

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.05.061>

УДК 628.1.032:66.067.124

Т.Ю. Дульнева, <https://orcid.org/0000-0002-2940-3781>

Л.А. Деремешко

О.І. Баранов

В.В. Гончарук

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

E-mail: cola13@ukr.net

Вплив супутніх іонів на ефективність процесу знефторення води модифікованою керамічною мембраною

Представлено академіком НАН України В.В. Гончаруком

Досліджено закономірності процесу знефторення розчинів трубчастою мікрофільтраційною керамічною мембраною з глинистих мінералів, розробленою в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. Природна вода, як правило, містить разом з фторидами інші макрокомпоненти (супутні іони), які можуть впливати на параметри процесу її знефторення, тому було вивчено вплив різних іонів, зокрема, Cl^- , HCO_3^- і SO_4^{2-} на затримувальну здатність до фторидів керамічної мембрани, модифікованої гідроксосополюками $Al(III)$. Показано, що з підвищенням концентрації солей, що містять вказані іони, при додаванні їх до вихідних розчинів окремо, зростала концентрація F^- у пермеаті. Виявлено, що найбільший негативний вплив на процес знефторення виявляли іони SO_4^{2-} . Присутність у розчині кожного із зазначених іонів індивідуально забезпечувала ГДК F^- у питній воді, а суміш цих іонів значно знижувала ефективність процесу. При цьому нормативне значення ГДК фтору в питній воді досягалося лише при $k < 40\%$, що недостатньо для практичного використання. З урахуванням негативного впливу типових природних аніонів на характеристики процесу знефторення розчину модифікованою керамічною мембраною визначено умови, за яких можна досягти ГДК іонів F^- у питній воді. Встановлено, що ефективність процесу знефторення розчину можна підвищити, якщо збільшити концентрацію $Al(III)$ у мембранопідтримувальній добавці. Оскільки концентрація фторидів у багатьох водних джерелах України досягає $2,5\text{--}5,0\text{ мг/дм}^3$, для досягнення їх нормативних значень ГДК у питній воді є прийнятним використання концентрації $15\text{ мг/дм}^3\text{ } Al(III)$ у мембранопідтримувальній добавці для знефторення води модифікованою керамічною мембраною за наявності у воді інших аніонів.

Ключові слова: питна вода, керамічна мембрана з глинистих мінералів, мікрофільтрація, знефторення, модифікування, супутні іони.

У роботі [1] показана висока ефективність процесу знефторення розчинів мікрофільтраційною трубчастою керамічною мембраною з глинистих мінералів, яка модифікована гідроксосополюками $Al(III)$. Механізм цього процесу полягав в утворенні алюмофто-

Цитування: Дульнева Т.Ю., Деремешко Л.А., Баранов О.І., Гончарук В.В. Вплив супутніх іонів на ефективність процесу знефторення води модифікованою керамічною мембраною. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 5. С. 61–67. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.05.061>

ридних комплексів у результаті адсорбції іонів F^- на поверхні динамічної мембрани, утвореної із $Al(OH)_3$, і подальшій фільтрації такого розчину крізь модифікувальний шар мембрани.

Однак природна вода, як правило, містить разом з фторидами інші макрокомпоненти (супутні іони), які можуть впливати на параметри процесу її знефторення. Тому мета дослідження полягала у вивченні впливу іонів, зокрема, Cl^- , HCO_3^- і SO_4^{2-} на затримувальну здатність до фторидів мікрофільтраційної трубчастої керамічної мембрани з глинистих мінералів, яка модифікована гідроксосополюками $Al(III)$.

Матеріали і методи. Дослідження проведено на стаціонарній дослідній баромембранній установці в проточно-рециркуляційному режимі, в якій використовували трубчасту мікрофільтраційну керамічну мембрану з глинистих мінералів, розроблену в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України [2]. Робоча довжина керамічної мембрани в дослідній комірці становила 95,0 мм, зовнішній і внутрішній діаметри відповідно 11,0 і 5,0 мм, а найбільший діаметр пор — 1,1 мкм. Постійну температуру ($20\text{ }^\circ\text{C}$) розчинів в установці підтримували термостатом $U\ 7^C$. Для приготування модельних розчинів використовували солі NaF , $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $NaCl$, Na_2SO_4 і $NaHCO_3$ марок ч. д. а. і х. ч. Вміст іонів F^- та $Al(III)$ у вихідному і очищеному розчині (пермеаті) визначали відомими методами [3].

