

Joachim Pięgsa

WPLYW PRĘDKOŚCI FILTRACJI NA USUWANIE FLUORKÓW Z WODY

Fluor dostaje się do organizmu ludzkiego wraz z wodą i pożywieniem. Zawartość fluorków w wodzie waha się w szerokim zakresie od 0,01 do 50,0 a nawet 100 gF^-/m^3 (Kenia). W Stanach Zjednoczonych na około 13 tysięcy przebadanych ujęć wody w 341 stężenie fluorków mieściło się w zakresie 1,5 do 3,0 gF^-/m^3 , a w 112 powyżej 3,0 gF^-/m^3 . Również w Indiach, ZSRR i Afryce Płn. spotyka się rejon, w których wody gruntowe zawierają od 1,5 do 16,2 gF^-/m^3 [1].

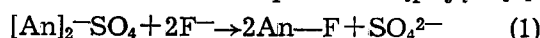
Badania przeprowadzone na terenie Polski wykazały, że zawartość fluorków w wodach powierzchniowych wynosi najczęściej 0,3 gF^-/m^3 . Także w wodach głębinowych stężenie fluorków na ogół jest niskie i nie przekracza 0,5 gF^-/m^3 . Wyższe stężenia fluorków występują w wodzie wodociągowej Malborka, Elbląga i Kwidzyna. Znanych jest kilka podziemnych źródeł lokalnych w rejonie Nysy, gdzie woda zawiera nawet 10 gF^-/m^3 . W Polsce przyjęto wartość 1 gF^-/m^3 jako optymalne stężenie jonu fluorkowego w wodzie do picia, a 1,5 gF^-/m^3 jako stężenie maksymalne.

Ze względu na dużą rozpuszczalność fluorków, odfluorkowanie wody jest procesem trudnym i kosztownym. Zależnie od jakości wody surowej oraz rozwiązań technicznych, opracowano szereg metod odfluorkowania, które można podzielić na dwie grupy:

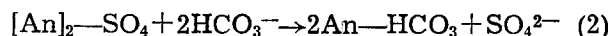
- metody oparte na wiązaniu fluorków przez wytrącające się w procesach koagulacji lub zmiękczenia osady wodorotlenku glinowego lub magnezowego,
- metody oparte na procesach adsorpcji lub wymiany jonowej.

Jednym z najczęściej używanych materiałów do odfluorkowania wody jest aktywny tlenek glinowy, o powierzchni właściwej od 100 do 200 m^2/g . Po raz pierwszy do uzdatniania wody zastosowano go w mieście Barlett (Texas) [2]. Filtry były wypełnione aktywnym tlenkiem glinowym o uziarnieniu 3–7 mm. Przy początkowej zawartości fluorków w wodzie 7 gF^-/m^3 i wysokości złoża 1,7 m prędkość filtracji wynosiła 10,5 m/h. Woda surowa przepływała przez złożo aż do osiągnięcia stężenia 1,5 gF^-/m^3 w filtracie, po czym cykl roboczy przerywano i sorbent regenerowano 10% roztworem wodorotlenku sodowego. Pozostały w złożu wodorotlenek sodowy zobojętniano słabym kwasem siarkowym i przemywano wodą. Zdolność sorpcyjna Al_2O_3 wynosiła 1180 g fluorków na 1 m^3 sorbentu.

Pomimo szeregu prac badawczych nie wyjaśniono dotychczas mechanizmu procesu usuwania fluorków na aktywnym tlenku glinowym. Badania [3] wykazały, że zdolność sorpcyjna Al_2O_3 może być podwyższona przez zastosowanie do regeneracji siarczanu glinowego. W procesie usuwania fluorków sorbent zachowuje się jak anionit, naładowany po regeneracji jonami SO_4^{2-} . Proces ten można opisać następująco [4]:



Stwierdzono, że obok pochłaniania fluorków następuje również usunięcie pewnej ilości wodorowęglanów zgodnie z reakcją:



Jednak sorbowanie fluorków zachodzi intensywniej niż wodorowęglanów. Według innych badań [5], gdzie zaprezentowano wyniki sorpcji fluorków na Al_2O_3 ustalono, że zachodzi ona zgodnie z równaniem Langmuira. Zdolność sorpcyjna aktywnego tlenku glinowego maleje wraz ze wzrostem pH i zasadowości wody oraz jest zależna od czasu kontaktu z sorbentem, ilości sorbentu i jego uziarnienia. Brak informacji dotyczących wpływu prędkości filtracji na efekt odfluorkowania wody skłonił do podjęcia niniejszych badań.

