

Національна академія наук України  
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського

**ДЕРЕМЕШКО ЛЮДМИЛА АРКАДІЇВНА**

УДК [628.1.032:546.1]544.725.2+542.87

**ЕКОЛОГІЧНО ОБГРУНТОВАНЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ФТОРИДІВ  
БАРОМЕМБРАННИМИ МЕТОДАМИ З ПЕРЕРОБКОЮ ВІДХОДІВ**

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Кучерук Дмитро Дмитрович,**  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
провідний науковий співробітник відділу хімії, фізики  
та біології води

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Максін Віктор Іванович,**  
Національний університет біоресурсів  
і природокористування України,  
професор кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії  
та якості води і кафедри екології агросфери  
та екологічного контролю

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Дзязько Юлія Сергіївна,**  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України,  
провідний науковий співробітник відділу фізико-  
неорганічної хімії

Захист відбудеться «10» жовтня 2019 р. о 14<sup>00</sup> год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, бульв. Акад. Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, бульв. Акад. Вернадського, 42.

Автореферат розісланий «    » вересня 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук

М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Фтор належить до елементів високої хімічної і біологічної активності. Його кількість у навколишньому середовищі постійно збільшується. Надлишок фторид-іонів у питній воді викликає флюороз скелета. На Лівобережній Україні розташована Бучацька біогеохімічна провінція з надлишком фторидів у питній воді, де близько 60 % усіх діючих артезіанських свердловин забезпечуються водою із бучацького водоносного горизонту (глибина 140–220 м). У 83 % цих свердловин концентрація фторидів перевищує гранично допустиму концентрацію ( $1,5 \text{ мг/дм}^3$ ), а максимальна концентрація може досягати 12–18  $\text{мг/дм}^3$  і більше. Високий рівень фторид-іонів в артезіанській воді Бучацької біогеохімічної провінції зумовлений покладами фосфоритових пісків із домішками флюоритів.

Крім надлишку фторидів у водах бучацького горизонту, як правило, спостерігається значний вміст хлоридів ( $\geq 300 \text{ мг/дм}^3$ ) та низький – кальцію і магнію. Лужність води переважає над жорсткістю, що посилює біологічну агресивність фтору. Джерелом підвищеного вмісту фторидів є й атмосферні опади; стічні води, наприклад, підприємств скляної, хімічної промисловості та рудозбагачувальних фабрик, а також деякі шахтні води.

Сполуки фтору беруть участь у процесах мінералізації кісткової тканини та зубів, тому організмові людини однаково шкодить як їх надлишок, так і нестача. Згідно з сучасними уявленнями, гігієнічні нормативи фізіологічної повноцінності макро- і мікроелементного складу питної води включають, крім загальної мінералізації, жорсткості та ін., також і фторид-іони на рівні концентрацій  $0,7\text{--}1,5 \text{ мг/дм}^3$ . Якщо вміст фторидів у питній воді перевищує  $1,5 \text{ мг/дм}^3$ , то вона підлягає знефторенню. На сьогодні не існує єдиного досконалого способу знефторення води. Більшість існуючих методів (реагентні, сорбційні, іонообмінні) мають цілий ряд недоліків, які перешкоджають їх використанню на практиці. Достатньо ефективним показав себе електрохімічний метод знефторення, проте широкому впровадженню його заважає необхідність високих енерговитрат і неможливість обробки великих об'ємів води. Баромембранне вилучення фторидів з природних вод є відносно новим способом і поряд з зазначеними методами останніми роками широко застосовується на практиці. Саме баромембранні методи, в арсеналі яких на даний час є значна кількість мембран з різноманітною роздільною здатністю, дозволяють вилучати надлишковий вміст фторидів з джерел питного водопостачання до фізіологічно обгрунтованого рівня їх концентрацій в очищеній воді (пермеаті). Утворені після мембранних методів очищення концентровані розчини (ретентати) фторид-іонів, які несуть екологічну загрозу, необхідно знешкодувати. Доцільно з цією метою використовувати електрохімічні методи (гальвано- та електрокоагуляцію). Це дозволить вилучити надлишок фторидів із висококонцентрованого розчину у вигляді осаду, який після обробки може бути використаний як компонент у деяких промислових

галузях та виробництвах (для промислового отримання металічного алюмінію, виробництва кераміки, скла, емалей, цементу та ін.).

Таким чином, дослідження ефективності і закономірностей мембранних процесів очищення природних вод від фторид-іонів до рівня питних з одночасною переробкою відходів є актуальним екологічним завданням отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води та захисту водних об'єктів і навколишнього середовища.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.** Дисертаційна робота виконувалась у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України у відповідності до науково-дослідницьких тем НАН України: «Створення наукових засад управління процесами вилучення і трансформації органічних і неорганічних речовин при обробці води» (2007-2011 рр., № державної реєстрації 0107U000149, виконавець); «Розробка нових підходів до оцінки і кондиціювання якості води» (2012-2016 рр., № державної реєстрації 0112U000040, виконавець); «Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічними властивостями води, у тому числі її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості питної води» (2012-2016 рр., № державної реєстрації 0112U000038, виконавець); «Розвиток наукових основ хімії, фізики та біології води» (2017-2021 рр., № державної реєстрації 0117U000014, виконавець); «Фундаментальні основи ефективного використання комплексу хімічних, фізичних і біологічних методів дослідження водних систем» (2017-2021 рр., № державної реєстрації 0118U100375, виконавець) та науково-дослідної роботи молодих учених НАН України «Комплексне очищення води із переробкою відходів» (2017-2018 рр., № державної реєстрації 0117U0006172, виконавець).

**Мета і задачі досліджень.** Мета роботи полягала у визначенні раціональних умов знефторення природних вод баромембранними методами з використанням різних типів мембран та переробки утворених ретентатів електрохімічними методами для уникнення вторинного забруднення довкілля.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

✓ дослідити ефективність процесів знефторення води мікрофільтраційною та ультрафільтраційною трубчастими керамічними мембранами із глинистих мінералів;

✓ визначити можливості використання мікрофільтраційної трубчастої деревної мембрани, як нового дешевого екологічного матеріалу, в процесі очищення води, зокрема, від фторидів;

✓ визначити основні фізико-хімічні залежності та технологічні параметри процесу очищення води від фторид-іонів нанофільтрацією та зворотним осмосом низького тиску для досягнення їх ГДК у питній воді і встановлення концентраційних меж застосування вказаних процесів для різних мембран, представлених на ринку України;

✓ вивчити особливості електрохімічної обробки висококонцентрованих фторовмісних вод методами гальвано- й електрокоагуляції з метою знешкодження ретентатів зворотньоосмотичного очищення води від фторидів з отриманням осадів для подальшої їх переробки на цінні компоненти.

*Об'єкт дослідження:* процеси очищення води від фторидів баромембранними методами та переробки утворених ретентатів електрохімічними методами.

*Предмет дослідження:* різні типи мембран, фторовмісні модельні розчини і реальні підземні води з підвищеним вмістом фторидів.

*Методи дослідження:* визначення концентрацій речовин і контролю фізико-хімічних процесів очищення води здійснювали методами фотометричного аналізу, потенціометрії, титриметрії та рН-метрії. Експериментальні результати обробляли статистичними методами аналізу.

**Наукова новизна отриманих результатів.** У результаті виконаних досліджень по вирішенню поставленої наукової задачі нами вперше:

- визначено високу ефективність (98–99 %) процесу очищення води від фторид-іонів розробленою в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України мікрофільтраційною трубчастою керамічною мембраною із глинистих мінералів, модифікованою гідроксосолюками Al(III), встановлено основні залежності та параметри її ефективного застосування;
- з'ясовано можливість ефективного застосування розробленої в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України деревної мембрани, як нового дешевого екологічного матеріалу, в процесах очищення води, зокрема, від фторидів та алюмінію;
- встановлено концентраційні межі та параметри раціонального застосування полімерних нанофільтраційної та зворотньоосмотичних мембран, представлених на ринку України, з метою досягнення фізіологічно обґрунтованого вмісту фторидів у питній воді (0,7–1,5 мг/дм<sup>3</sup>).
- запропоновано здійснювати електрохімічну переробку ретентатів, утворених при зворотньоосмотичному очищенні води від фторидів, методами гальвано- та електрокоагуляції, а також проведено дослідження з визначення умов їх реалізації на практиці;
- показано високу ефективність процесу знефторення і знезараження води гальванокоагуляцією з використанням шунгіту.

**Практичне значення одержаних результатів.** Встановлено можливості використання нових мікрофільтраційних трубчастих мембран із дешевих природних та екологічних матеріалів (глинистих мінералів і деревини) для очищення фторовмісних природних вод. Визначено раціональні умови процесів очищення води цими мембранами від іонів F<sup>-</sup> до норми їх ГДК у питній воді.

Визначено робочі параметри процесу очищення фторовмісних солонуватих вод методом зворотного осмосу низького тиску, на основі якого розроблено побутову установку для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області та отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води.

Запропоновано переробку утворених у процесі баромембранного знефторення води ретентатів електрохімічними методами з метою уникнення вторинного забруднення навколишнього середовища та вилучення фториду алюмінію ( $AlF_3$ ), який є цінним компонентом для промисловості.

Отримані результати є основою для вибору найраціональнішого процесу з використанням сучасних методів та матеріалів для очищення природних вод від фторидів, у залежності від їх вихідного складу, для отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води і переробки відходів. Комплексний підхід у поєднанні баромембранних та електрохімічних методів забезпечить необхідну глибину очищення води від фторидів і можливих супутніх іонів та значно зменшить чи навіть повністю виключить вторинне забруднення довкілля.

