

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОЧИЩЕННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ВІД ФТОРУ ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ ТА ЇХ АКТИВОВАНИМИ ЗРАЗКАМИ

В.С. Куриленко, Н.М. Толстопалова, О.В. Сангінова, Т.І. Обушенко

Національний технічний університет України

Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, Київ, Україна

vi.kurylenko@kpi.ua

У даній роботі досліджено адсорбцію фторид-іонів (F^-) з використанням природних сорбентів, наприклад бентоніту і цеоліту, а також їх активованих аналогів. Експерименти з адсорбції проводили при різних початкових концентраціях F^- та рівнях рН, з метою оцінки адсорбційної ефективності бентоніту та цеоліту, а також їх активованих версій в різних умовах.

Фтор є хімічним елементом, який присутній у природному середовищі, і його наявність може бути зумовлена як природними процесами, так і людською діяльністю [1]. Хоча в низьких концентраціях фтор має корисний вплив, зокрема, у запобіганні карієсу, висока концентрація фтору в питній воді може стати причиною флюорозу зубів і скелета, що становить серйозну загрозу здоров'ю в багатьох регіонах світу [2]. Тому видалення надлишку фтору з джерел питної води є питанням великої важливості та наукового інтересу.

Для очищення водних розчинів від іонів фтору використовують різні методи, такі як осадження, мембранні процеси, електрокоагуляція, адсорбція та іонний обмін [3]–[7]. Кожен із цих методів має свої переваги і недоліки.

Адсорбція є одним із перспективних підходів до видалення фтору завдяки своїй простоті, економічній ефективності та можливості використання різних адсорбентів. У процесі адсорбції іони фтору накопичуються на поверхні твердого матеріалу або адсорбенту, що дозволяє ефективно знизити концентрацію фтору у воді [8], [9].

Ефективність природних сорбентів часто можна підвищити за допомогою процесів активації або модифікації, спрямованих на збільшення кількості активних центрів або зміну властивостей поверхні для посилення адсорбції фтору [10]. Це дослідження спрямоване на вивчення адсорбційної здатності природних сорбентів та їх активованих версій для видалення фтору.

Матеріали та методи: Адсорбційні експерименти проводили з використанням бентонітових та цеолітових сорбентів при різних вихідних концентраціях фториду (3, 5, 10 та 15 мг/дм³) та значеннях рН (7,5; 3,7; 2; 4; 6; 8). Кислотну активацію сорбентів проводили розчином 2М HNO₃. Доза сорбенту становила від 0,1 до 1 г на 100 мл модельного розчину. Також досліджено вплив часу сорбції на залишковий вміст фторид-іонів.

Загалом досліджено ефективність природних цеоліту та бентоніту без регуляції рН та з регуляцією (Рис.1).

- Бентоніт (рН 7,5)

Ефективність адсорбції бентоніту при нерегульованому рН 7,5 була обмежена, можливо, через несприятливу електростатичну взаємодію між негативно зарядженими іонами F^- і слабо зарядженою поверхнею бентоніту. Наприклад, ступінь видалення фтору зростав від 8,33% ($C_0 = 3$ мг/дм³) до 18% ($C_0 = 10$ мг/дм³), а потім зменшився до 12% ($C_0 = 15$ мг/дм³), що може свідчити про межу сорбційної ємності.

