

Michał BODZEK¹, Krystyna KONIECZNY²

¹ Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska
ul. M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze
e-mail: michal.bodzek@ipis.zabrze.pl

² Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: krystyna.konieczny@polsl.pl

Fluorki w środowisku wodnym - zagrożenia i metody usuwania

Fluorine in the Water Environment - Hazards and Removal Methods

High fluorine concentrations in aquatic environment, even above 30 mg/L, are often detected in many parts of the world. Due to fluorine effects on health, World Health Organization (WHO) as well as national health authorities have established its maximum permissible concentration in drinking water at the level of 1.5 mg/L. This review article aims to provide detail information on researchers' efforts in the field of fluorides removal during potable water production. The contaminant elimination methods have been broadly divided in three sections, i.e. coagulation/precipitation, adsorption and membrane techniques. Both, precipitation with the use of calcium salts or coagulation with aluminum sulphate and ferric salts followed by sedimentation are used for fluorine removal. In electrocoagulation, a coagulant is generated *in situ* by means of oxidation of anode usually made of aluminum or iron. The removal of fluorides from water and wastewater can be performed with the use of many different types of adsorbents, which are either applied already at industrial scale or still tested in the laboratory or pilot scale. The adsorption on activated aluminum oxide is already a common technology of fluorine removal from water and wastewater, and it is also indicated as the one of the best available technique (BAT) in this field. However, the adsorbent price is relatively high, while its efficiency mostly depends on pH and co-ions presence. Recently, a lot of effort has been devoted to develop an effective method of aluminum oxide modification with the use of metals' oxides impregnation, which reveal significant defluorination efficiency. The applicability of carbon based sorbents is less efficient than of aluminum compounds, hence a number of studies on modification of carbon based materials towards defluorination improvement are carried out. The special attention is dedicated to carbon nanotubes. Among many natural materials, which are usable to fluorine adsorption, many different types of clays and minerals have been tested. Biosorbents, especially modified chitosan, also offer promising results in fluorine removal process. Additionally, a group of waste materials, which contain metal oxides, have also been examined to fluorides concentration decrease in contaminated aqueous streams, and those can be considered as alternative cheap sorbents. Synthetic layered double hydroxides (LDHs), hydrocalcite like compounds and nanosorbents have also gained a lot of attention as potential fluorine adsorbent, as they reveal high affinity toward the contaminant. Among membrane techniques reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration in integrated systems, electrodialysis and Donnan dialysis have been discussed. The most important benefits offered by membrane processes are very high removal efficiency (up to 98%), single stage treatment, simultaneous water disinfection and low requirement for additional chemicals. However, the removal of other anions present in treated water is a serious disadvantage of those techniques, as it results in the need of water remineralization to assure the proper quality of finally produced potable water. Additionally, membrane processes are quite expensive due to relatively high initial

prices of membranes and their exploitation. Moreover, the utilization of retentate, i.e. concentrated solution containing fluorine may become a significant problem.

Keywords: water treatment, fluorides removal, coagulation/precipitation, adsorption, membrane processes

Wprowadzenie

Woda jest nie tylko istotnym elementem do życia, ale również decyduje o jego jakości. W dobie wzrostu gospodarczego naturalne lub antropogeniczne zasoby wód są coraz bardziej zanieczyszczone w wyniku urbanizacji i industrializacji, głębokiej perkolacji z intensywnie uprawianych pól, utylizacji niebezpiecznych odpadów płynnych i stałych, w tym z przemysłu, odprowadzania ścieków, niszczenia powierzchni oraz niewłaściwego wykorzystania zasobów wody. To powoduje degradację jakości wody i zmniejszenie jej dostępności na mieszkańca w wielu krajach.

Obecność kilku naturalnie występujących i antropogenicznych substancji chemicznych, takich jak fluor, arsen, azotany, siarczany, żelazo, mangan, chlorki, selen, metale ciężkie i materiały radioaktywne, może znacznie obniżyć jakość wody i wywoływać problemy zdrowotne. W wielu przypadkach naturalne źródła wody stały się niebezpieczne nie tylko jako woda do picia, ale także nieprzydatne na potrzeby przemysłowe i rolnicze. Najbardziej znaczące nieorganiczne zanieczyszczenia w wodach podziemnych, wpływające na zdrowie ludzi w skali globalnej, według WHO, to fluor i arsen [1].

Obecność jonów fluorkowych w wodach naturalnych jest związana z ich obecnością w skorupie ziemskiej, lokalną budową geologiczną, a także aktywnością przemysłową człowieka. Fluorki są naturalnie uwalniane do wody przez rozpuszczanie skał i gleb bogatych w ten pierwiastek, a stężenia fluorków są wprost proporcjonalne do stopnia wymywania/rozpuszczania krystalicznych minerałów. Do najważniejszych minerałów zawierających fluor należą: fluoryt (CaF_2), kriolit (Na_3AlF_6), fluorapatyt ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{CaF}_2$) oraz sellait (MgF_2) [1]. Stężenie jonów F^- w wodzie jest zależne od rozpuszczalności minerałów, szczególnie CaF_2 . Oprócz źródeł naturalnych, do zwiększenia stężenia fluorków w wodach i zanieczyszczenia środowiska przyczynia się również przemysł, który odprowadza ścieki zawierające jony F^- do wód powierzchniowych. Należy tu wymienić przemysł galwaniczny, szklany, ceramiczny i nawozów sztucznych oraz produkcji półprzewodników, elektrownie opalane węglem, kopalnie oraz huty żelaza i aluminium [2]. Ścieki z tych branż mają wyższe stężenie F^- niż wody naturalne, począwszy od dziesięciu tysięcy mg/l, a w przypadku produkcji fosforanów stężenia fluorków w ściekach mogą dochodzić nawet do 3000 mg/l [2].

1. Wpływ fluorków na zdrowie

Fluor może mieć korzystny lub niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka, zależnie od stężenia i czasu działania. O ile obecność jonów F^- w wodzie do picia

w ilości 0,5÷0,7 mg/l zabezpiecza przed próchnicą zębów wśród dzieci [3], o tyle ich nadmiar jest uważany za poważny problem zdrowotny. Regularne spożywanie wody zawierającej 1,5÷4 mg F/l wywołuje wiele chorób związanych z tkanką kostną (fluoroza, artretyzm i osteoporoza) i różne dolegliwości neurologiczne, jak również może przyczyniać się do niszczenia wątroby, wywoływać powstawanie nowotworów i problemy gastrologiczne [4].

Fluor powoduje mineralizację tkanek, które zawierają dużą ilość wapnia (kości i zęby) i przekształcają go we fluoroapatyt. W związku z tym duża ilość fluoru wiąże się w tych tkankach, a tylko niewielka ilość jest wydalana z potem, moczem i kałem. Fluoroza stomatologiczna i fluoroza szkieletowa są pierwszymi i najbardziej dokuczliwymi negatywnymi skutkami, które fluor może wywoływać w ciele człowieka [3]. Obok fluorozy szkieletowej i stomatologicznej nadmierne spożycie fluorków może prowadzić do zwyrodnienia włókien mięśniowych, niskiej hemoglobiny, deformacji czerwonych krwinek, nadmiernego pragnienia, bólu głowy, wysypki skórnej, nerwowości, objawów neurologicznych (choroba Alzheimera), depresji, problemów żołądkowo-jelitowych, nieprawidłowego działania układu moczowego, nudności, bólu brzucha, mrowienia w palcach rąk i nóg, obniżonej odporności, powtarzających się poronień, męskiej sterylności itp. [5]. Ekspozycja fluoru jest również związana z rakiem pęcherza moczowego - szczególnie wśród pracowników narażonych na nadmiar fluoru w miejscu pracy. Istnieją również doniesienia wskazujące, że fluor może zakłócać syntezę DNA [5]. Niektórzy badacze sygnalizują, że długotrwałe spożywanie napojów i produktów zawierających fluorki jest związane ze zmniejszeniem liczby urodzeń, wzrostem wskaźników kamicy nerkowej, zaburzeniami tarczycy i niższą inteligencją u dzieci [5]. Różne formy fluorozy wynikające z nadmiernego spożycia fluorków krótko przedstawiono w tabeli 1 [5].

Tabela 1. **Efekt długotrwałego stosowania wody do picia o różnej zawartości fluorków na zdrowie ludzi [5]**

Table 1. **The effect of long-term use of drinking water with different content of fluorine on human health [5]**

Stężenie fluorków, mg/l	Wpływ na zdrowie
< 0,5	Próchnica zębów
0,5÷1,5	Optymalne dla zdrowia jamy ustnej
1,5÷4,0	Fluoroza stomatologiczna
4,0÷10	Fluoroza zębów i szkieletowa
> 10,0	Fluoroza wyniszczająca

Ze względu na wpływ fluoru na zdrowie ludzi *World Health Organization* (WHO), a także przepisy w Polsce ustaliły minimalną wartość stężenia tego pierwiastka w wodzie do picia na poziomie 1,5 mg/l, a rekomendowany jest zakres 0,5÷1 mg/l [6]. Poniżej tego stężenia niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka powinien być minimalny.

Mając na uwadze skutki toksyczne fluoru na zdrowie ludzkie, istnieje pilna potrzeba znalezienia skutecznych i niezawodnych technologii usuwania nadmiaru fluoru z wody do picia, a w wielu przypadkach także ze ścieków.

2. Technologie usuwania fluorków z wody

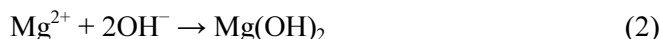
Ze względu na dużą rozpuszczalność fluorków odfluorowanie wody jest procesem trudnym i kosztownym. Zależnie od jakości wody surowej oraz rozwiązań technicznych opracowano szereg metod usuwania fluorków, które można podzielić na trzy grupy [7-9]:

- wytrącanie solami wapnia i magnezu oraz koagulacja za pomocą soli glinu/żelaza,
- techniki membranowe,
- procesy adsorpcji.

Każda metoda ma swoje zalety i ograniczenia i może być eksploatowana z odpowiednią wydajnością pod warunkiem właściwie dobranych parametrów procesowych do usuwania fluorków w odpowiednim zakresie stężeń [10].

2.1. Wytrącanie - koagulacja

Związki wapnia i glinu są najczęściej stosowanymi chemikaliami w procesie wytrącania/koagulacji. W procesie strącania wapnem jony F^- tworzą trudno rozpuszczalny CaF_2 , a równocześnie ma miejsce współstrącanie $Mg(OH)_2$ wg reakcji:



Skuteczność procesu jest limitowana rozpuszczalnością CaF_2 , która przy $pH = 10$ wynosi aż 10 mg/l. Zwiększenie stopnia usuwania fluorków może zapewnić wytrącający się z wody $Mg(OH)_2$. Aby jednak wpływ ten był istotny, wymagane jest duże stężenie magnezu w wodzie wynoszące 100 mg/l oraz odpowiednio wysokie pH (ok. 11,3), co powoduje obniżenie stężenia jonów F^- z 5,0 do 1,5 mg/l. Jeżeli w wyniku strącania wapnem w wodzie pozostaje około 8,0 mg F^-/l , proces jest łączony z koagulacją siarczanem glinu ($Al_2(SO_4)_3$) w celu zapewnienia usunięcia odpowiedniej ilości fluorków [11]. W pierwszym etapie następuje wytrącanie CaF_2 przez dozowanie wapnia, a w drugim dodawany jest ałun w celu wywołania koagulacji. $Al_2(SO_4)_3$ najpierw reaguje z jonami OH^- , tworząc nierozpuszczalny wodorotlenek glinu $Al(OH)_3$, a następnie z obecnymi w wodzie jonami F^- [11]. Wymagane dawki koagulantu są duże (ok. 115 g $Al_2(SO_4)_3$ na 1 g F), a optymalna wartość pH wynosi 5,5÷7,0. Ponadto wadą tej metody jest duża ilość powstających osadów pokoagulacyjnych [11].

Już w latach 30. opracowano w Indiach zrównoważoną i efektywną kosztowo technologię zmniejszenia stężenia fluorków w wodzie do picia, znaną pod nazwą

procesu *Nalgonda*, która stała się jedną z popularnych technik powszechnie stosowanych dla defluoryzacji wody w krajach rozwijających się (np. Indie, Kenia, Senegal i Tanzania) [9, 10]. Proces obejmuje dodanie określonej ilości alunu, wapna i nadchloranu wapnia do wody surowej, po czym następuje szybkie mieszanie, flokulacja, sedymentacja, filtracja i dezynfekcja. W pierwszym etapie wapno reaguje ze związkami fluoru, takimi jak NaF, HF itp., tworząc nierozpuszczalny fluorek wapnia według reakcji:

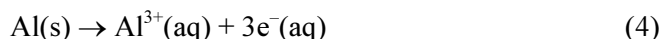


W drugim etapie natomiast dodawane są, osobno lub równocześnie, koagulanty w postaci siarczanu lub/i chlorku glinu, które tworzą nierozpuszczalne kłaczkę Al(OH)_3 , natomiast nadchloran wapnia zapewnia dezynfekcję oczyszczonej wody. Do zalet techniki *Nalgonda* można zaliczyć niskie koszty inwestycyjne i wysoką skuteczność. Zasadniczą wadą jest wysokie stężenie resztkowego glinu ($2\div 7$ mg/l) w oczyszczonej wodzie w porównaniu do normy WHO (0,2 mg/l) [9, 10].

