості експлуатації ДМ

Тривалість, доба	R_{F^-} , %	$C_{п.}^{F^-}$, мг/дм ³	J_v , м ³ /(м ² ·год)
1	96,5	0,35	0,08
2	94,5	0,55	0,08
3	89,8	1,05	0,08
4	87,5	1,25	0,07
7	82,9	1,45	0,08

Таким чином, показана висока ефективність процесу знефторення води за допомогою мікрофільтраційних трубчастих керамічних мембран з глинистих мінералів, модифікованих динамічним шаром з гідроксосполук Al(III). Вивчено основні закономірності цього процесу і визначено його технологічні параметри. Запропоновано використовувати зазначені мембрани для знефторення води до норми ГДК у питній воді при $C_0^{F^-}$ до 22,0 мг/дм³, pH_0 6,5–7, $P = 1,0$ МПа і введені мембранопідтримуючої добавки з $C_{доб.}^{Al(III)} = 4,0$ –6,0 мг/дм³.

3.2 Знефторення води ультрафільтраційною мембраною, що динамічно модифікована гідроксосполуками Fe(III)

Найчастіше підземні води України не відповідають нормативним вимогам до питної води не тільки за фторидами, а і за такими показниками, як залізо (1–20 мг/дм³); марганець – супутній компонент заліза (0,2–0,5 мг/дм³); жорсткість (від 8–12 до 20–22 мг-екв./дм³); хлориди, сульфати, загальна мінералізація [143]. Тому були проведені додаткові дослідження по визначенню ефективності процесу знефторення води з підвищеним вмістом заліза за допомогою ультрафільтраційної мембрани із глинистих мінералів. За експериментальними даними були визначені питома продуктивність J_v

($\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$) мембрани та концентрації F^- і Fe(III) ($\text{мг}/\text{дм}^3$) у пермеаті. Модельні розчини готували з солей NaF і $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Попередньо встановлено, що для реалізації зазначеного процесу найдоцільніше використовувати робочий тиск 1,0 МПа. Це давало можливість підвищити затримувальну здатність керамічної мембрани до іонів F^- завдяки закупорюванню її пор гідроксосополюками Fe(III) при відносно вищому значенні J_v . Слід відмітити, що значення J_v у цьому випадку значно менше, ніж у мікрофільтраційних мембран.

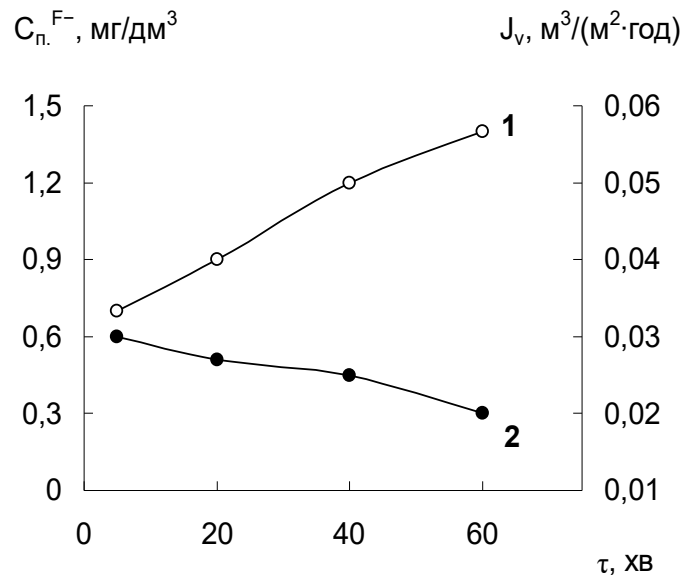


Рис. 3.5. Залежності концентрації $C_{\text{п.}}^{\text{F}^-}$ (1) у пермеаті та питомої продуктивності J_v мембрани (2) від тривалості τ процесу знефторення води

На рис. 3.5, крива 1 показано, що зі збільшенням тривалості τ фільтрування до 60 хв вихідного розчину з концентрацією $C_0^{\text{F}^-} = 10,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ і $C_0^{\text{Fe(III)}} = 32,0 \text{ мг}/\text{дм}^3$, при $\text{pH}_0 = 3,5$ і $P = 1,0 \text{ МПа}$ концентрація F^- у пермеаті хоча і збільшувалась, але знаходилась на рівні їх ГДК у питній воді (0,7–1,5 $\text{мг}/\text{дм}^3$). Збільшення $C_{\text{п.}}^{\text{F}^-}$ можна пояснити зменшенням їх адсорбції гідроксосополюками Fe(III) (ГСЗ), а зниження значення J_v мембрани – закупорюванням її пор.

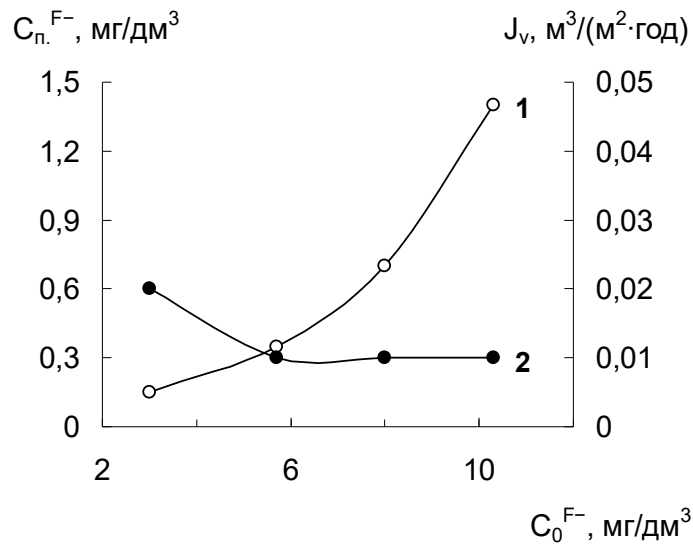


Рис. 3.6. Вплив вихідної концентрації $C_0^{F^-}$ у розчині на концентрацію $C_{п.}^{F^-}$ (1) у пермеаті та значення J_v мембрани (2)

Зі збільшенням концентрації F^- у вихідному розчині від 7,4 до 10,5 мг/дм³, при $C_0^{Fe(III)} = 25,3$ мг/дм³, $pH_0 = 3,0$, $P = 1,0$ МПа і $\tau = 60$ хв концентрація F^- у пермеаті різко зростала, але не перевищувала верхньої межі їх ГДК у питній воді (1,5 мг/дм³) (рис. 3.6, крива 1). При $C_0^{F^-} < 7,5$ мг/дм³ значення $C_{п.}^{F^-}$ було меншим, ніж нижня межа їх ГДК (0,7 мг/дм³) (рис. 3.6, крива 1). Значення J_v керамічної мембрани за цих умов дещо зменшувалось (рис. 3.6, крива 2), що свідчило про формування на ній ДМ із ГСЗ, а потім практично не змінювалось, що відповідало стаціонарному режиму її роботи.

Як видно з рис. 3.7, крива 1, збільшення концентрації Fe(III) у вихідному розчині від 17,0 до 22,5 мг/дм³ при $C_0^{F^-} = 5,0$ мг/дм³, $pH_0 = 3,0-3,3$, $P = 1,0$ МПа і $\tau = 60$ хв практично не впливало на значення $C_{п.}^{Fe(III)}$, яке при цьому відповідало їх ГДК у питній воді (0,2 мг/дм³). Подальше зростання $C_0^{Fe(III)}$ різко збільшувало значення $C_{п.}^{Fe(III)}$, що перевищувало норму ГДК (рис. 3.7, крива 1). Слід зазначити, що у всьому інтервалі зміни $C_0^{Fe(III)}$ значення $C_{п.}^{F^-}$ відповідало нормі ГДК (рис. 3.7, крива 3). При цьому значення

J_v мембрани зменшувалось (рис. 3.7, крива 2), що пов'язано із закупорюванням її пор гідроксосолюками заліза.

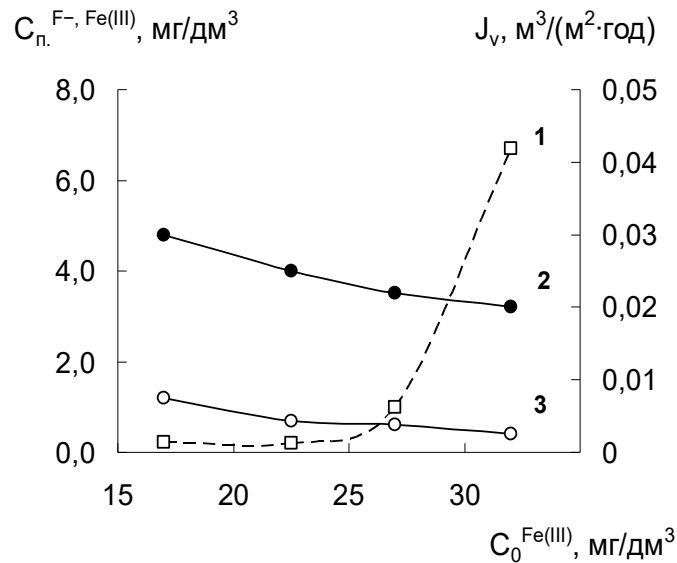


Рис. 3.7. Вплив вихідної концентрації $C_0^{Fe(III)}$ у розчині на концентрації $C_{п.}^{Fe(III)}$ (1) і F^- (3) у пермеаті та значення J_v мембрани (2)

Збільшення pH_0 розчину при $C_0^{F-} = 8,0-10,5$ мг/дм³, $C_0^{Fe(III)} = 22,5$ мг/дм³, $P = 1,0$ МПа і $\tau = 60$ хв призводило до зростання значення $C_{п.}^{F-}$ (рис. 3.8, крива 1), що викликано збільшенням розмірів часток гідроксосолюк Fe(III) і відповідно пор модифікуючого шару. Про це свідчило також збільшення значення J_v мембрани (рис. 3.8, крива 2). Однак, при $pH_0 = 3,0-3,5$ значення $C_{п.}^{F-}$ не перевищувало верхньої межі їх ГДК, що можна пояснити більшою адсорбційною взаємодією F^- з більш дрібними частками гідроксосолюк Fe(III), що утворилися за цих умов.

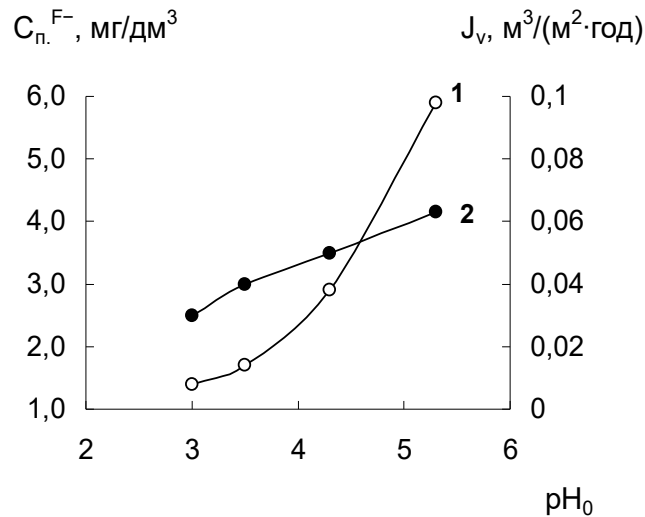


Рис. 3.8. Вплив рН вихідного розчину на концентрацію $C_{п. F^-}$ (1) і значення J_v мембрани (2)

Таким чином, визначено параметри процесу знефторення води з підвищеним вмістом заліза керамічними мембранами до норм ГДК у питній воді у кислому середовищі, що потребує подальшої його нейтралізації.

Висновки до розділу 3

Досліджено основні закономірності і встановлено робочі параметри процесу знефторення води керамічною мембраною із глинистих мінералів, яка модифікована динамічним шаром із гідроксосполук алюмінію. Показана висока ефективність і доцільність використання зазначеної мембрани для дефторування води до норми ГДК у питній воді при вихідній концентрації $C_0^{F^-}$ до 22 мг/дм³, рН₀ 6,5–7, Р = 1,0 МПа і введені мембранопідтримуючої добавки з $C_{доб. Al^{(III)}}$ = 4,0–6,0 мг/дм³. Отримано патент України № 116728 «Спосіб кондиціонування питної води за фтором».

Ультрафільтраційна мембрана із глинистих мінералів показала можливість знефторення залізовмісних вод до норм ГДК у питній воді за іонами F^- та $Fe(III)$ при їх сумісному очищенні у кислому середовищі (при рН 3,0–3,5, $C_0^{F^-}$ до 10 мг/дм³), що вимагає подальшої нейтралізації.

РОЗДІЛ 4

ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД АЛЮМІНІЮ ТА ФТОРИДІВ ДЕРЕВНОЮ МЕМБРАНОЮ

Загальносвітові тенденції в області очищення води свідчать, що найбільш затребуваними є безреагентні методи, зокрема, мембранні [135, 144]. Як правило, мембранні методи реалізуються за допомогою полімерних мембран, які є дорогими і в присутності таких іонів як $Al(III)$ і $Fe(III)$ швидко руйнуються. Тому останнім часом велика увага приділяється розробці мембран з природних матеріалів [139, 140], у тому числі й деревини [145, 146].

Деревина може служити альтернативою існуючим мембранним матеріалам, оскільки є недорогою, легкодоступною, екологічно чистою і ефективною сировиною, яка після закінчення строку експлуатації легко утилізується. Як відомо, розмір пор деревини відповідає розміру пор мікрофільтраційних мембран [145]. На сьогодні відомі декілька випадків застосування деревних мембран для очищення води від барвників і її знезараження [146]. Що стосується їх використання для очищення води від іонів солей, то інформація з цього приводу у науковій літературі відсутня.

У зв'язку з цим доцільно було дослідити ефективність процесу очищення води від алюмінію та фторидів мікрофільтраційною трубчастою деревною мембраною.

4.1 Дослідження процесу очищення води від $Al(III)$ деревною мембраною

Експерименти проведено на дослідній баромембранній установці в проточно-рециркуляційному режимі з деревною мембраною. На рис. 4.1, криві 1–3 показано, що зі збільшенням часу фільтрування (τ) вихідного

розчину AlCl_3 з концентрацією Al(III) ($C_0^{\text{Al(III)}}$) $29,5 \text{ мг/дм}^3$ і різними значеннями pH_0 при робочому тиску (P) $1,0 \text{ МПа}$ і температурі (t) $20 \text{ }^\circ\text{C}$ мембрана виявляла високу затримувальну здатність до гідроксосполук Al(III) , у результаті чого коефіцієнт їх затримування R досягав $99,9 \%$. При цьому значення R Al(III) було тим більше, чим вище pH_0 розчинів в інтервалі їх гранично-допустимих значень у питній воді ($6,5\text{--}8,5$) [10].

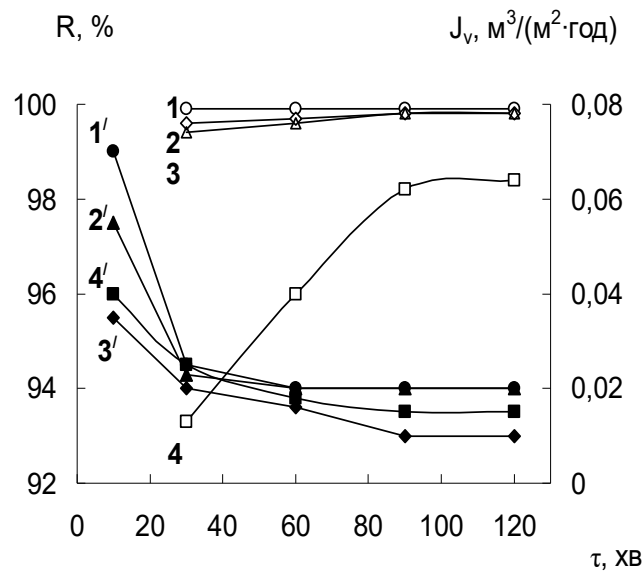


Рис. 4.1. Вплив тривалості процесу очистки вихідного розчину AlCl_3 та pH : $8,1$ (1, 1'); $7,1$ (2, 2'); $6,6$ (3, 3'); $4,9$ (4, 4') на коефіцієнт затримування (R) Al(III) (1–4) і питому продуктивність (J_v) мембрани (1'–4') ($C_0^{\text{Al(III)}} = 29,5 \text{ мг/дм}^3$)

Важливо відзначити, що у всіх цих експериментах досягали гранично-допустимої концентрації Al(III) у питній воді – $0,2 \text{ мг/дм}^3$ відповідно до ДСТУ 7525:2014 [10]. Таке явище можна пояснити тим, що з підвищенням pH_0 розчинів збільшувалися розміри часток ГСА, по відношенню до яких мембрана виявляла більшу затримувальну здатність, ніж до іонів Al(III) . Цим також викликано менше значення R Al(III) при $\text{pH}_0 = 4,9$ (рис. 4.1, крива 4), оскільки в даному випадку Al(III) утворював димери, тримери та інші дрібніші частки, які гірше затримувалися мембраною.

Як видно з рис. 4.1, криві 1'–4', за аналогічних умов спочатку різко, а потім повільніше зменшувалася питома продуктивність (J_v) мембрани до рівня 0,1–0,2 м³/(м² · год). Це пов'язано з закупорюванням пор мембрани частками ГСА, у результаті чого на поверхні деревної трубки формувалася додатковий затримуючий шар у вигляді динамічної мембрани (ДМ) з цих сполук. Більш високе значення J_v спостерігалось для ДМ, яка сформована при більшій величині pH_0 розчину (рис. 4.1, криві 1', 2'). Очевидно, це обумовлено тим, що крупніші частки ГСА формували ДМ з більшим розміром пор. Слід зазначити, що чим вище pH_0 розчину, тим інтенсивніше формувалася ДМ (рис. 4.1, криві 1', 2'), що також пов'язано з більшим розміром часток ГСА. Формування ДМ суттєво збільшувало значення R найменших часток ГСА (рис. 4.1, крива 4)

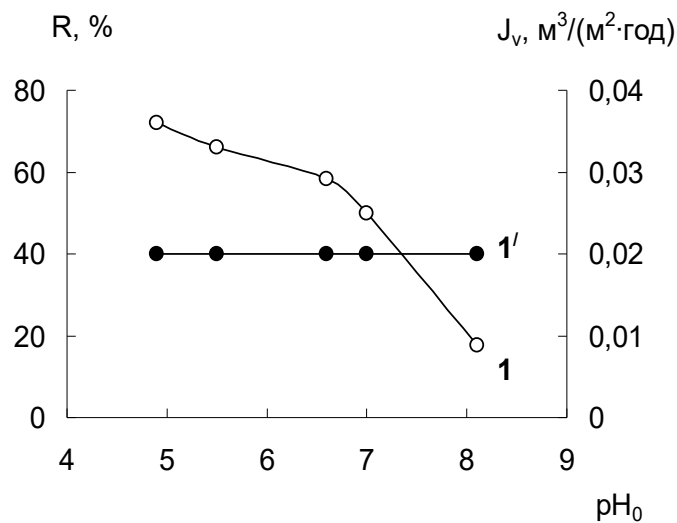


Рис. 4.2. Вплив pH_0 розчину на $R \text{Ca}^{2+}$ (1) і J_v мембрани (1') ($C_0^{\text{Ca}^{2+}} = 68,2 \text{ мг/дм}^3$, $P = 1,0 \text{ МПа}$ і $\tau = 60 \text{ хв}$)

ДМ із гідроксисполук Al(III) не тільки підвищувала R алюмінію, але і затримувала інші іони, наприклад, Ca^{2+} . Найбільше значення R іонів Ca^{2+} ($R = 71,2 \%$) спостерігалось для ДМ, яка сформована з ГСА у розчині AlCl_3 з $C_0^{\text{Al(III)}} = 9,5 \text{ мг/дм}^3$ при $pH_0 = 4,9$ (рис. 4.2, крива 1). Ці експерименти

проведені за умов $C_0^{Ca^{2+}} = 68,2$ мг/дм³, $P = 1,0$ МПа і $\tau = 60$ хв. Очевидно, отримані результати пов'язані з формуванням ДМ з найменшим розміром пор, яка затримувала Ca^{2+} відповідно до стеричного механізму. Відсутність впливу pH_0 розчину на J_v ДМ обумовлено формуванням її щільної структури. Слід відмітити, що немодифікована деревна мембрана практично не затримувала іони Ca^{2+} . Таким чином, деревна мембрана, що модифікована ДМ із ГСА, у процесі очищення води від $Al(III)$ у діапазоні pH 4,9–7,0 набувала властивостей, близьких до нанофільтраційних [144].

Результати, представлені на рис. 4.1 і 4.2, свідчать про низьку початкову питому продуктивність мембрани, очевидно, викликану значним забиванням її пор і недостатнім промиванням зворотним потоком дистильованої води. Тому нами була розроблена більш ефективна методика регенерації мембрани. Суть цієї методики полягала в тому, що після певної серії експериментів і регенерації зворотним потоком дистильованої води мембрану піддавали обробці спеціальним регенераційним розчином з подальшим відмиванням дистильованою водою.

Виходячи з цього, у подальшому було досліджено ефективність очищення розчинів $AlCl_3$ з різним вмістом алюмінію в інтервалі $C_0^{Al(III)}$ 8,8–125,0 мг/дм³ мембраною, попередньо обробленою регенераційним розчином, в залежності від τ при $P = 1,0$ МПа, $pH_0 = 7,1$ і температурі $t = 20,1$ °С. Як показали отримані результати (рис. 4.3, криві 1–5), за цих умов мембрана очищала зазначені розчини до норми ГДК $Al(III)$ у питній воді, що свідчило про істотне перевищення розмірів ГСА над розміром пор мембрани. Нижча затримувальна здатність мембрани, як і її більш висока питома продуктивність при очищенні розчину $AlCl_3$ з $C_0^{Al(III)} = 8,8$ мг/дм³ (рис. 4.3, криві 1, 1'), очевидно, викликані менш активним внеском у цей процес ДМ, яка сформована з меншої кількості частинок ГСА.

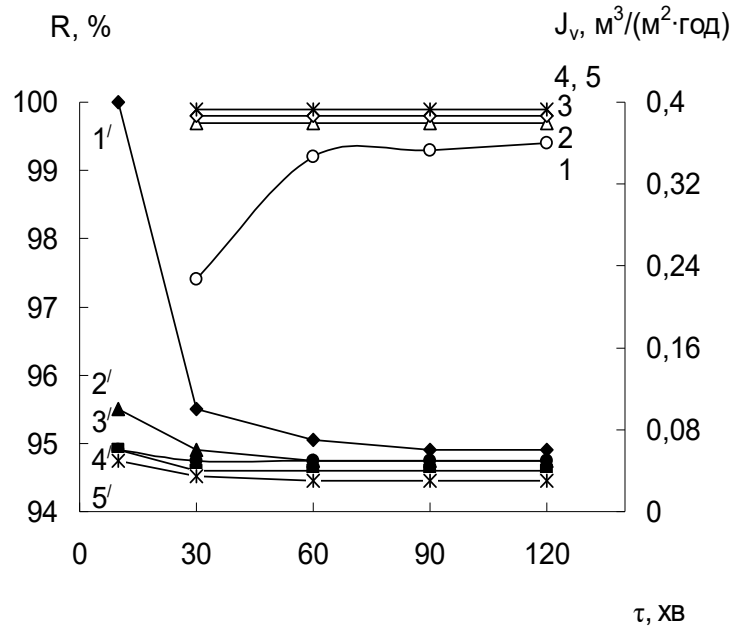


Рис. 4.3. Зміна R Al(III) (1–5) і J_v мембрани (1'–5') від тривалості очищення вихідного розчину з концентрацією $C_0^{Al(III)}$, мг/дм³: 8,8 (1, 1'); 16,6 (2, 2'); 31,0 (3, 3'); 64,0 (4, 4'); 125,0 (5, 5'), ($P = 1,0$ МПа; $pH_0 = 7,1$; $t = 20,1$ °С)

Що стосується питомої продуктивності, то вона, як і в попередньому випадку (рис. 4.1, криві 1'–4'), спочатку різко, а потім повільно зменшувалася, досягаючи, у кінцевому результаті практично постійних значень (рис. 4.3, криві 1'–5'). Це свідчило про формування на поверхні деревної трубки ДМ із ГСА. Слід особливо відзначити збільшення в кілька разів у порівнянні з попередніми експериментами значення J_v мембрани, попередньо обробленої регенераційним розчином, особливо для вихідних розчинів з меншою концентрацією Al(III) (рис. 4.3, криві 1', 2'). Менші значення J_v мембрани для більших концентрацій вихідних розчинів (рис. 4.3, криві 4', 5') свідчили про сильніший вплив на процес очищення розчинів гідродинамічного опору товстіших ДМ, які сформовані за цих умов.

Слід зазначити, що всі попередні дослідження проведені за умови подачі вихідного розчину на зовнішню поверхню мембрани. Також була проведена при різних робочих тисках P окрема серія експериментів, в яких вихідний

розчин подавали на внутрішню поверхню трубки і порівнювали з результатами його зовнішньої подачі за однакових умов: $C_0^{Al(III)} = 32,3 \text{ мг/дм}^3$, $pH_0 = 7,1$, $\tau = 120 \text{ хв}$ і $t = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 4.4, крива 1' показано, що при внутрішній подачі розчину значення J_v мембрани були вищими, ніж при зовнішній (крива 2'), особливо при більшому P . Однак концентрація $Al(III)$ у пермеаті в першому випадку була набагато вища (рис. 4.4, крива 1), ніж у другому (рис. 4.4, крива 2), що обумовлено особливістю структури мембрани. Таким чином, отримані результати свідчать про необхідність подачі вихідного розчину на зовнішню поверхню деревної мембрани.

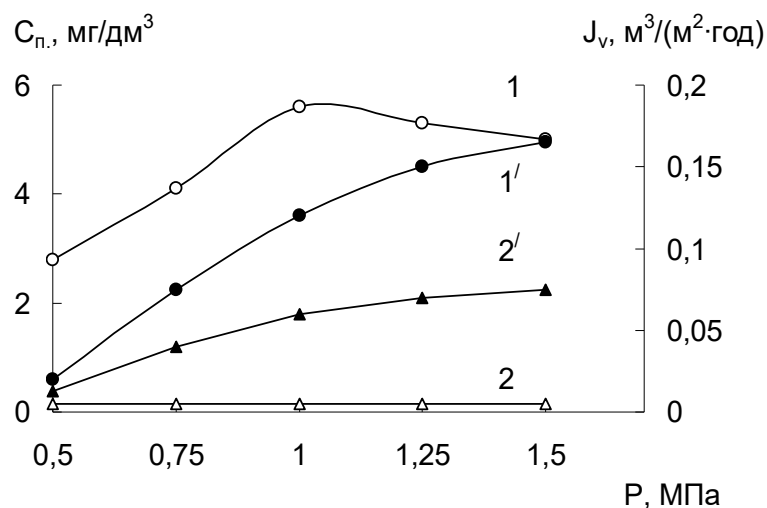


Рис. 4.4. Вплив робочого тиску (P) на концентрацію (C_p) $Al(III)$ (1, 2) в пермеаті і J_v мембрани (1', 2') при подачі вихідного розчину на внутрішню (1, 1') і зовнішню (2, 2') поверхні мембрани

З рисунка 4.4, крива 2' також видно, що значення J_v мембрани в залежності від P при подачі вихідного розчину на її зовнішню поверхню носило спочатку (до 1,0 МПа) практично лінійний характер, а потім зменшувалося в результаті усадки ДМ. При цьому затримувальна здатність ДМ до гідроксосполук $Al(III)$ залишалася протягом усього інтервалу P

стабільно високою ($C_{п. Al(III)} = 0,05$ мг/дм³). Виходячи з отриманих результатів, при дослідженні деревної мембрани за робочий було прийнято тиск $P = 1,0$ МПа.

