ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1965

Seria: INŻYNIERIA SANITARNA z. 8 Nr kol. 133

JAN PALUCH, KRYSTYNA KOŁODZIEJ

WPŁYW PROCESU KOAGULACJI NA ZAWARTOŚĆ JONU FLUORKOWEGO W WODZIE

Jednym z ważniejszych pierwiastków niezbędnych dla organizmu jest fluor. Dlatego też prowadzi się od dłuższego czasu w wielu krajach badania nad poziomem fluoru w organizmie ludzkim i obserwuje jego wpływ na stan zdrowotny, a w szczególności na stan uzębienia dzieci. Od przeszło 20 lat jest to przedmiotem niezwykle licznych publikacji.

Człowiek spożywa z pokarmem za mało fluoru dla prawidłowego funkcjonowania organizmu. Ten niedobór może organizm zaspakajać fluorem z wody do picia. Zawartość więc fluoru w wodzie do picia jest czynnikiem regulującym dopływ i poziom fluoru w organizmie [4]. Ze względów zdrowotnych zarówno niedobór jak i nadmiar fluoru nie jest pożądany w wodzie. Polskie prawodawstwo sanitarne przyjmuje jako optimum zawartości fluoru w wodzie 0,8-1,0 mg/l F'.

Przeciętna zawartość fluoru w wodach rzecznych i jeziorach na świecie waha się od 0,04-0,3 mg/l F', w wodach gruntowych wynosi 1,0-1,5 mg/l F' a bardzo rzadko nawet 3-6 mg/l F' [3].

Przeprowadzone i opublikowane dotychczas badania nad zawartością fluoru w wodach do picia na terenie Polski wykazały, że większość przebadanych wód wodociągowych i studziennych zawiera poniżej 0,5 mg/l F' [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. JUST [4] podaje, że spośród 322 zbadanych wodociągów w Polsce zaledwie w sześciu woda wykazuje zawartość fluoru ponad 1,0 mg/l F' i tylko w 8 wodociągach 0,5-1,0 mg/l F'. W reszcie zbadanych wodociągów woda zawiera fluor w ilościach znacznie poniżej 0,5 mg/l F'.

Regulację poziomu fluoru dostarczanego organizmowi do wartości optymalnych można przeprowadzać za pomocą:

1) fluorowania wody do picia,
2) fluorowania mleka lub soli kuchennej,
3) fluoryzacji kontaktowej (pasty do zębów zawierające związki fluoru),
4) stosowania tabletek o określonej zawartości fluoru.

Każda z tych metod ma dodatnie i niekorzystne strony. W USA stosuje się szeroko fluorowanie wody: w 1958 r. obejmowało ono ponad 1500 miejscowości. Spadek częstości występowania próchnicy zębów waha się od 48-75%. W ZSRR stosuje się przeważnie fluoryzację kontaktową, ostatnio jednak przystąpiono do doświadczalnego fluorowania wody. Szwajcaria stosuje metodę tabletkową oraz fluorowanie soli kuchennej i mleka. Niektóre miasta w Czechosłowacji fluorują wodę wodociągową. W NRD rozpowszechniona jest raczej profilaktyka tabletkowa [9] W Polsce prowadzi się od szeregu lat badania nad metodami fluoryzacji kontaktowej i tabletkowej.

CZERKIŃSKI [13] twierdzi, że fluorowanie wody jest najlepszym i najwszechstronniejszym oraz najtańszym sposobem uzupełnienia niedoboru fluoru do organizmu. Jednak w warunkach polskich metoda ta nie przyjęła się ze względów ekonomicznych. Na przeciętne dobowe zużycie wody w ilości 100-150 l/M, tylko około 5-10 l używa się do picia i sporządzania pokarmów, pozostała więc znaczna większość zużywanej wody byłaby niepotrzebnie fluorowana.

Do fluorowania wody stosuje się przeważnie fluorek sodowy, w formie 2-3% roztworu lub w postaci stałej. Jednakże z wapieniem wód twardych tworzy on nierozpuszczalny w wodzie CaF_2, który powoduje zatykanie wąskich przewodów wodociągowych [5]. Stosuje się też niekiedy fluorokrzemian sodu, jednak na skutek jego małej rozpuszczalności w wodzie dodaje się go tylko w postaci stałej [2]. KRUSE [5] ostrzega przed stosowaniem kwasu fluorowodorowego, który jest spotykany w handlu jako roztwór 60-70%. Wywołuje on bowiem korozję przewodów a także jest bardzo niebezpieczny dla ludzi, gdyż powoduje zatrucia i nie gojące się oparzenia skóry. Z tych względów nie ma szerszego zastosowania.

Przy wprowadzeniu fluoru do wody powinno się zapewnić ciągłe jego dozowanie w granicach wahań $\pm$ 5%, aby dać odbiorcom optymalną zawartość fluoru.

KRUSE [5] twierdzi także, że do wody, która jest uzdatniana przez koagulację siarczanem glinu fluor należy dozować po zakończeniu procesu koagulacji. Uzasadnia to tym, że w czasie procesu koagulacji zachodzi adsorbcja fluoru. Nie podaje jednak przyczyn tego zjawiska ani wielkości takiej adsorbcji. Dlatego też postanowiono zbadać słuszność tego stwierdzenia.

W celu ustalenia wpływu procesów koagulacji na zawartość fluoru w wodzie, w szczególności dla stwierdzenia czy zawartość fluoru po koagulacji się zmniejsza, w jakim zakresie i od czego zależy, przeprowadzono cykl niniejszych doświadczeń.

Część doświadczalna

Metodyka badań

Do oznaczania fluoru w wodzie zastosowano metodę alizarynowo-cyrkonową [1], która jest najodpowiedniejsza do masowych oznaczeń fluoru. Dokładność tej metody sprawdzono na wzorcowych roztworach NaF w wodzie redestylowanej, a także w próbkach wody wodociągowej, pobranej z kurka w laboratorium, oznaczając uprzednio w niej zawartość fluoru.

W celu ustalenia dokładności tej metody przeprowadzono interpretację statystyczną otrzymanych wyników wg ogólnie przyjętych metod [16, 17, 18]. Z porównania wariancji wynika, że przy dodawaniu do wody od 0,01 do 0,14 mg/l F^- błędy oznaczenia w próbkach o zawartości powyżej 0,06 mg/l F^- nie różnią się istotnie

($S_{\bar{x}_1} = \pm 0{,}0114$, $S_{\bar{x}_2} = \pm 0{,}0134$, zaś odchylenia 1,3-4,3%)

więc można uznać dokładność przyjętej metody analitycznej za zadowalającą.