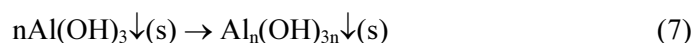
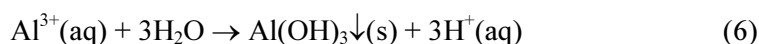
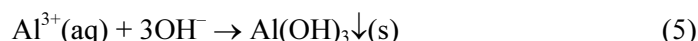
Metody współstrącania i koagulacji solami glinu posiadają kilka zalet i ograniczeń [12]. Do zalet tej techniki należy zaliczyć jej powszechne wykorzystywanie oraz łatwość eksploatacji w porównaniu z innymi technikami defluoryzacji. Jako wady natomiast wymienia się: wysokie dawki reagentów, problem z usuwaniem/utylizacją osadów, brak możliwości usuwania fluoru występującego w wysokich stężeniach oraz wysoką zawartość resztkową glinu. Biorąc pod uwagę wady stosowania koagulacji/wytrącania za pomocą siarczanu glinu, prowadzone są próby zastosowania innych chemikaliów w tej metodzie. Kontaktowa technika defluoryzacji, stosująca aktywny węgiel kostny w połączeniu z diwodorofosforanem sodu i chlorkiem wapnia, została opisana w pracy [13]. Badania dotyczą również łącznego wykorzystania soli wapnia i polimerowego wodorotlenku glinu do usuwania fluoru. Stosowano także flokulanty do wytrącania fluorku wapnia, wykorzystując połączenie chlorku poliglinu i kwasu poliakrylowego w niewielkich dawkach. W celu ograniczenia chemicznego strącania wykorzystano granulowany kalcyt do związania fluoru obecnego w wodzie w reaktorze fluidyzacyjnym [13].

2.2. Elektrokoagulacja

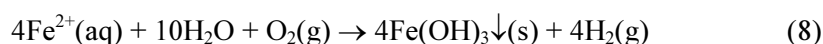
Elektrokoagulacja (EC) jest technologią, w której koagulant jest generowany *in situ* przez utlenienie metalowego materiału anody wykonanego najczęściej z glinu lub żelaza. Pod wpływem przepływu prądu elektrycznego glin lub żelazo anody przechodzą do roztworu w postaci jonów Al^{3+} i Fe^{2+} , a równocześnie na katodzie uwalniany jest wodór i jony wodorotlenowe [14]. Aniony wodorotlenowe wędrują w kierunku anody, gdzie tworzą pary jonowe z kationami metali. Powstawanie par jonowych generuje polimerowe wodorotlenki glinu lub żelaza, tzn. czynników powodującą koagulację [15]. W przypadku anody z glinu reakcje przebiegające na anodzie przedstawiane są w postaci:



W warunkach zasadowych i kwasowych przebiegają następujące reakcje [15]:



W przypadku anody z żelaza sumaryczną reakcję można przedstawić następująco:



W obu przypadkach na katodzie przebiega reakcja redukcji:



W elektrokoagulacji występują następujące po sobie trzy etapy: (i) utlenianie elektrody, (ii) powstawania pęcherzyków gazu, (iii) flotacja i sedimentacja kłaczków [15]. Proces EC powoduje destabilizację cząstek, suspensji i rozbitcie emulsji [15]. Kłaczkami $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w większości odgrywają rolę adsorbentów dla zanieczyszczeń obecnych w wodzie. Zaadsorbowane zanieczyszczenia wypływają na powierzchnię wspomaganą pęcherzykami gazu generowanymi na anodzie (tlenu) i katodzie (wodorze) lub osadzają się na dnie zbiornika. W celu usunięcia skoagulowanych cząstek stosuje się elektroflotację, sedimentację i filtrację.

Badania wykazały, że EC jest efektywną techniką usuwania fluorków z wody do picia i ścieków przemysłowych [1, 12, 14, 16], powodując zmniejszenie stężenia F^{-} do wartości $< 1,5$ mg/l przy początkowym stężeniu w zakresie $10\div 20$ mg/l i wyższym. Mechanizm usuwania fluorków jest związany z konkurencyjną adsorpcją między jonami OH^{-} i F^{-} i wytrącaniem soli $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$. Proces usuwania F^{-} jest bardziej efektywny, gdy końcowe pH mieści się w zakresie od $6\div 8$ [17].

Jako zaletę procesu wymienia się możliwość separacji osadów metodą flotacji, dzięki wytwarzaniu pęcherzyków wodoru na katodzie, co prowadzi do wypływania kłaczków kompleksu $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$ w górnej części instalacji. Kolejną zaletą EC jest tworzenie się mniejszej ilości osadów niż w koagulacji klasycznej i brak wprowadzania chemikaliów do strefy reakcji. Efektywność EC zależy od parametrów operacyjnych, przede wszystkim: początkowego stężenia F^{-} , pH wody/ścieków, wielkości potencjału elektrycznego, czasu reakcji, obecności współjonów i wielkości powierzchni elektrod [14-16].

Usuwanie fluorków metodą EC za pomocą czterech monopolarnych połączonych elektrod z Al badali Behbahani i in. [17]. Skuteczność procesu w optymalnych warunkach wynosiła 94,5% przy początkowym stężeniu równym 25 mg/l i $\text{pH} = 7$, gęstości prądu $11,1$ mA/cm² i czasu reakcji 25 min. Oczyszczanie syntetycznych roztworów zawierających F^{-} metodą EC, stosując elektrody z Al, badali Drouiche i in. [18]. Wyniki wykazały, że ze wzrostem potencjału ($10\div 30$ V) i czasu elektrolizy rosła ilość tworzonych Al^{3+} , co sprzyjało usuwaniu fluorków. Za pomocą analizy XRD i FT-IR stwierdzono, że powstały osad na powierzchni elektrody

Al składa się głównie z $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub hydroksytlenków glinu. Badając efektywność usuwania F^- metodą EC z syntetycznych ścieków z przemysłu fotowoltaicznego, stwierdzili, że najlepsze wyniki uzyskuje się przy potencjale 30 V, $\text{pH} = 6$ i czasie reakcji 40 min oraz początkowym stężeniu fluorków 25 mg/l. Emamjomeh i Sivakumar [15] uzyskali zmniejszenie początkowego stężenia F^- z 10 do poniżej 1,5 mg/l w czasie 55 min z użyciem pięciu elektrod z Al i natężeniu prądu 1,5 A. Ponadto stwierdzili, że końcowe pH , wynoszące 6÷8, jest optymalne, gdyż wówczas tworzy się wystarczająco dużo $\text{Al}(\text{OH})_3$ dostępnego dla tworzenia kompleksu fluoru. Khatibikamal i in. [16] studiowali usuwanie fluorków ze ścieków przemysłowych z przemysłu stalowego metodą EC za pomocą anody i katody z Al. Badali wpływ temperatury, pH , napięcia, hydraulicznego czasu retencji i ilości elektrod na efektywność usuwania fluorków. Stwierdzili obniżenie stężenia F^- z 4,84 do 0,48 mg/l z efektywnością wynoszącą ponad 90%. Ghosh i in. [19] badali usuwanie F^- z wody do picia zawierającej fluorki o stężeniu 2÷10 mg/l metodą EC przy użyciu elektrod mono- i bipolarnych. Stwierdzili, że połączenie dwubiegunowe daje lepszą efektywność usuwania fluorków niż jednobiegunowe, ponieważ system bipolarny ma większe powierzchnie elektrod w procesie EC. Autorzy osiągnęli obniżenie stężenia fluorków z 10 do 1 mg/l w czasie 30 min, stosując gęstości prądu wynoszącą 62,5 mA/cm².

Jak już wspomniano, powstające podczas EC na katodzie pęcherzyki gazu mogą powodować wypływanie na powierzchnię reaktora kłaczków pokoagulacyjnych. Wówczas proces flotacji zastępuje potrzebę stosowania osadnika. Hu i in. [20] badali bipolarny ciągły reaktor EC-flotacja do usuwania fluorków o wysokim stężeniu w obecności laurylosiarczanu sodu (SDS). W celu dobrego usunięcia fluorków stężenie SDS powinno być wyższe niż 30 mg/l w systemie ciągłym, natomiast w systemie szarżowym wystarczające jest stężenie wynoszące 5 mg/l SDS. Autorzy sugerują, że SDS powoduje nie tylko pienienie roztworu, ale również odgrywa rolę kolektora wytrąconego CaF_2 w całym systemie reaktora ciągłego. Shen i in. [21] badali hybrydową metodę EC i elektroflotacji w defluoryzacji wody przemysłowej. Dzięki tej metodzie stężenie fluorków zostało obniżone z 15 do 2 mg/l w odcieku po wytrąceniu wapnem ($\text{pH} = 6$). Bennajah i in. [22] badali usuwanie F^- z syntetycznych roztworów metodą EC - elektroflotacja w dwóch komorach elektrokoagulacyjnych, tj. reaktorze zbiornikowym z mieszaniem i reaktorze z transportem powietrznym (*air lift*). Reaktor typu *air lift* był korzystniejszy dla przeprowadzenia procesu usuwania fluorków z uwagi na niższe zużycie energii. Cui i in. [23] badali EC w trybie ciągłym z zastosowaniem elektrody z węgla zmodyfikowanej poli(anilino o-aminofenol) (PAOA). Elektrody wykonane z porowatego węgla charakteryzowały się wysoką przewodnością elektryczną. Szybszy był również transport masy z roztworu do powierzchni elektrody. Usuwanie fluorków rosło w miarę zwiększania się potencjału od 0,8 do 1,2 V, natomiast malało ze wzrostem początkowego stężenia fluorków. Optymalne usunięcie fluorków występowało przy około 1,2 V, $\text{pH} = 7,2$ i początkowym stężeniu fluorków 10 mg/l.

Korzyści stosowania procesu EC są następujące [12]: prosta obsługa i niskie koszty oraz proste wyposażenie podstawowe. Woda uzdatniona jest bezbarwna

i bezwonna oraz odpowiadająca wymaganiom wody do spożycia. Ponadto tworzą się niewielkie ilości osadu, który łatwo sedymentuje i odwadnia się. Do ograniczeń EC zalicza się natomiast rozpuszczanie elektrod, które powinny być uzupełniane, wysokie zużycie energii elektrycznej, potrzeba wysokich przewodności wody/ścieków oraz możliwość tworzenia się na powierzchni elektrod nieprzepuszczalnych warstw z tlenków, co może być przyczyną spadku wydajności.

2.3. Metody membranowe

Membranowe techniki separacji stosowane do usuwania fluorków ze środowiska wodnego obejmują: odwróconą osmozę i nanofiltrację, elektrodializę i dializę Donnana, jak również procesy zintegrowane koagulacja - mikrofiltracja [24, 25].

2.3.1. Odwrócona osmoza i nanofiltracja

Odwrócona osmoza może być stosowana do usuwania jonów fluorkowych w przypadku produkcji wody do picia. Należy jednak wziąć pod uwagę nie tylko usunięcie fluorków, ale także częściową demineralizację wody surowej, co jest zjawiskiem niekorzystnym [4]. Membrany do odwróconej osmozy (RO) stosowane do odsalania wody zatrzymują bowiem 99% soli z wody, co oznacza praktycznie całkowitą eliminację fluoru.

Diawara i in. [26] stosowali niskociśnieniową RO do usuwania fluorków z zasolonych wód podziemnych, uzyskując 97÷98,9% usunięcia fluorków. Gedam i in. [27] uzyskali 95÷98% usunięcia fluorków z wód gruntowych w Indiach (Chandrapur w rejonie Moradgaon) za pomocą poliamidowej membrany RO. Schoeman [28] wykorzystał RO do defluoryzacji wody w niektórych terytoriach Republiki Południowej Afryki i stwierdził, że fluorki mogą być usunięte za pomocą RO z wody o stężeniu 10÷17 mg/l do około 0,2 mg/l w permeacie. Briao i in. [29] stosowali RO do odsalania wody z warstw wodonośnych Guarani w celu uzyskania wody do picia w południowej Brazylii. Całkowite usunięcie fluorków oraz 97% ogólnej zawartości substancji rozpuszczonych i 94% jonów siarczanowych zostało osiągnięte metodą RO pod ciśnieniem 2 MPa i prędkości przepływu nad powierzchnią membrany wynoszącą 1,61 m/s. Sehn [30] opublikował dane na temat trzyletnich badań instalacji RO o wydajności 6000 m³/d, pracującej na dużą skalę w południowej Finlandii (Kuivalia), która produkuje wodę o zawartości fluorków poniżej 0,03 mg/l (początkowe stężenie 1,3÷1,8 mg/l). Wykorzystywane są membrany FilmTec XLE-440 (99% usunięcia NaCl), pracujące pod ciśnieniem około 0,8 MPa w temperaturze 8°C, co wpływa na niskie zużycie energii i niskie koszty eksploatacyjne (0,09 €/m³). Proces jest prowadzony z 80% odzyskiem wody bez dodawania inhibitorów *skalingu*, mimo częstego przekraczania w retencji iloczynu rozpuszczalności fluorku wapnia. Przypuszcza się, że obecne w wodzie surowej naturalne substancje organiczne wywołują efekt inhibicji. Z wyjątkiem zasadowości wszystkie wskaźniki jakości wody odpowiadały normom wody do picia [30].

