

Katarzyna Majewska-Nowak, Martyna Grzegorzek

Skuteczność usuwania fluorków z roztworów wodnych metodami konwencjonalnymi i technikami membranowymi

Fluor jest pierwiastkiem powszechnie występującym na Ziemi – jest składnikiem wielu minerałów oraz biomasy. Niezwykle łatwo rozpuszcza się w wodzie i dlatego w środowisku wodnym występuje wyłącznie w formie fluorków [1]. Zarówno spożycie nadmiernej ilości fluoru przez człowieka, jak i niedobór tego pierwiastka prowadzi do wielu zaburzeń w funkcjonowaniu organizmu. Stąd jest niezwykle istotne, aby zawartość jonów fluorkowych w wodzie do spożycia była utrzymywana na odpowiednim poziomie. Zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) oraz rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, zawartość jonów fluorkowych nie może przekraczać $1,5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ [2].

Szacuje się, że około 200 mln ludzi jest narażonych na spożywanie wody o nadmiernej zawartości fluoru [3,4]. W niewielkich ilościach pierwiastek ten korzystnie oddziałuje na organizm – ma pozytywny wpływ na kości oraz chroni zęby przed próchnicą. Stąd czasem występuje konieczność sztucznego wprowadzenia fluoru do środowiska wodnego w procesie fluorowania wody [5]. Stwierdzono, że dawkowanie do wody przeznaczonej do spożycia fluorków w ilości $1 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ pozwala na ograniczenie rozwoju próchnicy o 50÷70%. Jednakże spożywanie wody, w której zawartość fluorków przekracza $2,5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ przyczynia się do rozwoju fluorozy endemicznej [6], co objawia się występowaniem białych bądź brunatnych plam na zębach. Spożycie fluoru w nadmiernych ilościach prowadzi też do choroby Alzheimer'a, uszkodzeń mózgu, nowotworów oraz problemów z pamięcią [1, 7].

Jony fluorkowe mogą przedostawać się do środowiska zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. Fluorki trafiają do wód powierzchniowych w efekcie rozpuszczania fluorytu i innych minerałów zawierających w swym składzie fluor. Zawartość jonów F^- jest uzależniona od rozpuszczalności minerałów – najmniejszą charakteryzuje się fluorek wapnia CaF_2 ($15 \text{ g}/\text{m}^3$ w temp. 18°C). Pewne ilości fluoru trafiają do środowiska na skutek zjawisk wulkanicznych. Związki fluoru są wykorzystywane do lutowania, wytapiania, trawienia oraz polerowania metali czy do produkcji półprzewodników. Fluor jest również składnikiem pestycydów oraz środków konserwujących drewno. Pierwiastek ten występuje również w organizmach żywych – jest składnikiem niektórych enzymów oraz bierze udział w procesie tworzenia kości i zębów [1, 5, 8, 9].

Nadmierną zawartość jonów fluorkowych w wodzie stwierdzono w takich krajach, jak Brazylia, Argentyna, Chile, Stany Zjednoczone, Chiny, Pakistan czy Indie, a także w krajach afrykańskich [9,10] (tab. 1). W Polsce największą ilość jonów fluorkowych pochodzenia przemysłowego stwierdzono w okolicy Fabryki Nawozów Fosforowych w Policach koło Szczecina oraz w rejonie hut aluminium w Koninie i Skawinie pod Krakowem. W Malborku we wszystkich ujęciach wody stwierdzono obecność fluorków w ilości $3,2 \text{ gF}^-/\text{m}^3$. Również znaczną ilość jonów fluorkowych stwierdzono w wodzie z ujęć w Nysie ($4\div 7 \text{ gF}^-/\text{m}^3$), Lublińcu ($1,6 \text{ gF}^-/\text{m}^3$), Kaliszu ($1,6 \text{ gF}^-/\text{m}^3$) oraz w Błazkach koło Sieradza ($2,7 \text{ gF}^-/\text{m}^3$). Badania wykazały także przekroczenia dopuszczalnej zawartości fluorków w niektórych wodach Dolnego Śląska (m.in. w Cieplicach w wodzie mineralnej ze źródła Marysienka – ponad $10 \text{ gF}^-/\text{m}^3$) oraz Górnego Śląska [11].

Tabela 1. Zawartość jonów fluorkowych w wodach ujmowanych do celów spożywczych w wybranych państwach [9]
Table 1. Concentration of fluoride ions in drinking water across selected countries [9]

Państwo (rejon)	Fluorki, gF^-/m^3
Tanzania (Arusha)	250
Kenia (Rift Valley)	180
Etiopia (Ethiopian Rift)	68
Turcja (środkowa i wschodnia część kraju)	13,7
Argentyna (południowa część kraju)	182
Stany Zjednoczone (Teksas)	4,3
Niemcy (Muenster)	8,8
Chiny (prowincja Shanxi)	8,3
Indie (teren całego kraju)	20

Jakkolwiek jony fluorkowe mogą być usuwane ze środowiska wodnego za pomocą konwencjonalnych metod fizyczno-chemicznych, takich jak adsorpcja, wymiana jonowa, strącanie chemiczne, koagulacja lub elektrokoagulacja [8], to jednak większość z tych technik odznacza się wysokimi kosztami, brakiem selektywności, małą wydajnością bądź kosztowną regeneracją stosowanych materiałów [12]. Te ograniczenia tradycyjnych metod można częściowo wyeliminować wprowadzając procesy membranowe (odwrócona osmoza, nanofiltracja, elektrodializa, dializa Donnana i destylacja membranowa), które uważa się za mniej skomplikowane, ale zdecydowanie bardziej skuteczne.

Fizyczno-chemiczne metody usuwania fluorków z roztworów wodnych

Adsorpcja

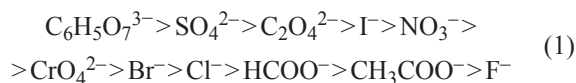
Jedną z metod stosowanych do usuwania fluorków z roztworów wodnych jest adsorpcja. Prosty sposób realizacji procesu, niskie koszty eksploatacyjne oraz nierzadko wysoka sprawność tego procesu sprawiły, że jest to jedna z częściej stosowanych metod [7]. Przed wyborem odpowiedniego adsorbentu należy rozważyć wiele czynników, takich jak pH, wydajność adsorpcji (pojemność adsorpcyjna), stabilność adsorbentu oraz możliwości jego regeneracji. Jako adsorbenty można stosować aktywowany tlenek glinu, materiały węglowe, zeolity, biosorbenty czy też aktywowaną glinę [13]. Stwierdzono, że pojemność adsorpcyjna aktywowanego tlenku glinu jest uzależniona od pH oczyszczanej wody, którego wartość w trakcie procesu powinna się mieścić w przedziale 5÷6. Takie warunki powodują, że jony towarzyszące mają najmniejszy wpływ na skuteczność procesu adsorpcji, a jony fluorkowe są związane z adsorbentem najsilniej. Wykazano, że aktywowany tlenek glinu pracuje – podobnie jak anionit – w cyklu wodorotlenowym, a jego regenerację prowadzi się wodorotlenkiem sodu [14]. Wstępna aktywacja adsorbentu przed jego zastosowaniem do usuwania fluorków ma istotny wpływ na skuteczność procesu. W pracy [15] wykazano, że termiczna aktywacja wodorotlenku glinu przyczynia się do poprawy skuteczności adsorpcji, o ile temperatura aktywacji nie przekracza 200°C. Po przekroczeniu tej wartości dochodzi do zmniejszenia sprawności procesu, co może być spowodowane utratą grup OH⁻ i pojawieniem się przejściowej krystalicznej formy tlenku glinu – korundu. Modyfikacja termiczna wodorotlenku glinu pozwala na ponadtrzykrotne zwiększenie pojemności adsorpcyjnej (z 7,0 mgF⁻/g do 23 mgF⁻/g, odpowiednio w przypadku nieaktywowanego i aktywowanego adsorbentu). Aktywowany tlenek glinu uznawany jest za bardzo dobry adsorbent fluorków, chociaż w warunkach obojętnej wartości pH skuteczność usuwania jonów F⁻ nie jest zbyt wysoka (70÷76%) [16]. Z tego też względu poszukuje się nowych metod modyfikacji aktywowanych tlenków glinu poprzez impregnację ich powierzchni materiałami porowatymi, np. lantanem, iterbem lub siarczanem glinu. Zastosowanie 1 M roztworu Al₂(SO₄)₃·16H₂O w obecności 5% roztworu NaHCO₃ umożliwiło otrzymanie materiału adsorbującego fluorki w 99% (dawka adsorbentu 8 g/dm³, pH=6,5, początkowa zawartość fluorków 25 gF⁻/m³) [16].