До числа найбільш важливих параметрів баромембранних процесів очищення води відноситься коефіцієнт відбору пермеату k (%). Від його величини залежить рентабельність баромембранних установок. У зв'язку з цим нами досліджено вплив k на характеристики процесу очищення вихідних розчинів $AlCl_3$ від ГСА деревною мембраною при $P = 1,0$ МПа, $pH_0 = 7,1$ і $t = 20,2$ °С.

Таблиця 4.1

Вплив коефіцієнта відбору пермеату (k) на $C_{п. Al(III)}$, J_v мембрани і $R_{Al(III)}$ при очищенні вихідних розчинів з $C_0^{Al(III)}$ 125,0 і 245,2 мг/дм³

k, %	125,0 мг/дм ³			245,2 мг/дм ³		
	$C_{п. Al(III)}$, мг/дм ³	J_v , м ³ /(м ² ·год)	$R_{Al(III)}$, %	$C_{п. Al(III)}$, мг/дм ³	J_v , м ³ /(м ² ·год)	$R_{Al(III)}$, %
10	0,08	0,03	99,9	7,0	0,04	97,1
20	0,05	0,03	99,9	3,6	0,04	98,5
30	0,05	0,03	99,9	1,9	0,03	99,2
40	0,05	0,03	99,9	1,4	0,03	99,4
50	0,05	0,03	99,9	1,25	0,03	99,5
60	0,05	0,03	99,9	1,1	0,03	99,6
70	0,05	0,03	99,9	0,9	0,03	99,6

З таблиці 4.1 видно, що для розчину з $C_0^{Al(III)} = 125,0$ мг/дм³ при зазначених умовах досягали ГДК $Al(III)$ у питній воді навіть при k 70 %. При цьому значення J_v мембрани залишалося практично незмінним (0,03 м³/(м²·год)), що свідчило про стабільність роботи досліджуваної системи. Однак для розчину з $C_0^{Al(III)} = 245,2$ мг/дм³ не досягали ГДК $Al(III)$ у всьому інтервалі k , хоча значення $R_{Al(III)}$ було відносно високим (97,1–99,6 %). Зниження значення J_v мембрани для обох розчинів у порівнянні з більш розведеними розчинами (рис. 4.3, криві 1', 2'), очевидно, викликано

підвищенням гідравлічного опору ДМ, що сформовані у більш концентрованих розчинах $AlCl_3$.

Таким чином, отримані результати свідчать про високу ефективність очищення розчинів $AlCl_3$ від $Al(III)$ у вигляді їх гідроксосполук деревною мембраною. Показано, що найбільший коефіцієнт затримування $Al(III)$ (до 99,9 %) досліджувана мембрана виявляла при рН 6,5–8,1, вихідних концентраціях $Al(III)$ до 125,0 мг/дм³, $P = 1,0$ МПа, коефіцієнті відбору пермеату до 70 % і питомій продуктивності 0,03–0,06 м³/(м² · год). За цих умов концентрація $Al(III)$ в очищеній воді досягала норми ГДК у питній воді і навіть була нижчою. Підвищення ефективності даного процесу очищення води від $Al(III)$ обумовлено формуванням на поверхні деревної трубки додаткового затримуючого шару у вигляді ДМ із гідроксосполук. Для збільшення питомої продуктивності мембрани розроблена методика її періодичної регенерації спеціальним регенераційним розчином. Зроблено висновок про доцільність використання деревної мембрани для очищення води від алюмінію у вигляді ГСА, які одночасно формували на її поверхні додатковий затримуючий шар у вигляді ДМ і тим самим підвищували її затримувальну здатність.

4.2 Сумісне очищення води від алюмінію і фторид-іонів модифікованою деревною мембраною

Дослідження процесу сумісного очищення води від алюмінію і фторид-іонів проведено на вищевказаному обладнанні з використанням тієї ж самої мікрофільтраційної трубчастої деревної мембрани. На рис. 4.5, крива 1 показано, що з підвищенням робочого тиску (P) від 0,5 до 1,0 МПа при використанні розчину приготовленого з солей $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ і NaF з вихідною концентрацією $C_0^{Al(III)} = 30,0$ мг/дм³, $C_0^{F^-} = 10,3$ мг/дм³, $pH_0 = 7,0$ і тривалості експерименту $\tau = 2,0$ год знижувалася концентрація F^- у пермеаті ($C_{п. F^-}$) від 1,45 до 1,09 мг/дм³, що відповідало їх нормам ГДК у питній воді (0,7–

1,5 мг/дм³) [10]. При цьому концентрація алюмінію у пермеаті ($C_{п. Al(III)}$) була значно менша, ніж їх ГДК (рис. 4.5, крива 2), а питома продуктивність J_v мембрани практично лінійно зростала від 0,02 до 0,05 м³/(м²·год) (рис. 4.5, крива 3). Отримані залежності можна пояснити збільшенням рушійної сили процесу. Подальше підвищення тиску незначно змінювало досліджувані параметри, що, очевидно, викликано усадкою і стабілізацією пористої структури мембрани. Тому в проведених експериментах за робочий прийнято тиск 1,0 МПа.

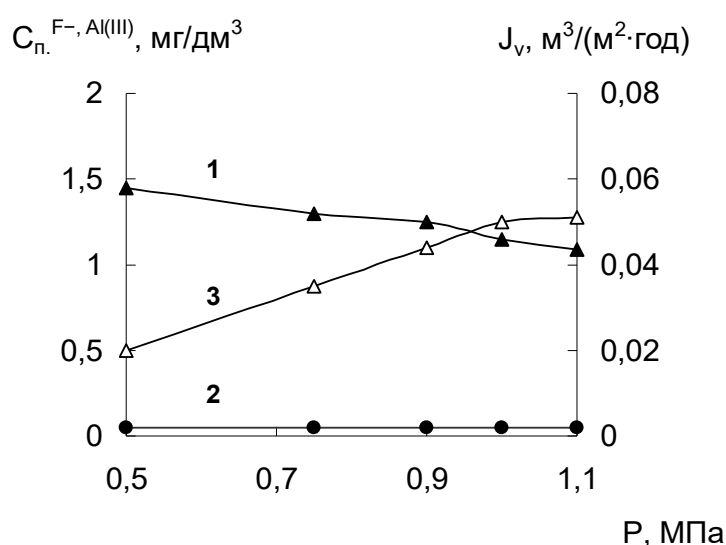


Рис. 4.5. Вплив робочого тиску (P) на концентрацію F^- ($C_{п. F^-}$) (1) і $Al(III)$ ($C_{п. Al(III)}$) (2) у пермеаті та питому продуктивність (J_v) мембрани (3)

Висока ефективність очищення води від іонів F^- і $Al(III)$ (до норми ГДК у питній воді), що досягнута за цих умов, обумовлена комбінованою дією процесів комплексоутворення іонів фтору з ГСА, їх сорбції на гідроксиді алюмінію та подальшою затримкою деревною мембраною. В роботі [147] показано, що з розчину солей алюмінію при рН 6,5–7,2 у результаті гідролізу іонів $Al(III)$ утворюється гідроксид алюмінію $Al(OH)_3$, який має високу адсорбційну здатність. Присутні у воді фториди мають велику спорідненість до сполук алюмінію, утворюючи з іонами $Al(III)$ стійкі розчинні

алюмофторидні комплекси з позитивним зарядом типу $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{HF}]^{3+}$, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{AlF}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}]_2^+$, які адсорбуються на поверхні гідроксиду алюмінію, що забезпечує знефторення води.

Як було уже сказано, у процесі, що досліджувався, одночасно з адсорбцією відбувалося фільтрування розчину крізь мікрофільтраційну деревну мембрану. Ефективність такого фільтрування залежала від розмірів часток гідроксидних сполук $\text{Al}(\text{III})$. При цьому важливе значення мав вплив додаткового бар'єру з цих часток, що відклалися на поверхні деревної мембрани, тобто мало місце формування так званої самоутворюючої ДМ.

Як відомо [141], розмір часток гідроксидних сполук $\text{Al}(\text{III})$ залежить від рН і концентрації розчину, що може впливати на затримувальну здатність мембрани по відношенню до них та на її питому продуктивність. Тому доцільно було вивчити вплив рН вихідного розчину на характеристики комбінованого процесу його знефторення та видалення алюмінію, що реалізувався на деревній мембрані. Встановлено, що зі збільшенням рН₀ розчину AlCl_3 і NaF від 6,0 до 8,0 при $C_0^{\text{F}^-} = 10,3$ мг/дм³, $C_0^{\text{Al}(\text{III})} = 30,0$ мг/дм³, $P = 1,0$ МПа і $\tau = 2,0$ год спочатку повільно, а потім різко знижувалося значення R іонів F^- від 94,4 до 63,7 % (рис. 4.6-а, крива 1) при підвищенні концентрації F^- ($C_{\text{п. F}^-}$) у пермеаті від 0,57 до 3,7 мг/дм³ (рис. 4.6-б, крива 3). При цьому значення J_v мембрани збільшувалося від 0,04 до 0,06 м³/(м²·год) (рис. 4.6-а, крива 2). Зниження значення R іонів F^- за цих умов можна пояснити перезарядкою часток гідроксидних сполук $\text{Al}(\text{III})$ і придбанням ними негативного заряду поверхні, у результаті чого зменшувалася їх зв'язувальна здатність по відношенню до аніонів F^- . Відомо [148], що ізоелектрична точка гідроксидних сполук $\text{Al}(\text{III})$ знаходиться в інтервалі рН 6,5–7,5. При цих значеннях рН ступінь дисоціації гідроксиду алюмінію мінімальний; він знаходиться в ізоелектричному стані і його колоїдні частки або заряджені незначно, або зовсім не мають заряду і тому швидко коагулюють, злипаючись у пластівці. Одночасно з автокоагуляцією колоїдних часток гідроксиду алюмінію

відбувається злипання їх з частками колоїдних домішок води. Подвійний електричний шар захищає частки суспензії не тільки від злипання між собою, але не перешкоджає злипанню їх з частками гідроксиду алюмінію, за допомогою якого і відбувається з'єднання різнорідних часток у пластівці. Тому для того, щоб процес коагуляції йшов досить швидко, необхідно проводити його поблизу ізоелектричної точки гідроксиду алюмінію [148].

Збільшення значення J_v мембрани у зазначених умовах викликано підвищенням розмірів часток ГСА та утворенням на її поверхні з цих часток модифікуючого шару з великим розміром пор. Це сприяло також збільшенню затримувальної здатності мембрани по відношенню до гідроксидів $Al(III)$ до норми ГДК цих іонів у питній воді ($0,2 \text{ мг/дм}^3$) в інтервалі pH_0 6,0–8,0 (рис. 4.6-б, крива 4). Враховуючи межі pH_0 , при яких досягали значень ГДК іонів F^- і $Al(III)$ у питній воді, можна зробити висновок про доцільність проведення цього процесу при pH 6,5–7,2.

З рисунка 4.6-а, криві 1', 2', видно, що за аналогічних умов при використанні в приготуванні розчинів солі $Al_2(SO_4)_3$ (замість $AlCl_3$) досліджувана мембрана мала менші значення R іонів F^- і більші J_v . При цьому значення $C_{п. F^-}$ було вище ГДК іонів F^- у питній воді (рис. 4.6-б, крива 3'), а $C_{п. Al(III)}$ – нижче ГДК іонів алюмінію у питній воді (рис. 4.6-б, крива 4'). Отримані залежності, очевидно, обумовлені великим розміром часток гідроксидів $Al(III)$, що сформовані в розчині з сульфату алюмінію [86]. Це сприяло утворенню на поверхні деревної мембрани додаткового затримуючого шару з великим розміром пор.

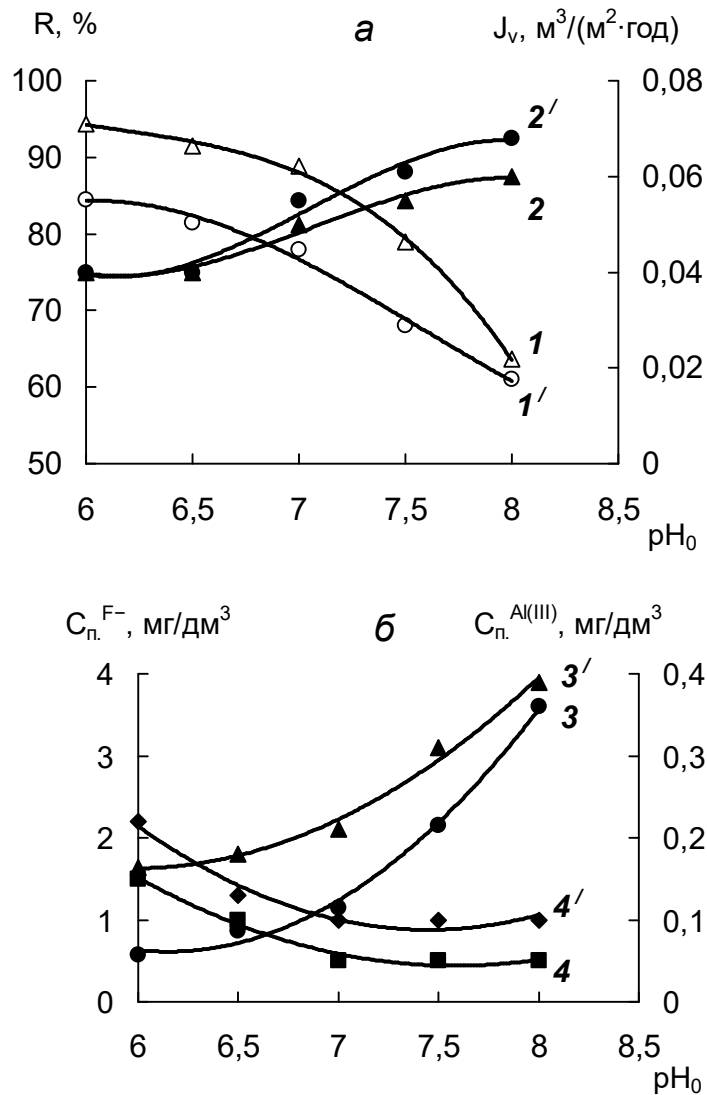


Рис. 4.6. Залежність R іонів F^- (1, 1') і J_v (2, 2') мембрани (а), концентрації F^- та $Al(III)$ в пермеаті ($C_{п.}^{F^-}$) (3, 3') і ($C_{п.}^{Al(III)}$) (4, 4') (б) від рН вихідних розчинів з $C_0^{F^-} = 10,3$ мг/дм³ і $C_0^{Al(III)} = 30,0$ мг/дм³ приготовлених із солей NaF з $AlCl_3$ (1–4) і з $Al_2(SO_4)_3$ (1'–4')

На рисунку 4.7, крива 1 показано, що з підвищенням концентрації $Al(III)$ у вихідному розчині хлориду $Al(III)$ від 15,0 до 60,0 мг/дм³ при $C_0^{F^-} = 10,3$ мг/дм³, $pH_0 = 7,05$, $\tau = 2,0$ год і $P = 1,0$ МПа знижувалося значення $C_{п.}^{F^-}$ від 1,75 до 0,6 мг/дм³ завдяки збільшенню кількості гідроксидів $Al(III)$. При цьому зменшувалося значення J_v мембрани від 0,06 до 0,04 (рис. 4.7, крива 3), що

можна пояснити інтенсифікацією процесу закупорювання пор мембрани ГСА спільно зі зв'язаними іонами F^- .

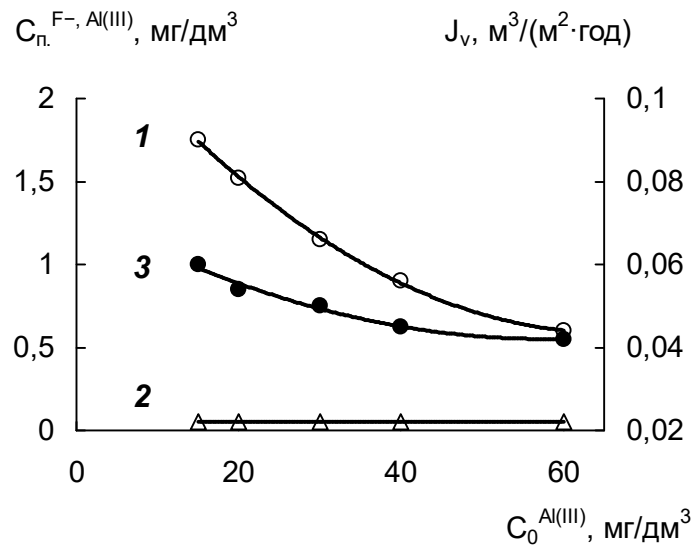


Рис. 4.7. Значення $C_{п. F^-}$ (1), $C_{п. Al(III)}$ (2) і J_v мембрани (3) в залежності від концентрації Al(III) у вихідному розчині

Як видно з представленого рисунка, при $C_0^{F^-} = 10,3$ мг/дм³ досягали ГДК іонів F^- у питній воді при концентрації Al(III) = 20–50 мг/дм³. При цьому концентрація іонів Al(III) у пермеаті практично не змінювалася і була менша за норму їх ГДК у питній воді (0,2 мг/дм³) (рис. 4.7, крива 2). Виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок, що очищення води від Al(III) і F^- відбувається найефективніше при масовому співвідношенні $C_0^{F^-} : C_0^{Al(III)} = 1 : 3$.

Зі збільшенням коефіцієнта відбору k пермеату при різних значеннях $C_0^{F^-}$ (масове співвідношення $C_0^{F^-} : C_0^{Al(III)} = 1 : 3$), $pH_0 = 7,0$ і $P = 1,0$ МПа знижувалось значення R іонів F^- тим більше, чим нижче $C_0^{Al(III)}$ у розчині (рис. 4.8-а, криві 1–3). Відповідно збільшувалось значення $C_{п. F^-}$ (рис. 4.8-б, криві 1''–3''). Результати, що отримані, можна пояснити зменшенням кількості гідроксисполук Al(III), а отже і шару самоутворюючої ДМ. При цьому встановлено, що при співвідношенні $C_0^{F^-} : C_0^{Al(III)} = 1 : 3$ не була

перевищена верхня межа (1,5 мг/дм³) ГДК іонів F⁻ у питній воді для усіх досліджуваних у роботі величин C₀^{F⁻} (рис. 4.8-б, криві 1^{///}-3^{///}).

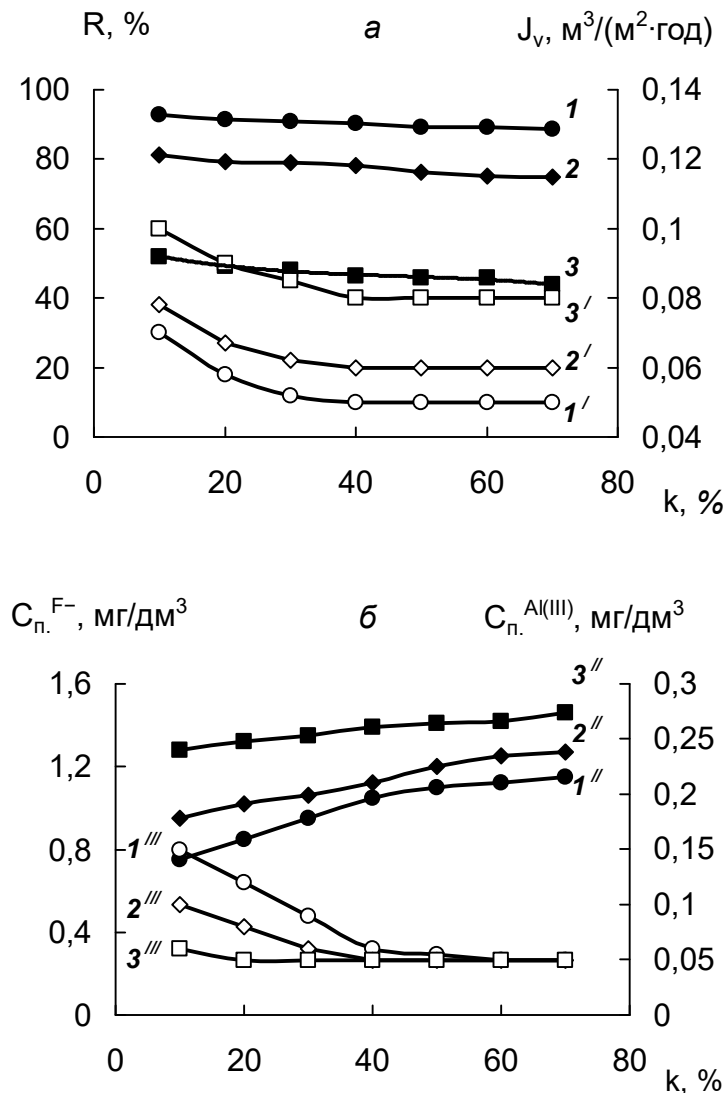


Рис. 4.8. Вплив коефіцієнта відбору k пермеату на R іонів F⁻ (1-3), J_v мембрани (1'-3') (а), $C_{п. F^-}$ (1''-3'') і $C_{п. Al(III)}$ (1'''-3''') (б) при співвідношенні концентрацій F⁻ : Al(III) = 1 : 3 у вихідному розчині з C₀^{F⁻}, мг/дм³: 10,3 (1-1'''); 5,05 (2-2''') і 2,6 (3-3''')

Із рисунка 4.8-а, криві 1'-3' також видно, що зі збільшенням коефіцієнта k , а, отже, і тривалості процесу, спочатку зменшувалося, а потім залишалося практично постійним значення J_v деревної мембрани, що свідчило про закінчення формування самоутворюючої динамічної мембрани. Це сприяло

зменшенню $C_{п. Al(III)}$ до норми ГДК Al(III) у питній воді у всьому досліджуваному інтервалі значень k (4.8-б, криві 1^{'''}–3^{'''}). Отже, деревна мембрана мала високу затримувальну здатність стосовно гідроксосполук Al(III) спільно зі зв'язаними іонами F^- (до норм ГДК алюмінію і фторидів у питній воді) ще на початку цього процесу і для забезпечення його високої ефективності при збільшенні значення k свою роль відігравала у цьому ДМ.

Отже, показана висока ефективність сумісного процесу очищення води від Al(III) та F^- мікрофільтраційною трубчастою деревною мембраною. Була проведена серія досліджень по визначенню впливу іонів Cl^- на процес очищення води від фторид-іонів і алюмінію. Як показали результати експериментів, підвищення $C_0^{Cl^-}$ від 125 до 1000 мг/дм³ (при $C_0^{F^-} = 9,5$ мг/дм³; $C_0^{Al(III)} = 30$ мг/дм³, $pH_0 = 7,0$, $P = 1,0$ і $\tau = 2,0$ год) не впливало на R^{F^-} і Al(III). Іони Cl^- при цьому практично не затримувались. Враховуючи це, зроблено висновок про неможливість використання даного процесу для опріснення солонуватих вод.

Висновки до розділу 4

Встановлена висока ефективність процесу видалення із води Al(III) мікрофільтраційною трубчастою деревною мембраною. Досліджено основні фізико-хімічні залежності і визначено робочі параметри цього процесу.

Показано, що найбільший коефіцієнт затримування Al(III) (до 99,9 %) досліджувана мембрана проявляла при pH_0 6,5–8,1, вихідних концентраціях Al(III) до 125,0 мг/дм³, $P = 1,0$ МПа, виході пермеату до 70 % і питомій продуктивності 0,03–0,06 м³/(м² · год). За цих умов концентрація Al(III) в очищеній воді досягала норми їх ГДК у питній воді. Збільшення концентрації Al(III) у вихідному розчині, його pH_0 і тривалості експерименту спричиняло збільшення її затримувальної здатності до Al(III) у результаті формування на поверхні мембрани додаткового затримуючого шару у вигляді динамічної мембрани. Формування за цих умов ДМ підтверджували результати, що

свідчили про зменшення питомої продуктивності деревної мембрани при збільшенні тривалості процесу.

Виявлена висока ефективність спільного очищення води від алюмінію і фторидів, що обумовлена комбінованою дією процесів комплексоутворення, адсорбції на поверхні гідроксиду алюмінію та подальшою затримкою деревною мембраною. При цьому на поверхні деревної мембрани формувалась динамічна мембрана із гідроксисполук $Al(III)$ зі зв'язаними іонами F^- , що збільшувало її затримувальну здатність. Встановлено, що зі збільшенням pH_0 розчину від 6,0 до 8,0 спочатку повільно, а потім різко зменшувалося значення R іонів F^- від 94,4 до 63,7 %. Це можна пояснити перезарядкою часток гідроксисполук $Al(III)$ і придбанням ними негативного заряду поверхні, внаслідок чого зменшувалась зв'язувальна здатність до іонів F^- . При цьому значення J_v мембрани зростало від 0,04 до 0,06 $m^3/(m^2 \cdot год)$, що пов'язано зі збільшенням розмірів часток ГСА і як наслідок – розмірів пор ДМ. Для збільшення питомої продуктивності деревної мембрани розроблена методика її періодичної регенерації спеціальним регенераційним розчином.

Показано, що при збільшенні вмісту $Al(III)$ і постійній концентрації F^- у вихідному розчині знижувався вміст фторидів у пермеаті завдяки збільшенню кількості ГСА. Виходячи з отриманих результатів, зроблено висновок, що для очищення води від $Al(III)$ і F^- деревною мембраною доцільно використовувати співвідношення $C_0^{F^-} : C_0^{Al(III)} = 1 : 3$.

Запропоновано використовувати таку мембрану для сумісного очищення води від фторид-іонів і алюмінію до норм їх ГДК у питній воді при $C_0^{F^-}$ до 10,0 мг/дм³, $C_0^{Al(III)}$ до 30,0 мг/дм³, pH_0 6,5–7,2, $P = 1,0$ МПа і k до 70 %.

Також необхідно підкреслити, що використання саме природного матеріалу для виготовлення мембрани дає ряд переваг: деревина є екологічно чистим, безпечним та відновлюваним матеріалом, має широку доступність і дешевизну, можливість безпечного утилізування відпрацьованих мембран.

РОЗДІЛ 5

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ЗНЕФТОРЕННЯ ВОДИ НАНОФІЛЬТРАЦІЄЮ ТА ЗВОРОТНИМ ОСМОСОМ НИЗЬКОГО ТИСКУ

Як відомо [149, 150], деякі природні фторовмісні води, наприклад Полтавської області, можуть бути солонуватими, тобто мати підвищений вміст інших іонів солей, зокрема, хлоридів, що значно ускладнює їх очищення. Щоб використати такі води як джерела питного водопостачання, їх необхідно одночасно знефторювати і знесолювати до норм ГДК на питну воду. Попередніми дослідженнями встановлено, що модифіковані гідроксисполуками Al(III) мікрофільтраційні деревні і керамічні мембрани з глинистих мінералів, які ефективно вилучають із води фториди, не затримують хлориди. Тому найсприятливішим варіантом вирішення цієї задачі є застосування методів нанофільтрації та зворотного осмосу низького тиску. У науковій літературі існує інформація щодо використання цих методів для знефторення води [151–154], але вона носить неповний і суперечливий характер і не стосується очищення фторовмісних солонуватих вод.

Нами було проведено поглиблене дослідження фізико-хімічних закономірностей процесів знефторення води нанофільтрацією та зворотним осмосом низького тиску; вибір їх робочих параметрів і необхідних мембран; вивчення впливу концентрації хлоридів на ці процеси і визначення концентраційних меж їх ефективного застосування (очищення води від іонів F^- і Cl^- до норми їх ГДК у питній воді).

5.1 Дослідження ефективності процесу знефторення води нанофільтраційною мембраною ОПМН-П

Експерименти проведені на дослідній стаціонарній баромембранній установці, схема якої показана на рис. 2.3 (розділ 2). Як напівпроникні використані полімерні мембрани, що представлені на ринку України (розділ 2).

