

УДК 628.161.

© **В.О. Терновцев**, д-р техн. наук, проф.;

О.В. Зоря, канд. техн. наук, доцент;

О.В. Терновцев, канд. техн. наук

Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ

ВИКОРИСТАННЯ ГІДРОКСИЛАПАТИТУ, МОДИФІКОВАНОГО ГІДРООКСИСУЛЬФАТОМ ТА ГІДРООКСИХЛОРИДОМ АЛЮМІНІЮ, ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДИ ВІД ФТОРУ

Розглянуто виділення фторид-іонів методом іонного обміну на фільтрах з модифікованим завантаженням. Запропоновано використовувати гідроксилапатит в якості завантаження, модифікованого розчинами гідроксисульфату або гідроксихлориду алюмінію. Наведені основні показники процесу знефторювання води.

Ключові слова: знефторювання води, фільтри з модифікованим завантаженням, гідроксилапатит

Підземні води певних областей України (Донецької, Полтавської, Чернігівської) містять фторид-іони в кількості, що значно перевищує дозовану концентрацію – 1.5 мг/дм³ [1;2]. Фтор належить до речовин, які негативно впливають на організм людини, адже значні його концентрації спричиняють флюороз та інші захворювання.

На сьогодні виділення з води фторид-іонів відносно складний процес, тому кількість установок для очистки води обмежена. Враховуючи важливість цього питання, останнім часом цьому напрямку присвячені значні розробки [3;4].

Для вилучення з води фтору можуть використовуватись різні методи, засновані на переведі його в різноманітні нерозчинні сполуки, сорбція фтору сорбентами, модифікованими солями алюмінію та іонообмінними матеріалами.

З технічної точки зору, методи знефторювання води можуть бути поділені на дві великі групи:

-сорбція фтору за допомогою осадів гідроксидів кальцію, магнію та алюмінію;

-виділення фтору фільтруванням через фторселективні матеріали за рахунок сорбції, іонного обміну або отримання комплексних сполук. Ця група методів, як показали дослідження [3;4], має найбільше використання.

Для затримання фторид-іону при фільтруванні води використовується завантаження, яке повинно бути не шкідливе для людей, мати незначну вартість та високу ємність по відношенню до фтору після обробки алюмінійвміщуючими солями.

У випадку, коли затримання фторид-іонів здійснюється пластівцями гідроксиду алюмінію в процесі фільтрації крізь шар завислого осаду, найбільший внесок - за адсорбцією, а при

використанні завантаження у вигляді клиноптилоліту, модифікованого солями алюмінію - за механізмом іонного обміну. Дослідження очистки води від фторид-іонів проводилось на клиноптилоліті, модифікованому солями алюмінію.

Клиноптилоліт Сокирянського родовища, за даними [5;6], має наступні показники:

- об'ємна маса 1000-1100 кг/м³ ;
- щільність-2,2 г/см³ ;
- пористість-51-63%;
- механічна міцність на стирання-0.32%;
- структурна формула $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}]*24\text{H}_2\text{O}$.

Вибір для очистки води від фторид-іонів клиноптилоліту пов'язаний з тим, що цей природний матеріал може працювати як іонообмінник і після попередньої обробки солями алюмінію - затримувати фтор. При обробці клиноптилоліту сульфатом алюмінію відбувається заміщення іонів Na^+ на іони Al^{3+} з отриманням іоніту, на поверхні якого закріплюється реагент-модифікатор, наприклад $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Дослідження, наведені в [3;4], показують, що рН води впливає на ефективність затримання фторид-іонів алюмінійвміщуючими солями. Враховуючи, що поверхня гідроксилапатиту (клиноптилоліту) змінюється в залежності від рН середовища за рахунок гідролізу.