Membrany do **nanofiltracji** (NF) cechuje niska retencja jonów jednowartościowych, a wysoka jonów dwu- i więcej wartościowych oraz związków organicznych o masie cząsteczkowej powyżej 200÷500 Da [31]. Mechanizm retencji w NF polega na zatrzymywaniu substancji jonowych w wyniku oddziaływań jednoimiennych ładunków powierzchni membrany z jonami (wykluczanie Donnana). Powierzchnia asymetrycznej membrany NF jest zazwyczaj nośnikiem ładunku ujemnego, co minimalizuje adsorpcję ujemnie naładowanych substancji występujących w wodach naturalnych oraz zwiększa retencję soli [31]. W oczyszczaniu wód bogatych we fluorki NF może częściowo usuwać jony F^- , a optymalną ich zawartość w permeacie można uzyskać przez dobranie odpowiednich warunków operacyjnych procesu. NF jest właściwym procesem do bezpośredniej produkcji wody do picia z wód zawierających ponadnormatywne ilości fluorków, ponieważ nie wymaga remineralizacji [4].

Mimo że NF jest generalnie stosowana do oddzielania jonów jednowartościowych od dwuwartościowych, to możliwa jest również separacja jonów tej samej wartościowości poprzez wykorzystanie różnic mechanizmów ich transportu. Badania modelowe wykazały, że membrany NF selektywnie oddzielają sole zawierające różne jony halogenkowe: NaF, NaCl, NaI, LiF i LiCl [32]. Analiza ich retencji wykazała, że jony mniejsze (fluorki) są zatrzymywane w większym stopniu niż pozostałe, co wynika z różnic energii hydratacji poszczególnych jonów, przy czym wyższa energia wywołuje wyższą retencję jonu (tab. 2) [32]. Dlatego możliwe jest selektywne odsalanie wód słonawych zawierających fluorki oraz bezpośrednia produkcja wody do picia przy mniejszych kosztach niż w przypadku odwróconej osmozy.

Tabela 2. **Promień i energia hydratacji niektórych jonów [32]**

Table 2. **Radius and hydration energy of some 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

Hu i Dickson [33] badali wydajność i retencję roztworów fluorku sodu (NaF) dla trzech komercyjnych membran NF (SR-1 firmy Koch oraz DS-5-DL i DS-51-HL firmy Osmonics). Dla wszystkich membran strumień permeatu rósł ze wzrostem ciśnienia, a retencja NaF zwiększała się ze wzrostem wydajności membrany i spadkiem stężenia soli w wodzie surowej. Badane membrany wykazywały różną retencję, ponieważ charakteryzowały się różnymi wielkościami porów, jak również potencjałem elektrostatycznym powierzchni. Tahaiht i in. [34] porównali efektywność usuwania F^- z wody dla trzech komercyjnych membran NF z poliamidu NF90 i NF270 (Filmtec) oraz TR60 (Toray) o granicznej rozdzielczości (*cut-off*) odpowiednio 90, 270 i 400 Da. Badano wody o stężeniu NaF wynoszącym 2,32, 3,32,

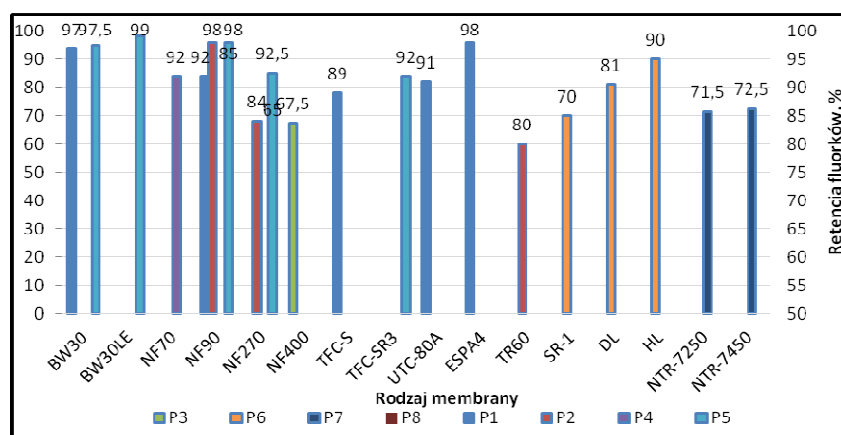
6,32 i 22,32 mg/l pod ciśnieniem 1,0 MPa. Stwierdzono, że membrany NF270 i TR60 mają podobne właściwości separacyjne (stężenie F^- w permeacie 0,4÷4 w zależności od stężenia początkowego) i mogą być bezpośrednio stosowane do usuwania jonów F^- przy niższych zawartościach jonu w wodzie surowej, natomiast membrana NF90 do jednostopniowego oczyszczania wód o większej zawartości F^- .

Diawara i in. [32, 35] przeprowadzili badania usuwania fluorków z roztworów zawierających mieszaninę różnych soli (NaF, NaCl, NaNO₃ i Na₂SO₄) za pomocą trzech komercyjnych poliamidowych membran NF: NF-70 (Filmtec), Desal-5-DL (Osmonics) i MT-08 (PCI) pod ciśnieniem 0,8 MPa, w temperaturze 293 K. Współczynniki retencji jonów fluorkowych w roztworze zawierającym tylko NaF były wyższe (83÷91%) niż chlorków (69÷92%). Natomiast wyższa retencja jonów SO₄²⁻ niż jonów F^- , jak również jonów Cl⁻ wynika z podwójnego ładunku ujemnego tych jonów (efekt Donnana), większej energii hydratacji i większego promienia [35]. Obecność jonów Cl⁻ nieznacznie obniża współczynnik retencji jonów F^- dla poszczególnych membran, natomiast wzrost stężenia SO₄²⁻ od 50 do 200 mg/l powoduje obniżenie współczynnika retencji jonów F^- dla membran NF 70 i Desal (83÷95%) [35]. Jest to związane ze wzrostem siły jonowej roztworu, która zmniejsza energię hydratacji jonu F^- i w konsekwencji jego retencję [35]. Retencja jonów fluorkowych w procesie nanofiltracji zależy zatem od składu filtrowanego roztworu oraz siły jonowej roztworu.

Malaisamy i in. [36] zmodyfikowali komercyjnie dostępną membranę NF przez wprowadzenie cienkiej warstwy polielektrolitu w celu polepszenia retencji i selektywności wobec jonów jednowartościowych, szczególnie F^- i Cl⁻. Sulfonian polistyrenu (PSS) był polielektrolitem anionowym, a polidiallyldimetylochlorek amonu (PDADMAC) - kationowym. Cienkie (0,5÷8,5 μm) warstwy podwójnych PDADMAC/PSS zostały osadzone na podłożu membrany. Usuwanie jonów F^- zwiększono z 40 do 70% odpowiednio dla membrany niezmodyfikowanej i zmodyfikowanej.

Dolar i in. [7], porównując możliwości usuwania fluorku dla membran RO/NF, uzyskali retencję na poziomie > 96% dla RO, > 90% dla zwartych membran NF i > 50% z wykorzystaniem otwartych membran NF. Richards i in. [37] stosowali cztery komercyjne membrany NF/RO do uzdatniania australijskich wód podziemnych. Przeprowadzone badania wykazały wpływ poziomu natężenia promieniowania słonecznego na retencję F, Mg, NO₃, K i Na. Uzyskano około 85% współczynnik retencji substancji rozpuszczonych w warunkach optymalnego natężenia promieniowania słonecznego. Bejaoui i in. [38] stosowali nanofiltrację (NF-90) i odwróconą osmozę do obniżenia stężenia jonów F^- i całkowitego zasolenia w ściekach przemysłowych powstających w produkcji opakowań metalowych. Retencja fluorków wynosiła ponad 90% dla obu membran.

Na rysunku 1 zawarto podsumowanie efektów usuwania fluorków w procesach NF-RO [33-39]. Retencja w znacznym stopniu zależy od rodzaju membran, co jest związane ze zmiennymi mechanizmami retencji (w zależności od warunków pracy i chemii wody), prowadząc do lepszego zrozumienia i przewidywania efektywności NF-RO [39].



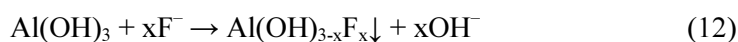
Rys. 1. Retencja fluorków dla różnych membran NF/RO

Fig. 1. Fluorine retention using NF/RO membranes

2.3.2. Mikrofiltracja/ultrafiltracja

Bezpośrednie usuwanie małocząsteczkowych związków chemicznych metodą ultrafiltracji (UF) i/lub mikrofiltracji (MF) nie jest możliwe z uwagi na zbyt duże średnice porów membran. W związku z tym do usuwania tych zanieczyszczeń z wód i ścieków stosuje się procesy zintegrowane/hybrydowe łączące UF/MF, przede wszystkim z koagulacją/wytrącaniem, kompleksowaniem polimerami/surfaktantami, utlenieniem lub reakcjami biologicznymi [24]. Jednym z najczęściej stosowanych rozwiązań jest membranowy reaktor koagulacyjny, pozwalający na uzyskanie resztkowych stężeń Al zgodnych z normami ($< 0,2$ mg/l) [24].

Zhang i in. [40] do usuwania fluorków zastosowali membranowy reaktor łączący procesy koagulacji i mikrofiltracji. Jako koagulantu użyli $Al_2(SO_4)_3$ i kapilarnych membran do MF z poli(fluorku winylidenu) o wielkości porów $0,22 \mu m$ i wewnętrznej średnicy $0,5$ mm. Mechanizm wiązania jonów F^- polega w tym przypadku na hydrolizie $Al_2(SO_4)_3$ (reakcja (10)), współstrącaniu glinu i fluoru (reakcja (11)) i adsorpcji jonów F^- na wytrąconym $Al(OH)_3$ (reakcja (12)):



Iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku glinu jest niewielki ($1,9 \cdot 10^{-33}$), a więc wytworzony kompleks glinowo-fluorowy, podobnie jak $Al(OH)_3$, jest trudno rozpuszczalny i w związku z tym może łatwo być oddzielony od wody za pomocą membrany do MF. Badano wpływ dawki koagulantu oraz pH na stopień usunięcia fluorków z wody [40]. W warunkach ustalonego pH stężenie F^- po koagulacji zmniejszało się ze wzrostem dawki $Al_2(SO_4)_3$. Powyżej dawki 120 mg/l stężenie F^- zaczęło wzrastać, czemu towarzyszyło znaczne obniżenie pH. Uwolnione podczas

koagulacji jony wodorowe utrudniały tworzenie się koloidalnych cząstek $\text{Al}(\text{OH})_3$, a więc stopień usunięcia F^- uległ obniżeniu. Dla danej dawki koagulantu optymalna wartość pH, przy której usunięcie fluorków było największe, kształtowała się na poziomie między 6 a 7. Przy optymalnej dawce i pH uzyskano zmniejszenie stężenia F^- z 4,0 mg/l w wodzie surowej do poniżej 1,0 mg/l w wodzie uzdatnionej, a stężenie resztkowe glinu nie przekraczało 0,05 mg/l [40]. Wielkość cząstek $\text{Al}(\text{OH})_3$ w mieszaninie reakcyjnej wynosiła około 1 μm , ale mniejsze cząstki w zakresie 0,2 do 0,4 μm odgrywały istotną rolę w *foulingu* membrany.

Badania procesu zintegrowanego koagulacja siarczanem glinu i filtracja membranowa (Al-CMF) do usuwania F^- z wody do picia opisano również w pracy [41]. Stwierdzono, że usuwanie F^- w procesie Al-CMF jest niezależne od pH w zakresie od 5,5 do 9,5 przy dawce Al od 0 do 50 mg/l. Reakcja wytrącania kompleksu Al-F jest bardzo szybka, usuwanie F zależy więc od intensywności mieszania, co sprzyja ujednocnieniu stężenia jonów Al^{3+} w roztworze przed reakcją wytrącania. Proces Al-CMF był następnie testowany w instalacji pilotowej o wydajności ponad 1,2 l/min z wykorzystaniem membran UF firmy Koch. Nie stwierdzono zależności skuteczności usuwania F^- od stopnia odzyskania wody. Badania wykazały, że każde 0,8 mg/l F zostaje usunięte przez dawkę Al wynoszącą 10 mg/l.