Модифікування трубчастої керамічної мембрани проводили, як і в роботі [1], попереднім формуванням на її зовнішній поверхні динамічної мембрани з гідроксосополюк $Al(III)$ за умов, які забезпечували найкращі параметри знефторення розчинів фторидів. Після цього мембраноформування розчин замінювали на робочий із заданими концентраціями фторидів та домішок, а також $Al(III)$, як мембранопідтримувальної добавки.

Результати досліджень та їх обговорення. Як видно з рис. 1, криві 1–3, збільшення тривалості (τ) процесу знефторення розчину NaF з домішкою $NaCl$ керамічною мембраною, модифікованою гідроксосополюками $Al(III)$, зменшувало коефіцієнт затримки (R) іонів F^- при їх вихідній концентрації (C_0F^-) $10,5\text{ мг/дм}^3$, концентрації $Al(III)$ у мембранопідтримувальній добавці ($C_dAl(III)$) $12,5\text{ мг/дм}^3$, pH_0 7,0 і робочому тиску (P) 1,0 МПа. При цьому чим вищою була концентрація іонів Cl^- (C_cCl^-), тим меншим був коефіцієнт затримки іонів F^- .

Такий характер одержаних кривих можна пояснити зменшенням з часом адсорбційної взаємодії між фторидом і гідроксосополюками $Al(III)$, а також екранувальною дією іонів Cl^- на цей процес. За даних умов питома продуктивність мембрани дещо знижувалася (до $0,85\text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$), що свідчило про усадку з часом її модифікувального шару і збільшення його гідродинамічного опору (див. рис. 1, криві 1'–3').

На рис. 2, криві 1–3 показано, що з підвищенням концентрації супутніх іонів (C_c) Cl^- , HCO_3^- і SO_4^{2-} при додаванні до вихідних розчинів NaF окремо однієї із солей відповідно $NaCl$, $NaHCO_3$ і Na_2SO_4 зростала концентрація F^- у пермеаті.

Зниження ефективності процесу знефторення розчину в ряду супутніх іонів $Cl^- < HCO_3^- < SO_4^{2-}$ пов'язано, очевидно, зі збільшенням їх конкурентної дії в процесі формування алюмофторидних комплексів. Найбільший негативний вплив на цей процес виявляли іони SO_4^{2-} внаслідок більшого заряду порівняно з іонами Cl^- і HCO_3^- . Із ряду досліджуваних супутніх аніонів тільки хлориди забезпечували ГДК іонів фтору у питній воді ($0,7\text{--}1,5\text{ мг/дм}^3$) [4]

