

З.О. Знак, Г.Ф. Винявська

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ФЛЮОРУ ІЗ ПРИРОДНОЇ ВОДИ КЛИНОПТИЛОЛІТОМ ЗАКАРПАТСЬКОГО РОДОВИЩА

© Знак З.О., Винявська Г.Ф., 2012

Досліджено процес кондиціонування імітатів природної води щодо іонів Флюору природним клиноптилолітом різної дисперсності. Установлено, що застосування коагулянтів дає змогу істотно пришвидшити освітлення води до нормативних показників.

Ключові слова: природні води; сполуки Флюору; кондиціонування.

The process of conditioning of imitat of natural water is investigational in relation to the ions of fluorine by natural clinoptilolit of different dispersion. Set, that application of coagulants gives an opportunity substantially to accelerate illumination of water to the normative indexes

Keywords: natural water, connections of fluorine; conditioning.

Вступ

Ресурси природних вод, придатних для господарсько-питних потреб, з кожним роком скорочуються через інтенсивне забруднення природних водойм. Саме тому в сферу діяльності людини дедалі частіше залучають води з параметрами, що не повною мірою відповідають нормативним. Очевидно, що такі води перед подаванням споживачу необхідно належно очистити до досягнення нормативних показників. Вибір технології очищення повинен ґрунтуватись не тільки на досягненні необхідного ступеня очищення, але й можливості ефективної утилізації відходів, що утворюються в процесах очищення.

Постановка задачі та огляд джерел літератури

Підземні природні води належать до одних із джерел забезпечення населення питною водою високої якості. Ці води практично не містять органічних речовин, завдяки чому традиційне для України знезараження газоподібним хлором не зумовлює утворення шкідливих хлорпохідних сполук. Підвищений вміст іонів Кальцію, Магнію та Заліза, притаманний для низки підземних вод, легко усувається реагентними методами та аерацією. Однак деякі підземні води характеризуються локально високим вмістом іонів Флюору. Вміст Флюору жорстко регламентується чинними нормативними документами [1], згідно з якими він повинен знаходитись у дуже вузьких межах – від 0,5 до 1,5 мг/дм³.

Підвищений вміст сполук Флюору в природних водах спостерігається в багатьох регіонах України. До таких територій належать Львівська, Одеська та Полтавська області, що розташовані відповідно в Волино-Подільському, Дніпровському та Причорноморському артезіанських басейнах [2]. Окрім того, понаднормова середня концентрація Фтору притаманна підземним водам Кіровоградської, Дніпропетровської та Донецької області. У межах Червоноградського району, зокрема в районах міст Сокаль, Червоноград, Соснівка та у водах водозаборів Сосновський, Межирічанський, Борятинський, Правдинський вміст Флюору внаслідок техногенних змін збільшився до 4,0...5,0 мг/л, а в районі с.Топорів він сягає 6,0 мг/л. На Одещині підвищений вміст Флюору (до 7,0 мг/л) у водах виявлено поблизу міст Татарбунари, Тарутіно. На захід від м. Миргород води містять від 4,0 до до 8,8 мг/л іонів Флюору, а поблизу м. Хорол виявлено підземні води з вмістом Флюору межах 3,6...5,0 мг/л.

У багатьох регіонах світу проблема понаднормового вмісту сполук Флюору в природних водах є дуже гострою. Тому на сьогодні розроблено чимало методів очищення вод від цих сполук [3–7]. 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 Фтору утворюються концентровані за іонами Флюору води, обсяги яких складають значну частку (до 20...30 %)

від об'єму води, яку очищали. Утворення висококонцентрованих вод потребує їх обов'язкової утилізації. Відходи, що утворюються за багатьма сорбційними методами, 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.

Аналізуючи переваги й недоліки існуючих методів знефторювання природних вод, дійшли висновку, що найдоцільнішими з погляду можливості подальшої утилізації відходів відповідних технологій є методи, в яких використовують природні алюмосилікатні мінерали. Однак утворені відходи необхідно не складувати, а використовувати як добавки до бетонних композицій, де вони перебуватимуть у вигляді закапсульованих, тобто ймовірність їх потрапляння в довкілля буде мізерною.

Мета роботи полягала в дослідженні процесу вилучення іонів Флюору з імітацій природної води природним сорбентом – цеолітовою мукою.

Експериментальна частина

У дослідженнях використовували імітати природних вод, склад яких переважно відповідав реальному складу флюорвмісних вод.

Дослідження виконували на лабораторній установці (рис. 1).