Usuwanie jonów F^- w procesie koagulacji z wykorzystaniem wyciągu z nasion *Moringa oleifera*, po którym następuje UF, badano w pracy [13]. Woda zawierająca F^- , o początkowym stężeniu 10 mg/l, została poddana koagulacji, stosując ekstrakt wodny z nasion *M. oleifera*. Po koagulacji prowadzono proces UF z wykorzystaniem membran ceramicznych firmy Tami (*cut-off* 4 i 5 kDa) przy różnych wartościach ciśnienia (0,1, 0,2, 0,3, i 0,4 MPa). Proces koagulacji z dawką 2,5 g/l *M. oleifera* powodował 90,9% zmniejszenie zawartości F^- w wodzie uzdatnionej, co umożliwiało stosowanie wody jako wody do picia.

Lu i Liu [42] badali efektywność zintegrowanego procesu wytrącanie-MF do usuwania fluorków i fosforanów ze ścieków z produkcji ciekłokrystalicznych wyświetlaczy tranzystorowych. Do utworzenia osadów został użyty CaCl_2 , a w celu separacji zawiesiny od cieczy zastosowano proces MF w systemie *cross-flow*. Badano wpływ warunków strącania, rodzaju membrany, ciśnienia MF i prędkości liniowej na wydajność procesu i jakość permeatu. Wyniki badań wykazały, że nadmiar CaCl_2 może powodować skuteczne usuwanie fluorków (i fosforanów) przy pH 8,5 i 10,5. Dominującymi wytrącanymi solami były hydroksyapatyt ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), amorficzny fosforan wapnia ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), fluorapatyt ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{CaF}_2$) i fluorok wapnia (CaF_2). Warunki wytrącania wpływały na *fouling* membrany MF, który był intensywniejszy przy pH = 8,5 niż pH = 10,5. Analizy permeatu wykazały zwiększenie usuwania F^- (i fosforanów) w procesie zintegrowanym oraz skuteczne usuwanie mętności.

Do usuwania fluorków z wód i ścieków proponuje się proces UF wspomagany kompleksowaniem związkami powierzchniowo czynnymi tworzącymi micelle (ang. *micellar enhanced ultrafiltration*, MEUF). Średnica micel jest zwykle większa od średnicy porów membrany i w wyniku UF micelle pozostają w retencji, natomiast permeat zawiera niezsolubilizowane cząsteczki separowanych związków oraz

pewne ilości monomerów surfaktantu [43]. Klimonda i in. [44] badali możliwość zastosowania MEUF do usuwania jonów F^- z roztworów wodnych. Eksperymenty przeprowadzono z użyciem membran z celulozy (5 kDa) i polieterosulfonu (4 kDa). W badaniach stosowano roztwory zawierające 10 i 100 mg F^-/l i kationowe środki powierzchniowo czynne: octan oktadecyloaminy (ODA) i chlorek heksadecylopirydyny (CPC) o stężeniu 320÷960 mg/l. Ustalono, że zwiększenie stężenia środka powierzchniowo czynnego poprawia efektywność separacji, natomiast obniża strumień permeatu. Efektywność procesu zależała też od rodzaju membrany i surfaktantu. Dopuszczalne stężenie fluorków w produkcie końcowym (poniżej 1,5 mg F^-/l) uzyskano dla początkowego stężenia roztworu zawierającego 10 mg F^-/l , membrany z polieterosulfonu i stężenia CPC 644 i 966 mg/l.

Akanyeti i Ferrari [45] do usuwania fluorków z wody zaproponowali system hybrydowy sorpcja-UF z wykorzystaniem laterytu i węgla kostnego jako adsorbentów. W badaniach porównano stopnie usuwania fluorków i przepuszczalności membrany przy różnych wartościach początkowego stężenia F^- , pH roztworu i dawki sorbentu. Dla stężenia fluorków 1,5 mg/l zdolności sorpcyjne węgla kostnego (1,1 mg/g) były większe niż w przypadku laterytu (0,40 mg/g), co przypisywano większej powierzchni właściwej pierwszego sorbentu. Dla systemu lateryt-UF wzrost stężenia F^- spowodował spadek przepuszczalności membrany UF, a dla systemu węgiel kostny-UF nie stwierdzono wpływu stężenia na przepuszczalność membrany. Optymalne pH roztworu zostało określone na 5÷6 dla systemu lateryt-UF i pH = 7 dla systemu węgiel kostny-UF, co pozwoliło na osiągnięcie maksymalnej pojemności sorpcji i uniknięcie *foulingu* membrany.

2.3.3. Elektrodializa

Elektrodializa (ED) polega na selektywnym transporcie jonów przez ułożone na przemian membrany anionowymienne i kationowymienne, znajdujące się w stałym polu elektrycznym. Pozwala to na wykorzystanie ED do oczyszczania wody zawierającej zwiększone ilości fluorków. ED charakteryzuje się małą wrażliwością na sezonowe zmiany stężenia fluorków, dobrą selektywnością i niskim zapotrzebowaniem na chemikalia [24]. Ponadto usunięcie jonów F^- jest w wielu przypadkach wyższe niż w przypadku RO. Stopień usunięcia fluorków i substancji rozpuszczonych rośnie ze wzrostem napięcia, temperatury i prędkości przepływu. Kabay i in. [46] badali wydajność usuwania fluorków z roztworu wodnego metodą ED, zmieniając parametry operacyjne, w tym stosowane napięcie, natężenie przepływu, stężenie fluorków i obecność jonów chlorkowych Cl^- i SO_4^{2-} . Stwierdzono, że efektywność separacji zwiększa się ze wzrostem początkowego stężeniem fluorków w nadawie oraz przyłożonego napięcia.

W celu zminimalizowania niebezpieczeństwa wytrącania soli anionów SO_4^{2-} i HCO_3^- w komorze roztworu stężonego (skaling) proponuje się, by proces ED prowadzić dwustopniowo [47], przy czym pierwszy etap dotyczy usuwania jonów dwuwartościowych metodami chemicznymi lub metodą ED z wykorzystaniem membran selektywnych dla jonów dwuwartościowych. Preferowana jest metoda bez wstępnego oczyszczania chemicznego ze względu na prostotę i brak koniecz-

ności dodawania chemikaliów. Przeprowadzone przez Amor i in. [47] badania, dotyczące ED wód słonawych zawierających fluorki, wykazały, że proces jest efektywny, a zawartość jonów F^- została zmniejszona z 3 do 0,63 mg/l w wariacie ze wstępnym oczyszczaniem na membranach jonowymiennych i do 0,81 mg/l w wariacie drugim.

Zeni i in. [48] badali dwie membrany jonowymiennie, a mianowicie anionowymienną selenową (AMP[®]) i foto-polimerową (MZA-Asahi Glass Co.) w procesie ED do usuwania fluorków ze studni artezyjskich. Membrana AMP, przy gęstości prądowej 0,1 A/dm², usuwała 69% anionu fluorkowego, a przy 0,7 A/dm² - 97%, natomiast membrana MZATM - 40% przy takiej samej gęstości prądowej.

W badaniach usuwania fluorków metodą ED w skali pilotowej z wód podziemnych w Maroku [49] porównano efektywność dwóch komercyjnych membran ACS i AXE (Tokuyama Co.). Dla membrany ACS uzyskano wysokie usunięcie jonów F^- , a stosunkowo niskie jonów SO_4^{2-} . Otrzymana woda była dobrej jakości i zawierała 0,5 mg/l substancji rozpuszczonych oraz niskie stężenia azotanów i fluorków. Sahli i in. [50] zaproponowali zastosowanie chitozanu i ED do usuwania jonów Cl^- i F^- ze słonawych wód podziemnych w jednym z miast w Maroku, zawierających 3 mg/l fluorku. Kombinacja adsorpcji i elektrodializy wydaje się być opłacalną metodą usuwania jonów F^- ze słonawych wód gruntowych.

Badania nad zastosowaniem ED do usuwania fluorków z roztworów wodnych prowadzą też Majewska-Nowak i in. [51, 52]. Badano roztwory zawierające 5, 10, 100 i 200 mg F^-/l , sól mineralną (0,5 g NaCl/l) oraz substancje organiczne (5, 10 i 15 mg/l kwasów humusowych). Skuteczność usuwania fluorków wahała się od 78÷80% dla początkowego stężenia 5 mg F^-/l i do 86÷89% dla stężenia 10 mg F^-/l , co zostało uznane za wystarczające do spełnienia norm wody do picia. Dla wysokich stężeń fluorków, 100 i 200 mg F^-/l , retencja mieściła się w przedziale odpowiednio 80÷91% i 86÷92,5%. Wpływ substancji organicznych na przebieg i efektywność procesu zależał od stężenia fluorków w oczyszczanym roztworze.

2.3.4. Dializa Donnana

Dializa Donnana (DD) polega na wymianie jonów tego samego znaku pomiędzy dwoma roztworami rozdzielonymi membraną jonowymienną. W przypadku jonów F^- membrana anionowymienna rozdziela dwa roztwory, które różnią się zarówno składem, jak i stężeniem - roztwór zasilający (woda surowa) oraz roztwór odbierający (roztwór NaCl lub Na_2SO_4 o stężeniu od 0,1 do 1 mol/l), a stężenie soli w roztworze zasilającym jest znacznie niższe - zwykle od 0,001 do 0,1 mol/l [24, 53]. W wyniku istnienia dużego gradientu stężenia obecne w roztworze odbierającym aniony dyfundują do roztworu zasilającego w celu wyrównania stężeń. Aby zachowana została elektryczna neutralność obu roztworów, wymuszony zostaje równoważny przepływ jonów tego samego znaku w kierunku przeciwnym - z nadawy do koncentratu. Proces wymiany jonów pomiędzy roztworami trwa tak długo, aż ustali się pomiędzy nimi tzw. równowaga Donnana.

Usuwanie fluorków z rozcieńczonego roztworu z membraną anionowymienną Neosepta AHA badano za pomocą dializy Donnana [54]. Zbadano wpływ stężenia,

pH i towarzyszących anionów w fazie zasilającej/nadawy i składu fazy odbierającej. Wyniki uzyskane dla membrany AHA zostały porównane z membranami Neosepta AFN i polisulfonową SB-6407. Efektywność transportu membran kształtowała się w kolejności AFN > AHA > SB-6407. Autorzy pracy [55] stwierdzili, że wzrost ilości fluorków w roztworze zasilającym oraz obniżenie temperatury powoduje obniżenie efektywności ich usuwania. Skuteczność usuwania fluorków z zastosowaniem membrany AM3 (Tokyuma Soda), przy ich początkowym stężeniu 5 ± 15 mg F⁻/l, wynosiła od 34,1 do 75,5%. W przypadku roztworu o najmniejszej ilości fluorków (5 mg F⁻/l) i temperaturze powyżej 35°C ich końcowa zawartość nie przekraczała 1,5 mg F⁻/l. Usuwanie jonów F⁻ z roztworu wodnego metodą DD z wykorzystaniem membran anionowymiennych AFX modyfikowanych plazmą badano w funkcji stężenia, pH i struktury membrany [56]. Wartości strumienia i stopnie odzyskania wody dla membran zmodyfikowanych plazmą AFX były wyższe niż dla błony niemodyfikowanej, co zostało wyjaśnione zmianą zwilżalności i morfologii tych pierwszych.

2.3.5. Uwagi końcowe

Najbardziej dominujące zalety oferowane przez procesy membranowe to bardzo wysoka wydajność usuwania (do 98%), jeden etap oczyszczania i równoczesna dezynfekcja oraz małe zapotrzebowanie na chemikalia. Wadą jest natomiast równoczesne usuwanie z wody większości jonów. Wymagany jest zatem proces remineralizacji po oczyszczaniu, ponieważ niektóre niezbędne minerały muszą być obecne w wodzie do picia. Ponadto, procesy membranowe są kosztowne ze względu na wysokie ceny membran i koszty eksploatacji. Również utylizacja skoncentrowanego retentatu zawierającego fluorki może być poważnym problemem.

