

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.06.064>

УДК [628.161.2:546.16] 66.081.6

Т.Ю. Дульнева, <https://orcid.org/0000-0002-2940-3781>

Л.А. Деремешко

А.О. Троянський

В.В. Гончарук

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ

E-mail: t_dulneva@ukr.net

Знефторення води модифікованими мембранами з природних матеріалів

Представлено академіком НАН України В.В. Гончаруком

Встановлено умови модифікування мембран з природних матеріалів — керамічних з глинистих мінералів та лігноцелюлозних (з деревини) гідроксисполукми $Al(III)$ у вигляді динамічних мембран (ДМ) для знефторення води. Показано, що нормативні значення ГДК для F^- у питній воді в результаті знефторення розчинів керамічними та лігноцелюлозними мембранами було досягнуто при вихідній концентрації F^- до 10 мг/дм^3 , рН 6,5–7,0, робочому тиску 1,0 МПа, концентрації $Al(III)$ у модифікувальному розчині відповідно 33,4–65,0 і 42,2–65,6 мг/дм^3 та мембранопідтримувальній добавці — 11 мг/дм^3 . За цих умов концентрація $Al(III)$ у пермеаті була нижчою, ніж його ГДК у питній воді. У результаті цього на поверхні обох мембран формувалася додатковий затримувальний шар у вигляді ДМ з частинок гідроксисполук $Al(III)$, що зменшувало їх питому продуктивність. Високу ефективність знефторення розчинів можна пояснити утворенням стійких алюмофторидних комплексів між іонами F^- і позитивно зарядженими частинками $Al(OH)_3$ при рН нижче ізоелектричної точки. Адсорбція незв'язаних фторид-іонів відбувалася на поверхні ДМ, утвореної із $Al(OH)_3$. Важливу роль у підвищенні ефективності процесу знефторення води відігравав також додатковий затримувальний шар із $Al(OH)_3$, який формувалася на поверхні обох мембран. Це відбувалося за рахунок адсорбції F^- гідроксидом алюмінію, що подавався як мембранопідтримувальна добавка. Запропоновано також використовувати зазначені мембрани для сумісного очищення води від $Al(III)$ та іонів F^- при вихідних концентраціях F^- до 10 мг/дм^3 і $Al(III)$ 30 мг/дм^3 , рН 6,5–7,0 та робочому тиску 1,0 МПа. Ефективність знефторення можна пояснити утворенням стійких алюмофторидних комплексів, що затримувалися мембранами за рахунок стеричного фактору.

Ключові слова: керамічна і лігноцелюлозна мембрани, мікрофільтрація, модифікування, динамічна мембрана, знефторення води.

Цитування: Дульнева Т.Ю., Деремешко Л.А., Троянський А.О., Гончарук В.В. Знефторення води модифікованими мембранами з природних матеріалів. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 6. С. 64–72.
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.06.064>

Одним із показників, які визначають фізіологічну повноцінність мінерального складу питної води, є вміст у ній фтору. Результати численних досліджень свідчать як про негативний, так і позитивний вплив фтору на організм людини. Тому згідно з вимогами ДСТУ 7525:2014 гранично-допустима концентрація (ГДК) фтору у питній воді повинна становити $0,7\text{--}1,5\text{ мг/дм}^3$. Слід зазначити, що концентрація фторидів у багатьох джерелах питного водопостачання України становить у середньому $2,5\text{--}5,0\text{ мг/дм}^3$, досягаючи в деяких областях, наприклад у Полтавській, до 12 мг/дм^3 [1, 2]. На сьогодні існує декілька методів знефторення води, які широко використовуються на практиці, а саме: реагентні (осадження), сорбційні, іонообмінні та мембранні [3]. Однак сучасні методи, незважаючи на ряд переваг, мають низку недоліків і не завжди можуть забезпечити залишкову концентрацію F^- на рівні ГДК при його вмісті у воді $> 10\text{ мг/дм}^3$.