Відомо [7], що в результаті гідролізу солі алюмінію, в залежності від рН, можуть утворюватись: $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ та $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$. Співвідношення одиниці молярної маси катіону до аніону, який в іонному обміні може замінюватись аніоном фтору, становить: 1:1,89; 1:3,08 та 1:4,18. Для останньої форми продуктів гідролізу в межах значень рН 4,3...5,3 повинно знаходитись найбільше значення обмінної ємності. При збільшенні рН (рН від 8 до 8,3) отримуються розчинні алюмінати (AlO_2^-), які не можуть брати участь в іонному обміні. При значеннях рН < 4,5 гідроліз солі алюмінію не проходить. Такий достатньо грубий підхід дозволяє визначити можливості іонного обміну щодо виділення фторид-іону з води іонним обміном солями алюмінію на активованих фільтруючих завантаженнях.

Ізотерма сорбції фторид-іонів при рН = 6,5 та значеннях рівновагових концентрацій 0-50 мг/дм³ для цеоліта, модифікованого $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$, наведена на рис. 1.

Розрахунки, проведені по Фрайндліху, дають співвідношення:

$$a=0,021 * C_p^{1/1,29}, \quad (1)$$

де a - кількість відсорбованого на завантаженні фтору;

C_p - рівновагова концентрація фтору.

При використанні в якості реагентів для регенерації $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ або $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ у воду завдяки іонному обміну замість фторид-іону надходить сульфат-іон, кількість якого обмежується Держстандартом. Проведені нами розрахунки показують, що на одиницю затриманого фтору у воду надходить 2,52 одиниці сульфат-іонів при використанні для регенерації $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ або 1,7 одиниці сульфат-іонів при використанні $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$.

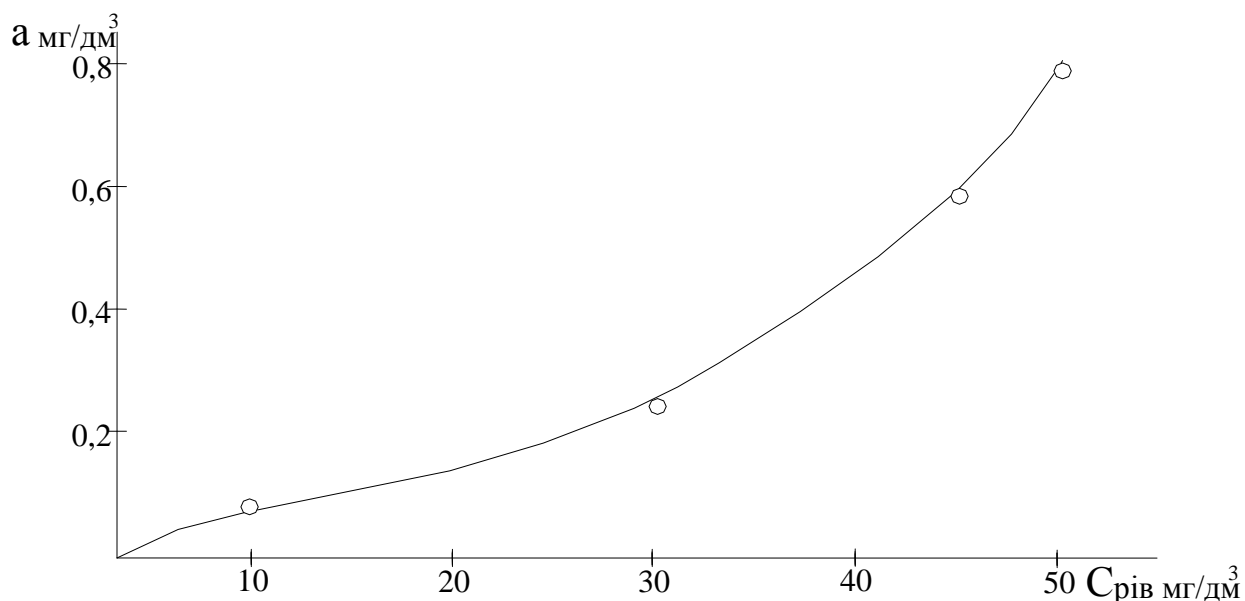


Рис. 1. - Ізотерма сорбції фторидіонів на цеоліті, обробленому $Al(OH)SO_4$, рН 5,5

Таким чином, розрахунки показали, що при використанні в якості регенеруючого розчину першого реагенту, кількість сульфат-іонів у воді збільшується в співвідношенні 1:1,48 по відношенню до другого реагенту.

