

**ДЕФТОРИРОВАНИЕ ВОДЫ ТИТАНОВЫМ И АЛЮМИНИЕВЫМИ  
КОАГУЛЯНТАМИ****А. В. Мамченко, Н. Г. Герасименко, Т. А. Пахарь**

Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, г. Киев

e-mail: n\_gera\_56@ukr.net

*Изучена сравнительная эффективность титанилсульфата, сульфата алюминия (СА), основного сульфата (ОСА 2,0) и основного хлорида (5/6 ОХА) алюминия при дефторировании воды в зависимости от рН (8,0 – 6,3) и щелочности (5,0 – 2,0 ммоль/дм<sup>3</sup>). Проведенные исследования свидетельствуют о более высокой эффективности ОСА 2,0 и 5/6 ОХА в сравнении с СА в процессе обезфторивания, а целенаправленное снижение рН и щелочности обеспечивает снижение расхода реагентов с получением питьевой воды необходимого качества. Показано, что использование титанилсульфата в качестве коагулянта в процессе дефторирования воды бесперспективно.*

*Ключевые слова: дефторирование воды, коагулянты, рН, снижение расхода реагентов.*

**Введение**

Содержание ионов фтора в воде подземных источников Украины составляет в среднем 2,5-5,0 мг/дм<sup>3</sup>, Однако, в некоторых областях (Полтавская) достигает и более высоких значений (до 12 мг/дм<sup>3</sup>) [1]. Использование таких вод для водоснабжения без процесса дефторирования недопустимо с учетом его токсического воздействия на сердечно-сосудистую, центральную нервную систему и на работу печени, почек, щитовидной железы [2, 3]. ПДК ионов фтора в питьевой воде должна быть не менее 0,7 мг/дм<sup>3</sup> (кариес) и не более 1,5 мг/дм<sup>3</sup> (в ряде нормативных документов эта величина еще меньше 1,0 – 1,2 мг/дм<sup>3</sup>) [1, 4, 5].

Одним из методов дефторирования воды поверхностных и подземных источников является метод осаждения. Наиболее часто используемые при этом реагенты - соли кальция, алюминия, железа, магния, титана, фосфатные соединения и др. Удаление фтора из воды обусловлено либо осаждением его в виде малорастворимых основных солей, либо сорбцией этих ионов на активных осадках соответствующих гидроокисей [2, 5 - 7]. К основным недостаткам использования СА для дефторирования воды следует отнести относительно невысокую эффективность и высокий расход (25 - 30 мг Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/мг F). Последнее может привести к резкому повышению как солесодержания (ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), так и растворенного алюминия в питьевой воде, что недопустимо с учетом его нейрогенного воздействия на организм человека [8]. Кроме этого необходима стабилизационная обработка питьевой воды, вследствие низких значений рН и щелочности. Отрицательные моменты использования СА в процессе дефторирования могут быть устранены либо значительно снижены в случае замены его на основные сульфаты (ОСА) и основные хлориды (ОХА) алюминия.

Известно [9 - 13], что ОСА и ОХА обладают более высокой коагулирующей эффективностью в сравнении с сульфатом алюминия в процессе очистки воды от дисперсных примесей глинистых и гумусовых веществ. Это обусловлено как степенью гидролиза и распределением по размерам гидроксокомплексов алюминия на стадии приготовления рабочих растворов, так и коллоидно-химическими свойствами частиц продуктов гидролиза, образующихся при добавлении названных коагулянтов в очищаемую воду [9, 13, 14]. Эффективность использования основных солей алюминия растет с увеличением их основности ( $\tau$  - отношение ОН/Al). В том же направлении уменьшается падение рН и щелочности воды, обработанной равной дозой реагента, а также снижается количество остаточного алюминия.

С учетом сказанного, а также с развитием технологий получения высокоэффективных коагулянтов основных сульфатов и основных хлоридов алюминия перспективным является использование их в качестве реагентов для дефторирования воды.

Показано [15 - 16], что применение 5/6 ОХА и ОСА при дефторировании подземных вод позволяет снизить, в сравнении с сульфатом алюминия, расход коагулянта и щелочных агентов (известки, соды). При этом отмечено улучшение процессов седиментации и отстаивания коагулированной взвеси.

Известно о положительных результатах использования основных солей алюминия для дефторирования воды не только методом осаждения, но и сорбции на загрузких, активированных этими реагентами ( $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ ,  $\text{AlOH}\text{SO}_4$ ): повышается степень очистки, увеличивается фильтроцикл и снижается остаточное содержание алюминия в фильтрате [17].

Коагулянты на основе солей титана - относительно новый тип реагентов. Для их использования в процессах водоочистки и водоподготовки имеется ряд положительных предпосылок. Это, в первую очередь, высокий заряд гидролизующегося катиона. Кроме этого, гидролиз разбавленных растворов солей титана (хлорида, сульфата) начинается при низких значениях рН ( $\sim 1,0 - 2,0$ ) и протекает как при комнатной температуре, так и на холоду с образованием амфотерного гидратированного гидроксида оксотитана переменного состава, который характеризуется высокой сорбционной емкостью по отношению к веществам минеральной и органической природы [18-20].

Авторы [20-22] отмечают следующие преимущества титановых коагулянтов в сравнении с сульфатом алюминия: меньший в несколько раз расход коагулянта; более высокую степень удаления органических веществ (на 15-70% в зависимости от типа очищаемой воды); в 20 раз большую степень удаления патогенных бактерий; лучшее удаление хлорорганических веществ – побочных продуктов предварительного хлорирования; лучшее удаление ионов тяжелых металлов; высокую эффективность при низких температурах; малое остаточное содержание ионов титана (не более  $0,03 \text{ мг/дм}^3$  при ПДК  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ ); не требуется введения дополнительных реагентов (щелочи, флокулянтов).

Нами также было установлено, что титановые коагулянты (титанилсульфат, хлорид титана) целесообразно использовать при очистке воды с невысокой щелочностью в интервале  $9,0 < \text{pH} < 7,0$ , т.е. в условиях, при которых сульфат алюминия практически не работает [23].