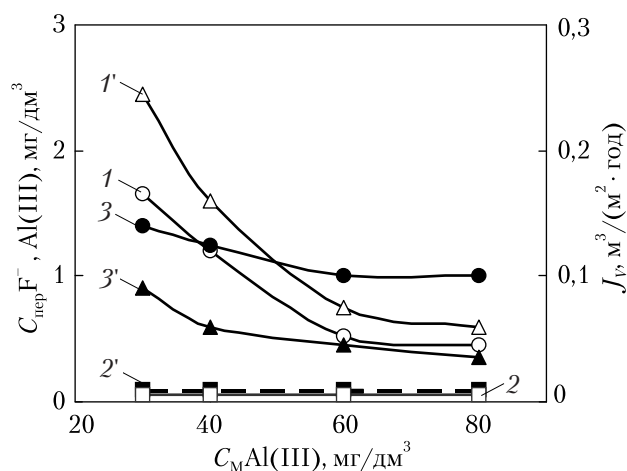
Останнім часом широкого практичного застосування набули мембранні методи знефторення води: електродіаліз, зворотний осмос і нанофільтрація [4–6]. Однак, незважаючи на високу ефективність цих процесів, під час знефторювання води одночасно вилучаються і корисні компоненти, зокрема, іони Ca^{2+} і Mg^{2+} тощо. Тому ці методи доцільно використовувати для знефторення солонуватих вод. Перспективним напрямом подальшого розвитку баромембранних процесів знефторення води є розробка селективних до фторидів мембран, які б не вилучали одночасно з води корисні елементи. Вказаного результату можна досягти, наприклад, модифікуванням різними речовинами, зокрема колоїдними дисперсіями сполук, що адсорбують іони F^- , ультра- та новітніх мікрофільтраційних мембран з природних матеріалів: керамічних (з глинистих мінералів) і лігноцелюлозних (з деревини), розроблених в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.

Мета дослідження полягала у встановленні закономірностей процесу знефторення води вітчизняними трубчастими мікрофільтраційними мембранами з природних матеріалів та визначенні умов їх модифікування.

Матеріали і методи досліджень. Експерименти проведено на дослідній баромембранній установці, яка працювала в проточно-рециркуляційному режимі, з використанням трубчастих мікрофільтраційних керамічних і лігноцелюлозних мембран. Параметри керамічних і лігноцелюлозних мембран: робоча довжина — 95 мм, зовнішній і внутрішній діаметри — відповідно 11 і 5 мм, найбільший діаметр пор відповідно — 1,1 і 13,4 мкм. Аналіз на вміст іонів F^- та Al(III) у досліджуваних розчинах визначали відповідними методами [7, 8].

Результати досліджень та їх обговорення. Модифікування керамічної і лігноцелюлозної мембран проводили попереднім формуванням на їх зовнішній поверхні додаткового затримувального шару у вигляді динамічної мембрани (ДМ) з гідроксисполук Al(III) . Для підтримки функціонування ДМ після її формування до розчину, що підлягає очищенню, постійно додавали мембранопідтримувальну добавку (C_d) Al(III) , у якій концентрація Al(III) може бути у декілька разів нижчою, ніж його концентрація в модифікувальному розчині. Таким чином, динамічно оновлений активний шар ДМ забезпечував ефективність і тривалість її роботи.

На рисунку, криві 1, 1' показано, що зі збільшенням концентрації Al(III) у модифікувальному розчині (C_m) Al(III) спочатку різко зменшувалася концентрація F^- у пермеаті ($C_{\text{пер}}\text{F}^-$), а потім цей процес уповільнювався як для керамічної, так і для лігноцелюлозної мембран (дослідження проведено без додавання до розчину мембранопідтримувальної добавки).



Залежність концентрацій у пермеаті F^- (1, 1') і Al(III) (2, 2'), а також питомої продуктивності (3, 3') керамічної (1–3) і лігноцелюлозної (1'–3') мембран від концентрації Al(III) у модифікувальному розчині (C_m). $C_0 \text{ F}^- = 10,3 \text{ мг/дм}^3$; $\text{pH} = 6,5$; $P = 1,0 \text{ МПа}$; $\tau = 120 \text{ хв}$

Встановлено, що при $\text{pH} 6,5$, робочому тиску $1,0 \text{ МПа}$ і тривалості (τ) процесу 120 хв можна знефторювати розчин з вихідною концентрацією $\text{F}^- 10,3 \text{ мг/дм}^3$ до нормативних значень його ГДК у питній воді керамічною і лігноцелюлозною мембранами, на поверхні яких сформова-

