

УДК [628.161.2:546.16]544.77.022.822+544.725.7
DOI: 10.20535/1810-0546.2017.3.104575

Т.Ю. Дульнева*, Л.А. Деремешко, Д.Д. Кучерук
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського, Київ, Україна

ЗНЕФТОРЕННЯ ВОДИ МЕТОДОМ “ІНЛАЙН” КОАГУЛЯЦІЇ–УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ

Background. The various methods used for water defluorination (sedimentation, coagulation, ion exchange, etc.) cannot be used at high (>10 mg/dm³) content of fluorides. Therefore, the development of new high-performance methods of water purification from ions of F⁻ is extremely important and relevant.

Objective. Determination of the effectiveness of the process of water defluorination by “inline” coagulation–UF method.

Methods. Dosing of coagulant into a stream of “inline” water, followed by using the ultrafiltration method with domestic tubular ceramic membranes from clay minerals.

Results. The influence of duration of process, the initial concentration of the ions F⁻ and Fe³⁺ in solution and its pH on the concentration of ions F⁻ in permeate and specific performance of the J_v of the membrane has been investigated. It is shown that for water defluorination with the concentration of the starting solution F⁻ value of 5.0–10.5 mg/dm³ and Fe³⁺ = 17,0–32,0 mg/dm³, with pH 3,0–3,5 and $P = 1.0$ MPa the concentration of ions F⁻ and Fe³⁺ permeate was at the level of their MCL in drinking water.

Conclusions. The high efficiency of water defluorination by “inline” coagulation–UF method using coagulant FeCl₃·6H₂O has been shown. The parameters of the specified process by which water purification from ions of F⁻ and Fe³⁺ to norms of maximum permissible concentration in drinking water are determined. The expediency of using the method for water defluorination in an acidic medium followed by its neutralization is justified.

Keywords: ceramic membrane; “inline” coagulation; ultrafiltration; ions F⁻; ions Fe³⁺.

Вступ

Згідно з вимогами ВООЗ і медичними нормативами вміст фтору в питній воді не повинен перевищувати 1,5 мг/дм³ [1]. В Україні нормативне значення концентрації фтору становить 0,7–1,5 мг/дм³ [2], але в деяких регіонах для водопостачання використовують воду з підвищеним некондиційним вмістом фтору (до 10 мг/дм³) [3]. Найгостріше ця проблема відчувається на території деяких районів Полтавської області. На сьогодні для знефторення джерел питного водопостачання застосовують методи адсорбції, осадження, коагуляції тощо [4–6]. Зокрема, метод адсорбції, що ґрунтується на використанні свіжоосажденного гідроксиду алюмінію, неможливо застосовувати за високого (більше 10 мг/дм³) вмісту фторидів через велику залишкову концентрацію алюмінію в очищеній питній воді [4]. Пошук нових підходів до вирішення цієї проблеми вимагає використання альтернативних методів знефторення води.

На сьогодні для очищення природних вод від органічних речовин використовують відносно новий комбінований метод “інлайн” коагуляції–ультрафільтрації (УФ) [7]. Висока ефектив-

ність цього процесу зумовлена безпосереднім дозуванням коагулянту в потік “інлайн” води з подальшим її ультрафільтруванням. Однак даних щодо очищення води від неорганічних іонів, зокрема фторидів, цим методом не існує.

Постановка задачі

Метою роботи є визначення ефективності процесу знефторення води методом “інлайн” коагуляції–УФ.

Методика експерименту

Дослідження проведено на баромембранній установці, що мала вітчизняну ультрафільтраційну керамічну мембрану трубчастого типу з глинистих мінералів [8], у проточно-рециркуляційному режимі [9]. За експериментальними даними були визначені питома продуктивність J_v (м³/(м²·год) мембрани [10] та концентрації F⁻ і Fe³⁺ (мг/дм³) в очищеній воді (пермеаті). Як коагулянт використано сіль FeCl₃·6H₂O. Очищенню підлягали розчини солі NaF. Аналіз на вміст F⁻ здійснювали відповідно до методики [11] за допомогою фторселективного електрода ЕНС-121F та іономіра І-160МІ, а концентрацію Fe³⁺

*corresponding author: t_dulneva@ukr.net

аналізували на пристрої С-115 М методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії [12].