Metodyka badań

Do badań użyto aktywny tlenek glinowy produkcji francuskiej o granulacji 2–5 mm. Badania procesu sorpcji przeprowadzono w warunkach dynamicznych na kolumnach wypełnionych sorbentem do wysokości 1,80 m. W odstępach co 0,6 m znajdowały się króćce do poboru prób. Wodę surową o stężeniu 10,0 gF^-/m^3 filtrowano przez złożo z prędkością 6,0; 8,0 lub 10 m/h. W zależności od prędkości filtracji z każdego punktu poboru co 20 minut pobierano próbki wody i oznaczano stężenie jonu fluorkowego. Możliwość poboru próbek z różnych wysokości pozwoliła na określenie wpływu wysokości złoża na efekt usuwania fluorków. Proces filtracji zakończono, gdy zawartość jonu fluorkowego w odpływie przekroczyła 1,5 gF^-/m^3 . Z uwagi na krótki czas wykonania pojedynczego oznaczenia oraz znaczne różnice stężeń fluorków (0,2–10,0 gF^-/m^3) do kontroli analitycznej zastosowano elektrodę fluorkową [6].

Interpretacja wyników badań

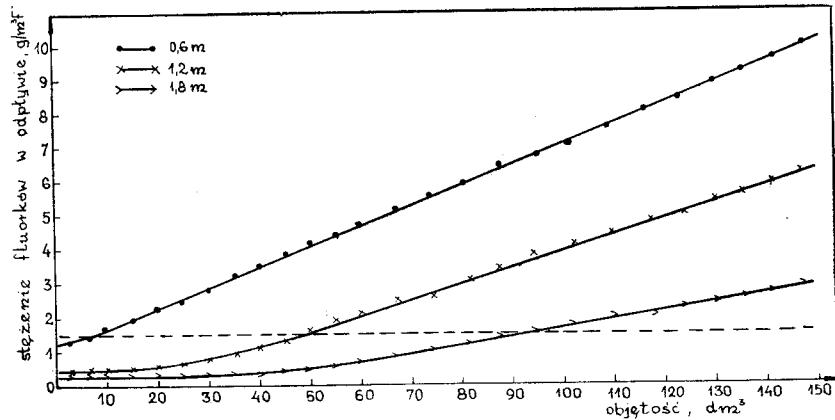
W pierwszym etapie badania procesu odfluorkowania wody prowadzono z prędkością 10,0 m/h. Najniższe stężenie jonu fluorkowego w

przypadku złoża o wysokości 0,60 m wynosiło $2,45 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ (obniżka $75,5\%$). Dla złoża o wysokości 1,20 m najniższe stężenie jonu fluorkowego w filtracie wynosiło $0,80 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, co stanowi 8% wartości początkowej. Najlepszy efekt uzyskano dla złoża o wysokości 1,80 m, gdzie w odpływie stężenie fluorków wynosiło $0,30 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, a więc usunięto aż 97% początkowej ich zawartości. Czas pracy filtru określono dla momentu, w którym stężenie fluorków przekroczyło wartość dopuszczalną. W ba-