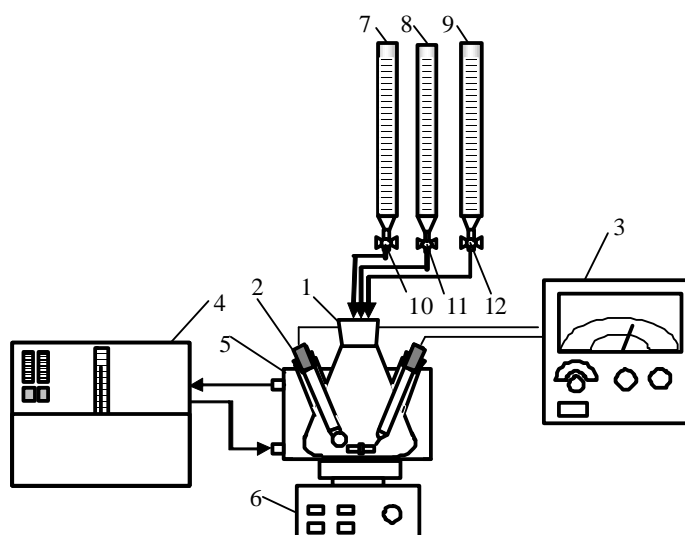


Рис. 1. Схема лабораторної установки для дослідження процесу вилучення іонів Флюору з природної води цеолітовою мукою: 1 – реакційна колба; 2 – електроди; 3 – рН-метр; 4 – термостат; 5 – термостатна ванна; 6 – магнітна мішалка; 7, 8, 9 – бюретки; 10, 11, 12 – крани

До складу установки входили: скляна реакційна колба (1) із впаяними штуцерами для розміщення в ній електродів (2) для потенціометричних вимірювань (визначення величини рН середовища за допомогою системи електродів: вимірювальний – скляний ЭСЛ-43-07 і порівняння – хлорсрібний ЭВЛ-1; визначення концентрації іонів Флюору: вимірювальний – флюорселективний ЭЛИС-131F і порівняння – хлорсрібний ЭВЛ-1); електроди комутовані з рН-метром-потенціометром рН-643М (3); термостат UV-8 (4) із виносною термостатною ванною (5), в якій розташовували реакційну колбу (1) і яку розміщували на магнітній мішалці ММ-5 (6); бюретки (7-9) із розчинами для коригування величини рН середовища, що необхідно для коректного виконання потенціометричного визначення концентрації іонів Флюору в системі. Температуру в реакційній колбі контролювали термометром (на рис.1 не показано).

Попередньо флюор-селективний електрод калібрували в розчинах NaF. Стабілізація значення потенціалу Флюор-селективного електроду за умов виконання калібрування та досліджень не перевищувала 15 с. Відтак точність вимірювання концентрації іонів Флюору в часі становила ± 15 с.

Для вилучення іонів Флюору із імітатів природної води використовували подрібнений клиноптилоліт Сокирницького родовища, що на Закарпатті. Дисперсність цеолітової муки – 0,014...0,073 мм. Початковий вміст іонів Флюору в імітатах природних вод становив 10 мг/дм³.

Освітлення води після вилучення надлишкового вмісту Флюору вивчали фотоколориметрично за допомогою фотоколориметра КФК-3, який працював у режимі нефелометра; як рідину порівняння використовували імітат Флюорвмісної води; фотометрування здійснювали за значень опорних довжин хвиль, що дорівнювали 410 і 650 нм. Дослідження виконували за температури 20 ± 1 °С.

Результати та обговорення

Зміну концентрації йонів Фтору (за початкового вмісту 10 мг/л) в часі залежно від дисперсності цеоліту (цеолітової муки) наведено на рис. 2.

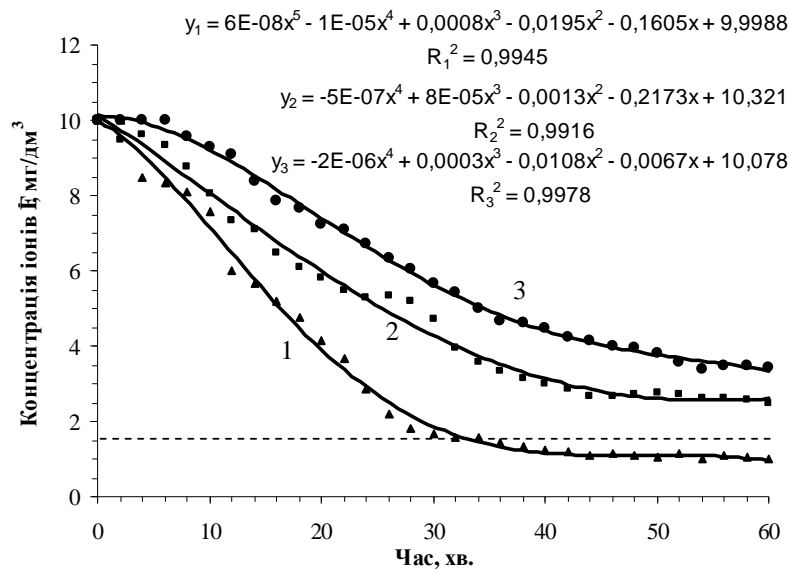


Рис. 2. Залежність концентрації іонів Флюору від часу після внесення у воду сухого (за кімнатних умов) цеоліту: дисперсність цеоліту, мм: 1 – 0,014; 2 – 0,014...0,046; 3 – 0,046...0,073