Результати і їх обговорення

Попередньо встановлено, що для дослідження зазначеного процесу найдоцільніше використовувати робочий тиск 1,0 МПа [13]. Це давало можливість підвищити затримувальну здатність керамічної мембрани до іонів F^- завдяки закупорюванню її пор гідроксосополуками Fe^{3+} за відносно вищого значення J_v .

Як відомо [14], гідроксокомплекси заліза у водному середовищі полімеризуються і разом із гідроксофторидними комплексами заліза утворюють частки золю, склад яких залежить від рН, концентрації реагуючих речовин, температури, а також від аніонного складу середовища.

На ступінь вилучення фторид-іонів із води вирішальний вплив має величина електрокінетичного заряду (ξ -потенціалу) утворених частинок золю, який визначає їх здатність до коагуляції, що своєю чергою значною мірою залежить від рН середовища [15]. Найбільш повний перебіг процесу коагуляції відбувається при рН 6,3–6,6, коли величина ξ -потенціалу частинок золю, що визначається ізоелектричною областю потенціалів, наближається до нуля. Зі збільшенням рН оброблюваної води ступінь її очищення від іонів F^- зменшується.

На рис. 1, крива 1 показано, що зі збільшенням тривалості τ фільтрування до 60 хв вихідного розчину з концентрацією $C_{\text{вих.}}F^- = 10,5 \text{ мг/дм}^3$ і $C_{\text{вих.}}Fe^{3+} = 32,0 \text{ мг/дм}^3$ при $pH_{\text{вих.}} = 3,5$ і $P = 1,0 \text{ МПа}$ концентрація F^- у пермеаті ($C_{\text{перм.}}F^-$) хоча і збільшувалась, але знаходилась на рівні їх гранично допустимої концентрації (ГДК) у питній воді (0,7–1,5 мг/дм³). Збільшення $C_{\text{перм.}}F^-$ можна пояснити зменшенням адсорбційної ємності гідроксосополук Fe^{3+} , а зниження значення J_v мембрани – закупорюванням ними ж її пор.

Зі збільшенням концентрації F^- у вихідному розчині від 7,4 до 10,5 мг/дм³ при $C_{\text{вих.}}Fe^{3+} = 25,3 \text{ мг/дм}^3$, $pH_{\text{вих.}} = 3,0$, $P = 1,0 \text{ МПа}$ і $\tau = 60 \text{ хв}$ концентрація F^- у пермеаті різко зростала, але не перевищувала верхньої границі їх ГДК у питній воді (1,5 мг/дм³) (рис. 2, крива 1). При $C_{\text{вих.}}F^- < 7,4 \text{ мг/дм}^3$ значення $C_{\text{перм.}}F^-$ було меншим, ніж нижня границя їх ГДК (0,7 мг/дм³) (рис. 2, крива 1). Значення J_v керамічної мембрани за цих умов дещо зменшувалось (рис. 2,

крива 2) у результаті формування на ній динамічної мембрани із гідроксосополук іонів Fe^{3+} , а потім практично не змінювалось, що свідчило про стаціонарний режим її роботи.

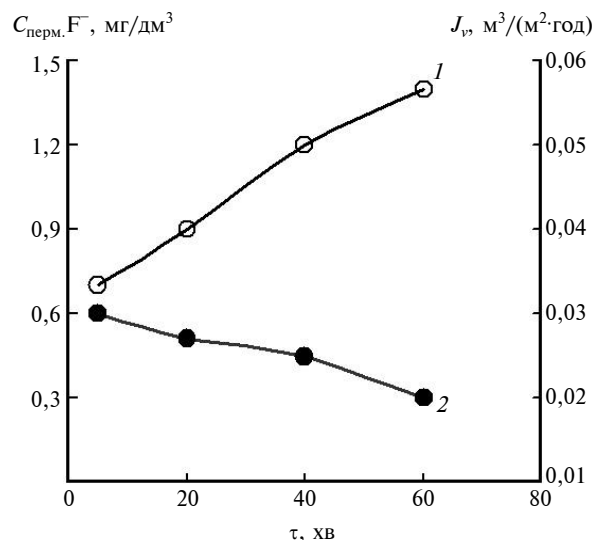


Рис. 1. Залежності концентрації $C_{\text{перм.}}F^-$ (1) у пермеаті та питомої продуктивності J_v мембрани (2) від тривалості τ процесу знефторення води