Próby koagulacji wykonano na wodach ze zbiornika wodnego (glinianki) k. Sośnicy oraz ze zbiorników wodociągowych w Kozłowej Górze i w Goczałkowicach.

W badanych wodach przed koagulacją oznaczono fluor po przesączeniu próby, usuwając w ten sposób składniki mające wpływ na oznaczenia fluoru.

Glinianka - jest to zbiornik wody stojącej o powierzchni około 1 ha i głębokości 10 m, nie używany do celów wodociągowych. Próbki wody do koagulacji pobrano 6-krotnie.

Wyniki analiz fizykochemicznych tej wody, ze szczególnym zwróceniem uwagi na zawartość fluoru, zestawiono w tablicy I. W wodzie tej z uwagi na wysoką zawartość siarczanów przyjęto odpowiednią poprawkę na fluor.

Wyniki oznaczeń fluoru w wodzie zbiornika w Goczałkowicach zestawiono w tablicy II. Próby wody pobierano w miejscu ujęcia wody dla stacji wodociągowej. Próbki wody ze zbiornika w Kozłowej Górze pobrano koło zapory (tablica III).

Średnia zawartość fluoru w obu zbiornika wodociągowych wynosi 0,45 mg/l F^-, jest więc dużo niższa od zawartości optymalnej.

Tablica I

Skład wody powierzchniowej z glinianki k.Sośnicy w 1961 r.

Data poboru próbek		19.V.	21.VI.	5.VII.	28.IX.	6.X.	25.X.
Temperatura	°C	14	23	24	20	18	17
Mętność	mg/l SiO_2	40	20	40	40	50	40
Barwa	" Pt	20	15	15	25	25	25
Zapach		z2R	z2R	z2R	z2R	Z2R	z2R
Odczyn	pH	6,0	6,0	7,5	7,6	7,8	7,5
Amoniak	mg/l N_{NH_3}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azotyny	" N_{NO_2}	0,115	0,024	0,035	0,015	0,010	0,015
Azotany	" N_{NO_3}	0,0	0,00174	0,0	0,0	0,0	0,0
Utlenialność	" O_2	16,8	2,7	3,9	3,4	3,15	4,32
Chlorki	" Cl'	64,0	64,0	60,5	60,0	60,0	60,0
Żelazo	" $Fe^{\cdot\cdot}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Siarczany	" SO_4''	615	534	594	548	575	617
Twardość ogólna	mval/l	14,0	14,7	14,1	14,0	14,0	14,3
Sucha pozostałość	mg/l	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Zawiesiny	mg/l	30	30	30	50	50	50
Tlen	mg/l O_2	11,0	9,2	8,6	8,8	8,8	8,8
Zasadowość	mval/l	2,8	3,7	3,7	3,5	3,3	3,4
Wapń	mval/l Ca	6,8	6,7	6,7	6,6	6,8	6,5
Fluor	mg/l F'	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05

Tablica II

Skład wody powierzchniowej z Goczałkowic w 1961 r.

Miejsce poboru próby		Ujęcie wody					
Data poboru		29.V.	11.VII.	23.VIII.	27.IX.	17.X.	21.X.
Temperatura	°C	17	19	19	18	17	16
Mętność	mg/l SiO_2	15	50	20	40	20	20
Barwa	" Pt	20	20	30	20	30	30
Zapach		z2R	z2R	z2R	z2R	z2R	z2R
Odczyn	pH	6,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Amoniak	mg/l N_{NH_3}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azotyny	" N_{NO_2}	0,003	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azotany	" N_{NO_3}	0,118	0,016	0,160	0,017	0,017	0,016
Utlenialność	" O_2	2,4	12,2	6,7	6,3	12,0	11,5
Chlorki	" Cl'	16	10	10	10	10	10
Żelazo	" $Fe^{\cdot\cdot}$	0,06	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Siarczany	" SO_4''	41,0	41,4	41,1	41,1	41,1	41,1
Twardość ogólna	mval/l	2,0	2,0	1,8	2,0	2,0	2,0
Sucha pozostałość	mg/l	400	400	600	400	400	400
Zawiesiny	"	40	40	50	40	50	40
Tlen	" O_2	10,4	9,0	9,4	9,0	8,6	9,0
Zasadowość	mval/l	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Wapń	" Ca	0,60	0,60	0,55	0,60	0,70	0,65
Flour	mg/l F'	0,35	0,30	0,45	0,35	0,50	0,45

Tablica III

Skład wody powierzchniowej z Kozłowej Góry w 1961 r.

Miejsce poboru		Ujęcie wody przy zaporze					
Data poboru		6.VI.	17.VII.	7.VIII.	2.X.	11.X.	27.X
Temperatura	°C	23	22	22	19	17	15
Mętność	mg/l SiO_2	10	30	15	30	30	30
Barwa	" Pt	30	30	30	40	40	40
Zapach		z2R	z2R	z2R	z2R	z2R	z2R
Odczyn	pH	6,0	6,0	6,0	7,5	7,0	7,0
Amoniak	mg/l N_{NH_3}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azotyny	" N_{NO_2}	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Azotany	" N_{NO_3}	0,100	0,187	0,023	0,015	0,009	0,010
Utlenialność	" O_2	7,84	7,60	5,80	12,6	7,0	6,9
Chlorki	" Cl'	16,0	15,0	10,0	15,0	12,0	10,0
Żelazo	" Fe''	0,1	0,0	0,0	0,1	0,078	0,0
Siarczany	" SO_4''	41,14	41,14	41,14	41,14	41,14	41,14
Twardość ogólna	mval/l	3,4	3,0	3,0	3,0	3,2	3,0
Sucha pozostałość	mg/l	200	400	600	400	400	400
Zawiesina	"	70	50	50	50	50	50
Tlen	" O_2	8,6	8,6	8,6	9,0	9,2	9,6
Zasadowość	mval/l	2,1	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Wapń	" Ca''	2,3	2,1	2,1	2,1	2,2	2,1
Fluor	mg/l F'	0,35	0,45	0,45	0,50	0,50	0,45

Wszystkie analizy wody wykonano wg ogólnie stosowanej metodyki [1].

