

Joachim PIEGSA

OCENA MOŻLIWOŚCI USUWANIA FLUORKÓW  
NA WYTYPOWANYCH MATERIAŁACH

**Streszczenie.** Powszechnie zainteresowanie budzi problem dofluorkowania wody do picia, natomiast znacznie mniej uwagi poświęca się procesowi odfluorkowania wody. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że wody o nadmiernej ilości fluorków występują stosunkowo rzadko. W referacie przedstawiono wyniki badań procesu sorpcji w warunkach statycznych. Badania przeprowadzono na 6 krajowych materiałach (węgiel aktywny "Carbopol Z-3 i Z-4, węgiel aktywny "Carbosorbit", węgiel kostny "Carbonex", keramzyt i masa "Dofilt" oraz dla porównania na aktywnym tlenku glinu prod. francuskiej. Jak kryterium oceny własności wytypowanych materiałów przyjęto ich zdolność sorpcyjną określoną na podstawie izoterm sorpcji oraz kinetyki sorpcji jonu fluorkowego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że z przebadanych materiałów jedynie aktywny tlenek glinu i węgiel kostny "Carbonex" mogą znaleźć zastosowanie w procesie odfluorkowania wody.

### 1. Wprowadzenie

Jon fluorkowy należy do czynnych fizjologicznie mikroelementów zawartych w wodach do picia. Stwierdzono, że składnik ten jest niezbędny dla organizmu człowieka w okresie wzrostowym, działając przede wszystkim na układ kostny. Jednak optymalna jego zawartość w organizmie mieści się w bardzo wąskich granicach. Nadmierna ilość fluorków może powodować w organizmie ujemnych skutków, między innymi fluorozę zębów i szkieletu [3,14,24,25,34]. W przeważającej części decydują o tym fluorki dostające się do organizmu z wody, gdyż np. w warunkach środkowo-europejskich przeciętnie dziennie z pożywieniem dostarcza się 0,2-0,4 mgF<sup>-</sup>.

Stężenie jonu fluorkowego w wodach naturalnych waha się w szerokim zakresie od 0,01 do 50,0 a nawet do 100 mg/dm<sup>3</sup>F<sup>-</sup>. Badania przeprowadzone na terenie Polski wykazały, że zawartość jonu fluorkowego w wodach powierzchniowych nie przekracza zwykle 0,3 mg/dm<sup>3</sup>F<sup>-</sup>, a w wodach głębinowych 0,5 mg/dm<sup>3</sup>F<sup>-</sup>. Jedynym miastem w Polsce, w którym cała woda do picia zawiera duże stężenie fluorków (2,8 - 3,2 mg/dm<sup>3</sup>F<sup>-</sup>) jest Malbork. Powyżej optymalnych wartości fluorki występują także w Elblągu, Kwidzynie i Tczewie. Znamy jest także szereg źródeł lokalnych, gdzie woda zawiera nawet około 10 mg/dm<sup>3</sup>F<sup>-</sup> (Ściabórz - 10,3 mg/dm<sup>3</sup>F<sup>-</sup>, Frydrychów - 8,6 mg/dm<sup>3</sup>F<sup>-</sup>). Zawartość jonu fluorkowego w wodach podziemnych zależy od obfitości jego związków w warstwach litosfery, z których woda pochodzi lub z którymi się sty-

ka w czasie swojej wędrówki. W wodach powierzchniowych fluorki mogą być pochodzenia mineralnego lub roślinnego, jednak' głównie w wyniku zanieczyszczenia wód naturalnych odpadami przemysłowymi i ściekami [1, 8, 13, 16, 19, 20, 23, 28, 29, 32, 33, 35]. GARBBER [15] sugeruje, że istnieje ścisła zależność między zawartością fluorków w wodzie i roślinach a uprzemysłowieniem danego regionu.

W Polsce przyjęto jako optymalną wartość stężenia jonu fluorkowego w wodzie do picia -  $1,0 \text{ mg/dm}^3 \text{F}^-$ , a maksymalnie dopuszczalne stężenie nie może przekroczyć  $1,5 \text{ mg/dm}^3 \text{F}^-$ . Natomiast przy zawartości poniżej  $0,5 \text{ mg/dm}^3 \text{F}^-$  wodę do picia należy fluorkować [31].

