

РЕАГЕНТНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОД ВІД ЙОНІВ ФТОРУ

У статті наведено дані про вплив йонів Фтору на захворюваність населення, проаналізовано головні методи вилучення цих йонів із природних та стічних вод. Метою роботи було дослідження процесу очищення вод від йонів Фтору кальцію гідроксидом за умови його дискретного додавання до води. Показано, що такий новий спосіб дозування реагенту дає змогу пришвидшити процес очищення та збільшити ступінь вилучення йонів Фтору. Вперше встановлено головні кінетичні параметри процесу в різні періоди його перебігу. З'ясовано, що наявність дисперсних частинок кальцію гідроксиду дає змогу ефективно освітлити воду як седиментацією, так і коагуляцією.

Ключові слова: природні води, стічні води, йони Фтору, очищення

Вступ і постановка проблеми

Якість природної води, яку споживає населення, визначається її якісним та кількісним складом, що регламентується відповідними нормативними документами [1]. Однак на теперішній час забезпечення належної якості води в багатьох регіонах України стало проблемою. Це, зокрема, стосується вмісту Фтору в питній воді. Він зумовлює виникнення та розвиток низки захворювань у відповідних місцевостях – так звані ендемічні захворювання (геохімічні ендемії) [2]. При цьому до захворювань призводять як підвищений, так і занижений вміст певного елемента у воді. Йон Фтору характеризується дуже вузьким діапазоном фізіологічно оптимальної дози. Так, оптимальним вважають вміст Фтор-йону в межах 0,7...1,1 мг/л; підвищений, але допустимий вміст цього йону дорівнює 1,1...1,5 мг/л. За вмісту Фтор-йону до 0,3 мг/л ураження зубів карісом є в 3...4 рази більше, ніж за оптимального вмісту, а в дітей спостерігається окостеніння та дефекти мінералізації кісток. У межах 0,3...0,7 мг/л карієс спостерігається в 2...3 рази частіше, ніж за оптимальних концентрацій. За концентрацій йонів Фтору понад 1,5 г/л відмічається флюороз – ушкодження та ерозія зубної емалі. За вмісту Фтору понад 2,0 г/л у дітей та підлітків також відмічено відставання в розвитку, мінералізація кісток, захворювання кишково-шлункового тракту та печінки.

В Україні відмічено ряд біогеохімічних районів, де вміст Фтору у воді значно перевищує оптимальний, зокрема – це низка районів Донецької обл. (до 1,6...5,0 мг/л), Бучацький водоносний шар у Полтавській обл. (близько 9 мг/л), район м. Соснівка Львівської обл. Зважаючи на низькі концентрації йонів Фтору, регулювання його вмісту в воді є складним, відтак пошук методів та способів ефективного кондиціонування вод щодо Фтору є вельми актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Проблемі коригування вмісту Фтору в водах в останні роки надається чимала увага. Для вилучення йонів Фтору запропоновано чимало методів, які можна розділити на безреагентні (мембранні та електрохімічні) та реагентні (сорбційні, іонообмінні та зв'язування в малорозчинні сполуки) методи. Серед мембранних методів найчастіше застосовують діаліз та нанофільтрацію [3]. Процеси, що відбуваються за дії електричного струму – електрохімічні [4], зазвичай охоплюють електроліз та електрокоагуляцію. Зазначені вище методи є доволі ефективними, але потребують спеціального обладнання й не завжди мають необхідну селективність – разом із Фтором із води вилучаються й необхідні для організму йони.

Реагентні методи поділяють на оборотні (іонообмінні [5], сорбційні [6]) та необоротні [7], в яких застосуванням специфічних реагентів досягається утворення малорозчинних сполук. Оборотні найбільш придатні для концентрування розчинів, оскільки після регенерації іонітів чи сорбентів утворюються розчини з вищими концентраціями йонів Фтору, ніж у вихідних. Але ці розчини також потребують утилізації. Переведення йонів Фтору у вигляд ма-

лорозчинних сполук є технологічно простішим процесом, однак потребує точного дозування реагентів, щоб не допустити вторинного забруднення води.

Традиційно для очищення води від іонів Фтору використовують сполуки Кальцію, зокрема його оксид чи гідроксид, які є дешевими й доступними. Однак головним недоліком застосування цих реагентів зазвичай є їх перевитрата, оскільки вони є обмежено розчинними у воді (близько 1,48 г/л), а в технологіях очищення застосовують їх суспензії. Відтак на поверхні частинок реагенту утворюватиметься нерозчинний кальцію фторид, який блокує частинку. Можливим способом зменшення витрати реагентів є поетапне, ступеневе їх додавання, внаслідок чого, як очікується, відбуватиметься взаємодія іонів Фтору з дисоційованими сполуками з подальшим утворенням гетерофази.