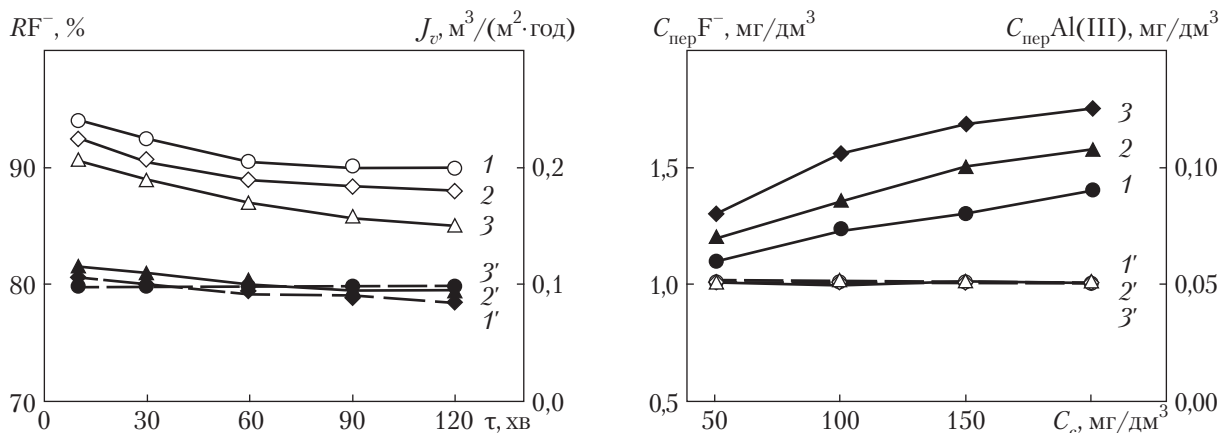


Рис. 1. Вплив тривалості процесу знефторення розчину солі при різних концентраціях у ньому супутніх іонів Cl^- на коефіцієнт затримки F^- (1) у пермеаті (1–3) і питому продуктивність (1'–3') модифікованої керамічної мембрани: $C_0 F^-$ – 10,5 $мг/дм^3$; $C_d Al(III)$ – 12,5 $мг/дм^3$; pH_0 – 7,0; P – 1,0 МПа; $C_c Cl^-$, $мг/дм^3$: 50,0 (1, 1'); 100,0 (2, 2'); 200,0 (3, 3')

Рис. 2. Залежність концентрацій F^- (1–3) та $Al(III)$ (1'–3') у пермеаті від концентрації іонів Cl^- (1, 1'), HCO_3^- (2, 2') і SO_4^{2-} (3, 3'), кожний з яких містився в індивідуальному розчині: $C_0 F^-$ – 10,0 $мг/дм^3$; $C_d Al(III)$ – 12,5 $мг/дм^3$; pH_0 – 6,5; P – 1,0 МПа; τ – 120 хв

(див. рис. 2, крива 1). При цьому концентрація $Al(III)$ у пермеаті практично не змінювалася і була нижчою, ніж ГДК іонів алюмінію у питній воді [4] (див. рис. 2, криві 1'–3'), що свідчило про високу затримувальну здатність модифікованої керамічної мембрани до гідроксосолеводнів $Al(III)$ незалежно від наявності макрокомпонентів у розчині.

Встановлено (рис. 3, крива 1), що при вихідній концентрації F^- у розчині ($C_0 F^-$) < 6,5 $мг/дм^3$, постійних концентраціях $Al(III)$, як мембранопідтримувальної добавки 12,5 $мг/дм^3$, і супутніх іонів SO_4^{2-} (C_c) 100 $мг/дм^3$ досягали ГДК іонів фтору у питній воді. Одержані результати можна пояснити меншим співвідношенням $C_0 F^- : C_d Al(III)$, що сприяло більшій адсорбційній взаємодії F^- з гідроксосолеводнями $Al(III)$. При цьому концентрація $Al(III)$ у пермеаті була, як і в попередньому експерименті, практично постійною і меншою, ніж його ГДК у питній воді.

У зв'язку з тим, що у фторидних водах можуть міститися не тільки окремо іони Cl^- або SO_4^{2-} , але й їх суміші, доцільно було дослідити вплив цих іонів на ефективність процесу знефторення води модифікованою керамічною мембраною.

Із рис. 4, крива 1 видно, що зі збільшенням коефіцієнта відбору пермеату за наявності в розчині іонів Cl^- , HCO_3^- і SO_4^{2-} (присутність кожного із зазначених іонів окремо забезпечувало ГДК F^- у питній воді, див. рис. 2, криві 1–3) зростала концентрація F^- у пермеаті. Нормативне значення ГДК фтору в питній воді досягали лише при $k < 40$ %, що недостатньо для практичного використання. При цьому питома продуктивність мембрани дещо зменшувалася і становила 0,06 $м^3/(м^2 \cdot год)$ (див. рис. 4, крива 2). Такі результати обумовлені тими ж причинами, що і в попередніх експериментах.