Як видно з рис. 3, крива 1, збільшення концентрації Fe^{3+} у вихідному розчині від 17,0 до 22,5 мг/дм³ при $C_{\text{вих.}}F^- = 5,0 \text{ мг/дм}^3$, $pH_{\text{вих.}} = 3,0$ –3,3, $P = 1,0 \text{ МПа}$ і $\tau = 60 \text{ хв}$ практично не впливало на значення $C_{\text{перм.}}Fe^{3+}$, яке при цьому відповідало їх ГДК у питній воді (0,2 мг/дм³). При подальшому зростанні $C_{\text{вих.}}Fe^{3+}$ різко збільшувалося значення $C_{\text{перм.}}Fe^{3+}$, що не відповідало нормі ГДК (рис. 3, крива 1). Слід зазначити, що у всьому інтервалі зміни $C_{\text{вих.}}Fe^{3+}$ значення $C_{\text{перм.}}F^-$ відповідало нормі ГДК (рис. 3, крива 3). При цьому значення J_v мембрани зменшувалось (рис. 3, крива 2), що пов'язано із закупорюванням її пор гідроксосополуками заліза.

Збільшення $pH_{\text{вих.}}$ розчину при $C_{\text{вих.}}F^- = 8,0$ –10,5 мг/дм³, $C_{\text{вих.}}Fe^{3+} = 22,5 \text{ мг/дм}^3$, $P = 1,0 \text{ МПа}$ і $\tau = 60 \text{ хв}$ призводило до зростання значення $C_{\text{перм.}}F^-$ (рис. 4, крива 1), що викликало збільшення розмірів частинок гідроксосополук Fe^{3+} і, відповідно, пор модифікуючого шару. Про це свідчило також збільшення значення J_v мембрани (рис. 4, крива 2). Однак при $pH_{\text{вих.}} = 3,0$ –3,5 значення $C_{\text{перм.}}F^-$ не перевищувало верхньої границі їх ГДК (рис. 4, крива 1), що можна пояснити більшою адсорбційною взаємодією F^- із тонкодисперсними частинками гідроксосополук Fe^{3+} [14], що утворилися за цих умов.

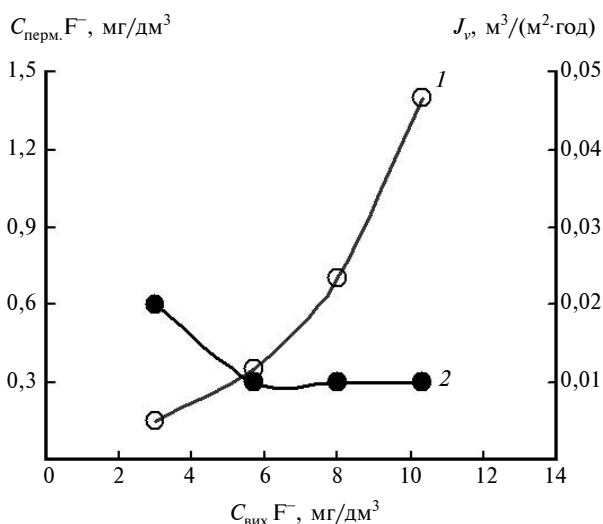


Рис. 2. Вплив вихідної концентрації $C_{\text{вих. F}^-}$ у розчині на концентрацію $C_{\text{перм. F}^-}$ (1) у пермеаті та значення J_v мембрани (2)

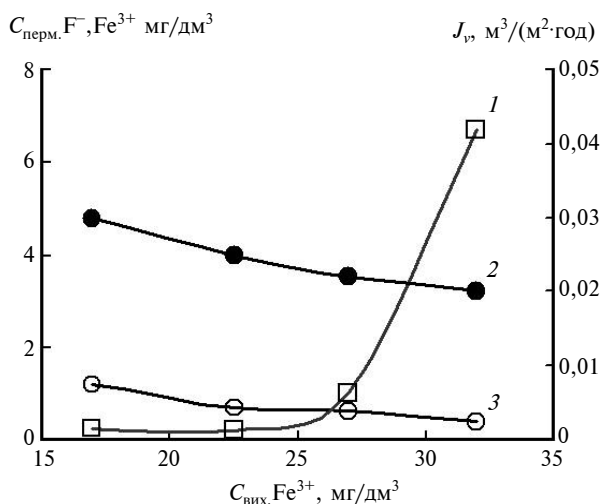


Рис. 3. Вплив вихідної концентрації $C_{\text{вих. Fe}^{3+}}$ у розчині на концентрацію $C_{\text{перм. Fe}^{3+}}$ (1) і F^- (2) у пермеаті та значення J_v мембрани (3)

