

В.В. Гончарук, Л.А. Деремешко, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук

**ОЧИСТКА ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ФТОР, ОБРАТНЫМ
ОСМОСОМ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ
ДЛЯ ИХ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Исследованы основные закономерности процесса очистки соленоватых вод, содержащих фтор, обратным осмосом низкого давления. Показана высокая эффективность метода с использованием мембраны TFC-75. Установлено отрицательное влияние хлоридов на очистку указанных вод. Предложена технологическая схема их комплексной переработки с использованием обратного осмоса.

Ключевые слова: мембрана, обратный осмос низкого давления, природные воды, фториды, хлориды.

Введение. Основная проблема дефторирования питьевой воды состоит в том, что организму человека вредны как избыток, так и недостаток в ней фторидов. Это связано с тем, что фтор является важным в биологическом отношении микроэлементом, принимающим активное участие в процессах минерализации костной ткани и зубов [1, 2]. В настоящее время в Украине установлена физиологически обоснованная норма фторидов в питьевой воде на уровне $0,7 - 1,5$ мг/дм³ [3, 4]. Обычные методы осаждения фторидов не могут быть применены вследствие того, что остаточная концентрация последних во много раз превышает допустимое их содержание в воде. Например, растворимость фторида кальция при 20°C составляет $15,6$ мг/дм³ ($7,7$ мг/дм³ по фтору), тогда как фторида магния – $74,5$ мг/дм³ ($44,2$) [5]. Поэтому становится очевидной актуальность поиска таких методов дефторирования питьевой воды, которые обеспечивали бы в ней физиологически обоснованную норму фторидов.

В последние годы широкое применение в технологии водоочистки получили баромембранные методы, в частности обратный осмос

© В.В. Гончарук, Л.А. Деремешко, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, 2013

[6 – 9]. Обладая высокой эффективностью и экономичностью, а также наличием широкого ассортимента мембран с различной задерживающей способностью, он может стать одним из тех методов, которые способны обеспечить необходимое количество фторидов в очищенной воде. Ранее [10] была показана перспективность использования метода обратного осмоса низкого давления для дефторирования воды.

Цель данной работы – определение параметров очистки солоноватых вод, содержащих фтор, обратным осмосом низкого давления для их комплексной переработки.

Методика эксперимента. Задерживающую способность (R) и удельную производительность (J_w) композитной полиамидной мембраны низкого давления TFC-75 ("CoGE Osmonics", США) исследовали в лабораторной баромембранной установке тупикового типа с перемешиванием.

В качестве модельных использовали растворы фторида натрия при концентрации F^- 11,9 – 40,2 мг/дм³. При изучении влияния хлоридов на дефторирование воды в исходный раствор с концентрацией фторидов 15,1 мг/дм³ добавляли хлорид натрия при концентрации Cl^- 260 – 1015 мг/дм³. Концентрацию F^- в исходных растворах и пермеате определяли с помощью фторселективного электрода ЭЛИС-131F в соответствии с инструкцией [11], Cl^- – титрованием нитратом ртути в присутствии индикатора дифенилкарбазона [12].

Результаты и их обсуждение. *Влияние давления на рабочие характеристики мембраны.* На рис. 1, кривая 1 показано, что с ростом рабочего давления от 0,5 до 1,5 МПа повышалась задерживающая способность фторидов от 94,1 до 97,6%. Однако дальнейший рост давления заметного влияния на значение R_F не оказывал. При этом удельная производительность мембраны линейно возрастала от 0,027 до 0,139 м³/(м²·ч) (кривая 2).

Влияние коэффициента отбора пермеата на рабочие характеристики мембраны. Установлена зависимость значений R_F и J_w мембраны от коэффициента отбора пермеата k (отношение величины потока пермеата к общему потоку исходной воды) при различном содержании фторидов в воде и рабочем давлении 1,5 МПа (рис. 2). Концентрацию фторидов в исходном растворе повышали от 11,9 до 40,2 мг/дм³.