на за цих умов ДМ з гідроксосполук Al(III) в інтервалі їх концентрації в модифікувальному розчині відповідно $33,4\text{--}54,3$ (див. рисунок, крива 1) та $42,2\text{--}65,6 \text{ мг/дм}^3$ (крива 1'). За аналогічних умов концентрація Al(III) у пермеаті ($C_{\text{пер}} \text{ Al(III)}$) для модифікованих керамічної і лігноцелюлозної мембран практично не змінювалася і була нижчою (див. рисунок, криві 2, 2'), ніж ГДК алюмінію в питній воді ($0,2 \text{ мг/дм}^3$) згідно з ДСТУ 7525:2014, що підтверджувало високу затримувальну здатність цих мембран до гідроксосполук Al(III) . При цьому питома продуктивність (J_v) обох мембран дещо знижувалася з подальшим досяганням практично постійного її значення (див. рисунок, криві 3, 3'), що свідчило про незначний вплив гідродинамічних параметрів тангенціального потоку вихідного розчину на товщину ДМ, а отже, на її питому продуктивність. Як видно з цього рисунка, питома продуктивність керамічної мембрани була більшою, ніж лігноцелюлозної, що пов'язано з її жорсткішою і менш розгалуженою структурою, яка важче піддавалася стисканню під дією робочого тиску.

Високу ефективність знефторення води можна пояснити комбінованою дією процесів утворення алюмофторидних комплексів внаслідок адсорбційної взаємодії іонів F^- з Al(OH)_3 [9] за рахунок іонообмінного чи електростатичного механізму з подальшою затримкою утворених алюмофторидних комплексів (AlF) досліджуваними мембранами.

Отже, чим більшою була на початку експерименту концентрація Al(III) у модифікувальному розчині, тим інтенсивніше проходили процеси комплексоутворення й адсорбції. Однак з подальшим збільшенням концентрації залежність ставала менш помітною і досягала практично постійних значень (оптимальної величини концентрації гідроксосполук Al(III) у модифікувальному розчині). Істотну роль у підвищенні ефективності процесу знефторення води відігравав затримувальний шар із гідроксосполук Al(III) , який сформувався на поверхні обох мембран, що адсорбував незв'язані іони F^- на поверхні гідроксиду алюмінію.

Враховуючи залежність від pH розчину адсорбційної взаємодії іонів F^- з Al(OH)_3 , а також розміру частинок гідроксосполук Al(III) [10] і їх вплив на затримувальну здатність мембрани та її питому продуктивність, важливо було дослідити вплив pH вихідного розчину на процес його знефторення й очищення від Al(III) модифікованими керамічною і лігноцелюлозною мембранами.

Встановлено (табл. 1), що найнижчі концентрації в пермеаті F^- і $Al(III)$ обидві модифіковані мембрани забезпечували в інтервалі рН 6,0–6,5 при вихідній концентрації F^- 10,3 мг/дм³, вмісті $Al(III)$ у мембранопідтримувальній добавці 11 мг/дм³, робочому тиску 1,0 МПа і тривалості процесу 2 год. За цих умов модифікована керамічна мембрана знефторювала розчин до концентрації F^- у пермеаті 0,2–0,3 мг/дм³, а лігноцелюлозна — 0,5–0,6 мг/дм³ (див. табл. 1). Концентрація $Al(III)$ у пермеаті при рН 6,0–6,5 розчину була нижчою, ніж ГДК алюмінію в питній воді для обох мембран (див. табл. 1). Отже, за цих умов формувалися ДМ з найвищою затримувальною здатністю до гідроксосполук $Al(III)$ з адсорбованими на них іонами F^- . Істотне зменшення коефіцієнта затримки (R) іонів F^- у розчинах модифікованими мембранами спостерігалось при рН < 6,0 та рН > 6,5. У першому випадку (рН < 6,0) утворювалися високодисперсні частинки гідроксосполук $Al(III)$ (димери, тримери тощо), через розміри яких у розчині неможливе формування високоефективних ДМ [11], у результаті чого частинки гідроксосполук $Al(III)$ можуть проходити разом з адсорбованими на них іонами F^- крізь пори ДМ, крім того, при рН < 6,0 утворюються розчинні алюмофторидні комплекси.