Слід зазначити, що в інтервалі рН 3,0–3,5 при гідролізі солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ утворюються найменші колоїдні частинки гідроксисполук іонів Fe^{3+} (димери, тримери тощо) [14]. У результаті цього на керамічній мембрані формується в

Список літератури

1. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. – 3rd ed. – Geneva, World Health Organization, 2004.
2. *Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості: ДСТУ 7525:2014*. – К.: Мінекономрозвитку України, 2014. – 26 с.
3. *Торонченко О.М.* Екологічне дослідження концентрації фтору у питній воді Полтавської області та аналіз впливу на здоров'я населення // *Світ медицини та біології*. – 2013. – № 4. – С. 52–57.

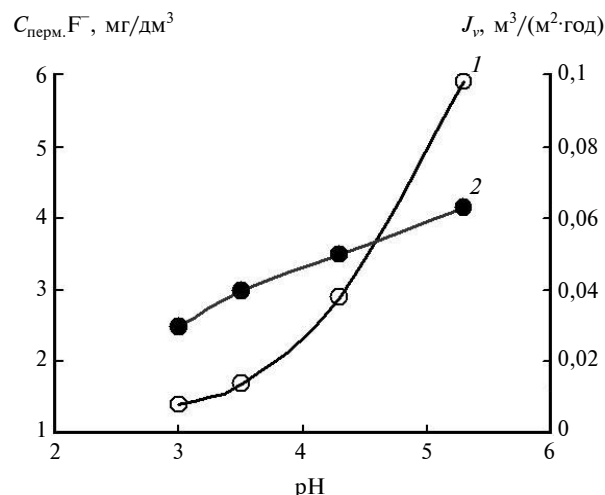


Рис. 4. Вплив рН вихідного розчину на концентрацію $C_{\text{перм. F}^-}$ (1) і значення J_v мембрани (2)

процесі УФ динамічна мембрана з найменшим діаметром пор, що викликає зростання її затримувальної здатності до гідроксисполук Fe^{3+} разом із адсорбованими іонами F^- . Як відомо [16], зі зменшенням розміру частинок адсорбенту також зростає його питома поверхня, що збільшує величину адсорбції. Отже, висока ефективність очищення води від іонів F^- і Fe^{3+} при рН 3,0–3,5 зумовлена інтенсифікацією двох взаємодіючих процесів: адсорбції і УФ.

Висновки

Показана висока ефективність знефторення води методом “інлайн” коагуляції–УФ з використанням як коагулянту солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Визначено параметри зазначеного процесу, за яких відбувалось очищення води від іонів F^- і Fe^{3+} до норм ГДК у питній воді. Обґрунтовано доцільність використання цього методу для знефторення води у кислому середовищі з подальшою її нейтралізацією.

Надалі дослідження будуть спрямовані на поглиблене вивчення методу “інлайн” коагуляції–УФ для очищення води від інших неорганічних іонів.

