



УДК 66.081.63:628.1.032:546.16

© 2010

Академік НАН України В. В. Гончарук, М. М. Балакіна,  
Л. А. Деремешко, Д. Д. Кучерук, В. З. Швиденко

### Кондиціонування за фторидами природних вод для питних цілей

*Вивчено експлуатаційні характеристики нанофільтраційної мембрани ОПМН-П і зворотньоосмотичних мембран низького тиску ОПАМ-КН, ESPA-1, TFC-75 при дефторуванні фторовмісних вод. Визначено граничні концентрації фторо-іонів у природних водах, при яких доцільно застосовувати мембрани зазначених марок з метою вилучення надлишкової кількості фторидів і збереження в очищеній воді фізіологічно обґрунтованої їх норми.*

Для забезпечення населення України питною водою широко використовуються природні підземні та поверхневі води, що містять домішки мінерального й органічного походження. Формування їх складу — результат взаємодії домішок води з навколишнім середовищем: гірськими породами, ґрунтом, атмосферою, а також господарською діяльністю людини.

Згідно з гідрохімічною класифікацією хімічного складу природних вод, фтор відноситься до мікроелементів, які разом з бромом і йодом зустрічаються в природних джерелах у дуже малій кількості, найчастіше у вигляді фторо-іонів [1]. Однак іноді вміст фторидів у природних водах, які використовуються для питного водопостачання, досягає значень, що перевищують гранично допустимі.

Фториди присутні як у поверхневих, так і підземних водах, куди надходять з порід і ґрунтів при руйнуванні фторовмісних мінералів ґрунтовими водами та при безпосередньому змиванні поверхневими водами; джерелом фторидів є й атмосферні опади; забруднювачами можуть бути стічні води, що містять підвищену кількість фторидів, наприклад стоки підприємств скляної, хімічної промисловості та рудозбагачувальних фабрик, а також деякі шахтні води [2].

Хоча більша частина поверхневих вод України містить незначну кількість фторидів (або вони взагалі відсутні), вода деяких річок і водоймищ може містити 1,3–1,8 мг/дм<sup>3</sup> фторидів; концентрація фторидів у воді артезіанських свердловин, як правило, не перевищує гранично допустимої, проте і для підземних джерел у ряді регіонів України, зокрема в Полтавській області, характерний підвищений вміст фторидів, мг/дм<sup>3</sup>: 4–5, іноді до 9, і навіть може досягати 14 [3, 4].

Сполуки фтору беруть участь у процесах мінералізації кісткової тканини та зубів, тому організмові людини однаково шкодить як їх надлишок, так і нестача [5]. Стосовно сучасних уявлень, гігієнічні нормативи фізіологічної повноцінності макро- і мікроелементного складу питної води включають, крім загальної мінералізації та твердості, також і фторо-іони в кількості 0,6–1,2 мг/дм<sup>3</sup> [5, 6]. Якщо вміст фторидів у питній воді перевищує 1,5 мг/дм<sup>3</sup>, то вона підлягає дефторуванню [3, 7].

На сьогодні найчастіше методи очищення води від фтору можна об'єднати в дві основні групи: до першої — відносяться сорбційні методи, друга — об'єднує методи іонного обміну на селективних щодо фтору матеріалах [3, 7]. Достатньо ефективним показав себе електрохімічний метод дефторування [8], проте широкому впровадженню його перешкоджає необхідність високих енерговитрат і неможливість обробки великих об'ємів води.

Зворотньоосмотичне вилучення фторидів з природних вод у технології дефторування є відносно новим способом, поряд з зазначеними методами останніми роками він успішно застосовується на практиці [7, 9, 10]. Саме зворотний осмос, в арсеналі якого на даний час є значна кількість мембран з різноманітною роздільною здатністю [11], може стати тим методом, який дозволить вилучати надлишкову кількість фторидів з джерел питного водопостачання та одночасно залишати фізіологічно обґрунтовану їх кількість в очищеній воді.

Метою даної роботи було вивчення можливостей нанофільтрації та зворотного осмосу низького тиску в кондиціюванні фторовмісних природних вод.

У експериментах використовували нанофільтраційну та зворотньоосмотичні низького тиску мембрани “ВЛАДИПОР” (ЗАТ “Полімерсинтез”, Росія) відповідно марок ОПМН-П і ОПАМ-КН, а також зворотньоосмотичні мембрани низького тиску марок ESPA-1 (фірма “Hydranautics”, США) і TFC-75 (фірма GE Osmonics Desal., США).