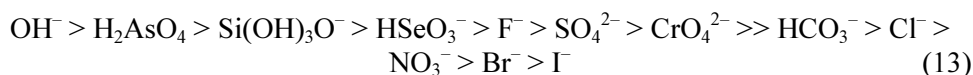
2.4. Adsorpcja

Wśród różnych metod wykorzystywanych do usuwania fluorków z wody i ścieków proces adsorpcji jest powszechnie stosowany i wydaje się najbardziej atrakcyjną techniką pod względem technicznym i ekonomicznym. Do usuwania jonów F⁻ zostały sprawdzone i przebadane różne adsorbenty pod względem pojemności adsorpcyjnej, parametrów procesowych oraz modeli izoterm adsorpcji i kinetycznych [8, 57]. Oceniając adsorbent do celów praktycznych, należy uwzględnić zdolność adsorpcji w roztworach rozcieńczonych, pH, czas usuwania fluorków, stabilność adsorbentu, jego regenerację i efektywność w obecności innych anionów i kationów oraz całkowite koszty [57].

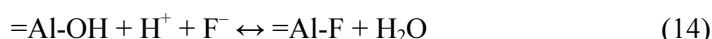
2.4.1. Aktywowany tlenek glinu

Jedną z najważniejszych metod usuwania jonów F⁻ z wody jest adsorpcja na aktywowanym tlenku glinu, otrzymywanym przez odwodnienie w temperaturze 400÷800°C uwodnionych Al₂O₃ występujących w postaci krystalicznych bądź amorficznych form Al₂O₃ i hydratów [11, 58]. Aktywowany Al₂O₃, jako związek

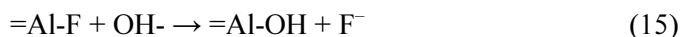
amfoteryczny, posiada zdolność adsorbowania zarówno anionów ($\text{pH} < 9,5$), jak i kationów [11]. Sekwencja selektywności adsorpcji anionów na aktywowanym Al_2O_3 w zakresie $\text{pH} = 5,5 \div 8,5$ jest następująca [57]:



Właściwość usuwania anionów wykorzystywana jest do usuwania fluorków z wody. Pełny cykl pracy obejmuje: spulchnianie, regenerację, płukanie i neutralizację złoża sorpcyjnego oraz sorpcję anionów, którą dla jonów fluorkowych i aktywowanego Al_2O_3 przedstawić można za pomocą równania:



Pojemność aktywowanego tlenku glinu zależy od pH uzdatnianej wody, a optymalne pH mieści się w granicach $5,0 \div 6,0$ (dokładnie $5,5$). Optymalna wartość stężenia jonów H^+ powoduje, iż przed sorpcją wymagana jest korekta pH oczyszczanej wody [58]. Zdolność wymienna fluorków jest też wprost proporcjonalna do ich początkowego stężenia. Spośród różnych dostępnych granulacji sorbentu najczęściej stosowane jest uziarnienie $0,3 \div 0,6$ mm. Jonami konkurującymi są aniony wielowartościowe, np. SO_4^{2-} , których stężenie $500 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ zmniejsza o ok. 33% stopień usuwania fluorków na aktywowanym tlenku glinowym. Badania przeprowadzone w skali technicznej potwierdziły przydatność tego sorbentu w usuwaniu jonów F^- z wody, a uzyskana pojemność sorpcyjna wynosi do $6,7 \text{ g F}^-/\text{l}$ złoża przy $\text{pH} = 5,5$ i początkowym stężeniu fluorków $5 \text{ mg F}^-/\text{l}$ [11, 58]. Do regeneracji aktywowanego Al_2O_3 stosuje się NaOH o stężeniu $0,5 \div 2\%$ z neutralizacją jonitu H_2SO_4 lub HCl [57, 58]. Regeneracja przy użyciu NaOH przebiega wg reakcji:



Ku i Chiou [59] badali wpływ wybranych parametrów operacyjnych na usuwanie fluorków z roztworu wodnego przez tlenek glinu. Stwierdzono, że optymalnym odczynem dla maksymalnego usuwania fluorków ($16,3 \text{ mg/g}$) jest pH w zakresie $5 \div 7$. Adsorpcja fluorków przebiega wolniej w kwaśnych roztworach z powodu elektrostatycznego odpychania jonów F^- z ujemnie naładowaną powierzchnią adsorbentu i konkurowaniem miejsc aktywnych przez nadmierne ilości jonów OH^- .

Wpływ potencjału zeta na adsorpcję jonów F^- przez $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ był badany przez Bahena i in. [60]. Stwierdzono, że punkt izoelektryczny (pzc) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ w 20°C występuje przy $\text{pH} = 9,2$, a potencjał zeta $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ w obecności fluorków zmienia znak ładunku w kierunku bardziej kwaśnego pH w porównaniu do pzc, wskazując na specyficzną adsorpcję fluorków. Pomiar potencjału zeta wykazały, że fluorki adsorbowane są na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dzięki wymianie jonów OH^- z dodatnio naładowaną powierzchnią oraz przez wiązanie wodorowe w warunkach bliskich i powyżej pH_{pzc} . Valdivieso i in. [61] zbadali wpływ temperatury na potencjał zeta i adsorpcję fluorków na granicy faz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /wodny roztwór w celu określenia mechanizmu usuwania. Protonowa desorpcja z powierzchni Al_2O_3 wystąpiła, gdy pH_{pzc} przesłu-

nał się do mniejszych wartości, przy wzroście temperatury w zakresie od 10 do 40°C. W temperaturze 25 i 40°C maksymalna adsorpcja fluorków wystąpiła między pH = 5 a 6 i spadała ze wzrostem temperatury.

W celu zwiększenia skuteczności adsorpcji aktywowanego tlenku glinu opracowano szereg sposobów modyfikowania jego powierzchni. Jednym z rozwiązań jest impregnacja aktywowanego Al_2O_3 związkami La(III) i Y(III) [62]. Zdolność adsorpcji Al_2O_3 impregnowanego $\text{La}(\text{OH})_3$ była wyższa (0,350 mM F^-/g) od oryginalnego Al_2O_3 (0,170÷0,190 mM F^-/g). Mechanizm usuwania fluorków przez impregnowany tlenek glinu polega na wymianie jonowej między grupami anionów i wodorotlenku na powierzchni materiału. Maliyekkal i in. [63] oraz Teng i in. [64] modyfikowali Al_2O_3 za pomocą impregnacji tlenkiem manganu(IV). Optymalne usuwanie jonów F^- wystąpiło przy pH w zakresie 4÷7, a maksymalna pojemność sorpcji była ok. 2,65 razy większa niż dla Al_2O_3 (2,851 mg/g). Przygotowany adsorbent zmniejszał stężenie fluorków z 6,0 do 0,45 mg/l przy początkowym stężeniu 5,2 mg/l. Mechanizm usuwania fluorków polegał na wymianie między jonami OH^- i F^- w środowisku kwaśnym, natomiast przy pH > 6,0 jony F^- były absorbowane dzięki siłom van der Waalsa. Spadek adsorpcji w roztworze alkalicznym został wyjaśniony silną konkurencją między jonami OH^- a F^- w miejscach aktywnych adsorbentu. Bansiwal i in. [65] modyfikowali Al_2O_3 przez impregnowanie roztworem CuSO_4 , a następnie kalcynację w 450°C w atmosferze powietrza (COCA). Zdolność adsorpcji COCA jonów F^- wyniosła 7,22 mg/g i była trzy razy wyższa od niemodyfikowanego Al_2O_3 (2,232 mg/g). Znaczny wzrost zdolności adsorpcyjnej COCA został wyjaśniony wzrostem potencjału zeta, czego efektem było pojawienie się dodatknych miejsc aktywnych. Obserwowano jedynie niewielkie zmiany usuwania fluorków ze zmianą w pH. Ocena jakości wody przed i po uzdatnianiu z wykorzystaniem COCA potwierdziła brak ługowania miedzi do wody uzdatnionej. Maliyekkal i in. [66] opracowali adsorbent, modyfikując Al_2O_3 za pomocą MgO (MAAA), i testowali jego potencjał do usuwania fluorków. Uzyskano 95% usunięcie fluorków w ciągu 3 h w obojętnym pH. Mechanizm sorpcji F^- polegał na zastępowaniu jonów OH^- w krystalicznym brucycie bez naruszania struktury krystalicznej związku. Pojemność maksymalna sorpcji F^- wynosiła 10,12 mg/g w optymalnym zakresie pH = 5,0÷7,5. Wyższe stężenia HCO_3^- i SO_4^{2-} zmniejszały zdolności sorpcyjne F^- .

Zastosowanie podwójnych warstwowych wodorotlenków do defluoryzacji wody przyciąga coraz większą uwagę, ponieważ są one syntezowane z tanich surowców i mogą być łatwo regenerowane. Lv i in. [67] przeprowadzili systematyczne badania nad wpływem kalcynacji i warunków adsorpcji na usuwanie fluorków z wody przez podwójne warstwowe wodorotlenki magnezowo-glinowe. Wybrane temperatury kalcynacji przy stosunku $\text{Mg}/\text{Al} = 2,0$ wynosiły 200, 400, 500, 600 i 800°C. Zdolność adsorpcji była maksymalna po kalcynacji w temperaturze 500°C, natomiast powyżej tej temperatury powierzchnia właściwa i zdolność adsorpcji fluorków gwałtownie malała. W optymalnych warunkach, tj. pH = 6, stosunek $\text{Mg}/\text{Al} = 2$, temperatura kalcynacji = 500°C i dawka adsorbentu 1,8÷2,1 g/l, usuniętych zostało 80 mg fluorku na 1 g stałego adsorbentu ze 100 mg/l fluorku

w czasie ponad 6 h w temperaturze 30°C. Wpływ towarzyszących anionów w roztworze zawierającym fluorki na efektywność adsorpcji zmieniał się wg szeregu: $\text{PO}_4^{3-} < \text{Cl}^- \approx \text{SO}_4^{2-} < \text{Br}^- \ll \text{NO}_3^-$. Wyniki dyfrakcji promieni rentgenowskich, FT-IR i TG-MS wykazały, że adsorpcji towarzyszy rehydratacja z jednoczesnym wykorzystaniem jonów F^- do odbudowy początkowej struktury warstwowej.

2.4.2. Sorbenty oparte na materiałach naturalnych

Naturalnie występujące materiały dostępne obficie w przyrodzie i gospodarce zostały wykorzystane jako adsorbenty dla usuwania fluorków z wody. Najczęściej wymienia się gliny i gleby oraz minerały, jak bentonit, kaolinit, boksyt, lateryt, zeolity i inne [8, 57]. Ponadto, generowane ogromne ilości stałych odpadów mogą być wykorzystywane do detoksykacji wody i ścieków, w tym również do usuwania fluorków z wody. Przykładem jest możliwość usuwania F^- z wody i ścieków przez lotne popioły (z elektrowni i elektrociepłowni) oraz tzw. czerwony szlam (odpady z produkcji aluminium) [8]. Zdolność adsorpcji w tych przypadkach jest silnie zależna od pH, ponieważ pH modyfikuje ładunek adsorbentów, oraz od stężenia jonów F^- . Ładunki sorbentów są ogólnie dodatnie w środowisku kwaśnym i ujemne w środowisku zasadowym, przy czym bardziej dodatnia powierzchnia lepiej sorbuje ujemnie naładowane jony, takie jak fluorki.

Ukazało się szereg prac na temat usuwania fluorków z użyciem wypalanych glin [57], przy czym szybkość i zdolność wiązania F^- zależy od temperatury wypalania. Prażone gliny wykazywały maksymalną ilość usuniętych fluorków 90 i 80% dla roztworów odpowiednio przy pH = 3 i 9. Hamdi i in. [68] badali możliwość usuwania F^- przy użyciu trzech tunezyjskich glin (H, MK i ZB) z kwaśnych roztworów odpadowych. Najwyższa adsorpcja wystąpiła dla suspensji zawierającej 11% gliny dla MK. Próbkę glin MK i H o zawartości 10% ciała stałego w cieczy wykazały dobrą zdolność adsorpcji F^- (93,45 mg/g) i niższe optymalne pH. W tabeli 3 przedstawiono wyniki uzyskane po powleczeniu glin z kaolinu, minerałów ilastych i bentonitu za pomocą tlenków glinu i żelaza(III) [57]. Wyniki porównano z wynikami uzyskanymi dla materiałów niepowlekanych, wykazując zaletę powłok i większą efektywność powlekania tlenkiem glinem w porównaniu do tlenku żelaza.