Defluoryzację wody można prowadzić w złożach z odpowiednim wypełnieniem, np. siarczanem glinu. Proces ten najczęściej realizuje się w filtrach ciśnieniowych – średnica ziaren siarczanu glinu wynosi przeważnie 1÷3 mm, a wysokość warstwy filtrującej około 2 m. Przy tych parametrach złoża i prędkościach filtracji 6÷8 m/h pojemność adsorpcyjna złoża wynosi 0,9÷1,0 kgF⁻/m³. Złoże takie regeneruje się 1÷1,5% roztworem siarczanu glinu [17].

Rolę adsorbentów mogą także pełnić torf lub bentonit, które umożliwiają zmniejszenie zawartości jonów fluorkowych w wodzie o 5÷10%. Wysoką skutecznością adsorpcyjną cechuje się węgiel aktywny, który umożliwia usunięcie nawet 70% jonów fluorkowych, lecz jedynie przy małej wartości pH wody (<3). Przy wartości pH około 8 skuteczność procesu może być równa zero [16, 17]. Z kolei nanorurki węglowe, otrzymane w procesie katalitycznego rozkładu ksylenu [13], wykazywały najlepszą skuteczność adsorpcji jonów fluorkowych (4,5 mgF⁻/g) przy pH=7.

Wymiana jonowa

Jedną z metod usuwania fluorków z roztworów wodnych jest wymiana jonowa, chociaż uzyskanie zadowalających rezultatów w warunkach rzeczywistych może być trudne, gdyż szereg selektywności typowych anionów jest następujący [18]:

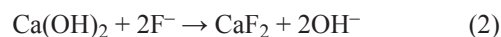


Ponadto podstawowym mechanizmem usuwania jonów fluorkowych podczas ich kontaktu z żywicą jonowymienną jest adsorpcja, zaś w mniejszym stopniu faktyczna wymiana jonowa. Takie zjawisko obserwuje się zwłaszcza przy małej ilości fluorków, w porównaniu do zawartości innych jonów w wodzie [19]. Pojemność jonowymienna i selektywność w stosunku do jonów F⁻ zależy od rodzaju jonitu, przy czym żywice kationowymiennne wykazują lepszą selektywność niż anionowymiennne. W pracy [20] do usuwania fluorków wykorzystano żywicę chelatującą Indion FR10, modyfikując ją jonami Ce³⁺, Fe³⁺, La³⁺ i Zr⁴⁺. Stwierdzono, że jony F⁻ były usuwane w wyniku adsorpcji (jako efekt elektrostatycznego oddziaływania) i kompleksowania. Pojemność adsorpcyjna wszystkich zmodyfikowanych żywic wynosiła około 0,5 mgF⁻/g.

Autorzy pracy [21] do usuwania jonów F⁻ zastosowali komercyjne jonowymiennne żywice chelatujące Purolite S940, Purolite S950 oraz Duolite S467. Badania prowadzono z roztworami zawierającymi fluorki w ilości 10÷50 gF⁻/m³. Wykazano, że skuteczność procesu poprawiała się wraz ze zwiększaniem początkowego stężenia fluorków i zmniejszeniem wartości pH wody. Największą skuteczność osiągnięto przy pH=2÷3, co potwierdza elektrostatyczne oddziaływania pomiędzy jonami F⁻ i H⁺ oraz tworzenie wiązań wodorowych. Ilość zadsorbowanych jonów fluorkowych w złożu żywicy zależała od jej rodzaju i wynosiła od 0,46÷1,73 mgF⁻/g (Duolite ES467) do 4,80÷12,17 mgF⁻/g (Purolite S940).

Strącanie chemiczne/koagulacja i elektrokoagulacja

Strącanie fluorków polega na dodawaniu do wody wodorotlenku wapnia razem z solami glinu, a następnie flokulacji i sedymentacji/filtracji (metoda Nalgonda) [19]. W pierwszym etapie wodorotlenek wapnia reaguje ze związkami fluoru (NaF, HF itp.) i powstaje trudno rozpuszczalny fluorek wapnia (CaF₂):



W wyniku tej reakcji w wodzie pozostaje pewna ilość rozpuszczonych fluorków (do 8 gF⁻/m³) i dlatego konieczny jest drugi etap procesu, polegający na dodaniu koagulantu (siarczan glinu lub chlorek poliglinu). Powstały nierozpuszczalny wodorotlenek glinu reaguje z jonami fluorkowymi obecnymi w wodzie. Najlepsze efekty usuwania fluorków (do 96%) w procesie chemicznego strącania i koagulacji solami glinu uzyskuje się przy pH=5,5÷7,5 [22]. Dawki koagulantów glinowych powinny być 20-krotnie większe od wymaganej dawki wodorotlenku wapnia [19]. Wadą metody Nalgonda jest powstawanie szkodliwych dla zdrowia rozpuszczalnych kompleksów jonowych glin-fluorki oraz pozostawianie resztkowych ilości glinu w oczyszczonej wodzie, którego dopuszczalna zawartość wynosi 0,2 gAl/m³.

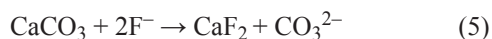
Zastosowanie wyłącznie koagulantów glinowych (siarczan glinu lub chlorek poliglinu) w celu usunięcia fluorków wymaga ich bardzo dużych dawek ($35\div 135\text{ g/gF}^-$) [23]. Badania [24] wykazały, że możliwe są różne mechanizmy eliminacji jonów F^- – bezpośrednie strącanie w postaci AlF_3 (zanim nastąpi hydroliza koagulantu) lub przez przyłączanie jonów F^- do wytworzonych w procesie hydrolizy wodorotlenków glinu. Efekty tego procesu należy uznać za umiarkowanie zadowalające – początkowa ilość fluorków wynosząca $5\text{ gF}^-/\text{m}^3$ oraz $15\text{ gF}^-/\text{m}^3$ została zmniejszona odpowiednio do $0,5\text{ gF}^-/\text{m}^3$ i $3,6\text{ gF}^-/\text{m}^3$ (przy $\text{pH}=7$).

W przypadku, kiedy istotne jest usunięcie jonów fluorkowych oraz spełnienie warunku dopuszczalnej zawartości glinu ($\leq 0,2\text{ gAl}/\text{m}^3$), odpowiednim rozwiązaniem może być zastosowanie membranowego reaktora chemicznego (MCR – membrane chemical reactor), który służy do przeprowadzania zintegrowanego procesu koagulacja–mikrofiltracja [8]. W badaniach procesu MCR, opisanych w pracy [25], wykorzystano kapilarne hydrofilowe membrany mikrofiltracyjne z poli(florku winylidenu) o rozmiarze porów $0,22\text{ }\mu\text{m}$. Układ MCR obejmował hydrolizę $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, współstrącanie glinu i fluorków oraz adsorpcję jonów F^- na wytrąconym $\text{Al}(\text{OH})_3$. Utworzony kompleks glinowo-fluorkowy, podobnie jak $\text{Al}(\text{OH})_3$, jest trudno rozpuszczalny i może być usunięty z wody w procesie mikrofiltracji. Wykazano, że w układzie MCR z wykorzystaniem siarczanu glinu przy właściwym pH i odpowiedniej dawce koagulantu możliwe jest zmniejszenie ilości fluorków z $4\text{ gF}^-/\text{m}^3$ do $1\text{ gF}^-/\text{m}^3$, przy czym zawartość glinu pozostałego była mniejsza niż $0,05\text{ gAl}/\text{m}^3$.