Робочі характеристики мембран: коефіцієнт затримання іонів F<sup>-</sup> ( $R$ ) і питому продуктивність ( $I_p$ ) вимірювали в лабораторній комірці непротокового типу з мішалкою, що обертається (число Рейнолдса ( $Re$ ) дорівнює 7100) при 293 К. Перед проведенням вимірювань мембрани опресовували (“усаджували”) під тиском до постійних значень продуктивності за дистильованою водою. За модельні використовували розчини фториду натрію (“ч. д. а.”) у дистильованій воді. Визначення вмісту фторо-іонів у вихідних і очищених розчинах здійснювали з використанням іоноселективного електрода ЕЛІС-131F й іономера І-160М.

Підвищення робочого тиску викликає збільшення коефіцієнта затримання іонів F<sup>-</sup> мембраною ОПМН-П від 83,3 до 86,7%, однак постійних значень  $R$  при цьому ще не досягає (рис. 1, крива 1).

Як показують експериментальні дані (див. рис. 1, крива 1'), з підвищенням робочого тиску ( $P$ ) питома продуктивність мембрани ОПМН-П у дослідженому діапазоні тиску підвищується лінійно від 0,0369 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год) при  $P = 0,5$  МПа до 0,2180 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год) при  $P = 2,5$  МПа.

На рис. 2 наведено залежність питомої продуктивності мембрани ОПМН-П і коефіцієнта затримання нею іонів F<sup>-</sup> від вмісту зазначених іонів у вихідній воді при різних значеннях робочого тиску. Концентрація вихідних розчинів за іонами F<sup>-</sup> змінювалась від 2,5 до 15,0 мг/дм<sup>3</sup>.

При використанні нанофільтраційної мембрани марки ОПМН-П фізіологічно необхідну норму фторидів в очищуваній воді (пермеаті) можна підтримувати при тиску від 0,5 МПа до 3 мг/дм<sup>3</sup>, при 1,0 — до 4, при 1,5 й 2,0 — до 4 мг/дм<sup>3</sup> фторо-іонів у вихідній воді (табл. 1).

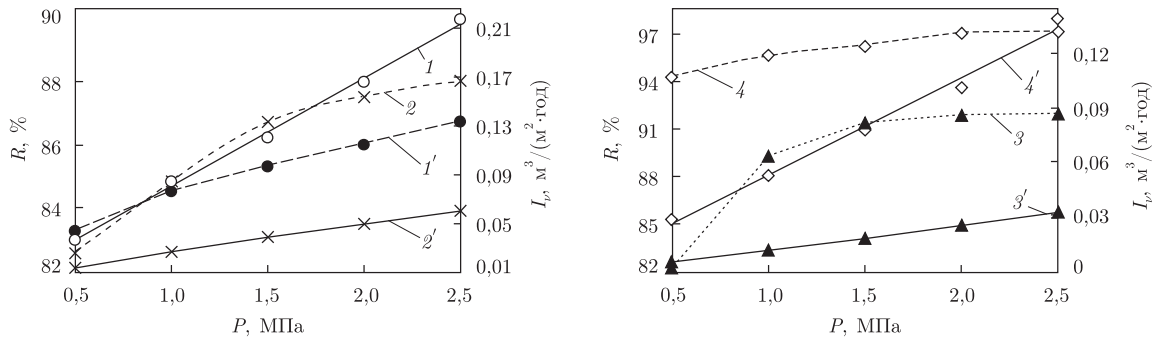


Рис. 1. Залежність коефіцієнта затримання іонів  $F^-$  (1–4) і питомої продуктивності (1'–4') мембран ОПМН-П (1, 1'), ОПАМ-КН (2, 2'), ESPA-1 (3, 3') і TFC-75 (4, 4') від величини робочого тиску при вихідному вмісті фторо-іонів  $15 \text{ мг/дм}^3$