Tabela 3. Adsorpcja fluorków przy pH = 6 na kaolinie i bentonicie powleczonym tlenkami glinu i żelaza(III) w porównaniu do adsorbentów naturalnych [57]

Table 3. Fluorine adsorption at pH = 6 onto kaolinite and bentonite coated with aluminum and iron oxides comparison to natural adsorbent [57]

Material	Powłoka	% zaadsorbowanych fluorków
kaolin	Bez	45,1
	Tlenkiem Al	72,3
	Tlenkiem Fe	61,3
bentonit	Bez	49,6
	Tlenkiem Al	95,3
	Tlenkiem Fe	80,4

Usuwanie jonów F^- oceniano z użyciem aktywowanej kwasem gliny z **kaolinitu** przez Gogoi i Baruah [69]. Maksymalną adsorpcję fluorków posiadały gliny o rozmiarze cząstek ok. 50 μm , ze względu na dostępność większej aktywnej powierzchni adsorbentu. Optymalne pH dla usuwania fluorków wynosiło 4, a pojemność maksymalna sorpcji wahała się od 0,0450 do 0,0557 mg/g w różnych temperaturach. Gliny kaolinitu aktywowane kwasem okazały się bardziej skuteczne dla defluoryzacji niż surowy kaolinit. Kamble i in. [70] modyfikowali gliny **bentonitowe** cyrkonem, lantanem, magnezem i manganem w celu zwiększenia zdolności adsorpcji jonów F^- . Bentonit modyfikowany cyrkonem wykazywał pojemność adsorpcji wynoszącą 755 mg/kg przy pH = 6,97 i początkowym stężeniu fluorków 6,34 mg/l. Bentonit zawierający 10% La charakteryzował się wyższą zdolnością adsorpcji fluorków z wody do picia w porównaniu do surowego bentonitu. Mechanizm adsorpcji F^- polegał na zastępowaniu lub wymianie jonów OH^- z powierzchni bentonitu. Usuwanie fluorków przez gliny **montmorylonitowe** było badane przez Karthikeyan i in. [71]. Maksymalna adsorpcja F^- wyniosła 1,485÷1,910 mg/g w różnych temperaturach przy pH = 2 i malała ze wzrostem pH. Badania dyfrakcji promieni rentgenowskich potwierdziły osadzanie się fluorków na powierzchni gliny, natomiast badania FT-IR wykazały również, że grupy OH^- , obecne na powierzchni gliny, biorą udział w procesie adsorpcji.

Aktywowane i zwykle **wapno** palone oceniane pod kątem przydatności jako adsorbent do usuwania fluorków z roztworów wodnych [72] wykazały usuwanie fluorków na poziomie 80,6% w warunkach optymalnych i początkowym stężeniu fluorków 50 mg/l. Maksymalna pojemność sorpcji aktywowanego wapna niegaszonego kształtowała się na poziomie 16,67 mg F/g. Badania skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) i dyfrakcją promieni rentgenowskich (XRD) wykazały, że usuwanie fluorków następowało głównie w wyniku chemisorpcji i wytrącania. Turner i in. [73] prowadzili badania usuwania jonu F^- przy użyciu kruszonego wapienia (99% czystego kalcytu) w trybie porcjowym dla stężeń fluorków w zakresie od 3 do ok. 2100 mg/l. Za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) i spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS), jak również pomiarów potencjału zeta, autorzy stwierdzili, że fluorki są usuwane z roztworów wodnych dzięki zarówno adsorpcji powierzchniowej, jak i reakcji wytrącania, a stopień usuwania zależy od wielkości powierzchni właściwej kalcytu.

Das i in. [74] badali adsorpcję fluorków na aktywowanym termicznie bogatym w tytan **boksycie**. Termiczna aktywacja w umiarkowanych temperaturach (300÷450°C) znacznie zwiększała zdolność adsorpcji. Adsorpcja fluorków rosła wraz ze wzrostem pH, osiągając maksimum przy pH = 5,5÷6,5, a następnie obniżała się.

Zeolity były również stosowane do defluoryzacji roztworów wodnych. Onyango i in. [75] badali sorpcję jonów F^- na zeolicie F-9 modyfikowanym poprzez wymianę jonu Na^+ , związanym z zeolitem, na jony Al^{3+} lub La^{3+} , które wykazują dobre powinowactwo do fluorków. Zeolit zawierający jony Al^{3+} wykazał wyższą efektywność adsorpcji fluorków od zeolitu z La^{3+} w badanym zakresie stężenia. Mechanizm adsorpcji F^- na zeolicie, zawierającym Al^{3+} , polegał na wymianie jonowej lub chemisorpcji, natomiast adsorpcja F^- na zeolicie z jonami La^{3+} przebiegała wg mechanizmu adsorpcji fizycznej. Usuwanie jonów F^- z wody zależało od pH i zawartości

jonów HCO_3^- w roztworze, których obecność zmniejszała powinowactwo miejsc aktywnych do sorpcji fluorków. Zaletą zeolitów syntetycznych o niskiej zawartości krzemionki jest duża wewnętrzna powierzchnia, hydrofilowość i zdolność jonowymienna dla stworzenia miejsc aktywnych adsorpcji fluorków. Onyango i in. [76] oceniali ponadto efektywność powierzchniowo modyfikowanych zeolitów Al-F9 i Al-HUD w odniesieniu do defluoryzacji wody do picia w badaniach na kolumnach sorpcyjnych. Wyniki badań sugerują, że złoża z dużą ilością adsorbentu były bardziej korzystne w celu osiągnięcia optymalnych wyników adsorpcji. Im wyższa była prędkość przepływu roztworu w kolumnie, tym wyższą uzyskiwano wydajność. W wycieku z kolumny nie wykryto jonów glinu, co sugeruje, że Al był silnie związany na strukturze zeolitu.

Alotropowe odmiany węgla - grafit i fuleren mogą być dobrymi adsorbentami po odpowiedniej modyfikacji [57]. Do usuwania fluorków z wody zostały również wykorzystane naturalnie występujące adsorbenty węglowe, a mianowicie węgiel brunatny (LN), drobny koks (FC) i węgiel bitumiczny (BC) [77]. FC i BC wykazały wyższe usuwanie fluorków w kwaśnym pH, natomiast w przypadku LN bardziej korzystny był zakres $\text{pH} = 6\text{--}12$. Efektywność usuwania F^- dla trzech sorbentów wynosiła od 77,0 do 85,0% przy początkowym stężeniu F^- 90 mg/l, a pojemności sorpcyjne wahały się między 7,44 i 6,9 mg/g. Kaseva [78] przeprowadził optymalizację procesu adsorpcji fluorków z wody do picia na węglu kostnym. Wyniki wykazały, że najwyższy stopień usuwania fluorków i pojemność adsorpcji wynosiły odpowiednio 70,64% i 0,75 mg/g. Adsorpcja jonów F^- na impregnowanym węglu z włókien kokosowych czy słomy ryżowej jest kilkukrotnie wyższa niż dla zwykłych węgli aktywnych ze względu na ich dużą powierzchnię [8]. Daifullah i in. [79] badali adsorpcję fluorków na aktywowanej słomie ryżowej, która daje produkt wysokiej porowatości. Węgiel aktywny ze słomy ryżowej był modyfikowany silnymi utleniaczami (HNO_3 , H_2O_2 i KMnO_4). Zdolność adsorpcji była znacznie wyższa niż niemodyfikowanego węgla aktywnego. Najkorzystniejsze wyniki efektywności adsorpcji fluorków wykazał adsorbent modyfikowany KMnO_4 , a następnie HNO_3 i H_2O_2 . Gupta i in. [80] stosowali zawieszinę odpadowego węgla pochodzącego z oleju opałowego do defluoryzacji wody do poziomu $< 1,5$ mg F/l. Zawiesina była aktywowana przez ogrzewanie w powietrzu w temperaturze 450°C i przemywana roztworem NaOH i wodą, a produkt końcowy był suszony w 100°C . Zarówno adsorpcja F^- , jak i regeneracja materiału były zależne od pH, przy optymalnej wartości wynoszącej 7,6. Zdolność adsorpcji fluorków wzrastała do $\text{pH} = 7,58$, a następnie malała przy dalszym wzroście pH. Maksymalną pojemność adsorpcji (4,86 mg/g) fluorków na szlamie węglowym stwierdzono przy początkowym stężeniu fluorków 15 mg/l i dawce adsorbentu 1,0 g/l.

Granulowany węgiel aktywny (GAC) pokryty tlenkami manganu (GAC- MnO_2) został użyty do usuwania fluorków z roztworu wodnego [81]. Pojemność sorpcji fluorków dla GAC- MnO_2 jest 3-krotnie większa niż niemodyfikowanego GAC. Odczyn roztworu wpływa na efektywność usuwania fluorków, przy czym optymalne pH dla adsorpcji F^- wynosi 3,0. Różne gatunki grafitu zostały również wykorzystane jako adsorbenty i przetestowane pod kątem usuwania F^- z roztworu [82].

Zdolności sorpcyjne w stosunku do F^- zostały określone jako 3,13 mg/g dla grafitu o powierzchni 818 m²/g. Adsorbenty wykazywały dobrą sorpcję fluorków w szerokim zakresie pH, a towarzyszące aniony nie wpływały praktycznie na wyniki adsorpcji.

Nanorurki węglowe cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na ich małe rozmiary, duże powierzchnie, wysoką wytrzymałość mechaniczną i niezwykle wysoką przewodność elektryczną, co czyni je potencjalnymi materiałami w procesach adsorpcji. Aplikacje nanorurek węglowych do adsorpcji fluorków badali Li i in. [83, 84]. Przygotowanie odpowiednio zorientowanych nanorurek węglowych następowało przez katalityczny rozkład ksylenu. Autorzy stwierdzili, że materiał ten może adsorbować 4,5 mg/g fluorków z roztworu o stężeniu 15 mg/l fluorków przy pH = 7, a optymalne usuwanie występuje w zakresie pH = 3÷9. Porównanie adsorpcji w identycznych warunkach, dla węgla aktywowanego, γ -Al₂O₃, typowej gleby i nanorurek węglowych wykazało następującą kolejność w efektywności adsorpcji: nanorurki węglowe > gleby > γ -Al₂O₃ > węgiel aktywny.

Wang i in. [85] prowadzili badania defluoryzacji wody, stosując nanocząstki tleno-wodorotlenku glinu jako sorbentu. Maksymalna pojemność defluoryzacji nano-AlOOH wynosiła 3259 mg/kg i w dużym stopniu rosła ze wzrostem pH, osiągając maksymalnie 96,7% przy pH = 6,8, a następnie malała przy dalszym wzroście pH. Mechanizm adsorpcji fluorków przy niskim pH (pH < pH_{pzc}) polega na dwuetapowej reakcji wymiany jonowej, natomiast adsorpcja fluorków przy pH > 7,8 została przypisana siłom van der Waalsa. Patel i in. [86] badali potencjał nanocząstek CaO dla usuwania fluorków, które były syntetyzowane metodą sol-gel. Procent usuwania fluorków malał z 98,0 do 89,0% ze wzrostem temperatury w zakresie 298÷353 K przy początkowym stężeniu F^- wynoszącym 100 mg/l. Mechanizm adsorpcji fluorków na nanocząstkach CaO wyjaśniono konwersją CaO do Ca(OH)₂ w wodzie i powierzchniową adsorpcją fluoru dzięki reakcji wymiany jonów OH⁻ przez jony fluorkowe z powstawaniem CaF₂. Chang i in. [87] zsyntetyzowali dwa rodzaje złożonych nanoadsorbentów zawierających bajeryt, SiO₂ i Fe₃O₄. Maliyekkal i in. [63] zsyntezowali nanocząstki MgO przez spalanie Mg(NO₃)₂ uwięzionego we włóknach celulozowych, w celu zwiększenia zdolności MgO do adsorpcji fluorków. Za pomocą badań spektroskopowych ustalono, że mechanizm adsorpcji fluorków polega na izomorficznym podstawieniu grup OH⁻ przez F^- w komórkach sieci krystalicznej brucytu. Maksymalna zdolność sorpcyjna usuwania fluoru wynosi 267,8 mg/g. Adsorpcja fluorków przez nano-MgO w niewielkim stopniu zależy od zmiany pH. Zhao i in. [88] przygotowali magnetyczne nanoadsorbenty o dużej powierzchni, wysokim powinowactwie do fluorków i dobrymi własnościami separacji magnetycznej, osadzając nanocząstki Fe₃O₄ na uwodnionym tlenku glinu (Fe₃O₄@Al(OH)₃). Nanoadsorbent wykazywał silną adsorpcję fluorków, gdy pH wynosiło 5,0÷7,0, co zostało przypisane przyciąganiu elektrostatycznemu pomiędzy dodatnio naładowaną powierzchnią Fe₃O₄@Al(OH)₃ a jonami F^- . Badania nad preparowaniem nano-Al₂O₃ i oceną usuwania fluorków z roztworów wodnych badali Kumar i in. [89]. Pojemność sorpcji nano-Al₂O₃ wyniosła 14,0 mg F^- /g w temperaturze 25°C i przy pH = 6,15. Efektywność sorpcji zależała od obecności jonów PO₄³⁻, SO₄²⁻ i CO₃²⁻.