Мета роботи: дослідити процес вилучення іонів Фтору шляхом ступеневого введення реагентів у воду.

Експериментальна частина

Дослідження виконували на модельних водних розчинах різних концентрацій, приготованих з використанням дистильованої води та натрію фториду. Лабораторна установка охоплювала термостатовану реакційну колбу з реакційним об'ємом 1 л із штуцерами для розміщення в ній електродів для потенціометричних вимірювань (для визначення вмісту іонів Фтору: вимірювального – фторселективного; порівняння – хлорсрібного ЭВЛ-1; для визначення величини рН середовища: вимірювального – скляного ЭСЛ-43-07; порівняння – хлорсрібного ЭВЛ-1) комутованих із рН-метром-потенціометром рН-643М (3). Фторселективний електрод попередньо калібрували за розчинами натрію фториду.

Реакційну колбу для забезпечення однакових гідродинамічних умов перемішування стаціонарно (за допомогою штатива) встановлювали на магнітну мішалку ММ-5, а перемішування в турбулентному режимі здійснювали за однакового положення регулятора обертів (вмикання-вимикання мішалки здійснювали мережовим вимикачем). Як реагент використовували твердофазний кальцію гідроксид (ч) у вигляді (попередньо просіяний через сито 0,073 мм), суспензії (10 г/л) та розчину з концентрацією 1,0 г/л. Реагенти додавали як одноразово, так і порційно. Дослідження виконували за температури 20 °С.

Результати та обговорення

Зміну концентрації іонів Фтору (за початкового вмісту 10 мг/л) в часі, залежно від того в якому вигляді введено реагент, наведено на рис. 1. При цьому кількість чистого $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який внесено в колбу, в усіх випадках була однаковою (0,019 г) і дорівнювала стехіометричній кількості, розрахованій за реакцією

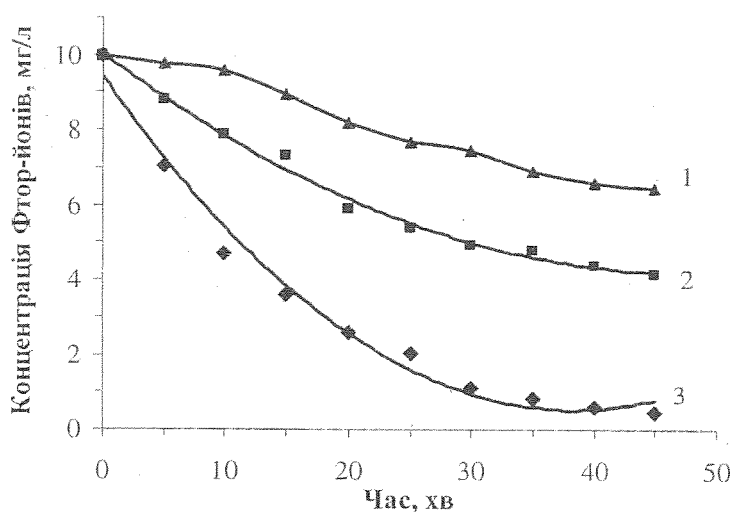


Рис. 1. Залежність концентрації іонів Фтору від часу: реагент: 1 – дисперсний; 2 – суспензія; 3 – розчин

Аналізуючи отримані результати можна стверджувати, що ефективність зв'язування йонів Фтору залежить від агрегатного стану реагентів. Так, найменшою мірою йони Фтору зв'язуються твердофазним кальцію гідроксидом. При цьому відмічається певний індукційний період, коли змін концентрації йонів Фтору практично не зауважено. Найімовірніше, це пов'язано з тим, що одночасно відбувається гідратація частинок кальцію гідроксиду з частковим розчиненням його з поверхні



Гідратація належить до повільних процесів, тому взаємодія кальцію гідроксиду з йонами Фтору практично не відбувається. Внаслідок гідратації певна частина іонізованого кальцію гідроксиду переходить у розчин, де й відбувається реакція (1). Внаслідок цього рівновага реакції (2) зміщується праворуч, через що ще деяка кількість кальцію гідроксиду розчиняється з подальшою взаємодією з йонами Фтору. Однак ця ж реакція відбувається й на поверхні твердих частинок, що призводить до утворення іммобілізованих на цій поверхні малорозчинних продуктів – вони поступово блокують її. Це спричиняє істотне сповільнення реакції (1). Тому упродовж 45 хв. ступінь вилучення йонів Фтору не перевищує 35 %.