На всіх залежностях виявлено індукційний період, протягом якого зміни концентрації іонів Флюору потенціометричним методом не виявлено. Тривалість цього періоду залежала від дисперсності цеолітової муки: вона зростала із зменшенням дисперсності сорбенту (збільшенням розмірів частинок). Так, тривалість індукційного періоду за дисперсності цеолітової муки (мм) 0,046...0,073; 0,014...0,046 та 0,014 відповідно дорівнювала 360 ± 15 ; 120 ± 15 та 60 ± 15 с. Найімовірніше, наявність цього періоду зумовлена частковим блокуванням як поверхні, так і каналів сорбенту повітрям, оскільки цеоліт характеризується розвиненою системою пор й каналів різного розміру, в яких знаходиться повітря. Відтак воно доволі міцно утримується в порах й на поверхні частинок цеоліту навіть після його внесення в імітат природної води. Унаслідок дифузії молекул води всередину пор сорбенту із них витісняється повітря, яке на поверхні частинки утворює дрібні бульбашки. На дрібнодисперсних частинках наявність бульбашок візуалізувати важко, проте дуже добре видно, як дрібні бульбашки повітря вкривають поверхню частинок з розмірами близько 3 мм (рис. 3). З часом, у міру витіснення повітря із чисельних пор цеоліту, бульбашки зростають до таких розмірів, коли підймальна сила, зумовлена різницею густин води й повітря перевищує силу сорбції молекул – компонентів повітря, до цеоліту. Відтак через деякий час після внесення сухого дисперсного цеоліту частина бульбашок десорбує з поверхні цеоліту (рис. 4). При цьому вони швидко агрегують, утворюючи бульбашки значно більших розмірів.

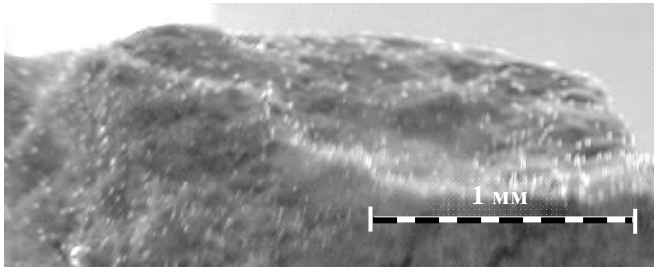


Рис. 3. Знімок ділянок поверхні частинки цеоліту (білі цятки – бульбашки повітря)



Рис. 4. Десорбція бульбашок повітря з поверхні цеоліту

Тривалість процесу вилучення іонів Флюору до досягнення їх максимально допустимої, згідно із ДСанПіН 2.2.4-171-10, концентрації в питній воді, що дорівнює $1,5 \text{ мг/дм}^3$, у випадку застосування клиноптилоліту з розмірами (мм) -0,014; 0,014...0,046 і 0,046...0,073 відповідно дорівнює 33, 92 і 135 хв. (два останні значення часу розраховано за рівняннями регресій, які наведено на полі рис. 1. Оскільки швидкість вилучення іонів Флюору в області діапазону допустимих концентрацій цього іону у воді, що дорівнює $0,5...1,5 \text{ мг/дм}^3$, є низькою (близько $1,49 \cdot 10^{-8} \text{ моль/с} \cdot \text{дм}^3$), то це дає підстави стверджувати, що за допомогою дисперсного цеоліту цей процес можна контролювати.

Унаслідок використання для вилучення іонів Флюору із води природного дрібнодисперсного сорбенту зростала каламутність води, навіть до 9 НОК (НОК – нефелометрична одиниця каламутності), тоді як згідно із ДСанПіН 2.2.4-171-10 для підземного джерела вона не повинна перевищувати 2,6 НОК. Відтак необхідно було дослідити процес освітлення імітату природної води після вилучення із неї надлишкового вмісту іонів Флюору до нормативного значення.

Освітлення імітату природної води значно пришвидшується внаслідок додавання коагулянтів, зокрема феруму(II) сульфату та алюмінію хлориду (рис. 5). Дози коагулянтів у перерахунку на іони металів дорівнювали 10 мг/дм^3 .