Proces fluorkowania wody ma wielu zwolenników, lecz także licznych oponentów wśród lekarzy i technologów zajmujących się uzdatnianiem wody [2, 5, 6, 12, 17, 18, 26, 27, 34]. Konieczność odfluorkowania wody zawierającej ponadnormatywne ilości tego jonu nie budzi żadnych zastrzeżeń. GABOWICZ [14] na podstawie badań wprowadził ze względu na zawartość jonu fluorkowego następującą klasyfikację wód, uzasadniając równocześnie potrzebę dofluorkowania lub usuwania fluorków:

- do  $0,3 \text{ mg/dm}^3 \text{F}^-$  - wody o bardzo niskiej zawartości fluorków - porażenie ludności próchnicą jest w tym przypadku 3-krotnie większe niż przy dawce optymalnej i wymagane jest dofluorkowanie,
- od  $0,3$  do  $0,7 \text{ mg/dm}^3 \text{F}^-$  - wody o niskiej zawartości fluorków, wskazane uzupełnienie niedoboru tego jonu do stężenia optymalnego,
- od  $0,7$  do  $1,1 \text{ mg/dm}^3 \text{F}^-$  - wody o zawartości optymalnej, która daje minimalne zagrożenie ludności próchnicą,
- od  $1,1$  do  $1,5 \text{ mg/dm}^3 \text{F}^-$  - wody o dopuszczalnej ilości fluorków przy braku innych źródeł zaopatrzenia,
- od  $1,5$  do  $2,0 \text{ mg/dm}^3 \text{F}^-$  - wody o podwyższonej zawartości fluorków, u 30 do 40 procent ludności występuje fluorozę zębów, wskazane defluorkowanie wody,
- od  $2,0$  do  $6,0 \text{ mg/dm}^3 \text{F}^-$  - wody o wysokiej zawartości fluorków, przy której występuje fluorozę zębów u 30 do 100 procent ludności, konieczne jest odfluorkowanie wody,
- od  $6,0$  do  $15,0 \text{ mg/dm}^3 \text{F}^-$  - wody o bardzo wysokiej zawartości fluorków, prowadzącej do ciężkich form fluorozę zębów i układu kostnego u 80 do 100 procent ludności oraz zaburzeń w pracy organizmu wewnętrznego i w systemie nerwowym konieczne jest odfluorkowanie wody.

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

- metody "wyrącenicowe" - oparte na wiązaniu jonu fluorkowego przez osady wodorotlenku magnezu lub glinu oraz trójfosforanu wapniowego,

- metody "filtracyjne" - oparte na adsorpcji lub wymianie jonów podczas przepuszczania wody przez odpowiedni materiał [6,7,11,14,21,25,36].

Metody wytrącaniowe stosuje się przeważnie do odfluorkowania wód powierzchniowych, kiedy oprócz usunięcia fluorków wymagane jest również odbarwienie i klarowanie wody. Metody filtracyjne stosuje się głównie dla wód podziemnych.

Skąpe informacje dotyczące odfluorkowania wody tymi metodami były przyczyną podjęcia badań podstawowych w celu sprawdzenia przydatności wytypowanych materiałów do usuwania fluorków oraz określania ich własności sorpcyjnych w stosunku do jonu fluorkowego.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Charakterystyka wytypowanych materiałów

Do usuwania nadmiernej ilości fluorków z wód głębinowych stosuje się różne sorbenty [4,14,22,30].

W badaniach użyto 6 materiałów krajowych: węgiel aktywny "Carbopol" Z-3 i Z-4, węgiel aktywny "Carboorbit", węgiel kostny "Carbonax", keramzyt i masę "Dofiltr" oraz dla porównania aktywny tlenek glinu produkcji francuskiej. Węgla aktywne "Carbopol" charakteryzują się dobrymi własnościami filtracyjnymi i adsorpcyjnymi. Składają się głównie z węgla pierwiastkowego. Do badań użyto węgla zasadowych "Z-3" i "Z-4" o granulacji 1-3 mm i 4-8 mm.