Зниження затримувальної здатності модифікованих мембран до іонів F^- при рН > 6,5 можна пояснити зменшенням адсорбційної взаємодії F^- з гідроксосполуками $Al(III)$ у результаті перезарядки їх частинок (з позитивного заряду на негативний) при досягненні ізоелектричної точки, яка знаходиться в інтервалі рН ~ 6,5–7,5 [12]. Відомо [9], що при таких значеннях рН колоїдні частинки $Al(OH)_3$ майже не заряджені або зовсім не мають заряду (ізоелектричний стан), тому швидко коагулюють, злипаючись у пластівці, а при рН > 8 відбувається розчинення алюмофторидних комплексів. Крім того, при рН > 6,5 утворювалися крупніші частинки гідроксосполук $Al(III)$, а отже, з них формувалися ДМ з більшим діаметром пор та з меншою затримувальною здатністю. Із табл. 1 видно, що питома продуктивність обох модифікованих мембран постійно зростала завдяки збільшенню діаметра пор ДМ.

Слід зазначити, що при рН 5 модифікована керамічна мембрана знефторювала розчин до норми ГДК фтору в питній воді, однак при цьому виявляла недостатню затримувальну здатність до $Al(III)$ (концентрація алюмінію в пермеаті була вищою за його нормативне значення ГДК у питній воді) (див. табл. 1). Отже, такі умови не можуть бути прийнятними для практичного використання досліджуваних мембран. Як видно з табл. 1, знефторювати розчини модифікованими керамічною і лігноцелюлозною мембранами до нормативних

Таблиця 1. Вплив рН розчину на коефіцієнт затримки F^- , концентрацію в пермеаті F^- і $Al(III)$, а також питому продуктивність модифікованих керамічної (КМ) та лігноцелюлозної (ЛМ) мембран

рН	$R F^-, \%$		$C_{\text{пер}} F^-, \text{мг/дм}^3$		$C_{\text{пер}} Al(III), \text{мг/дм}^3$		$J_v, \text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	
	КМ	ЛМ	КМ	ЛМ	КМ	ЛМ	КМ	ЛМ
5,0	85,4	80,6	1,5	2,0	3,7	5,5	0,08	0,03
6,0	98,1	95,0	0,2	0,5	0,05	0,05	0,10	0,04
6,5	97,1	94,2	0,3	0,6	0,05	0,05	0,11	0,05
7,0	85,4	84,5	1,5	1,6	0,06	0,07	0,14	0,06
8,0	61,1	59,2	4,0	4,2	0,7	0,3	0,20	0,10

значень F^- у питній воді доцільно при нейтральному значенні рН. За цих умов концентрація іонів $Al(III)$ у пермеаті не буде перевищувати його ГДК у питній воді (див. табл. 1).

Відомо [13], що деякі стічні води, зокрема, підприємств алюмінієвих і кріолітових виробництв, містять одночасно алюміній і фтор. Хоча на цих виробництвах такі стічні води піддаються очищенню, проте наявними методами не завжди вдається одночасно досягти ГДК алюмінію та фтору на скид у водойми. У поверхневих водах зони впливу алюмінієвих і кріолітових виробництв концентрація F^- становить у середньому 1,86–8,26 мг/дм³ [13], а $Al(III)$ — від 2,5 до 121,0 мг/дм³ [14], що не відповідає їх ГДК у питній воді. Тому в разі використання поблизу зазначених виробництв поверхневих вод для питного водопостачання у тому й іншому випадках виникає нагальна потреба в їх доочищенні від цих іонів до регламентованих норм.

У зв'язку з цим було досліджено параметри процесу сумісного очищення води від $Al(III)$ та F^- мікрофільтраційними трубчастими мембранами з природних матеріалів: керамічною і лігноцелюлозною. Важливо було дослідити можливість очищення води від зазначених забруднень за допомогою сформованих при цьому самоутворюваних ДМ із гідроксосополук $Al(III)$.

З аналізу даних табл. 2 випливає, що зі збільшенням тривалості процесу сумісного очищення розчину від $Al(III)$ та F^- при їх вихідних концентраціях відповідно 30,0 і 10,3 мг/дм³, рН 7,0, робочому тиску 1,0 МПа лігноцелюлозною мембраною коефіцієнт затримки (R) F^- спочатку повільно знижувався, а потім набував (після 90 хв від початку процесу) практично постійного значення — 89 %. При цьому концентрація F^- у пермеаті становила 1,15 мг/дм³, а $Al(III)$ — 0,05 мг/дм³.