Strącanie fluorków można prowadzić także z zastosowaniem soli magnezu z udziałem wodorotlenku wapnia według reakcji [17]:



Autorzy pracy [26] zastosowali węglan wapnia do usuwania fluorków ze ścieków z przemysłu elektronicznego. Proces ten, przebiegający zgodnie z reakcją:



pozwolił na usunięcie 98% fluorków ze ścieków zawierających $3\div 4\text{ gF}^-/\text{dm}^3$. Uważa się, że podczas procesu z wykorzystaniem materiałów wapiennych (np. węglan wapnia, kalcyt) usuwanie fluorków zachodzi zarówno w wyniku chemicznego strącania, jak i adsorpcji na powierzchni danego minerału. Poprawę skuteczności usuwania fluorków można uzyskać w obecności kwasów, które przyczyniają się do zwiększenia powierzchni adsorpcyjnej dawkowanego minerału. W pracy [27] uzyskano ponad 94% usunięcie fluorków z wody w obecności $0,1\text{ M}$ kwasu octowego, przy ich początkowej ilości $50\text{ gF}^-/\text{m}^3$. W przypadku wód powierzchniowych zawierających $2,7\text{ gF}^-/\text{m}^3$ zastosowanie kalcytu w ilości $15\text{ g}/\text{m}^3$ w obecności kwasu octowego umożliwiło zmniejszenie ilości jonów fluorkowych do $1,2\text{ gF}^-/\text{m}^3$, a więc poniżej wartości zalecanej przez WHO.

Autorzy pracy [28] do usuwania jonów fluorkowych zastosowali elektrokoagulację, ponieważ mała ilość powstających osadów oraz łatwość prowadzenia tego procesu są jego istotnymi zaletami. Podczas badań z wykorzystaniem monopolarnej elektrody glinowej i roztworów zawierających fluorki w ilości $5\div 25\text{ gF}^-/\text{m}^3$ stwierdzono, że wzrost gęstości prądu z $12,5\text{ A}/\text{m}^2$ do $50\text{ A}/\text{m}^2$ umożliwił zwiększenie stopnia eliminacji jonów F^- z $72,5\%$ do $96,5\%$ (przy ich początkowej zawartości $15\text{ gF}^-/\text{m}^3$).

Techniki membranowe

Do usuwania jonów fluorkowych ze środowiska wodnego można wykorzystać takie procesy membranowe, jak odwrócona osmoza, nanofiltracja, elektrodializa, dializa Donnana i destylacja membranowa. W odróżnieniu od procesów konwencjonalnych, techniki membranowe charakteryzują się na ogół większą skutecznością, mniejszym stopniem skomplikowania i mniejszą wrażliwością na wahania składu oczyszczanej wody.

Odwrócona osmoza

Odwrócona osmoza (RO) może być z powodzeniem wykorzystywana do usuwania fluorków z wody przeznaczonej do spożycia. Jest procesem fizycznym, w którym pod wpływem różnicy ciśnień po obu stronach półprzepuszczalnej membrany możliwy jest transport masy (przede wszystkim wody) z roztworu bardziej do mniej stężonego. Ciśnienie zewnętrzne przyłożone po stronie roztworu zasilającego (koncentratu) pozwala na pokonanie naturalnego ciśnienia osmotycznego. Tego rodzaju mechanizm separacji jest złożony i obejmuje zjawiska rozpuszczania i dyfuzji oraz oddziaływania elektrostatyczne. Wydajność i skuteczność procesu odwróconej osmozy zależy między innymi od składu oczyszczanej wody, charakterystyki membrany i wartości ciśnienia transmembranowego. Permeat jest w znacznym stopniu pozbawiony soli, co wymusza konieczność remineralizacji wody po procesie RO. Eksploatacja układów odwróconej osmozy jest często utrudniona ze względu na występujące zjawisko blokowania membran (skaling i fouling) [8, 13, 29].

W 2003 r. w Finlandii (Kulvalia) uruchomiono instalację RO o wydajności $6000\text{ m}^3/\text{d}$ do oczyszczania wody zawierającej fluorki w ilości $1,3\div 1,8\text{ gF}^-/\text{m}^3$, uzyskując w odpływie poniżej $0,03\text{ gF}^-/\text{m}^3$ [8]. Zastosowane membrany XLE-440 (Filmtec), pracujące przy stosunkowo niskim ciśnieniu ($0,8\text{ MPa}$), pozwoliły na małe zużycie energii oraz niskie koszty eksploatacyjne tej instalacji ($0,09\text{ €/m}^3$). W procesie RO, pomimo ryzyka wytrącania fluorku wapnia, nie stosowano inhibitorów, ponieważ obecne w wodzie naturalne substancje organiczne działały inhibitująco w wystarczający sposób. W tabeli 2 przedstawiono jakość wody przed i po procesie RO.

Tabela 2. Wartości wskaźników jakości wody w układzie RO [8]
Table 2. Water quality parameters of RO installation [8]

Wskaźnik, jednostka	Nadawa	Filtrat	Retentat	Współcz. retencji, %
Wapń, gCa/m^3	11,9	0,11	54	99,1
Magnez, gMg/m^3	1,6	0,01	6,9	99,4
Potas, gK/m^3	1,3	0,23	5,3	82,2
Sód, gNa/m^3	3,8	0,34	15,8	91,1
Wodorowęglany, $\text{gHCO}_3^-/\text{m}^3$	30	11	136	63,9
Chlorki, gCl^-/m^3	9,5	0,19	26	98,0
Fluorki, gF^-/m^3	1,8	0,03	4,1	98,4
Azotany, $\text{gNO}_3^-/\text{m}^3$	4,0	0,33	16	91,8
Siarczany, $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$	16	0,12	44	99,3
OWO, gC/m^3	6,4	0,37	–	94,2
pH	6,6	5,3	6,7	–

Proces odwróconej osmozy jest często wykorzystywany do usuwania fluorków ze ścieków przemysłowych. Autorzy pracy [30], stosując membrany LFC-1 (Hydraulics), ULP (Koch) oraz XLE (Dow/FilmTec), uzyskali 76÷96% skuteczność usuwania fluorków ze ścieków z produkcji nawozów zawierających 17,7 gF⁻/dm³. Jednocześnie zaobserwowano, że skuteczność usuwania jonów fluorkowych ze ścieków była o 15÷20% większa niż z roztworów modelowych, co przypisano silnym wzajemnym oddziaływaniom pomiędzy składnikami ścieków. Testowane membrany okazały się podatne na zjawisko blokowania, gdyż zmniejszenie strumienia objętości permeatu w przypadku ścieków w stosunku do strumienia objętości wody wynosiło około 50%. Płukanie membran kwasami i zasadami umożliwiło przywrócenie ich pierwotnej wydajności. Odwrócona osmoza okazała się też przydatna do oczyszczania ścieków z przemysłu elektronicznego (z płukania obwodów scalonych kwasem fluorowodorowym). W pracy [31] wykorzystano do tego celu spiralne membrany poliamidowe RE 2540 (Saehan), uzyskując 98% eliminację jonów fluorkowych przy ich początkowej zawartości 460÷1000 gF⁻/m³ i ciśnieniu 3,0 MPa. W celu spełnienia wymagań dotyczących ładunku fluorków odprowadzanego do kanalizacji (<1 kgF⁻/d) ścieki zatężano, co pozwoliło na zmniejszenie strumienia ścieków z 6 m³/d do 0,36 m³/d, a to z kolei przyniosło oszczędności około 3000 €/d. Czynnikiem ograniczającym skuteczność tego procesu okazało się ciśnienie osmotyczne koncentratu, które gwałtownie rośnie przy stężeniu fluorków powyżej 4 gF⁻/dm³.

Nanofiltracja

Do usuwania jonów fluorkowych z wody może być także wykorzystany proces nanofiltracji, który charakteryzuje się dużą retencją jonów wielowartościowych i związków organicznych o masie cząsteczkowej w zakresie 200÷500 Da, natomiast skuteczność separacji jonów jednowartościowych w tym procesie jest znacznie mniejsza niż np. podczas odwróconej osmozy. Mechanizm nanofiltracji jonów polega na oddziaływaniu jednoimiennych ładunków powierzchniowych membran z jonami obecnymi w oczyszczanym roztworze (tzw. wykluczanie Donnana). W rezultacie takie jony, jak np. SO₄²⁻ są usuwane skuteczniej niż jony jednowartościowe. Warstwa naskórkowa asymetrycznej membrany charakteryzuje się najczęściej ujemnym ładunkiem powierzchniowym, co minimalizuje zjawisko blokowania membran spowodowane adsorpcją ujemnie naładowanych substancji na ich powierzchni. W porównaniu z procesem odwróconej osmozy, nanofiltracja wymaga niższego ciśnienia transmembranowego i zapewnia większy stopień mineralizacji filtratu.