Информация о дефторизирующей активности коагулянтов на основе солей титана в процессе очистки природных и подземных вод в литературе отсутствует. Однако показано [24], что сточные воды могут быть эффективно очищены от ионов фтора до ПДК для рыбохозяйственных водоемов соединениями титана (IV), в частности гидратированными сульфатами оксотитана, в диапазоне рН 4,0 – 4,5.

Известно [2, 3, 6, 7], что удаление фтора как методом осаждения (с помощью гидролизующихся реагентов), так и сорбционными методами (с использованием различных загрузких) протекает эффективнее в кислой области.

С учетом сказанного, цель данной работы – сравнить дефторизирующую активность титанилсульфата, сульфата алюминия и его основных солей при снижении рН и щелочности очищаемой воды.

### **Объекты и методы исследований**

В качестве объектов исследования выбраны реактивный сульфат алюминия ( $r = 0$ ) и образцы наивысшей основности в ряду основных сульфатов и хлоридов алюминия: основной сульфат алюминия ОСА 2,0 ( $r = 1,0$ ) и 5/6 ОХА ( $r = 2,5$ ). Первый был синтезирован в лабораторных условиях, согласно [25], второй - промышленный реагент марки БОПАК Е. Титанилсульфат (ТС) получен в соответствии с [18].

Изучить влияние  $\text{pH}_0$  ( $\text{Щ}_0 = \text{const}$ ) и щелочности ( $\text{pH}_0 = \text{const}$ ) очищаемой воды на эффективность процесса дефторирования можно только в лабораторных условиях. На практике изменение одного из рассматриваемых параметров приводит к одновременному изменению второго, вследствие наличия как в подземных, так и в природных водах буферной системы:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ . Поэтому готовили исходную модельную воду (№1) с показателями  $\text{pH}_0 = 8,0$  и  $\text{Щ}_0 = 5,0 \text{ ммоль/дм}^3$  ( $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ), затем

добавляли определенное количество 1 N раствора HCl до уменьшения щелочности на единицу и измеряли установившееся значение  $pH_0$ . Таким образом были получены еще три системы: №2 –  $\text{Щ}_0 = 4,0$ ,  $pH_0 = 7,0$ ; №3 –  $\text{Щ}_0 = 3,0$ ,  $pH_0 = 6,7$ ; №4 –  $\text{Щ}_0 = 2,0$ ,  $pH_0 = 6,3$ . Остальные показатели для всех вод были идентичны: температура  $\sim 25^\circ\text{C}$ ; ионная сила –  $5,5 \cdot 10^{-3}$ ; жёсткость –  $4,0$  мг-экв/дм<sup>3</sup>; мутность –  $2$  мг/дм<sup>3</sup> (вводили специально приготовленную дисперсию каолина); цветность –  $25$  град (добавляли раствор гумата натрия Aldrich); содержание ионов фтора –  $5$  мг/дм<sup>3</sup> (NaF).

Процесс очистки воды осуществляли следующим образом: в модельную систему с постоянными выше перечисленными показателями и определенными значениями  $pH_0$  и  $\text{Щ}_0$  дозировали коагулянт, перемешивали и отстаивали в течение часа, визуально отмечая процесс хлопьеобразования коагулированной взвеси. Двухстадийный режим перемешивания (2 мин при 250 об/мин и 10 мин при 90 об/мин) максимально приближен к используемому в реальных производственных условиях на Деснянской водопроводной станции г. Киева. После отстаивания определяли мутность в верхнем слое воды ( $M_{\text{неф}}$ ), конечные значения pH и щелочности ( $pH_k$ ,  $\text{Щ}_k$ ). Затем воду фильтровали (белая лента) и контролировали основные показатели качества очищенной воды: мутность, цветность, остаточное содержание ионов фтора ( $C_F$ ), алюминия ( $C_{Al}$ ) и титана ( $C_{Ti}$ ) [26, 27].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 показано влияние дозы и природы коагулянта на конечные показатели щелочности и pH для модельной воды №1, 4 (аналогичные кривые получены и для систем №2, №3).

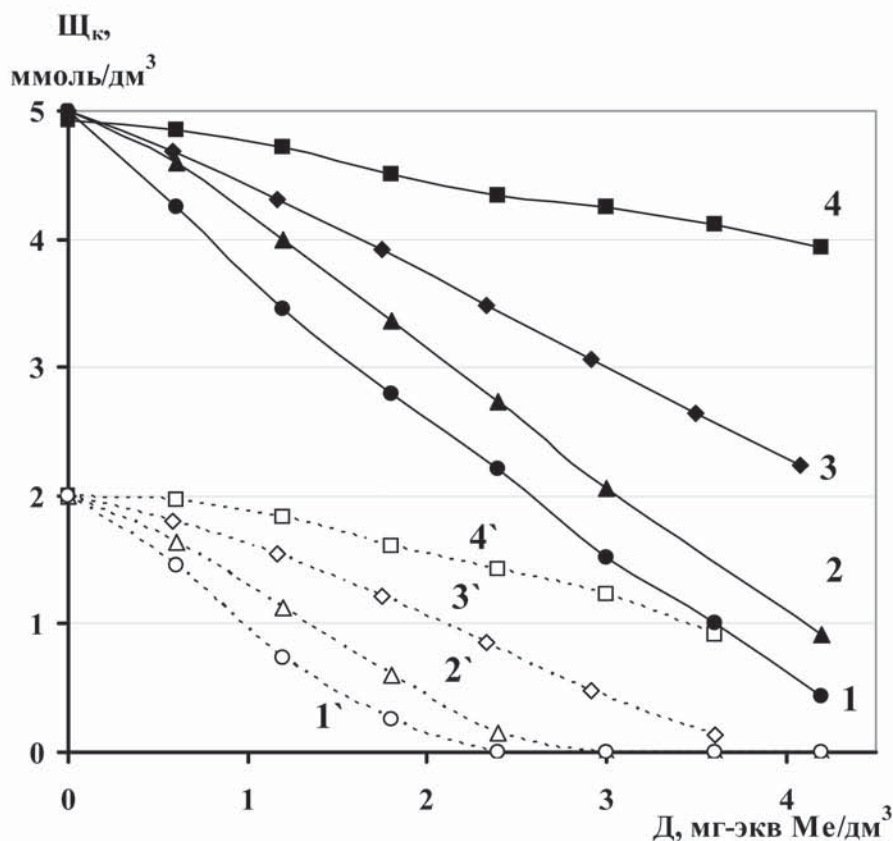


Рис. 1. Влияние дозы коагулянтов на  $\text{Щ}_k$  модельной воды.