Якщо використовують суспензію, то індукційного періоду не відмічається, бо у суспензії існує певна, рівноважна кількість іонів Кальцію, що взаємодіють з йонами Фтору. Оскільки ця реакція є досить швидкою, а реакція (2) значно повільнішою, то поступово у водному середовищі виникає дефіцит іонів Кальцію, а поверхня частинок суспензії, як і в попередньому випадку, блокується, хоча й повільніше. Ступінь зв'язування Фтор-йонів близько 60 %.

Виходячи із наведених вище міркувань стає очевидним, чому у випадку використання розчину кальцію гідроксиду швидкість та ступінь вилучення йонів Фтору (96 %) є найвищими.

Однак використання розчинів кальцію гідроксиду в промислових умовах є недоцільним через низку причин: по-перше, після приготування розчин частково виснажується щодо йонів Кальцію через утворення кальцію карбонату внаслідок реакції з вуглекислим газом з повітря; по-друге, утворений кальцію фторид перебуває у дуже дисперсному стані, завдяки чому його важко вилучити із води седиментацією чи, навіть, коагуляцією. Тому надалі вивчали процес знефторення води під час дискретного (порціями по 0,5 мл) додавання до води суспензії (10 %-ої) кальцію гідроксиду.

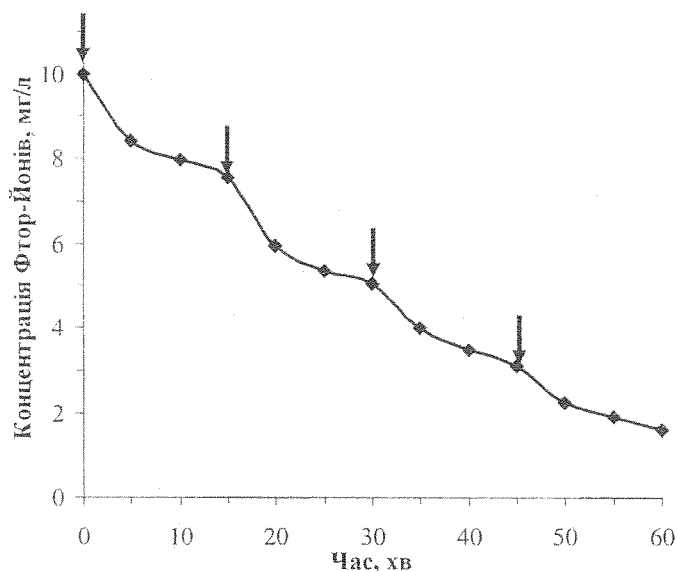


Рис. 2. Залежність концентрації йонів Фтору від часу за дискретного подавання 10 %-ої суспензії кальцію гідроксиду (стрілками показано момент подавання нової порції суспензії)

Порційне введення до води, яку очищують, суспензії кальцію гідроксиду, як видно з рис. 2, дає змогу забезпечити повніше видалення йонів Фтору. Так, протягом 45 хв, хоча і за дози, що дорівнює лише 75 % від стехіометричної кількості, досягається ступінь знефторювання 69 %. А додавання стехіометричної кількості кальцію гідроксиду у вигляді суспензії забезпечує вилучення йонів Фтору на 84 %.

Швидкість витрачання йонів Фтору, як видно з рис. 2, після додавання кожної наступної порції кальцію гідроксиду, як і очікувалось, зменшується. Так, після додавання першої, другої, третьої та четвертої порцій початкові швидкості витрачання дорівнювали відповідно $2,82 \cdot 10^{-8}$; $2,80 \cdot 10^{-8}$; $1,84 \cdot 10^{-8}$ і $1,43 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с.

За вищих початкових концентрацій натрію фториду загальна закономірність зміни концентрації йонів Фтору зберігається, проте швидкість вилучення йонів Фтору зростає практично прямопропорційно до збільшення їх концентрації. Це означає, що реакція (1) описується кінетичним рівнянням першого порядку.

Завдяки наявності дисперсних частинок в системі освітлення розчину після оброблення відбувається протягом 100...115 хв. Можна вважати, що дисперсні частинки кальцію гідроксиду, на поверхні яких утворився кальцію фторид, відіграють роль центрів кристалізації кальцію фториду, що утворився в об'ємі середовища.