Uzyskanie dopuszczalnej zawartości jonów fluorkowych w filtracie (1,5 gF⁻/m³) można zapewnić dobierając odpowiednie warunki operacyjne procesu. W badaniach laboratoryjnych [8] wykazano, że w procesie nanofiltracji możliwe jest selektywne oddzielenie soli zawierających różne jony halogenkowe (NaF, NaCl, NaI, LiF i LiCl). Rozbieżności w transporcie jonów przez membrany nanofiltracyjne związane są z różną energią hydratacji – wyższa energia prowadzi do większej retencji jonów (tab. 3). Stwierdzono, że mniejsze jony (fluorki) są zatrzymywane w większym stopniu niż pozostałe jony, co umożliwia selektywne odsalanie wód o znacznej ilości fluorków oraz bezpośrednie uzyskanie wody zdatnej do spożycia przy mniejszych nakładach finansowych niż w przypadku odwróconej osmozy.

Tabela 3. Promień i energia hydratacji wybranych jonów [32]
Table 3. Radius and hydration energy of selected ions [32]

Jon	Promień, nm	Energia hydratacji, kJ/mol
F ⁻	0,136	515
Cl ⁻	0,180	381
NO ₃ ⁻	0,189	329
SO ₄ ²⁻	0,240	561

Badania opisane w pracy [33] wykazały 83÷91% usunięcie jonów fluorkowych w procesie nanofiltracji z membranami NF70 (Filmtec), Desal 5DL (Osmonics) i MT 08 (PCI) przy ciśnieniu 0,8 MPa. Jednocześnie stwierdzono, że w przypadku nanofiltracji wód zawierających różne sole (NaF, NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄), jony siarczanowe były zatrzymywane zdecydowanie lepiej (prawie 100%) niż jony fluorkowe czy chlorkowe (tab. 4). Było to związane z większą elektrycznością jonów siarczanowych, większym promieniem tych jonów oraz większą energią hydratacji. Obecność chlorków nieznacznie zmniejszyła skuteczność usuwania fluorków. Po zwiększeniu zawartości siarczanów z 20 gSO₄²⁻/m³ do 50 gSO₄²⁻/m³ odnotowano zmniejszenie skuteczności usuwania fluorków na membranach Desal 5DL i NF70. Obecność siarczanów prowadziła do wzrostu siły jonowej roztworu, co w efekcie wpływało na zmniejszenie energii hydratacji jonów F⁻. Badania te wykazały, że współczynnik retencji jonów fluorkowych był uzależniony od składu filtrowanego roztworu, przy czym istotnym czynnikiem była także siła jonowa, która wpływała na selektywność membrany oraz intensywność oddziaływań pomiędzy membraną i substancją rozpuszczoną.

Tabela 4. Retencja jonów fluorkowych, chlorkowych, azotanowych i siarczanowych w roztworach modelowych z użyciem membran NF (pH=6, p=0,8 MPa) [33]

Table 4. Retention of fluoride, chloride, nitrate and sulphate ions for model solutions on NF membranes (pH=6, p=0.8 MPa) [33]

Jon		Retencja, %		
		NF70	Desal 5DL	MT 08
F ⁻ 5 g/m ³	pojedynczy*	91	83	90
	mieszanina**	92	67	92
Cl ⁻ 450 g/m ³	pojedynczy*	92	69	85
	mieszanina**	97	67	88
NO ₃ ⁻ 50 g/m ³	pojedynczy*	90	59	63
	mieszanina	85	33	70
SO ₄ ²⁻ 200 g/m ³	pojedynczy*	98	99	99

*retencja jonu w roztworze pojedynczej soli

**retencja jonu w roztworze zawierającym jony F⁻, Cl⁻ i NO₃⁻

Nanofiltrację na membranach poliamidowych NF90 (Filmtec), Tr60 (Toray) oraz NF270 (Filmtec) stosowano do usuwania fluorków z wody podziemnej zawierającej 2÷22 gF⁻/m³ [32,34]. Stwierdzono, że przy małej początkowej zawartości jonów fluorkowych (2÷6 gF⁻/m³) wszystkie membrany zapewniły ich usunięcie do wartości dopuszczalnej (1,5 gF⁻/m³), natomiast przy większej ilości fluorków jedynie membrana NF90 zapewniła odpowiednią jakość filtratu. Analiza wpływu obecności innych jonów (Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻) na skuteczność separacji fluorków i azotanów przez membrany nanofiltracyjne (NTR 7250, NTR 7450, Nitto Denko, Japonia) wykazała przede wszystkim silniejszą neutralizację ładunku powierzchniowego

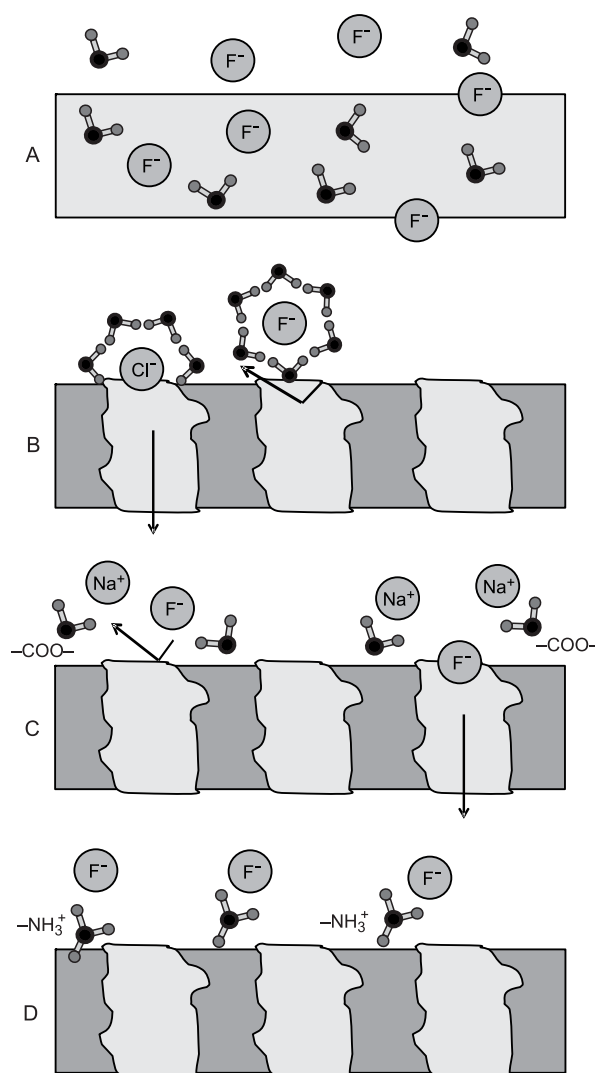
membran NF przez kationy wapnia niż magnezu, co przyczyniało się do zmniejszenia retencji fluorków i azotanów, nie miało natomiast wpływu na skuteczność separacji anionów dwuwartościowych (SO_4^{2-}) [35].

W 1999 r. w Laitilii (Finlandia) uruchomiono stację uzdatniania wody o wydajności $600 \text{ m}^3/\text{d}$, której celem było usunięcie nadmiernej ilości fluorków i glinu z ujmowanej wody podziemnej. W układzie technologicznym stacji zastosowano zarówno odwróconą osmozę, jak i nanofiltrację z końcową alkalizacją permeatu na złożu dolomitowym. Skuteczność usuwania jonów F^- wynosiła ponad 95% w odniesieniu do procesu RO i około 76% w odniesieniu do NF. Stacja ta w dalszym ciągu zapewnia odbiorcom wodę o odpowiedniej jakości ($\leq 1,5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, $\leq 0,2 \text{ gAl}/\text{m}^3$) [36]. Ciekawe efekty uzyskano także podczas nanofiltracji wód podziemnych o zawartości fluorków do $20 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ i $\text{pH}=10$. Zastosowanie w tym procesie membran poliamidowych (Sepro Membranes Inc., USA) zapewniło nie tylko 98% retencję jonów F^- , ale przyczyniło się także do zmniejszenia wartości pH permeatu do 7,2 [37].