Концентрація F^- у пермеаті відповідала нормативним значенням у питній воді протягом досліджуваного інтервалу часу, а $Al(III)$ — була нижча, ніж їх ГДК (див. табл. 2). Таку високу ефективність цього процесу можна пояснити тим, що фториди мають велику спорідненість до сполук $Al(III)$ з утворенням стійких алюмофторидних комплексів типу $[(H_2O)_5Al(H_2O)HF]^{3+}$, $[(H_2O)_5AlF]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4F]_2^{4+}$ між F^- і гідроксосополукми $Al(III)$ у результаті адсорбції іонів на поверхні гідроксиду алюмінію [9, 15] з подальшою їх затримкою лігноцелюлозною мембраною. Згідно з даними [15], при рН 6,5–7,2 з розчину солей алюмінію у результаті гідролізу його іонів утворюється $Al(OH)_3$ з високою адсорбційною здатністю. Затримувальна здатність лігноцелюлозної мембрани характеризувалася стеричним механізмом, що ґрунтувався на різниці розмірів її пор і частинок гідроксосополук $Al(III)$. Внаслідок цього на поверхні лігноцелюлозної мембрани формувалася додатковий

Таблиця 2. Вплив тривалості процесу сумісного очищення розчинів на коефіцієнт затримки іонів F^- , їх концентрацію в пермеаті, концентрацію $Al(III)$ у пермеаті, а також питому продуктивність лігноцелюлозної (ЛМ) та керамічної (КМ) мембран

τ , хв	$R F^-$, %		$C_{пер} F^-$, мг/дм ³		$C_{пер} Al(III)$, мг/дм ³		J_v , м ³ /(м ² ·год)	
	ЛМ	КМ	ЛМ	КМ	ЛМ	КМ	ЛМ	КМ
10	93,2	85,9	0,70	1,45	0,09	0,13	0,13	0,24
30	91,7	85,0	0,85	1,55	0,07	0,10	0,10	0,1
60	90,8	84,0	0,95	1,65	0,06	0,07	0,06	0,15
90	89,3	83,5	1,10	1,74	0,05	0,06	0,05	0,13
120	88,8	82,0	1,15	1,85	0,05	0,06	0,05	0,13

затримувальний шар у вигляді ДМ з частинок гідроксосполук Al(III) , що зменшувало її питому продуктивність (див. табл. 2). Формування ДМ закінчувалося після встановлення практично постійних значень її питомої продуктивності. Зниження з часом затримувальної здатності мембрани щодо F^- , очевидно, пов'язано зі зниженням адсорбційної ємності гідроксосполук Al(III) і зменшенням затримки вільних іонів F^- динамічною мембраною.

У разі використання для сумісного очищення води від F^- і Al(III) керамічної мембрани спостерігалася менша затримувальна здатність до іонів F^- , висока затримка Al(III) , а також більша питома продуктивність мембрани (див. табл. 2). Затримувальну здатність керамічної мембрани можна пояснити тими ж причинами, що й лігноцелюлозної. Погіршення робочих параметрів керамічної мембрани порівняно з лігноцелюлозною пов'язане, очевидно, з її структурними властивостями: жорсткішою структурою та меншою розгалуженістю пор. Лігноцелюлозна мембрана відрізнялася більшою розгалуженістю пор та їх стисливістю.

Встановлено (табл. 3), що в разі сумісного очищення розчину AlCl_3 і NaF від F^- та Al(III) з вихідними концентраціями відповідно F^- 10,3 і Al(III) 30,0 мг/дм³, за робочого тиску 1,0 МПа і тривалості процесу 120 хв лігноцелюлозною мембраною зростання рН в інтервалі 6–8 спричиняло підвищення концентрації F^- у пермеаті і зниження концентрації Al(III) . У першому випадку це пов'язано зі зменшенням адсорбційної взаємодії F^- з Al(III) , а в другому — зі збільшенням розмірів частинок гідроксосполук Al(III) [11] і розмірів пор ДМ, яка формувалася з цих сполук на лігноцелюлозній мембрані. Із табл. 3 також видно, що нормативні показники F^- у питній воді були досягнуті при рН 6,0–7,0, а ГДК іонів алюмінію — протягом всього досліджуваного інтервалу рН (6–8) розчинів. Істотне зниження затримувальної здатності мембрани до іонів F^- пов'язане, як зазначено раніше (див. табл. 1), з перезарядкою частинок гідроксосполук Al(III) і набуттям ними негативного заряду поверхні при досягненні їх ізoeлектричної точки (рН ~ 6,5–7,5), результатом чого стало зменшення їх зв'язувальної здатності до F^- . Питома продуктивність лігноцелюлозної мембрани за цих умов постійно зростала (див. табл. 3) завдяки збільшенню розмірів пор ДМ, яка формувалася з гідроксосполук Al(III) .