Як показано на рис. 5.1, при підвищенні робочого тиску P у дослідженому діапазоні його значень питома продуктивність J_v мембрани лінійно зростала від 0,04 при $P = 0,5$ МПа до 0,22 м³/(м² · год) при $P = 2,5$ МПа, що очевидно, спричинено такими двома факторами:

– по-перше, попереднє опресування мембрани до постійних значень питомої продуктивності за дистильованою водою практично привело до усунення її деформацій;

– по-друге, при вихідному вмісті іонів F^- , який дорівнював 15 мг/дм³, концентраційні явища на зазначеній мембрані практично не відбувались.

Відомо [90], що на відміну від величини водного потоку крізь мембрану, який має прямопропорційну залежність від робочого тиску, потік розчиненого компонента мало залежить від цього параметра і визначається тільки різницею концентрацій по обидві сторони мембрани. Відповідно до цього, коефіцієнт затримування розчиненої речовини при підвищенні тиску збільшується, що пов'язано зі зменшенням концентрації розчиненої речовини в пермеаті; у граничному випадку досягається максимальне значення R [89, 90].

Рис. 5.1 демонструє відповідність одержаних даних теоретичній залежності: збільшення робочого тиску сприяло підвищенню коефіцієнта затримування іонів F^- мембраною ОПМН-П від 83,3 до 86,7 %, проте постійні значення R ще не досягались.

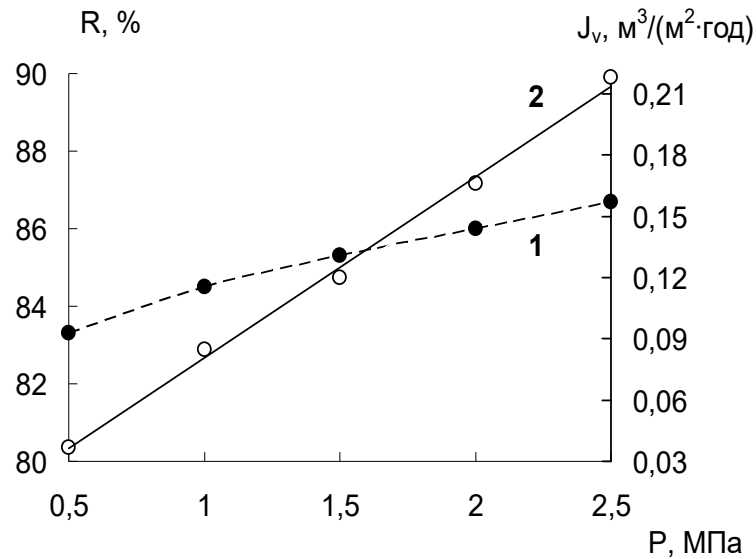


Рис. 5.1. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ОПМН-П та її питомої продуктивності (2) від робочого тиску;
 $C_0^{F^-} = 15 \text{ мг/дм}^3$

На рис. 5.2 наведена залежність питомої продуктивності мембрани ОПМН-П і коефіцієнта затримування нею іонів F^- від концентрації зазначених іонів у вихідній воді при різних значеннях робочого тиску. Концентрація вихідних розчинів за іонами F^- змінювалась від 2,5 до 15,0 мг/дм³, тобто від $0,13 \cdot 10^{-3}$ до $0,79 \cdot 10^{-3}$ г-екв./дм³.

Коефіцієнт затримування з підвищенням концентрації зростає у діапазоні концентрацій до $\sim 10^{-3}$ г-екв./дм³ [90], що і демонструють одержані дані. Питома продуктивність при цьому залежить лише від тиску і на неї практично не впливає концентрація.

Результати проведених дослідів дозволили обрати тиск при проведенні дефторування води мембраною ОПМН-П.

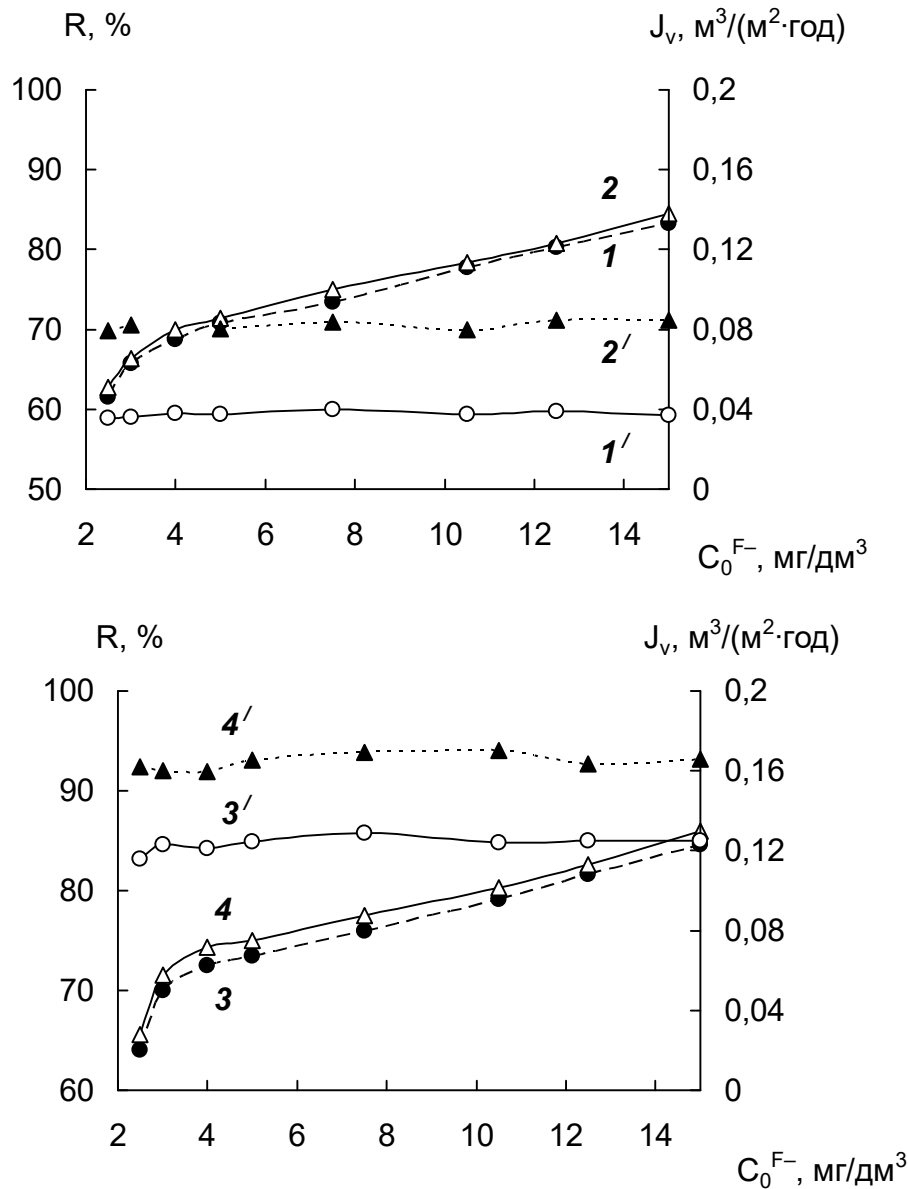


Рис. 5.2. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1–4) мембраною ОПМН-П та її питомої продуктивності (1'–4') від їх концентрації у вихідних розчинах при P 0,5 (1, 1'), 1,0 (2, 2'), 1,5 (3, 3') і 2,0 (4, 4') МПа

З одного боку, максимальні значення коефіцієнта затримування фторид-іонів спостерігалися при 2,5 МПа, але з іншого боку, природні води містять не лише фториди, а й інші сполуки, серед яких іони натрію, калію, кальцію та магнію. Раніше було встановлено, що для найефективнішого їх вилучення мембраною ОПМН-П необхідно здійснювати нанофільтрацію при $P = 1,5$ МПа [156], тобто для досягнення оптимальних показників з вилучення

зазначених іонів слід обрати за робочий тиск саме це його значення, незважаючи на гірше затримування фторидів. Дані таблиці 5.1 показують, що використання нанофільтраційної мембрани ОПМН-П при $P = 1,5$ МПа дозволяє залишити в очищеній воді фізіологічно необхідну кількість іонів F^- ($0,7-1,5$ мг/дм³ [9]) при їх концентрації у вихідній воді від 2,5 до 5,0 мг/дм³.

Таблиця 5.1

Концентрація іонів F^- у пермеаті в залежності від їх вихідних концентрацій у розчинах (мембрана ОПМН-П)

P, МПа	C _п , мг/дм ³							
	2,5	3,0	4,0	5,0	7,5	10,5	12,5	15,0
0,5	0,96	1,03	1,25	1,45	2,0	2,30	2,50	2,55
1,0	0,93	1,01	1,20	1,30	1,90	2,25	2,40	2,30
1,5	0,90	0,9	1,10	1,32	1,80	2,10	2,30	2,30
2,0	0,86	0,85	1,05	1,25	1,70	2,07	2,18	2,10

Однією з важливих характеристик роботи мембрани є коефіцієнт відбору k пермеату – відношення величини потоку пермеату до загального потоку вихідної води.

Дані, наведені на рис. 5.3, показують, що коефіцієнт затримування фторид-іонів при $C_0^{F^-} = 3,0$ мг/дм³ зі зростанням значення k залишався практично незмінним до 90 % відбору і коливався від 69,3 до 72,1 %, при цьому концентрація F^- у пермеаті складала від 0,91 до 0,84 мг/дм³ (табл. 5.2), тобто відповідала допустимій нормі.

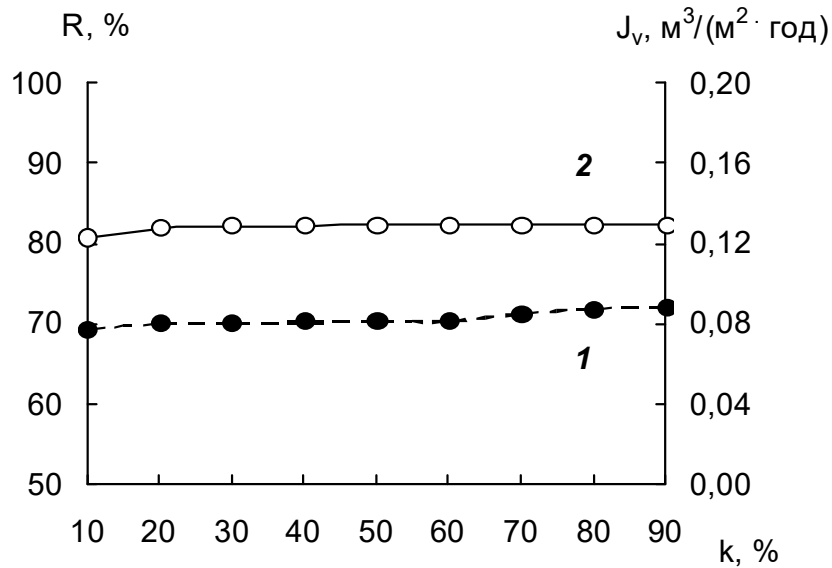


Рис. 5.3. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ОПМН-П й її питомої продуктивності (2) від коефіцієнта відбору пермеату; $C_0^{F^-} = 3,0 \text{ мг/дм}^3$, $P = 1,5 \text{ МПа}$

Таблиця 5.2

Концентрація іонів F^- у пермеаті в залежності від коефіцієнта його відбору при $C_0^{F^-} = 3,0 \text{ мг/дм}^3$ і робочому тиску $P = 1,5 \text{ МПа}$ (мембрана ОПМН-П)

k, %	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0
$C_{п.}, \text{ мг/дм}^3$	0,915	0,90	0,89	0,89	0,89	0,89	0,86	0,85	0,84

Важливою експлуатаційною характеристикою мембрани є стабільність її питомої продуктивності. Рис. 5.3 демонструє доволі сталі значення цього показника при високих ступенях відбору пермеату – $0,12\text{--}0,13 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

Відомо, що підвищення рН сприяє збільшенню рухливості фторидів [6, 7], тому доцільно було дослідити вплив водневого показника вихідної води на процес нанофільтраційного вилучення іонів F^- ; одержані дані наведені на рис. 5.4.

З цих даних випливає, що питома продуктивність мембрани ОПМН-П при концентрації фторид-іонів $3,0 \text{ мг/дм}^3$ і робочому тиску $P = 1,5 \text{ МПа}$ практично не залежала від впливу рН розчинів у діапазоні значень від 4 до 10 і дорівнювала $\sim 0,12 \text{ м}^3(\text{м}^2/\text{год})$. Коефіцієнт затримування за цих же умов також не зазнав суттєвих змін і коливався від 70,0 до 71,3 %.

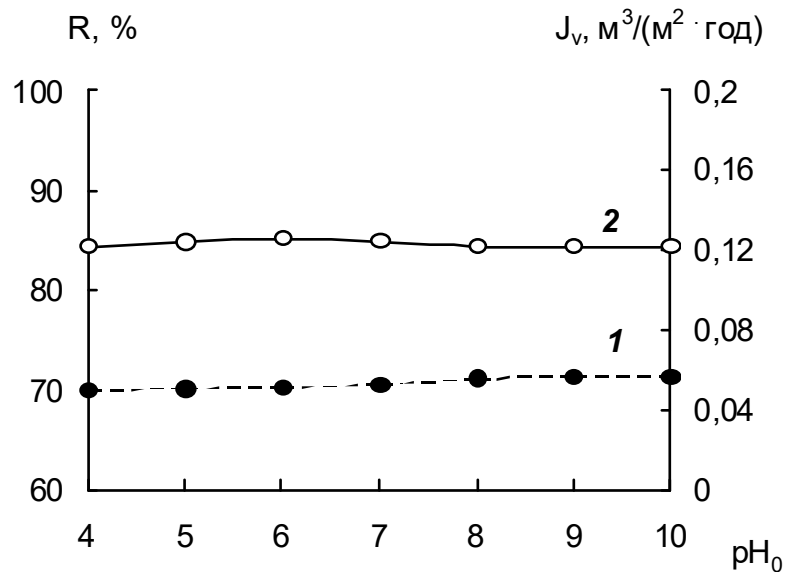


Рис. 5.4. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ОПМН-П та її питомої продуктивності (2) від рН вихідних розчинів; $C_0^{F^-} = 3,0 \text{ мг/дм}^3$, $P = 1,5 \text{ МПа}$

Проведені дослідження дозволяють констатувати, що нанофільтраційна обробка води з використанням мембрани ОПМН-П дозволяє залишати в пермеаті кількість фторидів, яка не перевищує фізіологічно необхідну, при їх концентрації у вихідній воді не більш, ніж $5,0 \text{ мг/дм}^3$, робочому тиску $1,5 \text{ МПа}$ і високих коефіцієнтах відбору пермеату. Таким чином, для більшості регіонів України нанофільтраційне знефторення природних вод дозволяє отримувати питну воду, що задовольняє вимоги діючих стандартів. Проте концентрація фторидів у воді артезіанських джерел у деяких регіонах України, як вже зазначалося, сягає 9, а іноді й $14\text{--}18 \text{ мг/дм}^3$, тому доцільно

було вивчити можливості знефторення зворотньоосмотичними мембранами низького тиску, які повинні вилучати одновалентні іони значно краще, ніж нанофільтраційні мембрани [89, 111].

5.2 Визначення характеристик зворотньоосмотичної мембрани низького тиску ОПАМ-КН при знефторенні води

Як і у випадку нанофільтраційної мембрани ОПМН-П, при зворотньоосмотичному очищенні фторовмісної води із застосуванням мембрани ОПАМ-КН, зростання питомої продуктивності мембрани при підвищенні робочого тиску носило лінійний характер (рис. 5.5) і збільшувалось від 0,014 при $P = 0,5$ МПа до $0,06 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ при $P = 2,5$ МПа. При цьому питома продуктивність мембрани ОПАМ-КН була в ~ 3 рази нижча, ніж мембрани ОПМН-П при однакових значеннях тиску і концентрації F^- .

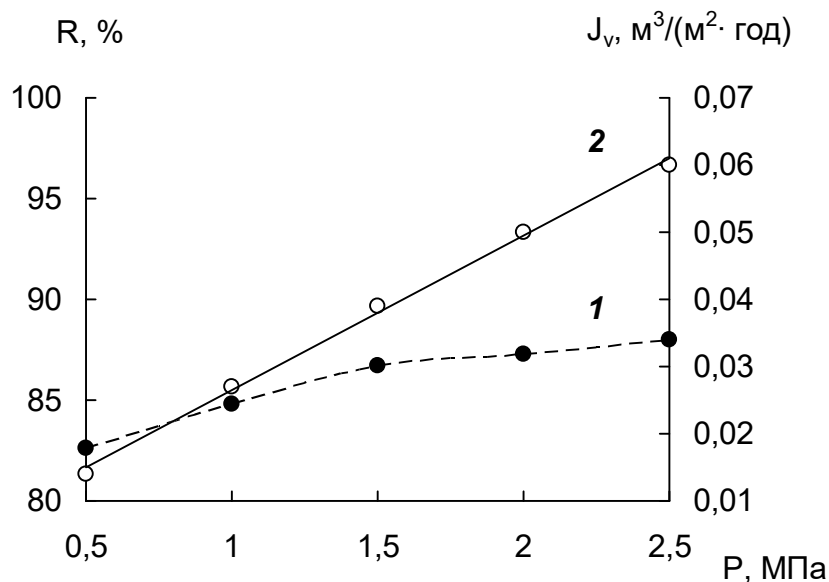


Рис. 5.5. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ОПАМ-КН та її питомої продуктивності (2) від робочого тиску; $C_0^{F^-} = 15 \text{ мг/дм}^3$

З рис. 5.5 також видно, що при підвищенні тиску від 0,5 до 1,5 МПа коефіцієнт затримування іонів F^- мембраною ОПАМ-КН зростає від 82,6 до 86,7 %, надалі змінюючись лише незначно. Таким чином, вилучення іонів фтору мембраною ОПАМ-КН доцільно здійснювати при тиску 1,5 МПа – коефіцієнт затримування надалі майже не зростає, тоді як подальше збільшення тиску приведе тільки до необґрунтованих витрат енергії.

Збільшення концентрації фторид-іонів в очищуваній воді від 1,25 до 15,0 мг/дм³ практично не впливало на продуктивність мембрани ОПАМ-КН (рис. 5.6) і коливалось в межах 0,036–0,039 м³/(м²·год). Коефіцієнт затримування іонів фтору збільшувався від 60,0 до 86,7 %, що узгоджується з результатами, одержаними для невисоких концентрацій фторидів для мембрани ОПМН-П. Кількість іонів F^- у пермеаті не перевищувала фізіологічно обґрунтовану при концентрації вихідного розчину до 7,5 мг/дм³ (табл. 5.3).

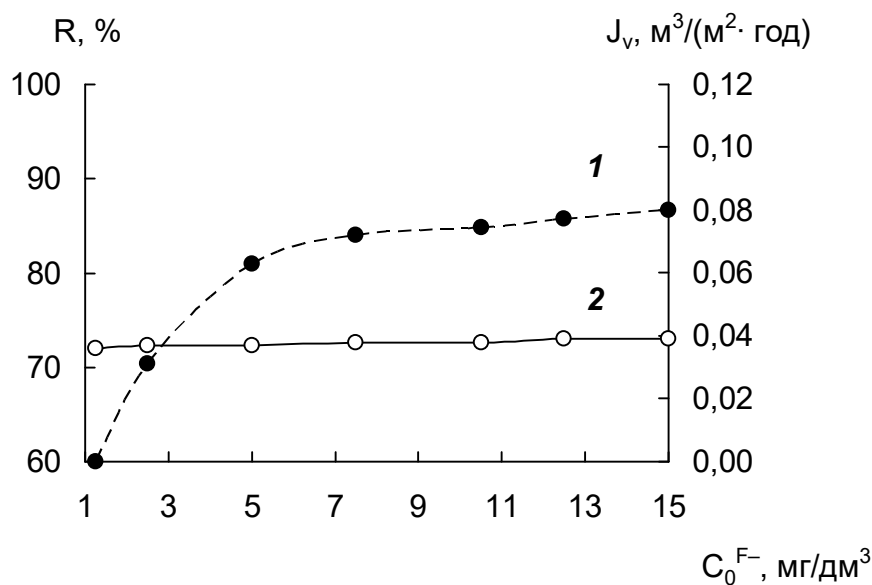


Рис. 5.6. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ОПАМ-КН та її питомої продуктивності (2) від їх концентрації у вихідних розчинах; $P = 1,5$ МПа

Таблиця 5.3

Концентрація іонів F^- у пермеаті в залежності від їх вихідних концентрацій у розчинах при $P = 1,5$ МПа (мембрана ОПАМ-КН)

$C_0^{F^-}$, мг/дм ³	1,25	2,5	5,0	7,5	10,5	12,5	15,0
$C_{п.}^{F^-}$, мг/дм ³	0,60	0,75	0,95	1,20	1,60	1,76	2,0

Зі зростанням кількості відібраного пермеату при концентрації фторид-іонів $7,0$ мг/дм³ і $P = 1,5$ МПа коефіцієнт їх затримування не знижувався, а навіть зростав від $84,3$ до $87,1$ % (рис. 5.7). Таку залежність, очевидно, можна пояснити збільшенням концентрації фторидів у ретентаті, оскільки зазвичай спостерігається зростання коефіцієнта затримування зі збільшенням концентрації [155].

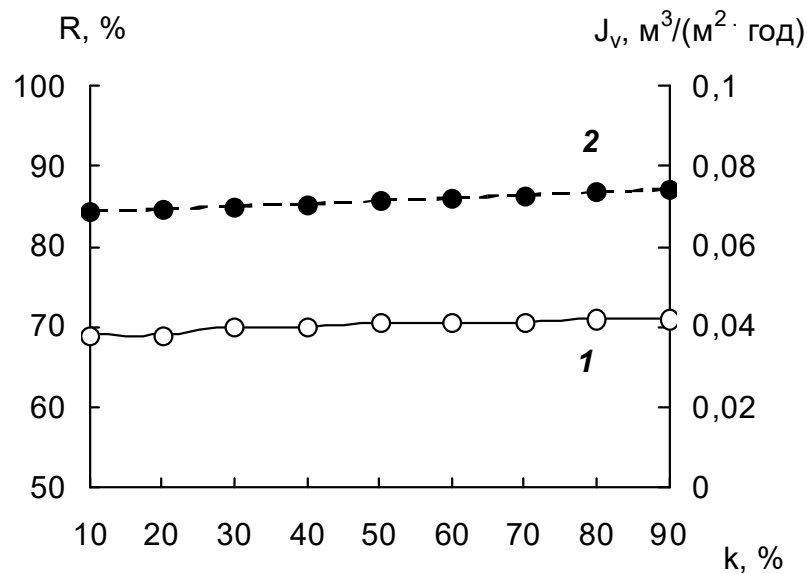


Рис. 5.7. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ОПАМ-КН та її питомої продуктивності (2) від коефіцієнта відбору пермеату; $C_0^{F^-} = 7,0$ мг/дм³, $P = 1,5$ МПа

Питома продуктивність мембрани ОПАМ-КН у цьому процесі коливалась в межах $0,038\text{--}0,042\text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ (рис. 5.7), а кількість іонів F^- у пермеаті не перевищувала фізіологічно обґрунтованої норми (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Концентрація F^- у пермеаті в залежності від коефіцієнта його відбору при $C_0^{\text{F}^-} = 7,0\text{ мг/дм}^3$ і $P = 1,5\text{ МПа}$ (мембрана ОПАМ-КН)

к, %	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0
$C_{\text{п.}},\text{ мг/дм}^3$	1,10	1,08	1,05	1,03	1,0	0,98	0,95	0,92	0,90

Збільшення рН розчину від 4,0 до 10,0 практично не впливало як на коефіцієнт затримування іонів фтору, так і на питому продуктивність мембрани (рис. 5.8).

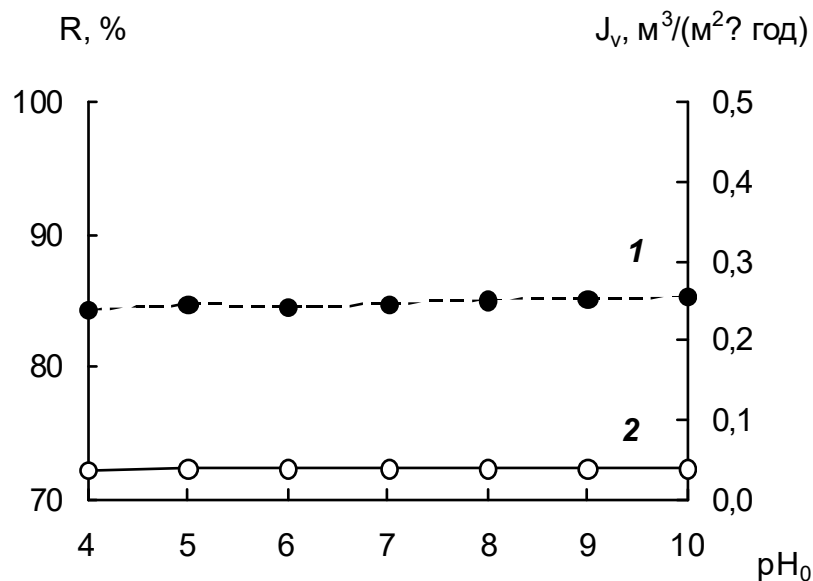


Рис. 5.8. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ОПАМ-КН та її питомої продуктивності (2) від рН вихідних розчинів; $C_0^{\text{F}^-} = 7,0\text{ мг/дм}^3$, $P = 1,5\text{ МПа}$

Таким чином, дані рис. 5.5–5.7 і табл. 5.3, 5.4 свідчать, що використання мембрани «ВЛАДИПОР» марки ОПАМ-КН при очищенні природних фторовмісних вод дозволяє залишати в очищеній воді фізіологічно необхідну кількість іонів F^- [9, 10] при їх концентрації у вихідній воді від $\sim 1,5$ до $7,5$ мг/дм³ і високих ступенях відбору пермеату; економічно обґрунтоване застосування робочого тиску – 1,5 МПа.

5.3 Вивчення ефективності зворотноосмотичного знефторення води мембраною низького тиску ESPA–1

Як і у двох попередніх випадках (рис. 5.1 і рис. 5.5), зі збільшенням робочого тиску питома продуктивність мембрани ESPA–1 зростала лінійно від 0,005 при 0,5 МПа до 0,033 м³/(м²·год) при 2,5 МПа і концентрації фторид-іонів у вихідній воді 16 мг/дм³ (рис. 5.9).

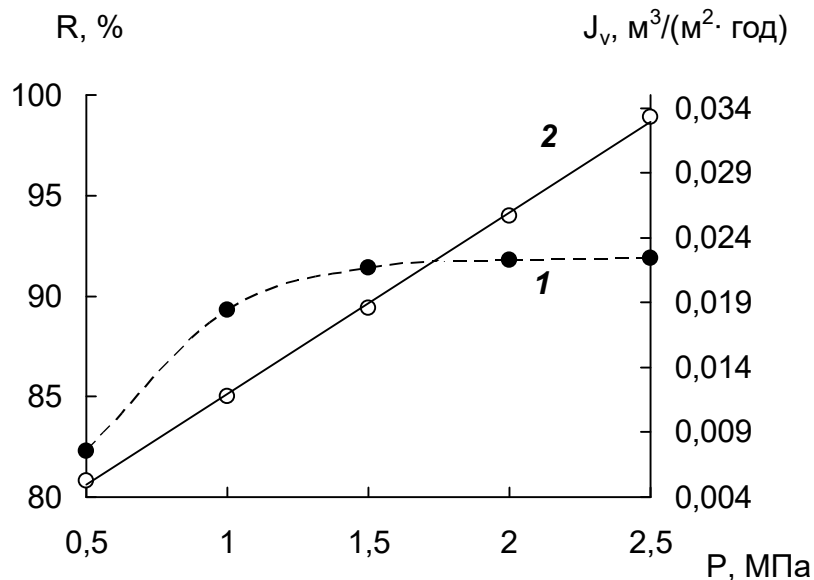


Рис. 5.9. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ESPA–1 та її питомої продуктивності (2) від робочого тиску; $C_0^{F^-} = 16$ мг/дм³

При цьому звертає на себе увагу той факт, що продуктивність мембрани ESPA–1 приблизно удвічі нижча, ніж продуктивність мембрани ОПАМ–КН. Проте коефіцієнт затримування іонів F^- мембраною ESPA–1, хоча і рівний цьому показникові для мембрани ОПАМ–КН при $P = 0,5$ МПа, надалі дещо перевищував його і при $P = 1,5$ МПа складав 91,4 %, при подальшому підвищенні тиску зростаючи лише на 0,5 %. Така залежність дозволяє обрати робочий тиск для мембрани ESPA–1, який дорівнює 1,5 МПа при очищенні води від фторидів.