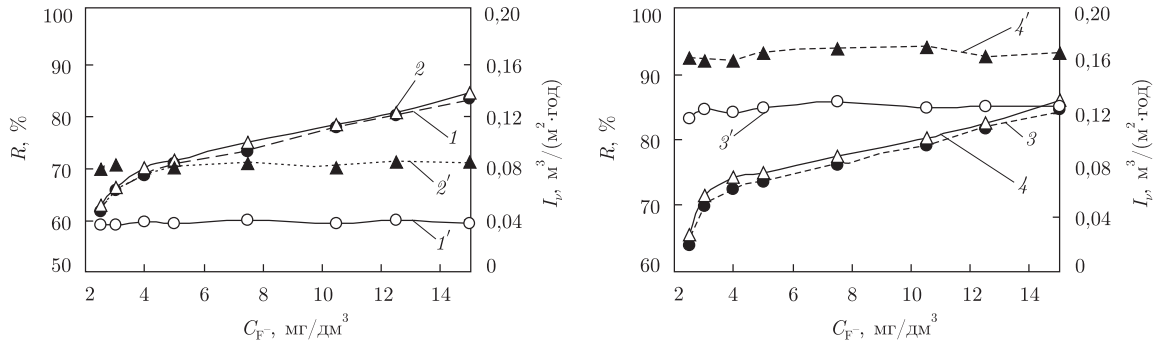


Рис. 2. Залежність коефіцієнта затримання іонів  $F^-$  (1–4) мембраною ОПМН-П і її питомої продуктивності (1'–4') від концентрації вихідних розчинів при  $P = 0,5 \text{ МПа}$  (1, 1'),  $1,0 \text{ МПа}$  (2, 2'),  $1,5 \text{ МПа}$  (3, 3') і  $2,0 \text{ МПа}$  (4, 4')

З рис. 1 (крива 2) видно, що з підвищенням тиску від 0,5 до 1,5 МПа коефіцієнт затримання іонів  $F^-$  мембраною ОПАМ-КН зростає від 82,6 до 86,7%, змінюючись надалі лише незначно. Також, як і у випадку нанофільтраційної мембрани ОПМН-П, при зворотносомотичному очищенні фторовмісної води з використанням мембрани ОПАМ-КН зростання питомої продуктивності мембрани при підвищенні робочого тиску має лінійний характер (див. рис. 1, крива 2') і збільшується від  $0,014 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  при  $P = 0,5 \text{ МПа}$  до  $0,060 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  при  $P = 2,5 \text{ МПа}$ .

Таблиця 1. Вміст іонів  $F^-$  в очищеній воді ( $C_{\text{перм}}$ ) залежно від їх кількості у вихідних розчинах при очищенні води із застосуванням мембран низького тиску

Мембрана; $P$ , МПа	Вміст іонів $F^-$ у вихідних розчинах, $\text{мг/дм}^3$										
	1,25	2,5	3,0	4,0	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0
ОПМН-П; 0,5	—	0,963	1,029	1,252	1,46	1,995	2,331	2,47	2,505	—	—
ОПМН-П; 1,0	—	0,93	1,008	1,20	1,295	1,875	2,268	2,41	2,325	—	—
ОПМН-П; 1,5	—	0,90	0,90	1,10	1,325	1,80	2,103	2,30	2,31	—	—
ОПМН-П; 2,0	—	0,86	0,855	1,028	1,25	1,688	2,069	2,175	2,10	—	—
ОПАМ-КН; 1,5	0,60	0,75	0,81	0,88	0,95	1,20	1,60	1,76	2,00	—	—
ESPA-1; 1,5	—	0,44	0,51	0,60	0,67	0,78	0,90	0,88	1,23	1,41	—
TFC-75; 2,0	—	—	—	—	0,11	0,19	0,26	0,35	0,49	0,60	0,68

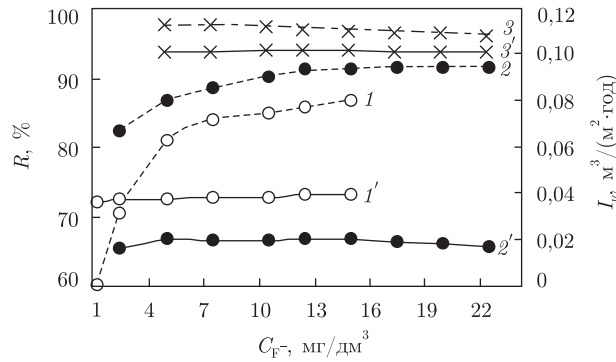


Рис. 3. Залежність коефіцієнта затримання іонів  $F^-$  ( $1-3$ ) і питомої продуктивності ( $1'-3'$ ) мембран ОПАМ-КН ( $1, 1'$ ;  $P = 1,5$  МПа), ESPA-1 ( $2, 2'$ ;  $P = 1,5$  МПа) і TFC-75 ( $3, 3'$ ;  $P = 1,5$  МПа) від концентрації вихідних розчинів

Збільшення вмісту іонів фтору в очищуваній воді від 1,25 до 15,0 мг/дм<sup>3</sup> сприяє підвищенню коефіцієнта їх затримання від 60,0 до 86,7% (рис. 3, крива 1) мембраною ОПАМ-КН, що узгоджується з результатами, отриманими для невисоких концентрацій фторидів при використанні мембрани ОПМН-П, і практично не впливає на продуктивність (див. рис. 3, крива 1'), яка коливається в межах 0,036–0,039 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год). Вміст фторо-іонів у пермеаті не перевищує фізіологічно обгрунтованого до концентрації вихідного розчину за фтором до  $\sim 7,5$  мг/дм<sup>3</sup> (див. табл. 1).