Из рис. 2 видно, что при различной концентрации фторидов в исходном растворе существует сходная зависимость уменьшения значения R_F от увеличения коэффициента отбора пермеата от 50 до 90% (см. рис. 2, кривые 1 – 5). Удельная производительность мембраны при всех исследованных величинах $C_{F_{исх}}$ и k изменялась незначительно (кривые 1' – 5').

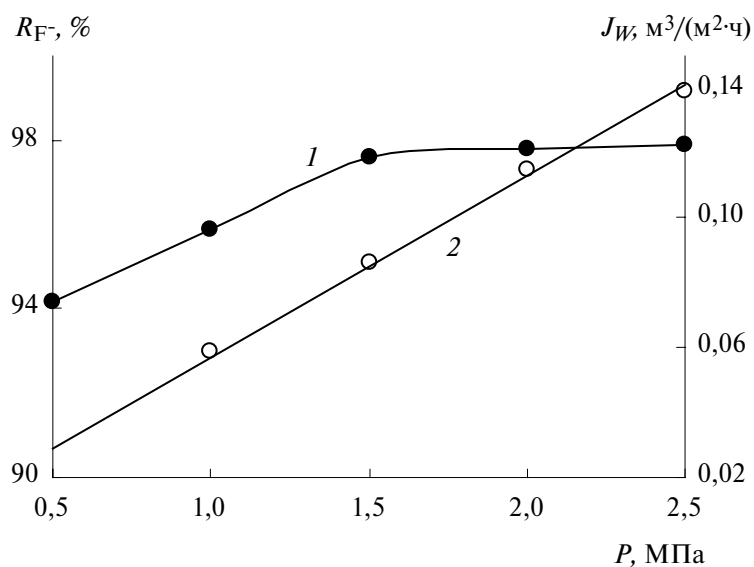


Рис. 1. Влияние величины рабочего давления P на задерживающую способность фторидов R_F (1) и удельную производительность J_w мембраны TFC-75 (2) при очистке воды, содержащей $21,2 \text{ мг/дм}^3 \text{ F}^-$.

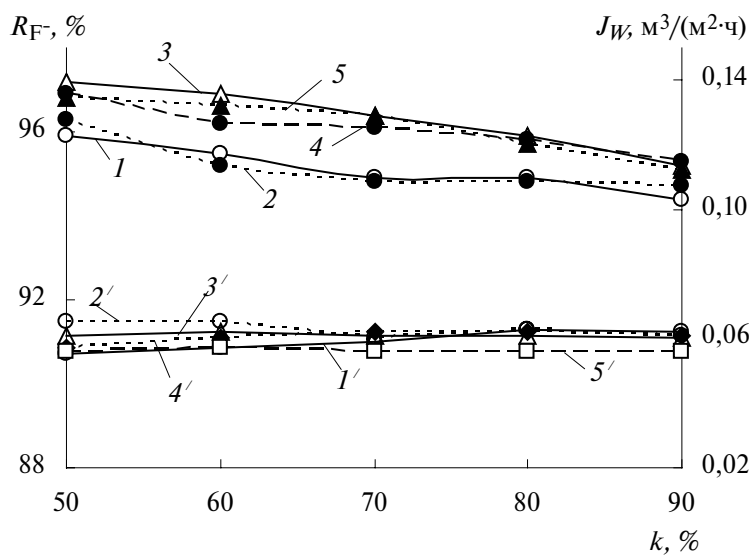


Рис. 2. Зависимость R_F (1–5) и J_w мембраны TFC-75 (1'–5') от коэффициента отбора пермеата k при $P = 1,5 \text{ МПа}$ и концентрации фторидов в исходном растворе, мг/дм^3 : 11,9 (1, 1'); 15,1 (2, 2'); 19,9 (3, 3'); 29,5 (4, 4'); 40,2 (5, 5').

Установлено (табл. 1), что содержание фторидов в пермеате $C_{F_n^-}$ превышало ПДК в питьевой воде ($\leq 1,5$ мг/дм³) при $C_{F_{исх}^-} = 40,2$ мг/дм³ и $k > 70\%$. Во всех остальных экспериментах $C_{F_n^-}$ была ниже ПДК.