Вивчення залежності робочих характеристик мембрани ESPA–1 від концентрації фторид-іонів у вихідній воді показало, що коефіцієнт затримування іонів F^- збільшувався від 82,3 до 91,6 % зі зростанням їх концентрації від 2,5 до 22,4 мг/дм³ (рис. 5.10); концентрація іонів F^- у пермеаті наведена в табл. 5.5. Питома продуктивність мембрани залишалась практично постійною.

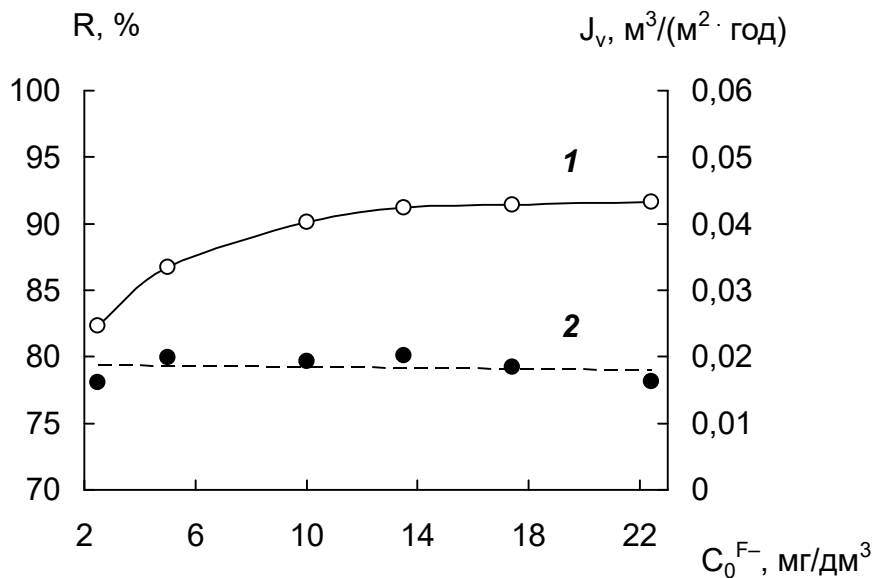


Рис. 5.10. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ESPA–1 та її питомої продуктивності (2) від їх концентрації у вихідних розчинах; $P = 1,5$ МПа

Таблиця 5.5

Концентрація іонів F^- у пермеаті в залежності від їх вихідних концентрацій у розчинах при $P = 1,5$ МПа (мембрана ESPA–1)

$C_0^{F^-}$, мг/дм ³	2,5	3,0	4,0	5,0	10,0	13,5	14,0	15,0	17,5	22,4
$C_{п.}^{F^-}$, мг/дм ³	0,44	0,51	0,60	0,67	0,90	0,88	1,23	1,32	1,41	1,88

Дані табл. 5.5 показали, що для забезпечення в очищеній воді необхідної концентрації іонів F^- слід застосовувати мембрану ESPA–1 при концентрації фторидів у природних джерелах від 5,0 до 17,5 мг/дм³, при нижчому рівні концентрацій фторид-іонів їх залишок у пермеаті не досягав фізіологічно обґрунтованої норми [9, 10], при більшій навпаки – перевищував її.

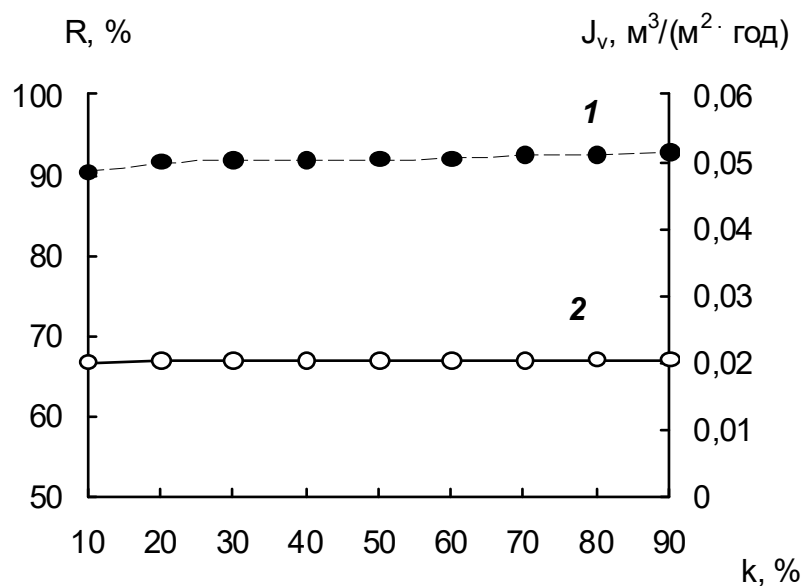


Рис. 5.11. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ESPA–1 та її питомої продуктивності (2) від коефіцієнта відбору пермеату; $C_0^{F^-} = 10,5$ мг/дм³, $P = 1,5$ МПа

При зростанні коефіцієнта відбору пермеату до 90 % робочі характеристики мембрани ESPA–1 залишалися постійними (рис. 5.11), а

концентрація іонів F^- в пермеаті не перевищувала фізіологічно обґрунтованої норми (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Концентрація іонів F^- у пермеаті в залежності від коефіцієнта його відбору при $C_0^{F^-} = 10,5 \text{ мг/дм}^3$ і $P = 1,5 \text{ МПа}$ (мембрана ESPA-1)

к, %	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0
$C_{п.}, \text{ мг/дм}^3$	0,82	0,88	0,86	0,86	0,85	0,84	0,80	0,79	0,77

Підвищення рН в інтервалі значень 4–10 також не змінювало робочих характеристик мембрани ESPA-1 (рис. 5.12).

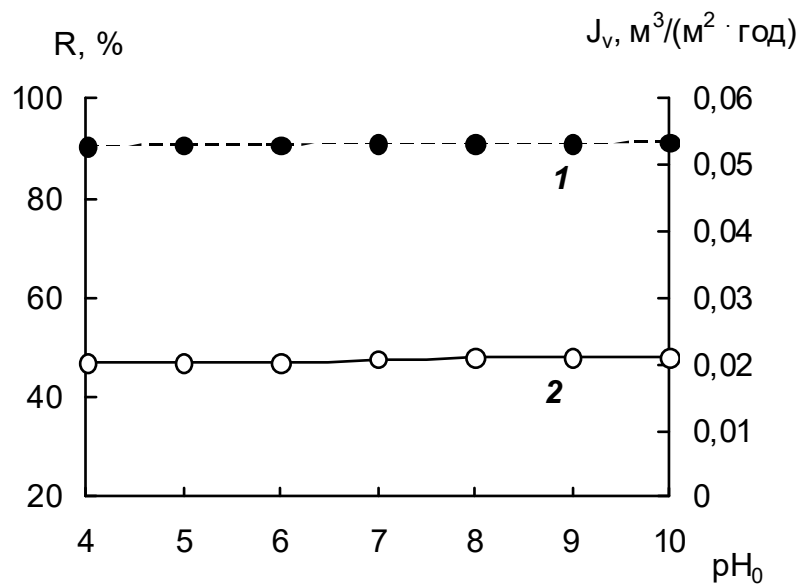


Рис. 5.12. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною ESPA-1 та її питомої продуктивності (2) від рН вихідного розчину; $C_0^{F^-} = 20,0 \text{ мг/дм}^3$, $P = 1,5 \text{ МПа}$

5.4 Робочі характеристики зворотноосмотичної мембрани низького тиску TFC–75F при знефторенні води

Зростання робочого тиску від 0,5 до 2,0 МПа приводило до збільшення коефіцієнта затримування іонів фтору мембраною TFC–75F від 94,2 до 97,0 %; надалі цей показник майже не змінювався. Питома продуктивність мембрани лінійно зростала від 0,028 при 0,5 МПа до 0,138 м³/(м² · год) при 2,5 МПа при концентрації іонів F⁻ у вихідних розчинах 15 мг/дм³ (рис. 5.13). Таким чином, найбільш раціонально при застосуванні мембрани TFC–75F проводити процес при P = 2,0 МПа.

Слід також відмітити, що питома продуктивність мембрани TFC–75F вища, ніж відповідний показник мембран ОПАМ–КН і ESPA–1, тоді як коефіцієнт затримування іонів фтору значно вищий.

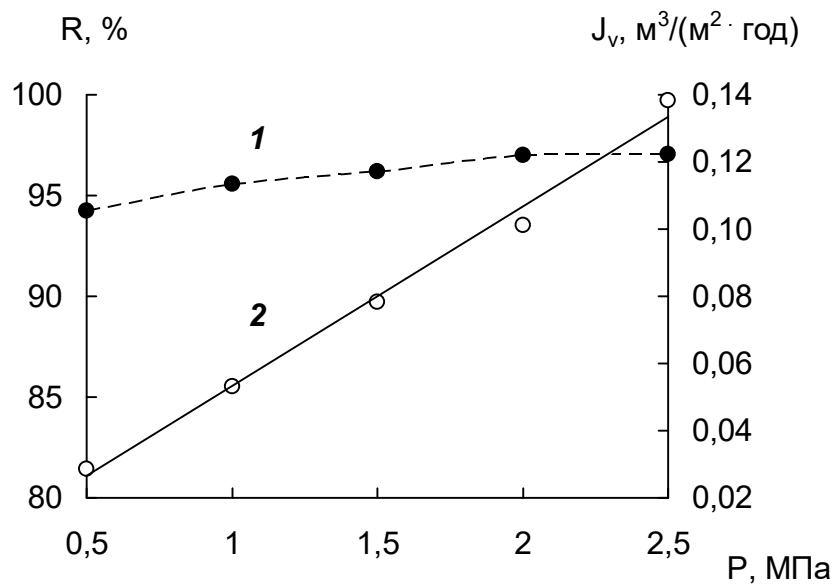


Рис. 5.13. Залежність коефіцієнта затримування R іонів F⁻ (1) мембраною TFC–75F та її питомої продуктивності (2) від робочого тиску; C₀^{F⁻} = 15 мг/дм³

При збільшенні концентрації фторид-іонів у вихідних розчинах від 5,0 до 22,4 мг/дм³ на відміну від попередніх випадків спостерігалось хоч і

незначне, але зменшення коефіцієнта затримування фторидів від 97,7 до 96,1 % (рис. 5.14). Очевидно, при більш високій селективності мембрани починала впливати на процес концентраційна поляризація, проте питома продуктивність практично не зменшувалась і складала $\sim 0,10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Концентрація фторид-іонів у пермеаті наведена в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

Концентрація іонів F^- у пермеаті в залежності від їх концентрації у вихідних розчинах при $P = 2,0 \text{ МПа}$ (мембрана TFC–75F)

$C_0^{\text{F}^-}$, мг/дм ³	5,0	10,5	15,0	17,0	20,0	22,4
$C_{\text{п.}}^{\text{F}^-}$, мг/дм ³	0,11	0,26	0,49	0,60	0,68	0,87

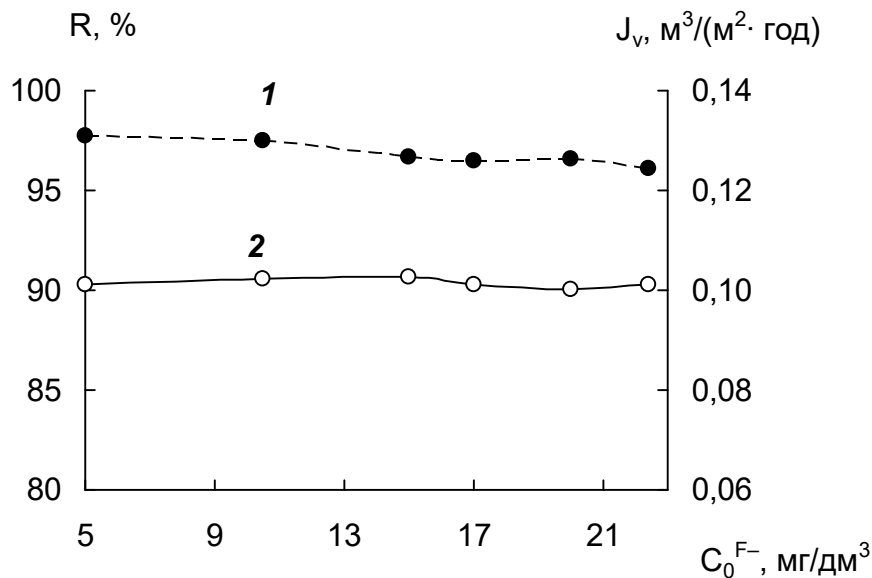


Рис. 5.14. Залежність коефіцієнта затримування R іонів F^- (1) мембраною TFC–75F та її питомої продуктивності (2) від концентрації вихідних розчинів; $P = 2,0 \text{ МПа}$

Наведені в таблиці 5.7 дані показували, що очищення фторовмісних вод мембраною TFC–75F недоцільне при вихідному вмісті $F^- > 17$ мг/дм³ – концентрація фторидів у пермеаті не досягала фізіологічно необхідної норми [9, 10].

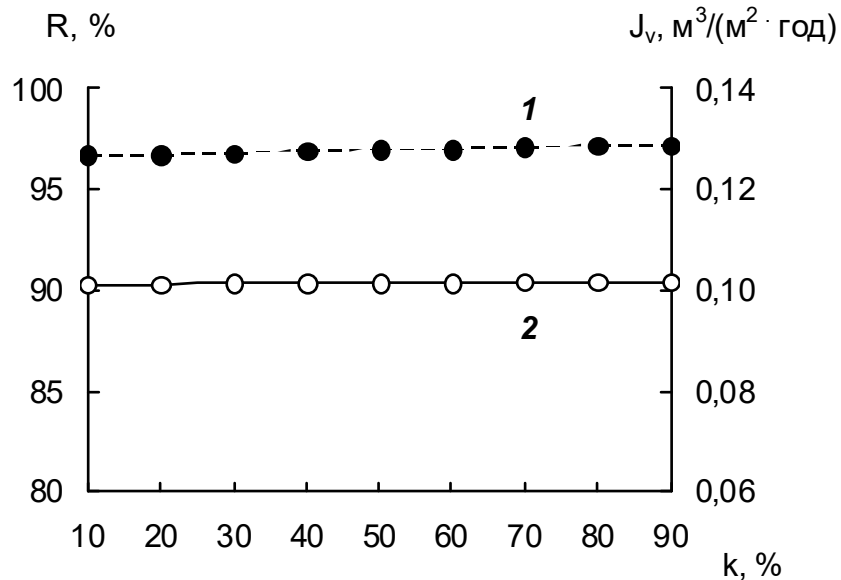


Рис. 5.15. Залежність коефіцієнта затримування іонів F^- (1) мембраною TFC–75F та її питомої продуктивності (2) від коефіцієнта відбору пермеату; $C_0^{F^-} = 20$ мг/дм³, $P = 2,0$ МПа

Таблиця 5.8

Концентрація іонів F^- у пермеаті в залежності від коефіцієнта його відбору при $C_0^{F^-} = 20,0$ мг/дм³ і $P = 2,0$ МПа (мембрана TFC–75F)

k, %	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0
$C_{п.},$ мг/дм ³	0,66	0,66	0,64	0,62	0,60	0,60	0,58	0,56	0,56

При збільшенні коефіцієнта відбору пермеату до 90 % і рН вихідного розчину від 4,0 до 10,0 робочі характеристики мембрани TFC–75F залишаються практично постійними (рис. 5.15, 5.16). Концентрація іонів F^- у

пермеаті в залежності від коефіцієнта відбору пермеату наведена в табл. 5.8, звідки видно, що при $P = 2,0$ МПа і концентрації F^- у вихідній воді $20,0$ мг/дм³ їх залишок в очищеній воді відповідав фізіологічно обґрунтованому [9, 10].

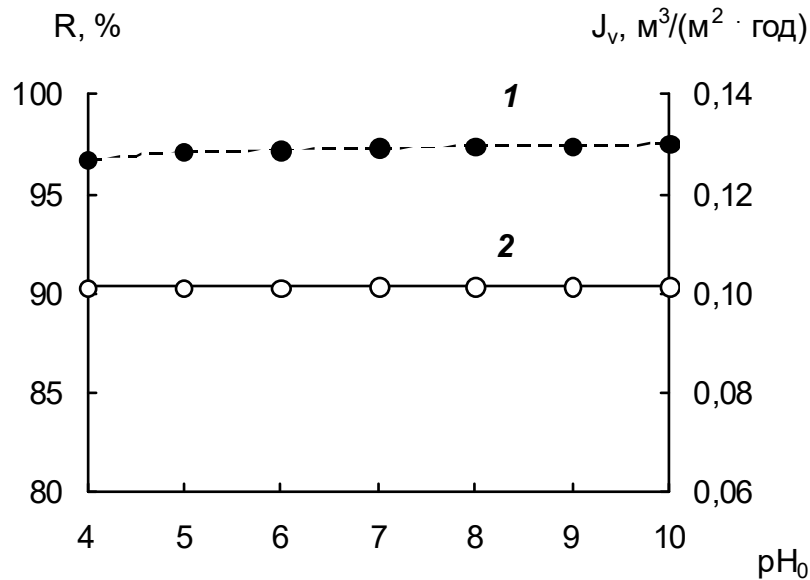


Рис. 5.16. Залежність коефіцієнта затримання R іонів F^- (1) мембраною TFC-75F та її питомої продуктивності (2) від рН вихідного розчину; $C_0^{F^-} = 20,0$ мг/дм³, $P = 2,0$ МПа

5.5 Знефторення фторовмісних солонуватих вод

Для підземних вод Полтавської області характерний підвищений вміст не тільки фторидів, а також хлоридів. Тому було доцільно визначити затримувальну здатність хлоридів (R_{Cl^-}) найбільш селективної досліджуваної мембрани (TFC-75F) і вивчити їх вплив на значення R_{F^-} .

Попередньо було встановлено залежність значень R_{F^-} і J_v мембрани від коефіцієнта відбору пермеату k при різній вихідній концентрації фторидів у

воді і робочому тиску 1,5 МПа (рис. 5.17). Концентрацію фторидів у вихідному розчині змінювали від 12 до 40 мг/дм³.

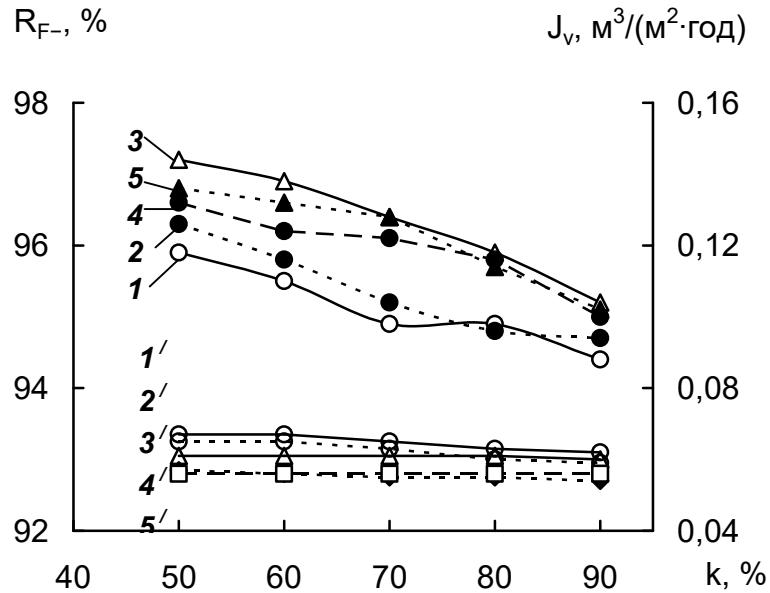


Рис. 5.17. Залежність значень R_{F^-} (1–5) і J_v мембрани TFC-75F (1'–5') від коефіцієнта відбору пермеату k при $C_0^{F^-}$, мг/дм³: 11,9 (1, 1'); 15,1 (2, 2'); 19,9 (3, 3'); 29,5 (4, 4'); 40,2 (5, 5'); $P = 1,5$ МПа

Як видно з рисунка 5.17 при різній концентрації фторидів у вихідному розчині $C_0^{F^-}$ спостерігалася подібна залежність зменшення значення R_{F^-} зі збільшенням коефіцієнта відбору пермеату від 50 до 90 % (рис. 5.17, криві 1–5), що можна пояснити зростанням впливу концентраційної поляризації мембрани. Значення J_v мембрани при всіх досліджених величинах $C_0^{F^-}$ і k змінювалося незначно (рис. 5.17, криві 1'–5').

Встановлено (табл. 5.9), що концентрація фторидів у пермеаті $C_{п. F^-}$ в залежності від їх концентрації у вихідному розчині і коефіцієнта відбору пермеату перевищував вищу межу гранично допустимої концентрації у питній воді (0,7–1,5 мг/дм³) при $C_0^{F^-} = 40$ мг/дм³ і $k > 70$ %. У всіх інших експериментах $C_{п. F^-}$ була нижче, ніж ГДК.

Таблиця 5.9

Концентрація іонів F^- в залежності від їх концентрації у вихідних розчинах і від коефіцієнта відбору пермеату k

$C_0^{F^-}$, мг/дм ³	$C_{п. F^-}$ (мг/дм ³) при різних значеннях k (%)				
	50,0 %	60,0 %	70,0 %	80,0 %	90,0 %
12	0,48	0,53	0,60	0,60	0,66
15	0,55	0,72	0,78	0,78	0,80
20	0,55	0,60	0,72	0,81	0,95
30	0,91	1,10	1,15	1,22	1,37
40	1,26	1,34	1,44	1,70	1,95

Проведено визначення впливу хлоридів на робочі характеристики мембрани та процес знефторення води з вихідною концентрацією фторид-іонів 15,1 мг/дм³. Показано, що зі збільшенням вмісту хлоридів у вихідному розчині і коефіцієнта відбору пермеату значення R_{F^-} (рис. 5.18-а, криві 1–5) і R_{Cl^-} (рис. 5.18-б, криві 1'–5'), а також J_v мембрани (рис. 5.18-в, криві 1''–5'') зменшувалися. Це можна пояснити підвищенням осмотичного тиску вихідного розчину і посиленням концентраційної поляризації біля мембранної поверхні. Значення R_{F^-} (рис. 5.18-а, криві 1–5) були дещо нижчими, ніж R_{Cl^-} (рис. 5.18-б, криві 1'–5'), що обумовлено значно меншою концентрацією фторидів у початкових розчинах, ніж хлоридів, що узгоджується з даними [155], де показано, що при малих концентраціях іонів у вихідному розчині при зворотному осмосі спостерігається зниження значення R цих іонів.

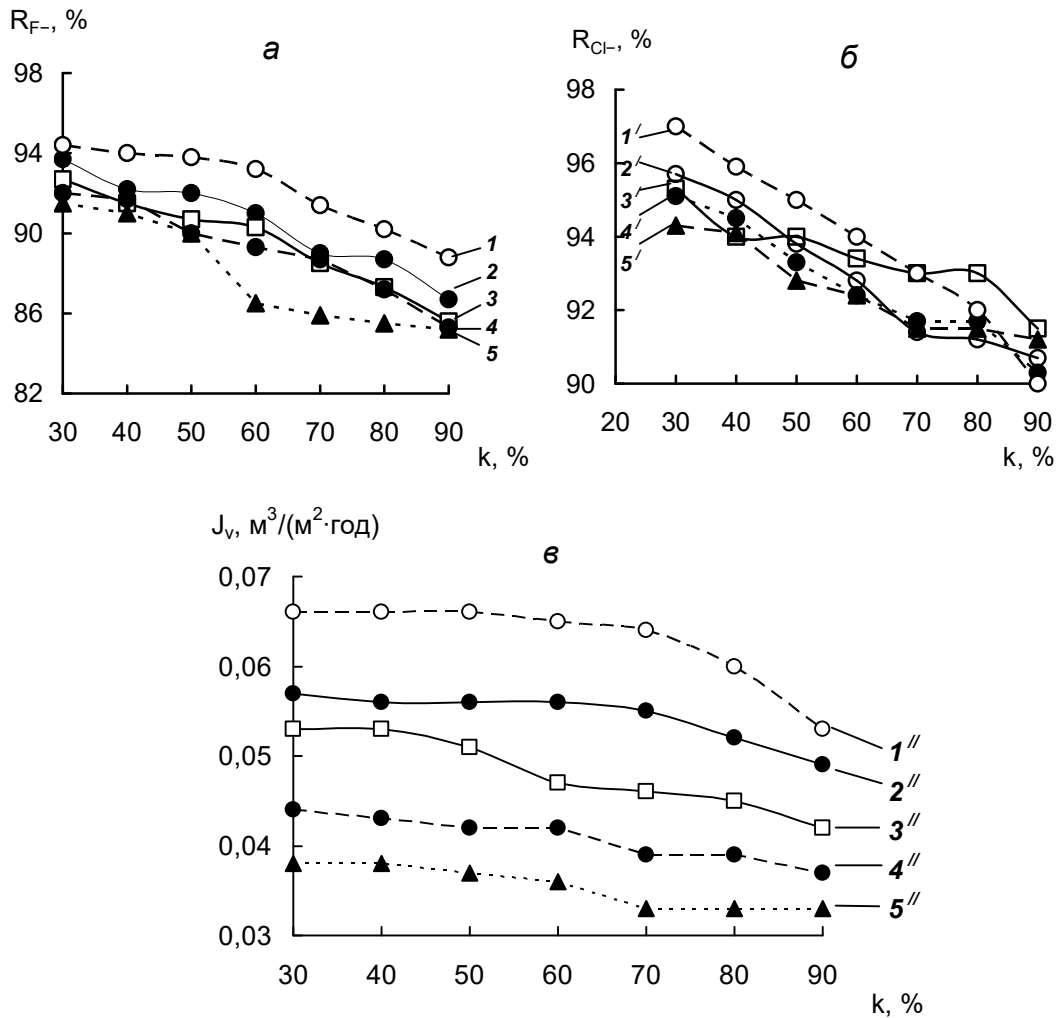


Рис. 5.18. Вплив коефіцієнта відбору пермеату k при $P = 1,5$ МПа на значення R_{F^-} (1–5) (а) і R_{Cl^-} (1'–5') (б) мембраною TFC-75F при спільній присутності фторидів і хлоридів, а також на питому продуктивність J_v мембрани (1''–5'') (в); $C_0^{F^-}$ у всіх вихідних розчинах $15,1$ мг/дм³, $C_0^{Cl^-}$, мг/дм³: $260,4$ (1, 1', 1''), $364,5$ (2, 2', 2''), $520,7$ (3, 3', 3''), $755,1$ (4, 4', 4''), $1015,1$ (5, 5', 5'')

З табл. 5.10 видно, що зі збільшенням концентрації хлоридів у вихідному розчині і коефіцієнта відбору пермеату підвищувався вміст фторидів і хлоридів у пермеаті. При цьому отримували пермеат з фізіологічно обґрунтованою нормою фторидів при меншому значенні k , ніж при відсутності хлоридів (табл. 5.9).