Коагулянты: 1, 1' – ТС; 2, 2' – СА; 3, 3' – ОСА 2; 4, 4' – 5/6 ОХА.

Модельная вода: 1 - 4 – №1; 1' - 4' – №4.

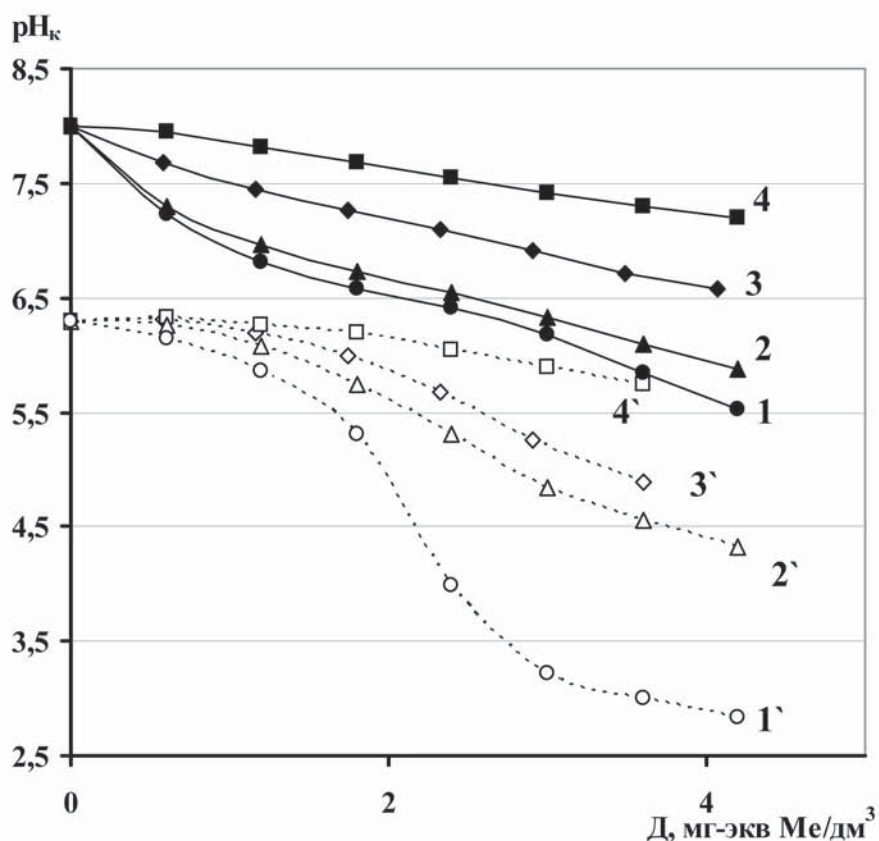


Рис. 2. Влияние дозы коагулянтов на  $pH_k$  модельной воды.  
 Коагулянты: 1, 1' - ТС; 2, 2' - СА; 3, 3' - ОСА 2; 4, 4' - 5/6 ОХА.  
 Модельная вода: 1 - 4 - №1; 1' - 4' - №4.

Как видно, увеличение расхода коагулянта независимо от его природы приводит к снижению обоих показателей, причем для  $\text{Щ}_k$  наблюдается почти линейная зависимость. Если учесть, что гидролиз равномерно увеличивающейся дозы коагулянта сопровождается выделением практически равного количества ионов гидроксония, для связывания которых расходуется одно и то же количество гидрокарбонатных ионов, то полученный ход кривых  $\text{Щ}_k = f(D)$  вполне объясним [14].

Характер снижения  $pH_k$  в зависимости от  $D$  определяется, в основном, величиной щелочности. Если щелочного резерва достаточно для связывания выделяющихся в процессе гидролиза коагулянтов ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , то наблюдается пологое снижение  $pH_k$  (область невысоких доз), в противном случае, происходит резкое смещение этой величины в кислую область (рис.2).

Более низкие значения  $pH_k$  и  $\text{Щ}_k$  для титанилсульфата, в сравнении с СА, при равном расходе обоих реагентов в идентичных условиях связаны, вероятно, с природой гидролизующего катиона: высокая кислотность рабочих растворов ТС; смещение в кислую область начала гидролиза солей  $\text{Ti}^{4+}$  и т.д. [14, 18, 19].

Увеличение степени основности в ряду СА, ОСА 2,0, 5/6 ОХА, в соответствии с [9], является основным фактором, определяющим меньшее снижение в том же направлении  $pH$  и щелочности при  $D = \text{const}$ .

На рис. 3 представлены зависимости мутности отстоянной воды от дозы реагентов в процессе дефторирования модельных вод. Необходимо отметить, что повышение дозы любого из выбранного ряда коагулянтов приводит к увеличению  $M_{\text{неф}}$  для всех модельных вод. Это закономерно, если учесть, что расход реагентов при дефторировании намного превосходит оптимальную дозу ( $D_{\text{опт}}$ ) при коагуляционной очистке воды даже с более высокими значениями мутности и цветности. Т.е. рост  $M_{\text{неф}}$  является, в первую очередь,

следствием значительной передозировки коагулянтов, вызывающей формирование большого количества мелкодисперсных частиц продуктов гидролиза. Кроме этого, низкие значения  $pH_k$  и  $\Sigma_k$  при высоких (вода №1, 2) и средних (вода №3 - 4) дозах благоприятствуют формированию частиц не только меньшего размера, но и с более высоким положительным потенциалом, что сопровождается повышением их агрегативной устойчивости [9, 14]. Сравнивая кривые  $M_{неф} = f(D)$ , следует отметить более низкие значения этого показателя при использовании ТС, в отличие от СА. Причем эта закономерность сохраняется в довольно широком диапазоне доз, особенно при очистке вод №1 - №3, и указывает на формирование более плотных и крупных хлопьев коагулята в случае титанилсульфата, осаждающихся за время отстаивания [19, 20].