Враховуючи негативний вплив типових природних аніонів на характеристики процесу знефторення розчину керамічною мембраною, модифікованою гідроксосолеводнями

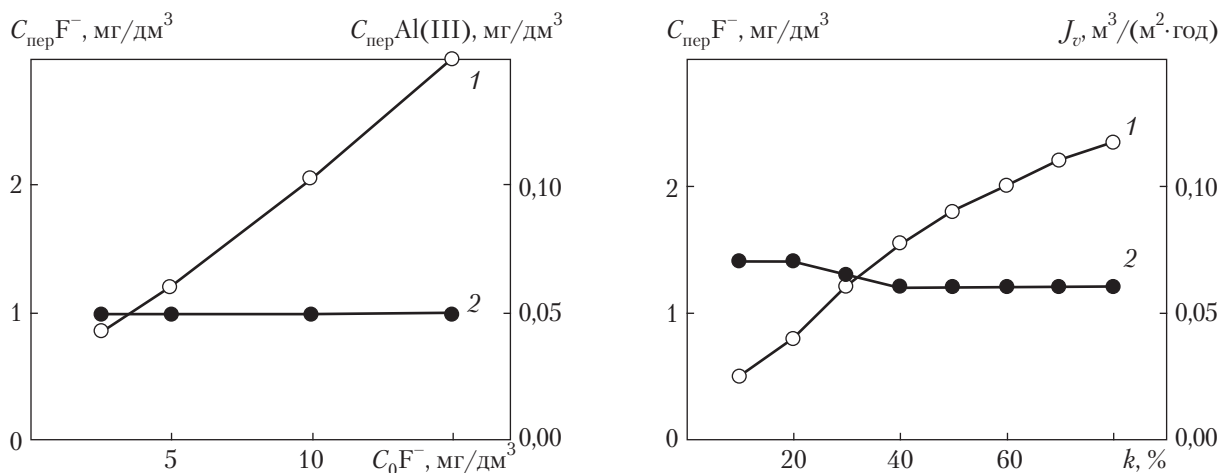


Рис. 3. Концентрації іонів F^- (1) та $Al(III)$ (2) у пермеаті залежно від вихідної концентрації F^- у розчині при постійних концентраціях $Al(III)$, як мембранопідтримувальної добавки, та іонів SO_4^{2-} (C_c): $C_d Al(III)$ – 12,5 мг/дм³; $C_c SO_4^{2-}$ – 100,0 мг/дм³; pH_0 – 7,0; P – 1,0 МПа; τ – 120 хв

Рис. 4. Вплив коефіцієнта відбору пермеату на концентрацію в ньому F^- (1) і питому продуктивність керамічної мембрани (2) за наявності в розчині іонів Cl^- , HCO_3^- і SO_4^{2-} : $C_0 F^-$ – 10,0 мг/дм³; $C_d Al(III)$ – 12,5 мг/дм³; pH_0 – 7,0; P – 1,0 МПа; C_c іонів Cl^- , HCO_3^- і SO_4^{2-} відповідно 200, 150 і 75 мг/дм³

$Al(III)$, необхідно було визначити умови, за яких можна було б досягти ГДК іонів F^- у питній воді.

Як свідчать дані, наведені в табл. 1, збільшення (при $C_0 F^-$ 5 мг/дм³; $C_d Al(III)$ 15 мг/дм³; pH 6,5; P 1,0 МПа; концентрації іонів Cl^- , HCO_3^- і SO_4^{2-} відповідно 200, 150 і 75 мг/дм³) коефіцієнта відбору пермеату під час знефторення розчину модифікованою керамічною мембраною хоча і зменшувало коефіцієнт затримки F^- і, відповідно, підвищувало їх концентрацію у пермеаті, але остання була нижчою, ніж нормативні значення F^- у питній воді. Такий ефект порівняно з попереднім експериментом можна пояснити зменшенням концентрації фторидів у вихідному розчині. При цьому питома продуктивність модифікованої керамічної мембрани зменшувалася внаслідок усадки модифікувального шару і, відповідно, збільшення гідродинамічного опору. Концентрація $Al(III)$ у пермеаті практично не змінювалася і була нижчою (див. табл. 1), ніж його ГДК у питній воді, що свідчило про відсутність впливу суміші супутніх іонів на затримку $Al(III)$.