**Особистий внесок здобувача** полягає у виконанні основного об'єму теоретичних та експериментальних досліджень, викладених в дисертаційній роботі, а саме: фізико-хімічних досліджень очищення води електрохімічними та баромембранними методами на різних видах мембран і пов'язаних із ними математичних розрахунків, потенціометричному визначенні рН та концентрації фторидів, фотометричному визначенні концентрацій алюмінію, комплексометричному визначенні концентрацій іонів кальцію, титриметричному визначенні вмісту хлорид-іонів та гідрокарбонатів, обробці та аналізі отриманих даних, аналізі та оформленні результатів у вигляді статей та інших наукових публікацій. Постановка задач та узагальнення результатів досліджень виконані спільно із науковим керівником д.х.н. Кучеруком Д.Д. Консультації з теоретичних та експериментальних досліджень та інтерпретацію отриманих результатів проведено із к.х.н. Балакіною М.М. та к.х.н. Дульнєвою Т.Ю. Підбір та наладку обладнання здійснювали спільно з пров. інж. Барановим О.І. та м.н.с. Пищаєм І.Я.

**Апробація матеріалів дисертації.** Результати досліджень, представлених в дисертаційній роботі, доповідалися і обговорювалися на наукових конференціях: XII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2009 р.); XIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, Україна, 2010 р.); 4-му Міжнародному екологічному форумі «Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета» (Херсон, Україна, 2012 р.); II Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні ресурсозберігаючі технології. Проблеми та перспективи» (Одеса, Україна, 2012 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водо підготовки» (Київ, Україна, 2015); Міжнародній науково-практичній конференції «Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії» (Київ, Україна, 2018 р.).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 17 наукових робіт, у тому числі 8 статей – у наукових профільних виданнях та 6 доповідей на

наукових конференціях, отримано 3 патенти України (2 на винахід і 1 на корисну модель).

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 187 сторінок друкованого тексту, з яких основний текст складає 174 сторінки. Робота містить 60 рисунків та 23 таблиці. Список використаних джерел містить 176 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, об'єкт, предмет та задачі роботи, показано її наукову новизну, теоретичне значення, практичну цінність, а також висвітлено особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** розглянуто вплив фторид-іонів на здоров'я людини, а також описано основні джерела та поширення фторидів у воді, зокрема в поверхневих і підземних водах України. Наведено огляд основних методів вилучення фторид-іонів з води, вказано їх основні переваги та недоліки. Проаналізовано доцільність застосування сучасних баромембранних методів очищення води, в арсеналі яких знаходиться велика кількість мембран з різною роздільною здатністю. Вказано на суттєвий недолік найбільш розповсюдженого на сьогодні методу зворотного осмосу – утворення ретентатів, що є значною екологічною загрозою. На основі проведеного аналізу сучасного стану проблеми очищення води від фторид-іонів визначено наукові задачі, вирішення яких дає змогу досягти головної мети роботи.

У **другому розділі** наведено характеристики об'єктів дослідження, методики проведення експериментів та опис експериментальних установок. Приведено показники води, відібраної із артезіанських свердловин у м. Миргород Полтавської та м. Носівка Чернігівської областей. Описано методики фільтрування на керамічних, деревних і полімерних мембранах, а також характеристики вказаних мембран. Представлено схеми експериментальних і дослідно-промислових баромембранних установок, барабанного та вертикального гальванокоагуляторів, електрокоагулятора. Вказано методи визначення фторидів, хлоридів, гідрокарбонат-іонів, рН, іонів кальцію, загального вмісту заліза, алюмінію. Наведено методики розрахунку робочих характеристик мембран у баромембранних процесах та статистичні методи обробки результатів.

**Третій розділ** роботи присвячено дослідженню фізико-хімічних залежностей та встановленню робочих параметрів процесу знефторення води мікрофільтраційною та ультрафільтраційною трубчастими мембранами із глинистих мінералів.

Було визначено умови формування на вітчизняній керамічній мембрані динамічної мембрани (ДМ) із гідроксосполук  $Al(III)$  з концентрацією  $Al(III) = 65,0 \text{ мг/дм}^3$ , при цьому керамічна мембрана затримувала алюміній практично повністю і концентрація його у пермеаті досягала значення їх ГДК

у питній воді ( $0,2 \text{ мг/дм}^3$ ), що можна пояснити її стеричним механізмом дії, який ґрунтується на різниці розмірів пор мембрани і часток гідроксисполук алюмінію (ГСА) у воді.

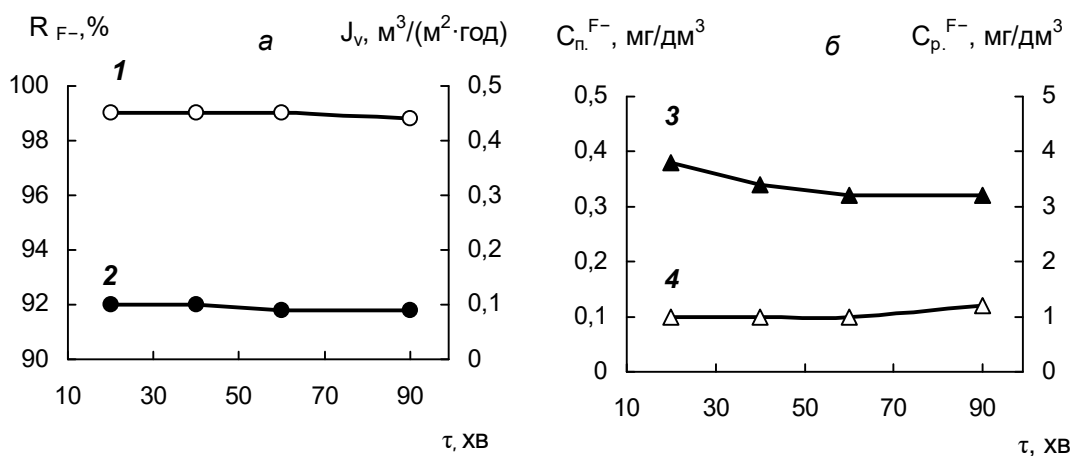


Рис. 1. Залежності коефіцієнта затримування ( $R$ ) іонів  $F^-$  (1), питомої продуктивності ( $J_v$ ) мембрани (2) (а), концентрації  $F^-$  у пермеаті ( $C_{п.}$ ) (4) і в ретентаті ( $C_{р.}$ ) (3) (б) від тривалості дефторування води

З рис.1-а (крива 1) видно, що сформована ДМ мала високий коефіцієнт затримування  $R$  іонів  $F^-$  (98–99 %) при їх концентрації у вихідному розчині ( $C_0$ )  $10,3 \text{ мг/дм}^3$ ,  $pH_0 = 6,5$ , робочому тиску ( $P$ )  $1,0 \text{ МПа}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  і концентрації в мембранопідтримуючій добавці  $C_{\text{доб. Al(III)}} 11,0 \text{ мг/дм}^3$ . При цьому відбувається зв'язування іонів  $F^-$  гідроксисполуками  $\text{Al(III)}$  або їх сорбція на гідроксиді алюмінію; значення  $J_v$  мембрани практично не змінювалося і становило  $0,1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  (рис. 1-а, крива 2), що обумовлено її динамічним режимом роботи. Про адсорбційну взаємодію компонентів системи свідчило зниження концентрації  $F^-$  як у пермеаті (рис. 1-б, крива 4), так і в ретентаті (крива 3), однак до значень, відповідно нижче і вище їх ГДК у питній воді. А концентрація  $\text{Al(III)}$  у пермеаті досягала значення їх ГДК у питній воді.

Зміна  $pH_0$  в інтервалі 5–8 при  $C_0^{F^-} = 10,3 \text{ мг/дм}^3$ ,  $P = 1,0 \text{ МПа}$ ,  $\tau = 90 \text{ хв}$  і  $C_{\text{доб. Al(III)}} = 11,0 \text{ мг/дм}^3$  істотно впливала на роздільні властивості ДМ (рис. 2-а). Так, якщо максимальне значення  $R$  іонів  $F^-$  (98–99 %) спостерігалось при  $pH_0$  6–6,3, то вже при  $pH_0 = 5$  воно знижувалося до 85,4 %, а при  $pH_0$  8 – до 57,3 % (рис. 2-а, крива 1). Помітне зниження значень  $R$  іонів  $F^-$  при  $pH_0 > 6$  можна пояснити перезарядженням часток гідроксисполук  $\text{Al(III)}$ . Як відомо, ізоелектрична точка ГСА знаходиться  $\sim pH$  6,5. Суттєве значення за цих умов має збільшення середнього діаметра пор ДМ у результаті зростання розмірів часток гідроксисполук  $\text{Al(III)}$ , що підтверджує підвищення значення  $J_v$  мембрани при  $pH_0 > 6$  (рис. 2-а, крива 2). Зменшення розмірів часток ГСА, які можуть проходити разом з зв'язаними іонами  $F^-$  крізь пори ДМ, очевидно, знижувало значення  $R$  іонів  $F^-$  при  $pH_0 = 5$ . Аналогічним чином змінювалися за цих умов концентрації іонів  $F^-$  і  $\text{Al(III)}$  у пермеаті (рис. 2-б, криві 3, 4).