Таблиця 5.10

Вплив концентрації хлоридів у вихідному розчині $C_0^{Cl^-}$ і коефіцієнта відбору пермеату k на $C_{п. F^-}$ і $C_{п. Cl^-}$ при $P = 1,5$ МПа і $C_0^{F^-} = 15,1$ мг/дм³

$C_0^{Cl^-}$, мг/дм ³	$C_{п. F^-}$ і $C_{п. Cl^-}$ (мг/дм ³) при різних значеннях k (%)									
	50,0		60,0		70,0		80,0		90,0	
	F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻	F ⁻	Cl ⁻
260,4	0,54	13,0	0,82	15,6	1,30	18,2	1,48	20,8	1,70	26,0
364,5	1,20	26,0	1,36	28,6	1,66	28,6	1,70	31,2	2,0	33,8
520,7	1,40	31,2	1,46	31,2	1,74	36,5	1,92	36,5	2,17	44,2
755,1	1,51	57,3	1,62	57,3	1,70	62,5	1,94	62,5	2,17	72,9
1015,1	1,53	59,9	2,03	67,7	2,13	72,9	2,18	85,9	2,23	85,9

Слід зазначити, що вміст хлоридів у пермеаті при всіх досліджених в роботі їх концентраціях у вихідних розчинах і коефіцієнтах відбору пермеата не перевищував допустиму норму для питної води.

5.6 Дослідження ефективності процесу очищення фторовмісних підземних вод на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці рулонного типу

Дослідження здійснювалися з використанням зворотноосмотичної установки рулонного типу з рециркуляцією води продуктивністю до 15 дм³/год (рис. 2.6, 2.7, розділ 2), виготовленої в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України на основі мембрани марки TFC-75F. Слід зазначити, що така дослідно-промислова установка призначена для випробування промислових рулонних елементів.

Очищенню піддавали воду, відібрану з артезіанської свердловини № 22/2 у м. Носівка Чернігівської області, показники якої представлені в табл. 2.2, розділ 2.

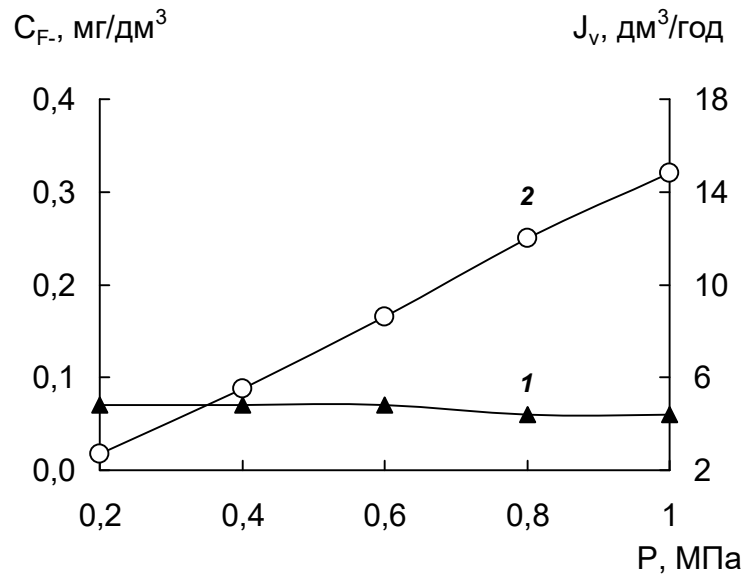


Рис. 5.19. Концентрація іонів F⁻ (1) в пермеаті та продуктивність установки рулонного типу (2) в залежності від робочого тиску при очищенні води від фторидів із свердловини № 22/2 мембраною TFC-75F

При зміні робочого тиску від 0,2 до 1,0 МПа ефективність процесу була незмінною і становила > 97 %. При цьому концентрація іонів F⁻ у пермеаті була < 0,1 мг/дм³ (рис. 5.19, крива 1). Змінювалась лише продуктивність установки – зі збільшенням робочого тиску продуктивність зростала від 2,7 до 14,8 дм³/год (рис. 5.19, крива 2). При подальшому дослідженні процесу при P = 1,0 МПа протягом 32 годин ці показники залишалися незмінними.

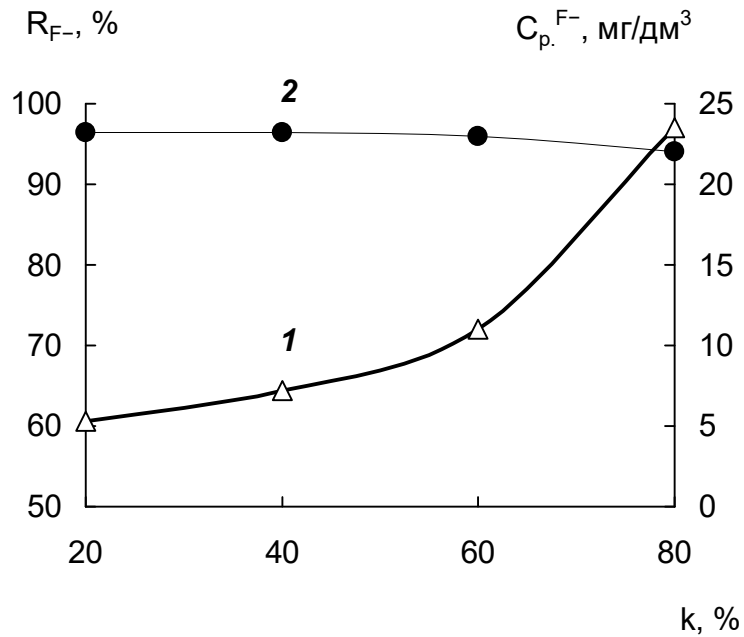


Рис. 5.20. Залежність коефіцієнта затримання R іонів F^- (1) та їх вмісту в ретентаті (2) від коефіцієнта відбору пермеату k при очищенні води від фторидів із свердловини № 22/2 ($P = 1,0$ МПа) на установці рулонного типу мембраною TFC-75F

При дослідженні процесу в залежності від коефіцієнта відбору пермеату k до 80 % коефіцієнт затримання R залишався на рівні 94–96,4 % (рис. 5.20, крива 1), при цьому вміст іонів F^- у ретентаті ($C_p^{F^-}$) збільшився до 23,5 мг/дм³ (рис. 5.20, крива 2).

Також проведено дослідження на воді, відібраній з артезіанської свердловини № 10^а у м. Миргород Полтавської області, показники якої представлені в табл. 2.1, розділ 2. Крім підвищеного вмісту фторидів (2,95 мг/дм³) у воді підвищений вміст і хлоридів – 525,4 мг/дм³, низький показник загальної жорсткості (табл. 5.11). Після очищення води на дослідно-промисловій установці рулонного типу на основі зворотноосмотичної мембрани марки TFC-75F ($P = 1,0$ МПа) у воді залишилось 29,8 мг/дм³ хлоридів і $< 0,1$ мг/дм³ фторидів (табл. 5.11).

Таблиця 5.11

Показники якості артезіанської води (м. Миргород), пермеата, отриманого в результаті її обробки на установці рулонного типу із зворотноосмотичною мембраною TFC-75F, і води, отриманої змішуванням вказаних вод у співвідношенні 1:1

Показник	Артезіанська вода	Пермеат після ЗО	Вода після змішування (1:1)	Нормативні показники
Хлориди, мг/дм ³	525,4	29,8	277,6	250 (350 ¹⁾)
Фториди, мг/дм ³	2,95	< 0,1	1,5	0,7–1,5
Загальна жорсткість, мг-екв/дм ³	1,1	0	0,55	1,5–7,0
pH	8,1	6,75	7,4	6,5–8,5

¹⁾ Величину, вказану в дужках, може бути встановлено постановою відповідного органу на відповідній території для конкретної системи водопостачання.

Така низька концентрація фторидів не відповідає показникам фізіологічно повноцінної питної води. Тому було запропоновано змішування отриманого пермеата з артезіанською водою у співвідношенні 1:1, в результаті чого була отримана вода, що відповідала встановленим нормативам (табл. 5.11). Висока якість отриманої води після змішування була підтверджена результатами додатково проведених біотестів в лабораторії біотестування та біомаркерів ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України (табл. 5.12).

Таблиця 5.12

Якість води, отриманої шляхом змішування (у співвідношенні 1:1) артезіанської води (м. Миргород) і пермеата після очищення цієї води на установці рулонного типу із зворотноосмотичною мембраною TFC-75F за результатами біотестування

Найменування показників	Результати вимірювань	ДСТУ 7525:2014	Нормативні документи
Гостра летальна токсичність хімічних речовин та води на прісноводній рибі [Brachydanio rerio Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)], %	0	0	ДСТУ 4075-2001 [157]
Генотоксичність на клітинах крові риби Даніо реріо (Brachydanio rerio Hamilton-buchanan), ‰	0,33	0,33	ДСТУ 7387-2013 [158]
Хронічна токсичність Ceriodaphnia affinis, %	0	10	ДСТУ 4174-2003 [159]

Згідно з отриманими даними, була запропонована та розроблена побутова установка для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області та отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води (рис. 5.21). Установка включає в себе МФ керамічні трубки для попереднього очищення, після яких частина потоку води йде на очищення зворотним осмосом низького тиску (ЗОНТ), а друга частина змішується з пермеатом після ЗОНТ у співвідношенні 1:1-1,5 в залежності від вихідного вмісту фторидів і хлоридів в артезіанській воді. Після змішування передбачено пропускання води через кальцит та мінералізатор для підвищення загальної жорсткості, а також ультрафіолетову лампу (УФ) для знезараження.

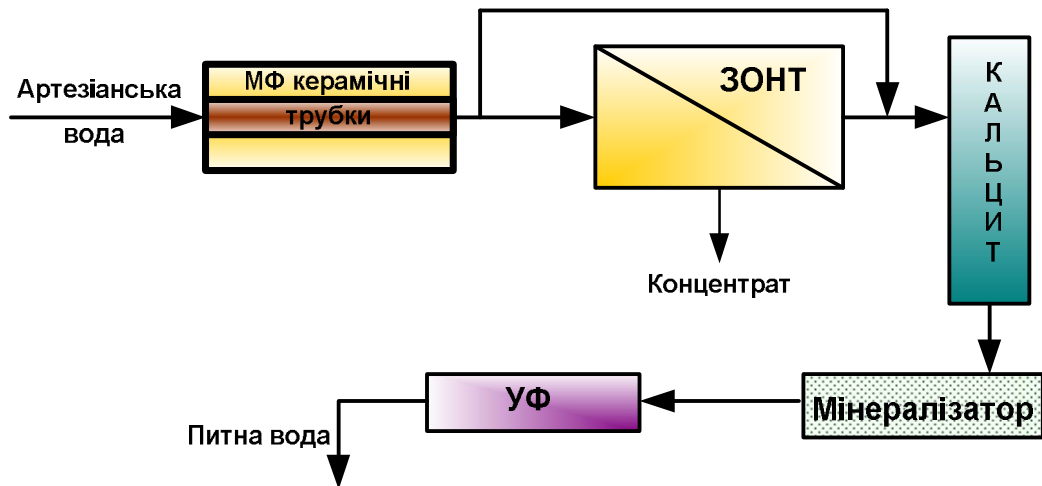


Рис. 5.21. Принципова схема побутової установки для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області

Побутову установку для знефторення солонуватих підземних вод, яку рекомендовано для отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води, було виготовлено в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України (рис. 5.22).

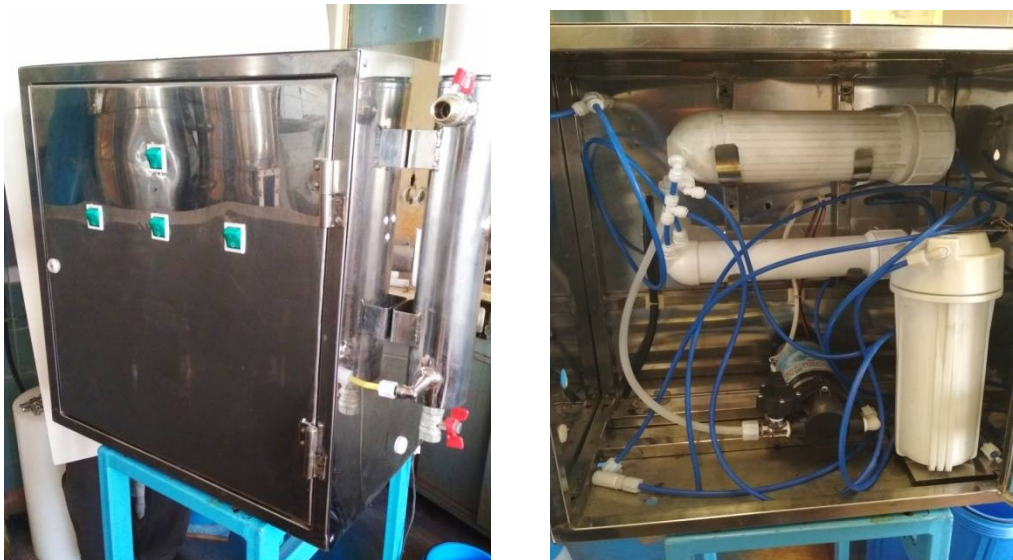


Рис. 5.22. Загальний вигляд побутової установки для знефторення солонуватих вод

Висновки до розділу 5

Оскільки попередньо в розділах 3 і 4 було встановлено, що модифіковані гідроксосолюками Al(III) деревні і керамічні мембрани, які проявляли високу затримувальну здатність до фторидів недоцільні для використання таких мембран для очищення фторовмісних солонуватих вод. Досліджені фізико-хімічні закономірності процесів знефторення води методами нанофільтрації та зворотного осмосу низького тиску. На основі отриманих результатів визначені робочі параметри цих процесів.

Встановлено концентраційні межі ефективного використання досліджуваних процесів для знефторення води (до норми ГДК фторидів у питній воді). Показано, що за допомогою нанофільтраційної мембрани ОПМН-П можна очистити воду від фторидів до необхідної норми в інтервалі їх вихідної концентрації до 5,0 мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату до 90 %. Використання з цією метою зворотноосмотичних мембран ОПАМ-КН і ESPA-1 забезпечувало знефторення води до норми ГДК при вихідній концентрації фторидів відповідно від 1,5 до 7,5 і від 5,0 до 17,5 мг/дм³. Завдяки зворотноосмотичній мембрані TFC-75F можна очистити воду від іонів F⁻ до необхідної норми при їх вихідній концентрації до 40 мг/дм³ і коефіцієнті відбору пермеату до 70 %.

На найбільш селективній до іонів F⁻ мембрані TFC-75F виявлено негативний вплив іонів Cl⁻ на процес знефторення води. Показано, що з підвищенням концентрації хлоридів у вихідному розчині, який містив 15,1 мг/дм³ фторидів, при коефіцієнті відбору пермеату 70 % зростала у ньому концентрація фторидів і хлоридів відповідно від 0,54 до 1,53 і від 13,0 до 59,9 мг/дм³. При цьому пермеат містив фізіологічно обґрунтовану норму фторидів при меншому значенні коефіцієнта відбору пермеату, ніж за відсутності хлоридів. Концентрація хлоридів у всіх експериментах не перевищувала допустиму норму для питної води.

Проведено дослідження ефективності процесу очищення природних фторовмісних підземних вод на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці рулонного типу із зворотноосмотичною мембраною TFC-75F. Згідно з отриманими даними, була запропонована та розроблена побутова установка для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області для отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води.

РОЗДІЛ 6

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПЕРЕРОБКА РЕТЕНТАТІВ ПІСЛЯ БАРОМЕМБРАННОГО ЗНЕФТОРЕННЯ ВОДИ

До недоліків ЗО слід віднести утворення концентратів солей (ретентатів), які необхідно утилізувати. Як показав аналіз науково-технічної літератури (розділ 1), для очищення розчинів з підвищеним вмістом фторидів, якими є ретентати, отримані після ЗО, доцільно використовувати методи гальванокоагуляції (ГК) і електрокоагуляції (ЕК) (розділ 1.3.3). Це обумовлено їх ефективністю, економічністю і простотою реалізації. Однак, опубліковані роботи [23, 70–82] із знефторення води цими методами мають епізодичний характер. У них відсутні дані щодо визначення закономірностей і робочих параметрів цих процесів, зокрема, визначення концентраційних меж їх ефективного використання для переробки фторовмісних ретентатів.

Мета цієї роботи полягала у визначенні основних закономірностей процесів ГК і ЕК при знефторенні розчинів, що імітують ретентати після очищення води від фторидів зворотним осмосом.

6.1 Знефторення води методом ГК у гальванокоагуляторі барабанного типу

Дослідження проведені в гальванокоагуляторі барабанного типу, схема якого представлена на рис. 2.8 (розділ 2), при використанні розчину з вихідною концентрацією іонів F^- $C_0 F^- = 100$ мг/дм³, об'ємом 1,0 дм³. Швидкість обертання барабана гальванокоагулятора становила 10 об/хв. Як напівелементи гальванопари використані подрібнені кусочки алюмінієвої стружки і коксу.

6.1.1 Вплив співвідношення Al : кокс на ефективність процесу знефторення води

Співвідношення напівелементів гальванопари є суттєвим фактором регулювання ефективності процесу гальванокоагуляції, оскільки цей фактор визначає кількість іонів алюмінію в оброблюваній воді та величину її рН.

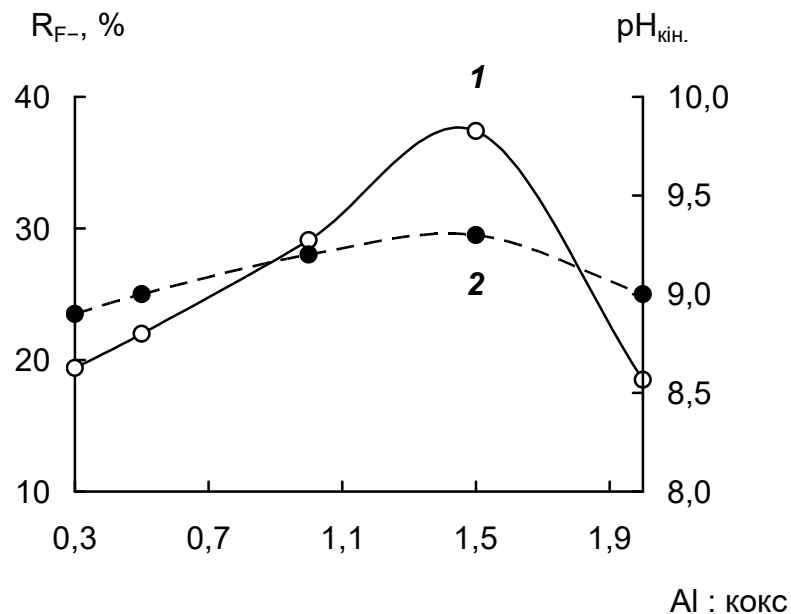


Рис. 6.1. Вплив масового співвідношення Al : кокс на коефіцієнт видалення іонів F^- (R_{F-}) (1) гальванокоагуляцією та на кінцеве значення $pH_{кін.}$ (2) оброблюваної води. Тривалість процесу $\tau = 1$ год, $pH_0 = 6,25$

Результати вивчення впливу масового співвідношення завантаження при вилученні фторидів наведені на рис. 6.1. З цих даних видно, що зі зростанням кількості алюмінієвої стружки від 0,3 до 1,5 частин на 1 частину коксу гальванокоагуляційне вилучення фторид-іонів зростало, що можна пояснити збільшенням іонів алюмінію, які перейшли в розчин з анодного напівелемента гальванопари. При подальшому збільшенні кількості алюмінієвої стружки видалення фторид-іонів погіршувалось внаслідок

нестачі катодного напівелемента. Це підтверджувалось зниженням кінцевого значення $pH_{кін.}$ розчину в результаті зменшення долі реакції.

Таким чином, у досліджуваному процесі найдоцільніше використовувати масове співвідношення напівелементів гальванопари $Al : кокс = 1,5 : 1,0$.

6.1.2 Вплив pH на параметри процесу знефторення води

При $pH > 3$ починається гідроліз іонів алюмінію, що протікає багатоступенево [87]. Початок осадження $Al(OH)_3$ спостерігається при $pH \sim 4,0$; інтервал повного осадження – $5,0-7,5$ [86, 87]. Варіювання вихідних значень pH очищуваних розчинів дозволяє змінювати фазовий склад осадів у бік збільшення маси найбільш сорбційноактивних фаз, що, в свою чергу, повинно впливати на ступінь вилучення фторид-іонів.

Значення pH розчинів з вихідним вмістом іонів $F^- = 100$ мг/дм³, які використовували в цій серії дослідів, складало $\sim 6,25$. Для його зниження використовували 0,1 М сірчану кислоту. Сульфат-іони з алюмінієм у водних розчинах утворюють стійкі комплекси [86]. Методом ЯМР на ядрах ²⁷Al показано, що в розчинах сірчаної кислоти утворюються комплекси $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(H_2O)_5SO_4]^+$, $[Al(H_2O)_5HSO_4]^{2+}$ [160]. При $pH < 3$ процеси комплексоутворення в сульфатних розчинах не ускладнені гідролізом [86].

Результати вивчення впливу pH вихідних розчинів при гальванокоагуляційному вилученні фторид-іонів представлені на рис. 6.2.

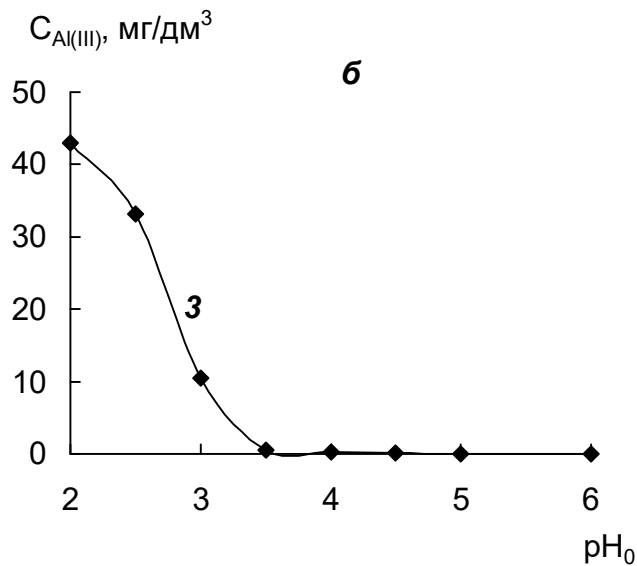
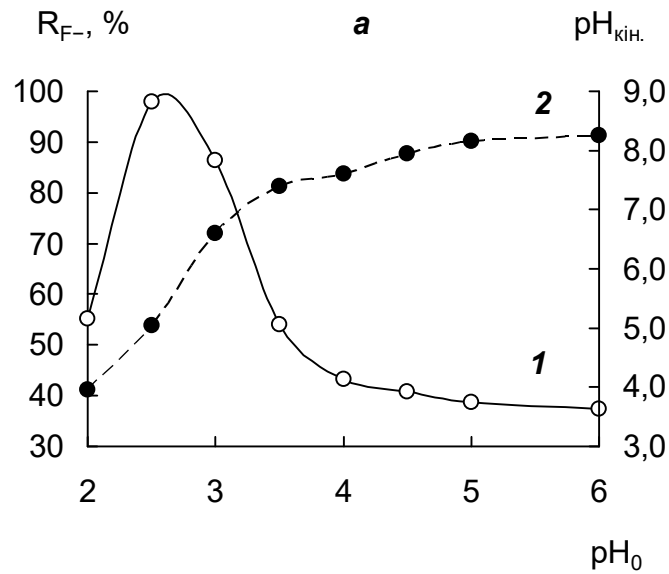


Рис. 6.2. Залежність коефіцієнта вилучення іонів F^- (1) гальванокоагуляцією і кінцевого значення $pH_{кін.}$ (2) оброблюваної води та вмісту алюмінію в ній (3) від pH вихідного розчину. Тривалість процесу $\tau = 1$ год, співвідношення $Al : кокс = 1,5:1$

Як видно з цієї залежності, процес виявився дуже чутливим до pH середовища. При $pH_0 = 2,0$ фторид-іони видалялись на 55,2 % (рис. 6.2-а), при цьому в розчині містилось 43 mg/dm^3 залишкового алюмінію (рис. 6.2-б) – при відносно низькому значенні pH кількість алюмінію, що перейшов у розчин, може збільшуватися за рахунок суто хімічного його розчинення, тоді як

гідроліз гідросокомплексів починається тільки при $\text{pH} > 3$. Наприкінці процесу гальванокоагуляції pH становило 3,95, тобто лише деяка частина фторид-іонів вбудовувалась у гідросокомплекси.

При $\text{pH}_0 = 2,5$ спостерігався найбільший коефіцієнт вилучення іонів $\text{F}^- = 99,7\%$ (рис. 6.2-а, крива 1). Такий результат можна пояснити підвищенням pH у процесі гальванокоагуляції – кінцеве його значення складало 5,05. В цьому випадку, по-перше, в залежності від вмісту іонів алюмінію утворювалися мономерні або димерні аквагідросокомплекси $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ і $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_6]^{6+}$ [88], до яких вбудовувалися фторид-іони, по-друге, при $\text{pH} = 5$ починається інтервал повного осадження алюмінію [86, 87]. Вміст залишкового алюмінію знижувався до 33,1 мг/дм³ (рис. 6.2-б).

Підвищення pH вихідних розчинів до 3,0 і надалі до 3,5, 4,0, 4,5, 5,0 і 6,0 зумовлювало кінцеві значення pH відповідно 6,60, 7,40, 7,60, 7,95, 8,15 і 8,25. При цьому збільшувалося співвідношення $C_{\text{OH}^-}/C_{\text{Al(III)}}$, і відбувалося утворення аквагідросокомплексів $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_6]^{6+}$. Чим крупніші гідросокомплекси, тим менша їх кількість у розчині, і, відповідно, менша кількість фторидних лігандів мала можливість вбудуватися в алюмоаквагідросокомплекси. Це показано на рис. 6.2-а, з якого видно, що збільшення pH вихідних розчинів фторид-іонів приводило до зниження їх вилучення при $\text{pH}_0 = 3,0$ до 86,4 %; при $\text{pH}_0 = 6,0$ фторид-іони видалялися на 37,4 % (рис. 6.2-а).

Одночасно в розчині після гальванокоагуляції знижувався вміст залишкового алюмінію завдяки підвищенню кінцевих значень pH . При $\text{pH}_0 = 3,0$ $\text{pH}_{\text{кін.}}$ складав 6,6. Інтервал повного осадження алюмінію лежить у межах 5,0–7,5 [85, 86], тобто при $\text{pH}_{\text{кін.}} = 6,6$ значно більша кількість алюмінію випадала в осад, ніж у попередньому випадку. Подальше підвищення pH_0 сприяло збільшенню значень $\text{pH}_{\text{кін.}}$ до 7,40–8,25 і наявності в розчинах лише слідових кількостей залишкового алюмінію.

6.1.3 Вплив тривалості процесу гальванокоагуляції на вилучення фторид-іонів

Надзвичайно висока чутливість до рН середовища гальванокоагуляційного вилучення іонів F^- дозволила припустити, що якщо підвищення рН при контакті напівелементів гальванопари відбувається поступово, тоді, можливо, високий результат може бути одержаний при меншій тривалості процесу і при $pH_0 > 2,5$.

