

КОНДИЦІОНУВАННЯ ПРИРОДНИХ ПІДЗЕМНИХ ВОД СТОСОВНО ІОНІВ ФЛЮОРУ КАЛЬЦІЮ ГІДРОКСИДОМ

У статті наведено дані про негативний вплив іонів Флюору, що знаходяться у природній воді, на здоров'я людей, які її споживають. Стисло проаналізовано головні методи очищення природних вод від іонів Флюору, зокрема з точки зору можливості утилізації продуктів очищення вод. Наведено результати досліджень вилучення іонів Флюору із імітатів природних вод кальцієм гідроксидом, встановлено вплив головних технологічних чинників на перебіг цього процесу, встановлено головні кінетичні показники процесу знефторювання вод.

Ключові слова: природні води, іони Флюору; реагентне очищення.

Вступ

Загальносвітовою тенденцією стало неухильне скорочення ресурсів природних вод, придатних для господарсько-питних потреб. Навіть запаси підземних вод та вод кріосфери, які належать до потенційних, стратегічних джерел питної води, внаслідок все ще екстенсивного розвитку світової економіки з кожним роком дедалі скорочуються через надмірне забруднення усіх геосфер. Це спричиняє необхідність залучення в сферу діяльності людини природних вод, показники якості яких за низкою параметрів не відповідають нормативним. Відтак виникає потреба перед подаванням таких вод споживачу в належному їх очищенні до досягнення нормативних показників, зазначених у чинних стандартах [1].

Постановка проблеми

Кількісний та якісний склад природної води впливає на стан здоров'я людей, зокрема, на виникнення так званих ендемічних захворювань, тобто захворювань, характерних для конкретного регіону. Серед чисельних компонентів води найбільше вивчено негативний вплив на організм людини сполук Флюору. З питною водою людина отримує близько 85 % необхідної кількості цього елемента за добової потреби 3,2...4,5 мг. Відповідно до чинного стандарту концентрація Флюору у воді має знаходитися в дуже вузькому діапазоні – 0,7...1,5 мг/л.

Недостатня концентрація іонів Флюору, а відповідно і недостатнє його надходження в організм може спричинити карієс, плямистість емалі зубів, сповільнене окостеніння й дефекти мінералізації кісток у дітей.

За надмірного вмісту Флюору майже все населення може бути ураженим флюорозом, в дітей спостерігається відставання в розвитку, окостеніння та мінералізація кістково-опорного апарату; а у дорослих – зміна кісток типу остеосклерозу, їх деформація; Флюор негативно впливає на функціонування кишківника та печінки, спричиняє захворювання щитовидної залози, може зумовити зміни в структурі ДНК, що негативно вплине на наступні покоління.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

На сьогодні розроблено чимало методів очищення вод від цих сполук [2-6]. Головна проблема, що виникає після здійснення процесів знефторювання води – утилізація відходів, які утворюються в цих процесах. Так, під час здійснення безреагентних (мембранних та електрохімічних) та оборотних реагентних (іонообмінні, сорбційні) процесів очищення вод від сполук Флюору утворюються концентровані за цими іонами води, обсяги яких становлять значну частку (до 20...30 %) від об'єму води, яку очищали. Утворення висококонцентрованих вод потребує їх обов'язкової утилізації. Відходи, що утворюються в численних сорбційних методах, в яких використовують дешеві сорбенти (буре вугілля, кокосова стружка, плоди та листя деяких порід дерев тощо) не регенерують, а використовують як додаток до твердого палива для теплових теплоелектростанцій. При цьому сполуки Флюору потрапляють в атмосферу – відбувається вторинне забруднення довкілля.

Флюорвмісні сполуки Кальцію, Магнію та Алюмінію, що утворюються під час очищення вод від іонів Флюору реагентними та сорбційними методами із застосуванням природних алюмосилікатів зазвичай складають на полігонах твердих побутових відходів. З часом під впливом кислотних опадів сполуки Флюору вимиваються у довкілля. Нами встановлено, що вилучення з води іонів Флюору за допомогою природного сорбенту – клиноптилоліту, дає змогу практично повністю усунути проблему утилізації відпрацьованого сорбенту [7]. Однак йому притаманна не достатньо висока для забезпечення належних техніко-економічних показників процесу кондиціонування води поглинальна здатність. Відомо, що підвищити її можна попереднім активуванням природного клиноптилоліту, наприклад лугами, що й зумовило подальший напрям робіт.