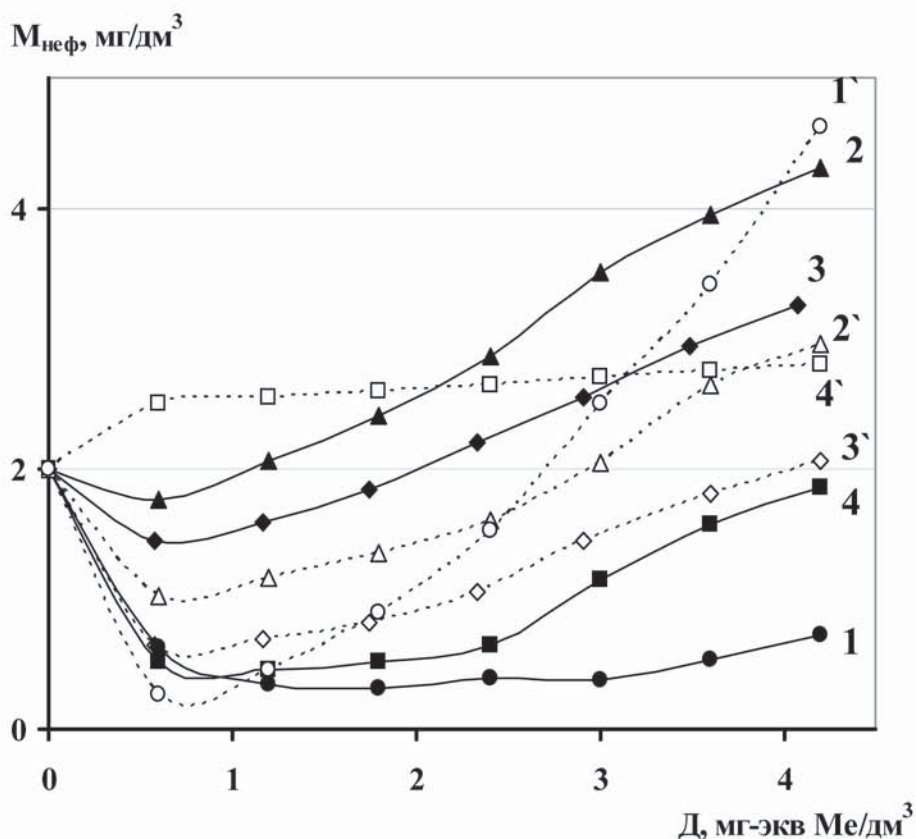


Рис. 3. Зависимость мутности отстоянной воды от дозы коагулянтов.  
 Коагулянты: 1, 1' - ТС; 2, 2' - СА; 3, 3' - ОСА 2,0; 4, 4' - 5/6 ОХА.  
 Модельная вода: 1 - 4 - №1; 1' - 4' - №4.

Ход кривых  $M_{неф} = f(D)$  в случае ОСА для всех вод идентичен таковому при использовании СА. Отличие состоит в меньших значениях остаточной мутности ( $D = const$ ) в первом случае и связано с иными коллоидно-химическими свойствами продуктов гидролиза высокоосновного ОСА 2,0, в сравнении с СА [9, 14].

Если для сульфатсодержащих алюминиевых коагулянтов снижение исходных  $pH$  и щелочности улучшает процессы хлопьеобразования и седиментации, и, как следствие, происходит уменьшение остаточной мутности в отстоянной воде, то для 5/6 ОХА наблюдается обратная закономерность.

Так, при очистке воды №1 при использовании 5/6 ОХА наблюдается довольно широкий диапазон доз (0,6 - 2,4 мг-экв Al/дм<sup>3</sup>), обеспечивающий после отстаивания низкие значения взвешенных частиц ( $\sim 0,6$  мг/дм<sup>3</sup>). В этих условиях коагуляционная эффективность 5/6 ОХА значительно выше, чем ОСА (и тем более СА), о чем свидетельствуют меньшие, почти в 3 раза, значения  $M_{неф}$ . (рис. 3, кр. 4). Для модельных систем №2, 3 отмеченное плато на кривых

$M_{неф} = f(D)$  уменьшается по величине и смещается в область высоких значений остаточной мутности (процесс дестабилизации взвешенных примесей ухудшается). Коагуляционной очистки воды №4 вообще не происходит. В последнем случае независимо от дозы формируется стабильный в течение выбранного времени отстаивания опалесцирующий золь,  $M_{неф}$ , которого несколько выше исходной и незначительно увеличивается (рис.3, кр. 4').

Снижение коагулирующей эффективности 5/6 ОХА, в отличие от ОСА, при уменьшении щелочности и рН очищаемой воды с невысокими начальными значениями мутности и цветности связано с влиянием природы аниона в их составе на коллоидно-химические свойства продуктов гидролиза. Нами ранее было показано, что снижение указанных показателей воды приводит к повышению положительного заряда продуктов гидролиза обоих коагулянтов, причем в случае 5/6 ОХА более значительному. При этом, несмотря на меньший для 5/6 ОХА расход гидрокарбонатной щелочности при гидролизе, равной, в сравнении с ОСА, дозы, агрегация исходных частиц продуктов гидролиза хлоридного реагента до первичных агрегатов (~ 2 мкм) наблюдается при более высоких значениях  $pH_0$  и  $Щ_0$ . С учетом сказанного основной причиной антибатной зависимости  $M_{неф}(D = const)$  от исходных значений рН и щелочности воды является более высокая коагулирующая способность  $SO_4^{2-}$  в сравнении с  $Cl^-$  [9, 14].

Зависимость остаточного содержания титана и алюминия при дефторировании водных систем №1, №4 от дозы коагулянтов иллюстрируют данные, представленные на рис.4.