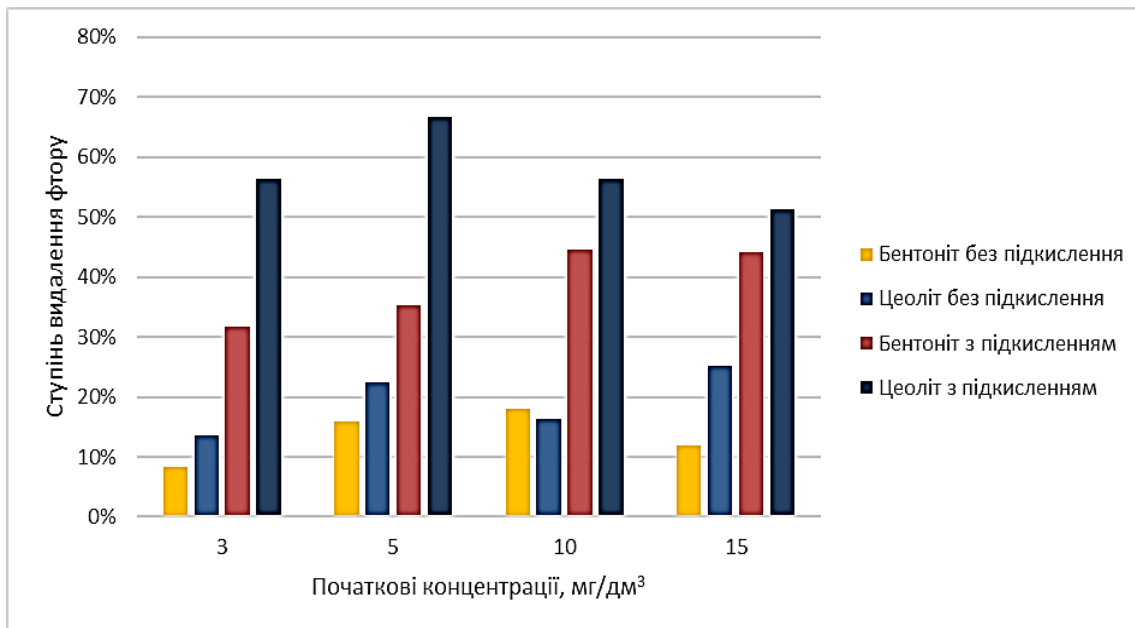


Рисунок 1 Порівняння ефективності сорбції фторид-іонів природними цеолітом на бентонітом

- Цеоліт (рН 7,5)

Цеоліт продемонстрував дещо кращу адсорбційну ефективність, ніж бентоніт при рН 7,5. Вищу ефективність можна пояснити наявністю більш доступних і активних центрів адсорбції на поверхні цеоліту порівняно з бентонітом. Проте загальна адсорбційна здатність залишалася відносно низькою: від 13,67% до 25,13% для початкових концентрацій F^- 3 та 10 мг/дм³ відповідно.

- Бентоніт (рН 3,7 підкислений 0,1 М НСІ)

Підкислення розчину до рН 3,7 значно покращило адсорбційну ефективність бентоніту, причиною є протонування поверхні бентоніту, що сприяло адсорбції іонів F^- через електростатичну взаємодію. Відсоток видалення збільшувався з вищими початковими концентраціями фтору, коливаючись від 31,67% до 44,5%.

- Цеоліт (рН 3,7 підкислений 0,1 М НСІ)

Подібним чином підкислення до рН 3,7 підвищило адсорбційну здатність цеоліту. Протонування поверхні цеоліту могло створити більш активні центри адсорбції, що призвело до вищого відсотка видалення фтору: від 51,33% до 66,8%, причому найвища ефективність спостерігалася при $C_0 = 5$ мг/дм³.

- Цеоліт, активований нітратною кислотою

Кислотна активація з використанням 2М розчину HNO_3 суттєво підвищила ефективність адсорбції цеоліту. Процес активації сприяв видаленню домішок та збільшенню кількості активних центрів адсорбції, що призвело до майже повного видалення іонів фтору для концентрацій 3, 5, 10 та 15 мг/дм³ (розчини №1, №2, №3, №4 відповідно) через 120 хвилин. Було проведено дослідження ступеня видалення відносно часу (Рис. 2), після 15 хвилин від 96,87% до 99,57%, після 180 хвилин була досягнута рівновага у всіх зразках досягаючи ступенів видалення від 99,93% до 99,97%. В зв'язку з цим було вирішено зменшити дозу сорбенту в 10 разів в наступних дослідах.