2.4.3. Biosorbenty

Do usuwania fluorków zostały opracowane różne biosorbenty, głównie chityny i pochodne chitosanu, ze względu na ich niski koszt i wysoką zawartość grup funkcyjnych aminowych i OH^- , które wykazują znaczący potencjał adsorpcji do usuwania z wody różnych zanieczyszczeń. Kamble i in. [90] jako adsorbenty do usuwania nadmiaru fluorków z wody do picia stosowali chityny, chitosan oraz chitosan z 20% domieszką lantanu(III) (20% La-chitosan). Ten ostatni wykazał wyższą wydajność usuwania fluorków w porównaniu do surowej chityny i chitozanu. Maksymalną adsorpcję obserwowano przy $\text{pH} = 6,7$, natomiast w kwaśnym i zasadowym środowisku zaobserwowano spadek usuwania fluorków. Mechanizm wymiany ligandów między jonami F^- i OH^- , fluorków, koordynowany jodem lantanu(III) unieruchomionym na chitosanie, został uznany za odpowiedzialny za adsorpcję fluorków na sorbencie 20% La-chitosan. Yao i in. [91] ocenili zmodyfikowany neodymem chitozan jako adsorbent do usuwania nadmiaru fluorków z wody. Optymalne pH zostało ustalone na poziomie 7,0, a skuteczność usuwania fluorków zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury. Maksymalna pojemność sorpcyjna wynosiła $11,4 \div 22,4$ mg/g w różnych temperaturach. Za adsorpcję fluorków na adsorbencie jest odpowiedzialny mechanizm wymiany między jonami F^- i OH^- koordynowany jodem Nd(III) unieruchomionym na adsorbencie. Viswanathan i Minakshi [92, 93] przeprowadzili karboksylację chitosanu (CCB), a następnie chelatowanie grup aminowych za pomocą La(III), w celu wykorzystania obu grup funkcyjnych do adsorpcji fluorków. CCB wykazywał zdolność defluoryzacji w ilości 1385 mg F^-/kg , natomiast adsorbent modyfikowany poprzez włączenie jonu La^{3+} (La-CCB) - 4711 mg F^-/kg , przy czym surowy chitosan adsorbował tylko 52 mg F^-/kg . Maksymalną efektywność adsorpcji obserwowano przy obojętnym pH . Inne prace były prowadzone w kierunku modyfikacji/impregnacji chitosanu solami tytanu(IV), cyrkonu(IV), żelaza(II) i glinu(III) [8].

Poza chitosanem, do usuwania fluorków stosowano inne biosorbenty, takie jak biomasa glonów i grzybów, jak *Spirogyra*, *Anabaena fertilissima* i *Chlorococcum humicola* [94]. Stopień sorpcji fluorków algi *Spirogyra* znacznie malał ze wzrostem pH roztworu od 2,0 do 10,5. W kwaśnym pH ze względu na efekt protonowania aminowych, karboksylowych i tiolowych grup funkcyjnych algi uzyskują ładunek dodatni na powierzchni, co sprzyja sorpcji fluorków. Efektywność sorpcji fluorków przy $\text{pH} = 7,0$ wynosi 1272 mg/g. Adsorpcyjne badania defluoryzacji roztworów wodnych przeprowadzono również za pomocą biomasy z odpadów grzybów (*Pleurotus ostreatus* 1804) pochodzących z fermentacji laktozy [95]. Pojemność maksymalna sorpcji wynosiła 1272 mg F^-/g , gdy pH roztworu rosło od 2,0 do 10,0.

2.4.4. Podsumowanie

Do usuwania fluorków z wody i ścieków istnieje możliwość zastosowania wielu adsorbentów, z których jedne są już stosowane na skalę techniczną, a inne znajdują się na etapie badań. Adsorpcja na aktywowanym tlenku glinowym to utrwalona

technologia usuwania fluorków z wody i ścieków i uznana za jedną z najlepszych dostępnych technologii (BAT) w tym zakresie [8]. Adsorbent ten jest jednak kosztowny, a jego efektywność jest uzależniona przede wszystkim od odczynu środowiska i obecności współjonów. W ostatnich latach zostały wykonane działania w kierunku opracowania metod modyfikacji tlenku glinu przez impregnowanie tlenkami metali, które wykazały znaczną efektywność defluoryzacji. Ponadto, adsorbenty przygotowane z wykorzystaniem tlenków metali wykazały wysoką skuteczność usuwania fluorków, ale w niektórych przypadkach zostały uznane za zbyt kosztowne. Potencjał adsorbentów preparowanych na bazie węgla do usuwania fluorków jest mniejszy niż adsorbentów przygotowanych ze związków glinu i dlatego prowadzone są badania w celu zmodyfikowania powierzchni tych adsorbentów, aby zwiększyć efektywność defluoryzacji. Na szczególną uwagę zasługują nanorurki węglowe. Wśród wielu naturalnych materiałów przydatnych w procesie adsorpcji fluorków w największym stopniu zostały zbadane różnego rodzaju gliny i minerały. Biosorbenty, zwłaszcza chitosan po modyfikacjach, oferują zadowalające wyniki pod względem usuwania fluorków.

Wnioski i perspektywy rozwoju

Metody usuwania fluorków z wody do picia i ścieków przemysłowych, które zostały wykorzystane do tej pory, można podzielić na trzy grupy, a mianowicie: koagulacja/wytrącanie, procesy adsorpcji i techniki membranowe. Badania laboratoryjne i w większej skali wykazały, że każda z omawianych technik może usuwać fluorki w określonych warunkach. Skuteczność usuwania zależy od wielu specyficznych warunków chemicznych, geograficznych i ekonomicznych, więc rzeczywiste aplikacje mogą się różnić od dokonanych uogólnień. Każdy określony proces, który jest odpowiedni w danym regionie, może nie spełniać wymagań w innym. W związku z tym poszczególna technologia powinna być przebadana przy użyciu wody rzeczywistej przed zastosowaniem na pełną skalę.

Tradycyjny system usuwania fluorków z wody do picia to wytrącanie i koagulacja. Problemem tej metody są trudności w osiągnięciu wymaganego stężenia jonów F^- dla wody do picia.

Obecnie najlepszą metodą usuwania F^- jest odwrócona osmoza i nanofiltracja z nieznacznym obniżeniem wydajności w obecności konkurencyjnych jonów. Jednak wysokie koszty związane z instalacjami membranowymi są ogromnym problemem dla mieszkańców obszarów wiejskich.

Materiały adsorpcyjne rzadko mają bezpośrednio praktyczną użyteczność pomimo ich sprawdzonej wysokiej efektywności usuwania fluorków. Problem z adsorbentami polega na tym, że konkurencyjne jony mają powinowactwo do tych samych miejsc aktywnych adsorbentu. Obecność substancji organicznych ma ogromny wpływ na adsorpcję pod względem opóźniania równowagi adsorpcji.

Wymagane są szeroko zakrojone badania w celu rozwoju i wdrażania niedrogich, zrównoważonych technologii hybrydowych, które mogą przezwyciężyć wady procesów samodzielnych.

Literatura

- [1] Jadhav S.V., Bringas E., Yadav G.D., Rathod V.K., Ortiz I., Marathe K.V., Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal, *J. Environ. Manage.* 2015, 162, 306-325.
- [2] Ndiaye P.I., Moulin P., Dominguez L., Millet J.C., Charbit F., Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation, *Desalination* 2005, 173, 25-32.
- [3] Edmunds W.M., Smedley P., Fluoride in natural waters, [In:] *Essentials of Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health*, eds. O. Selinus, B. Alloway, J.A. Centeno, Academic Press, US, 2005, 301-329.
- [4] Kołtuniewicz A.B., Drioli E., *Membranes in Clean Technologies*, Wiley-VchVerlag GmbH, Weinheim 2008
- [5] Ozsvath D., Fluoride and environmental health: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2009, 8, 59-79.
- [6] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, *Dz.U.* 2017, poz. 2294.
- [7] Dolar D., Košutić K., Vucic B., RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory - removal of fluoride and phosphate, *Desalination* 2011, 265, 237-241.
- [8] Bhatnagar A., Kumara E., Sillanpää M., Fluoride removal from water by adsorption - A review, *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 811-840.
- [9] Meenakshi A.M., Maheshwari R.C., Fluoride in drinking water and its removal, *J. Hazard. Mater.* 2006, 137, 456-463.
- [10] Ayoob S., Gupta A.K., Bhat V.T., A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2008, 38, 401-470.
- [11] Kowal A.L., Świdorska-Bróz M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1996.
- [12] Waghmare S.S., Arfin T., Fluoride removal from water by various techniques: Review, *IJISSET* 2015, 2, 560-571.
- [13] dos Santos Bazanella G.C., da Silva G.F., Vieira A.M.S., Bergamasco V.R., Fluoride removal from water using combined Moringa oleifera/ultrafiltration process, *Water Air Soil Pollut.* 2012, 223, 6083-6093.
- [14] Pulkka S., Martikainen M., Bhatnagar A., Sillanpää M., Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water - A review, *Sep. Purif. Technol.* 2014, 132, 252-271.
- [15] Emamjomeh M.M., Sivakumar M., Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *J. Environ. Manage.* 2009, 90, 1663-1679.
- [16] Khatibikamal V., Torabian A., Janpoor F., Hoshyaripour G., Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics, *J. Hazard. Mater.* 2010, 179, 276-280.
- [17] Behbahani M., Alavi Moghaddam M.R., Arami M., Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: optimization through response surface methodology, *Desalination* 2011, 271, 209-218.
- [18] Drouiche N., Aoudj S., Lounici H., Drouiche M., Ouslimane T., Ghaffour N., Fluoride removal from pretreated photovoltaic wastewater by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters, *Procedia Eng.* 2012, 33, 385-391.
- [19] Ghosh D., Medhi C.R., Purkait M.K., Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections, *Chemosphere* 2008, 73, 1393-1400.
- [20] Hu C.Y., Lo S.L., Kuan W.H., Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, *Water Res.* 2003, 37, 4513-4523.

- [21] Shen F., Chen X., Gao P., Chen G., Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 987-993.
- [22] Bennajah M., Maalmi M., Darmane Y., Touhami M.E., Defluoridation of drinking water by electrocoagulation/electroflotation - kinetic study, *J. Urban Environ. Eng.* 2010, 4, 1, 37-45.
- [23] Cui H., Qian Y., An H., Sun C., Zhai J., Li Q., Electrochemical removal of fluoride from water by PAOA-modified carbon felt electrodes in a continuous flow reactor, *Water Res.* 2012, 46, 3943-3950.
- [24] Bodzek M., Konieczny K., *Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
- [25] Bodzek M., Konieczny K., Removal of fluoride from aquatic environment, *Desal. Wat. Treat.* 2018, w druku.
- [26] Diawara C.K., Diop S.N., Diallo M.A., Farcy M.A., Determination performance of nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRM) membranes in the removal of fluorine and salinity from brackish drinking water, *J. Wat. Res. Prot.* 2011, 3, 912-917.
- [27] Gedam V.V., Patil J.L., Kagne S., Sirsam R.S., Labhasetwar P., Performance evaluation of polyamide reverse osmosis membrane for removal of contaminants in ground water collected from Chandrapur district, *J. Membr. Sci. Technol.* 2012, 2, 3, 1-5.
- [28] Schoeman J.J., Water defluoridation, water denitrification and water desalination in rural areas in South Africa, *Proceedings of the third IASTED African Conference, Power and Energy System (AfricaPES 2010)*, Gaborone, Botswana, September 6-8, 2010, 244-247.
- [29] Briao V.B., Magoga J., Hemkemeier M., Briao E.B., Girardelli L., Sbeghen L., Favaretto D.P.C., Reverse osmosis for desalination of water from the Guarani Aquifer System to produce drinking water in southern Brazil, *Desalination*, 2014, 344, 402-411.
- [30] Sehn P., Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland, *Desalination* 2008, 223, 73-84.
- [31] Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N., Nanofiltration membrane review: Recent advances and future prospects, *Desalination* 2015, 356, 226-254.
- [32] Diawara C.K., Lo S.M., Rumeau M., Pontie M., Sarr O., A phenomenological mass transfer approach in nanofiltration of halide ions for a selective defluorination of brackish drinking water, *J. Membr. Sci.* 2003, 219, 103-111.
- [33] Hu K., Dickson J.M., Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water, *J. Membr. Sci.* 2006, 279, 529-538.
- [34] Tahaikt M., El Habbani R., Ait Haddou A., Achary I., Amor Z., Taky M., Alami A., Boughriba A., Hafsi M., Elmidaoui A., Fluoride removal from groundwater by nanofiltration, *Desalination* 2007, 212, 46-53.
- [35] Diawara C.K., Paugam L., Pontie M., Schlumpf J.P., Jaouen P., Quemeneur F., Influence of chloride, nitrate, and sulphate on the removal of fluoride ions by using nanofiltration membranes, *Sep. Sci. Technol.* 2005, 40, 3339-3347.
- [36] Malaisamy R., Talla-Nwafo A., Jones K.L., Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions, *Sep. Purif. Technol.* 2011, 77, 367-374.
- [37] Richards L.A., Richards B.S., Schafer A.I., Renewable energy powered membrane technology: salt and inorganic contaminant removal by nanofiltration/ reverse osmosis, *J. Membr. Sci.* 2011, 369, 188-195.
- [38] Bejaoui I., Mnif A., Hamrouni B., Performance of reverse osmosis and nanofiltration in the removal of fluoride from model water and metal packaging industrial effluent, *Sep. Sci. Technol.* 2014, 49, 1135-1145.
- [39] Shen J., Schafer A., Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review, *Chemosphere* 2014, 117, 679-691.