Повышение дозы СА приводит к почти равномерному повышению остаточного содержания алюминия для каждой из исследуемых модельных вод. Причем, если для систем №1 и №2 остаточный алюминий ниже  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  при дозах соответственно не более 3,2 и 2,0 мг-экв  $Al/\text{дм}^3$ , то для воды №3 уже при минимальном содержании коагулянта показатель  $C_{Al}$  на уровне допустимого значения.

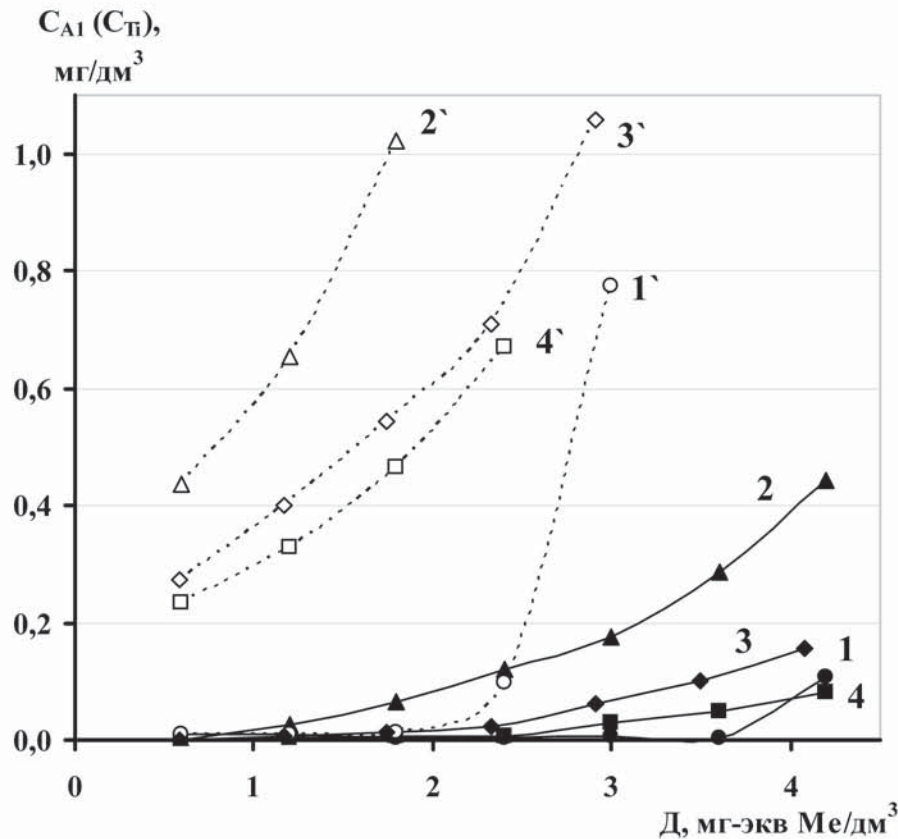


Рис. 4. Зависимость остаточного содержания алюминия и титана от дозы коагулянтов.

Коагулянты: 1, 1' - ТС; 2, 2' - СА; 3, 3' - ОСА 2; 4, 4' - 5/6 ОХА.

Модельная вода: 1 - 4 - №1; 1' - 4' - №4.

Что же касается воды №4, то она, обработанная любой дозой реагента, не пригодна для использования вследствие значительного содержания остаточного алюминия [8]. Высокие значения  $C_{Al}$  могут быть следствием как прохождения через фильтр мелкодисперсных частиц нерастворимых продуктов гидролиза, так и формирования растворимых форм алюминия в результате, как было рассмотрено выше, низких значений  $pH_k$  и  $\Sigma_k$  (рис. 1, 2) при использовании высоких доз сульфата алюминия и перехода от воды №1 к №4. Влияние этих процессов на величину остаточного алюминия значительно снижается при замене СА его основными солями. Так, применение ОСА 2,0, а тем более 5/6 ОХА расширяет диапазон доз для каждой модельной системы (кроме воды №4), обеспечивающий содержание остаточного алюминия в очищенной воде меньше ПДК.

Остаточное содержание титана, в отличие от  $C_{Al}$  при использовании СА, ниже ПДК ( $0,1 \text{ мг/дм}^3$ ) в довольно широком интервале доз. Этот интервал уменьшается при переходе от системы №1 к №4. Интересно, что резкое увеличение  $C_{Ti}$  для всех модельных вод наблюдается при значениях  $pH_k \sim 5,3 - 5,7$  и  $\Sigma_k \sim 0,2 - 0,7 \text{ ммоль/дм}^3$  (рис. 1, 2, кр. 1, 1'). В этих же условиях начинается и повышение  $M_{неф}$  (рис. 3, кр. 1, 1'). Если для систем №№ 1,2 рост остаточного содержания титана и можно связать, в основном, с прохождением через фильтр коллоидных частиц продуктов гидролиза, то для остальных модельных вод, особенно при максимальных дозах, когда  $pH_k$  порядка 3,0 ( $\Sigma_0 = 0$ ), величина  $C_{Ti}$  обусловлена скорее всего формированием растворимых форм титана.

На рис. 5 представлены зависимости остаточного содержания ионов фтора от дозы коагулянтов.