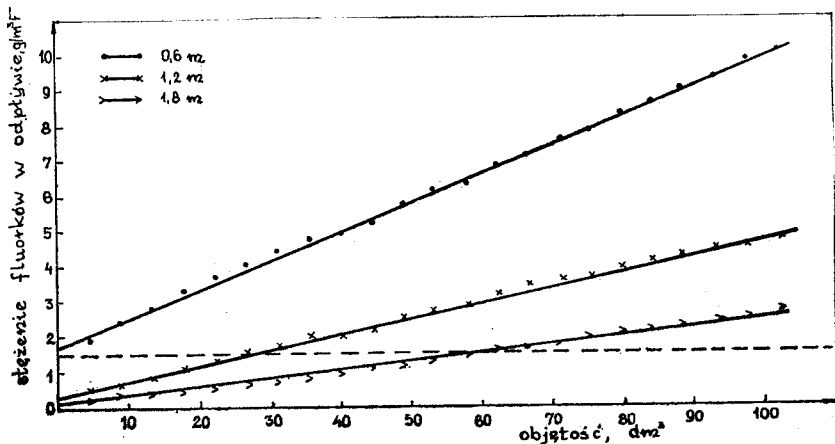
danym cyklu przefiltrowano 46 dm^3 wody w ciągu $1,77 \text{ h}$ (rys. 1).

Następnie zmniejszono prędkość filtracji do $8,0 \text{ m/h}$. Dla złoża o wysokości $0,60 \text{ m}$ najniższe stężenie jonu fluorkowego wynosiło $1,85 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, dla złoża o wysokości $1,20 \text{ m}$ – $0,49 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, a minimalna zawartość fluorków stwierdzona w odpływie wynosiła $0,28 \text{ gF}^-/\text{m}^3$ (rys. 2).

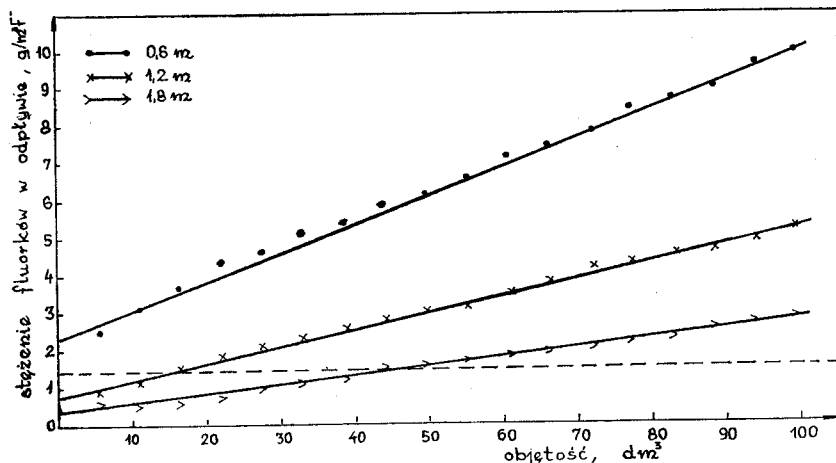
Czas pracy filtru wynosił $4,4 \text{ h}$, a objętość uzdatnionej wody $58,5 \text{ dm}^3$. W przypadku



Rys. 1. Efektywność usuwania jonu fluorkowego przy prędkości filtracji $6,0 \text{ m/h}$



Rys. 2. Efektywność usuwania jonu fluorkowego przy prędkości filtracji $8,0 \text{ m/h}$



Rys. 3. Efektywność usuwania jonu fluorkowego przy prędkości filtracji $10,0 \text{ m/h}$

prędkości 6,0 m/h początkowa zawartość jonu fluorkowego dla złoża o wysokości 0,60 m wynosiła 1,30 gF⁻/m³, dla złoża 1,20 m — 0,45 gF⁻/m³, zaś minimalna zawartość fluorków w odpływie była równa 0,24 gF⁻/m³ (rys. 3). Objętość odfluorkowanej wody wynosiła 92 dm³, a filtr pracował przez 9,24 h.

Przeprowadzone badania technologiczne pozwoliły określić skuteczność zastosowania aktywnego tlenku glinowego w usuwaniu nadmiernej ilości jonu fluorkowego oraz obliczyć jego dynamiczną zdolność sorpcyjną. Dynamiczną zdolność roboczą E_v obliczono dla złoż o wysokości 1,80 m, zaś zdolność całkowitą E_o dla złoż o wysokości 0,60 m, korzystając ze wzoru:

$$E = \frac{P}{V} \cdot l \cdot m \quad (3)$$

gdzie:

- P — pole zawarte pomiędzy krzywą a styczną w punkcie przebicia złoża, cm²,
- V — objętość sorbentu, dm³,
- l — jednostka na osi obciążonych,
- m — jednostka na osi rzędnych.