Встановлено, що ефективність процесу знефторення розчину модифікованою керамічною мембраною за наявності в ньому природних аніонів можна підвищити, якщо збільшити концентрацію $Al(III)$ у мембранопідтримувальній добавці.

Як видно з табл. 2, при вихідній концентрації іонів F^- 10 мг/дм³ і $Al(III)$ у мембранопідтримувальній добавці $Al(III)$ 25 мг/дм³ за інших аналогічних умов (як і в попередньому експерименті) було досягнуто ГДК фтору в питній воді в інтервалі досліджуваних значень коефіцієнта відбору пермеату. При цьому питома продуктивність мембрани зменшувалася, а концентрація іонів алюмінію в пермеаті залишалася постійною та нижчою, ніж їх ГДК у питній воді з тих же причин, що і в попередньому експерименті.

Таблиця 1. Вплив коефіцієнта відбору пермеату на коефіцієнт затримки F^- , концентрацію F^- і $Al(III)$ у пермеаті, а також питомо продуктивність керамічної мембрани за наявності в розчині типових аніонів природних вод

$k, \%$	$R_{F^-}, \%$	$C_{пер} F^-, \text{мг/дм}^3$	$C_{пер} Al(III), \text{мг/дм}^3$	$J_v, \text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$
10	94,4	0,28	0,06	0,10
20	93,8	0,31	0,06	0,09
30	93,0	0,35	0,06	0,08
40	91,4	0,43	0,06	0,08
50	90,0	0,50	0,06	0,07
60	88,6	0,57	0,05	0,07
70	86,8	0,66	0,05	0,07
80	85,0	0,75	0,05	0,07

Примітка: $C_0 F^- - 5,0 \text{ мг/дм}^3$; $C_d Al(III) - 15,0 \text{ мг/дм}^3$; $pH_0 - 6,5$; $P - 1,0 \text{ МПа}$; концентрація іонів Cl^- , HCO_3^- і SO_4^{2-} — відповідно 200, 150 і 75 мг/дм^3 .

Таблиця 2. Залежність коефіцієнта затримки F^- , концентрації F^- і $Al(III)$ у пермеаті та питомої продуктивності керамічної мембрани від коефіцієнта відбору пермеату за наявності в розчині типових аніонів природних вод

$k, \%$	$R_{F^-}, \%$	$C_{пер} F^-, \text{мг/дм}^3$	$C_{пер} Al(III), \text{мг/дм}^3$	$J_v, \text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$
10	95,8	0,42	0,05	0,10
20	94,0	0,60	0,05	0,09
30	93,0	0,70	0,05	0,08
40	92,4	0,76	0,05	0,08
50	91,4	0,86	0,05	0,07
60	90,0	1,00	0,05	0,07
70	88,0	1,20	0,05	0,07
80	87,5	1,25	0,05	0,07

Примітка: $C_0 F^- - 10,0 \text{ мг/дм}^3$; $C_d Al(III) - 25,0 \text{ мг/дм}^3$; $pH_0 - 6,5$; $P - 1,0 \text{ МПа}$; концентрація суміші супутніх іонів Cl^- , HCO_3^- і SO_4^{2-} — відповідно 200, 150 і 75 мг/дм^3 .

Висновки. Отже, щоб досягти ГДК F^- у питній воді керамічною мембраною, модифікованою гідроксосополюками $Al(III)$, за наявності в розчині інших природних аніонів, необхідно варіювати співвідношення концентрації іонів F^- у розчині й іонів $Al(III)$ у мембранопідтримувальній добавці. Оскільки концентрація фторидів у багатьох водних джерелах України досягає 2,5–5,0 мг/дм^3 , використання концентрації $Al(III)$ 15 мг/дм^3 у мембранопідтримувальній добавці за наявності у воді інших аніонів для знефторення води до ГДК фтору у питній воді керамічною мембраною, модифікованою гідроксосопо-