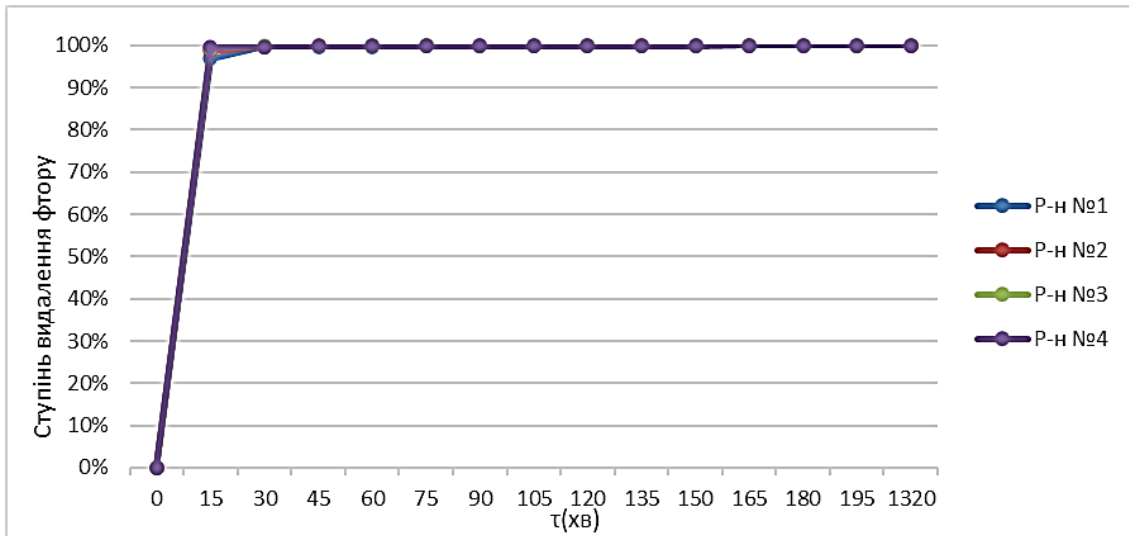


Рисунок 2 Залежність ступеню видалення фтору від часу

Зменшення кількості сорбенту до 0,1 г на 100 мл знижує ступінь видалення фтору. Імовірно, це пов'язано з недостатньою кількістю доступних місць адсорбції для іонів F^- в результаті зменшення кількості сорбенту. Ступінь видалення зменшувався від 95,97% до 52,6% зі зростанням вихідної концентрації модельного розчину (Рис. 3).

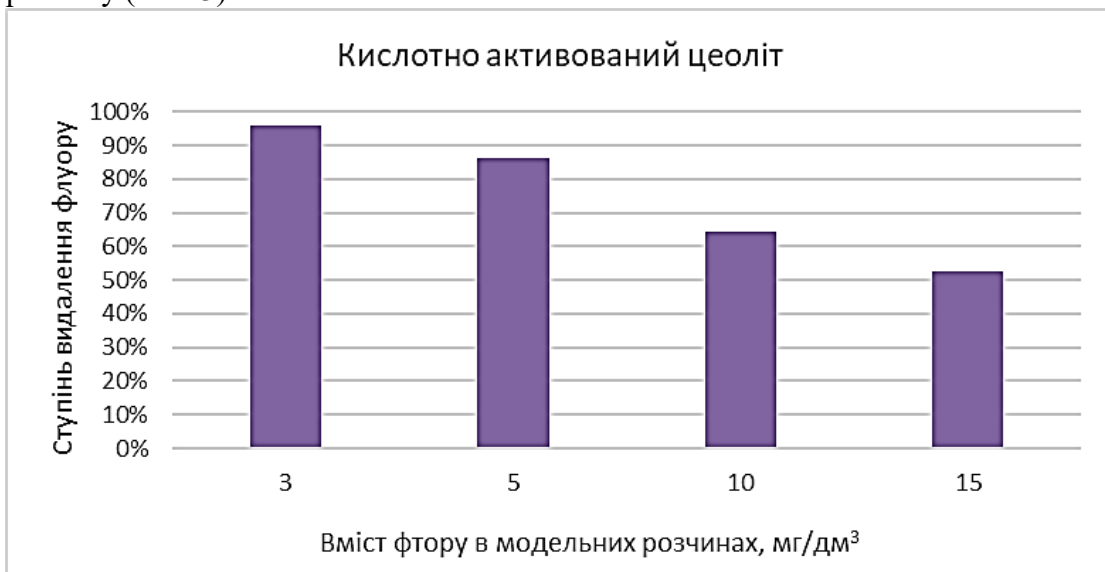


Рисунок 3 Ступінь видалення фтору при зменшенні початкової концентрації

Для визначення впливу дози сорбенту було проведено дослідження з цеолітом (Рис. 4) при початкових концентраціях фтору – 3 мг/дм³ та 5 мг/дм³ використовуючи наступні дози сорбентів: 25 мг, 50 мг, 75 мг, 100 мг, 1000 мг. Якщо провести інтерполяцію, то можна побачити, що при початковій концентрації фтору – 3 мг/дм³ ГДК досягається при дозі сорбенту в 40 мг, а при початковій концентрації фтору в 5 мг/дм³ – 70 мг.