Результати експериментальної перевірки, прийняті за даними О.М. Матвієнко, наведені на рис.2.

Стабільний ефект зі співвідношення 1:1,48 починається в усталеному режимі, який відповідає восьми і більше об'ємам води (W_3 - об'єм завантаження).

Розглянувши вплив рН на ефективність затримання фторид-іонів (рис. 3), необхідно зробити висновок, що склад регенераційного розчину суттєво впливає на поведінку завантаження.

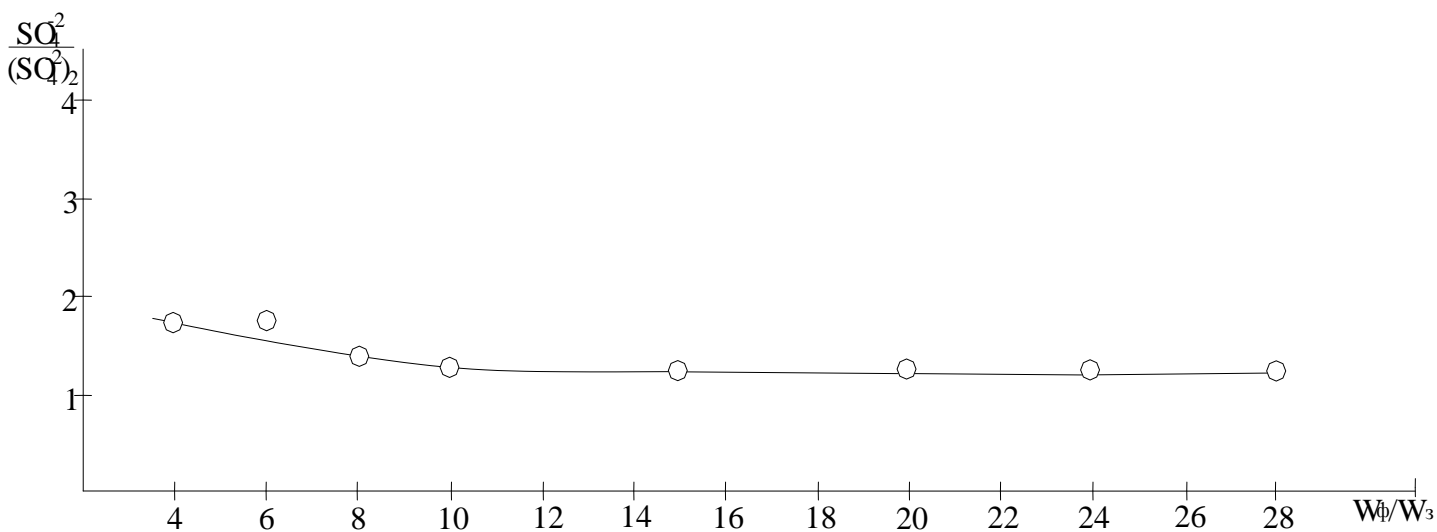


Рис. 2 - Вихід у фільтрат SO_4^{2-} Іонів при обробці води $Al(OH)SO_4$ $(SO_4^{2-})_2$ від об'єму профільтрованої води W_{ϕ} $Al_2(SO_4)_3(SO_4)_2$