ками Al(III), є прийнятним. Якщо вода містить більшу концентрацію фторидів, то необхідно відповідно збільшувати концентрацію Al(III) у мембранопідтримувальній добавці, але в такому разі зростають реагентні витрати. Тому іншим варіантом знефторення води керамічною мембраною, модифікованою гідроксосполуками Al(III), до норм ГДК фтору в питній воді може бути використання двостадійної схеми знефторення розчину. Одним із способів переробки осаду Al(OH)₃, що містить алюмофторидні комплекси, що утворився на поверхні керамічної мембрани, може бути його використання як флюсу в електrolітичному виробництві алюмінію.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Dulneva T.Y., Deremeshko L.A., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V. Defluorination of water by modified ceramic membranes from clayey minerals. *J. Water Chem. Technol.* 2017. **39**. P. 263–267. <https://doi.org/10.3103/S1063455X17050022>
2. ТУ У 29.2-05417348-014:2014. Мембрани керамічні «Керама». Київ, 2015. 17 с.
3. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.И. Методы исследования качества воды водоемов. Москва: Медицина, 1990. 400 с.
4. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Київ: Мінекономрозвитку України, 2014. 30 с.

Надійшло до редакції 06.06.2022

REFERENCES

1. Dulneva, T. Y., Deremeshko, L. A., Kucheruk, D. D. & Goncharuk, V. V. (2017). Defluorination of water by modified ceramic membranes from clayey minerals. *J. Water Chem. Technol.*, 39, pp. 263-267. <https://doi.org/10.3103/S1063455X17050022>
2. TU U 29.2-05417348-014: 2014. «Kerama» ceramic membranes. Kyiv, 2015 (in Ukrainian).
3. Novikov, Yu. V., Lastochkina, K. O. & Boldina, Z. I. (1990). Methods of research of water quality in reservoirs. Moscow: Medytsyna (in Russian).
4. DSTU 7525:2014. Drinking water. Requirements and methods of quality control. Kyiv: Ministry of Economic Development of Ukraine, 2014 (in Ukrainian).

Received 06.06.2022

T.Yu. Dulneva, <https://orcid.org/0000-0002-2940-3781>

L.A. Deremeshko

O.I. Baranov

V.V. Goncharuk

A.V. Dumansky Institute of Colloidal Chemistry and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: cola13@ukr.net

INFLUENCE OF ACCOMPANYING IONS ON THE EFFICIENCY OF THE WATER DEFLUORINATION PROCESS BY A MODIFIED CERAMIC MEMBRANE

Were investigated the regularities of the process of defluorination of solutions using a tubular microfiltration ceramic membrane made of clay minerals, developed by the A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine. Natural water, as a rule, contains together with fluorides other macrocomponents (accompanying ions) which can influence parameters of process of its defluorination. Therefore, the effect of various ions, in particular, Cl^- , HCO_3^- and SO_4^{2-} , on the fluoride retention capacity of the ceramic membrane modified with Al(III) hydroxy compounds was studied. It is shown that with increasing concentration of salts containing these ions, when adding them to the initial solutions separately, the concentration of F^- in the permeate increased. It was found that SO_4^{2-} ions had the greatest negative effect on the defluorination process. The presence of each of these ions separately provided the MAC F^- in drinking water and the mixture of these ions significantly reduced the efficiency of the process. The normative value MAC of fluorine in drinking water was reached only at $k < 40\%$, which is not enough for practical use. Given the negative effect of typical natural anions on the characteristics of the process of defluorination of the solution by a modified ceramic membrane, it was necessary to determine the conditions under which the MAC of F^- ions in drinking water can be achieved. It was found that the efficiency of the solution defluorination process can be increased by increasing the concentration of Al(III) in the membrane-supporting additive. Since the concentration of fluorides in many water sources of Ukraine reaches $2.5\text{--}5.0\text{ mg/dm}^3$, to achieve their normative values of MAC in drinking water, it is acceptable to use a concentration of 15 mg/dm^3 Al(III) in a membrane-supporting additive for purifying waters from fluorides using a modified ceramic membrane in the presence of other anions in the water.

Keywords: *drinking water, ceramic membrane of clay minerals, microfiltration, defluorination, modification, accompanying ions.*