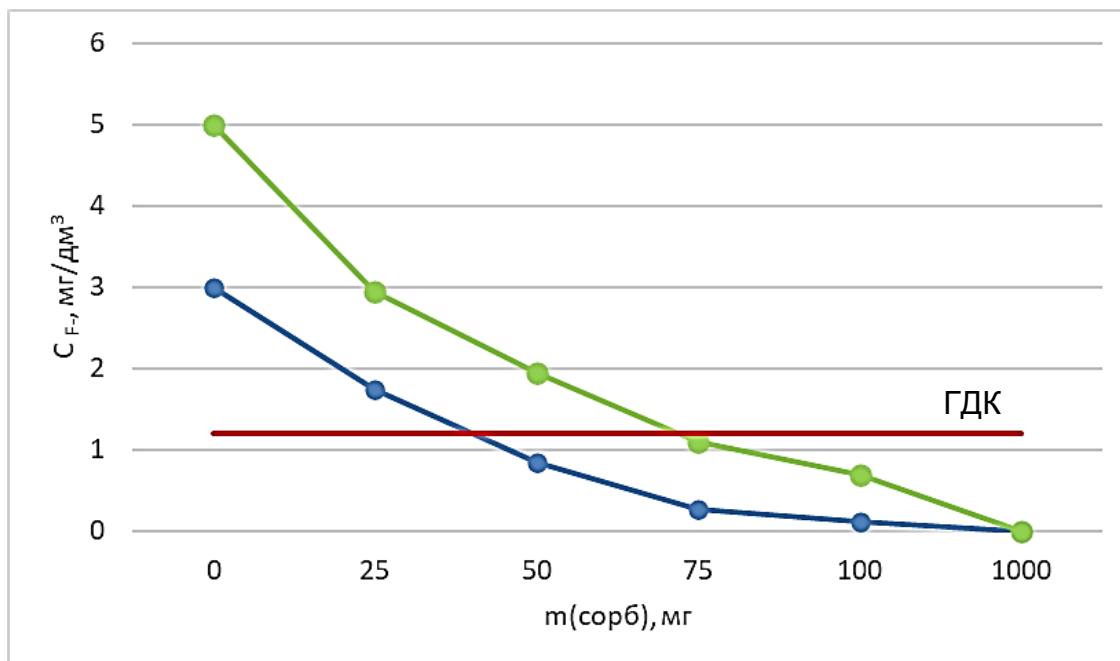


Рисунок 4 Залежність ефективності видалення фтору кислотно активованим цеолітом від дози сорбенту

Можна побачити, що ефективність сорбції зростає із збільшенням дози цеоліту, проте цей зріст не є лінійним. Наприклад, для початкової концентрації фтору 3 мг/дм³, ефективність сорбції при 25 мг становить більше 40%, але коли доза збільшується до 100 мг, видалення підвищується до майже 96%. Це свідчить про те, що вже при невеликій дозі сорбенту можливе високе видалення речовини. Проте при збільшенні початкової концентрації фтору до 5 мг/дм³, доза сорбенту, необхідна для досягнення аналогічного відсотку видалення, збільшується. Це підкреслює важливість вибору оптимальної дози сорбенту в залежності від концентрації забруднювача у воді.

Також подібне дослідження було проведено для бентоніту (Рис. 5) при тих самих початкових концентраціях. Дози сорбенту було змінено на 50 мг, 75 мг, 100 мг, 200 мг, 300 мг, 400 мг, 1000 мг. Результати показали, що ГДК при використанні бентоніту досягається тільки при дозуванні в 118 мг при початковій концентрації фтору 3 мг/дм³ та 184 мг при початковій концентрації фтору 5 мг/дм³. Загалом, результати демонструють, що оптимальні умови для досягнення ГДК в 1,2 мг/дм³ включають використання дози сорбенту 200 мг та відповідної початкової концентрації фторидів.