Węgiel aktywny "Carboorbit" jest węglem formowanym, aktywowanym chemicznie tlenkiem cynku. Używano węgla o granulacji 4-8 mm. Węgiel kostny "Carbonax" otrzymuje się przez suchą destylację kości odtłuszczonych w piecach retortowych. W głównej mierze składa się on z fosforanu wapniowego. Do badań użyto frakcji 1-3 mm.

Keramzyt jest kruszywem lekkim pochodzenia sztucznego. Otrzymuje się go z surowców ilastych lub gliniastych, pęczniejących pod wpływem wysokiej temperatury. W badaniach stosowano keramzyt o granulacji 4-10 mm.

Masa "Dofiltr" składa się głównie z węglanu wapnia i tlenku magnezu. Badaniom poddano masę o uziarnieniu 4-10 mm. Aktywny tlenek glinu produkowany jest z wodorotlenku glinu i sodu oraz kwasu azotowego. Aktywność jego jest związana ze strukturą, a ta z kolei zależy od warunków przygotowania wodorotlenku glinu i temperatury aktywacji. W procesie sorpcji najczęściej używana jest odmiana  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W celu dokładniejszego poznania własności stosowanych materiałów wyznaczono ciężar nasypowy i porowny, porowatość oraz powierzchnię kapilar. Badania mikrostruktury materiałów przeprowadzono w Głównym Instytucie Górniczym w Katowicach. Rozkłady objętości kapilar w zakresie promieni  $75000 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  -  $100 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  przeprowadzono na porozymetrze rtęciowym firmy CARLO-ERBA, natomiast objętość kapilar mniejszą

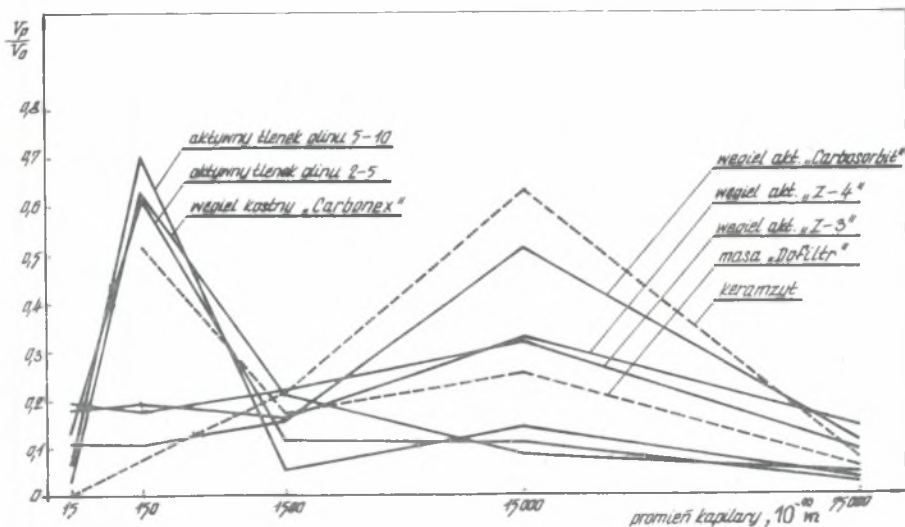
szych od  $100 \cdot 10^{-10}$  m na porozymetrze sorpcyjnym DHL-3, na którym wyznaczono także całkowitą powierzchnię właściwą [9,10]. Połączenie obu tych metod pozwoliło na wyznaczenie rozkładu objętości kapilar w zakresie promieni poniżej  $75 \cdot 10^{-10}$  m.

Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli I oraz przedstawiono graficznie na rysunku 1.