Беручи до уваги інтервал нормативних значень ГДК фтору і алюмінію у питній воді, процес сумісного очищення води від F^- та Al(III) лігноцелюлозною мембраною доцільно проводити при рН 6,0–7,0.

У результаті дослідження впливу рН розчинів на характеристики процесу сумісного очищення води від Al(III) та F^- керамічною мембраною за аналогічних умов отримано дещо

Таблиця 3. Залежність концентрацій F^- та Al(III) у пермеаті, а також питомої продуктивності лігноцелюлозної (ЛМ) та керамічної мембран (КМ) від рН вихідного розчину

рН	$C_{\text{пер}} \text{F}^-$, мг/дм ³		$C_{\text{пер}} \text{Al(III)}$, мг/дм ³		J_v , м ³ /(м ² ·год)	
	ЛМ	КМ	ЛМ	КМ	ЛМ	КМ
6,0	0,7	1,7	0,15	0,16	0,04	0,11
6,5	0,9	1,8	0,08	0,10	0,05	0,12
7,0	1,2	1,9	0,05	0,05	0,06	0,13
7,5	2,2	3,6	0,05	0,05	0,08	0,16
8,0	3,6	5,2	0,05	0,05	0,12	0,21

Примітка. τ — 120 хв.

гірші параметри знефторення розчину, ніж лігноцелюлозною мембраною. Так, при однакових рН розчинів для керамічної мембрани концентрація F^- у пермеаті була вищою, що не відповідало їх ГДК у питній воді, а також більшою була її питома продуктивність (див. табл. 3). При цьому концентрація $Al(III)$ у пермеаті становила $0,05 \text{ мг/дм}^3$, що значно нижче від нормативного значення алюмінію в питній воді (див. табл. 3). Слід зазначити, що механізм дії цієї мембрани був таким самим, як і попередньої, а менша ефективність затримки іонів F^- керамічною мембраною в разі сумісного очищення води від $Al(III)$ та F^- може бути обумовлена її вищою питоною продуктивністю порівняно з лігноцелюлозною мембраною за аналогічних умов, що зменшує тривалість контакту іонів F^- з сорбційною фазою.