Koagulację próbek wody prowadzono w naczyniach szklanych pojemności 800 ml, stosując mechaniczne mieszanie: szybkie (60 obrotów/min.) przez 1 minutę oraz wolne (5 obrotów/min) przez 15 min. Po tym następował 2 godzinny okres sedymentacji, po którym oznaczono pH, mętność, barwę, utlenialność, zasadowość, żelazo i fluor.

Każdorazowo ustalono:

1) optymalną dawkę koagulanta,
2) optymalną granicę pH przy właściwej dawce koagulanta,
3) optymalną dawkę koagulanta przy optymalnym pH,
4) wpływ koagulacji na zawartość fluoru w wodzie przez dodawanie do prób przed koagulacją wzrastających ilości NaF od 0,0 do 1,0 mg/l F.

Stosowano następujące rodzaje koagulantów:

1) 1% roztwór siarczanu gliny $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$,
2) 1% roztwór siarczanu żelazawego $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ z dodatkiem 10%-wego mleka wapiennego w celu uzyskania środowiska alkalicznego,
3) 1% roztwór siarczanu żelazawego $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; korektę pH przeprowadzono 10% roztworem NaOH,
4) chlorek żelazawy ($FeCl_3$) wraz z 10% NaOH.

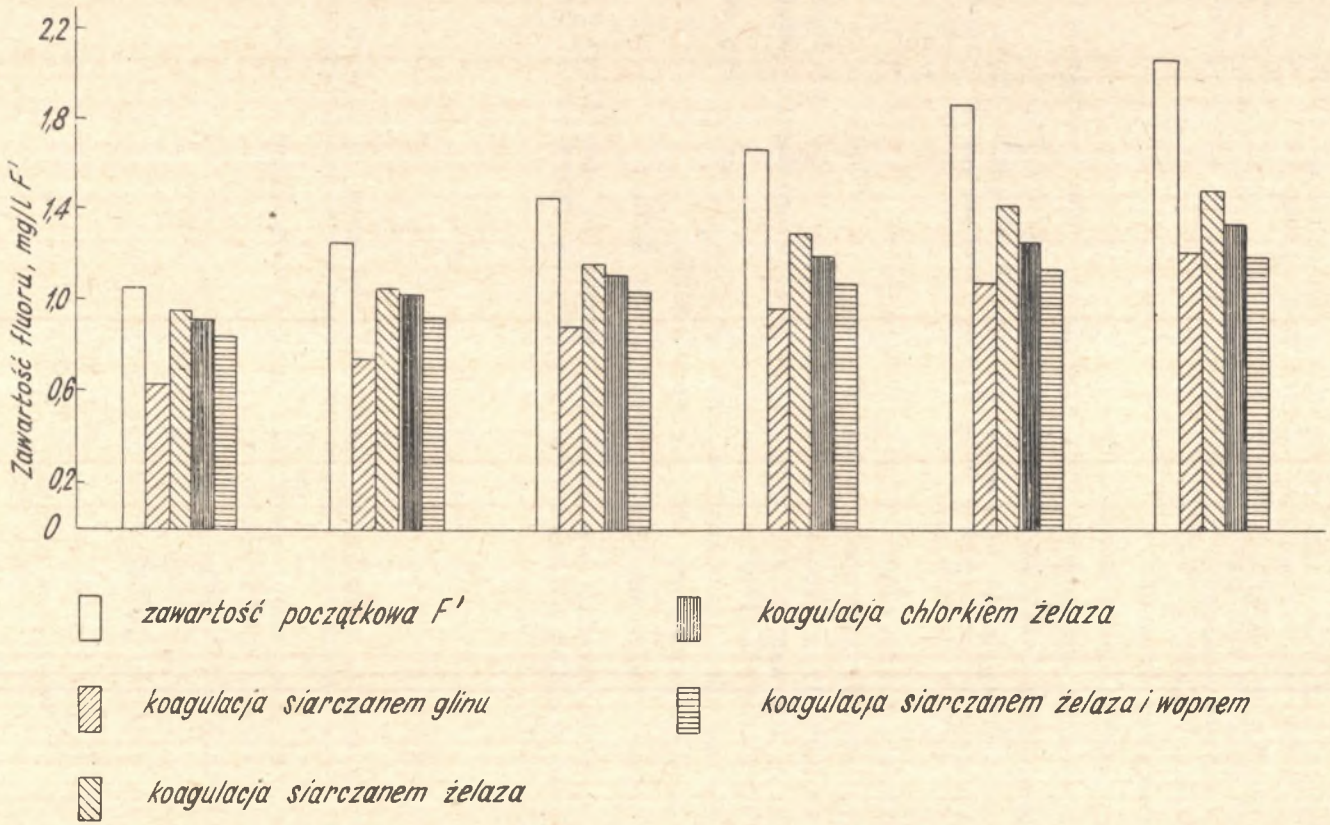
Celem stwierdzenia czy uzyskane wyniki są prawidłowe przeprowadzono analizę statystyczną wyników, wg Gorzelaka i Romanowskiego [15] [16].