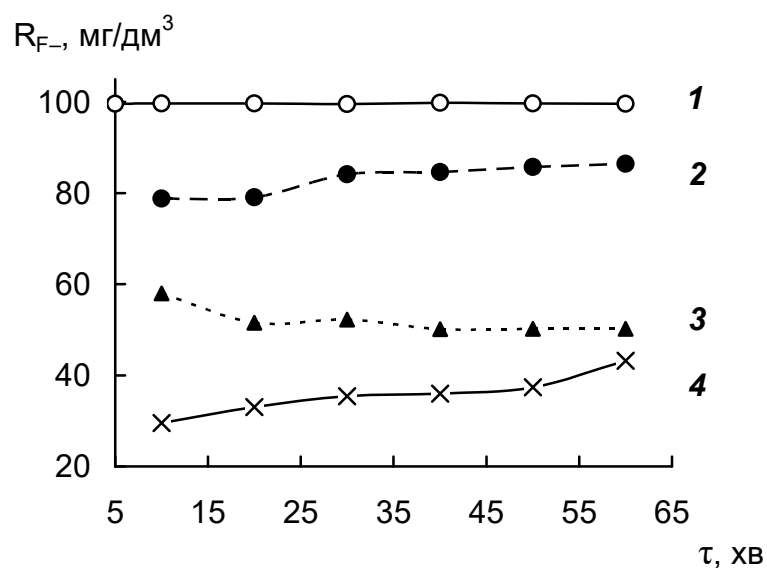


Рис. 6.3. Вплив тривалості гальванокоагуляційного вилучення іонів F^- на коефіцієнт затримання R_{F^-} при рН вихідних розчинів: 1 – 2,5, 2 – 3,0, 3 – 3,5, 4 – 4,0; масове співвідношення $Al : кокс = 1,5 : 1$; $C_0^{F^-} = 100 \text{ мг/дм}^3$

Для підтвердження цього припущення був досліджений вплив тривалості процесу гальванокоагуляції на коефіцієнт затримання іонів фтору при вихідних значеннях рН: 2,5; 3,0; 3,5 і 4,0. Результати цих досліджень наведені на рис. 6.3 і в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Вплив тривалості процесу ГК (τ) на залишковий вміст іонів F^- , кінцеве значення $pH_{кін.}$ і концентрацію алюмінію після гальванокоагуляції з гальванопарою алюміній-кокс при $C_0^{F^-} = 100 \text{ мг/дм}^3$

τ , хв	5	10	20	30	40	50	60
Показники	$pH_0 = 2,5$						
$C_{кін.}^{F^-}$, мг/дм ³	1,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4
$C_{кін.}^{Al(III)}$, мг/дм ³	6,4	7,0	26	27	28,5	33,0	33,1
$pH_{кін.}$	3,96	4,08	4,71	4,95	4,95	5,05	5,05
	$pH_0 = 3,0$						
$C_{кін.}^{F^-}$, мг/дм ³	—	21,2	20,8	15,9	15,4	14,3	13,6
$C_{кін.}^{Al(III)}$, мг/дм ³	—	2,0	7,0	9,0	9,5	10,0	10,5
$pH_{кін.}$	—	6,5	6,5	6,4	6,4	6,5	6,5
	$pH_0 = 3,5$						
$C_{кін.}^{F^-}$, мг/дм ³	—	41,9	48,4	47,7	49,8	49,7	49,7
$C_{кін.}^{Al(III)}$, мг/дм ³	—	2,0	4,0	9,0	8,0	9,0	9,0
$pH_{кін.}$	—	6,8	7,2	7,4	7,4	7,4	7,4
	$pH_0 = 4,0$						
$C_{кін.}^{F^-}$, мг/дм ³	—	70,1	66,7	64,3	63,7	62,3	56,5
$C_{кін.}^{Al(III)}$, мг/дм ³	—	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
$pH_{кін.}$	—	7,6	7,7	7,75	7,85	7,75	7,60

Одержані результати свідчать, що видалення фторид-іонів відбувалося найкраще при вихідному значенні $pH = 2,5$. Стрибок pH у всіх випадках спостерігався майже в перші 5–10 хв від початку гальванокоагуляції. Надалі значення pH поступово збільшувалося тільки у випадку, коли процес проводився при $pH_0 = 2,5$. В інших випадках воно залишалося майже

постійним. З підвищенням рН₀ вміст фторидів у оброблених розчинах значно збільшувався і навіть за 30 хв не досягав регламентованої норми – очевидно, з підвищенням рН реакційного середовища швидкість утворення алюмофторидних гідроксокомплексів знижувалась і комплексоутворення потребувало деякого часу. Причому це явище тим помітніше, чим вище значення рН₀.

Таким чином, можна констатувати, що при гальванокоагуляційному видаленні фторид-іонів з водних розчинів процес здійснювався найефективніше при рН вихідної води ~ 2,5, при цьому 5–10 хв обробки достатньо для того, щоб залишковий вміст фторидів не перевищував регламентованої норми. З даних таблиці 6.1 випливає, що за умов, коли фторид-іони видалялись найкраще, вміст алюмінію в очищеній воді значно перевищував допустиму норму – 0,2 мг/дм³.

На основі отриманих даних нами вперше запропоновано гальванокоагуляційну обробку ретентату (концентрату), отриманого після зворотноосмотичного знефторення природних вод (рис. 6.4). Умови обробки ретентату (у присутності гальванопари алюміній : кокс з масовим співвідношенням (1,3÷1,6) : 1, при підкисленні до рН = 2,6÷3,1 протягом 10÷15 хв., забезпечували достатньо глибоке знефторення висококонцентрованого ретентату з одержанням знефтореної води, яку необхідно направляти на зворотноосмотичний модуль для доочистки, та шламу, який можна використовувати для електрохімічного отримання алюмінію. В процесі гальванокоагуляційної обробки ретентату значення рН знефтореної води автоматично досягало величин, близьких до нейтральної реакції. Слід відмітити, що залишковий вміст алюмінію у знефтореній воді знаходився на рівні, що дозволяє, згідно з отриманими нами даними, доочищати її на мікрофільтраційних керамічних або деревних мембранах без додаткового навантаження на зворотноосмотичний модуль. На основі цих результатів було отримано Патент України на корисну модель №78891

«Спосіб переробки ретентату зворотньоосмотичного знефторення природних вод».

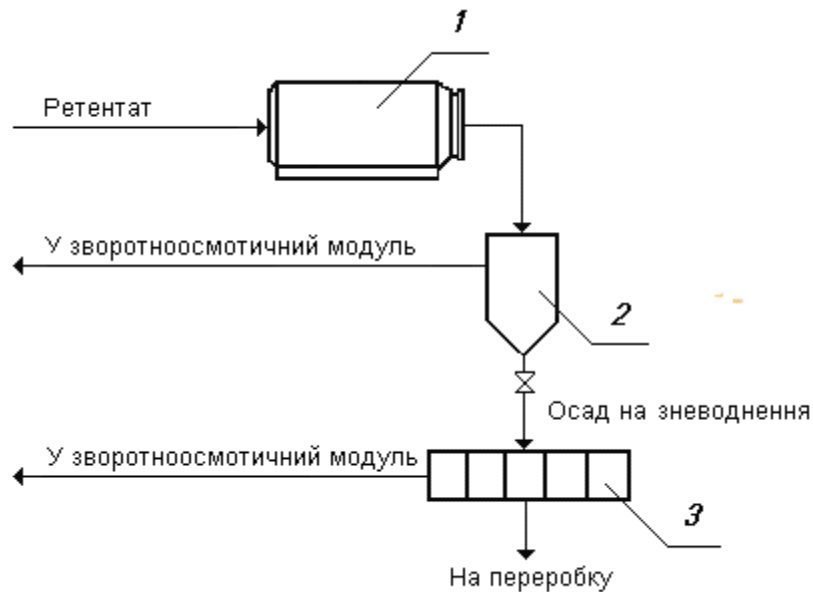


Рис. 6.4. Спосіб переробки ретентату зворотньоосмотичного знефторення природних вод за патентом №78891

1 – гальванокоагулятор; 2 – відстійник; 3 – фільтр-прес

6.2 Знефторення води методом ГК у вертикальному гальванокоагуляторі проточного типу

Як вже було попередньо встановлено (розділ 6.1.1), істотним фактором регулювання ефективності процесу ГК є співвідношення напівелементів гальванопари, оскільки воно визначає кількість іонів $Al(III)$ в очищуваній воді і величину її рН. Спочатку було встановлено, що при гальванокоагуляційному дефторуванні у вертикальному гальванокоагуляторі проточного типу доцільно використовувати масове співвідношення завантаження Al : кокс – 2:1. При цьому найбільш інтенсивне зростання ступеню знефторення спостерігалось в перші 20 хв процесу. Кінцеве значення ($pH_{кін.}$) розчинів після проведення експерименту протягом 10 хв зросло в порівнянні з вихідною величиною (pH_0) більше, ніж на

одиницю. Це пов'язано, по-перше, з підлужненням розчину в прикатодній області, і, по-друге, зі специфікою анодного розчинення алюмінію, що виключає утворення іонів H^+ [23]. Подальше збільшення тривалості процесу ГК незначно впливало на його характеристики.

Процес ГК проводили при різних значеннях pH_0 розчинів з вихідною концентрацією суміші фторидів ($C_0^{F^-}$) і хлоридів ($C_0^{Cl^-}$) відповідно 30 і 250 мг/дм³. Отримані дані представлені на рис. 6.5.

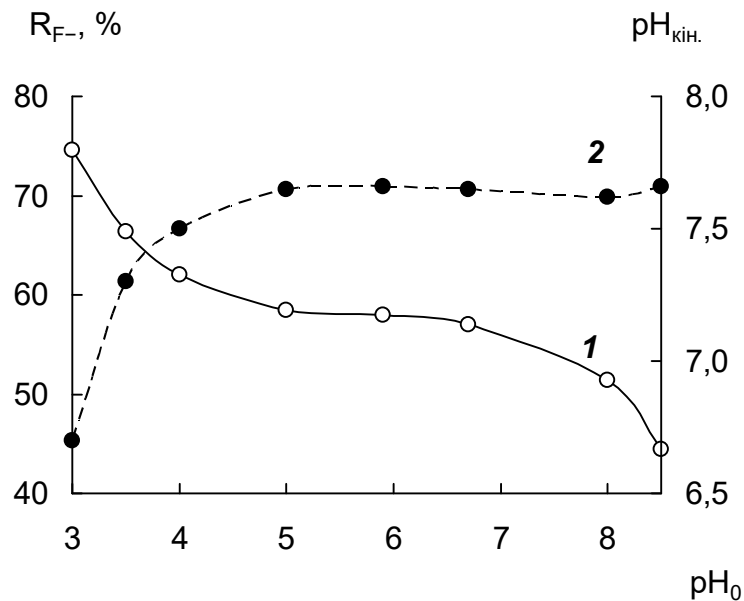


Рис. 6.5. Вплив вихідного значення pH на ступінь видалення фторидів (1) і на кінцеве значення pH (2) очищених розчинів

З рис. 6.5, крива 1 видно, що при менших значеннях pH_0 ефективність процесу ГК вища. Найбільший ступінь знефторення (74,6 %) спостерігався при значенні $pH_0 = 3,0$ і подальше його підвищення призводило до поступового зменшення ступеня знефторення. Цей результат можна пояснити хімічним розчиненням алюмінію в кислому середовищі і підвищенням $pH_{кін.}$ в процесі ГК. У цьому випадку, по-перше, в залежності від вмісту іонів $Al(III)$ утворювалися їх мономерні і димерні гідроксокомплекси типу $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$ і $[Al_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$, з якими активно

взаємодіяли фториди, по-друге, при $\text{pH} \sim 5$ починав осаджуватися гідроксид алюмінію [88].

Збільшення значення pH_0 від 3,0 до 7,0 призводило до підвищення $\text{pH}_{\text{кін}}$ розчинів від 6,7 до 7,66 (рис. 6.5, крива 2). При цьому збільшувалося співвідношення $C_{\text{OH}^-}/C_{\text{Al(III)}}$, що сприяло виділенню гідроксокомплексів $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_6]^{6+}$. Чим більші гідроксокомплекси алюмінію, тим менша їх кількість у розчині і відповідно менша кількість фторидів може з ними взаємодіяти [88]. Це демонструє рис. 6.5, крива 2, з якого видно, що збільшення pH_0 розчинів призводило до зниження ступеня їх знефторення. Слід зазначити, що при всіх досліджених значеннях pH_0 після ГК залишалося іонів $\text{Al(III)} < 0,05 \text{ мг/дм}^3$, що значно менше ГДК на вміст цих іонів у питній воді ($0,2 \text{ мг/дм}^3$ [10]).

При знефторенні води зворотним осмосом відбувається концентрування в ретентатах не тільки фторидів, але й інших іонів, зокрема Cl^- . Тому доцільно було вивчити вплив концентрації хлоридів на ступінь знефторення розчинів методом ГК.

Як видно з рис. 6.6, крива 1, зі збільшенням концентрації фторидів у початкових розчинах від $3,5$ до 32 мг/дм^3 при вмісті в них іонів Cl^- 250 мг/дм^3 і значенні $\text{pH}_0 = 5,6$ ступінь знефторення збільшувався від 35,2 до 62,5 %, що можна пояснити підвищенням адсорбції фторидів гідроксосополуками іонів Al(III) . При цьому підвищувалося значення $\text{pH}_{\text{кін}}$ розчину до 7,3–7,6 (рис. 6.6, крива 2) і незначно (на 11–15 %) знижувалася концентрація Cl^- . Слід зазначити, що навіть за досліджуваної мінімальної вихідної концентрації фторидів ($3,5 \text{ мг/дм}^3$) не вдавалося знефторити розчин до норми на питну воду ($0,7\text{--}1,5 \text{ мг/дм}^3$ [10]). Кінцевий вміст фторидів ($C_{\text{кін. F}^-}$) в такому розчині після ГК становив $2,3 \text{ мг/дм}^3$.

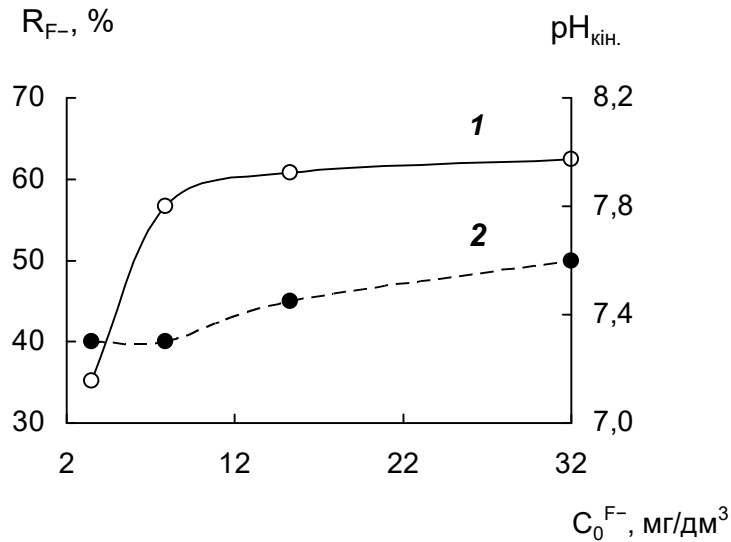


Рис. 6.6. Залежність коефіцієнта видалення іонів F^- (1) і кінцевого значення рН (2) від вихідної концентрації фторидів

Для наступних досліджень використовували розчини з різним вихідним вмістом хлоридів ($C_0^{Cl^-}$) при $C_0^{F^-} = 14,6$ мг/дм³ і $pH_0 = 5,9$. У табл. 6.2 показано, що зі збільшенням концентрації хлоридів у розчинах від 500 до 2000 мг/дм³ відбувалося зменшення ступеня їх знефторення (від 68,5 до 62,3 %), що пов'язано з конкуруючою адсорбцією цих іонів гідроксополуками Al(III). Подальше підвищення концентрації хлоридів (до 8000 мг/дм³) знижувало ступінь знефторення до 60,3 %, при цьому значення $pH_{кін.}$ розчинів змінювалося незначно.

Таблиця 6.2

Результати знефторення води методом ГК при різному вмісті хлоридів

$C_0^{Cl^-}$, мг/дм ³	$C_{кін.}^{F^-}$, мг/дм ³	R_{F^-} , %	$C_{кін.}^{Cl^-}$, мг/дм ³	$pH_{кін.}$	$C_{кін.}^{Al(III)}$, мг/дм ³
500	4,6	68,5	471,0	7,56	< 0,05
1000	5,3	63,6	833,3	7,55	< 0,05
2000	5,5	62,3	1666,6	7,56	< 0,05
4000	5,6	61,6	3478,2	7,56	< 0,05
8000	5,8	60,3	7243,6	7,56	< 0,05

Таким чином, результати проведених досліджень свідчать про те, що з економічної точки зору метод ГК доцільно використовувати на першій стадії знефторення ретентатів, отриманих при очищенні води від фторидів методом ЗО.

6.3 Визначення закономірностей процесу електрокоагуляційного знефторення розчинів

В основі методу ЕК лежить розчинення анода під дією постійного електричного поля, з утворенням активних гідроксидних осадів, які мають більш високу адсорбційну здатність у порівнянні з хімічно отриманими [23]. Інтенсивність електрокоагуляційного процесу багато в чому визначається швидкістю електродної реакції, тобто щільністю струму на відповідних електродах. При цьому важливим є врахування чинників, які привносяться оброблюваним середовищем (склад і концентрація домішок води, рН та ін.). До недоліків цього методу слід віднести більшу енергоємність, ніж методу ГК [161].

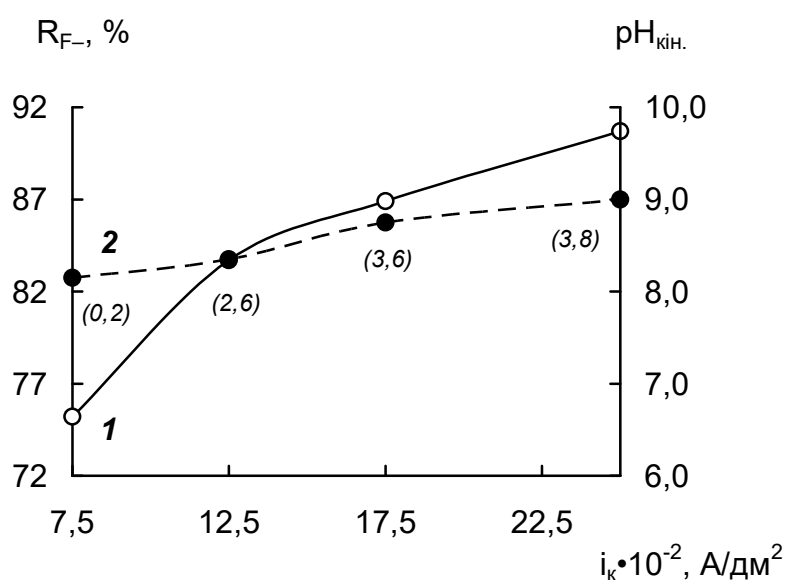


Рис. 6.6. Вплив катодної густини струму на R_{F-} (1) і $pH_{кін.}$ (2) розчинів. Біля відповідних значень $pH_{кін.}$ вказано залишковий вміст іонів $Al(III)$ (мг/дм³)

Було встановлено, що зі збільшенням катодної густини струму (I_k) в інтервалі $7,5\text{--}25,0 \cdot 10^{-2}$ А/дм² при очищенні розчинів з $C_0^{F^-} = 30,2$ мг/дм³, $C_0^{Cl^-} = 238,8$ мг/дм³ і $pH_0 = 6,6$ значення R_{F^-} зростало від 75,2 до 90,7 %, а $pH_{кін.}$ від 8,15 до 9,0 (рис. 6.6, крива 1). При цьому залишковий вміст Al(III) збільшувався від 0,2 до 3,8 мг/дм³ (рис. 6.6, крива 2), що перевищувало ГДК у питній воді [10] і вимагало додаткового очищення. При цьому в зазначених умовах ступінь видалення хлоридів зростав від 15 до 28 %. Так як найбільші значення R_{F^-} і R_{Cl^-} спостерігалися при максимально досліджуваному значенні i_k , то подальші дослідження ЕК були проведені при цій густині струму ($25 \cdot 10^{-2}$ А/дм²).

На відміну від гальванокоагуляційного знефторення води, процес видалення іонів F^- методом ЕК мало залежав від pH_0 . При цьому спостерігалася різке підлучнення кислих вихідних розчинів відповідно до [23].

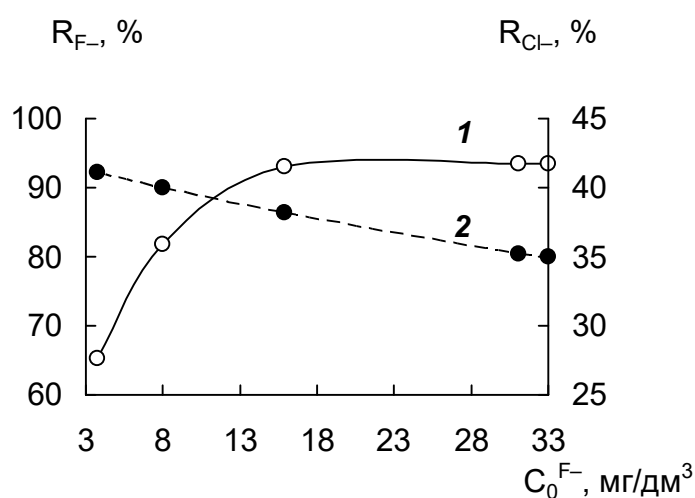


Рис. 6.7. Залежність значень R_{F^-} (1) і R_{Cl^-} (2) від вихідної концентрації іонів F^- у розчині

Зі збільшенням вихідних концентрацій іонів F^- від 3,75 до 15,9 мг/дм³, при $i_k 25 \cdot 10^{-2}$ А/дм², $C_0^{Cl^-} = 246,3$ мг/дм³ і $pH_0 = 6,2$ відбувалося значне підвищення ступеню видалення фторидів від 65,3 до 93,0 % (рис. 6.7, крива 1). З подальшим підвищенням вихідної концентрації фторидів

значення R_{F^-} практично не змінювалося. При цьому видалення іонів Cl^- зменшувалося (рис. 6.7, крива 2).

Таблиця 6.3

Результати знефторення води методом ЕК при різному вмісті хлоридів

$C_0^{Cl^-}$, мг/дм ³	$C_{кін.}^{F^-}$, мг/дм ³	R_{F^-} , %	$C_{кін.}^{Cl^-}$, мг/дм ³	$pH_{кін.}$	$C_{кін.}^{Al(III)}$, мг/дм ³
250	1,4	90,5	152,1	8,5	3,1
500	2,1	85,8	362,3	8,8	4,8
1000	2,3	84,4	826,1	9,1	6,4
2000	2,5	83,1	1739,1	9,5	7,0
4000	2,7	81,7	3811,5	9,8	8,6
8000	3,2	78,3	7620,8	9,9	11,2

У таблиці 6.3 показано, що підвищення вмісту іонів Cl^- у вихідних розчинах при $C_0^{F^-} = 14,8$ мг/дм³, $i_k = 25,0 \cdot 10^{-2}$ А/дм² і $pH_0 = 6,15$ знижувало видалення F^- від 90,5 до 78,3 %.

Таким чином, отримані результати вказують на необхідність використання ЕК на другій стадії знефторення ретентатів, отриманих методом ЗО, до норми на вміст фторидів у питній воді.

6.4 Знефторення бікарбонатних вод методами гальвано- й електрокоагуляції

Відомо, що бікарбонат-іони (HCO_3^-) є типовими компонентами природних вод. У деяких випадках їх концентрація досягає 1200 мг/дм³ [39]. Внаслідок переходу бікарбонат-іонів в карбонат-іони (CO_3^{2-}) утворюються їх осадки, які пасивують алюміній, що зменшує його розчинність. Тому метою даної роботи було визначення можливостей та основних параметрів

електрохімічного знефторення бікарбонатних природних вод методами ГК і ЕК з використанням алюмінієвої стружки.

Дослідження проведено в лабораторних гальвано- й електрокоагуляторах, які мали вертикально-циліндричну конструкцію з завантаженням алюмінієвої стружки та коксу у масовому співвідношенні 2:1.

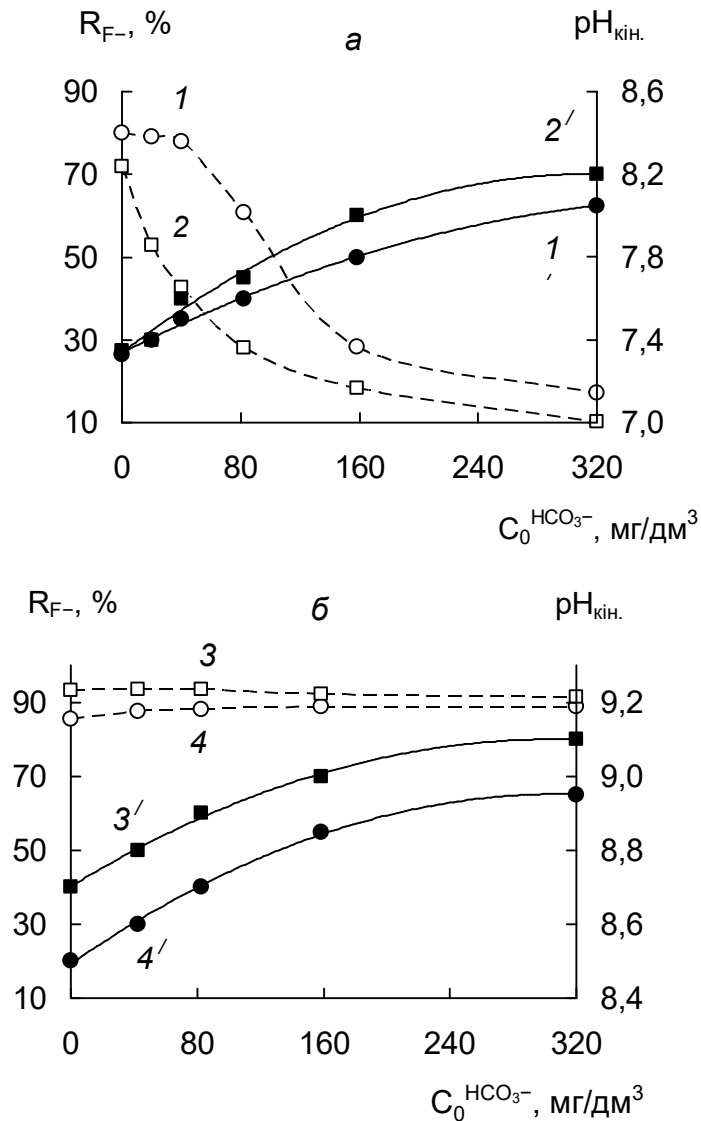


Рис. 6.8. Залежність значень R_{F-} (1–4) і кінцеве значення pH (1'–4') розчинів від концентрації іонів HCO_3^- при $\tau = 30$ хв у процесах відповідно ГК (а) і ЕК (б); pH_0 : 5,7(а), 6,2 (б); $C_0^{\text{F}^-}$, мг/дм³: 7,2 (1, 1'), 14,7 (2, 2'), 8,0 (3, 3'), 14,3(4, 4')

Як показано на рис. 6.8-а, у процесі ГК модельних розчинів з концентраціями $C_0^{F^-}$ 7,2 (крива 1) і 14,7 (крива 2) мг/дм³ при $pH_0 = 5,7$ ступінь видалення фторидів R_{F^-} зі збільшенням вмісту бікарбонатів $C_0^{HCO_3^-}$ до 320 мг/дм³ знижувалась відповідно від 80,3 до 17,5 % (крива 1) та від 72,1 до 10,2 % (крива 2) значення $pH_{кін.}$ підвищувались від 7,3 до 8,05 (крива 1') і до 8,2 (крива 2'). При цьому концентрація іонів HCO_3^- зростала на 10–30 % за рахунок розчинення CO_2 зі збільшенням pH розчинів [162, 163].

Ступінь знефторення у процесі ЕК розчинів з концентраціями іонів F^- 8,0 та 14,3 мг/дм³, Cl^- 250,0 мг/дм³ і $pH_0 = 6,2$ при $i_k = 25,0 \cdot 10^{-2}$ А/дм² і зростанні вмісту іонів HCO_3^- до 320,0 мг/дм³ майже не змінювався і становив відповідно 91,1–93,3 % (рис. 6.8-б, крива 3) і 85,5–88,2% (рис. 6.8-б, крива 4). Концентрація фторидів в очищеній воді залишалась у межах 0,9–1,2 мг/дм³, що відповідало регламентній нормі. Така висока ефективність процесу знефторення води обумовлена дією електричного поля та наявністю у розчинах хлоридів (250,0 мг/дм³), які були введені для зниження електричного опору. Хлориди витісняли адсорбований на анодній поверхні кисень, знижуючи при цьому пасивацію анодної поверхні, що сприяло більш ефективному розчиненню алюмінію [23, 164]. Підвищення pH очищеної води в процесі ЕК (рис. 6.8-б, криві 3', 4') також призводило, як і в попередньому випадку, до зростання концентрацій іонів HCO_3^- .