- [40] Zhang G., Gao Y., Zhang Y., Gu P., Removal of fluoride from drinking water by a membrane coagulation reactor (MCR), *Desalination* 2005, 177, 143-155.
- [41] Kowalchuk E., Selective fluoride removal by aluminum precipitation & membrane filtration, Master of Science Thesis in Civil Engineering, University of New Mexico Albuquerque, New Mexico 2011.
- [42] Lu N.C., Liu J.C., Removal of phosphate and fluoride from wastewater by a hybrid precipitation-microfiltration process, *Sep. Purif. Technol.* 2010, 74, 329-335.
- [43] Prochaska K., Bielska M., Dopierała K., Wybrane fizykochemiczne aspekty filtracji membranowej. *Membrany Teoria i Praktyka, Z. III, Wykłady Monograficzne i Specjalistyczne*, Toruń 2009, 80-108.
- [44] Klimonda A., Grzegorzek M., Majewska-Nowak K., Removal of fluoride ions by ultrafiltration In the presence of cationic surfactants, *Environ. Prot. Eng.* 2017, 44, 5-13.
- [45] Akanyeti I., Ferrari M.-C., Hybrid sorbent-ultrafiltration systems for fluoride removal from water, *Sep. Sci. Technol.* 2016, 51, 348-358.
- [46] Kabay N., Arar O., Samatya S., Yuksel U., Yuksel M., Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species, *J. Hazard. Mater.* 2008, 153, 1-2, 107-113.
- [47] Amor Z., Malki S., Taky M., Bariou B., Mameri N., Lrnidaoui A., Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalination* 1998, 120, 263-271.
- [48] Zeni M., Riveros R., Melo K., Primieri R., Lorenzini S., Study on fluoride reduction in artesian well - water electrodialysis process, *Desalination* 2005, 185, 241-244.
- [49] Tahaikt M., Achary I., Menkouchi-Sahli M.A., Amor Z., Taky M., Alami A., Boughriba A., Hafsi M., Elmidaoui A., Defluoridation of Moroccan groundwater by electrodialysis: continuous operation, *Desalination* 2006, 189, 215-220.
- [50] Sahli M.A., Annouar A., Tahaikt S., Mountadar M., Soufiane A., Elmidaoui A., Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis, *Desalination* 2007, 212, 37-45.
- [51] Grzegorzek M., Majewska-Nowak K., Use of the electrodialysis process for fluoride ion and salt removal from multi-constituent aqueous solutions, *Arch. Civil Eng. Environ.* 2016, 4, 107-113.
- [52] Majewska-Nowak K., Grzegorzek M., Kabsch-Korbutowicz M., Removal of fluoride ions by batch electrodialysis, *Environ. Prot. Eng.* 2015, 41, 67-81.
- [53] Tor A., Removal of fluoride from water using anion-exchange membrane under Donnan dialysis condition, *J. Hazard. Mater.* 2007, 141, 814-818.
- [54] Durmaz F., Kara H., Cengeloglu Y., Ersoz M., Fluoride removal by Donnan dialysis with anion-exchange membranes, *Desalination* 2005, 177, 51-57.
- [55] Boubakri A., Helali N., Tlili M., Amor M.B., Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis using full factorial design, *Korean J. Chem. Eng.* 2014, 31(3), 461-466.
- [56] Alkan E., Kir E., Oksuz L., Plasma modification of the anion-exchange membrane and its influence on fluoride removal from water, *Sep. Purif. Technol.* 2008, 61, 455-460.
- [57] Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Giles D.E., Singh P., Review of fluoride removal from drinking water, *J. Environ. Manage.* 2009, 91, 67-77.
- [58] *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*, red. J. Nawrocki, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Poznań 2010.
- [59] Ku Y., Chiou H.-M., The adsorption of fluoride ion from aqueous solution by activated alumina, *Water Air Soil Pollut.* 2002, 133, 349-361.
- [60] Bahena J.L.R., Cabrera A.R., Valdivieso A.L., Urbina R.H., Fluoride adsorption onto α -Al₂O₃ and its effect on the zeta potential at the alumina - aqueous electrolyte interface, *Sep. Sci. Technol.* 2002, 37, 1973-1987.

- [61] Valdivieso A.L., Reyes Bahena J.L., Song S., Herrera Urbina R., Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the α -Al₂O₃/aqueous solution interface, *J. Colloid Inter. Sci.* 2006, 298, 1-5.
- [62] Wasay S.A., Tokunaga S., Park S.W., Removal of hazardous anions from aqueous solutions by La(III)- and Y(III)-impregnated alumina, *Sep. Sci. Technol.* 1996, 31, 1501-1514.
- [63] Maliyekkal S.M., Anshup K.R., Pradeep T.A., High yield combustion synthesis of nanomagnesia and its application for fluoride removal, *Sci. Total Environ.* 2010, 408, 2273-2282.
- [64] Teng S.X., Wang S.G., Gong W.X., Liu X.W., Gao B.Y., Removal of fluoride by hydrous oxide-coated alumina: Performance and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 2009, 168, 1004-1011.
- [65] Bansiwala A., Pillewan P., Biniwale R.B., Rayalu S.S., Copper oxide incorporated mesoporous alumina for defluoridation of drinking water, *Micro. Meso. Mater.* 2010, 129, 54-61.
- [66] Maliyekkal S.M., Shukla S., Philip L., Nambi I.M., Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules, *Chem. Eng. J.* 2008, 140, 183-192.
- [67] Lv L., He J., Wei M., Evans D.G., Duan X., Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 2006, 133, 119-128.
- [68] Hamdi N., Srasra E., Removal of fluoride from acidic wastewater by clay mineral: Effect of solid-liquid ratios, *Desalination* 2007, 206, 238-244.
- [69] Gogoi P.K., Baruah R., Fluoride removal from water by adsorption on acid activated kaolinite clay, *Indian J. Chem. Technol.* 2008, 15, 500-503.
- [70] Kamble S.P., Dixit P., Rayalu S.S., Labhsetwar N.K., Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay, *Desalination* 2009, 249, 687-693.
- [71] Karthikeyan G., Pius A., Alagumuthu G., Fluoride adsorption studies of montmorillonite clay, *Indian J. Chem. Technol.* 2005, 12, 263-272.
- [72] Islam M., Patel R.K., Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime, *J. Hazard. Mater.* 2007, 143, 303-310.
- [73] Turner B.D., Binning P., Stipp S.L.S., Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 9561-9568.
- [74] Das N., Pattanaik P., Das R., Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite, *J. Colloid Inter. Sci.* 2005, 292, 1-10.
- [75] Onyango M.S., Kojima Y., Aoyi O., Bernardo E.C., Matsuda H., Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9, *J. Colloid Inter. Sci.* 2004, 279, 341-350.
- [76] Onyango M.S., Leswift T.Y., Ochieng A., Kuchar D., Otieno F.O., Matsuda H., Breakthrough analysis for water defluoridation using surface-tailored zeolite in a fixed bed column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 931-937.
- [77] Sivasamy A., Singh K.P., Mohan D., Maruthamuthu M., Studies on defluoridation of water by coal-based sorbents, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001, 76, 717-722.
- [78] Kaseva M.E., Optimization of regenerated bone char for fluoride removal in drinking water: A case study in Tanzania, *J. Water Health* 2006, 4, 139-147.
- [79] Daifullah A.A.M., Yakout S.M., Elreefy S.A., Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *J. Hazard. Mater.* 2007, 147, 633-643.
- [80] Gupta V.K., Ali I., Saini V.K., Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry, *Water Res.* 2007, 41, 3307-3316.
- [81] Ma Y., Wang S.G., Fan M., Gong W.X., Gao B.Y., Characteristics and defluoridation performance of granular activated carbons coated with manganese oxides, *J. Hazard. Mater.* 2009, 168, 1140-1146.

- [82] Karthikeyan M., Elango K.P., Removal of fluoride from aqueous solution using graphite: A kinetic and thermodynamic study, *Indian J. Chem. Technol.* 2008, 15, 525-532.
- [83] Li Y.H., Wang S.G., Zhang X.F., Wei J.Q., Xu C.L., Luan Z.K., Wu D.H., Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes, *Mater. Res. Bull.* 2003, 38, 469-476.
- [84] Li Y.H., Wang S., Zhang X., Wei J., Xu C., Luan Z., Wu D., Wei B., Removal of fluoride from water by carbon nanotube supported alumina, *Environ. Technol.* 2003, 24, 391-398.
- [85] Wang S.G., Ma Y., Shi Y.J., Gong W.X., Defluoridation performance and mechanism of nano-scale aluminum oxide hydroxide in aqueous solution, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2009, 84, 1043-1050.
- [86] Patel G., Pal U., Menon S., Removal of fluoride from aqueous solution by CaO nanoparticles, *Sep. Sci. Technol.* 2009, 44, 2806-2826.
- [87] Chang C.-F., Lin P.-H., Holl W., Aluminum-type superparamagnetic adsorbents: Synthesis and application on fluoride removal, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2006, 280, 194-202.
- [88] Zhao X., Wang J., Wu F., Wang T., Cai Y., Shi Y., Jiang G., Removal of fluoride from aqueous media by $\text{Fe}_3\text{O}_4@Al(OH)_3$ magnetic nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 2010, 173, 102-109.
- [89] Kumar E., Bhatnagar A., Kumar U., Sillanpaa M., Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: Characterization and sorption studies, *J. Hazard. Mater.* 2011, 186, 1042-1049.
- [90] Kamble S.P., Jagtap S., Labhsetwar N.K., Thakare D., Godfrey S., Devotta S., Rayalu S.S., Defluoridation of drinking water using chitin, chitosan and lanthanum-modified chitosan, *Chem. Eng. J.* 2007, 129, 173-180.
- [91] Yao R., Meng F., Zhan L., Ma D., Wang M., Defluoridation of water using neodymium-modified chitosan, *J. Hazard. Mater.* 2009, 165, 454-460.
- [92] Viswanathan N., Meenakshi S., Enhanced fluoride sorption using La(III) incorporated carboxylated chitosan beads, *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 322, 375-383.
- [93] Viswanathan N., Meenakshi S., Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride, *J. Hazard. Mater.* 2009, 162, 920-930.
- [94] Mohan S.V., Ramanaiah S.V., Rajkumar B., Sarma P.N., Removal of fluoride from aqueous phase by biosorption onto algal biosorbent *Spirogyra* sp.-IO₂: Sorption mechanism elucidation, *J. Hazard. Mater.* 2007, 141, 465-474.
- [95] Ramanaiah S.V., Mohan S.V., Sarma P.N., Adsorptive removal of fluoride from aqueous phase using waste fungus (*Pleurotus ostreatus* 1804) biosorbent: Kinetics evaluation, *Ecol. Eng.* 2007, 31, 47-56.

¹ Polish Academy of Science, Institute of Environmental Engineering
M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Poland
e-mail: michal.bodzek@ipis.zabrze.pl

² Silesian University of Technology, Faculty of Energy and Environmental Engineering
Institute of Water and Wastewater Engineering, Poland
S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: krystyna.konieczny@polsl.pl

Streszczenie

Występowanie fluorków (F^-) w wodach naturalnych jest związane z ich obecnością w skorupie ziemskiej, jak również aktywnością przemysłową człowieka. O ile obecność jonów F^- w wodzie do picia w ilości $0,5 \pm 0,7$ mg/l zabezpiecza przed próchnicą zębów, o tyle ich nadmiar jest uważany za poważny problem zdrowotny. Regularne spożywanie wysoce fluorowanej wody, zawierającej $1,5 \pm 4$ mg F/l, wywołuje wiele chorób związanych z tkanką kostną (fluoroza, artretyzm i osteoporoza), chorobę Alzheimera, utratę pamięci i inne

neurologiczne dolegliwości. Według *World Health Organization*, a także polskich przepisów, maksymalne stężenie fluorków w wodzie do picia nie może przekraczać 1,5 mg/l, a rekomendowany jest zakres 0,5÷1 mg/l. Opracowano szereg metod usuwania fluorków, które można podzielić na trzy grupy procesów: koagulacja i wytrącanie, membranowe techniki separacji oraz adsorpcja/wymiana jonowa.

Słowa kluczowe: uzdatnianie wody, usuwanie fluorków, koagulacja/wytrącanie, adsorpcja, procesy membranowe