Wyniki badań

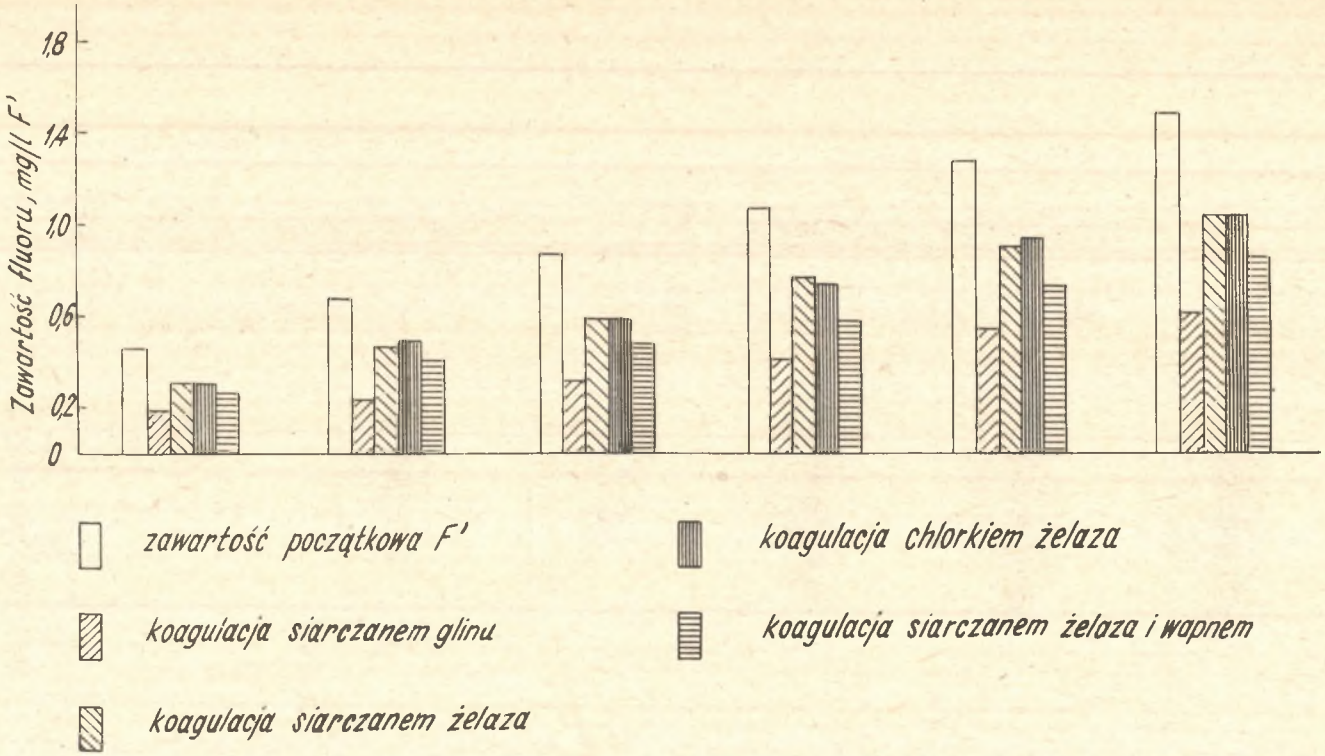
Wszystkie wyniki koagulacji badanych wód wraz z uwzględnieniem zmian w zawartości fluoru po koagulacji zestawiono w tablicach IV, V, VI i VII i na rys. 1, 2 i 3.

W wyniku koagulacji zawartość jonu fluorkowego w wodzie zmniejszyła się następująco:

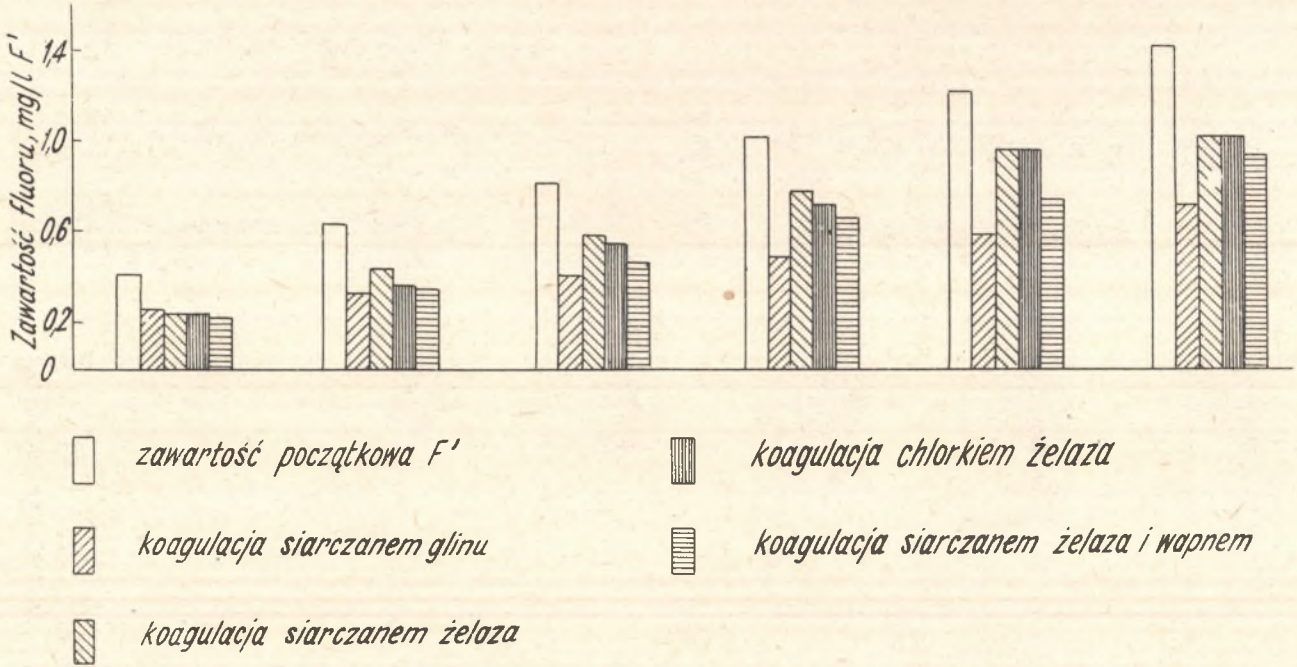
1) woda z glinianki
   a) siarczan glinu - 41,25%
   b) $FeSO_4 + Ca(OH)_2$ - 32,16%
   c) $FeCl_3$ - 23,66%
   d) $FeSO_4$ - 19,50%



Rys. 1. Wpływ koagulacji na zawartość fluoru w wodzie z glinianki przy różnym początkowym stężeniu tego jonu



Rys. 2. Wpływ koagulacji na zawartość fluoru w wodzie na rzece Brynicy przy różnym początkowym stężeniu tego jonu



Rys. 3. Wpływ koagulacji na zawartość fluoru w wodzie z Goczałkowic przy różnym początkowym stężeniu tego jonu