Мета роботи полягала в дослідженні процесу вилучення іонів Флюору з імітатів природної води за допомогою кальцію гідроксиду, який може бути використаний як індивідуальний реагент або активатор природного сорбенту – клиноптилоліту.

Основна частина

Для виконання досліджень готували імітати природних вод, склад яких за головними показниками відповідав реальному складу флюорвмісних вод.

Дослідження виконували в термостатованому реакторі з мішалкою з регульованим числом обертів. Параметри водного середовища контролювали потенціометрично: визначення величини рН середовища здійснювали за допомогою системи електродів: вимірювального – скляного ЭСЛ-43-07 і порівняння – хлорсрібного ЭВЛ-1; для визначення концентрації іонів Флюору використовували електроди: вимірювальний – флюорселективний ЭЛИС-131F і порівняння – хлорсрібний ЭВЛ-1; електроди комутовані з рН-метром-потенціометром рН-643М та іономіром ЭВ-74.

Про достовірність отриманих результатів судили за величиною достовірності апроксимації отриманих залежностей (R^2)/

Залежність залишкової концентрації іонів Флюору та ступеня їх вилучення від рН імітату природної води за різних концентрацій індиферентної солі – натрію хлориду, подано відповідно на рис. 1 і 2.

Як видно із рис. 1 і 2, максимальне вилучення іонів Флюору за умов здійснення дослідів (початковий вміст іонів Флюору 30 мг/л; $T = 293 \pm 2$ °С; тривалість процесу – 10 хв) досягається в області рН 7...9 (екстремум – в точці рН= 8,0±0,1. Отримані результати є схожими на такі, що наведені в літературі, однак область екстремуму (мінімуму) зміщена в область менших значень рН на 0,3...0,4 од. рН.

Зменшення ступеня вилучення йонів Флюору із води із підвищенням рН водного середовища, тобто із збільшенням концентрації іонів OH^- , можна пояснити зміщенням рівноваги процесу праворуч.

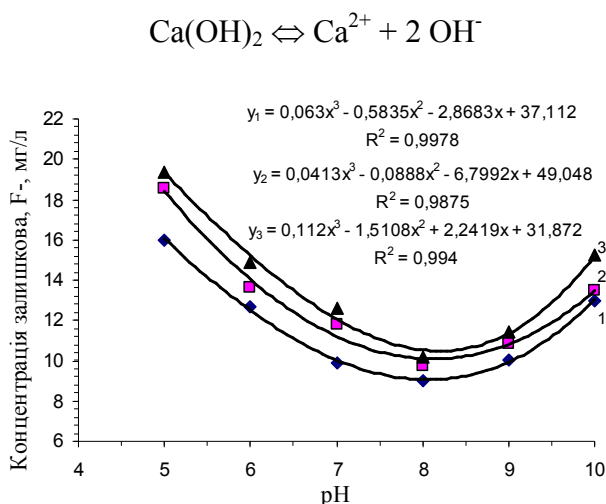


Рис. 1. Залежність залишкової концентрації йонів Флюору у воді від рН середовища за концентрації NaCl, г/л: 1 – 300; 2 – 150; 3 – 0;

$C_{\text{F}} = 30$ мг/л; $T = 293 \pm 2$ °С; тривалість процесу – 10 хв

Отже, у водному розчині із збільшенням рН зменшуватиметься концентрація іонів Кальцію, а тому їх взаємодія із іонами Флюору стає менш ймовірною – ступінь вилучення останніх зменшується.

Негативний вплив натрію хлориду як індиферентного додатку до водного середовища полягає в тому, що із збільшенням його концентрації ступінь вилучення іонів Флюору зменшується. Такий ефект можна пояснити впливом явища гідратації. Як відомо, у водних середовищах речовини перебувають у гідратованому стані, тобто оточені молекулами води, які, власне, і створюють так звану гідратну оболонку навколо частинок (іонів або недисоційованих сполук). Зрозуміло, що із збільшенням концентрації розчинених сполук до певного значення, як відомо, кількість молекул води, які утворюють гідратну оболонку, зменшується. Тому в розчині завжди існує рівновага між недисоційованими і дисоційованими сполуками.