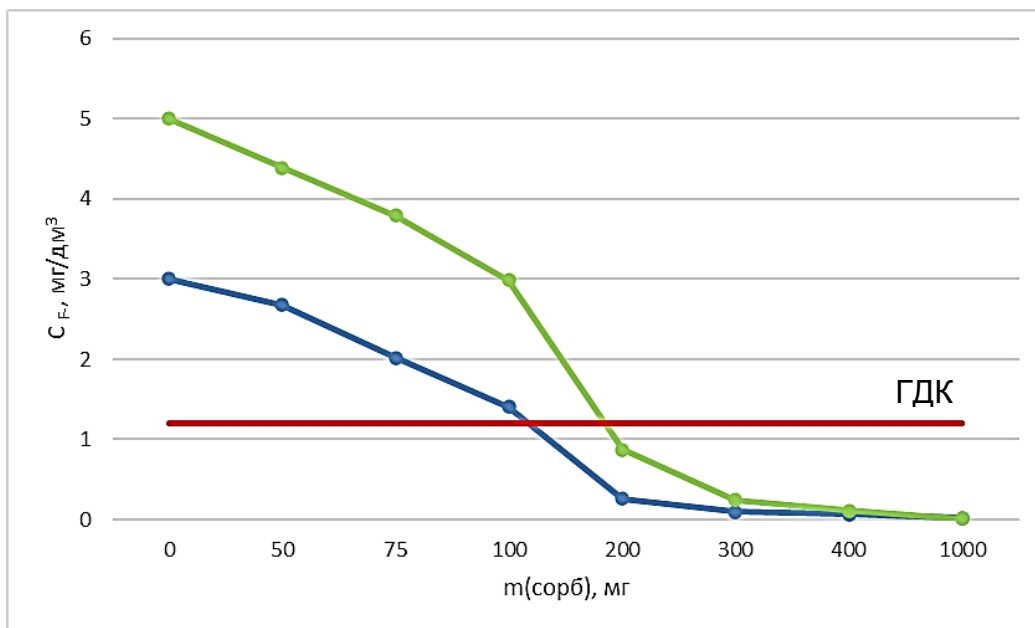


Рисунок 5 Залежність ефективності видалення фтору кислотно активованим бентонітом від дози сорбенту

Проведено дослідження з метою вивчення ефективності різних сорбентів, таких як активований кислотою цеоліт та бентоніт в залежності від часу (Рис. 6). Цеоліт, активований кислотою, проявив високу початкову ефективність у видаленні забруднювача, особливо на початку при нижчих дозах, в порівнянні з бентонітом. Однак, необхідно зазначити, що при подальшому збільшенні дози, ефективність цеоліту у видаленні забруднювача поступово зменшується, що свідчить про швидке насичення його активної поверхні. Бентоніт показав меншу початкову ефективність, його ефективність у видаленні забруднювача показує плавний спад, вказуючи на більш тривалий процес насичення порівняно з цеолітом.