Tablica IV

Wpływ koagulacji na zawartość fluoru - Woda z glinianki k. Sośnicy

Zawartość fluoru przed koagulacją mg/l F'	Zawartość fluoru po koagulacji mg/l F'									Spadek zawart. fluoru %	Stosowany koagulat
	Powtórzenie			Średnia arytmet.	Powtórzenie			Średni błąd średn. arytm. ±	Rzeczywista zawartość		
	I	II	III		I	II	III				
1,05	0,60	0,60	0,60	0,60	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,60	43,0	
1,25	0,70	0,70	0,75	0,72	+ 0,02	+ 0,02	+ 0,03	0,017	0,74	41,0	
1,45	0,75	0,90	0,90	0,85	+ 0,10	- 0,05	- 0,05	0,050	0,90	38,0	$Al_2(SO_4)_3$
1,65	0,85	0,95	0,95	0,92	+ 0,07	- 0,03	- 0,03	0,034	0,95	42,0	
1,85	1,00	1,10	1,05	1,05	+ 0,05	- 0,05	± 0,0	0,029	1,08	42,0	
2,05	1,20	1,20	1,20	1,20	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	1,20	41,5	
Średnia: 1										41,25	
1,05	0,80	0,80	0,80	± 0,80	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,80	24,0	
1,25	0,90	0,90	0,90	± 0,90	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,90	28,0	
1,45	1,00	1,05	1,00	1,02	+ 0,02	- 0,03	+ 0,02	0,017	1,04	28,0	$Fe\ SO_4+Ca(OH)_2$
1,65	1,05	1,10	1,05	1,07	+ 0,02	- 0,03	+ 0,02	0,017	1,09	34,0	
1,85	1,10	1,15	1,10	1,12	+ 0,02	- 0,03	+ 0,02	0,017	1,14	38,0	
2,05	1,20	1,20	1,20	1,20	± 0,0	± 0,0	± 0,00	0,0	1,20	41,0	
Średnia: 2										32,16	
1,05	0,90	0,90	0,90	0,90	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,90	14,0	
1,25	1,00	1,00	1,00	1,00	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	1,00	20,0	
1,45	1,10	1,10	1,10	1,10	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	1,10	24,0	
1,65	1,15	1,20	1,20	1,18	+ 0,03	- 0,02	- 0,02	0,017	1,22	26,0	$Fe\ Cl_3$
1,85	1,20	1,20	1,30	1,23	+ 0,03	+ 0,03	- 0,07	0,034	1,33	28,0	
2,05	1,30	1,30	1,40	1,33	+ 0,03	+ 0,03	- 0,07	0,034	1,43	30,0	
Średnia: 3										23,66	
1,05	0,90	1,00	0,90	0,93	+ 0,03	- 0,07	+ 0,03	0,034	0,96	10,0	
1,25	1,00	1,10	1,00	1,03	+ 0,03	- 0,07	+ 0,03	0,034	1,06	15,0	
1,45	1,15	1,20	1,10	1,15	± 0,0	- 0,05	+ 0,05	0,029	1,18	19,0	$Fe\ SO_4$
1,65	1,30	1,30	1,20	1,27	± 0,03	- 0,03	+ 0,07	0,034	1,30	21,0	
1,85	1,40	1,40	1,40	1,40	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	1,40	25,0	
2,05	1,50	1,45	1,50	1,48	± 0,02	+ 0,03	± 0,02	0,017	1,50	27,0	
Średnia: 4										19,5	

Tablica V

Wpływ koagulacji na zawartość fluoru

- Woda z Goczałkowic -

Zawartość fluoru przed koagulacją mg/l	Zawartość fluoru po koagulacji mg/l									Spadek zawart. fluoru %	Stosowany koagulant
	Powtórzenie			Średnia arytmetyczna	Powtórzenie			Średni bł.śr. arytm. ±	Rzeczywista zawartość		
	I	II	III		I	II	III				
0,40	0,25	0,30	0,20	0,25	± 0,0	- 0,05	+ 0,05	0,028	0,28	30,0	$Al_2(SO_4)_3$
0,60	0,30	0,40	0,30	0,33	+ 0,03	- 0,07	+ 0,03	0,034	0,36	40,0	
0,80	0,35	0,45	0,40	0,40	+ 0,05	- 0,05	± 0,0	0,025	0.43	46,0	
1,00	0,40	0,50	0,50	0,47	+ 0,07	- 0,03	± 0,03	0,034	0,50	50,0	
1,20	0,50	0,60	0,60	0,57	+ 0,07	- 0,03	- 0,03	0,034	0,60	50,0	
1,40	0,70	0,70	0,70	0,70	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,00	0,70	50,0	
Średnia: 1										44,33	
0,40	0,20	0,25	0,20	0,22	+ 0,02	- 0,03	+ 0,02	0,017	0,24	40,0	$FeSO_4+Ca(OH)_2$
0,60	0,35	0,30	0,30	0,32	- 0,03	+ 0,02	+ 0,02	0,017	0,34	43,0	
0,80	0,50	0,40	0,45	0,45	- 0,05	+ 0,05	± 0,0	0,029	0,48	39,0	
1,00	0,70	0,60	0,60	0,63	- 0,07	+ 0,03	± 0,03	0,034	0,66	34,0	
1,20	0,80	0,70	0,70	0,73	- 0,07	+ 0,03	+ 0,03	0,034	0,76	37,0	
1,40	0,90	1,00	0,90	0,93	+ 0,03	-.0,07	+ 0,03	0,034	0,96	31,5	
Średnia: 2										37,41	
0,40	0,20	0,30	0,20	0,23	+ 0,03	- 0,07	+ 0,03	0,034	0,26	35,0	$Fe\ Cl_3$
0,60	0,35	0,40	0,35	0,37	+ 0,02	- 0,03	+ 0,02	0,017	0,39	35,0	
0,80	0,50	0,55	0,55	0,53	+ 0,03	- 0,02	- 0,02	0,017	0,55	31,0	
1,00	0,70	0,70	0,70	0,70	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,70	30,0	
1,20	0,90	1,00	0,90	0,93	+ 0,03	- 0,07	+ 0,03	0,034	0,96	20,0	
1,40	1,00	1,10	1,00	1,03	+ 0,03	- 0,07	+ 0,03	0,034	1,06	24,0	
Średnia: 3										29,16	
0,40	0,20	0,30	0,20	0,23	+ 0,03	- 0,07	+ 0,03	0,034	0,26	35,0	$FeSO_4$
0,60	0,35	0,50	0,40	0,42	+ 0,07	- 0,08	+ 0,02	0,044	0,46	23,0	
0,80	0,50	0,70	0,55	0,58	+ 0,08	- 0,12	+ 0,03	0,033	0,62	24,0	
1,00	0,70	0,80	0,80	0,77	+ 0,07	- 0,03	- 0,03	0,034	0,80	20,0	
1,20	0,80	1,00	1,00	0,93	+ 0,13	- 0,07	- 0,07	0,037	0,97	20,0	
1,40	1,00	1,05	1,05	1,03	+ 0,03	- 0,02	- 0,02	0,017	1,05	25,0	
Średnia: 4										24,50	