Uzyskane wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1
DYNAMICZNA ZDOLNOŚĆ SORPCYJNA AKTYWNEGO TIENKU GLINOWEGO

Prędkość filtracji m/h	Zdolność sorpcyjna			
	robocza E _v		całkowita E _o	
	g/m ³	mmol/g	g/m ³	mmol/g
6,0	285,6	0,0176	425,0	0,0259
8,0	179,1	0,0109	320,0	0,0195
10,0	140,0	0,0085	295,0	0,0179

Można zauważyć, że zdolność sorpcyjna aktywnego tlenku glinowego maleje wraz ze wzrostem prędkości filtracji i jest niższa w porównaniu z ilością zaadsorbowanych fluorków na stacji Berlett. Niewątpliwym wpływem na taki efekt przebiegu procesu miała znacznie większa granulacja sorbentu, a przede wszystkim wysoka zasadowość wody surowej (5,0—6,0 val/m³) oraz lekko alkaliczny odczyn (pH=7,5). Zestawione w tabeli 2 wyniki usuwania fluorków na aktywnym tlenku glinowym pozwoliły na zbiorcze ujęcie kilku zależności.

Tabela 2
WPŁYW PRĘDKOŚCI FILTRACJI I WYSOKOŚCI ZŁOŻA NA OBJĘTOŚĆ ODFLUORKOWANEJ WODY I CZAS PRACY FILTRU

Wysokość złoża m	Prędkość filtracji m/h	Objętość odfluorkowanej wody m ³	Czas pracy filtru h
0,60	6,0	0,0080	0,86
1,20		0,0480	4,82
1,80		0,0920	9,24
0,60	8,0	—	—
1,20		0,0266	2,00
1,80		0,0585	4,40
0,60	10,0	—	—
1,20		0,0166	1,00
1,80		0,0460	1,77

Uzyskane wyniki badań porównano z czasami pracu filtru obliczonymi wg [4]. Po podstawieniu wielkości geometrycznych do modelu, teoretyczny czas pracy filtru wynosi:

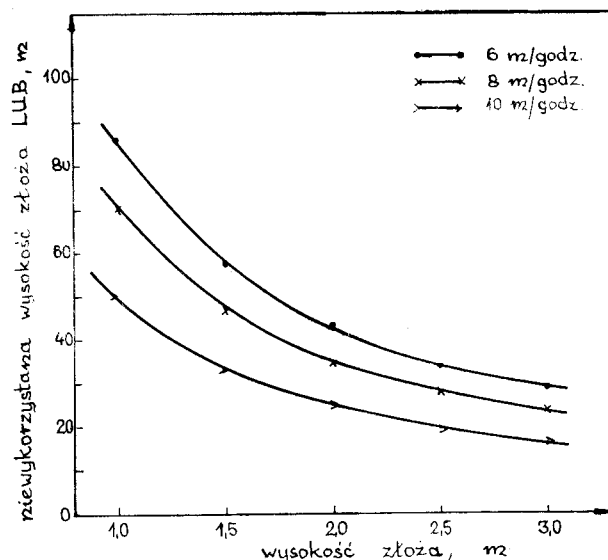
$$T = \frac{SHE}{q_n \left(\frac{c_1 - c_2}{3} \right)} = \frac{0,00166 \cdot 18,0}{9,5} \frac{E}{q_h} = 0,0003145 \frac{E}{q_h} \quad (3)$$

Zdolność sorpcyjna aktywnego tlenku glinowego mieści się w zakresie 900—1000 gF⁻/m³ [4]. Przyjmując E=900 gF⁻/m³ otrzymano dla badanych prędkości filtracji następujące wartości czasu pracy adsorbentu: T₆=28,42 h; T₈=21,31 h; T₁₀=17,05 h. Obliczone wartości teoretyczne są kilkakrotnie wyższe od czasów uzyskanych w trakcie badań. Podstawiając natomiast jako zdolność sorpcyjną wartości E_v dla różnych obciążeń hydraulicznych, otrzymano wyniki zgodne z czasami rzeczywistymi. Ponieważ dla prędkości filtracji 8,0 i 10,0 m/h i wysokości złoża 0,60 m w filtracji stwierdzono wyższe od dopuszczalnych zawartości jonu fluorkowego, obliczono minimalną wysokość złoża, zabezpieczając właściwy efekt odfluorkowania. Posługując się teorią o nie wykorzystanej wysokości warstwy złoża (LUB) [7] w oparciu o wzór (4) obliczono wartości LUB w zależności od prędkości filtracji:

$$LUB = H - \frac{V_f c_1}{q \gamma_s} t \quad (4)$$

gdzie:

- H — wysokość złoża, m,
- V — prędkość filtracji, m/h,
- q — ładunek zasorbowanych jonów, g/kg,
- γ_s — ciężar nasypowy sorbentu, kg/m³,
- c₁ — stężenie jonu w wodzie surowej, g/m³,
- t — czas pracy złoża do momentu przebicia, h.



Rys. 4 Zależność nie wykorzystanej wysokości złoża (LUB) od prędkości filtracji i wysokości złoża

Otrzymano następujące wartości: $LUB_6=0,50$ m; $LUB_8=0,70$ m; $LUB_{10}=0,86$ m. Obliczone wyniki potwierdzają wcześniejsze przypuszczenia, że wzrost prędkości filtracji powoduje jednocześnie wzrost wysokości warstwy nie wykorzystanej złoża. Parametr ten winien być każdorazowo określony, gdyż jest istotnym czynnikiem w projektowaniu filtrów o prawidłowej wysokości złoża sorbentu. Dla porównania na rysunku 4 przedstawiono zależności pomiędzy wysokością złoża i prędkością filtracji a czasem pracy filtru.

Zależność ta jednocześnie wykazuje znaczny spadek efektywnej ilości nie wykorzystanego złoża wraz ze wzrostem prędkości filtracji.

Wnioski

1. Przebieg procesu odfluorkowania wody na aktywnym tlenku glinowym w istotny sposób zależy od prędkości filtracji i wysokości złoża. Zmniejszenie prędkości filtracji poprawia efekty odfluorkowania wody i wydłuża cykl pracy filtru.

2. W oparciu o dynamiczną zdolność sorpcyjną każdorazowo należy określić nie wykorzystaną wysokość warstwy sorbentu.

LITERATURA

1. R. D. GABOWICZ, G. I. NIKOŁADZE, N. P. SAWIELIEWA: Ftorowanie i obesftorowanie pitnej wody. Medicina, Moskwa 1968.
2. F. J. MAIER: Manual of Water Fluoridation Practica. Mc Graw Hill Book Comp. Inc. Naw York, London 1963.
3. J. E. A. SAWINELLI, A. P. BLACK: JAWWA, 1, 33, 1958.
4. E. F. ŻŁOTOWA: Rekomendacji po projektowaniu i eksploatacji ustanowok po obesftorowaniu pitnej wody filtracyjnym metodom. Trudy Inst. Wodgeo, Moskwa, 3, 1963.
5. J. Y. C. WU: Water and Sewage Works, 6, 76, 1978.
6. Z. SOSIN, L. CIBA: Zastosowanie elektrod jonoselektywnych w kontroli analitycznej produkcji związków organicznych. Metody oznaczania fluoru za pomocą elektrody jonoselektywnej. Wyd. Inst. Chemii Nieorganicznej, Gliwice 1974.
7. H. SONTHEIMER: Verfahrenstechnische Grundlagen von Adsorption und Ionenaustausch. E. B. Institut Karlsruhe, 8, 1975.

J. Piegsa

CONTRIBUTION OF FILTRATION RATE TO THE REMOVAL OF FLUORIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Experiments were carried out for the removal of fluorides from water samples at initial concentration

of $10 \text{ gF}^-/\text{m}^3$, and three different filtration rates: 6, 8, and 10 m/h. The experimental data enabled calculations of the total sorbing capacity and effective sorbing capacity. The effect of the filtration rate on the sorbing capacity of activated aluminium oxide was found to be significant. The depth of the non-utilized bed layer was calculated. This is one of the major parameters that should be considered by the designer of a sorption system.