Таблица 1. Содержание фторидов в пермеате $C_{F_n^-}$ в зависимости от их концентрации в исходном растворе $C_{F_{исх}^-}$ и коэффициента отбора пермеата k

$C_{F_{исх}^-}$, мг/дм ³	$C_{F_n^-}$, мг/дм ³ при k , %				
	50	60	70	80	90
11,9	0,48	0,53	0,60	0,60	0,66
15,1	0,55	0,72	0,78	0,78	0,80
19,9	0,55	0,60	0,72	0,81	0,95
29,5	0,91	1,10	1,15	1,22	1,37
40,2	1,26	1,34	1,44	1,70	1,95

Влияние содержания хлоридов в исходных растворах на рабочие характеристики мембраны. Как правило, в природных водах наряду с фторидами содержатся и другие анионы, в частности хлориды. Поэтому необходимо было определить задерживающую способность хлоридов исследуемой мембраны и изучить их влияние на R_{F^-} . Для этого в исходный раствор, содержащий 15,1 мг/дм³ фторидов, добавляли различное количество хлорида натрия.

Показано, что с повышением концентрации хлоридов в исходном растворе и коэффициента отбора пермеата значения R_{F^-} (рис. 3, а, кривые 1 – 5), R_{Cl^-} (рис. 3, б, кривые 1' – 5'), а также J_w мембраны (рис. 3, в, кривые 1'' – 5'') уменьшались. Это можно объяснить повышением осмотического давления исходного раствора и усилением концентрационной поляризации у мембранной поверхности. Значения R_{F^-} (см. рис. 3, а, кривые 1 – 5) были несколько ниже, чем R_{Cl^-} (см. рис. 3, б, кривые 1' – 5'), что обусловлено более низкой концентрацией фторидов в исходных растворах, чем хлоридов. Как известно [13], при низких концентрациях ионов в исходном растворе в случае обратного осмоса наблюдается уменьшение значения R этих ионов.