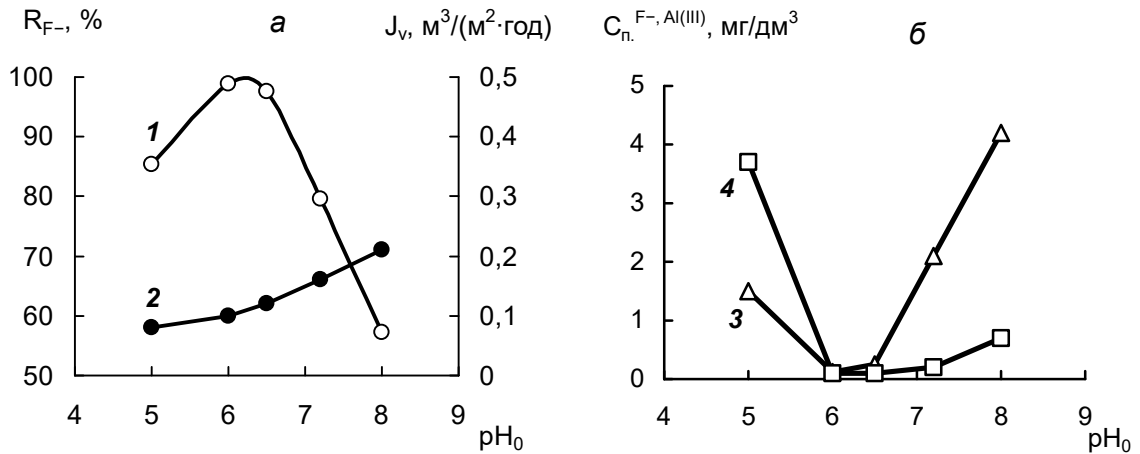


Рис. 2. Вплив рН розчину на  $R$  іонів  $F^-$  (1) і  $J_v$  мембрани (2) (а), а також концентрації  $F^-$  (3) і  $Al(III)$  (4) у пермеаті (б)

З огляду на наявність нижньої і верхньої меж значень ГДК іонів  $F^-$  у питній воді ( $0,7 < \text{ГДК} < 1,5 \text{ мг/дм}^3$ ), було досліджено вплив на розділові властивості ДМ коефіцієнта відбору  $k$  пермеату. Згідно з отриманими даними: при  $C_0^{F^-} = 10,3 \text{ мг/дм}^3$ ,  $pH_0 = 6,5$ ,  $P = 1,0 \text{ МПа}$  і  $C_{\text{доб.}}^{Al(III)} = 5,5 \text{ мг/дм}^3$  зі збільшенням  $k$  до 30 % значення  $R$  іонів  $F^-$  залишалося практично незмінним (97,1 %). Подальше підвищення  $k$  до 80 % знижувало  $R$  іонів  $F^-$  до 94,5 %, що пов'язано зі збільшенням впливу концентраційної поляризації. Аналогічним чином змінювалася за цих умов концентрація іонів  $F^-$  у пермеаті, досягаючи нижньої межі їх ГДК ( $0,7 \text{ мг/дм}^3$ ) при  $k = 80$  %. Концентрація  $Al(III)$  у пермеаті не перевищувала їх ГДК у питній воді в усьому інтервалі значень  $k$ ; при цьому величина  $J_v$  практично не змінювалася.

Встановлено (рис. 3-а, крива 1), що з підвищенням  $C_0^{F^-}$  до  $20,0 \text{ мг/дм}^3$  значення  $R$  іонів  $F^-$  змінювалося незначно і досягало 96,6 % (при  $pH_0 = 6,5$ ;  $P = 1,0 \text{ МПа}$ ;  $C_{\text{доб.}}^{Al(III)} = 5,5 \text{ мг/дм}^3$ ;  $k = 80$  %). Подальше підвищення  $C_0^{F^-}$  різко знижувало  $R$  іонів  $F^-$ , що також переважно пов'язано зі зменшенням адсорбційної ємності активного і підтримуючого шарів ДМ.

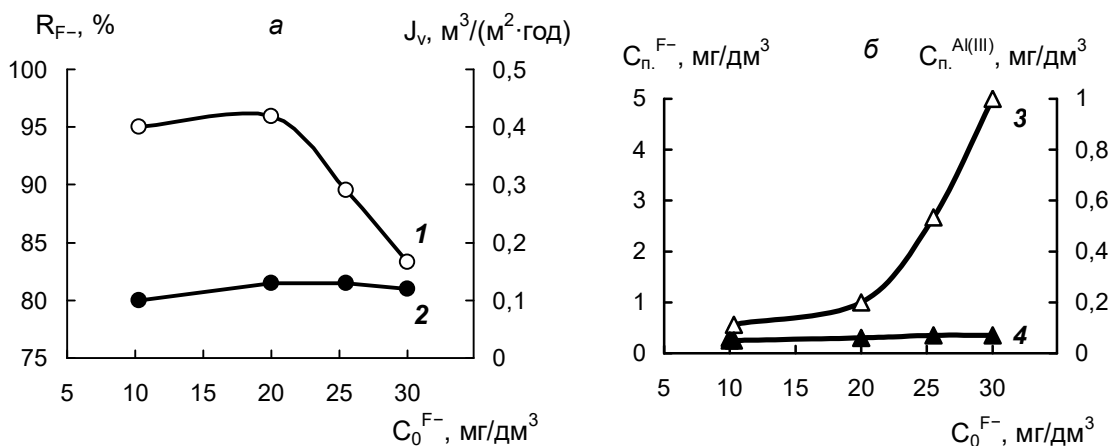


Рис. 3. Вплив вихідної концентрації  $F^-$  у розчині на  $R$  (1) і  $J_v$  мембрани (2) (а), а також на концентрацію  $F^-$  (3) і  $Al(III)$  (4) у пермеаті (б)

Значення  $J_v$  мембрани у всьому інтервалі зміни  $C_0^{F^-}$  залишалося практично незмінним (рис. 3-а, крива 2). Концентрація іонів  $F^-$  у пермеаті (рис. 3-б, крива 3), досягала інтервалу значень їх ГДК у питній воді при  $C_0^{F^-} = 11,0\text{--}22,0$  мг/дм<sup>3</sup>. Було також виявлено, що концентрація іонів  $Al(III)$  мембранопідтримуючої добавки і старіння колоїдних часток гідроксосполук  $Al(III)$  суттєво впливали на розділові властивості ДМ.

Таким чином, показана висока ефективність процесу знефторення води за допомогою мікрофільтраційних трубчастих керамічних мембран з глинистих мінералів, модифікованих динамічним шаром з гідроксосполук  $Al(III)$ , і можливість їх використання для знефторення води до норми ГДК у питній воді при  $C_0^{F^-}$  до 22,0 мг/дм<sup>3</sup>,  $pH_0$  6,5–7,  $P=1,0$  МПа і введені мембранопідтримуючої добавки з  $C_{доб. Al(III)}$  4,0–6,0 мг/дм<sup>3</sup>.

Були проведені дослідження по визначенню ефективності процесу знефторення води з підвищеним вмістом заліза за допомогою ультрафільтраційних мембран. Попередньо встановлено, що для реалізації зазначеного процесу оптимальний робочий тиск становив 1,0 МПа.

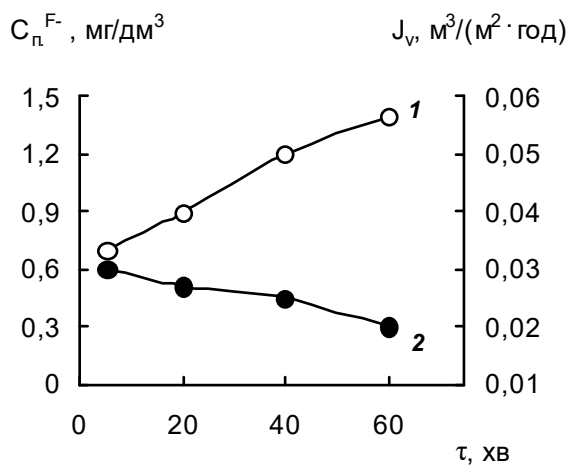


Рис. 4. Залежності концентрації  $F^-$  у пермеаті (1) та питомої продуктивності  $J_v$  мембрани (2) від тривалості  $\tau$  процесу знефторення води

На рис. 4, крива 1 показано, що зі збільшенням тривалості  $\tau$  фільтрування до 60 хв вихідного розчину з  $C_0^{F^-} = 10,5$  мг/дм<sup>3</sup> і  $C_0^{Fe(III)} = 32,0$  мг/дм<sup>3</sup>, при  $pH_0 = 3,5$  і  $P = 1,0$  МПа концентрація  $F^-$  у пермеаті ( $C_{п. F^-}$ ) хоча і збільшувалась, але знаходилась на рівні їх ГДК у питній воді (0,7–1,5 мг/дм<sup>3</sup>). Збільшення  $C_{п. F^-}$  можна пояснити зменшенням їх адсорбції гідроксосполуками заліза (ГСЗ), а зниження значення  $J_v$  мембрани – закупорюванням її пор. Слід відмітити, що значення  $J_v$  у цьому випадку значно менше, ніж у мікрофільтраційних мембран.

Зі збільшенням концентрації  $F^-$  у вихідному розчині від 7,4 до 10,5 мг/дм<sup>3</sup>, при  $C_0^{Fe(III)} = 25,3$  мг/дм<sup>3</sup>,  $pH_0 = 3,0$ ,  $P = 1,0$  МПа і  $\tau = 60$  хв концентрація  $F^-$  у пермеаті різко зростала, але не перевищувала 1,5 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 5, крива 1). При  $C_0^{F^-} < 7,5$  мг/дм<sup>3</sup> значення  $C_{п. F^-}$  було меншим, ніж нижня межа їх ГДК (0,7 мг/дм<sup>3</sup>) (рис. 5, крива 1). Значення  $J_v$  керамічної мембрани за цих умов дещо зменшувалось (рис. 5, крива 2), що свідчило про формування на ній ДМ із ГСЗ, а потім практично не змінювалось, що відповідало стаціонарному режиму її роботи.