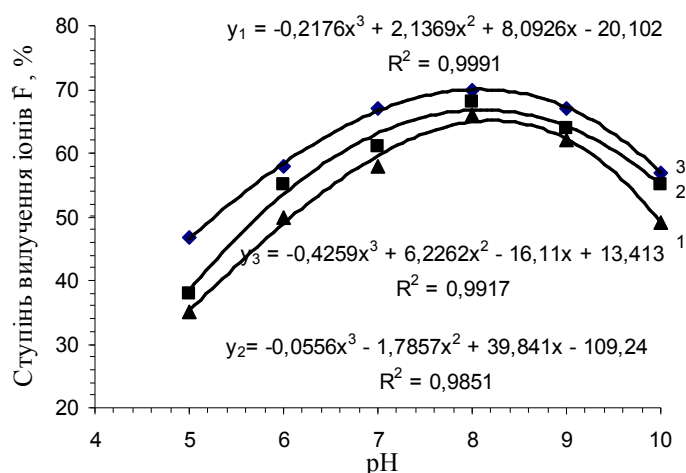


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення іонів Флюору із води від рН середовища за концентрації NaCl, г/л: 1 – 300; 2 – 150; 3 – 0

$C_F = 30$ мг/л; $T = 293 \pm 2$ °С; тривалість процесу – 10 хв

Із зменшенням числа гідратної води ступінь дисоціації зменшується, а тому реакційна здатність речовин дещо зменшується. Отже, збільшення концентрації натрію хлориду зумовлює зменшення розчинності кальцію гідроксиду, який і без того характеризується низькою розчинністю – 1,5 г/л, що й проявляється у збільшенні залишкової концентрації йонів Фтору у воді, та відповідно зменшенням ступеня їх вилучення.

Як було показано вище, за тривалості реакції 10 хв ступінь вилучення іонів Флюору не перевищував 70 %. Тому вважали за необхідне дослідити вплив тривалості процесу на ступінь вилучення іонів Флюору із води в області рН, що відповідає допустимим значенням цього показника для питної води. Тому дослідження проводили за дискретних значень рН, що дорівнювали 6,0; 7,0 і 8,0 (відхилення величини рН становило $\pm 0,1$). Результати досліджень наведено на рис. 3.

1 – $6,0 \pm 0,1$; 2 – $7,0 \pm 0,1$; 3 – $8,0 \pm 0,1$;
 $C_F = 30$ мг/л; $T = 293 \pm 2$ °С; $C(\text{NaCl}) = 0$;
 Реагент – суспензія $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $C(\text{Ca}(\text{OH})_2)_0 = 5$ г/л.

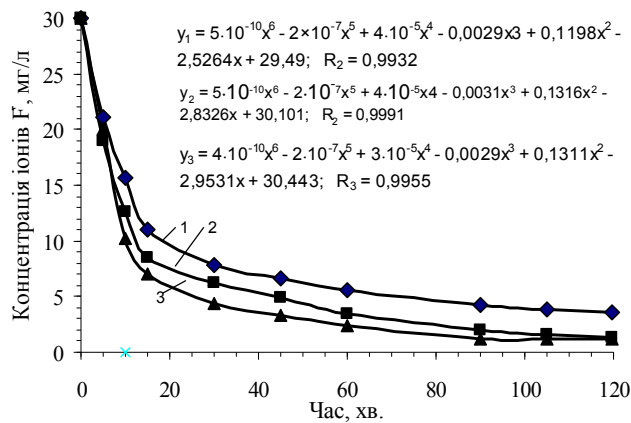


Рис. 3. Залежність концентрації іонів Флюору у воді від часу за рН середовища:

Концентрації іонів Флюору, що відповідає нормативним показникам відповідно до СНиП і не перевищує 1,5 мг/л, було досягнуто за рН $7,0 \pm 0,1$ і $8,0 \pm 0,1$. Причому, за рН $8,0 \pm 0,1$ нормативного показника досягнуто близько 80-ої хв від початку дослідів, за рН $7,0 \pm 0,1$ – близько 110-ої хв за рН $6,0 \pm 0,1$ допустимої концентрації іонів Флюору протягом 120 хв не досягнуто. За рівнянням, що описує залежність концентрації іонів Флюору від часу, за цього значення рН необхідний вміст Флюор-іонів теоретично може бути досягнутий лише через 3,5...4 год.