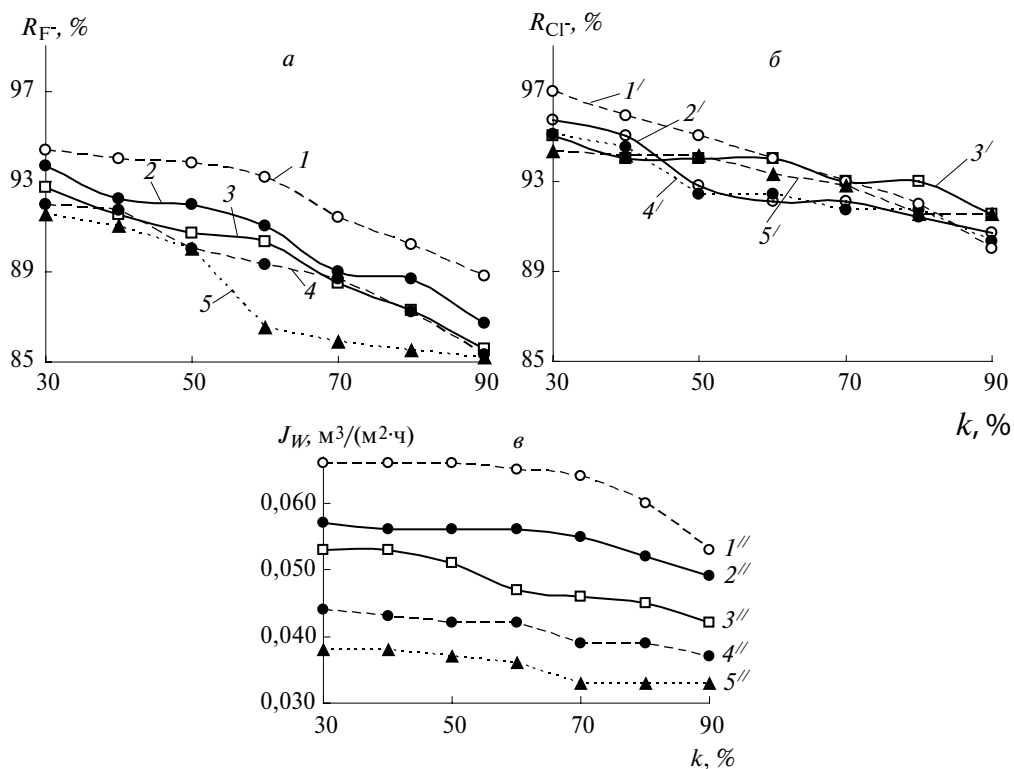


Рис. 3. Влияние коэффициента отбора пермеата k при $P = 1,5$ МПа на R_F (1–5) (а) и R_{Cl} (1'–5') (б) мембраной TFC-75 при совместном присутствии фторидов и хлоридов, а также на J_w мембраны (1''–5'') (в). Концентрации F-во всех исходных растворах – $15,1 \text{ мг/дм}^3$, Cl-, мг/дм^3 : 260,4 (1, 1'), 364,5 (2, 2', 2''), 520,7 (3, 3', 3''), 755,1 (4, 4', 4''), 1015,1 (5, 5', 5'').

Из табл. 2 видно, что с ростом концентрации хлоридов в исходном растворе и коэффициента отбора пермеата повышалась концентрация фторидов и хлоридов в пермеате. При этом получали пермеат с физиологически обоснованной нормой фторидов при меньшем значении k , чем при отсутствии хлоридов (см. табл. 1). Следует отметить, что содержание хлоридов в пермеате при всех исследованных их концентрациях в исходных растворах и коэффициентах отбора пермеата не превышало допустимую норму для питьевой воды [3, 4].

На основании полученных данных предложена технологическая схема комплексной переработки (рис. 4) солоноватых вод, содержащих фтор, включающая узел их предварительной очистки от фторидов и других загрязняющих веществ 1, который повышает возможности узла обратного осмоса 3. При этом существенно увеличивается количество питьевой

воды с содержанием фторидов и хлоридов в пределах допустимой нормы. Кондиционирование питьевой воды по ионам Ca^{2+} происходит в узле 4. Концентрат после обратного осмоса направляется в соответствующий узел переработки 5 на ценные минеральные вещества.

Таблица 2. Влияние концентрации хлоридов в исходном растворе C_{Cl^-} и коэффициента отбора пермеата k на содержание F^- и Cl^- в пермеате (соответственно C_{F^-} и C_{Cl^-})

C_{Cl^-} , мг/дм ³	C_{F^-} и C_{Cl^-} , мг/дм ³ при $k, \%$									
	50,0		60,0		70,0		80,0		90,0	
	F^-	Cl^-	F^-	Cl^-	F^-	Cl^-	F^-	Cl^-	F^-	Cl^-
260,4	0,54	13,0	0,82	15,6	1,30	18,2	1,48	20,8	1,70	26,0
364,5	1,20	26,0	1,36	28,6	1,66	28,6	1,70	31,2	2,0	33,8
520,7	1,40	31,2	1,46	31,2	1,74	36,5	1,92	36,5	2,17	44,2
755,1	1,51	57,3	1,62	57,3	1,70	62,5	1,94	62,5	2,17	72,9
1015,5	1,53	59,9	2,03	67,7	2,13	72,9	2,18	85,9	2,23	85,9

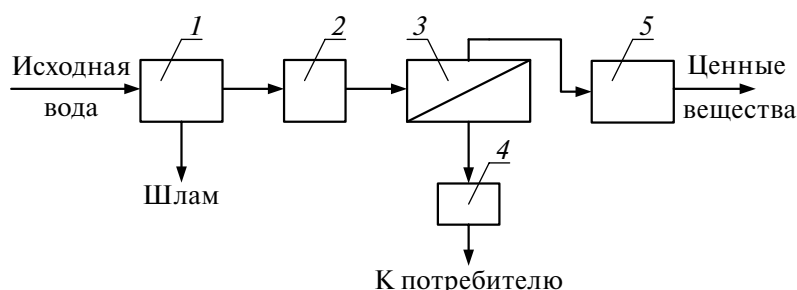


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки соленоватых вод, содержащих фтор: 1 – узел предварительной очистки воды от фторидов и других загрязняющих веществ; 2 – микрофильтр; 3 – узел обратного осмоса низкого давления; 4 – узел кондиционирования питьевой воды; 5 – узел переработки концентрата.