На рис. 6.9 показано, що зі зменшенням значення i_k до $6,25 \cdot 10^{-2}$ А/дм² у процесі ЕК розчинів з концентраціями іонів F^- 8,3 та 14,2 мг/дм³, іонів HCO_3^- 320,0 мг/дм³ і Cl^- 250,0 мг/дм³, $pH_0 = 7,9$ вміст фторидів в очищеній воді не перевищував допустимої норми 1,5 мг/дм³ (криві 1, 2). Як і в попередніх дослідженнях, відбувалось підлужування кінцевих розчинів (криві 1', 2') та зростання в них вмісту бікарбонат-іонів.

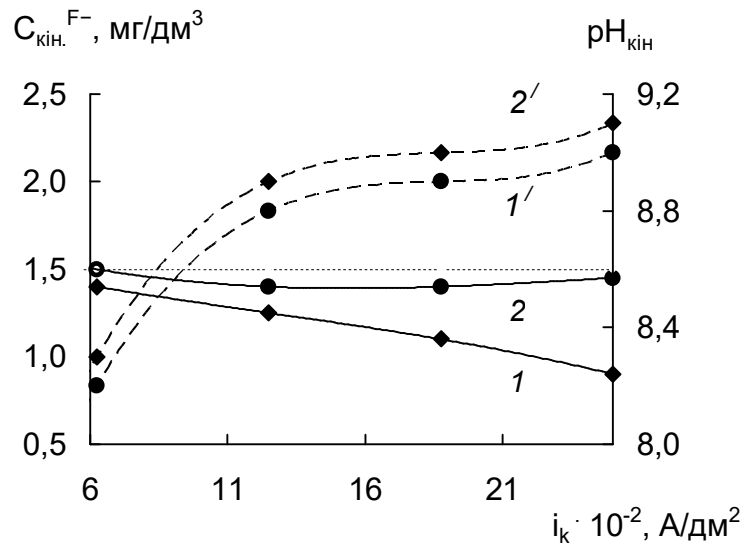


Рис. 6.9. Концентрація іонів F^- у кінцевих розчинах (1, 2) і значення їх $\text{pH}_{\text{кін.}}$ (1', 2') у залежності від густини струму i_k при $\tau = 30$ хв.

Досліджені основні фізико-хімічні закономірності процесів очищення модельних фторидно-бікарбонатних розчинів методами ГК і ЕК були використані при випробуваннях на природній воді з вмістом фторидів $2,5 \text{ mg/dm}^3$ та бікарбонатів $366,0 \text{ mg/dm}^3$ при $\text{pH} = 8,1$, відібраної з артезіанської свердловини № 22/2 у м. Носівка Чернігівської області. Після проведення процесу ГК вміст фторид-іонів зменшився лише на 28,0 % і становив $1,8 \text{ mg/dm}^3$, що перевищувало допустиму норму для питної води. Така невисока ефективність очистки обумовлена низькою концентрацією фторидів, адже було показано, що з підвищенням співвідношення $[\text{Al(III)}]:[\text{F}^-]$ при невеликій кількості іонів Al(III) сорбція іонів F^- зростає тим більше, чим більшою була їх концентрація у воді [23].

У результаті проведення досліджень на цій воді зі зменшенням значення pH було досягнуто зниження вмісту фторидів на 86,0 % (табл. 6.4). При цьому кількість бікарбонатів зменшилась на 95,0–95,8 %. Одночасно одержані результати демонструють одну з найбільших переваг методу ГК, яка забезпечує не тільки очищення, але й автоматично без додаткового втручання приводить очищену воду до нейтральної реакції [80].

Таблиця 6.4

Результати процесу гальванокоагуляційного знефторення води із свердловини № 22/2 при зміні значення рН₀

рН ₀	τ, хв	С _{кін.} ^{F⁻} , мг/дм ³	R _{F⁻} , %	рН _{кін.}	С _{кін.} ^{HCO₃⁻} , мг/дм ³	R _{HCO₃⁻} , %
8,1	30	1,8	28,0	8,2	366,0	0
6,0	30	1,3	48,0	7,85	244,0	33,3
5,0	10	0,85	66,0	7,3	183,0	50,0
	20	0,8	68,0	7,4	167,5	54,2
	30	0,8	68,0	7,4	152,5	58,3
4,0	10	0,65	74,0	7,0	91,5	75,0
	20	0,65	74,0	7,1	76,3	79,1
	30	0,6	76,0	7,2	61,0	83,3
3,0	10	0,4	84,0	6,3	30,0	91,8
	20	0,35	86,0	6,4	18,3	95,0
	30	0,35	86,0	6,4	15,2	95,8

Результати електрокоагуляційної обробки тієї ж води зі свердловини наведені в табл. 6.5. Як показують дані таблиці, при зміні густини струму від $1,25 \cdot 10^{-2}$ до $12,5 \cdot 10^{-2}$ А/дм² спостерігалась незначна ефективність знефторення за невисоких концентрацій іонів F⁻, як і в випадку ГК. ГДК за фторидами була досягнута лише при $i_k 12,5 \cdot 10^{-2}$ А/дм², при цьому концентрація іонів HCO₃⁻ залишалась високою (329,4–341,6 мг/дм³).

Таблиця 6.5

Результати проведення процесу електрокоагуляційного знефторення води із свердловини № 22/2 при зміні густини струму i_k

$i_k \cdot 10^{-2}, \text{A/дм}^2$	$\tau, \text{хв}$	$V, \text{В}$	$C_{\text{кін.}}^{\text{F}^-}, \text{мг/дм}^3$	$R_{\text{F}^-}, \%$	$\text{pH}_{\text{кін.}}$
1,25	10	1,6	2,2	12,0	8,15
	20	1,5	2,2	12,0	8,2
	30	1,5	2,1	16,0	8,3
2,5	10	2,3	2,1	16,0	8,25
	20	2,4	2,0	20,0	8,4
	30	2,4	2,0	20,0	8,4
6,25	10	4,4	2,0	20,0	8,5
	20	4,5	1,9	24,0	8,7
	30	4,6	1,7	32,0	8,8
12,5	10	7,9	1,85	26,0	8,8
	20	8,0	1,3	48,0	9,15
	30	8,0	1,2	52,0	9,3

Проведені дослідження процесу знефторення фторидно-бікарбонатних вод методами ГК і ЕК як на прикладі модельних розчинів, так і природної води показали, що наявність у воді бікарбонат-іонів погіршувала її знефторення методом ГК і практично не впливала на видалення фторидів методом ЕК завдяки інтенсифікації цього процесу постійним електричним струмом. При цьому у знефтореній воді збільшувалась концентрація бікарбонат-іонів внаслідок зміни її вуглекислотної рівноваги при зростанні значення рН. Показано також, що з цієї ж причини збільшувалось видалення іонів HCO_3^- з води при зменшенні значень рН до 3,0–4,0.

6.5 Застосування шунгіту в гальванокоагуляційному дефторуванні води

З 80-х років минулого століття для використання в різних сферах промисловості привертає увагу докембрійська вуглецева порода шунгіт, якому його фулеренова модифікація – пустотілі вуглецеві «м'ячики» з 60-ти і більше атомів вуглецю – додає унікальні властивості. Шунгіт характеризується високими хімічною стійкістю та стійкістю до стирання, твердістю ~ 4 за шкалою Мооса, густиною $1,9\text{--}2,4 \text{ г/см}^3$, його електропровідність становить $(1\text{--}3)\cdot 10^3 \text{ сім/м}$ [165, 166]. Він являє собою ефективний сорбент, вартість якого в $1,5\text{--}2,0$ рази нижча вартості вугілля, і каталізатор окиснювально-відновлювальних процесів [167]. Завдяки каталітичним властивостям шунгіт здатний тривалий час очищати воду від різного типу органічних речовин зі ступенем очищення до 98 % [168]. Має протимікробні та протипаразитарні властивості [165]. Відноситься до речовин малонебезпечних, не має кумулятивних властивостей, не викликає алергічних реакцій [165].

У зв'язку з цим доцільно було дослідити ефективність процесу гальванокоагуляційного очищення фторовмісних вод з використанням гальванопари алюміній – шунгіт.

Гальванокоагуляцію здійснювали в гальванокоагуляторі барабанного типу з робочим об'ємом 1 дм^3 при кутовій швидкості обертання барабана 10 об/хв у періодичному режимі. Як напівелементи гальванопари використовували алюмінієву стружку та шунгіт Полежаєвського родовища (Карелія) з розміром частинок $0,5\text{--}1,5 \text{ см}$, який містить (%): вуглець $60\text{--}70$, SiO_2 $35\text{--}50$, Al_2O_3 $10\text{--}25$, K_2O $4\text{--}6$, Na_2O $1\text{--}5$ %, TiO_2 $1\text{--}4$ і також домішки інших елементів [123].

Попередні дослідження показали, що видалення фторид-іонів найбільш повно здійснювалось при масовому співвідношенні алюміній : шунгіт = $1 : 1,5$.

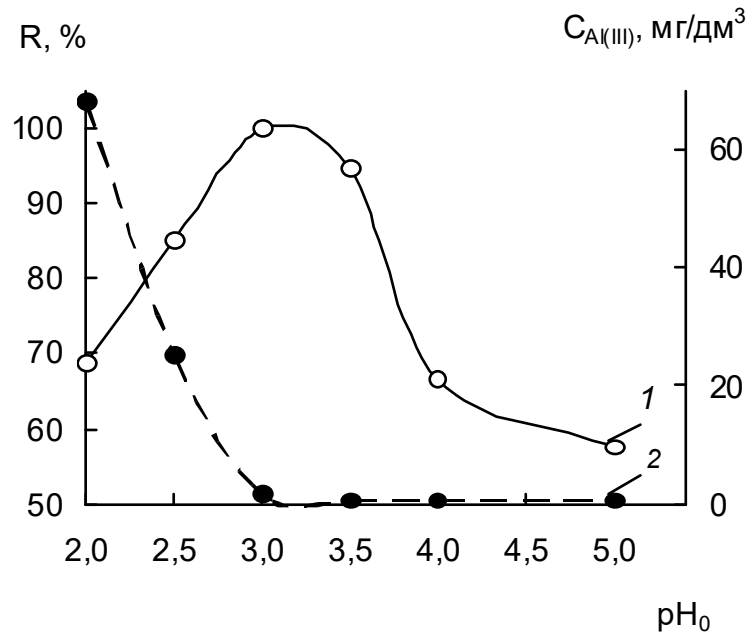


Рис. 6.10. Вплив рН₀ на видалення фторид-іонів (1) і вміст алюмінію (2) в очищеній воді при ГК розчину з концентрацією фторидів 20 мг/дм³ протягом 30 хв

Дослідження залежності ступеня видалення фторид-іонів R від рН₀ показало, що найвищий ступінь видалення аніонів F⁻ спостерігався при рН₀ = 3,0 (рис. 6.10, крива 1). Очевидно, це пояснюється інтенсивним розчиненням алюмінієвого напівелемента гальванопари в цих умовах, що підтверджує крива 2 рис. 6.10 – в очищеній воді при рН < 3 містилась значна кількість іонів Al(III). Зв'язування фторид-іонів у цьому випадку здійснювалось за рахунок утворення поганорозчинного в воді фториду алюмінію (початок гідратуутворення для іонів Al(III) спостерігається тільки при рН ~ 4,0, повне осадження відбувається при рН 5,0÷7,5 [169]). При цьому залишковий вміст алюмінію значно перевищував його норму в питній воді (≤ 0,20 мг/дм³ [10]).

Зниження концентрації алюмінію при рН ≥ 3,0 обумовлено підвищенням значень рН₀ зі збільшенням тривалості процесу (τ) (табл. 6.6), причому таке

підвищення рН спостерігалось для усіх досліджених рН₀ Це узгоджується з характерною для ГК особливістю приводити до нейтрального рН як кислі, так і лужні розчини [170].

Таблиця 6.6

Вплив тривалості ГК на кінцеве значення рН (рН_{кін.}) при різних рН₀ при вилученні фторидів із розчинів з їх вихідною концентрацією 20 мг/дм³, а також на вміст алюмінію в очищених розчинах

Показники	1 хв	3 хв	5 хв	10 хв	15 хв	20 хв	25 хв	30 хв
рН ₀ = 3,0								
рН _{кін.}	3,1	3,5	4,0	4,3	4,5	5,0	5,2	5,4
С _{кін.} ^{Al(III)} , мг/дм ³	5,5	5,4	3,7	3,0	0,7	< 0,05	< 0,05	< 0,05
рН ₀ = 3,5								
рН _{кін.}	5,9	6,2	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
С _{кін.} ^{Al(III)} , мг/дм ³	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
рН ₀ = 4,0								
рН _{кін.}	6,3	6,7	6,7	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
С _{кін.} ^{Al(III)} , мг/дм ³	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
рН ₀ = 5,0								
рН _{кін.}	6,7	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
С _{кін.} ^{Al(III)} , мг/дм ³	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Погіршення видалення фторид-іонів при рН₀ > 3,0 пов'язано з пасивним станом алюмінію в нейтральних водних розчинах [171], а результати, отримані при дослідженні залежності рН від тривалості процесу показали, що

при вихідних рН $3,5 \div 5,0$ нейтральні значення рН встановлювались впродовж перших хвилин (табл. 6.6), відповідно і концентрація іонів алюмінію в очищених розчинах була нижче межі визначення. Ці дослідження також показали, що при всіх розглянутих значеннях рН₀ із збільшенням $\tau - R$ збільшувалося до тих пір, поки не встановлювалось відносно стабільне його значення, при цьому чим вищим було рН₀, тим повільніше це значення досягалось. При рН₀ = 3,0 найбільшого значення $R = 99,8\%$ досягалось за 15 хв (рис. 6.11).

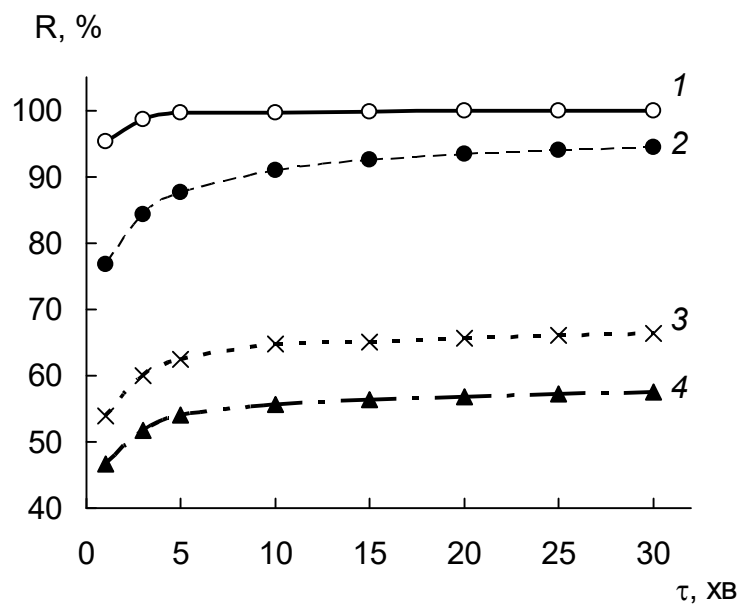


Рис. 6.11. Вплив тривалості ГК на ефективність видалення фторидів із розчинів з їх вмістом 20 мг/дм^3 ; рН₀: 1 – 3,0; 2 – 3,5; 3 – 4,0; 4 – 5,0

Підвищення вихідного вмісту фторидів у розчинах при рН₀ = 3,0 суттєво не впливало на ефективність їх видалення (рис. 6.12) – до $C_0 = 50 \text{ мг/дм}^3$ ступінь видалення становив $\geq 99\%$, і навіть при $C_0 = 103 \text{ мг/дм}^3$ значення R знизилось всього лише до 98% .

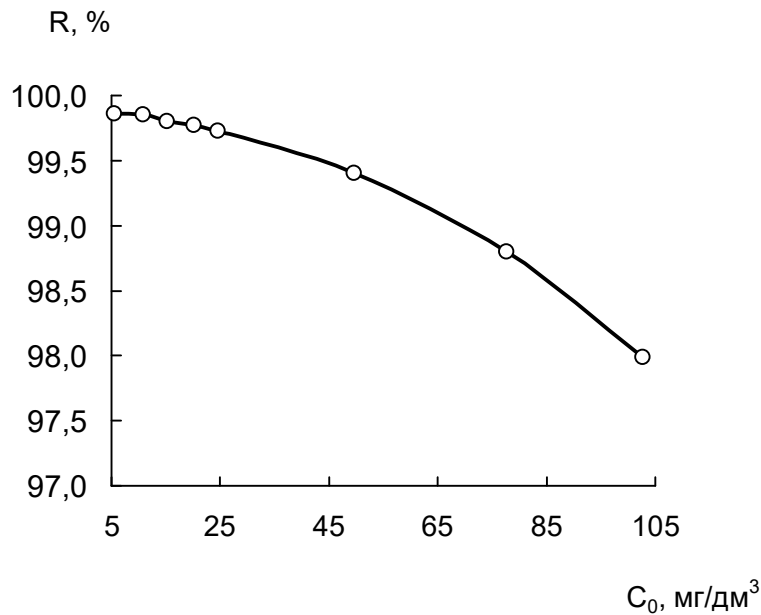


Рис. 6.12. Залежність ступеня видалення іонів F^- гальванокоагуляцією від вихідної їх концентрації при $pH_0 = 3,0$ і $\tau = 15$ хв

Отримані данні дозволяють вибрати режим обробки фторовмісних вод методом ГК з використанням гальванопари алюміній-шунгіт. Так, наприклад, для підземних вод м. Прилуки і смт Тельманово Полтавської обл., де концентрація фторидів досягає 14 мг/дм^3 , ГК при $pH_0 = 3,5$ протягом 15–30 хв повинна дозволити отримати воду з їх концентрацією $\sim 0,8\text{--}1,0 \text{ мг/дм}^3$.

Гальванокоагуляцією була очищена артезіанська вода із смт Машівка Полтавської обл. з концентрацією фторидів $9,1 \text{ мг/дм}^3$. При обробці води методом ГК при $pH_0 = 3,5$ протягом 5 хв концентрація іонів F^- після очищення становила $0,9 \text{ мг/дм}^3$, а $pH = 6,4$. Також при використанні шунгіту в якості напівелемента гальванопари проявився його знезаражуючий ефект – при вихідному вмісті коліформних бактерій 700 в 100 см^3 вихідної води в очищеній воді вони були відсутні. Крім того, з 340 до 255 мВ був знижений ОВП, якому в останній час разом із регламентованими показниками фізіологічно повноцінної питної води приділяється значна увага, оскільки цей показник є одним з найважливіших параметрів води при її взаємодії з організмом людини [172]. Таким чином, ГК з використанням шунгіту є

досить перспективною для очищення питної води від надлишку фторидів. Згідно отриманих результатів отримано патент України 97307 «Спосіб одержання питної води».

Висновки до розділу 6

Запропоновано переробку утворених ретентатів при очищенні води від фторидів методом ЗО здійснювати електрохімічними методами ГК і ЕК. Проведено комплекс досліджень цих процесів з використанням як аноду алюмінієвої стружки (відходів виробництва). Було встановлено, що зі збільшенням у вихідних розчинах концентрації фторидів від 3,5 до 32 мг/дм³ для ГК і від 3,75 до 33 мг/дм³ для ЕК ступінь знефторення збільшувався, що вказує на перспективність застосування цих процесів для очищення сконцентрованих розчинів, якими є ретентати після ЗО.

Показано, що ефективність знефторення води методом ГК зростає із зниженням вихідних значень рН. При цьому спостерігалось підлучення кислих вихідних розчинів і підкислення лужних. При дослідженні невеликих концентрацій фторидів у воді, але вище нормативних значень (3,5 мг/дм³) неможливо досягти ГДК на вміст фторидів у питній воді з використанням тільки однієї стадії ГК у вертикальному проточному гальванокоагуляторі. Найвищий ступінь вилучення іонів $F^- = 99,7\%$ спостерігався при гальванокоагуляційному очищенні попередньо підкислених розчинів до рН=2,5 з вихідним вмістом фторидів 100 мг/дм³ в гальванокоагуляторі барабанного типу.

Встановлено, що метод ЕК забезпечував вищий ступінь знефторення розчинів, ніж ГК при вихідних рН, близьких до нейтральних (6,0–6,6), і при певних значеннях робочих параметрів дозволяв досягти норми на вміст фторидів у питній воді. Це пов'язано з інтенсивнішим виділенням іонів Al(III) під дією постійного електричного поля. Як і при ГК, у випадку ЕК спостерігалось зниження ступеню знефторення розчинів у залежності від

збільшення концентрації в них хлоридів. Також встановлено, що бікарбонат-іони знижували ефективність процесу знефторення води методом ГК і практично не впливали при застосуванні ЕК.

Запропоновано для видалення фторидів з ретентатів, що утворюються при знефторенні води методом ЗО, до норми їх вмісту у питній воді використовувати спочатку ГК, а потім ЕК. Слід відмітити, що залишковий алюміній у знефтореній воді після електрохімічного очищення згідно з отриманими нами даними може бути вилучений мікрофільтраційними керамічними або деревними мембранами.

Показано високу ефективність процесу знефторення води гальванокоагуляцією із застосуванням шунгіту. Проведені дослідження встановили значну залежність процесу від вихідного значення рН, а концентрація іонів F^- практично не впливала на ефективність вилучення фторид-іонів. Знефторенням природної артезіанської води в обраному режимі вміст іонів F^- було знижено від 9,1 до $\sim 0,9$ мг/дм³.

Слід зазначити, що виділений при знефторенні води методами ГК і ЕК осад фториду алюмінію може бути використаний як добавка (флюс) для промислового отримання металевого алюмінію електрохімічним методом [173, 174], а також при виробництві кераміки, скла, емалей та цементу [175, 176].

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень, направлених на розробку нових фізико-хімічних підходів до здійснення екологічно сприятливої комплексної очистки води від фторидів баромембранними методами з використанням різних видів мембран та переробки ретентатів на цінні компоненти електрохімічними методами. Поєднання цих методів забезпечує необхідну глибину очищення води від фторидів і можливих супутніх іонів та значно зменшує чи навіть повністю виключає вторинне забруднення навколишнього середовища.

В результаті проведених досліджень зроблені наступні висновки:

1. На основі проведених досліджень вперше встановлено високу ефективність процесу знефторення води вітчизняними керамічними мембранами із глинистих мінералів, модифікованих динамічним шаром із гідроксосполук алюмінію. Запропоновано використовувати досліджені мембрани для знефторення води до норм ГДК у питній воді при вихідних концентраціях F^- до $22,0 \text{ мг/дм}^3$ при введенні мембранопідтримуючої добавки $C_{\text{доб. Al(III)}} = 4,0\text{--}6,0 \text{ мг/дм}^3$, pH_0 $6,5\text{--}7$ і $P = 1,0 \text{ МПа}$. Отримано патент України № 116728 «Спосіб кондиціювання питної води за фтором».

2. Вперше показана висока ефективність очистки води від $Al(III)$ (до 99,9 %) мікрофільтраційною мембраною з екологічно чистого природного матеріалу, а саме деревини. Встановлено можливість очищення води до норм ГДК алюмінію у питній воді при вихідних концентраціях $Al(III)$ до $125,0 \text{ мг/дм}^3$. Виявлена висока ефективність сумісного очищення води від алюмінію і фторидів, яка обумовлена комбінованою дією процесів комплексоутворення іонів фтору з гідроксосполуками алюмінію, їх сорбції на гідроксиді алюмінію та подальшою затримкою деревною мембраною. Запропоновано використовувати таку мембрану для сумісного очищення води від фторидів і алюмінію до норм їх ГДК у питній воді при $C_0^{F^-}$ до

10,0 мг/дм³, $C_0^{Al(III)}$ до 30,0 мг/дм³, рН₀ 6,5–7,2, Р = 1,0 МПа і коефіцієнті відбору пермеату k до 70 %.

3. Проведено науково-обґрунтований вибір найефективніших нанофільтраційної (ОПМН-П) та зворотноосмотичних мембран низького тиску (ОПАМ-КН, ESPA-1, TFC-75F) для очистки фторовмісних солонуватих вод. Встановлено робочі параметри та граничні концентрації фторид-іонів у природних водах для ефективного застосування мембран вказаних марок з метою видалення надлишкового вмісту фторидів і збереження в очищеній воді фізіологічно обґрунтованої їх нормативних значень (0,7–1,5 мг/дм³). Показано, що за допомогою нанофільтраційної мембрани ОПМН-П можна очистити воду від фторидів до необхідних норм в інтервалі їх вихідних концентрацій від 2,5 до 5,0 мг/дм³ при коефіцієнті відбору пермеату до 90 %. Використання з цією метою зворотноосмотичних мембран ОПАМ-КН і ESPA–1 забезпечує знефторення води до норм ГДК при вихідній концентрації фторидів відповідно від 1,5 до 7,5 і від 5,0 до 17,5 мг/дм³. Застосуванням зворотноосмотичної мембрани TFC–75F можна очистити воду від іонів F⁻ до нормативних значень питної води при їх вихідній концентрації до 40,0 мг/дм³ і k до 70 %.

4. З'ясована ефективність процесу очищення природних фторовмісних підземних вод на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці рулонного типу. Згідно з отриманими даними запропонована та розроблена побутова установка для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області для отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води.

5. Вперше запропоновано проводити переробку утворених у процесі баромембранного знефторення води ретентатів електрохімічними методами з метою уникнення вторинного забруднення довкілля та вилучення осаду фториду алюмінію, який можна утилізувати в промисловості. Проведено комплекс досліджень процесів гальвано- й електрокоагуляції (ГК і ЕК) з

використанням як аноду алюмінієвої стружки. Показано, що ефективність знефторення розчинів методом ГК зростала із зниженням вихідних значень рН і найбільший ступінь вилучення 99,7 % іонів F^- спостерігався при рН=2,5 з вихідним вмістом фторидів 100 мг/дм^3 у гальванокоагуляторі барабанного типу. Отримано патент України на корисну модель №78891 «Спосіб переробки ретентату зворотноосмотичного знефторення природних вод».

Встановлено, що метод ЕК забезпечує більший ступінь знефторення розчинів, ніж ГК при вихідних рН, близьких до нейтральних (6,0–6,6), і при певних значеннях робочих параметрів дозволяє досягти норм на вміст фторидів у питній воді. Запропоновано для видалення фторидів з ретентатів, які утворюються при знефторенні води методом зворотного осмосу, до норм на їх вміст у питній воді використовувати спочатку ГК, а потім ЕК.