4. *Перспективы* развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды / Под ред. В.В. Гончарука. – К.: Наук. думка, 2011. – 408 с.
5. *Исследование* сорбционных процессов обесфторивания и обезжелезивания природный вод / И.М. Астрелин, Ю.В. Артюх, Н.М. Толстопалова и др. // *Химия и технология воды*. – 2000. – 22, № 3. – С. 310–315.
6. *Nagendra Rao C.R.* Fluoride and environment // *Proc. 3rd Int. Conf. Environment and Health*, Dec. 15–17, 2003, Chennai, India. – Chennai: Department of Geography, University of Madras and Faculty of Environmental Studies, York University 2003. – P. 386–399.
7. *Светлейша О.М.* Оптимізація процесу очищення природної води методом ультрафільтрації: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.21. – К., 2014. – 156 с.
8. *Мембрани* керамічні “Керама”. Технічні умови: ТУ У 29.2-05417348-014:2014.
9. *Очистка* сточных вод от прямых красителей ультра- и наночисточными керамическими мембранами / Т.Ю. Дульнева, Г.Н. Титорук, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук // *Химия и технология воды*. – 2013. – 35, № 4. – С. 298–306.
10. *Кочаров Р.Г.* Теоретические основы обратного осмоса. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 143 с.
11. *Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
12. *Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – Донецк: Вебер, 2003. – 327 с.
13. *Дульнева Т.Ю., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В.* Очистка воды от красителей керамическими мембранами, модифицированными гидроксосоединениями Fe³⁺ // *Химия и технология воды*. – 2015. – 37, № 2. – С. 158–166.
14. *Фролова С.И., Козлова Г.А., Ходяшев Н.Б.* Очистка техногенных сточных вод оксигидратами железа // *Вестник Пермского ун-та. Химия*. – 2011. – Вып. 2 (2). – С. 60–88.
15. *Ковалев В.В., Ковалева О.В.* Теоретические аспекты электрохимической обработки воды. – Кишинэу: Издательско-полиграфический центр Молдавского госуниверситета, 2003. – 415 с.
16. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

References

- [1] *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 3rd ed. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2004.
- [2] *Drinking Water. Requirements and Methods of Quality Control*, DSTU 7525:2014, 2014 (in Ukrainian).
- [3] A.M. Toronchenko, “Ecological study of fluoride concentrations in drinking water in Poltava region and analysis of the effect on health of the population”, *Svit Medicyny i Biologii*, no. 4, pp. 52–57, 2013 (in Ukrainian).
- [4] *Prospects of Development of Fundamental and Applied Research in Physics, Chemistry and Biology of Water*, V.V. Goncharuk, Ed. Kyiv, Ukraine: Naukova Dumka, 2011 (in Russian).
- [5] I.M. Astrelin *et al.*, “Research of sorption processes of defluorination and deferritization of natural waters”, *Khimiya i Tekhnologiya Wody*, vol. 22, no. 3, pp. 310–315, 2000 (in Russian).
- [6] C.R. Nagendra Rao, “Fluoride and environment”, in *Proc. 3rd Int. Conf. Environment and Health*, Chennai, India, Dec. 15–17, 2003, pp. 386–399.
- [7] O.M. Svetleysha, “Optimization of purification process of natural water by ultrafiltration method”, Ph.D dissertation synopsis, Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Ukraine, 2014 (in Ukrainian).
- [8] *Ceramic Membrane “Kerama”, Specifications*, TU 29.2-05417348-014:2014 (in Ukrainian).
- [9] T.Yu. Dulneva *et al.*, “Purification of wastewater from direct dyes by the ultra- and nanofiltration ceramic membranes”, *Khimiya i Tekhnologiya Wody*, vol. 35, no. 4, pp. 298–306, 2013 (in Russian).
- [10] P.G. Kocharov, *Theoretical Foundations of Reverse Osmosis*, Moscow, Russia: Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2007 (in Russian).
- [11] Y.V. Novikov *et al.*, *Methods of Investigation of Water Ponds Quality*. Moscow, Russia: Medicina, 1990 (in Russian).
- [12] A.S. Alemasova *et al.*, *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy*. Donetsk, Ukraine, 2003 (in Russian).
- [13] T.Yu. Dulneva *et al.*, “Water purification from dyes by the ceramic membranes modified by hydroxocomplexes Fe³⁺”, *Khimiya i Tekhnologiya Wody*, vol. 37, no. 2, pp. 158–166, 2015 (in Russian).
- [14] S.I. Frolova *et al.*, “Purification of technological wastewater by iron hydroxide”, *Vesnik Permskogo Universiteta*, no. 2 (2), pp. 60–88, 2011 (in Russian).
- [15] V.V. Kovalev *et al.*, *Theoretical Aspects of Electrochemical Water Treatment*, Chisinau, Moldova: Publications and Printing Office of the Moldova State University, 2003, 415 p. (in Russian).
- [16] S.S. Voyutskii, *Course of Colloid Chemistry*. Moscow, SU: Khimiya, 1976 (in Russian).