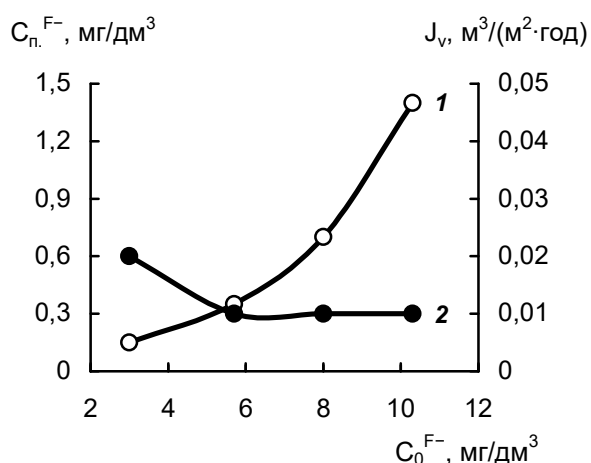


Рис. 5. Вплив  $C_0^{F^-}$  у розчині на концентрацію  $C_{п.}^{F^-}$  (1) та значення  $J_v$  мембрани (2)

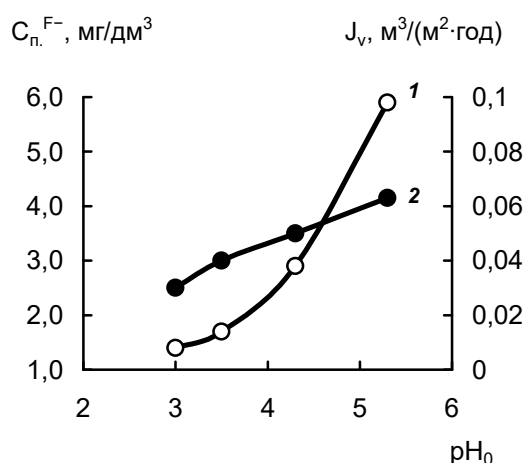


Рис. 6. Вплив  $pH_0$  вихідного розчину на концентрацію  $C_{п.}^{F^-}$  (1) і значення  $J_v$  мембрани (2)

Збільшення  $pH_0$  розчину при  $C_0^{F^-} = 8,0-10,5$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_0^{Fe(III)} = 22,5$  мг/дм<sup>3</sup>,  $P = 1,0$  МПа і  $\tau = 60$  хв призводило до зростання значення  $C_{п.}^{F^-}$  (рис. 6, крива 1), що викликано збільшенням розмірів часток гідроксосполук Fe(III) і відповідно пор модифікуючого шару. Про це свідчило також збільшення значення  $J_v$  мембрани (рис. 6, крива 2). Однак, при  $pH_0 = 3,0-3,5$  значення  $C_{п.}^{F^-}$  не перевищувало верхньої межі їх ГДК, що можна пояснити більшою адсорбційною взаємодією  $F^-$  з дрібнішими частками гідроксосполук Fe(III), що утворилися за цих умов. Таким чином, визначено параметри процесу знефторення води з підвищеним вмістом заліза керамічними мембранами до норм ГДК у питній воді у кислому середовищі, що потребує подальшої нейтралізації.

У **четвертому розділі** представлено результати дослідження ефективності процесу очищення природних вод, в які потрапляють стоки криолітового виробництва, від  $F^-$  і Al(III) мікрофільтраційною трубчастою деревною мембраною.

Попередньо встановлено високу ефективність очищення розчинів Al(III) деревною мембраною. Показано (рис.7 криві 1–3), що при вихідній концентрації Al(III) 29,5 мг/дм<sup>3</sup>,  $P = 1,0$  МПа і  $\tau = 20,0$  °C коефіцієнт затримування Al(III) становив 99,9 % при  $pH$  6,6–8,1. За даних умов концентрація Al(III) в очищеній воді досягала норми ГДК у питній воді і навіть була нижчою. Підвищення ефективності процесу очищення води від Al(III) обумовлено формуванням на поверхні деревної трубки додаткового затримуючого шару у вигляді ДМ із ГСА. Механізм дії цієї мембрани заснований на тому ж принципі, що і керамічної.

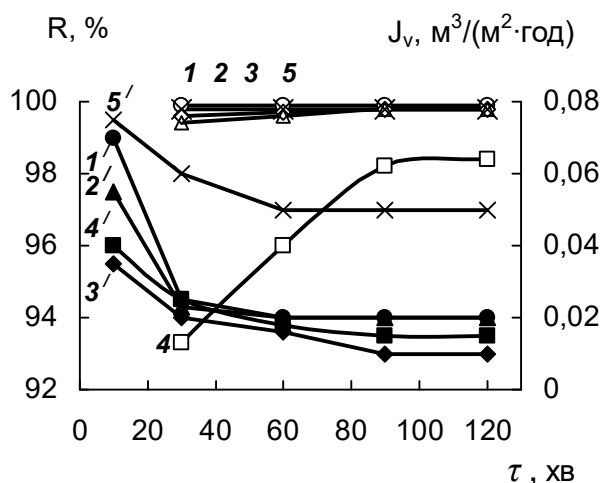


Рис. 7. Вплив тривалості процесу очистки розчину хлориду  $\text{Al(III)}$  при  $\text{pH}_0$  8,1 (1, 1<sup>'</sup>); 7,1 (2, 2<sup>'</sup>, 5, 5<sup>'</sup>); 6,6 (3, 3<sup>'</sup>); 4,9 (4, 4<sup>'</sup>) на  $R_{\text{Al(III)}}$  (1–5) і питому продуктивність ( $J_v$ ) мембрани (1<sup>'</sup>–5<sup>'</sup>) (при  $C_0^{\text{Al(III)}}$  мг/дм<sup>3</sup>: 29,5 (1–4, 1<sup>'</sup>–4<sup>'</sup>), 31,0 (5–5<sup>'</sup>);  $P = 1,0$  МПа)

Встановлено високу ефективність спільного очищення води від іонів  $\text{F}^-$  і  $\text{Al(III)}$  (до норм ГДК у питній воді), обумовленої комбінованою дією процесів комплексоутворення іонів фтору з ГСА, їх сорбції на гідроксиді алюмінію та подальшою затримкою деревною мембраною. На ефективність такого фільтрування впливали розміри часток гідроксисполук  $\text{Al(III)}$ , що в свою чергу залежало від  $\text{pH}$  розчину.

Встановлено, що зі збільшенням  $\text{pH}_0$  розчину від 6,0 до 8,0 при  $C_0^{\text{F}^-} = 10,3$  мг/дм<sup>3</sup>,  $C_0^{\text{Al(III)}} = 30,0$  мг/дм<sup>3</sup>,  $P = 1,0$  МПа і  $\tau = 2,0$  год спочатку повільно, а потім різко знижувалося значення  $R$  іонів  $\text{F}^-$  від 94,4 до 63,7 % (рис. 8-а, крива 1) при підвищенні концентрації  $\text{F}^-$  ( $C_{\text{п. F}^-}$ ) у пермеаті від 0,57 до 3,7 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 8-б, крива 3). При цьому значення  $J_v$  мембрани збільшувалося (рис. 8-а, крива 2). Зниження значення  $R$  іонів  $\text{F}^-$  за цих умов можна пояснити перезарядкою позитивно заряджених часток гідроксисполук  $\text{Al(III)}$  і придбанням ними негативного заряду поверхні, у результаті чого зменшувалася їх зв'язувальна здатність по відношенню до аніонів  $\text{F}^-$ . Зростання значення  $J_v$  мембрани у зазначених умовах викликано підвищенням розмірів часток ГСА та утворенням на її поверхні з цих часток модифікуючого шару з більшим розміром пор. Це сприяло також зростанню затримувальної здатності мембрани по відношенню до ГСА в інтервалі  $\text{pH}_0$  6,0–8,0 (рис. 8-б, крива 4). Враховуючи межі  $\text{pH}_0$ , при яких досягали значення ГДК іонів  $\text{F}^-$  і  $\text{Al(III)}$  у питній воді, зроблено висновок про доцільність проведення цього процесу при  $\text{pH}$  6,5–7,2.

Результати, представлені на рис. 7, криві 1–4, свідчать про низьку питому продуктивність деревної мембрани, викликану очевидно значним забиванням пор і недостатнім їх промиванням зворотним потоком дистильованої води. Тому була розроблена ефективніша методика очищення мембрани, суть якої полягала у тому, що після певної серії експериментів і регенерації зворотним потоком дистильованої води мембрану піддавали обробці спеціальним регенераційним розчином з наступним відмиванням дистильованою водою. Результати цих експериментів представлені на рис. 7, криві 5, 5<sup>'</sup>.