Выводы. Таким образом, исследованы основные закономерности процесса дефторирования воды обратным осмосом низкого давления с использованием мембраны марки ТФС-75. Показано, что при повышении рабочего давления до 1,5 МПа возрастала задерживающая

способность фторидов до ~ 97,6%, которая при дальнейшем повышении давления практически не изменялась. Удельная производительность мембраны в этих условиях увеличивалась линейно.

С повышением концентрации хлоридов в исходном растворе и коэффициента отбора пермеата наблюдалось повышение концентрации фторидов и хлоридов в пермеате. При этом последний содержал физиологически обоснованную норму фторидов при меньшем значении k , чем при отсутствии хлоридов. Концентрация хлоридов во всех проведенных экспериментах не превышала допустимую норму для питьевой воды.

Предложена технологическая схема комплексной переработки солоноватых вод, содержащих фтор, с использованием обратного осмоса низкого давления.

Резюме. Досліджено основні закономірності процесу дефторування води зворотним осмосом низького тиску. Показана висока ефективність (~ 97%) методу з використанням мембрани TFC-75. Також встановлено негативний вплив наявності хлоридів на процес очищення фторовмісних вод. Запропоновано технологічну схему комплексної переробки фторовмісних солонуватих вод з використанням зворотного осмосу.

V.V. Goncharuk, L.A. Deremeshko, M.N. Balakina, D.D. Kucheruk

REGULARITIES OF PROCESS WATER DEFLUORINATION BY REVERSE OSMOSIS OF LOW PRESSURE

Summary

The main mechanisms of the process of reverse osmosis water defluorination of low pressure has been studied. The high rejection coefficient (~ 97%) of the method using a membrane TFC-75 has been shown. Also has been found a negative effect of the presence of chlorides in the process of water purification. Technological scheme of complex processing of fluorine-containing brackish water using reverse osmosis has been proposed.

Список использованной литературы

- [1] *Fawell J., Bailey K., Chilton J. et al.* Fluoride in Drinking-water. – Geneva: WHO, 2006. – 134 p.
- [2] *Вредные вещества в промышленности: Неорганические и элементоорганические соединения / Под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной: В 4-х т. – Л.: Химия, 1997. – Т. 1. – 608 с.*
- [3] *Вода питна. Директива Ради ЄС 98/83ЄС від 03.11.1998 р. – Львів: Леонорм, 2001. – Ч. 2. – С. 323.*
- [4] *Goncharuk V.V. //J. Water Chem. and Technol. – 2007. – 29, N 4. – P. 163 – 196.*
- [5] *Мамченко А.В., Герасименко Н.Г., Дешко И.И., Пахарь Т.А. // Вода і водочисні технології. – 2008. – № 6. – С. 10 – 23.*
- [6] *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications. – California: Mc Grow-Hill, 2000. – 514 p.
- [7] *Первов А.Г.* Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. – М.: МГСУ, 2009. – 232 с.
- [8] *Karaklski K., Gryta M., Morawski A. //Desalination. – 2002. – 145. – P. 315 – 319.*
- [9] *Pontine M., Diawara C., Lhassani A. et al. // Fluorine and Environ. – 2006. – 2. – P. 285.*
- [10] *Гончарук В.В., Балакіна М.М., Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д., Швиденко В.З. // Доп. НАН України. – 2010. – №3. – С. 188 – 193.*
- [11] *Электрод ионоселективный ЭЛИС-131 F //Паспорт. – М.: НПО "Измерител. техника", 2005. – 57 с.*
- [12] *ГОСТ 4245-72.* Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. – Постановление Гос. комитета СССР по стандартам от 09.10.1972 г.
- [13] *Дытнерский Ю.И.* Баромембранные процессы: Теория и расчет. – М.: Химия. – 272 с.

Поступила в редакцию 16.10.2012 г.