Tablica VI

Wpływ koagulacji na zawartość fluoru
- Woda z Kozłowej Góry -

Zawartość fluoru przed koagulacją mg/l	Zawartość fluoru po koagulacji mg/l									Spadek zawart. fluoru %	Stosowany koagulant
	Powtórzenie			Średnia arytmetyczna	Powtórzenie			Średni bł.śr. arytm. ±	Rzeczywista zawartość		
	I	II	III		I	II	III				
0,45	0,20	0,20	0,15	0,18	- 0,02	- 0,02	+ 0,03	0,017	0,20	55,5	$Al_2(SO_4)_3$
0,65	0,25	0,25	0,20	0,23	- 0,02	- 0,02	+ 0,03	0,017	0,25	61,0	
0,85	0,30	0,30	0,30	0,30	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,30	65,0	
1,05	0,40	0,40	0,40	0,40	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,40	62,0	
1,25	0,55	0,50	0,50	0,52	- 0,03	+ 0,02	+ 0,02	0,017	0,54	57,0	
1,45	0,60	0,60	0,60	0,60	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,60	59,0	
Średnia: 1										52,91	
0,45	0,30	0,25	0,25	0,27	- 0,03	+ 0,02	+ 0,02	0,017	0,29	36,0	$FeSO_4+Ca(OH)_2$
0,65	0,40	0,40	0,40	0,40	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,40	38,0	
0,85	0,45	0,50	0,50	0,48	+ 0,03	- 0,02	- 0,02	0,017	0,50	41,0	
1,05	0,60	0,55	0,60	0,58	- 0,02	+ 0,03	- 0,02	0,017	0,60	43,0	
1,25	0,70	0,70	0,75	0,72	+ 0,02	+ 0,02	- 0,03	0,017	0,74	41,0	
1,45	0,85	0,80	0,85	0,83	- 0,02	+ 0,03	- 0,02	0,017	0,85	41,5	
Średnia: 2										40,08	
0,45	0,30	0,30	0,30	0,30	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,30	33,0	$Fe\ Cl_3$
0,65	0,50	0,50	0,50	0,50	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,50	23,0	
0,85	0,60	0,60	0,60	0,60	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,60	29,0	
1,05	0,70	0,80	0,70	0,73	+ 0,03	- 0,07	+ 0,03	0,034	0,76	27,5	
1,25	0,90	1,00	0,85	0,92	+ 0,02	- 0,08	+ 0,07	0,044	0,96	23,0	
1,45	1,00	1,10	1,00	1,03	+ 0,03	- 0,07	+ 0,03	0,034	1,06	27,0	
Średnia: 3										27,08	
0,45	0,30	0,30	0,30	0,30	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,30	33,0	$Fe\ SO_4$
0,65	0,45	0,45	0,50	0,47	+ 0,02	+ 0,02	- 0,03	0,017	0,49	25,0	
0,85	0,60	0,60	0,60	0,60	± 0,0	± 0,0	± 0,0	0,0	0,60	29,5	
1,05	0,70	0,80	0,80	0,77	+ 0,07	- 0,03	- 0,03	0,034	0,80	24,0	
1,25	0,30	1,00	0,90	0,90	+ 0,10	- 0,10	± 0,0	0,032	0,93	26,0	
1,45	1,05	1,05	1,00	1,03	- 0,02	- 0,02	+ 0,03	0,017	1,05	28,0	
Średnia: 4										27,58	

Tablica VII

Zawartość fluoru przed i po koagulacji w mg/l F

Koagulant	Woda z glinianki k.Sośnicy		Woda z Kozłowej Góry		Woda z Goczałkowic	
	zawartość początkowa	zawartość końcowa	zawartość początkowa	zawartość końcowa	zawartość początkowa	zawartość końcowa
$Al_2(SO_4)_3$	1,05	0,60	0,45	0,18	0,40	0,25
	1,25	0,72	0,65	0,23	0,60	0,33
	1,45	0,85	0,85	0,30	0,80	0,40
	1,65	0,92	1,05	0,40	1,00	0,48
	1,85	1,05	1,25	0,52	1,20	0,57
	2,05	1,20	1,45	0,60	1,40	0,70
$FeSO_4$	1,05	0,93	0,45	0,30	0,40	0,23
	1,25	1,03	0,65	0,47	0,60	0,42
	1,45	1,15	0,85	0,60	0,80	0,58
	1,65	1,27	1,05	0,77	1,00	0,77
	1,85	1,40	1,25	0,90	1,20	0,93
	2,05	1,48	1,45	1,03	1,40	1,03
$FeCl_3$	1,05	0,90	0,45	0,30	0,40	0,23
	1,25	1,00	0,65	0,50	0,60	0,37
	1,45	1,10	0,85	0,60	0,80	0,53
	1,65	1,18	1,05	0,73	1,00	0,70
	1,85	1,23	1,25	0,92	1,20	0,93
	2,05	1,33	1,45	1,03	1,40	1,03
$FeSO_4 - Ca(OH)_2$	1,05	0,80	0,45	0,27	0,40	0,22
	1,25	0,90	0,65	0,40	0,60	0,32
	1,45	1,02	0,85	0,48	0,80	0,45
	1,65	1,07	1,05	0,58	1,00	0,63
	1,85	1,12	1,25	0,72	1,20	0,73
	2,05	1,20	1,45	0,83	1,40	0,93

2) woda z Goczałkowic

a) $Al_2(SO_4)_3$ - 44,33%

b) $FeSO_4 + Ca(OH)_2$ - 37,41%

c) $FeCl_3$ - 29,16%

d) $FeSO_4$ - 24,50%

3) woda z Kozłowej góry

a) $Al_2(SO_4)_3$ - 59,91%

b) $FeSO_4$ + Ca/OH - 40,08%

c) $FeCl_3$ - 27,08%

d) $FeSO_4$ - 27,58%

Wyniki te znajdują potwierdzenie w przeprowadzonej analizie statystycznej wg kryterium Fischera. Każdorazowo dla wszystkich wód badano stosunek wariancji cząstkowej do wariancji resztowej, równy liczbie Fischera T_0 i dla danych stopni swobody (k_1 i k_2). Wartości T_0 wynosiły:

dla wody z glinianki $T_0 = 27,7$

dla wody z Goczałkowic $T_0 = 12,4$

dla wody z Kozłowej Góry $T_0 = 12,8$

zaś wartość tablicowa T dla wszystkich wód wynosiła T = 3,10.