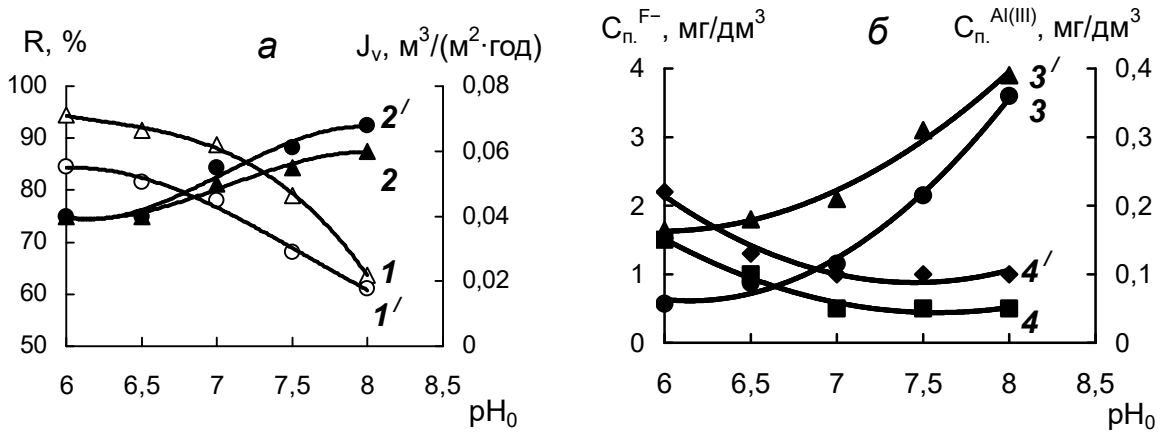


Рис. 8. Залежність  $R$  іонів  $F^-$  (1, 1') і  $J_v$  мембрани (2, 2') (а), концентрації  $F^-$  та  $Al(III)$  в пермеаті:  $C_{п. F^-}$  (3, 3') і  $C_{п. Al(III)}$  (4, 4') (б) від  $pH$  вихідних розчинів хлориду  $Al(III)$  (1–4) і сульфату  $Al(III)$  (1'–4') при  $C_0^{F^-} = 10,3 \text{ мг/дм}^3$ ,  $C_0^{Al(III)} = 30,0 \text{ мг/дм}^3$

З рисунка 8-а, криві 1', 2', видно, що за аналогічних умов при наявності у розчині сульфату  $Al(III)$  (замість хлориду  $Al(III)$ ) досліджувана мембрана мала менші значення  $R$  іонів  $F^-$  і більші  $J_v$ . При цьому значення  $C_{п. F^-}$  було вище ГДК у питній воді (рис. 8-б, крива 3'), а  $C_{п. Al(III)}$  – нижче ГДК у питній воді (рис. 8-б, кривая 4'). Отримані залежності, очевидно, обумовлені більшим розміром часток ГСА, сформованих в розчині при використанні сульфату  $Al(III)$ .

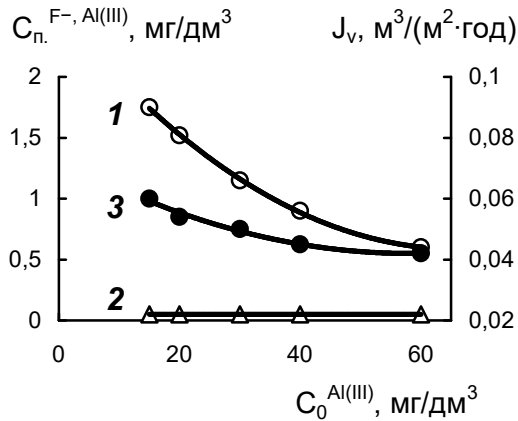


Рис. 9. Значення  $C_{п. F^-}$  (1),  $C_{п. Al(III)}$  (2) і  $J_v$  мембрани (3) в залежності від концентрації  $Al(III)$  у вихідному розчині

Як видно з рис. 9, крива 1, при  $C_0^{F^-} 10,3 \text{ мг/дм}^3$  досягали ГДК іонів  $F^-$  у питній воді при концентрації  $Al(III)$  20–50  $mg/dm^3$ . При цьому концентрація іонів  $Al(III)$  у пермеаті практично не змінювалася і була менша за норму їх ГДК у питній воді (рис. 9, крива 2). Виходячи з отриманих результатів, було зроблено висновок, що очищення води від  $F^-$  і  $Al(III)$  відбувається найефективніше при масовому співвідношенні  $C_0^{F^-} : C_0^{Al(III)} = 1 : 3$ .

На рис. 9, крива 1 показано, що з підвищенням концентрації  $Al(III)$  у вихідному розчині від 15,0 до 60,0  $mg/dm^3$  при  $C_0^{F^-} = 10,3 \text{ мг/дм}^3$ ,  $pH_0 = 7,05$ ,  $\tau = 2,0 \text{ год}$  і  $P = 1,0 \text{ МПа}$  знижувалося значення  $C_{п. F^-}$  від 1,75 до 0,6  $mg/dm^3$  завдяки збільшенню вмісту гідроксосполук  $Al(III)$ . При цьому зменшувалося значення  $J_v$  мембрани (рис. 9, крива 3), що можна пояснити інтенсифікацією процесу закупорювання пор мембрани ГСА спільно зі зв'язаними іонами  $F^-$ .

Зі збільшенням коефіцієнта відбору  $k$  пермеату при різному значенні  $C_0^{F^-}$  (співвідношення  $C_0^{F^-} : C_0^{Al(III)} = 1 : 3$ ),  $pH_0 = 7,0$  і  $P = 1,0$  МПа знижувалося значення  $R$  іонів  $F^-$  тим більше, чим нижча  $C_0^{Al(III)}$  у розчині (рис. 10-а, криві 1–3); відповідно збільшувалося значення  $C_{п.}^{F^-}$  (рис. 10-б, криві 1''–3''). Отримані результати можна пояснити зменшенням вмісту гідроксосполук  $Al(III)$ , а отже і шару самоутворюючої ДМ. При цьому встановлено, що не була перевищена верхня межа ( $1,5$  мг/дм<sup>3</sup>) ГДК іонів  $F^-$  у питній воді для усіх досліджуваних у роботі значень  $C^{F^-}$  (рис. 10-б, криві 1''–3'').

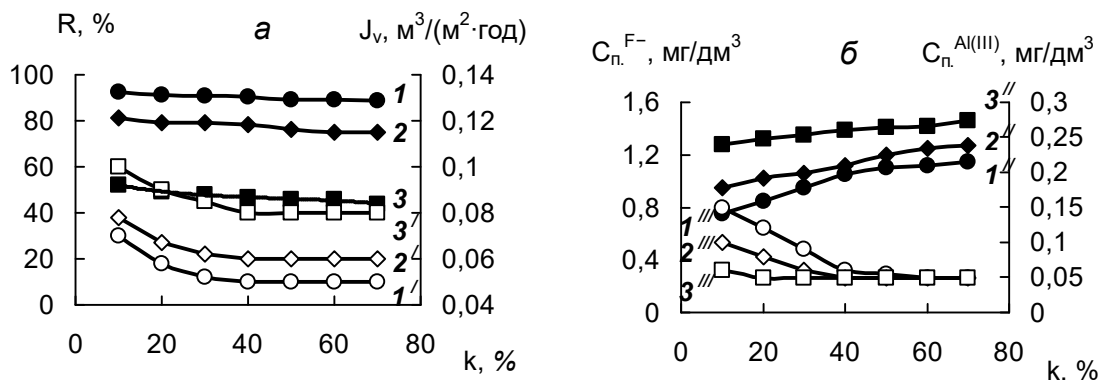


Рис. 10. Вплив коефіцієнта відбору  $k$  пермеату на  $R$  іонів  $F^-$  (1–3),  $J_v$  мембрани (1'–3') (а),  $C_{п.}^{F^-}$  (1''–3'') і  $C_{п.}^{Al(III)}$  (1'''–3''') (б) при масовому співвідношенні концентрації  $F^- : Al(III) = 1 : 3$  у вихідному розчині з  $C_0^{F^-}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 10,3 (1–1'''); 5,05 (2–2''') і 2,6 (3–3''')

Із рисунка 10-а, криві 1'–3' також видно, що зі збільшенням  $k$ , а отже і тривалості процесу, спочатку зменшувалося, а потім залишалося практично постійним значення  $J_v$  деревної мембрани, що свідчило про закінчення формування самоутворюючої динамічної мембрани. Це сприяло зменшенню  $C_{п.}^{Al(III)}$  до норми ГДК у питній воді у всьому досліджуваному інтервалі значень  $k$  (10-б, криві 1'''–3''').

Отже, деревна мембрана мала високу затримувальну здатність щодо  $Al(III)$  разом зі зв'язаними іонами  $F^-$  (до норм ГДК іонів фтору і алюмінію у питній воді) ще на початку цього процесу і для забезпечення його високої ефективності при збільшенні значення  $k$  свою безпосередню роль відігравала у цьому ДМ.

У п'ятому розділі представлено результати поглибленого дослідження закономірностей процесів знефторення води нанофільтрацією (НФ) та зворотним осмосом (ЗО) низького тиску. На основі отриманих результатів (таблиця 2) визначено робочі параметри цих процесів для мембран марок ОПМН-П, ОПАМ-КН, ESPA-1 і TFC-75F і концентраційні меж їх ефективного застосування для досягнення встановлених норм ГДК фторидів у питній воді.

Показано, що за допомогою НФ мембрани ОПМН-П можна очистити воду від фторидів до необхідних нормативних значень в інтервалі їх вихідної концентрації до  $5,0$  мг/дм<sup>3</sup> при коефіцієнті відбору пермеату до 90 %. Використання з цією метою зворотноосмотичних мембран ОПАМ-КН і

ESPA-1 забезпечувало знефторення води до норм ГДК при вихідній концентрації фторидів відповідно від 1,5 до 7,5 і від 5,0 до 17,5 мг/дм<sup>3</sup>. Зворотньоосмотичну мембрану TFC-75F доцільно використовувати при вихідній концентрації > 17 мг/дм<sup>3</sup>. Встановлено, що найбільш ефективною мембраною TFC-75F можна очистити воду від іонів F<sup>-</sup> до норм ГДК при їх вихідній концентрації до 40,0 мг/дм<sup>3</sup> і коефіцієнті відбору пермеату до 70 %.