Таким чином, показана висока ефективність процесу знефторення розчинів мембранами з природних матеріалів, які попередньо модифіковані додатковим затримувальним шаром у вигляді ДМ з гідроксосополук $Al(III)$ і визначено умови їх модифікування. Показано, що нормативні значення ГДК для F^- у питній воді в результаті знефторення розчинів керамічними та лігноцелюлозними мембранами було досягнуто при вихідній концентрації F^- до 10 мг/дм^3 , рН 6,5–7,0, робочому тиску 1,0 МПа, концентрації $Al(III)$ у модифікувальному розчині відповідно 33,4–65,0 і 42,2–65,6 мг/дм^3 та мембранопідтримувальній добавці — 11 мг/дм^3 . При цьому концентрація $Al(III)$ у пермеаті була нижчою, ніж його ГДК у питній воді. Встановлено основні закономірності процесу сумісного очищення води від $Al(III)$ та F^- до їх ГДК у питній воді немодифікованими мембранами з природних матеріалів. Запропоновано використовувати лігноцелюлозну та керамічну мембрани для сумісного очищення води від $Al(III)$ та іонів F^- при вихідних концентраціях: F^- до 10 мг/дм^3 і $Al(III)$ 30 мг/дм^3 , робочому тиску 1,0 МПа і рН відповідно 6,5–7,0 та не вище 6,5.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Мамченко А.В., Герасименко Н.Г., Дешко И.И., Пахарь Т.А. Фтор в питьевой воде и методы его удаления. *Вода і водоочисні технології*. 2008. № 6. С. 10–23.
2. Бойко І.А. Загальна характеристика та особливості умов формування підземних вод на території Полтавської області як основного джерела водопостачання. *Вісн. Полт. держ. аграр. академії*. 2011. № 2. С. 169–173.
3. Ахмедова Г.Р., Ногаева К.А., Нуркеев С.С. Способы и технологии обесфторивания воды. *Наука и новые технологии*. 2012. № 2. С. 110–113.
4. Amor Z., Bariou B., Mameri N., Taky M., Nicolas S., Elmidaouiet A. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination*. 2001. **133**, № 3. P. 215–223. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00102-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00102-3)
5. Гончарук В.В., Деремешко Л.А., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д. Очистка вод, содержащих фтор, обратным осмосом низкого давления для их комплексной переработки. *Химия и технология воды*. 2013. **35**, № 3. С. 221–228.
6. Pervov A.G., Dudkin E.V., Sidorenko O.A., Antipov V.V., Khakhanov S.A., Makarov R.I. RO and NF membrane systems for drinking water production and their maintenance techniques. *Desalination*. 2002. **132**. P. 315–321. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00166-1)
7. ГОСТ 4386-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации фторидов. Москва: Изд-во стандартов, 2002. 10 с.
8. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.И. Методы исследования качества воды водоемов. Москва: Медицина, 1990. 400 с.
9. Запольский А.К. Физико-химическая теория коагуляционной очистки воды. Киев: НУПТ, 2010. 46 с.
10. Кучерук Д.Д. Динамические мембраны из гидроксополимеров алюминия. *Химия и технология воды*. 1991. **13**, № 7. С. 664–669.
11. Пилипенко А.Т., Фалендыш Н.Ф., Пархоменко Е.П. Состояние алюминия в водных растворах. *Химия и технология воды*. 1982. **4**, № 2. С. 135–150.

12. Карелин В.А. Водоподготовка. Физико-химические основы процессов обработки воды. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2012. 97 с.
13. Малафеева А.В., Докучаева Ю.А. Соединения фтора — загрязнители поверхностных вод зоны влияния криолитового производства. *Изв. Оренбург. гос. аграр. ун-та*. 2013. № 4. С. 209—211.
14. Шугалей И.В., Гарабаджиу А.В., Илюшин М.А., Судариков А.М. Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы. *Экологическая химия*. 2012. 21, № 3. С. 172—186.
15. Дидик М.В., Кропачева Т.Н., Ермакова М.Е. Адсорбция фторид-ионов на оксиде алюминия. *Вестн. Удмуртск. ун-та. Сер. 4. Физика и химия*. 2013. № 1. С. 29—34.