Ponieważ T_0 zawsze przekraczało wartość tablicową T, należy uważać wartość obliczoną nie za przypadkową, a co za tym idzie wpływ koagulacji na jon fluorkowy można uznać jako istotny i wyniki doświadczeń prawidłowe.

Prowadząc doświadczenia przy użyciu czterech koagulantów stwierdzono, że nie każdy z nich wpływa w ten sam sposób na adsorbcję fluoru, tzn. różny jest procent usunięcia fluoru z wody przez poszczególne koagulanty.

Ogólnie dla wszystkich wód badanych przedstawia się on następująco:

1) $Al_2(SO_4)_3$ - 48,49%

2) $FeSO_4 + Ca(OH)_2$ - 36,55%

3) $FeCl_3$ - 26,63%

4) $FeSO_4$ - 23,86%

Dla oceny porównawczej stosowanych koagulantów dla każdej wody przeprowadzono obliczenia statystyczne stosując rozkład Studenta [15]. W tym celu obliczono średnie arytmetyczne usuniętego fluoru przez siarczan glinu ($\bar{x}_1$), siarczan żelaza + wapno ($\bar{x}_2$), chlorek żelaza ($\bar{x}_3$) i siarczan żelaza bez wapna ($\bar{x}_4$).

Porównano $\bar{x}_1$ i $\bar{x}_4$, $\bar{x}_2$ i $\bar{x}_3$ oraz $\bar{x}_2$ i $\bar{x}_1$ i oceniono obliczając liczbę Studenta "t". Wyniki porównawcze podaje tablica VIII.

Tablica VIII

Statystyczna ocena wyników badań nad usuwaniem jonu fluorkowego przez różne koagulanty

Porównywane koagulanty	Woda z glinianki		Woda z Goczałkowic		Woda z Kozłowej Góry	
	"t"	"p"	"t"	"p"	"t"	"p"
$Al_2(SO_4)_3$ i $FeSO_4$	5,65	0,000	2,58	0,005	16,7	0,000
$FeSO_4+Ca(OH)_2$ i $FeCl_3$	2,34	0,032	3,3	0,004	6,7	0,000
$Al_2(SO_4)_3$ i $FeSO_4+Ca(OH)_2$	1,95	0,072	3,52	0,002	10,2	0,000

Na podstawie powyższej analizy statystycznej można stwierdzić, że najlepszym spośród stosowanych koagulantów okazał się siarczan glinu, następnie siarczan żelaza z dodatkiem wapna, chlorek żelaza zaś siarczan żelaza w każdej wodzie zaadsorbował najmniejszą ilość fluoru. Wynika też z tego, że adsorbcja fluoru przez poszczególne koagulanty raczej nie zależy od rodzaju wody i jej składu chemicznego, za wyjątkiem siarczanu glinu, który najlepiej działał w wodzie z Kozłowej Góry.

Tak więc koagulacja wody powoduje zmniejszenie się zawartości fluoru, przy czym stopień jego usunięcia zależy w dużej mierze od stosowanego koagulanta, a także od ilości fluoru znajdującego się na początku w wodzie badanej, gdyż:

a) koagulacja $Al_2(SO_4)_3$

Spadek zawartości fluoru wynosi:
przy początkowej ilości 0,4-1,0 mg/l F^- - 51%
1,0-2,0 mg/l F^- - 47%

b) koagulacja $FeSO_4 + Ca(OH)_2$

Ilość fluoru zmniejszyła się średnio:
przy początkowej ilości 0,4-1,0 mg/l F^- - 39%
1,0-2,0 mg/l F^- - 34%

c) koagulacja $FeCl_3$

Spadek zawartości fluoru wynosi:

przy początkowej ilości	0,4-1,0 mg/l F^-	- 30%
	1,0-2,0 mg/l F^-	- 24%

d) koagulacja $FeSO_4$

Spadek zawartości fluoru wynosi:

przy początkowej ilości	0,4-1,0 mg/l F^-	- 27%
	1,0-2,0 mg/l F^-	- 21%

Z powyższych wyników widać, że przy małej początkowej dawce fluoru stopień jego usunięcia przez wszystkie koagulanty jest większy niż przy dawce dużej.

Z danych dla wody goczałkowickiej widać, że przy jednakowej początkowej zawartości fluoru, wszystkie koagulanty usuwały tę samą ilość fluoru, zaś w miarę wzrastania dawki fluoru wystąpiły wyraźnie różnice w ilości zaadsorbowanego fluoru. Siarczan glinu zaadsorbował najwięcej fluoru zaś siarczan żelaza najmniej. W wodach z glinianki i Kozłowej Góry różnice te są widoczne już od początkowej dawki. Pochodzenie wody wpływa więc w pewnym stopniu na działanie koagulantów mimo, iż analiza statystyczna w zupełności tego nie potwierdza.

Fluor występujący jako koloidalny związek CaF_2 jest adsorbowany przez kłaczki koagulanta i wraz z nimi osadza się.

W wypadku stosowania do koagulacji soli żelaza mogą też zachodzić następujące reakcje:

$$CaF_2 + FeSO_4 \longrightarrow CaSO_4 + FeF_2$$

$$3CaF_2 + 2FeCl_3 \longrightarrow 3CaCl_2 + 2FeF_3$$

Jeśli zaś do wody doda się fluorku sodu zachodzą reakcje następujące:

$$2NaF + FeSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + FeF_2$$

$$3NaF + FeCl_3 \longrightarrow 2NaCl + FeF_3$$

W obu przypadkach następuje wytrącanie się z roztworu soli fluoru z żelazem a przez to spadek zawartości fluoru w wodzie. Sole FeF_2 i FeF_3 jako trudno rozpuszczalne pozostaną w osadzie pokoagulacyjnym i wraz z nim usunięte są z wody po jej osadzeniu.