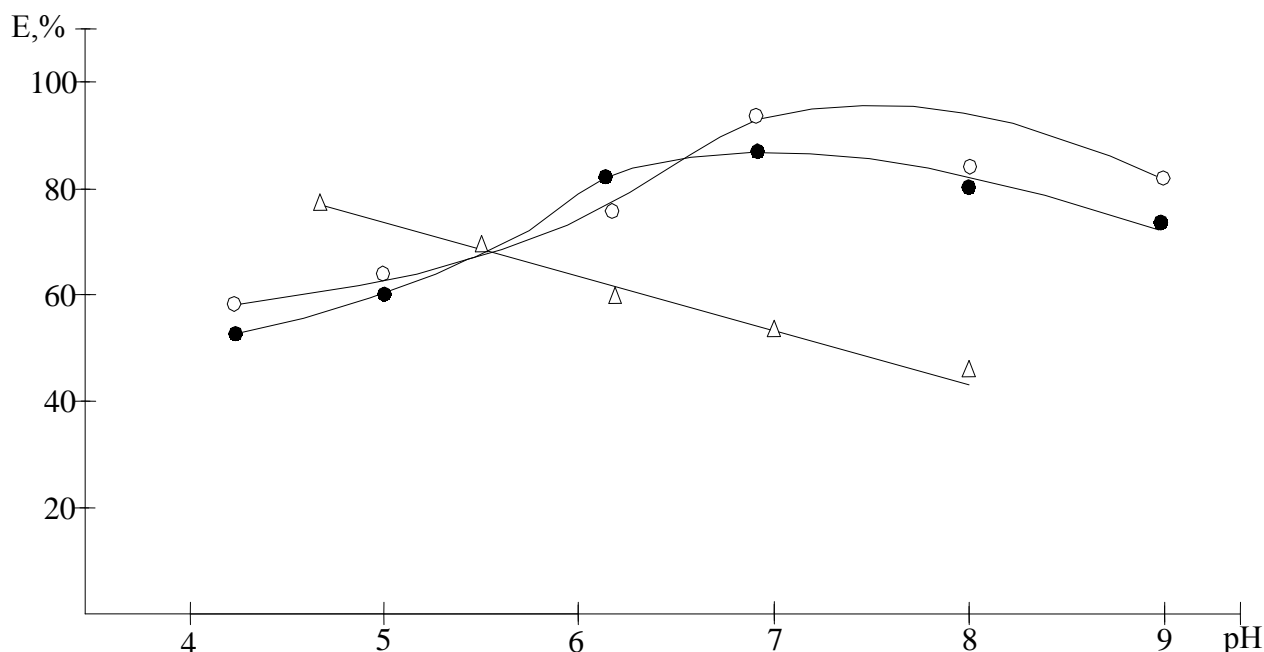


Рис. 3 - Зміна ефекту знефторювання води від рН цеоліту, обробленого:
 Δ - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; \circ - $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$; \bullet - $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$

Для розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, гідроліз якого відповідає отриманню $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ та $\text{Al}(\text{OH})_3$, знефторення води рекомендується [8] проводити в кислому середовищі. Розрахунки за законом збереження маси з урахуванням відомих констант рівноваги алюмофторвміщуючих комплексів дозволяють дуже приблизно визначити значення рН найкращого виділення фторид-іону. Слід враховувати, що велика кількість додаткових факторів, пов'язаних із солемістом води, буде впливати на точність рішень.

Експерименти, проведені як на реальній воді, так і на приготованих розчинах, показують, що для цеоліту, модифікованого розчином $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ та $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, максимальний ефект затримання фторид-іонів змінюється в напрямку збільшення рН і досягає рН=6,8...7.

Визначення обмінної ємкості для цеолітового завантаження, обробленого гідроксисульфатом алюмінію, складає 110 мг/дм^3 , а для гідроксихлориду на 5-7% більше. В наших розрахунках розглянуто як для $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, так і для $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$. Зміна обмінної ємкості в залежності від рН розчину наведена на рис. 4.

Рекомендована область, в межах якої бажано проводити знефторення води, становить по рН 4...7. Для цього діапазону значень проведено визначення $E = f(\text{pH})$ у вигляді спрощеної емпіричної залежності:

$$E_{\text{pH}} = 110 - 14 [7 - \text{pH}_E] \quad , \quad (2)$$

де E_{pH} - ємкість іонообмінного завантаження,
 pH_E - рН оброблюваної води.