Надійшло до редакції 01.07.2022

REFERENCES

1. Mamchenko, A. V., Gerasimenko, N. G., Deshko, I. I. & Pakhar, T. A. (2008). Fluorine in drinking water and methods for its removal. *Voda i vodoochysni tekhnolohii*, No. 6, pp. 10-23 (in Russian).
2. Boyko, I. A. (2011). General characteristics and features of the conditions of groundwater formation in the Poltava region as the main source of water supply. *Visnyk Poltavskoi derzhavnoi ahrarnoi akademii*, No. 2, pp. 169-173 (in Ukrainian).
3. Akhmedova, G. R., Nogaeva, K. A. & Nurkeev, S. S. (2012). Methods and technologies of water defluorination. *Nauka i novie tekhnolohii*, No. 2, pp. 110-113 (in Russian).
4. Amor, Z., Bariou, B., Mameri, N., Taky, M., Nicolas, S. & Elmidaouiet, A. (2001). Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination*, 133, No. 3, pp. 215-223. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00102-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00102-3)
5. Goncharuk, V. V., Deremeshko, L. A., Balakina, M. N. & Kucheruk, D. D. (2013). Regularities of process water defluorination by reverse osmosis of low pressure. *Khimia i tehnologia vody*, 35, No. 3, pp. 221-228 (in Russian).
6. Pervov, A. G., Dudkin, E. V., Sidorenko, O. A., Antipov, V. V., Khakhanov, S. A. & Makarov, R. I. (2002). RO and NF membrane systems for drinking water production and their maintenance techniques. *Desalination*, 132, pp. 315-322. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00166-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00166-1)
7. GOST 4386-89. Drinking water. Method for determining the mass concentration of fluorides. Moscow: Izd-vo standartov, 2002 (in Russian).
8. Novikov, Yu. V., Lastochkina, K. O. & Boldina, Z. I. (1990). Methods for studying the quality of water in reservoirs. Moscow: Medytssyna (in Russian).
9. Zapolsky, A. K. (2010). Physical and chemical theory of coagulation water purification. Kyiv: NUPT (in Russian).
10. Kucheruk, D. D. (1991). Dynamic membranes from aluminum hydroxopolymers. *Khimia i tehnologia vody*, 13, No. 7, pp. 664-669 (in Russian).
11. Pilipenko, A. T., Falendysh, N. F. & Parkhomenko, E. P. (1982). State of aluminum in aqueous solutions. *Khimia i tehnologia vody*, 4, No. 2, pp. 135-150 (in Russian).
12. Karelin, V. A. (2012). Water treatment. Physical and chemical bases of water treatment processes. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta (in Russian).
13. Malafeeva, A. V. & Dokuchaeva, Yu. A. (2013). Fluorine compounds are surface water pollutants in the zone of influence of cryolite production. *Izvestiya Orenburhskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, No. 4, pp. 209-211 (in Russian).
14. Shugalei, I. V., Garabadzhiu, A. V., Ilyushin, M. A. & Sudarikov, A. M. (2012). Some aspects of effect of aluminum and its compounds on living organisms. *Ekologicheskaya khimia*, 21, No. 3, pp. 172-186 (in Russian).
15. Didik, M. V., Kropacheva, T. N. & Ermakova, M. E. (2013). Adsorption of fluoride ions on aluminum oxide. *Vestnik Udmurtskogo universiteta, Ser. 4. Fizika i khimia*, No. 1. pp. 29-34 (in Russian).

Received 01.07.2022

T.Yu. Dulneva, <https://orcid.org/0000-0002-2940-3781>

L.A. Deremeshko

A.O. Troianskyi

V.V. Goncharuk

A.V. Dumansky Institute of Colloidal Chemistry and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: t_dulneva@ukr.net

DEFLUORIZATION OF WATER BY A MODIFIED MEMBRANES FROM NATURAL MATERIALS

Conditions for modification of membranes from natural materials — ceramic from clay minerals and lignocellulosic (from wood) hydroxocompounds Al (III) in the form of dynamic membranes (DM) for water defluorization are established. It is shown that the normative values of MPC for F^- in drinking water during defluorination of solutions with ceramic and lignocellulosic membranes were achieved at the initial concentration of F^- up to 10 mg/dm^3 , pH 6.5–7.0, operating pressure 1.0 MPa, concentration Al(III) in the modifying solution, respectively, 33.4–65.0 and 42.2–65.6 mg/dm^3 and membrane-supporting additive — 11 mg/dm^3 . Under these conditions, the concentration of Al(III) in the permeate was lower than its MPC in drinking water. As a result, an additional retention layer in the form of DM was formed on the surface of both membranes from Al(III) hydroxocompounds, which reduced their specific productivity. The high efficiency of defluorization of solutions can be explained by the formation of stable alumina fluoride complexes between F^- ions and positively charged $Al(OH)_3$ particles at pH below the isoelectric point. The adsorption of unbound fluoride ions occurred on the surface of a DM formed of $Al(OH)_3$. An important role in improving the efficiency of the water defluorization process was also played by an additional retention layer of $Al(OH)_3$, which was formed on the surface of both membranes. This was due to the adsorption of F^- aluminum hydroxide, which was supplied as a membrane-supporting additive. It is also proposed to use these membranes for the joint purification of water from Al(III) and F^- ions at initial concentrations F^- up to 10 mg/dm^3 and Al(III) 30 mg/dm^3 , pH 6.5–7.0 and an operating pressure of 1.0 MPa. The effectiveness of defluorination can be explained by the formation of stable alumina-fluoride complexes that are retained by membranes.

Keywords: ceramic and lignocellulosic membranes, microfiltration, modification, dynamic membrane, defluorization of water.