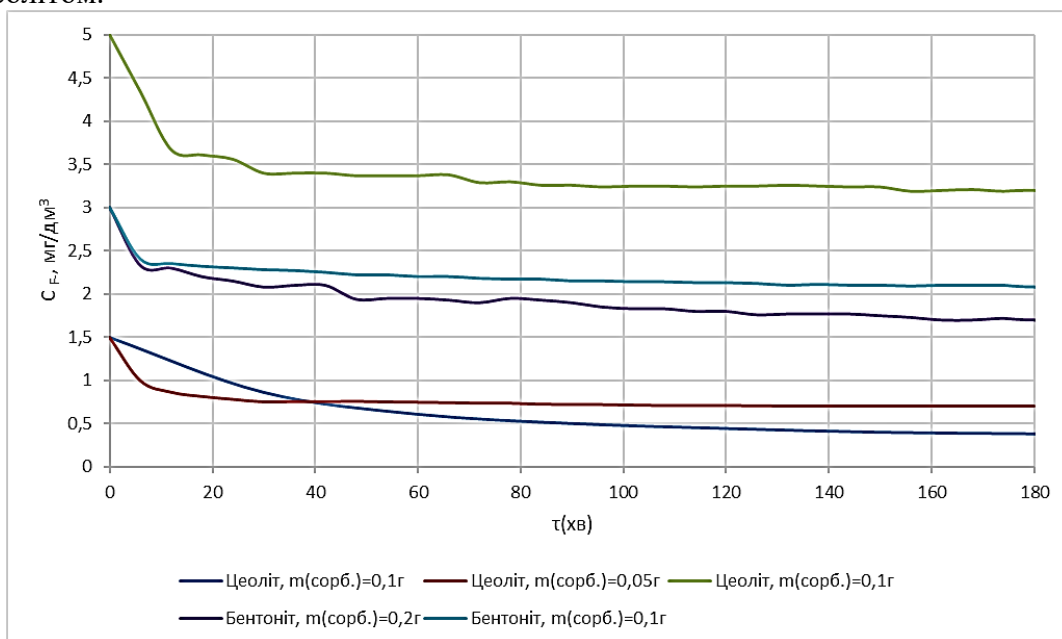


Рисунок 6 Зміна концентрацію фтору від часу при різних умовах

Додатково було виявлено, що концентрація сорбенту впливає на ефективність процесу. Зокрема, для цеоліту вища концентрація сорбенту призводить до нижчої ефективності в порівнянні з меншими концентраціями. Проте такий вплив не є яскраво вираженим для бентоніту. Після досягнення певної дози обидва сорбенти демонструють певну стабілізацію ефективності, що може свідчити про досягнення максимального насичення їхньої активної поверхні.

Підсумовуючи проведені дослідження щодо залежності ефективності сорбції фторидів від типу сорбенту та його обробки – активованій кислотою цеоліт показав високу ефективність видалення фторидів, досягаючи відсотка видалення 96,24% при дозі сорбенту 2 г/дм³, що свідчить про високу активність та наявність пор, здатних сорбувати іонів фтору. Ці результати вказують на важливість детального вивчення механізмів сорбції та оптимізації сорбентів, щоб досягти найкращої ефективності видалення забруднювачів з води.

Подальші дослідження будуть спрямовані на покращення властивостей сорбентів завдяки інноваційним методам модифікації, що можуть підвищити ефективність видалення фторид-іонів із води, сприяючи таким чином забезпеченню чистої питної води у відповідності до глобальних стандартів здоров'я та безпеки.

Список літературних джерел

- 1 W. M. Edmunds and P. L. Smedley, "Fluoride in natural waters," *Essentials of Medical Geology: Revised Edition*, pp. 311–336, Jan. 2013, doi: 10.1007/978-94-007-4375-5_13.
- 2 World Health Organization, "Fluoride in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality," 2009.
- 3 T. Arfin and S. Waghmare, "Fluoride removal from water by various techniques: Review," *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, vol. 2, pp. 560–571, Dec. 2015.
- 4 J. Singh, P. Singh, and A. Singh, "Fluoride ions vs removal technologies: A study," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, no. 6, pp. 815–824, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.06.005>.
- 5 M. Mohapatra, S. Anand, B. K. Mishra, D. E. Giles, and P. Singh, "Review of fluoride removal from drinking water," *J Environ Manage*, vol. 91, no. 1, pp. 67–77, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>.
- 6 M. Suneetha, B. Sundar, and K. Ravindhranath, "Studies on defluoridation techniques: A critical review," vol. 8, pp. 295–309, Dec. 2015.
- 7 P. Renuka and K. Pushpanjali, "Review on Defluoridation Techniques of Water 1," 2013.
- 8 A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, and M. Sillanpää, "An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, pp. 499–511, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.CEJ.2012.12.038.
- 9 G. Alagumuthu and M. Rajan, "Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon," *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, no. 3, pp. 451–457, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.CEJ.2010.01.017.
- 10 A. Bhatnagar, E. Kumar, and M. Sillanpää, "Fluoride removal from water by adsorption –A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, no. 3, pp. 811–840, Jul. 2011, doi: 10.1016/J.CEJ.2011.05.028.