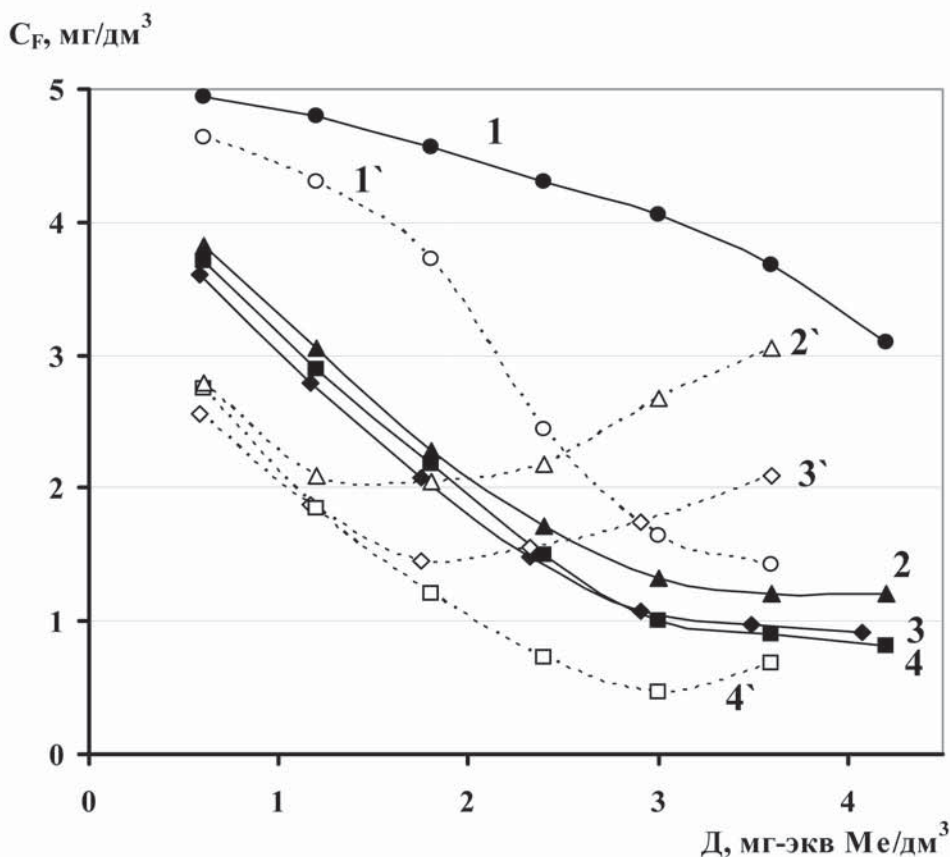


Рис. 5. Зависимость остаточного содержания фтора от дозы коагулянтов. Коагулянты: 1, 1' - ТС; 2, 2' - СА; 3, 3' - ОСА 2; 4, 4' - 5/6 ОХА. Модельная вода: 1 - 4 - №1; 1' - 4' - №4.

Обнаружено, что при увеличении расхода СА для всех систем характерна экстремальная зависимость остаточного содержания фтора, которая усиливается при снижении  $pH_0$  и  $Щ_0$  модельной воды. Это проявляется в увеличении глубины минимума на кривых  $C_F = f(D)$  и смещении его в область меньших доз и большего содержания остаточного фтора при переходе от системы №1 к №4. В целом использование этого реагента позволяет достигнуть необходимой степени очистки от ионов фтора (менее  $1,5 \text{ мг/дм}^3$ ) только для систем №1 и №2. Применение же ОСА 2,0 позволяет удалить фтор ионы до требуемого значения в процессе очистки всех вод. При этом установлено более значительное смещение минимума на кривых  $C_F = f(D)$  в область меньшего расхода ОСА при снижении  $pH_0$  и  $Щ_0$ , а его положение отвечает меньшим значениям остаточного содержания фтора в сравнении с СА. Все это свидетельствует о более высокой дефторирующей активности ОСА 2,0 в сравнении с СА. Это вполне объяснимо, если учесть, что продукты гидролиза данного реагента для всех условий процесса водоочистки обладают более высоким положительным зарядом и более развитой удельной поверхностью [9, 14]. Оба фактора интенсифицируют удаление ионов фтора, которое обусловлено либо осаждением их в виде малорастворимых основных фторидов алюминия, либо сорбцией этих ионов на поверхности образующегося в процессе гидролиза активного гидроксида [2, 5 -7].

Сравнивая результаты, представленные на рис. 5, необходимо отметить, что для дефторирования воды до  $1,5 \text{ мг/дм}^3$  необходим практически равный расход ОСА 2,0 и 5/6 ОХА. Поскольку продукты гидролиза основного хлорида алюминия характеризуются более высокими значениями положительного электрокинетического потенциала и удельной поверхности, следовало бы ожидать, значительного преимущества этого реагента при дефторировании воды. Вероятно, оно нивелируется из-за влияния хлор ионов в их составе на растворимость основных фторидов алюминия. Тем не менее, использование последнего позволяет осуществить более глубокую очистку от ионов фтора. Установлено, что экстремальный характер кривых  $C_F = f(D)$  для 5/6 ОХА выражен слабо и в основном в процессе дефторирования воды №4.

Ход кривых  $C_F = f(D)$  при использовании титанилсульфата (рис.5, кр. 1, 1') качественно отличается от такового для СА. Необходимо отметить следующие закономерности: повышение дозы ТС приводит только к снижению  $C_F$ ; смещение  $pH_0$  в кислую область при уменьшающемся щелочном резерве повышает степень очистки воды от ионов фтора. Так, если для систем №№ 1, 2 удаление фтора во всем исследуемом интервале доз ТС до требуемого значения не происходит, то для модельных вод №3 и №4 необходимая степень очистки ( $C_F \sim 1,45 \text{ мг/дм}^3$ ) достигается при расходе соответственно 4,8 и 3,6 мг-экв  $Ti/\text{дм}^3$ . Полученная при этом вода имеет не только недопустимо низкие значения  $pH_k$  при нулевой щелочности (рис. 1, 2), но и  $C_{Ti}$  в несколько раз больше ПДК (рис. 4). Таким образом, использование титанилсульфата в качестве коагулянта в процессе дефторирования воды бесперспективно, несмотря на более высокую сорбционную емкость продуктов его гидролиза [18 - 20]. Более высокая дефторирующая эффективность алюминиевых коагулянтов, в сравнении с ТС, косвенно подтверждает предположение, что извлечение фтора, в основном, происходит вследствие формирования и соосаждения нерастворимых либо основных фторидов алюминия [7], либо  $Al-F$  complex + продукт неопределенного состава [2].

Выбор оптимального расхода коагулянта для дефторирования воды определяется выполнением условий:  $C_F < 1,5 \text{ мг/дм}^3$  и  $C_{Al} < 0,2 \text{ мг/дм}^3$  (показатели мутности и цветности отвечали требованиям к качеству питьевой воды). Результаты, полученные из анализа кривых  $C_{Al} = f(D)$ ,  $M_{неф} = f(D)$ ,  $C_F = f(D)$  для всех модельных систем, представлены в таблице.