Separacja jonów fluorkowych przez membrany NF/RO może przebiegać na podstawie takich mechanizmów, jak rozpuszczanie i dyfuzja, sito molekularne, oddziaływania elektrostatyczne oraz adsorpcja [9]. Analizując transport fluorków w procesie filtracji membranowej należy też brać pod uwagę skład wody (w tym jej pH i obecność innych jonów), parametry pracy instalacji (ciśnienie, prędkość cieczy przy powierzchni membrany), wzajemne oddziaływania składników roztworu oraz właściwości membran i intensywność ich blokowania. Mechanizm rozpuszczania i dyfuzji jest często stosowany do opisu transportu masy przez membrany nieporowate (rys. 1 – A). Składa się z trzech etapów – przejścia substancji rozpuszczonej z fazy roztworu do fazy membrany, dyfuzji substancji rozpuszczonej przez membranę pod wpływem gradientu stężenia oraz ponownego przejścia substancji rozpuszczonej do fazy roztworu (permeatu). Drugi (najwolniejszy) etap decyduje o szybkości transportu masy przez membranę, która zależy także od rozpuszczalności składników roztworów w materiale membrany. Selektywna separacja fluorków od innych składników wynika z ich dużej rozpuszczalności w wodzie i – w konsekwencji – małej rozpuszczalności w fazie membrany. Hydratacja jonów odgrywa dużą rolę, gdyż jon fluorkowy musi być pozbawiony warstwy hydratacyjnej, aby mógł swobodnie dyfundować przez membranę.

Z kolei model sita molekularnego jest rozpowszechniony do opisu transportu masy przez membrany porowate (rys. 1 – B). Zakłada się w nim, że wszystkie składniki roztworu o wymiarach większych od porów w membranie są zatrzymywane. Jednak adaptacja tego modelu do procesu nanofiltracji jest utrudniona ze względu na znaczny rozrzut wymiarów porów membran NF ($0,4\div 1,5 \text{ nm}$) oraz istotną rolę hydratacji jonów. Warstwa hydratacyjna jest silniej związana z mniejszymi jonami (tab. 3), co tłumaczy ich lepszą retencję, jak ma to miejsce w przypadku jonów fluorkowych. Promień hydratacyjny mniejszego jonu fluorkowego wynosi $0,35 \text{ nm}$, natomiast w przypadku większego jonu chlorkowego wynosi $0,33 \text{ nm}$.

Oddziaływania elektrostatyczne mogą dotyczyć przyciągania lub odpychania między naładowanymi cząsteczkami (lub jonami) w roztworze a membraną mającą ładunek elektryczny. Taki mechanizm jest szczególnie istotny wówczas, gdy wymiar separowanych cząsteczek (jonów) jest mniejszy od porów membrany (rys. 1 – C). Ładunek cząsteczek rozpuszczonych w wodzie zależy między innymi



Rys. 1. Mechanizm transportu jonów fluorkowych przez membrany NF [9]

Fig. 1. Mechanism of fluoride ion transport by NF membranes [9]

od wartości pH, siły jonowej oraz temperatury wody. Jony fluorkowe występują w roztworach wodnych o $\text{pH}>3,2$, natomiast punkt izoelektryczny większości membran nanofiltracyjnych mieści się w przedziale $\text{pH}=3\div 6$, co oznacza, że w środowisku obojętnym i zasadowym możliwe jest odpychanie elektrostatyczne między jonami F^- a membraną NF. Jednak obecność w wodzie przeciwjonów (np. Na^+) może przyczynić się do neutralizacji powierzchniowego ładunku membrany, co z kolei pozwoli na swobodny transport jonów fluorkowych.

Zjawisko adsorpcji (fizycznej lub chemisorpcji) podczas filtracji membranowej dotyczy oddziaływań między substancją rozpuszczoną i membraną. W przypadku jonów F^- bezpośrednia adsorpcja na powierzchni membrany jest utrudniona ze względu na siły odpychania elektrostatycznego. Ponadto jony F^- są silnie zhydratyzowane, zatem ich adsorpcja w wyniku oddziaływań hydrofobowych nie jest możliwa. O adsorpcji fluorków można mówić w przypadku membran obdarzonych dodatnim ładunkiem powierzchniowym lub membran naładowanych ujemnie, zawierających dodatnie grupy funkcyjne (np. $-\text{NH}_3^+$) (rys. 1 – D). Jednakże kationy obecne w roztworze mogą modyfikować ładunek membrany i wpływać pośrednio na adsorpcję jonów F^- (np. w postaci kompleksów z innymi jonami).

Mechanizmy transportu masy przez membrany nanofiltracyjne (rozpuszczanie i dyfuzja, sito molekularne, oddziaływania elektrostatyczne oraz adsorpcja) najczęściej występują jednocześnie, przy czym o dominującej roli któregoś z nich decydują warunki prowadzenia procesu nanofiltracji, skład roztworu, intensywność zjawiska blokowania membran (fouling) i częstość ich płukania. Wytrącanie nierozpuszczalnych soli na powierzchni membrany (skaling) może przyczyniać się do neutralizacji ładunku membrany i pogarszać retencję jonów fluorkowych. Z kolei gromadzenie się związków organicznych (np. substancji humusowych) może powodować tworzenie dodatkowej warstwy o ujemnym ładunku i intensyfikować zjawisko odpychania elektrostatycznego.

Elektrodializa

Proces elektrodializy (ED) jest stosowany preferencyjnie do usuwania substancji jonowych z wody, umożliwiając zarówno separację jonów, jak też ich odzyskiwanie, przy czym transport jonów zachodzi pod wpływem stałego pola elektrycznego. W procesie ED stosuje się membrany jonowymienne (membrany kationowymienne transportują kationy, natomiast nie przepuszczają anionów; odwrotne zjawisko ma miejsce w przypadku membran anionowymienne). W rezultacie w procesie elektrodializy powstają dwa strumienie – roztwór odsolony (diluat) oraz roztwór zatężony (koncentrat, solanka). Charakterystyka procesu ED przemawia za celowością wykorzystania tej metody do oczyszczania wody o dużej zawartości fluorków. Istotne jest również to, że proces ten jest prosty w eksploatacji oraz pozwala wyeliminować niedogodności charakterystyczne w przypadku oczyszczania chemicznego (np. tworzenie osadów). Proces elektrodializy charakteryzuje się dobrą selektywnością, małym zapotrzebowaniem na chemikalia oraz małą wrażliwością na okresowe zmiany zawartości jonów fluorkowych w oczyszczanej wodzie, umożliwiając ich usunięcie w większym stopniu niż odwrócona osmoza. Instalacje do elektrodializy można wyłączyć z eksploatacji na dłuższy czas, co jest istotne w przypadku sezonowego zmniejszenia ilości fluorków do wartości dopuszczalnej. Ilość usuniętych jonów F^- i substancji rozpuszczonych zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, prędkości przepływu i gęstości prądu. W celu ograniczenia ryzyka wytrącania soli anionów dwuwartościowych (węglany i siarczany) w komorze koncentratu, zaleca się prowadzenie procesu ED w jednym z dwóch wariantów [8, 38]:

– I: jako proces dwustopniowy, z membranami monoselektywnymi w pierwszym stopniu i konwencjonalnymi membranami elektrodializacyjnymi w drugim stopniu,

– II: z wstępną eliminacją jonów dwuwartościowych metodami chemicznymi, a następnie z parą membran konwencjonalnych.

Badania dotyczące oczyszczania wód słonawych z wykorzystaniem elektrodializy wykonane przez autorów pracy [39] pozwoliły stwierdzić, że proces ten odznaczał się dużą skutecznością przy małym zużyciu energii. Bardziej pożądana była defluoryzacja wody prowadzona według pierwszego wariantu (bez wstępnego oczyszczania), ze względu na brak konieczności stosowania chemikaliów i prostotę procesu. Oczyszczanie wody w takim układzie pozwoliło na zmniejszenie ilości jonów fluorkowych z $3 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ do $0,63 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, natomiast zastosowanie drugiego wariantu – do $0,81 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, przy czym w obu wariantach uzyskano wodę o zawartości jonów fluorkowych mniejszej niż $1,5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$.

W badaniach pilotowych opisanych w pracy [40], nad oczyszczaniem wód podziemnych o zmiennej zawartości fluorków w różnych porach roku, zastosowano dwie komercyjne membrany elektrodializacyjne – ACS i AXE (Tokuyama Co.). W optymalnych warunkach uzyskano wodę o dopuszczalnej ilości substancji rozpuszczonych ($656 \text{ g}/\text{m}^3$), azotanów oraz fluorków, których zawartość zmniejszyła się z $1,8 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ do $0,5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$. Autorzy pracy [41] zastosowali dwie anionowymienne membrany (Selenium AMP[®] i fotopolimerową MZA[™], Asahi Glass Co.) do usuwania fluorków z wody ujmowanej ze studni artezyjskich. Podczas procesu ED z membraną AMP[®] stopień usunięcia jonów F^- zwiększył się z 69% do 97% wraz ze wzrostem gęstości prądu z $0,1 \text{ A}/\text{dm}^2$ do $0,7 \text{ A}/\text{dm}^2$, natomiast membrana MZA[™] usunęła zaledwie 40% fluorków niezależnie od zastosowanej gęstości prądu. W badaniach [42] nad usuwaniem fluorków z wody z wykorzystaniem membran anionowymienne SB-6407 (Gelman) stwierdzono, że transport jonów fluorkowych zachodził najlepiej przy pH równym 6. Jednocześnie wykazano, że wzrost gęstości prądu prowadził do zwiększenia skuteczności usuwania fluorków, natomiast obecność chlorków i siarczanów w wodzie spowodowała zmniejszenie sprawności procesu, przy czym jony SO_4^{2-} bardziej obniżały szybkość transportu fluorków niż jony Cl^- . W badaniach tych uzyskano usunięcie 96% jonów fluorkowych (z $20,6 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ do $0,8 \text{ gF}^-/\text{m}^3$).