Таблиця 2

Вміст іонів F<sup>-</sup> в очищеній воді (пермеаті) залежно від їх вмісту у вихідних розчинах при очищенні води із застосуванням мембран низького тиску

Мембрана; P, МПа	Вміст іонів F <sup>-</sup> у вихідних розчинах, мг/дм <sup>3</sup>										
	1,25	2,5	3,0	4,0	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0
	Вміст іонів F <sup>-</sup> в пермеаті, мг/дм <sup>3</sup>										
ОПМН-П; 0,5	–	0,96	1,03	1,25	1,46	2,0	2,3	2,47	2,5	–	–
ОПМН-П; 1,0	–	0,93	1,0	1,20	1,29	1,88	2,27	2,4	2,33	–	–
ОПМН-П; 1,5	–	0,90	0,9	1,1	1,32	1,8	2,1	2,3	2,3	–	–
ОПМН-П; 2,0	–	0,86	0,86	1,03	1,25	1,7	2,07	2,17	2,1	–	–
ОПАМ-КН; 1,5	0,6	0,75	0,8	0,88	0,95	1,2	1,6	1,76	2,0	–	–
ESPA-1; 1,5	–	0,44	0,5	0,6	0,67	0,78	0,9	0,88	1,23	1,41	–
TFC-75F; 2,0	–	–	–	–	0,11	0,19	0,26	0,35	0,49	0,6	0,68

На найбільш ефективній для вилучення іонів F<sup>-</sup> мембрані TFC-75F виявлено негативний вплив іонів Cl<sup>-</sup> на процес знефторення води. На рис. 11, криві 1–5 показано, що зі збільшенням вмісту хлоридів у вихідному розчині і коефіцієнту відбору пермеату значення R<sub>F<sup>-</sup></sub> зменшувалися, що можна пояснити зростанням осмотичного тиску вихідного розчину і посиленням концентраційної поляризації біля мембранної поверхні. З підвищенням концентрації хлоридів у вихідному розчині, який містив 15,1 мг/дм<sup>3</sup> фторидів, при коефіцієнті відбору пермеату 70 % зростала у ньому концентрація фторидів і хлоридів відповідно від 0,54 до 1,53 і від 13,0 до 59,9 мг/дм<sup>3</sup>. При цьому пермеат містив фізіологічно обґрунтовану норму фторидів при меншому значенні коефіцієнта відбору пермеату, ніж за відсутності хлоридів. Концентрація хлоридів у всіх експериментах не перевищувала допустиму норму для питної води.

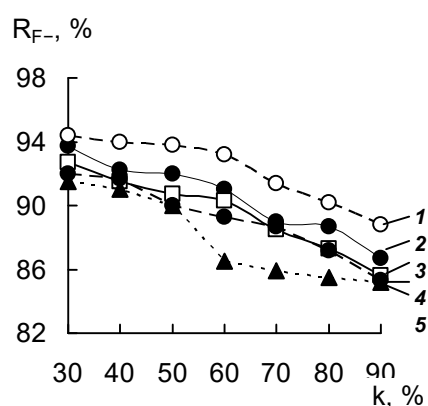


Рис. 11. Вплив коефіцієнта відбору пермеату k при P=1,5 МПа на значення R<sub>F<sup>-</sup></sub> (1–5) мембраною TFC-75F при спільній присутності фторидів і хлоридів (вміст іонів Cl<sup>-</sup>, мг/дм<sup>3</sup>: 260,4 (кр. 1), 364,5 (кр. 2), 520,7 (кр. 3), 755,1 (кр. 4), 1015,1 (кр. 5))

Проведено дослідження ефективності процесу очищення води із артезіанської свердловини № 10<sup>а</sup> у м. Миргород Полтавської області, показники якої представлені в табл. 3, на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці рулонного типу. Згідно з отриманими даними була запропонована та розроблена побутова установка для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області на основі зворотноосмотичної мембрани марки TFC-75F з подальшим змішуванням отриманого пермеата з артезіанською водою у співвідношенні 1:1 (рис. 12), в результаті чого була отримана вода, яка відповідала встановленим нормативам фізіологічно повноцінної питної води (табл. 3).

Таблиця 3

Показники якості артезіанської води (м. Миргород), пермеата, отриманого в результаті її обробки зворотно осмотичною мембраною TFC-75F, і води, отриманої змішуванням вказаних вод у співвідношенні 1:1

Показник	Артезіанська вода	Пермеат після ЗО	Вода після змішування (1:1)	Нормативні показники
Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	525,4	29,8	277,6	250 (350 <sup>1)</sup> )
Фториди, мг/дм <sup>3</sup>	2,95	< 0,1	1,5	0,7–1,5
Заг. жорсткість, мг-екв/дм <sup>3</sup>	1,1	0	0,55	1,5–7,0
pH	8,1	6,75	7,4	6,5–8,5

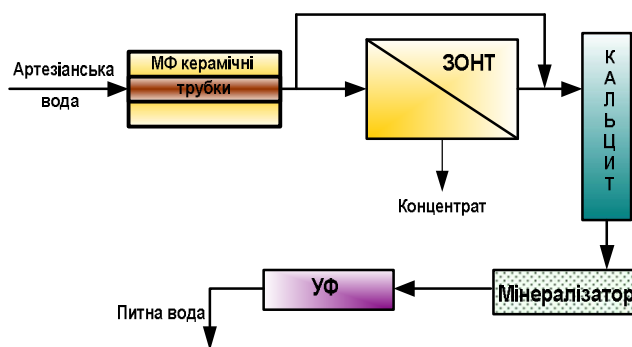


Рис. 12. Схема побутової установки для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області

В шостому розділі запропоновано переробку утворених відходів (ретентатів) при очищенні води від фторидів методом ЗО здійснювати електрохімічними методами – гальвано- і електрокоагуляцією (ГК і ЕК). Проведено комплекс досліджень цих процесів з використанням як аноду алюмінієвої стружки (відходів виробництва). Було встановлено, що зі збільшенням у вихідних розчинах концентрації фторидів від 3,5 до 32 мг/дм<sup>3</sup> для ГК і від 3,75 до 33,0 мг/дм<sup>3</sup> для ЕК ступінь знефторення збільшувався, що вказує на перспективність застосування цих процесів для очищення



сконцентрованих розчинів, якими є ретентати після ЗО. Катіони алюмінію, що переходять в розчин, гідролізуються з утворенням гідроксисполук алюмінію. Маючи значну донорну здатність, фторид-іони утворюють з ними алюмофторидні комплекси з позитивним зарядом типу  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{HF}]^{3+}$ ,  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{AlF}]^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}]_2^+$ . Внаслідок наявності зовнішньосферного заряду, ці комплекси сорбуються на поверхні гідроксиду алюмінію та переходять в осад.

Показано, що ефективність знефторення розчинів методом ГК зростала із зниженням вихідних значень рН (рис.13). При цьому спостерігалось підлучення кислих вихідних розчинів. При дослідженні невеликих концентрацій фторидів у воді, але вище нормативних значень ( $3,5 \text{ мг/дм}^3$ ) неможливо досягти ГДК на вміст фторидів у питній воді з використанням тільки однієї стадії ГК у вертикальному проточному гальванокоагуляторі.

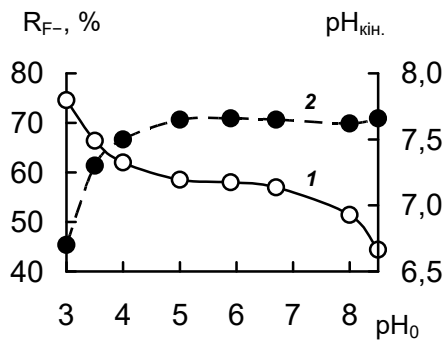


Рис. 13. Вплив вихідного значення  $\text{pH}_0$  на  $R_{F^-}$  (1) і  $\text{pH}_{\text{кін.}}$  (2) розчинів

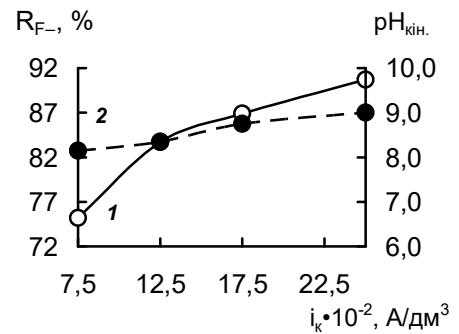


Рис. 14. Вплив  $i_k$  струму на  $R_{F^-}$  (1) і  $\text{pH}_{\text{кін.}}$  (2) розчинів

Встановлено, що метод ЕК забезпечував більшу ступінь знефторення розчинів, ніж ГК при вихідних рН, близьких до нейтральних (6,0–6,6), а ефективність процесу залежала від катодної густини струму ( $i_k$ ) (рис. 14): зі збільшенням  $i_k$  значення  $R_{F^-}$  до 90,7 %, і при певних значеннях робочих параметрів дозволяв досягти нормативних значень на вміст фторидів у питній воді. Це пов'язано з інтенсивнішим виділенням іонів  $\text{Al}(\text{III})$ . Запропоновано для видалення фторидів з концентратів, що утворюються при знефторенні води методом ЗО, до норм на їх вміст у питній воді, використовувати спочатку ГК, а потім ЕК.