Т.Ю. Дульнева, Л.А. Деремешко, Д.Д. Кучерук

ЗНЕФТОРЕННЯ ВОДИ МЕТОДОМ "ІНЛАЙН" КОАГУЛЯЦІЇ–УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ

Проблематика. Різні методи, які застосовуються для знефторення води (осадження, коагуляція, іонний обмін тощо), неможливо використовувати за високого (більше 10 мг/дм³) вмісту фторидів. Тому розробка нових високоєфективних методів очищення води від іонів F⁻ є вкрай важливою й актуальною.

Мета дослідження. Визначення ефективності процесу знефторення води методом "інлайн" коагуляції–ультрафільтрації (УФ).

Методика реалізації. Дозування коагулянту в потік "інлайн" води з подальшим використанням методу УФ за допомогою вітчизняної трубчастої керамічної мембрани з глинистих мінералів.

Результати дослідження. Досліджено вплив тривалості процесу, вихідної концентрації іонів F⁻ і Fe³⁺ у розчині і його рН на концентрацію іонів F⁻ у пермеаті та питому продуктивність J_v мембрани. Показано, що для дефторування води з концентрацією вихідного розчину C_{вих} F⁻ = 5,0–10,5 мг/дм³ і Fe³⁺ = 17,0–32,0 мг/дм³ при рН_{вих} 3,0–3,5 і P = 1,0 МПа концентрація іонів F⁻ і Fe³⁺ у пермеаті знаходилась на рівні їх гранично допустимої концентрації (ГДК) у питній воді.

Висновки. Показана висока ефективність знефторення води методом "інлайн" коагуляції–УФ із використанням коагулянту FeCl₃·6H₂O. Визначено параметри зазначеного процесу, за яких відбувалось очищення води від іонів F⁻ і Fe³⁺ до норм ГДК у питній воді. Обґрунтовано доцільність використання цього методу для знефторення води у кислому середовищі з подальшою її нейтралізацією.

Ключові слова: керамічні мембрани; "інлайн" коагуляція; ультрафільтрація; іони F⁻; іони Fe³⁺.

Т.Ю. Дульнева, Л.А. Деремешко, Д.Д. Кучерук

ОБЕСФТОРИВАНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ "ИНЛАЙН" КОАГУЛЯЦИИ–УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Проблематика. Различные методы, применяемые для обесфторивания воды (осаждение, коагуляция, ионный обмен и др.), невозможно использовать при высоком (более 10 мг/дм³) содержании фторидов. Поэтому разработка новых высокоэффективных методов очистки воды от ионов F⁻ является крайне важной и актуальной.

Цель исследования. Определение эффективности процесса обесфторивания воды методом "инлайн" коагуляции–ультрафильтрации (УФ).

Методика реализации. Дозирование коагулянта в поток "инлайн" воды с последующим использованием метода УФ с помощью отечественной трубчатой керамической мембраны из глинистых минералов.

Результаты исследования. Исследовано влияние продолжительности процесса, исходной концентрации ионов F⁻ и Fe³⁺ в растворе и его рН на концентрацию ионов F⁻ в пермеате и удельную производительность J_v мембраны. Показано, что для дефторирования воды с концентрацией исходного раствора C_{исх} F⁻ = 5,0–10,5 мг/дм³ и Fe³⁺ = 17,0–32,0 мг/дм³ при рН_{исх} 3,0–3,5 и P = 1,0 МПа концентрация ионов F⁻ и Fe³⁺ в пермеате находилась на уровне их предельно допустимой концентрации (ПДК) в питьевой воде.

Выводы. Показана высокая эффективность обесфторивания воды методом "инлайн" коагуляции–УФ с использованием коагулянта FeCl₃·6H₂O. Определены параметры указанного процесса, при которых происходила очистки воды от ионов F⁻ и Fe³⁺ до норм ПДК в питьевой воде. Обоснована целесообразность использования этого метода для обесфторивания воды в кислой среде с последующей ее нейтрализацией.

Ключевые слова: керамические мембраны; "инлайн" коагуляция; ультрафильтрация; ионы F⁻; ионы Fe³⁺.

Рекомендована Радою хіміко-
технологічного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
12 квітня 2017 року