Таблица. Оптимальный расход реагентов в процессе дефторирования модельной воды.

Модельная вода	СА		ОСА 2,0		5/6 ОХА	
	$D_{\text{опт}} (F),$ мг-экв Al /дм <sup>3</sup>	$D_{\text{опт}} (Al),$ мг-экв Al /дм <sup>3</sup>	$D_{\text{опт}} (F),$ мг-экв Al /дм <sup>3</sup>	$D_{\text{опт}} (Al),$ мг-экв Al /дм <sup>3</sup>	$D_{\text{опт}} (F),$ мг-экв Al /дм <sup>3</sup>	$D_{\text{опт}} (Al),$ мг-экв Al /дм <sup>3</sup>
№1	2,70	3,18	2,33	> 4,20	2,40	> 4,20
№2	2,25	нет	2,00	3,48	2,12	4,00
№3	нет	нет	1,80	1,95	1,88	2,95
№4	нет	нет	1,60	нет	1,53	нет

Установлено, что удаление ионов фтора до ПДК при очистке модельной воды с довольно высокими значениями рН и щелочности,  $M_0 = 2,0$  мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{Щ}_0 = 25$  град,  $C_0 = 5,0$  мг F /дм<sup>3</sup> (система №1) наблюдается при расходе сульфата алюминия, равном 2,7 мг-экв Al/дм<sup>3</sup>. Поскольку в этих условиях  $D_{\text{опт}} (Al)$  составляет 3,18 мг-экв Al/дм<sup>3</sup>, применение последней позволяет снизить остаточное содержание фтора до  $\sim 1,27$  мг/дм<sup>3</sup>, то есть незначительно улучшить степень очистки, что согласуется с результатами, изложенными в [2, 3, 6, 7]. В случае воды №2 ( $\text{pH}_0 = 7,0$  и  $\text{Щ}_0 = 4,0$  ммоль/дм<sup>3</sup>) необходимая очистка от ионов фтора хотя и обеспечивается при меньшем расходе сульфата алюминия ( $\sim 15\%$ ), однако поскольку  $C_{Al} > 0,2$  мг/дм<sup>3</sup> очищенная вода не отвечает качеству питьевой. Дальнейшее снижение показателей  $\text{pH}_0$ ,  $\text{Щ}_0$  тем более нецелесообразно, поскольку качество воды, очищенной любой дозой СА, не отвечает ПДК как по фтору, так и по алюминию.

Применение высокоосновного, в сравнении с СА, ОСА 2,0 кардинально улучшает процесс дефторирования исследуемых вод. Так, при  $\sim 15\%$  снижении расхода ОСА достигается одинаковая очистка воды №1 по иону фтора, а остаточный алюминий практически отсутствует. Смещение  $\text{pH}_0$  в кислую область и снижение количества гидрокарбонатных ионов в процессе обесфторивания систем №2 и №3 позволяет увеличить экономию коагулянта, в сравнении с СА, соответственно на  $\sim 25\%$  и  $\sim 35\%$  при требуемом остаточном содержании фтора. Кроме этого, условие  $C_{Al} < 0,2$  мг/дм<sup>3</sup> для ОСА 2,0 не выполнимо только для системы №4, в то время как для остальных вод  $D_{\text{опт}} (Al)$  смещено в область более высоких значений, чем для СА. Применение последних позволяет достичь остаточного содержания ионов фтора порядка 0,9 – 1,0 мг F /дм<sup>3</sup> при  $\sim 80\%$  степени очистки.

Анализ полученных значений  $D_{\text{опт}} (F)$  для ОСА 2,0 и 5/6 ОХА указывает на сравнимую эффективность обоих реагентов в процессе дефторирования первых трех систем до  $C_F < 1,5$  мг/дм<sup>3</sup>. В то же время, меньшее остаточное содержание алюминия в очищенной воде для 5/6 ОХА, в сравнении с ОСА 2,0 (рис. 4), позволяет при его расходах, равных  $D_{\text{опт}} (Al)$ , повысить глубину извлечения фтора до  $\sim 87\%$ . Необходимо отметить также, что при самой низкой  $D_{\text{опт}} (F)$  5/6 ОХА в процессе дефторирования воды №4 использование его невозможно не только вследствие высоких значений  $C_{Al}$ , но и, в отличие от ОСА 2,0, отсутствия коагуляционной очистки как таковой (рис. 3).

### Выводы

Проведенные исследования свидетельствуют о более высокой эффективности ОСА 2,0 и 5/6 ОХА в сравнении с СА в процессе обесфторивания, а целенаправленное снижение рН и щелочности обеспечивает снижение расхода реагентов с получением питьевой воды необходимого качества. Результаты экспериментов показали также, что использование титанилсульфата в качестве коагулянта в процессе дефторирования воды является бесперспективным.

## ДЕФТОРУВАННЯ ВОДИ ТИТАНОВИМ І АЛЮМІНІЄВИМИ КОАГУЛЯНТАМИ

А. В. Мамченко, Н. Г. Герасименко, Т. А. Пахарь

Інститут колоїдної хімії і хімії води НАН України, м. Київ

e-mail: n\_gera\_56@ukr.net

*Вивчена порівняльна ефективність титанілсульфату, сульфату алюмінію (СА), основного сульфату (ОСА 2,0) і основного хлориду (5/6 ОХА) алюмінію при дефторуванні води залежно від рН (8,0 – 6,3) і лужності (5,0 – 2,0 ммоль/дм<sup>3</sup>). Проведені дослідження свідчать про вищу ефективність ОСА 2,0 і 5/6 ОХА порівняно з СА в процесі видалення фтору, а цілеспрямоване зниження рН і лужності забезпечує зниження витрати реагентів разом з отриманням питної води необхідної якості. Показано, що використання титанілсульфату як коагулянту в процесі дефторування води є безперспективним.*