Встановлено, що швидкість освітлення води після введення до неї кальцію гідроксиду істотно зростає після додавання коагулянту. Так, додавання 3 % розчину заліза (II) сульфату з концентрацією 10 % забезпечує освітлення розчину протягом 35...45 хв. Одночасно відбувається нейтралізація середовища, оскільки на противагу суспензії кальцію гідроксиду, що має лужну реакцію, заліза (II) сульфат має кислотні властивості. Особливо роль сульфату заліза зростає за підвищених концентрацій натрію фториду у воді (понад 20 мг/л), яка імітує промислові стічні води, оскільки саме в цьому випадку завдяки кальцію гідроксиду рН середовища зростає до значень понад 9,5.

Досліджено процес знефторювання води під час дискретного дозування твердофазного кальцію гідроксиду. Встановлено, що загальний ступінь очищення води зріс на 22...26 %, що можна пояснити періодичним введенням реагенту із свіжою поверхнею, що ще не заблокована продуктами реакції (1). Однак в промислових умовах тонке дозування сипких матеріалів, зокрема, для очищення вод є доволі проблематичним, тому з цією метою доцільно використовувати водні середовища.

Висновки

Дискретне додавання реагенту (суспензії кальцію гідроксиду) до води з надмірною концентрацією йонів Фтору дає змогу пришвидшити процес знефторювання води та зменшити витрату реагенту. Наявність у системі дисперсних частинок дає змогу ефективно освітлити розчин за допомогою коагулянту – заліза (II) сульфату.

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження очищення води від йонів Фтору комплексними реагентами.

Список літератури:

1. **ГОСТ 2874-82.** Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. – 1982. – 7 с.
2. **Капранов С.В.** Вода и здоровье / С.В. Капранов, О.М. Титамир. – Луганск: Янтарь, 2006. – 184 с.
3. **Hu Hang, Dickson J.** Nanofiltration membrane performantct on fluoride removal from water. /J. Membr. Sci. 2006. V. 279. – № 1, 2. – С. 259-538.
4. **Chen G., Chen X., Goo P.** Electrochemical removal of fluoride-ions from industrial wastewater. Chem. Eng. Sci. 2003. – V. 58. –№ 3-6. – С. 987-993.
5. **Ho Li Ngee, Ishihara Tatsumi, Veshima Soicnico.** Removal of fluoride from water through ion exchange by mesoporous Ti oxohydroxide. J. Cjllloid and Interface Sci. – 2004. – V. 272. – № 2. – С. 399-403.

6. Физико-химические исследования в технологии очистки воды от фторид-ионов / Тарчигина М.Ф., Галкина Ю.М., Кириллов А.Д., Русин В.М. // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии: Материалы 2-ой Международной конф. – Астрахань: НГУ. 2008. – С. 245-246.

7. Локшин Э.П. Об очистке от фтора сточных вод, которые содержат комплексные фториды алюминия и кремния. Ж. прикл. Химии / Э.П. Локшин, М.П. Бекиков. – 2008. – № 2. – С. 177-188.

Г.Ф. Винявская

(Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности)

РЕАГЕНТНАЯ ОЧИСТКА ВОД ОТ ИОНОВ ФТОРА

В статье приведены данные о влиянии ионов фтора на заболеваемость населения, проанализированы основные методы удаления этих ионов из природных и сточных вод. Цель работы состояла в исследовании процесса очистки воды от ионов фтора гидроокисью кальция при условии его дискретного дозирования в воду. Показано, что такой новый способ дозирования реагента позволяет ускорить процесс очистки и увеличить степень удаления ионов фтора. Впервые установлены основные кинетические параметры процесса в различные периоды его осуществления. Установлено, что наличие дисперсных частиц гидроокиси кальция позволяет эффективно осветлить воду как седиментацией, так и коагуляцией.

Ключевые слова: природные воды, сточные воды, ионы фтора, очистка.

H.F. Vynyavska

(Lviv State University of Vital Activity Safety)

REAGENT PURIFICATION OF WATERS FROM FLUORINE IONS

The article deals with the data of the effect of fluorine ions on the morbidity of population. The basic methods of the purification of these ions from the natural waters and sewages are analyzed. The aim is analyzing of the process of water purification of fluorine ions from calcium hydroxide with its discrete supply into the water. It is shown that this new method of reagent dosing makes it possible to accelerate the process of cleaning and to increase the degree of the fluorine ions removal. At first, the basic kinetic parameters of process in different periods of its realization are established. The presence of the dispersed particles of calcium hydroxide makes it possible to clear water both by the sedimentation and by the coagulation effectively.

Key words: natural waters, sewages, fluorine ions, purification.