6. Вперше показано високу ефективність процесу знефторення води гальванокоагуляцією з одночасним її знезаражуванням при застосуванні шунгіту. Встановлено значну залежність процесу від вихідного значення рН. Знефторенням природної артезіанської води в обраному режимі вміст іонів F^- було знижено від 9,1 до $\sim 0,9 \text{ мг/дм}^3$. Отримано патент України №97307 «Спосіб одержання питної води».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гончарук В.В. Наука о воде. К.: Наукова думка, 2010. 512 с.
2. Fawell J., Bailey K., Chilton J. et al. Fluoride in Drinking-water. Geneva: WHO. 2006. 134 p.
3. Dinesh C. Fluoride and human health – cause for concern. *Indian Journal of Environmental Protection*. 1998. V. 19, N 2. P. 81–89.
4. Вредные вещества в промышленности. Т. 3. Неорганические и элементарноорганические соединения / Под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной Л.: Химия. 1997. 608 с.
5. Крюченко Н.О. Наличие фтора в подземных водах Украины и заболевания, связанные с ним. *Пошукова та екологічна геохімія*. 2001. № 1. С. 9–13.
6. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Под ред. Т.В. Гусевой. М.: ФОРУМ: ИНФРА-М. 2007. 192 с.
7. Фтор и фториды. Гигиенические критерии состояния окружающей среды 36. Женева: ВОЗ, 1989. 114 с.
8. Azbar N., Turkman A. Defluorination in drinking water. *Water Science and Technology*. 2000. 42. P. 403–407.
9. Гончарук В.В. Концепция выбора перечня показателей и их нормативных значений для определения гигиенических требований и контроля за качеством питьевой воды в Украине. *Химия и технология воды*. 2007. Т. 29, № 4. С.297–356.
10. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Київ: Мінекономрозвитку України, 2014. 30 с.
11. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. М.: Издательство МГУ, 1996. 680 с.
12. Гончарук В.В., Жукинський В.Н., Чернявська А.П., Скубченко В.Ф. Разработка эколого-гигиенической классификации качества поверхностных вод Украины – источников централизованного питьевого водоснабжения *Химия и технология воды*. 2003. Т. 25, № 2. С. 106–157.

13. Золотова Е.А., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. М.: Стройиздат, 1975. 176 с.
14. Фторування питної води в Україні / Скубченко В.Ф., Головаш Е.А., Бурлай В.А. та ін. *Меліорація і водне господарство. Міжвідомчий тематичний науковий збірник*. Київ: Аграрна наука, 2002. № 88. С. 218–223.
15. Жовинский Э.Я., Крюченко Н.О. Полтавская фтороносная провинция. *Вода і водоочисні технології*. 2003. № 2. С. 46–50.
16. Крюченко Н.О. Закономерности распределения фтора в подземных водах Украины. *Геохімічні методи пошуків – стан і перспективи розвитку*. К. 2001. С. 39–40.
17. Крюченко Н.О. О наличии фтора в подземных водах Украины, и заболевания, связанные с ним. *Пошукова та екологічна геохімія*. 1997. № 1. С. 50–54.
18. Клячко В.А., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. М.: Госстройиздат, 1971. 578 с.
19. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология. М.: Высшая школа, 1979. 341 с.
20. Meenakshi, Maheshwari R.C. Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. V. 137, N 1. P 456–463.
21. Nagendra Rao C.R. Fluoride and environment. *Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health*. Chennai, India, 15–17 December, 2003. P. 386–399.
22. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. Киев: Вища школа, 1986. 352 с.
23. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. Кишинэу: Изд-во Молд. ГУ, 2003. 415 с.
24. Adhikari S.K., Tipnis U.K., Harkare W.P., Go-vindan K.P. Defluoridation during desalination of brackish water by electrodialysis. *Desalination*. 1989. V. 71. P. 301–312.
25. Bal A.S. Characterization of NEERI made cellulose acetate reverse osmosis membrane. *Indian Journal of Environmental Health*. 1980. V. 2. P. 1–19.
26. Pervov G.A., Dudkin E.V., Sidorenko O.A. NF membrane systems for drinking water production and their maintenance techniques. *Desalination*. 2002. V. 132. P. 315–322.
27. Николадзе Г.И. Улучшение качества подземных вод. М.: Стройиздат, 1987. 240 с.
28. Raichur A.M., Basu M.J. Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides. *Separation and Purification Technology*. 2001. V. 24. P. 121–127.

29. Mckee R., Jahnston W.S. Removal of fluorides from drinking water using low-cost adsorbent. *Indian Journal of Environmental Health*. 1999. V. 41, N 1. P. 53–58.
30. Schoeman J.J., Maclead H. The effect of particle size and interfering ions on fluoride removal by activated alumina. *Water SA*. 1987. V. 13, N 4. P. 229–234.
31. Hao O.J., Asce A.M., Huang C.P. Adsorption characteristics of fluoride onto hydrous alumina. *Journal of Environmental Engineering*. 1986. – V. 112, N 6. P. 1054–1069.
32. Берендеева В.Л., Вахнин И.Г., Гороновский И.Т. Использование активированного оксида алюминия А–1 для обесфторивания воды. *Химия и технология воды*. 1998. Т. 20, № 1. С. 87–88.
33. Lounici H., Belhocnea D., Grib H. et al. Fluoride removal with electro-activated alumina. *Desalination*. 2004. V. 161. P. 287–293.
34. Lounici H., Adour L, Belhocne D. et at. Novel technique to regenerate activated alumina bed saturated by fluoride ions. *Chemical Engineering Journal*. 2001. V. 81. P.153–160.
35. Ku Y. Chlou H-M. The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina. *Water, Air, Soil Pollution*. 2002. V. 133. P. 349–361.
36. Shihabudheen M. Malyiekkal. Atul Kumar Sharma, Ligy P. Manganese-oxide-coated alumina: A promising sorbent for defluoridation of water. *Water Research*. 2006. V. 40. P. 3497–3506.
37. Das N., Pattanaik P., Das R. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. V. 292, № 1. P. 1–10.
38. Nayak P.P. Review aluminium: impacts and disease *Environmental Research*. 2002. V. 89. P. 101–115.
39. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. К.: Наукова думка, 1991. 568 с.
40. Шкуткова Е.В., Тарасевич Ю.И. Применение гидроксилпатита для дефторирования воды. *Химия и технология воды*. 2004. Т. 26, № 6. С. 553–566.
41. Srimurali S., Pragathi A., Karthikeyan J. A study on removal of fluofides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. *Environmental Pollution* . 1998. V. 99. P. 285–289.
42. Исследование сорбционных процессов обесфторивания и обезжелезивания природных вод / Астрелин И.М., Артюх Ю.В., Толстопалова Н.М. и др. *Химия и технология воды*. 2000. Т. 22, №3. С. 310–315.

43. Larsen M.J., Pearce E.I., Jensen S.J. Defluoridation of water at high pH with use of brushite, calcium hydroxide, and bone char. *Journal of Dental Research*. 1993. V. 72, № 11. P. 1519–1525.
44. Синтез гидроксилapatитов и применение полученных материалов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Высоцкая Е.В., Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. и др. *Химия и технология воды*. 2002. Т. 24, № 6. С. 535–546.
45. Тарасевич Ю.И. Современное состояние исследований в Украине в области химии поверхности, адсорбции и ионного обмена. *Украинский химический журнал*. 2000. Т. 66, № 9. С. 27–36.
46. Тарасевич Ю.И. Физико-химические основы и технологии применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды. *Химия и технология воды*. 1998. Т. 20, № 1. С. 42–52.
47. Yang C.L., Dluh Y.R. Electrochemical generation of aluminium sorbent for fluoride adsorption. *Journal of Hazardous Materials*. 2002. V. 94, N 3. P. 239–252.
48. Perrone J., Fouresf B., Giffaut T. Surface characterization synthetic and mineral carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002. V. 249, № 2. P. 441–452.
49. Кравченко В.А., Кравченко Н.Д., Руденко Г.Г., Тарасевич Ю.И. Обесфторивание природных вод с использованием клиноптилолита. *Химия и технология воды*. 1990. Т. 12, № 7. С. 647–649.
50. Diar-Nava C., Olguin M.T. Water defluoridation by Mexican heulantide-clinoptilolit. *Separation Science and Technology*. 2002. V. 37, № 13. P. 3109–3128.
51. Гончарук В.В., Пшинко Г.Н., Тимошенко Т.Г. Обесфторивание природных вод фильтрованием через глауконит, обработанный солями алюминия. *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30, № 6. С. 615–626.
52. Sudhakar M.R., Mamatha P. Water quality in sustainable water management. *Current Science*. 2004. V. 87, № 7. P. 942–947.
53. Dinesh C. Fluoride and human health-cause for concern *Indian Journal of Environmental Protection*. 1998. V. 19, № 2. P. 81–89.
54. Singh G., Kumar B., Sen P.K., Majumdar J. Removal of fluoride from spent pot liner leachate using ion exchange. *Water Environmental*. 1999. V. 71. P. 36–42.
55. Castel C., Schweizer M., Simonnot M.O. et al. Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process. *Chemical Engineering Science*. 2000. V. 55. P. 3341–3352.

56. Veressinina Y., Trapido M., Anelik V., Munter R. Fluoride in drinking water. The problem and its possible solutions. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*. 2001. V. 50, № 2. P. 81–88.
57. Дмитренко Ю.О. Колоїдно-хімічні закономірності сорбції фторид-іонів сапонітом: автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.11; Ін-т колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. К. 2014. 21 с.
58. Мамяченков С.В., Немчинова Н.В., Егоров В.В., Пазылхан Р.Н. Обзор перспективных способов выведения фторид- и хлорид-ионов из растворов для подготовки цинкового электролита к стадии электроэкстракции. *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2016. № 4(111). С. 155–169.
59. QafasZ., Kacemi K.E., Edelani M.C. Study of the removal of fluoride from phosphoric acid solutions by precipitation of Na_2SiF_6 with Na_2CO_3 . *Science Letters*. 2002. V. 3, № 3. P. 1–11.
60. Cengeloglu Y, Esengul K., Ersoz M. Removal of fluoride from aqueous solution by using bauxite wastes. *Separation and Purification Technology*. 2002. V. 28. P. 81–86.
61. Karthikeyan G., Muthulakshmi N., Saravana G. Defluoridation property of burnt clay. *Journal of Indian Water Works Association*. 1999. V. 31. P. 291–295.
62. Rivalta F. Technology to remove fluorides from potable water and wastewater URL: <https://www.eco-web.com/edi/04993-01.html> (дата звернення 21.11.2018)
63. Очистка подземных вод от токсичных примесей электрохимическими методами / А.М. Романов, Р.В. Дрондина, В.А. Матвеевич и др. Кишинев: Штиинца. 1988. 180 с.
64. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. Л.: Химия, 1987. 208 с.
65. Локшин Э.П., Беликов М.Л. Очистка воды от фторид-ионов соединениями титана. *Журнал прикладной химии*. 2003. Т. 79, № 9. С. 1505–1510.
66. Kass A., Yechieli Y., Gavrieli A. et al. The impact of freshwater and wastewater irrigation on the chemistry of shallow groundwater: a case study from the Israeli Coastal aquifer. *Journal of Hydrology*. 2005. V. 300, N 1–4. P. 314–331.
67. Прончева Л.Е., Левачева С.А. Применение оксида магния для фторирования и обесфторивания природных вод. Материалы 2 регион, межвуз. науч.-техн. конфер. Вологда: ГТУ, 2001. С. 159–160.

68. Kother M.C., Deutschman J.E., Vanloon G.W. Low-cost polymeric aluminium coagulant. *Journal of Environmental Engineering, ASCE*. 1997. P. 859–864.
69. Soumen D., Saswati G. Hydrous ferric oxide – a scavenger for fluoride from contaminated water. *Water, Air and Soil Pollution*. 2004. V. 158, N 1–4. P. 311–323.
70. Sivakumar M., Emamjomeh M.M. Speciation and Mechanisms of Defluoridation by an Electrochemical Method. *Advanced Technology of the Environmental Field*. 2006. V. 501. P. 345–351.
71. Бычин Н.А., Сметанкина В.И. Испытание полупромышленной установки по электрохимическому обезфториванию воды. *Водоснабжение и санитарная техника*. № 12. С. 5–7.
72. Кожемякин В.А., Градова Н.С., Почтарев А.Н. Электрокоагуляционная доочистка сточных вод от фтора. *Цветные металлы*. 1982. №7. С. 59–61.
73. Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., et al. Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Research*. 1998. V. 32, № 5. P. 1604–1612.
74. Mameri N., Lounici H., Belhocine D. et al. Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes. *Separation and Purification Technology*. 2001. V. 24. P. 113–119.
75. Об анодном растворении алюминия в процессе электрокоагуляции / Г.В. Слепцов, Н.А. Собина, А.С. Козюра и др. *Водоснабжение, канализация, гидротехнические сооружения*. Киев, 1974. № 17. С. 77–81.
76. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
77. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. М.: Госхимиздат, 1962. 584 с.
78. Феофанов В.А., Дзюбинский Ф.А. Гальванокоагуляция: теория и практика бессточного водопользования. Магнитогорск, ООО «МиниТип». 2006. 368 с.
79. Использование гальванокоагуляционного аппарата для очистки сточных вод от меди и мышьяка / В.А.Феофанов, Л.П.Жданович, Б.С. Луханин и др. Сб. научных трудов «Казмеханобр». Алма-Ата, 1984. № 27. С.44–48.
80. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод: Теория и практика. М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. 204 с.
81. Solojenkin P.M. Galvanochemical treatment of sewage is not alternative. Conference proceedings “Advances and Prospects of Ecological Chemistry”. Chisinau, 11-12 Oct. 2002, P.148–153

82. Соложенкин П.М., Соложенкин И.П., Соложенкин О.П. Эффект гальванопары в очистке сточных вод: теоретические проблемы и конструирование аппаратуры. III Конгресс обогатителей стран СНГ. Тезисы докладов. М: Альтекс, 2001. С. 231–232.
83. Исследование механизма извлечения компонентов кислых сточных вод в процессе гальванокоагуляционной очистки / Л.П. Соколова, Е.С. Смурова, Е.Б. Кокорина и др. *Журнал прикладной химии*. 1991. Т. 64, № 3. С. 551–555.
84. О природе оксогидратной фазы, образующейся при гальваноочистке сточных вод / Г.М. Курдюмов, О.П. Чернова, Н.Н. Разумовская и др. *Журнал прикладной химии*. 1993. Т. 66, № 3. С. 1716–1721.
85. Соложенкин П.М. Теоретические основы и практические аспекты гальванохимической очистки вод. *Вода и экология. Проблемы и решения*. 2007. № 2. С. 3–17.
86. Пилипенко А.Т., Фалендыш Н.Ф., Пархоменко Е.П. Состояние алюминия (III) в водных растворах. *Химия и технология воды*. 1982. Т. 4, № 2. С. 136–150.
87. Соломенцева И.М., Величанская Л.А., Герасименко И.Г. Проблема остаточного алюминия в очищенной воде. *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13, № 6. С. 517–534.
88. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін. Київ: Лібра, 2000. 552 с.
89. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
90. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 351 с.
91. Гребенюк В.Д., Пономарев М.И. Электромембранное разделение смесей. Киев: Наукова думка, 1992. 183 с.
92. Amor Z., Variou B., Mameri N. et al. Fluoride removal from brackish water by electro-dialysis. *Desalination*. 2001. V. 33. P. 215–223.
93. Pervov G.A., Dudkin E.V., Sidorenko O.A. NF membrane systems for drinking water production and their maintenance techniques. *Desalination*. 2002. V. 132. P. 315–322.
94. Babra D., Caputi P., Cifoni D.S. Drinking water supply in Italy. *Desalination*. 1997. V. 113. P. 111–117.
95. Adhikari S.K., Tipnis U.K., Harkare W.R., Govindan K.P. Defluoridation during desalination of brackish water by electrodialysis. *Desalination*. 1989. V. 71. P. 301–312.

96. Hichour M., Persin F., Gavach C. Fluoride removal from waters by Donnan dialysis. *Separation and Purification Technology*. 2000. V. 18. P. 1–11.
97. Hichour M., Persin F., Sandeaux J. et al. Water defluoridation by donnan dialysis and electro dialysis. *Revue des sciences de l'eau*. 1999. V. 12. P. 671–686.
98. Garmes H., Persin F., Sadeaur J. et al. Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis. *Desalination*. 2002. V. 145. P. 287–291.
99. Балакіна М.М., Кучерук Д.Д., Головаш Е.А. Кондиціонування питної води з артезіанських свердловин за фтором з використанням нанofільтрації. *Розроблення та виробництво продуктів функціонального харчування, інноваційні технології та конструювання обладнання для перероблення сільгоспсировини, культура харчування населення України*. зб. матеріалів Міжнарод. наук.-техн. конф. Київ: НУХТ, 2004. С.66–67.
100. Diey A. Mag C., Rumeau M. Les procerders de derfluoruration des eaux de boisson. *Tribune l'eau*. 1994. V. 568. P. 27–34.
101. Lhassani A., Rumeau M., Benjelloun D., Pontie M. Selective demineralisation of water by nanofiltration application to the defluoridation of brackish water. *Water Research*. 2001. V. 35. P. 3260–3264.
102. Rumeau M. La nanofiltration: Principes, performances et application. *Information chimie*. 1995. V. 373. P. 1205–1210.
103. Rumeau M., Pontief M. Potabilisation d'une eau saumâtre hyperfluoruré du Sénégal par déminéralisation sélective. Hydrotop. Marseille. 21-23 Avril 1998.
104. Application of nanofiltration to obtain drinking water / Tanghe N., Kopp V., Dard S. et al. *Euro membrane*. 1992. V. 6. P. 67–72.
105. Arora M., Maheshwari R.C., Jain S.K. et al. Use of membrane technology for potable water production. *Desalination*. 2004. V. 170. P.105–112.
106. Bal A.S. Characterization of NEERI made cellulose acetate reverse osmosis membrane *Indian Journal of Environmental Health*. 1980. V. 2. P. 1–19.
107. Bouguecha S., Dhahbi M. The role of membrane technologies in supplying drinking and industrial water in Tunisia: Conventional process and new trends. *Desalination*. 2002. V. 151. P. 75–86.
108. Wilf M., Klinko K. Effective new pre-treatment for seawater reverse osmosis systems. *Desalination*. 1998. V. 117. P. 323–331.
109. Meenaksh., Maheshwari R.C., Jain S.K.A. Use of membrane technique for potable water production. *Desalination*. 2004. V. 170, № 2. P. 105–112.
110. Первов А.Г., Резцов Ю.В., Коптев В.С., Милованов С.Б. Мембранная технология в подготовке питьевой воды. *Водоснабжение и санитарная техника*. 1995. № 2. С. 21–24.

111. Baker R.W. Membrane Technology and Applications. California: Mc Grow-Hill, 2000. 514 p.
112. Nanofiltration membranes broaden the USA of membrane separation technology / J. Cadotte, R. Forester, M. Kim et al. *Desalination*. 1988. V. 70. P. 77–88.
113. Карелин Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988. 208 с.
114. Брык М.Т. Энциклопедия мембран. К.: Издательский дом «Киево-Могилянская академия», 2005. 656 с.
115. Dubravko S., Jure I. First land-based plant for RO desalination in Croatia. *Desalination*. 2000. № 132. P. 329–335.
116. Брык М.Т., Нигматуллин Р.Р. Наночелювтрция и наночелювтрцационные мембраны. *Химия и технология воды*. 1995. Т. 38, № 4. С. 375–397.
117. «Мембрани керамични «Керама». Технични умови. ТУ У 29.2-05417348-014:2014.
118. Полимерные мембраны «Владипор». ЗАО НТЦ «Владипор»: Владимир, 1999. 23 с.
119. Современные отечественные конкурентноспособные обратноосмотические, наночелювтрцационные и микрочелювтрцационные мембранные элементы, установки и технологии для ликероводочной и спиртовой промышленности / Кудряшов В. Л., Бурачевский И. И., Дубяга В. П. и др. *Мембраны. Серия: Критические технологии*. 2004. № 3. С. 21–31.
120. Мембранные элементы серии ESPA. Каталог Со HYDRANAUTICS, 2000. 8 с.
121. Каталог фирмы «GE Osmonics Desal.». GE Osmonics Desal.: Minnetoka, 2001. 207 p.
122. Свитцов А. А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.
123. ТУ 9648-007-49933798-02. Камень шунгит природный модифицированный. Утв. 25.11.2002.
124. Другов Ю. С. Экологическая аналитическая химия. М.: 2000. 432 с.
125. Петерс Д., Хайерс Дж., Хиртье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. М.: Химия, 1978. 816 с.
126. Аналитическая химия URL: <http://www.novedu.ru/buffer.htm> (дата звернення 15.03.2016).

127. ГОСТ 4386–89 Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов (Вода питна. Методи визначення масової концентрації фторидів).
128. Электрод ионоселективный ЭЛИС-131 F. Паспорт. М.: НПО «Измерительная техника ИТ», 2005. 57 с.
129. Универсальный иономер ЭВ–74. Паспорт. Гомель: з-д измерительных приборов, 1979. 40 с.
130. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю. Ю. Лурье. М.: Химия, 1974. 336 с.
131. Новиков Ю. В. Ласточкина К. О., Болдина З. И. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990. 400 с.
132. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
133. Иономер лабораторный И–160 М. Руководство по эксплуатации. Гомель: «Антекс», 2002. 70 с.
134. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. Том 2. М.: Химия, 1971. 456 с.
135. Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды / под. ред. В.В. Гончарука. К.: Наукова думка, 2011. 408 с.
136. Goncharuk V.V., Kucheruk D.D., Balakina M.N., Dulneva T. Yu. Water treatment by baromembrane methods on ceramic membranes. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2009. V. 31, № 6. P. 396–404.
137. Гончарук В.В., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д., Скубченко В.Ф. Модифіковані керамічні мембрани в очищенні води від іонів важких металів. *Доповіді НАН України*. 2002. № 12. С.164-168.
138. Dzyazko Yu.S., Rudenko A.S., Yukhin Yu.M., [et al.]. Modification of ceramic membranes with inorganic sorbents. Application to electro-dialytic recovery of Cr(VI) anions from multicomponent solution. *Desalination*. 2014. V. 342. P. 52–60.
139. Гончарук В.В., Дульнева Т.Ю., Кучерук Д.Д., Швиденко В.З., Титорук Г.Н. Очистка воды от красителя бриллиантового зеленого отечественными керамическими микрофльтрационными мембранами. *Химия и технология воды*. 2014. Т. 36, № 6. С. 524–531.
140. Дульнева Т.Ю., Чіркова К.М., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Очищення води від барвників модифікованими керамічними мембранами із глинистих мінералів. *Доповіді НАН України*. 2016. № 1. С. 110–116.

141. Кучерук Д.Д. Динамические мембраны из гидроксополимеров алюминия. *Химия и технология воды*. 1991. V. 13, № 7. С. 664–669.
142. Запольский А.К. Физико-химическая теория коагуляционной очистки воды. К.: НУПТ, 2010. 46 с.
143. Рудий В.П. Розробка державного стандарту України «Вода питна. Вимоги та контроль за якістю». зб. доп. міжнар. конгресу «ЕТВК-2007». Ялта, 2007. С. 18–20.
144. Первов А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. Москва: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. 232 с.
145. Sens M.L., Emmendoerfer M.L., Muller L.C. Water filtration through wood with helical cross-flow. *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 53. P. 15–26.
146. Boutilier Michael S.H, Lee J, Chambers V, Venkatesh V, Karnik R. Water Filtration Using Plant Xylem. *PLoS One*. 2014. V. 9. P. 1–8. Режим доступа до журн.: <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0089934>.
147. Дидик М.В., Кропачева Т.Н., Ермакова М.Е. Адсорбция фторид-ионов на оксиде алюминия. *Вестник Удмуртского университета*. 2013. № 1. С. 29–34.
148. Карелин В.А. Водоподготовка. Физико-химические основы процессов обработки воды. Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2012. 97 с.
149. Крюченко Н.О. Геохімія фтору питних вод України: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. геол. наук: 04.00.02. Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України. Київ, 2002. 17 с.
150. Назаренко Е. А., Нікозять Ю.Б., Іващенко О.Д. Проблеми забруднення фторидами ґрунтів і вод геохімічної провінції (на прикладі Полтавської області). *Екологічна безпека*. 2014. № 1. С. 59–63.
151. 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. Наукові записки НаУКМА. 2006. № 55. С. 70–82.
152. Kang Hu, James M. Dickson. Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water. *Journal of Membrane Science*. 2006. V. 279 (1-2). P. 529–538. doi:10.1016/j.memsci.2005.12.047.
153. Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Giles D.E., Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*. 2009. V. 91(1). P. 67–77. doi:10.1016/j.jenvman.2009.08.015.

154. Lhassani A. Selective demineralization of water by nanofiltration Application to the defluorination of brackish water. *Water Research*. 2001. V. 35(13). P. 3260–3264. doi:10.1016/s0043-1354(01)00020-3.
155. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы: Теория и расчет. М.: Химия. 272 с.
156. Зворотній осмос низького тиску і нанофільтрація в очищенні та знесоленні води / В.В. Гончарук, М.М. Балакіна, Д.Д. Кучерук та ін. *Доповіді НАН України*. 2005, №2. С. 174–178.
157. ДСТУ 4075-2001 Якість води. Визначення гострої летальної токсичності хімічних речовин та води на прісноводній рибі [*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (Teleostei, Cyprinidae)]. Частина 2. Напівстатичний метод (ISO 7346-2:1996, MOD).
158. ДСТУ 7387:2013 Якість води. Метод визначення цито- та генотоксичності води і водних розчинів на клітинах крові прісноводної риби Даніо реріо (*Brachydanio rerio* Hamilton-buchanan).
159. ДСТУ 4174-2003 Якість води. Визначання хронічної токсичності хімічних речовин та води на *Daphnia magna* Straus та *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg (Cladocera, Crustacea) (ISO 10706:2000, MOD).
160. Akitt J.W., Greenwood N.N., Lester G.D. Aluminium – 27 nuclear magnetic resonance studies of sulphatocomplexes of the hexaquoaluminium ion. *Journal of Chemical. Society, Dalton Transaction*. 1972. № 12. P. 1226–1229.
161. Мамченко А.В., Герасименко Н.Г., Дешко И.И., Пахарь Т.А. Фтор в питьевой воде и методы его удаления. *Вода і водоочисні технології*. 2008. № 6. С. 10–23.
162. Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф. Водоподготовка в энергетике. М.: Узд. дом. МЭИ, 2006. 309 с.
163. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами / Серпокрьлов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. 264 с.
164. Кульский Л.А., Гребенюк В.Д., Савлук О.С. Электрохимия в процессах очистки воды. К.: Техника, 1987. 220 с.
165. Конюхов И.В. Перспективы использования фуллеренсодержащего сырья в медицинской и фармацевтической практике. *Annals of Mechnikov Institute*. 2010. № 1. P. 10–14.
166. Гимазутдинова Р.Р., Ибрагимова А.Р., Бариева Э.Р., Серазеева Е.В. Усовершенствование системы очистки сточных вод от нефтепродуктов и

- взвешенных веществ. сб. науч. трудов SWorld междунар. научно-практ. конф. 2013. Т. 37, №1. С. 51–54.
167. Адельшин А.А. Устройство для очистки нефтесодержащих сточных вод. *Водоочистка*. 2011, № 8. 17–23 с.
168. Тайгунова Г.Р., Бариева Э.Р., Серазеева Е.В. Усовершенствование системы очистки сточных вод. сб. науч. трудов SWorld междунар. научно-практ. конф. 2013. Т. 37. №1. С. 28–30.
169. Стась Н.Ф., Свинцова Л.Д. Химия растворов: Учебное пособие. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2006. 155 с.
170. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимическая обработка воды: теория процесса, оборудование и практика использования для удаления примесей. *Электронная обработка материалов*. 2004. № 2. С.67–81.
171. Борисенкова Т.А., Калужина С.А. Анодное поведение алюминия в нейтральных электролитах различного анионного. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2009. Т. 11, № 2. С. 106–110.
172. Вода питна. Нормативні документи: Довідник: У 2 т. Львів: НТЦ «Леонорм – стандарт», 2001. Т. 2. 234 с.
173. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. 162 с.
174. Никифоров Г.Д. Металлургия сварки плавлением алюминиевых сплавов. М.: Машиностроение, 1972. 264 с.
175. Соложенкин П.М., Небера В.П., Соложенкин И.П. Эффект макрогальванопары в очистке сточных вод: теоретические проблемы и конструирование аппаратуры. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2001. № 9. С. 15–20.
176. Приймак Л.В. Совершенствование технологии обесфторивания подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.04. Красноярск, 2012. 17 с.