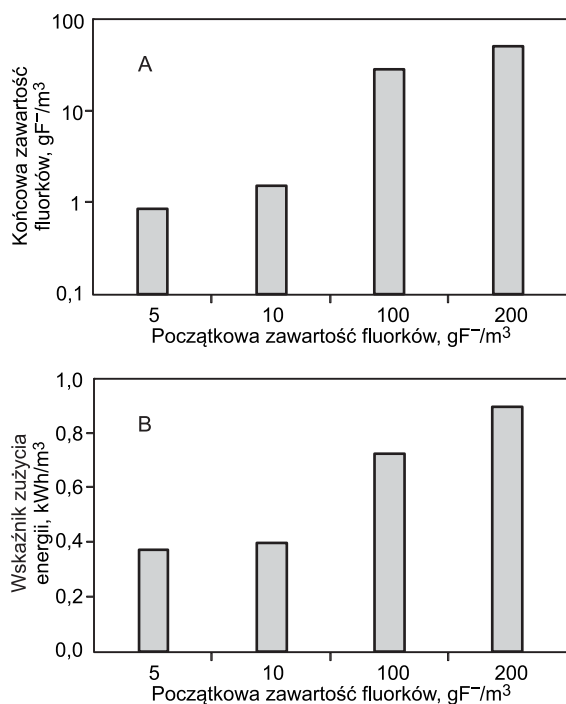
W pracy [43] oszacowano koszt usuwania jonów fluorkowych z wykorzystaniem procesu ED. W przypadku instalacji przemysłowej o wydajności $2200 \text{ m}^3/\text{d}$ koszty inwestycyjne wynosiły 833,2 tys. €, zaś koszty eksploatacyjne – $0,154 \text{ €/m}^3$. Na koszty inwestycyjne oraz eksploatacyjne wpływały takie czynniki, jak jakość ujmowanej wody oraz wymagania stawiane wodzie oczyszczonej, wydajność instalacji oraz cena membran. Autorzy pracy [44] prowadzili badania nad optymalizacją parametrów usuwania fluorków z wody w procesie ED, zwracając uwagę na warunki transportu masy oraz zużycie energii. Stwierdzono, że skuteczność procesu wzrastała wraz ze zwiększaniem zawartości fluorków w roztworze zasilającym oraz wraz ze wzrostem przyłożonego napięcia, natomiast nie odnotowano wpływu zmiany strumienia objętości roztworu zasilającego na sprawność procesu ED. Wykazano również wpływ obecności chlorków na skuteczność usuwania fluorków, przy braku wpływu siarczanów na sprawność tego procesu. Zaobserwowano natomiast istotny wpływ zarówno ilości fluorków, jak i obecności jonów towarzyszących na zużycie energii w procesie ED (tab. 5).

Tabela 5. Wpływ składu jonowego roztworu na jednostkowe zużycie energii [44]

Table 5. Effect of ionic composition of a solution on unit energy demand [44]

Skład roztworu	Wskaźnik zużycia energii, kWh/m ³
roztwór jednoskładnikowy	
25 gF ⁻ /m ³	0,02
50 gF ⁻ /m ³	0,05
75 gF ⁻ /m ³	0,12
100 gF ⁻ /m ³	0,17
200 gF ⁻ /m ³	0,33
mieszanina składników	
100 gF ⁻ /m ³ + Cl ⁻	0,32
100 gF ⁻ /m ³ + SO ₄ ²⁻	0,33
100 gF ⁻ /m ³ + Cl ⁻ + SO ₄ ²⁻	0,49

Skuteczność usuwania fluorków z wody w procesie ED była także przedmiotem badań własnych [45], w których zastosowano klasyczne membrany jonowymienne PC-SA oraz PC-SK (PCA GmbH, Niemcy). Eksperymenty prowadzono w systemie szarżowym przy stałej gęstości prądu ($2,34 \text{ mA/cm}^2$), z użyciem roztworów modelowych o zawartości fluorków $5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, $10 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, $100 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ i $200 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, zawierających również sól mineralną (NaCl) w ilości 1 g/dm^3 . W badaniach tych stwierdzono, że w przypadku roztworów zawierających małe ilości fluorków ($5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ i $10 \text{ gF}^-/\text{m}^3$) jakość diluatu odpowiadała wymaganiom stawianym wodzie przeznaczonej do spożycia (rys. 2 – A). Przy większych ilościach fluorków ($100 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ i $200 \text{ gF}^-/\text{m}^3$) stopień ich usunięcia wynosił jedynie $72\div 75\%$, co nie zapewniło wymaganej jakości wody oczyszczonej. Jednocześnie stopień odsolenia roztworów, zwłaszcza o zwiększonej ilości jonów F^- , okazał się zdecydowanie lepszy ($97,4\div 97,7\%$) niż samych fluorków. Można to wytłumaczyć różnicami w ruchliwości i wielkości zhydratyzowanych promieni jonów Cl^- i F^- . Jony chlorkowe, jako bardziej ruchliwe ($7,91 \text{ m}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$) od jonów fluorkowych ($5,70 \text{ m}^2/(\text{s}\cdot\text{V})$) [3] i o mniejszym promieniu niż promień F^- , mogą być preferencyjnie transportowane przez membrany anionowymienne. Obliczone wskaźniki zużycia energii mieściły się w zakresie $0,37\div 0,9 \text{ kWh/m}^3$ (rys. 2 – B) i były proporcjonalne do początkowej zawartości jonów fluorkowych w wodzie [45].



Rys. 2. Wpływ zawartości fluorków na jakość diluatu (A) oraz na zużycie energii (B) w procesie elektrodializy (gęstość prądu $2,34 \text{ mA/cm}^2$) [45]

Fig. 2. The effect of fluoride concentration on diluate quality (A) and energy demand (B) in electro dialysis process (current density 2.34 mA/cm^2) [45]

Dializa Donnana

Proces dializy Donnana (DD) znajduje zastosowanie do zateżnienia wartościowych składników występujących w postaci jonowej lub do usuwania niepożądanych substancji jonowych z zateżnionych roztworów. Technologia ta umożliwia odzyskiwanie np. wartościowych metali z roztworów

wodnych. Proces DD polega na wymianie jonów o takim samym znaku pomiędzy dwoma roztworami rozdzielonymi membraną jonowymienną, przy czym do usuwania jonów fluorkowych stosuje się membrany anionowymienne. Roztwory (zasilający i odbierający) różnią się zarówno stężeniem, jak i składem. Roztworem odbierającym jest zazwyczaj Na_2SO_4 lub NaCl o stężeniu $0,1\div 1 \text{ mol/dm}^3$. Zawartość F^- w roztworze zasilającym na ogół jest znacznie mniejsza – od $0,001 \text{ mol/dm}^3$ do $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Na skutek dużego gradientu stężeń, aniony obecne w roztworze odbierającym przenikają do roztworu zasilającego. Zachowanie elektroneutralności obu roztworów jest możliwe dzięki wymuszeniu równoważnego przepływu jonów o tym samym znaku w przeciwnym kierunku (z nadawy do koncentratu). Wymiana jonów pomiędzy roztworami zachodzi do czasu, kiedy dojdzie do ustalenia między nimi tzw. równowagi Donnana [8]. Chociaż realizacja procesu DD jest w miarę prosta, to jego wydajność w porównaniu do klasycznej ED jest mała i jak dotąd nie ma doniesień o budowie instalacji przemysłowych tego typu.