Розділ 2. Основи природокористування та безпека життєдіяльності

Кількість фторид-іонів, затриманих за один цикл ($G, \text{г}$) між регенераціями, можна визначити як:

$$G = Q * T * (C_0 - C_t) , \quad (3)$$

де Q - витрати води, $\text{м}^3 / \text{год}$;

T - час між регенераціями, год;

C_0 ; C_t - початкова та заключна концентрації фторид-іонів.

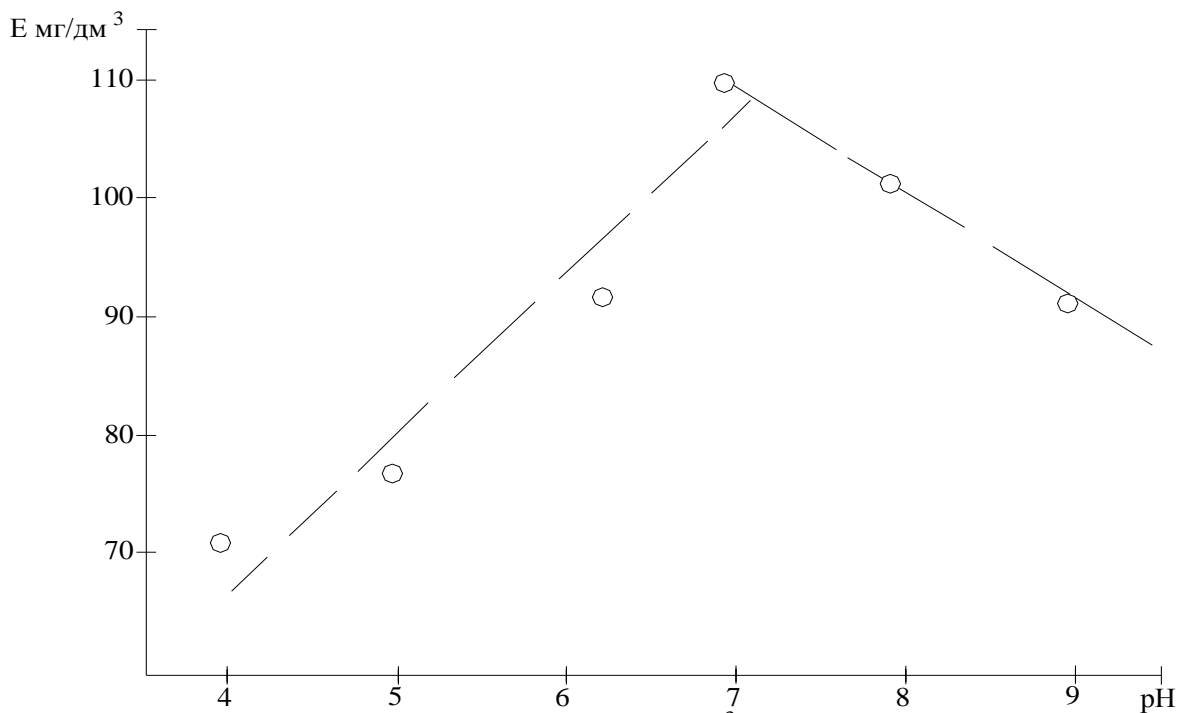


Рис.4 Зміна обмінної ємності $E \text{ мг/дм}^3$ в залежності від pH води

За цей період кількість фторид-іонів, які можуть бути затримані завантаженням, складає:

$$G = F * H * E \quad (4)$$

де F - площа фільтра, м^2

H - висота фільтра, м

Прирівнюючи (3) та (4) і враховуючи, що $Q = F * V$ (V - швидкість фільтрації), отримаємо:

$$T = \frac{EH}{V(C_0 - C_t)} \quad (5)$$

Співвідношення (5) визначає час фільтрування між регенераціями фільтра. Процес виділення з води фторид-іонів залежить не тільки від складу модифікованого розчину, а й від вибору матеріалу, який модифікується.