За зміною концентрації іонів Флюору протягом перших 10 хвилин процесу, тобто на прямолінійній ділянці залежності, розрахували швидкість вилучення фтору за формулою

$$u_{F^-} = \frac{C_0 - C_\tau}{V \cdot \tau},$$

де C_0 , C_τ – початкова та біжуча концентрації іонів Флюору у воді, моль/л; V – реакційний об'єм; τ – час, протягом якого фіксували зміну концентрації іонів Флюору, с.

Як і очікували, виходячи із результатів, наведених вище, найвища швидкість процесу спостерігається за рН= 8; вона дорівнює $1,737 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с. За значень рН, що дорівнюють 6,0 і 7,0, швидкості реакцій відповідно дорівнюють $1,526 \cdot 10^{-6}$ і $1,252 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с.

Подальші дослідження виконували за рН = 8, тобто за рН, за якого досягали найвищих показників процесу знефторювання. Підвищення температури, як і очікували, призводить до зменшення кінцевої концентрації іонів Флюору, яка досягалась протягом певного часу – 30 і 60 хв (рис. 4).

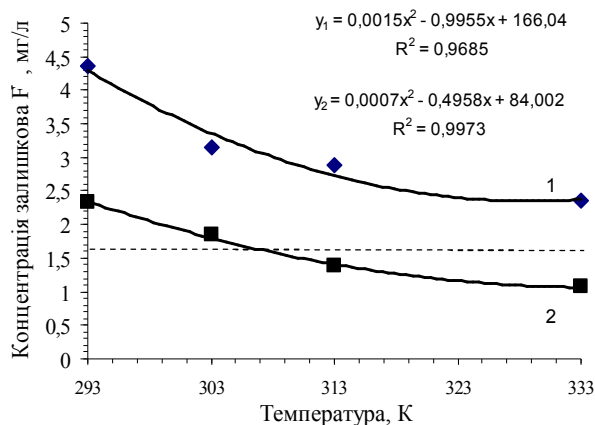


Рис. 4. Залежність залишкової концентрації іонів Флюору у воді від температури за тривалості процесу, хв: 1 – 30; 2 – 60;
 $C_{F^-} = 30$ мг/л; рН= $8,0 \pm 0,1$

У діапазоні температур 293...333 К за тривалості процесу знефторювання 30 хв допустима концентрація іонів Флюору не досягається. Навіть за температури 333 К концентрація іонів Флюору перевищує допустиму в 1,6 разів. За тривалості знефторювання 60 хв концентрація іонів Флюору, що дорівнює 1,5 мг/л, досягається, як видно з рис. 4, за температури 310 К.

Для встановлення впливу тривалості процесу на зміну концентрації іонів Флюору у воді було виконано дослідження, результати яких наведено на рис. 5.

Розв'язок рівнянь регресії, наведений на рис. 5, дав змогу визначити тривалість процесу знефторювання до досягнення допустимої концентрації іонів Флюору. Установлено, що тривалість процесу за температур 293, 303, 313 і 333 К відповідно дорівнює 110, 85, 55 і 40 хв.

За зміною концентрації іонів Флюору протягом перших 15 хв, тобто на прямолінійній ділянці залежності, розраховували швидкості процесу знефторювання як умовно гомогенної реакції, тобто вважаючи, що площа контакту фаз у всіх випадках є однаковою.

Так, за температур 293, 303, 313 і 333 К швидкості знефторювання відповідно дорівнювали (моль/л·с) $0,935 \cdot 10^{-6}$; $1,170 \cdot 10^{-6}$; $1,257 \cdot 10^{-6}$; $2,963 \cdot 10^{-6}$.