*Ключові слова: дефторування води, коагулянти, рН, зниження витрати реагентів.*

## REMOVING FLUORINE FROM WATER BY TITANIUM AND ALUMINIUM COAGULANTS

A. V. Mamchenko, N. G. Gerasimenko, T. A. Pahar

Institute of Colloid and Water Chemistry,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

e-mail: n\_gera\_56@ukr.net

*Comparative effectiveness of titanilsulphate, aluminium sulphate (AS), based sulphate (BSA 2,0) and based chloride (5/6 BCA) of aluminium depending on pH (8,0 – 6,3) and alkalinity (5,0 – 2,0 mmol/L) under removing fluorine from water has been studied. The fulfilled researches indicate about the higher effectiveness of BSA 2,0 and 5/6 BCA in comparison with SA under removing fluorine as well as special aimed decreasing pH and alkalinity that provide the decreasing of reagent expenditures and the obtaining water of necessary qualities. It is shown that the using of titanilsulphate under fluorine removing is perspectiveless.*

*Key words: defluorination of water, coagulants, pH, decreasing of reagent expenditures.*

### Список литературы:

1. Жовинский Э. Я. Полтавская фтороносная провинция / Э. Я. Жовинский, Н. О. Крюченко // Вода і водоочист. технол. – 2003. – № 2. – С. 46 – 50.
2. Meenakshi H. Fluoride in drinking water and its removal / H. Meenakshi, R. C. Maheshwari // J. of Hazardous Materials. – 2006. – Vol. 137, №1. – P. 456-463.
3. Avood S. Conceptual Overview on Sustainable Technologies for the Defluoridation of Drinking Water / S. Avood, A. K. Gupta, V. T. A Bhat // Environmental Science and Technology. – 2008. – Vol. 38, № 6. – P. 401 – 470.
4. Guidelines for drinking-water quality first addendum to third edition. Volume 1 Recommendations. – Geneva: WHO, 2006.
5. Мамченко А. В. Фтор в питьевой воде и методы его удаления / [А. В. Мамченко, Н. Г. Герасименко, И. И. Дешко, Т. А. Пахарь]. // Вода і водоочисні технології. – 2008. – № 6. – С. 10 – 23.
6. Nagendra Rao C. R. Fluoride and environment / C. R. Nagendra Rao // Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health, Chennai, India, 15-17 December, 2003. – P. 386 - 399.
7. Николадзе Г. И. Улучшение качества подземных вод / Г. И. Николадзе. М: Стройиздат, 1987. – 240 с.
8. Nayak P. P. Review aluminium: impacts and disease / P. P. Nayak // Environmental Res. Sec. – 2002. – Vol. 89. – P. 101–115.

9. Гончарук В. В. Коллоидно-химические аспекты использования основных солей алюминия в водоочистке / В. В. Гончарук, И. М. Соломенцева, Н. Г. Герасименко // Химия и технология воды. – 1999. – 21, №1. – С. 52-88.
10. Lin J.- L. Effect of Al (111) speciation on coagulation of highly turbid water / J.- L. Lin, Ch. Huang, J. R. Pan // Chemosphere. – 2008. – Vol. 72, N 2. – P. 189 – 196.
11. Kabsch-Korbutowier J. Effect of Al cagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafieltration process / J. Kabsch-Korbutowier // Desalination. – 2005. – Vol. 185. – P. 327 – 333.
12. Хижняк О. О. Удосконалення технології підготовки питної води з застосуванням високоефективних коагулянтів і бактерицидного флокулянту : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук / О. О. Хижняк – К., 2008. – 20 с.
13. Pernitsky D. J. Solubility of polyaluminium coagulants / D. J. Pernitsky, J. K. Edzwald // J. of Water Supply:Research and Technology – AQUA. – 2003. – Vol. 52, N6. – P. 395 – 406.
14. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами / Е. Д. Бабенков – М.: Наука, 1977. – 355 с.
15. Veressinina Y. Fluoride in drinking water. The problem and its possible solutions / [Y. Veressinina, M. Trapido, V. Anelik, R. Munter]. // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. – 2001. – Vol. 50, № 2. – P. 81–88.
16. Kother M. C. Low-cost polymeric aluminium coagulant / M. C. Kother, J. E. Deutschman, G. W. Vanloon // J. of Environmental Engineering, ASCE. – 1997. – P. 859 – 864.
17. Матвієнко О. М. Знефторювання підземних вод на фільтрах з модифікованим завантаженням : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук / О. М. Матвієнко – К., 2006. – 18 с.
18. Годнева М. М. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторсульфаты из водных сред / М. М. Годнева, Д. А. Мотов – М.: Наука, 2006. – 302 с.
19. Горощенко Я. Г. Химия титана / Я. Г. Горощенко – К.: Наукова думка, 1970. – 415 с.
20. Стремиллова Н. Н. Концентрирование примесей при изучении природных водных объектов / Н. Н. Стремиллова, И. В. Викторовский, В. В. Зигель // Ж. общей химии РАН. – 2001. – 71, № 1. – С. 21-24.
21. Пат. 2087425 Россия, МПК <sup>7</sup> С 02 F 1/52, С 01 F 7/74. / Н.Н.Стремиллова, В.С. Прошкин – Опубл. 20.08.97.
22. Пат. 2179954 Россия, МПК <sup>7</sup> С 02 F 1/52. / Н.Н.Стремиллова, С.В. Стремиллов. – Опубл. 27.02.02.
23. Мамченко А. В. Исследование эффективности коагулянтов на основе титана в процессе очистки воды / [А. В. Мамченко, Н. Г. Герасименко, И. И. Дешко, Т. А. Пахарь]. // Химия и технология воды. – 2010. – 32, №3. – С. 309 – 323.
24. Локишин Э. П. Очистка воды от фторид-ионов соединениями титана / Э. П. Локишин, Э. П. Беликов // ЖПХ. – 2003. - 76, № 9. – С. 1505-1510.
25. Патент 1006377 СССР, МКИ 3 С 01 F 7/74. / А.К.Запольский, И.И.Дешко, Л.А.Бондарь и др. – Опубл. 23.03.83. - Бюл. №11.
26. Новиков Ю. В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю. В. Новиков, З. Н. Болдина, К. О. Ласточкина. – М.: Медицина, 1990. – 358 с.
27. Вода питна. Нормативні документи. Довідник, т. 2. – Львів.: Леонорм, 2001. – 232 с.