Обмінна ємкість модифікованого фільтруючого завантаження залежить від закріплення на поверхні реагенту. Останнє здійснюється завдяки дії різних сил. На таких завантаженнях, як цеоліт, глауконіт та доломіт ефективність зв'язку між поверхнею та алюмінійвміщуючим комплексом відповідає силам, характерним для іонного обміну. Дослідженнями [4], встановлено, що більша кількість алюмінію сорбується на поверхні при значеннях рН 4...5. При цих значеннях отримуються неметалічні структури, які відмиваються не так легко, як аморфні, що отримані при інших значеннях рН.

Висновки: На основі проведених досліджень та аналізу існуючого матеріалу для виділення фторид-іонів з підземних вод може бути рекомендовано використання модифікованого завантаження з гідроксилапатиту, глауконіту (цеоліту), обробленого гідроксихлоридом або гідроксисульфатом алюмінію.

Визначено, що використання цих реагентів для регенерації цеоліту дозволяє покращити якість води на виході з фільтра; суттєво зменшити кількість сульфат-іонів у порівнянні з регенерацією сульфатом алюмінію. Крім того, відомо [9], що при використанні прийнятих реагентів різко зменшується концентрація у фільтрованій воді іонів алюмінію. Визначені основні параметри процесу очистки води від фторид-іонів та наведені співвідношення для розробки установок зі знефторювання води.

Список використаної літератури

1. Мягченко А.П., Портянко В.Ф. Содержание фторидов в водах Северного Приазовья. Гигиена и санитария.- 1985, № 10. с.58-59
2. Левинский О.М., Головаш Е.А. та інш. Наукові записки. Хім. Науки і технології. 2000.- 55с. с.78-82.
3. Матвієнко О.М. Знефторювання підземних вод на фільтрах з модифікованим завантаженням. Автореферат дисертації кандидата технічних наук. Київ, 2005, 18с.
4. Гончарук В.В., Пшинко Г.Н., Тимошенко Т.Т. Обесфторивание природных вод фильтрованием через глауконит, обработанный солями алюминия. Химия и технология воды-2008-30 №6.615-62с.
5. Тарасевич Ю.И. Природные цеолиты в процессах очистки воды. Химия и технология воды-1988-10, №3-с.210-218
6. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е. и др. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений. Химия и технология воды-1991-13, №2-с.132-140.
7. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами., 1977, М., Наука, 356с. Клячко В.Н., Апельцин И.Э. Очистка природных вод. 1971, М., Стройиздат, 579с.
8. Матвієнко О.М., Терновцев В.О. вплив модифікованого природного цеоліту на іонний склад знефторюваної природної води. Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки- наук.-техн. збірник. Випуск 1., К., КНУБА, 2003, с.90-93.

Стаття надійшла до редакції 28.01.13 українською мовою

© **В.О. Терновцев**, А.В. Заря, А.В. Терновцев

Использование гидроксилapatита, модифицированного гидрооксисульфатом и гидрооксихлоридом алюминия, для очистки воды от фтора

Рассмотрено выделение фторид-ионов методом ионного обмена на фильтрах с модифицированной загрузкой. Предложено использовать гидроксилapatит в качестве загрузки, модифицированной растворами гидрооксисульфата или гидрооксихлорида алюминия. Приведены основные показатели процесса обезфторивания воды.

© **В.О. Ternovtsev**, O.V. Zorya, O.V. Ternovtsev

Use of hydroxyapatite, modified by aluminium hydroxysulphate and by aluminum hydroxychloride, for cleaning water from fluorine

We consider the allocation of fluoride ions by ion exchange on the filters with a modified loading. Proposed use of hydroxyapatite as a load, or retrofit solutions gidroksisulfata gidroksihlorida aluminum. The basic process indicators of obezftorivaniya water are submitted.