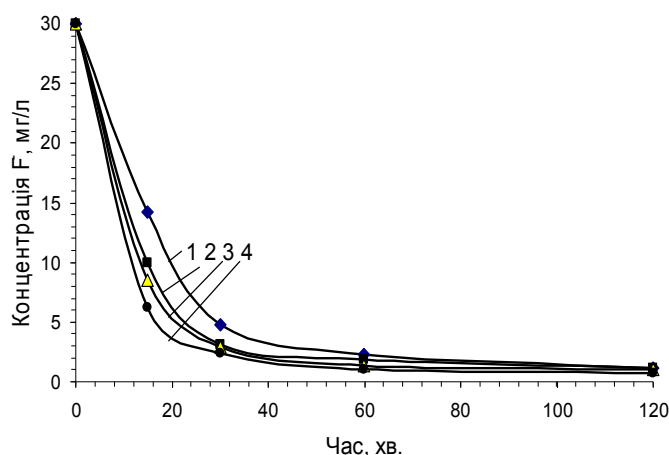


Рис. 5. Залежність концентрації йонів Фтору від часу за температури, К:

1 – 293; 2 – 303; 3 – 313; 4 – 333

$C_{F-} = 30$ мг/л; рН= $8,0 \pm 0,1$

Отже, значення температурного коефіцієнта для температур (К) 293 і 303; 303 і 313; 313 і 333 відповідно дорівнюють 1,25; 1,074; 2,36. Отримані значення свідчать, що в температурному діапазоні 293...313 К процес відбувається в дифузійній або перехідній області і лиш за температур понад 313 К – переходить у кінетичну.

Висновки

Виконаними дослідженнями встановлено, що застосування кальцію гідроксиду дає змогу досягнути необхідної концентрації іонів Флюору в очищеній воді, тобто одночасно із модифікуванням клиноптилоліту він виступає як реагент. Відтак можна очікувати, що під час використання модифікованого кальцію гідроксидом клиноптилоліту для знефторювання води спостерігатиметься синергетичний ефект.

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження процесу модифікування природного сорбенту – клиноптилоліту – лужними агентами та його поглинальної здатності щодо іонів Флюору із природних вод.

Список літератури:

1. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Державні санітарні норми і правила. "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" – 2011.
2. **Hu Hang, Dickson J.** Nanofiltration membrane performanct on fluoride removal from water. /J. Membr. Sci. 2006. V. 279. – № 1, 2. – С. 259-538.
3. **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.
4. **Ho Li Ngee, Ishihara Tatsumi, Veshima Soicnico.** Removal of fluoride from water through ion exchange by mesoporous Ti oxohydroxide // J. Cjlloid and Interface Sci. – 2004. – V. 272. – № 2. – С. 399-403.
5. **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.
6. **Локшин Э.П., Бекиков М.П.** Об очистке от фтора сточных вод, которые содержат комплексные фториды алюминия и кремния // Ж. прикл. химии. 2008. – № 2. – С. 177-188.
7. **Знак З.О., Винявська Г.Ф.** Дослідження процесу вилучення іонів Флюору із природної води кліноптилолітом Закарпатського родовища // Вісник НУ "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 15-19.

Г.Ф. Винявская

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПО ИОНАМ ФТОРА ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ

В статье приведены данные об отрицательном влиянии ионов Фтора, которые находятся в природной воде, на здоровье людей, потребляющих ее. Коротко проанализированы основные методы очистки природных вод от ионов Фтора, в частности с точки зрения возможности утилизации продуктов очистки вод. Приведены результаты исследований удаления ионов Фтора из имитатов природных вод гидроксидом кальция, установлено влияние основных технологических факторов на протекание этого процесса, установлены основные кинетические показатели процесса обезфторивания вод.

Ключевые слова: природные воды, ионы Фтора, реагентная очистка.

G.F. Vinayvska

NATURAL GROUND WATER CONDITIONING OF IONS FLUORINE BY CALCIUM HYDROXIDE

The article presents data on the negative effect of fluoride ions, which are in the natural water, at the health of people who use it. Brief analysis of the basic methods of natural water purification from fluorine ions, in particular with regard to the possibility of recycling water purification products is carried out. The results of studies of the removal of fluoride ions from imitat natural water calcium hydroxide, the influence of main technological factors on the course of this process, the basic kinetic parameters of the process water defluorization are presented.

Key words: natural water, ions of Fluorine, reagents purification.