Коефіцієнт затримання іонів  $F^-$  мембраною ESPA-1, хоча і дорівнює цьому показникові для мембрани ОПАМ-КН при  $P = 0,5$  МПа, надалі кілька перевищує його і при  $P = 1,5$  МПа становить 91,4%, при подальшому підвищенні тиску збільшуючись лише на 0,5% (див. рис. 1, крива 3). Як і в двох попередніх випадках, питома продуктивність зростає лінійно від 0,005 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год) при  $P = 0,5$  МПа до 0,033 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год) при  $P = 2,5$  МПа (див. рис. 1, крива 3').

Вивчення залежності робочих характеристик мембрани ESPA-1 від вмісту фторо-іонів у вихідній воді показало, що коефіцієнт затримання іонів  $F^-$  збільшується зі зростанням їх кількості від 2,5 до 22,4 мг/дм<sup>3</sup>, тобто від 82,3 до 91,6% (див. рис. 3, крива 2); кількість іонів  $F^-$  у пермеаті наведено в табл. 1. Питома продуктивність залишається практично постійною (див. рис. 3, крива 2').

Дані табл. 1 показують, що для забезпечення в очищеній мембраною ESPA-1 воді необхідної кількості іонів  $F^-$  зазначену мембрану слід використовувати при вмісті фторидів у природних джерелах від 4,0 до 13,5 мг/дм<sup>3</sup> — при більш низькій концентрації кількість фторо-іонів у пермеаті не досягає фізіологічно обгрунтованої норми, при більш високій — перевищує її.

Зростання робочого тиску від 0,5 до 2,0 МПа приводить до збільшення коефіцієнта затримання іонів  $F^-$  мембраною TFC-75 від 94,2 до 97,0%; потім цей показник майже не змінюється (див. рис. 1, крива 4). Питома продуктивність мембрани лінійно зростає від 0,028 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год) при  $P = 0,5$  МПа до 0,138 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год) при  $P = 2,5$  МПа (див. рис. 1, крива 4').

Зі збільшенням концентрації фторо-іонів у вихідних розчинах від 5,0 до 22,4 мг/дм<sup>3</sup> на відміну від попередніх випадків спостерігається хоча і незначне, але зменшення коефіцієнта їх затримання від 97,7 до 96,1% (див. рис. 3, крива 3). Очевидно, що при більшій селектив-

Таблиця 2. Питома продуктивність і затримувальна здатність мембран, а також вміст іонів  $F^-$  в очищеній воді залежно від відбору пермеату при очищенні фторовмісних вод нанофільтрацією та зворотним осмосом низького тиску

Мембрана; $P$ , МПа	Показник	$Q_p/Q_{заг}$ , %						
		30	40	50	60	70	80	90
ОПМН-П; 1,5	$I_v$ , $m^3/(m^2 \cdot год)$	0,1286	0,1286	0,1291	0,1291	0,1291	0,1292	0,1293
	$R$ , %	70,10	70,20	70,30	70,30	71,20	71,80	72,10
$C_{вих} = 3,0$ мг/дм <sup>3</sup> ОПАМ-КН; 1,5	$C_{перм}$ , мг/дм <sup>3</sup>	0,90	0,89	0,89	0,89	0,86	0,85	0,84
	$I_v$ , $m^3/(m^2 \cdot год)$	0,0400	0,0400	0,0410	0,0410	0,0410	0,0420	0,0420
$C_{вих} = 7,0$ мг/дм <sup>3</sup> ЕСРА-1; 1,5	$R$ , %	85,00	85,30	85,70	86,00	86,40	86,80	87,10
	$C_{перм}$ , мг/дм <sup>3</sup>	1,05	1,03	1,00	0,98	0,95	0,92	0,90
$C_{вих} = 10,5$ мг/дм <sup>3</sup> ТФС-75; 2,0	$I_v$ , $m^3/(m^2 \cdot год)$	0,0203	0,0203	0,0203	0,0203	0,0203	0,0204	0,0204
	$R$ , %	91,80	91,80	91,90	92,00	92,40	92,50	92,70
$C_{вих} = 20,0$ мг/дм <sup>3</sup>	$C_{перм}$ , мг/дм <sup>3</sup>	0,86	0,86	0,85	0,84	0,80	0,79	0,77
	$I_v$ , $m^3/(m^2 \cdot год)$	0,1014	0,1014	0,1014	0,1014	0,1016	0,1016	0,1016
	$R$ , %	96,80	96,90	97,00	97,00	97,10	97,20	97,20
	$C_{перм}$ , мг/дм <sup>3</sup>	0,64	0,62	0,60	0,60	0,58	0,56	0,56