W n i o s k i

1. Z przeprowadzonych badań wynika, że zawartość fluoru zawsze zmniejsza się po koagulacji, przy czym stopień usunięcia fluoru zależy od początkowej zawartości fluoru w wodzie i od rodzaju użytego koagulanta.

2. Największy spadek fluoru stwierdzono przy koagulacji wody siarczanem glinu (48,5%), najniższy przy siarczanie żelaza (24%).

3. Przy małych ilościach fluoru w wodzie (0,4 mg/l F^-) adsorbcja jego przez koagulanty jest wyższa niż przy zawartościach większych (2,0 mg/l F^-).

4. W wypadku fluorowania wody zabieg ten należy wykonywać po koagulacji, by uniknąć strat dodawanej soli, jak to zresztą zaleca Kruse [5].

5. W warunkach polskich coraz częściej wykorzystuje się wody powierzchniowe dla zaopatrzenia miast i osiedli. Wody takie na ogół wymagają koagulacji. Istnieje więc poważna obawa, że występujący już w wodach surowych niedobór fluoru pogłębi się jeszcze bardziej po procesie koagulacji. Świadczą o tym choćby wyniki uzyskane z badań wody zbiorników w Kozłowej Górze i Goczałkowicach.

Politechnika Śląska
Katedra Techniki Sanitarnej

LITERATURA

[1] JUST J., HERMANOWICZ W.: "Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospod." PZWL Warszawa, 1955 r.

[2] BREDEMANN G.: "Biochemie und Physologie des Fluors", Akademie Verlag, Berlin 1956 r.

[3] ALIEKIN O.A.: "Podstawy Hydrochemii" Wyd. Geolog. Warszawa, 1956 r.

[4] JUST J.: "Higiena osiedli" PZWL Warszawa, 1956 r.

[5] KRUSE H.: "Zur Frage der Fluoriesierung des Trinkwasser" Gesundheits Ing. 21/22, 356 (1954).

[6] GESCHWIND Z., JURKIEWICZ J. - "Fluor w wodach woj. gdańskiego" - GWTS 26, 116 (1952).

[7] KOŁACZKOWSKI St., WOJCIECHOWSKA W.: "Fluor w wodach na terenie woj. poznańskiego", Rocz. PZH 4, 239 (1953).

[8] PALUCH J., PIELKA I., WNUK K.: "Występowanie fluoru w niektórych wodach powierzchniowych i podziemnych woj.katowickiego", GWTS 35, 82 (1961).

[9] BARTNICKA W., GORCZYŃSKA Z.: "Badania nad poziomem fluoru w wodzie do picia na terenie woj. łódzkiego" - Rocz. PZH 1, 121 (1962).

[10] OPIEŃSKA-BLAUTH J., DUHL W.: "Fluor w wodach woj. lubelskiego" - Rocz. PZH 7, 241 (1956).

[11] DŻUŁYŃSKA J., JUST J.: "Fluor w wodach woj. warszawskiego" - GWTS 24, 186 (1950).

[12] KORZENIOWSKI K.: "Zastosowanie uproszczonej metody alizaryn. - cyrk. do oznaczania fluoru w wodach gruntowych woj.koszalińskiego", Rocz. PZH 9, 283 (1958).

[13] CZERKIŃSKI S., GRACHTMANN: "K woprosu o ftorirowaniu pitiewoj wody" - Gigiena i Sanitaria 1, 51 (1958).

[14] KRUPIŃSKI J., GORZELAK E.: "Statystyka w służbie zdrowia" - PZWL - Warszawa, 1957 r.

[15] ROMANOWSKI W.: "Zastosowanie statystyki matematycznej w doświadczalnictwie" - PWG Warszawa, 1951 r.

[16] GORZELAK E.: "Metodyka opracowań statystycznych w zastosowaniu do prac badawczych w medycynie" Medycyna Pracy, Kwartalnik 4, 329, (1951).

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА КОАГУЛЯЦИИ НА СОДЕРЖАНИЕ ФТОР-ИОНА В ВОДЕ

Р е з ю м е

Из проведенных исследований следует, что содержание фтора всегда уменьшается после коагуляции, причем, степень удаления фтора зависит от начального содержания фтора в воде и от рода применяемого коагулянта.

Максимальное уменьшение фтора обнаружено при коагуляции воды сульфатом алюминия (48,5%), минимальное при сульфате железа (24%)

При малом количестве фтора в воде (0,4 мг/л F^-) его адсорбция посредством коагулянтов больша, чем при больших содержаниях фтора (2,0 мг/л F^-)

В случае фторирования воды этот процесс следует применять после коагуляции чтобы избежать потери прибавляемой соли, как это и предлагает КРУЗЕ[5].

В польских условиях все больше используются поверхностные воды для водоснабжения городов и поселков. Такие воды, в основном, требуют коагуляции, Существует, затем, серьёзная опасность, что выступающий уже в неочищенных водах недостаток фтора повысится еще более после процесса коагуляции. Об этом свидетельствуют хотя бы результаты, получаемые из исследований воды водоемов в Козловой Гуже и Гочалковицах.

Силезский Политехнический Институт
Кафедра Санитарной Техники

EFFECT OF THE COAGULATION ON THE CONTENT OF FLUORINE ION IN WATER

S u m m a r y

The results of performed investigations sohw that the content of fluorine decreases after the coagulation process.The quantity of fluorine removed depends on the initial contend of fluorine ion in raw water and on the nature of the coagulant used.

The greatest drop of fluorine content has been stated during the coagulation of water with aluminium sulphate (48,5 per cent) and the lowest with iron sulphate (24 per cent). With small concentrations of fluorine in raw water (0,4 ppm of fluorine) the adsorption of this ion by coagulant was higher than with greater ion contents (2,0 ppm of fluorine).

In case of fluorizing of water this process should be performend after the coagulation to avoid losses of the added fluoride salt accordingly to KRUSE [5] reoomendations.

The use of surface waters to supply towns and villages in Poland is increasing continuously. Generally those waters require coagulation treatment. It is consider that the deficit of fluorine ion in raw water will increase still more after the coagulation process. The investigations conducted with water reservoirs at Kozłowa Góra and Goczałkowice confirmed these suggestions.

Silesian Technical University at Gliwice
Laboratory of Sanitary Technique