Найбільша ефективність вилучення іонів  $\text{F}^- = 99,7 \%$  спостерігалася при гальванокоагуляційному очищенні попередньо підкислених розчинів до  $\text{pH} = 2,5$  з вихідним вмістом фторидів  $100 \text{ мг/дм}^3$  в гальванокоагуляторі барабанного типу. На основі цих результатів отримано патент України на корисну модель «Спосіб переробки ретентату зворотноосмотичного знефторення природних вод».

Показано високу ефективність процесу знефторення води гальванокоагуляцією при застосуванні шунгіту. Проведені дослідження встановили значну залежність процесу від вихідного значення рН, також вони дозволили обирати режим очищення вод з різним вмістом фторидів. Знефторенням природної артезіанської води в обраному режимі вміст іонів  $\text{F}^-$

було знижено від 9,1 до  $\sim 0,9$  мг/дм<sup>3</sup>. Також при використанні шунгіту в якості напівелемента гальванопари проявився його знезаражуючий ефект – при вихідному вмісті коліформних бактерій 700 в 100 см<sup>3</sup> вихідної води в очищеній воді вони були відсутні. Отримано патент України «Спосіб одержання питної води».

Слід зазначити, що з відфільтрованого осаду, який утворюється при знефторенні води методами ГК і ЕК, після його просушування та прокалювання можна отримати фторид алюмінію (AlF<sub>3</sub>), який є цінним компонентом в промисловості.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень, направлених на розробку нових фізико-хімічних підходів до здійснення екологічно сприятливої комплексної очистки води від фторидів баромембранними методами з використанням різних видів мембран та переробки ретентатів на цінні компоненти електрохімічними методами. Поєднання цих методів забезпечує необхідну глибину очищення води від фторидів і можливих супутніх іонів та значно зменшує чи навіть повністю виключає вторинне забруднення навколишнього середовища.

В результаті проведених досліджень зроблені наступні висновки:

1. На основі проведених досліджень вперше встановлено високу ефективність процесу знефторення води вітчизняними керамічними мембранами із глинистих мінералів, модифікованих динамічним шаром із гідроксосполук алюмінію. Запропоновано використовувати досліджені мембрани для знефторення води до норм ГДК у питній воді при вихідних концентраціях F<sup>-</sup> до 22,0 мг/дм<sup>3</sup> при введенні мембранопідтримуючої добавки C<sub>доб.</sub><sup>Al(III)</sup> = 4,0–6,0 мг/дм<sup>3</sup>, рН<sub>0</sub> 6,5–7 і Р = 1,0 МПа. Отримано патент України № 116728 «Спосіб кондиціонування питної води за фтором».

2. Вперше показана висока ефективність очистки води від Al(III) (до 99,9 %) мікрофільтраційною мембраною з екологічно чистого природного матеріалу, а саме деревини. Встановлено можливість очищення води до норм ГДК алюмінію у питній воді при вихідних концентраціях Al(III) до 125,0 мг/дм<sup>3</sup>. Виявлена висока ефективність сумісного очищення води від алюмінію і фторидів, яка обумовлена комбінованою дією процесів комплексоутворення іонів фтору з гідроксосполуками алюмінію, їх сорбції на гідроксиді алюмінію та подальшою затримкою деревною мембраною. Запропоновано використовувати таку мембрану для сумісного очищення води від фторидів і алюмінію до норм їх ГДК у питній воді при C<sub>0</sub><sup>F<sup>-</sup></sup> до 10,0 мг/дм<sup>3</sup>, C<sub>0</sub><sup>Al(III)</sup> до 30,0 мг/дм<sup>3</sup>, рН<sub>0</sub> 6,5–7,2, Р = 1,0 МПа і коефіцієнті відбору пермеату k до 70 %.

3. Проведено науково-обґрунтований вибір найефективніших нанофільтраційної (ОПМН-П) та зворотноосмотичних мембран низького тиску (ОПАМ-КН, ESPA-1, TFC-75F) для очистки фторовмісних солонуватих

вод. Встановлено робочі параметри та граничні концентрації фторид-іонів у природних водах для ефективного застосування мембран вказаних марок з метою видалення надлишкового вмісту фторидів і збереження в очищеній воді фізіологічно обґрунтованої їх нормативних значень (0,7–1,5 мг/дм<sup>3</sup>). Показано, що за допомогою нанофільтраційної мембрани ОПМН-П можна очистити воду від фторидів до необхідних норм в інтервалі їх вихідних концентрацій від 2,5 до 5,0 мг/дм<sup>3</sup> при коефіцієнті відбору пермеату до 90 %. Використання з цією метою зворотноосмотичних мембран ОПАМ-КН і ESPA-1 забезпечує знефторення води до норм ГДК при вихідній концентрації фторидів відповідно від 1,5 до 7,5 і від 5,0 до 17,5 мг/дм<sup>3</sup>. Застосуванням зворотноосмотичної мембрани TFC-75F можна очистити воду від іонів F<sup>-</sup> до нормативних значень питної води при їх вихідній концентрації до 40,0 мг/дм<sup>3</sup> і k до 70 %.

4. З'ясована ефективність процесу очищення природних фторовмісних підземних вод на дослідно-промисловій зворотноосмотичній установці рулонного типу. Згідно з отриманими даними запропонована та розроблена побутова установка для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області для отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води.

5. Вперше запропоновано проводити переробку утворених у процесі баромембранного знефторення води ретентатів електрохімічними методами з метою уникнення вторинного забруднення довкілля та вилучення осаду фториду алюмінію, який можна утилізувати в промисловості. Проведено комплекс досліджень процесів гальвано- й електрокоагуляції (ГК і ЕК) з використанням як аноду алюмінієвої стружки. Показано, що ефективність знефторення розчинів методом ГК зростала із зниженням вихідних значень рН і найбільший ступінь вилучення 99,7 % іонів F<sup>-</sup> спостерігався при рН=2,5 з вихідним вмістом фторидів 100 мг/дм<sup>3</sup> у гальванокоагуляторі барабанного типу. Отримано патент України на корисну модель №78891 «Спосіб переробки ретентату зворотноосмотичного знефторення природних вод».

Встановлено, що метод ЕК забезпечує більший ступінь знефторення розчинів, ніж ГК при вихідних рН, близьких до нейтральних (6,0–6,6), і при певних значеннях робочих параметрів дозволяє досягти норм на вміст фторидів у питній воді. Запропоновано для видалення фторидів з ретентатів, які утворюються при знефторенні води методом зворотного осмосу, до норм на їх вміст у питній воді використовувати спочатку ГК, а потім ЕК.

6. Вперше показано високу ефективність процесу знефторення води гальванокоагуляцією з одночасним її знезаражуванням при застосуванні шунгіту. Встановлено значну залежність процесу від вихідного значення рН. Знефторенням природної артезіанської води в обраному режимі вміст іонів F<sup>-</sup> було знижено від 9,1 до ~ 0,9 мг/дм<sup>3</sup>. Отримано патент України №97307 «Спосіб одержання питної води».

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Гончарук В.В., Балакіна М.М., Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д., Швиденко В.З. Кондиціювання за фторидами природних вод для питних цілей. *Доповіді НАН України*. 2010. № 2. С. 188–193.

*Участь у проведенні експериментів з очищення води від фторид-іонів нанофільтрацією і зворотним осмосом низького тиску.*

2. Гончарук В.В., Деремешко Л.А., Балакіна М.Н., Кучерук Д.Д. Очистка вод, що містять фтор, зворотним осмосом низького тиску для їх комплексної переробки. *Хімія і технологія води*. 2013. Т. 35, № 3. С. 221–228.

*Проведення експериментальних робіт з очищення фторовмісних вод зворотним осмосом низького тиску, визначення концентрацій іонів фтору та хлору у вихідних розчинах і пермеатах. Обробка отриманих даних та написання статті.*

3. Деремешко Л.А., Балакіна М.Н., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Особливості процесів обесфторивання води гальвано- і електрокоагуляцією. *Хімія і технологія води*. 2014. Т. 36, № 4. С. 297–306.

*Планування та проведення експериментів з дослідження процесів знефторення води методами гальвано- та електрокоагуляції. Визначення вмісту іонів фтору, хлору, алюмінію у вихідних та очищених розчинах. Обговорення результатів та написання статті.*

4. Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д., Балакіна М.Н., Гончарук В.В. Знефторення бікарбонатних вод методами гальвано- й електрокоагуляції. *Доповіді НАН України*. 2016. № 10. С. 94–98.

*Планування та проведення експериментів з дослідження процесів знефторення бікарбонатних вод методами гальвано- та електрокоагуляції. Визначення вмісту іонів фтору, хлору, алюмінію та бікарбонат-іонів у вихідних та очищених розчинах. Обговорення результатів та написання статті.*

5. Дульнева Т.Ю., Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д. Знефторення води методом “інлайн” коагуляції-ультрафільтрації. *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. 2017. № 3. С. 104–108.

*Участь у проведенні експериментів з очищення води від фторид-іонів, визначення їх концентрацій у вихідних та очищених розчинах. Обговорення результатів.*

6. Дульнева Т.Ю., Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Обесфторивание воды модифицированными керамическими мембранами из глинистых минералов. *Хімія і технологія води*. 2017. Т. 39, № 5. С. 470–478.

*Проведення експериментів з очищення води від фторидів динамічно модифікованими керамічними мембранами. Визначення вмісту іонів фтору та алюмінію у вихідних та очищених розчинах. Обговорення результатів та участь в написанні статті.*

7. Дульнева Т.Ю., Деремешко Л.А., Билык Ю.С., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Очистка воды от алюминия древесной мембраной. *Химия и технология воды*. 2018. Т. 40, № 4. С. 453–462.