Autorzy pracy [46] zastosowali zintegrowany układ dializa DD–adsorpcja do usuwania fluorków z modelowych roztworów wodnych w instalacji pilotowej z różnymi membranami anionowymiennymi (AFX, AFN, DSV, AMX oraz ACS). Najskuteczniejsza okazała się membrana typu DSV (Asahi Glass), dzięki której możliwe było zmniejszenie zawartości fluorków z $10 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ do $1 \text{ gF}^-/\text{m}^3$. Jednocześnie zaobserwowano wzrost zasolenia roztworu zasilającego o 25%. Nadmiar jonów fluorkowych w roztworze odbierającym wiązano w nierozpuszczalne kompleksy dawkując związki glinu. Podobne rozwiązanie zastosowano w pracy [47] badając skuteczność procesu DD z membranami monoanioselektywnymi Neosepta-ACS (Tokuyama Co.) do oczyszczania wód podziemnych zanieczyszczonych wodami kopalnianymi. Początkowa zawartość fluorków w oczyszczanej wodzie wynosiła około $4 \text{ gF}^-/\text{m}^3$. W celu ograniczenia zjawiska dyfuzji wstecznej, do roztworu odbierającego dodawano adsorbenty (dwutlenek cyrkonu i tlenek glinu) w ilości 12 g/m^3 , co przyczyniło się do znacznego zmniejszenia końcowej zawartości fluorków (do $1,06\div 1,24 \text{ gF}^-/\text{m}^3$), w porównaniu z procesem DD bez stosowania adsorpcji ($2,75 \text{ gF}^-/\text{m}^3$). W badaniach laboratoryjnych procesu DD autorzy pracy [48] stwierdzili, że wzrost ilości fluorków w roztworze zasilającym oraz obniżenie temperatury przyczyniły się do pogorszenia sprawności ich usuwania. Skuteczność separacji fluorków w procesie DD z membraną AM3 (Tokuyama Soda), przy ich początkowej zawartości $5\div 15 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, wynosiła od 34,14% do 75,52%. W przypadku roztworu o najmniejszej ilości fluorków ($5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$) i temperaturze powyżej 35°C , ich końcowa zawartość nie przekraczała $1,5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$.

Destylacja membranowa

Procesem separacji, w którym jako siłę napędową wykorzystuje się temperaturę, jest destylacja membranowa. Przepływ przez membranę jest powodowany różnicą ciśnień par lotnych składników roztworu po obu stronach porowatej membrany hydrofobowej. W przypadku destylacji membranowej wody z domieszkami nieorganicznymi jedynie para wodna może przeniknąć przez membranę. W porównaniu z ciśnieniowymi procesami membranowymi przebieg procesu jest mniej zależny od początkowego stopnia zasolenia oczyszczanej wody. Destylacja membranowa była wykorzystywana do odsalania wody, a także zagęszczania soków. Bezpośrednia destylacja kontaktowa

(DCMD) jest najlepiej znaną konfiguracją destylacji membranowej. W procesie tym nadawa i destylat są bezpośrednio separowane przez membranę hydrofobową. Podczas badania procesu DCMD z membraną z poli(fluorku winylidenu) – PVDF – uzyskano praktycznie 100% usunięcie jonów fluorkowych z modelowych wód słonawych (w zakresie ich początkowej zawartości $5 \div 1000 \text{ gF}^-/\text{m}^3$) [49]. W przypadku oczyszczania rzeczywistych wód podziemnych konieczne okazało się wstępne zakwaszenie ujmowanej wody, aby zapobiec blokowaniu membran przez wytrącający się węglan wapnia. Strumień objętości destylatu i jego jakość utrzymywały stałą wartość, dopóki współczynnik zateżenia nie przekroczył wartości 5. Wówczas stwierdzono blokowanie membrany, w tym wypadku przez wytrącony fluorek wapnia.

Podsumowanie

Fluor w środowisku może pochodzić zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych, przy czym nadmierna zawartość jonów fluorkowych w wodzie przeznaczonej do spożycia jest realnym problemem zdrowotnym. Występowanie podwyższonej ilości fluorków w ujęciach wody prowadzi do konieczności poszukiwania nowych oraz udoskonalania dostępnych technik umożliwiających usunięcie tych jonów do wartości dopuszczalnej ($1,5 \text{ gF}^-/\text{m}^3$). Znanych jest wiele procesów fizyczno-chemicznych pozwalających zmniejszyć zawartość jonów fluorkowych w wodzie. Należą do nich adsorpcja, wymiana jonowa, koagulacja i strącanie chemiczne, elektrokoagulacja oraz techniki membranowe (odwrócona osmoza, nanofiltracja, elektrodializa, dializa Donnana, destylacja membranowa). Skuteczność tych metod zależy od różnych czynników, w tym od wartości pH wody, początkowej zawartości jonów fluorkowych, rodzaju zastosowanego adsorbentu, typu wykorzystanej membrany czy też obecności jonów towarzyszących. W optymalnych warunkach techniki te charakteryzują się dużą skutecznością, pozwalającą na zmniejszenie zawartości jonów F^- w wodzie do zalecanego poziomu. Doskonałą sprawnością charakteryzują się procesy membranowe, które umożliwiają usunięcie często znacznie ponad 90% fluorków z wody. Dodatkową zaletą tych metod jest brak osadów poprocesowych oraz małe zapotrzebowanie na chemikalia.

Praca została sfinansowana z funduszy przeznaczonych na działalność statutową Katedry Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej (S50-518).

LITERATURA

1. W. SEŃCZUK: Toksykologia. PZWL, Warszawa 2005.
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dziennik Ustaw z 27 listopada 2015 r., poz. 1989.
3. L.J. BANIASIAK, A.I. SCHÄFER: Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter. *Journal of Membrane Science* 2009, Vol. 334, No. 1–2, pp. 101–109.
4. M.B. SIK ALI, B. HAMROUNI, M. DHAHBI: Electro-dialytic defluoridation of brackish water: Effect of process parameters and water characteristics. *Clean-Soil, Air, Water* 2010, Vol. 38, No. 7, pp. 623–629.
5. W. CHEŁMIŃSKI: Woda. Zasoby, degradacja, ochrona. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
6. J. TRYKOWSKI: Optymalna fluorowa profilaktyka próchnicy zębów w Polsce. *Czasopismo Stomatologiczne* 2005, vol. 58, nr 6, ss. 436–450.
7. A. BHATNAGAR, E. KUMAR, M. SILANPAA: Fluoride removal from water by adsorption – a review. *Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 171, No. 3, pp. 811–840.
8. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
9. J. SHEN, A. SCHÄFER: Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review. *Chemosphere* 2014, Vol. 117, pp. 679–691.
10. V. TOMAR, S. PRASAD, D. KUMAR: Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using *Citrus limonum* (lemon) leaf. *Microchemical Journal* 2014, Vol. 112, pp. 97–103.
11. D. CHLEBNA-SOKÓŁ: Wpływ ponadoptymalnych stężeń fluorków w wodzie pitnej na rozwój biologiczny i stan zdrowia dzieci w wieku szkolnym. Instytut Ekologii PAN, Łódź 1995.
12. S. LAHNID, M. TAHAIKT, K. ELAROU, I. IDRISSE, M. HAFSI, I. LAAZIZ, Z. AMOR, F. TIYAL, A. ELMID-AOUI: Economic evaluation of fluoride removal by electro-dialysis. *Desalination* 2008, Vol. 230, No. 1–3, pp. 213–219.
13. M. MOHAPATRA, S. ANAND, B.K. MISHRA, E.G. DION. P. SINGH: Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management* 2009, Vol. 91, No. 1, pp. 67–77.
14. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR: Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Poznań 2012.
15. B. SHIMELIS, F. ZEWGE, B.S. CHANDRAVANSI: Removal of excess fluoride from water by aluminum hydroxide. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 2006, Vol. 20, No. 1, pp. 17–34.
16. S.S. TRIPATHY, J.-L. BERSILLON, K. GOPAL: Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. *Separation and Purification Technology* 2006, Vol. 50, No. 3, pp. 310–317.
17. L. MAGREL: Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków. Urządzenia, procesy, metody. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2000.
18. J. SINGH, P. SINGH, A. SINGH: Fluoride ions vs removal technologies: A study. *Arabian Journal of Chemistry* 2014 (available on line 4 July 2014).
19. S.V. JADHAV, E. BRINGAS, G.D. YADAV, V.K. RATHOD, I. ORTIZ, K.V. MARATHE: Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management* 2015, Vol. 162, pp. 306–325.
20. N. VISWANATHAN, S. MEENAKSHI: Effect of metal ion loaded in a resin towards fluoride retention. *Journal Fluorine Chemistry* 2008, Vol. 129, No. 7, pp. 645–653.
21. D.B. BHATT, P.R. BHATT, H.H. PRASAD, K.M. POPAT, P.S. ANAND: Removal of fluoride ion from aqueous bodies by aluminium complexed amino phosphoric acid type resins. *Indian Journal of Chemical Technology* 2004, Vol. 11, No. 3, pp. 299–303.
22. N. RAZBE, R. KUMAR, P. KUMAR, R. KUMAR: Various options for removal of fluoride from drinking water. *IOSR Journal of Applied Physics* 2013, Vol. 3, No. 2, pp. 40–47.
23. Y. VERESSININA, M. TRAPIDO, V. AHELK, R. MUNTER: Fluoride in drinking water: The problem and its possible solutions. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry* 2001, Vol. 50, No. 2, pp. 81–88.
24. W.X. GONG, J.-H. QU, R.-P. LIU, H.-C. LAN: Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2012, Vol. 395, pp. 88–93.
25. G. ZHANG, Y. GAO, Y. ZHANG, P. GU: Removal of fluoride from drinking water by a membrane coagulation reactor (MCR). *Desalination* 2005, Vol. 177, No. 1–3, pp. 143–155.