ності мембрани вплив концентраційної поляризації збільшується, проте питома продуктивність практично не зменшується і становить  $\sim 0,10$   $m^3/(m^2 \cdot год)$ . Кількість іонів  $F^-$  у пермеаті наведено в табл. 1, звідки видно, що очищення фторовмісних вод мембраною ТФС-75 недоцільне при вмісті фторидів  $> 17$  мг/дм<sup>3</sup> — кількість фторидів, які залишаються, не досягає фізіологічно обґрунтованої норми. При цьому слід відзначити, що в природних водах України такої кількості фторидів не спостерігається [3, 4].

Були досліджені робочі характеристики використаних мембран залежно від ступеня відбору пермеату (відношення величини потоку пермеату  $Q_p$  до загального потоку вихідної води  $Q_{заг}$ ) при очищенні розчинів, які містять максимально допустиму кількість іонів  $F^-$ , при якій ще зберігається в пермеаті фізіологічно обґрунтована їх кількість. Отримані дані (табл. 2) показують, що затримувальна здатність і питома продуктивність мембран залишаються практично незмінними до 90% ступеня відбору, а вміст фторидів в очищеній воді відповідає фізіологічно обґрунтованому.

З літературних даних відомо, що підвищення рН сприяє збільшенню рухомості фторо-іонів [3, 5], тому було важливо вивчити вплив водневого показника вихідних розчинів на робочі характеристики мембран. Отримані результати показали, що в діапазоні значень рН 4–10 у дослідженому інтервалі концентрацій фторо-іонів затримувальна здатність і питома продуктивність нанофільтраційної мембрани ОПМН-П і зворотноосмотичних мембран низького тиску ОПАМ-КН, ЕСРА-1 і ТФС-75 практично не залежить від рН.

Таким чином, проведені дослідження дозволили визначити вміст фторо-іонів в очищуваних водах, при якому доцільно використовувати нанофільтраційні та зворотноосмотичні мембрани низького тиску зазначених марок з метою вилучення надлишкової кількості фторидів і збереження в очищеній воді фізіологічно обґрунтованої їх норми.

1. Астафьева Л. С. Экологическая химия. – Москва: Академия, 2006. – 224 с.
2. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы / Под ред. Т. В. Гусевой. – Москва: ФОРУМ; ИНФРА-М, 2007. – 192 с.
3. Зотова Е. А., Асс Г. Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. – Москва: Стройиздат, 1975. – 176 с.

4. Гончарук В. В. Концепция выбора перечня показателей и их нормативных значений для определения гигиенических требований и контроля за качеством питьевой воды в Украине // Химия и технология воды. – 2007. – **29**, № 4. – С. 297–356.
5. Фтор и фториды. – Женева: ООН-ВОЗ, 1989. – 114 с.
6. Гончарук В. В., Жукинский В. Н., Чернявская А. П., Скубченко В. Ф. Разработка эколого-гигиенической классификации качества поверхностных вод Украины – источников централизованного питьевого водоснабжения // Химия и технология воды. – 2003. – **25**, № 2. – С. 106–157.
7. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 680 с.
8. Ковалев В. В., Ковалева О. В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. – Кишинэу: Изд-во Молд. ун-та, 2003. – 415 с.
9. Cadotte J., Forester R., Kim M. et al. Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology // Desalination. – 1988. – **70**. – P. 77–88.
10. Первов А. Г., Резцов Ю. В., Коптев В. С., Милованов С. Б. Мембранная технология в подготовке питьевой воды // Водоснабжение и санитар. техника. – 1995. – № 2. – С. 21–24.
11. Baker R. W. Membrane Technology and Applications. – New York: Wiley, 2000. – 514 p.

*Институт колоїдної хімії та хімії води  
ім. А. В. Думанського НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 11.08.2009*

Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Goncharuk, M. N. Balakina,  
L. A. Deremeshko, D. D. Kucheruk, V. Z. Shvydenko**

### **The conditioning of natural waters for drinking by fluorides**

*The performance of nanofiltration membrane OPMN-P and low-pressure reverse osmosis membranes OPAM-KN, ESPA-1, TFC-75 at the purification of fluorine-containing waters has been studied. The threshold concentration of fluorine-ions in natural waters is determined, when it is expedient to apply these membranes to remove the excessive amount of fluorides and to preserve their physiological norm in treated water.*