Седиментаційна стійкість суспензії клиноптилоліту без застосування коагулянту є високою і становить близько 12 хв. При цьому виявлено, що протягом цього часу седиментують найбільші частинки, що належать до цієї фракції цеоліту. Проте зміни оптичної густини практично не спостерігається, що пов'язано, імовірно, з тим, що світлопоглинання системи зумовлене найдрібнішими частинками, що характеризуються найменшою гідравлічною крупністю, тобто найбільшою стійкістю.

Допустиме значення каламутності води (на відстані 15 мм від верхнього рівня суспензії), що дорівнює 2,6 од. НОК, без застосування коагулянтів досягається протягом 88 хв. За присутності коагулянтів швидкість освітлення істотно зростає, відтак необхідне значення НОК у випадку застосування феруму(II) сульфату та алюмінію хлориду досягається протягом відповідно 26 і 16,5 хв., що у 3,4 і 5,3 рази менше, ніж у випадку без застосування коагулянтів.

Хоча кращі результати освітлення природної води забезпечуються у випадку застосування алюмінію хлориду, у технології кондиціонування флюорвмісних вод доцільніше застосовувати феруму(II) сульфат. Це зумовлене низькою причин. По-перше, у холодну пору року із зменшенням температури води нижче $6 \text{ }^\circ\text{C}$ ефективність алюмінію хлориду як коагулянту різко зменшується.

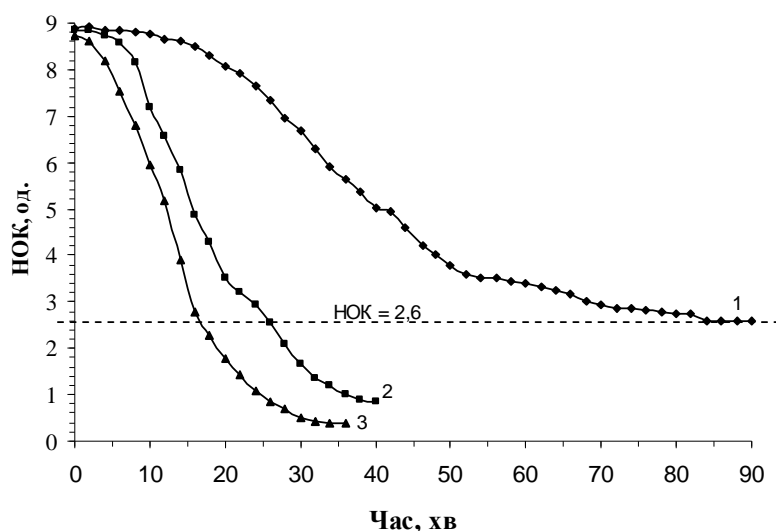


Рис. 5. Залежність каламутності (НОК) води від часу (дисперсність цеоліту – 0,014...0,046, мм):
1 – без коагулянту; коагулянт: 2 – FeSO₄; 3 – AlCl₃

По-друге, в інтервалі рН води 6...8,5, що відповідає вимогам чинних нормативів, вміст іонів Алюмінію у ній перевищує допустимі значення, що зумовлює необхідність коригування рН середовища, тобто потрібна організація додаткової технологічної стадії. По-третє, внаслідок пневматичного перемішування природної води відбуватиметься окиснення іонів Феруму(II) до Феруму(III), що призведе до інтенсивного утворення малорозчинного феруму(III) гідроксиду. Тобто протягом цього процесу утворюватиметься змішаний коагулянт, до складу якого входять сполуки Феруму(II) і Феруму(III), ефективність якого є вищою, ніж відповідних індивідуальних сполук. По-четверте, реальні підземні природні води зазвичай характеризуються підвищеною твердістю, яка сягає значень навіть 8...10 мекв/дм³. Відтак можливе часткове зменшення концентрації іонів Кальцію внаслідок їх взаємодії з сульфат-іонами. По-п'яте, сполуки Феруму мають меншу вартість, аніж сполуки Алюмінію.

Висновки

Застосування дисперсного цеоліту дає змогу кондиціювати природні води за вмістом іонів Флюору. Збільшення дисперсності клиноптилоліту сприяє інтенсифікації вилучення надлишкових кількостей іонів Флюору із води. Застосування коагулянтів дає змогу пришвидшити освітлення води після її знефторювання й певною мірою коригувати склад води за певними сполуками.

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження впливу дегазації цеоліту, – як попередньої, так і під час перебігу кондиціювання води, на інтенсивність вилучення іонів Флюору із імітатів природної води.

1. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Державні санітарні норми і правила. "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" – 2011. 2. Капранов С.В., Тутамір О.М. Вода и здоровье. – Луганск: Янтарь, 2006. – 184 с. 3. Hu Hang, Dickson J. Nanofiltration membrane performanct 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. Cjlloid 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., Бекиков М.П. Об очистке от фтора сточных вод, которые содержат комплексные фториды алюминия и кремния // Ж. прикл. химии. 2008. – № 2. – С. 177–188.