26. S. SATO, N. HITOSUYANAGI, K. P. YABE: Proc. of Annual Semiconductor Pure Water and Chemical Conference, 1995, pp. 131–152.
27. A. B. NASR, K. WALHA, F. PUEL, D. MANGIN, R. B. AMAR, C. CHARCOSSET: Precipitation and adsorption during fluoride removal from water by calcite in the presence of acetic acid. *Desalination and Water Treatment* 2014, Vol. 52, No. 10–12, pp. 2231–2240.
28. M. M. EMAMJOMEH, M. SIVAKUMAR: Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management* 2009, Vol. 90, No. 2, pp. 1204–1212.
29. D. HOU, J. WANG, C. ZHAO, B. WANG, Z. LUAN, X. SUN: Fluoride removal from brackish groundwater by direct membrane distillation. *Journal of Environmental Science* 2010, Vol. 22, No. 12, pp. 1860–1867.
30. D. DOLAR, K. KOŠUTIĆ, B. VUČIĆ: RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory – removal of fluoride and phosphate. *Desalination* 2011, Vol. 265, No. 1–3, pp. 237–241.
31. P. I. NDIAYE, P. MOULLN, L. DOMINGUEZ, J. C. MILLET, F. CHARBIT: Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation. *Desalination* 2005, Vol. 173, No. 1, pp. 25–32.
32. M. TAHAIKT, R. EL HABBANI, A. AIT HADDOU, I. ACHARY, Z. AMOR, M. TAKY, A. ALAMI, A. BOUGHRIBA, M. HAFSI, A. ELMIDAOU: Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination* 2007, Vol. 212, No. 1–3, pp. 46–53.
33. C. K. DIAWARA, L. PAUGAM, M. PONTIE, J. P. SCHLUMPF, P. JAOUEN, F. QUEMENEUR: Influence of chloride, nitrate, and sulphate on the removal of fluoride ions by using nanofiltration membranes. *Separation Science and Technology* 2005, Vol. 40, No. 16, pp. 3339–3347.
34. M. TAHAIKT, H. A. AIT, R. HABBANI, Z. AMOR, F. EIHANNOUNI, M. TALCY, M. KHARIF, A. BOUGHNBA, M. HAFSI, A. ELMIDAOU: Comparison of the performances of three commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration. Continuous operations. *Desalination* 2008, Vol. 225, No. 1–3, pp. 209–219.
35. S. CHOI, S. YUN, K. HONG, K. AHN: The effect of coexisting ions and surface characteristics of nanomembranes on the removal of nitrate and fluoride. *Desalination* 2001, Vol. 133, No. 1, pp. 53–64.
36. R. KETTUNEN, P. KESKITALO: Combination of membrane technology and limestone filtration to control drinking water quality. *Desalination* 2000, Vol. 131, No. 1–3, pp. 271–283.
37. S. CHAKRABORTTY, M. ROY, P. PAL: Removal of fluoride from contaminated groundwater by cross nanofiltration: Transport modeling and economic evaluation. *Desalination* 2013, Vol. 313, pp. 115–124.
38. C. XUE, Q. CHEN, Y.-Y. LIU, Y.-L. YANG, D. XU, L. XUE, W.-M. ZHANG: Acid blue 9 desalting using electrodialysis. *Journal of Membrane Science* 2015, Vol. 493, pp. 28–36.
39. Z. AMOR, B. BARIOU, N. MAMERI, M. TAKY, S. NICOLAS, A. ELMIDAOU: Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination* 2001, Vol. 133, No. 1, pp. 215–223.
40. M. TAHAIKT, I. ACHARY, M. A. MENKOUCHI-SAHLI, Z. AMOR, M. TAKY, A. ALAMI, A. BOUGHRIBA, M. HAFSI, A. ELMIDAOU: Defluoridation of Moroccan groundwater by electrodialysis: continuous operation. *Desalination* 2006, Vol. 189, No. 1–3, pp. 215–220.
41. M. ZENI, R. RIVEROS, K. MELO, R. PRIMERI, S. LORENZINI: Study on fluoride reduction in artesian well-water membrane electrodialysis process. *Desalination* 2005, Vol. 185, No. 1–3, pp. 241–244.
42. E. ERGUN, Y. CENGELGLU, I. KOCAK: Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions. *Separation and Purification Technology* 2008, Vol. 64, No. 2, pp. 147–153.
43. S. LAHNID, M. TAHAIKT, K. ELAROU, I. IDRISSE, M. HAFSI, I. LAAZIZ, Z. AMOR, F. TIYAL, A. ELMIDAOU: Economic evaluation of fluoride removal by electrodialysis. *Desalination* 2008, Vol. 230, No. 1–3, pp. 213–219.
44. N. KABAY, O. ARAR, S. SAMATYA U. YUKSEL, M. YUKSEL: Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 153, No. 1–2, pp. 107–113.
45. K. MAJEWSKA-NOWAK, M. GRZEGORZEK, M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Removal of fluoride ions by batch electrodialysis. *Environment Protection Engineering* 2015, Vol. 41, No. 1, pp. 67–81.
46. M. HICHOIR, F. PERSIN, J. SANDEAUX, C. GAVACH: Fluoride removal from water by Donnan dialysis. *Separation and Purification Technology* 2000, Vol. 18, No. 1, pp. 1–11.
47. H. GARMES, F. PERSIN, J. SANDEAUX, G. POURCELLY, M. MOUNTADAR: Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis. *Desalination* 2002, Vol. 145, No. 1–3, pp. 287–291.
48. A. BOUBAKRI, N. HELALI, M. TLILI, M. B. AMOR: Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis using full factorial design. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2014, Vol. 31, No. 3, pp. 461–466.
49. D. HOU, J. WANG, C. ZHAO, B. WANG, Z. LUAN, X. SUN: Fluoride removal from brackish groundwater by direct membrane distillation. *Journal of Environmental Sciences* 2010, Vol. 22, No. 12, pp. 1860–1867.

Majewska-Nowak, K., Grzegorzec, M. Conventional and Membrane Techniques of Fluoride Removal from Aqueous Environment. *Ochrona Srodowiska* 2016, Vol. 38, No. 1, pp. 29–37.

Abstract: Fluoride contamination of surface and groundwaters is frequently observed around the world. Fluorides may originate from both anthropogenic and the natural sources. In small amounts, they are beneficial for bone and teeth development. However, higher concentrations in drinking water are harmful to human health. According to WHO guidelines, the fluoride content in drinking water cannot exceed $1.5\text{gF}^-/\text{m}^3$. Therefore, more effective and economic defluoridation methods are sought. Fluorides can be removed from water environment

by various physico-chemical methods such as adsorption, coagulation, precipitation, ion-exchange as well as the membrane processes. Examples of fluoride elimination processes and techniques are discussed, taking account of their limitations affecting the efficacy of fluoride removal from water solutions. It was demonstrated that the extent of fluoride removal in different technological processes primarily depends on solution pH, the initial F^- ion concentration, presence of coexisting ions, adsorbent type and membrane properties. The study results indicate that under optimal operational conditions the fluoride removal efficacy may exceed 90%.

Keywords: Water treatment, fluorides, coagulation, ion-exchange, adsorption, precipitation, membrane processes.