*Проведення експериментів з очищення води деревними мембранами від алюмінію. Визначення вмісту Al(III) у вихідних та очищених розчинів. Обговорення результатів та участь в написанні статті.*

8. Дульнева Т.Ю., Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Сумісне очищення води від алюмінію і фтору деревною мембраною. *Біоресурси і природокористування*. 2018. Т. 10, № 3-4. С. 105–112.

*Проведення експериментів з очищення води деревними мембранами від алюмінію та фтору. Визначення вмісту Al(III) і F<sup>-</sup> у вихідних та очищених розчинах. Обговорення результатів та участь в написанні статті.*

9. Спосіб одержання питної води: пат. 97307 Україна. № а201009414; заявл. 27.07.2010; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2.

*Проведення експериментів з дослідження процесів знефторення води методом гальванокоагуляції з використанням шунгіту. Визначення вмісту Al(III) і F<sup>-</sup> у вихідних та очищених розчинах. Обговорення результатів.*

10. Спосіб переробки ретентату зворотноосмотичного знефторення природних вод: пат. на корисну модель 78891 Україна. № u201208712; заявл. 16.07.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7.

*Проведення експериментів з дослідження процесів переробки фторидних концентратів методом гальванокоагуляції. Визначення вмісту Al(III) і F<sup>-</sup> у вихідних та очищених розчинах. Обговорення результатів, оформлення патенту.*

11. Спосіб кондиціювання питної води за фтором: пат. 116728 Україна. № а201612692; заявл. 13.12.2016; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.

*Проведення експериментів з очищення води від фторидів керамічними мембранами із глинистих мінералів. Визначення вмісту Al(III) і F<sup>-</sup> у вихідних та очищених розчинах. Обговорення результатів.*

12. Деремешко Л.А. Дефторування природних вод з використанням гальванокоагуляції. *Екологія. Людина. Суспільство*: збірка тез доповідей XII міжнар. наук.-практ. конф., 13–17 травня 2009 р. Київ: НТУУ «КПІ», 2009. С. 83–84.

13. Деремешко Л.А., Балакіна М.М. Вилучення залишкового алюмінію при гальванокоагуляційному дефторуванні природних вод. *Екологія. Людина. Суспільство*: збірка тез доповідей XIII міжнар. наук.-практ. конф., 19–23 травня 2010 р. Київ: НТУУ «КПІ», 2010. С. 145–147.

14. Гончарук В.В., Деремешко Л.А., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. Очищення фторовмісних вод зворотним осмосом низького тиску. *Чисте місто. Чиста ріка. Чиста планета*: збірка тез 4-го Міжнар. екологічного форуму, 13–14 вересня 2012 р. Херсон: ХТГП, 2012. С. 30–33.

15. Балакіна М.М., Деремешко Л.А., Осипенко В.О., Кучерук Д.Д., Шкавро З.М., Александров М.В. Очищення води від біогенних сполук і фторидів зворотним осмосом низького тиску. *Сучасні ресурсозберігаючі технології*.

*Проблеми та перспективи*: збірник доповідей II Міжнар. наук.-практ. конф., 1–5 жовтня 2012 р. Одеса: ОНУ ім. І.І. Мечникова, 2012. С. 334–339.

16. Людмила Васьковська, Людмила Деремешко, Дмитро Кучерук. Вплив хлоридів на знефторення води електрокоагуляцією. *Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки*: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф., 18–19 листопада 2015 р. Київ: Центр учбової літератури, 2015. С. 26.

17. Тетяна Дульнева, Людмила Деремешко. Очищення води від алюмінію керамічною мембраною із глинистих мінералів. *Мембранні процеси та обладнання в харчових технологіях та інженерії*: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф., 23–25 жовтня 2018 р. Київ: НУХТ, 2018. С. 18–19.

## АНОТАЦІЯ

**Деремешко Л.А. Екологічно обґрунтоване очищення води від фторидів баромембранними методами з переробкою відходів.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2019.

Дисертація містить комплекс досліджень, результати яких дозволили вперше визначити основні фізико-хімічні залежності і концентраційні межі ефективного застосування баромембранних процесів із використанням відомих та нових видів мембран для очищення природних вод від фторидів з метою отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води, а також переробку утворених ретентатів електрохімічними методами.

Вперше встановлена висока ефективність процесів знефторення води на мембранах, виготовлених із природних матеріалів (деревини та глинистих мінералів), які розроблені в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України. Показана доцільність використання керамічних мембран для знефторення води до норм ГДК у питній воді при вихідній концентрації  $C_0^{F^-}$  до 22 мг/дм<sup>3</sup>, рН<sub>0</sub> 6,5–7, Р=1,0 МПа і мембранопідтримуючій добавці з  $C_{доб. Al(III)}$  = 4,0–6,0 мг/дм<sup>3</sup>, а деревних мембран для спільного очищення природних вод, в які потрапляють стоки криолітичного виробництва, від фторидів і алюмінію до норм їх ГДК у питній воді при  $C_0^{F^-}$  до 10,0 мг/дм<sup>3</sup>,  $C_0^{Al(III)}$  до 30,0 мг/дм<sup>3</sup>, рН<sub>0</sub> 6,5–7,2, Р=1,0.

Проведено науково-обґрунтований вибір найбільш ефективних зворотноосмотичних мембран низького тиску (ОПАМ-КН, ESPA-1, TFC-75F) для очищення фторовмісних солонуватих вод. Встановлено робочі параметри і концентраційні межі застосування мембран вказаних марок для видалення надлишку фторидів до норм ГДК у питній воді. Показано, що найбільш ефективною мембраною TFC-75F можливо очистити воду від іонів F<sup>-</sup> до значення їх ГДК при вихідному вмісті у воді до 40,0 мг/дм<sup>3</sup> і коефіцієнті відбору пермеату k до 70 %. Запропонована та розроблена побутова

установка для очищення фторовмісних солонуватих вод Полтавської області та отримання високоякісної фізіологічно повноцінної питної води.

Запропоновано проводити переробку утворених ретентатів зворотносмотичного знефторення природних вод електрохімічними методами гальвано- і електрокоагуляцією.

Зроблено висновок про доцільність поєднання баромембранних та електрохімічних методів, що забезпечує необхідну глибину очищення води від фторидів і можливих супутніх іонів та значно зменшує чи навіть повністю виключає вторинне забруднення навколишнього середовища.

*Ключові слова:* питна вода, фториди, знефторення, баромембранні методи, електрохімічні методи, керамічні мембрани, деревні мембрани, зворотний осмос низького тиску, гальванокоагуляція, електрокоагуляція.

## ANNOTATION

**Deremeshko L.A. Environmentally reasonable water treatment from fluoride by baromembrane methods with waste recycling.** – Manuscript.

Thesis for a Candidate of Chemical Science Degree (Philosophy Doctor), Speciality 21.06.01 – Ecological safety. – A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kiev, 2019.

The thesis contains a complex of researches, the results of which allowed for the first time to determine the main physicochemical dependencies and concentration limits for the effective use of baromembrane processes using known and new types of membranes for purifying natural waters from fluorides in order to obtain high-quality physiologically complete drinking water and the treatment of the formed retentates by electrochemical methods.

For the first time installed the high efficiency of water defluorination processes on membranes made of natural materials (wood and clay minerals), developed and manufactured in A.V. Dumansky ICWC of NAS of Ukraine. It was shown the expediency applying ceramic membranes for defluorination of water up to the norms of MAC in drinking water with an initial concentration of fluorine  $C_0^{F^-}$  to a 22 mg/dm<sup>3</sup>,  $pH_0 = 6-6.5$ ,  $P = 1$  MPa and a membrane-supporting additive with  $C_{add}^{Al(III)} = 4,0-6,0$  mg/dm<sup>3</sup>, and wooden membranes for the joint purification of natural waters in wich entering sewage of the cryolitic production, from fluorides and aluminum to their MAC in drinking water an initial concentration  $C_0^{F^-}$  to a 10 мг/дм<sup>3</sup>,  $C_0^{Al(III)}$  to a 30 mg/dm<sup>3</sup>,  $pH_0 = 6.5-7.2$ ,  $P = 1,0$ .

It was performed scientifically based choice of the most effective low-pressure reverse osmosis membranes (OPAM-KN, ESPA-1, TFC-75F) for the fluorine-containing salty water treatment. The operating parameters and concentration limits of the use of membranes of the indicated brands for the removal of excess fluoride to MAC in drinking water were established. It was shown that the membrane TFC-75F is most effective and able to purify water from F<sup>-</sup> ions up to their MAC values at an initial water content of up to 40.0 mg/dm<sup>3</sup> and

at a coefficient of selection permeate (k) up to 70%. A household installation for the purification of fluorinated Poltava region brackish waters has been developed and proposed for obtaining high-quality physiologically valuable drinking water.

It is proposed to carry out the processing of the formed retentates of reverse osmosis defluorination of natural waters by electrochemical methods: galvano- and electrocoagulation.

It was concluded that the combination of baromembrane and electrochemical methods are expedient, which provides the necessary depth of water purification from fluorides and possible concomitant ions and significantly reduces or even completely eliminates secondary pollution of the environment.

*Key words:* drinking water, fluorides, defluorination, baromembrane methods, electrochemical methods, ceramic membranes, wooden membranes, low pressure reverse osmosis, galvanocoagulation, electrocoagulation.