Tabela I

## Charakterystyka badanych sorbentów

Lp.	Nazwa sorbentu	Granulacja	Ciężar nasypowy	Ciężar wł. pozorny	Powierzchnia kapilar	Suma objętości
		m. $10^{-3}$	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g
1	Węgiel aktywny Z-3	1-3	355	889	348,23	0,7548
2	Węgiel aktywny Z-4	4-8	287	796	365,86	0,8610
3	Węgiel aktywny "Carbosorbít"	4-8	257	655	316,04	1,1441
4	Węgiel kostny "Carbonex"	1-3	652	1572	116,01	0,3106
5	Aktywny tlenek glinu	2-5	865	1345	223,47	0,4612
6	Aktywny tlenek glinu	5-10	805	1339	340,90	0,4501
7	Keramzyt	4-10	304	1165	26,08	0,5083
8	Masa "Dofiltr"	4-10	1360	2601	11,02	0,0378



Rys. 1. Udział porów ( $V_p$ ) w ogólnej porowatości ( $V_o$ ) sorbentów w zależności od wielkości promienia kapilar

## 2.2. Metodyka i wyniki badań

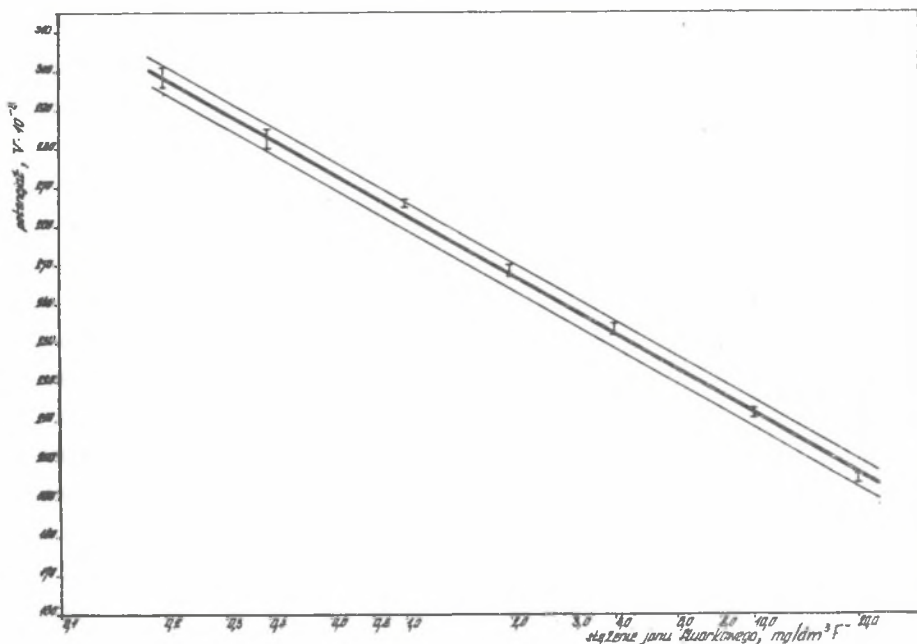
### 2.2.1. Metodyka badań analitycznych

Do oznaczania zawartości jonu fluorkowego w wodzie zastosowano jonoselektywną elektrodę fluorkową firmy CRYTUR, typu 09-17. Pomiar aktywności fluorków dokonano na pehametrze precyzyjnym typu N-512, a elektrodę odniesienia stanowiła elektroda kalomelowa. W badaniach stosowano metodę opartą na bezpośrednim pomiarze potencjału, po wycechowaniu elektrody na roztworach wzorcowych fluorku sodu. Dla utrzymania stałej siły jonowej roztworu i kompleksowania jonów przeszkadzających do próbek dodawano bufor cytrynianowy. Na rysunku 2 przedstawiono krzywą wzorcową wykorzystaną do oznaczania jonu fluorkowego.

Równanie prostej regresji ma postać:

$$U = -51,1 \log C + 263,2,$$

zaś współczynnik korelacji  $r = \pm 0,99$ .



Rys. 2. Krzywa wzorcową do oznaczania jonu fluorkowego w wodzie za pomocą elektrody jonoselektywnej w obecności buforu cytrynianowego

Średnie wartości wielkości sorpcji, kinetyki sorpcji i procentowego usunięcia jonu fluorkowego

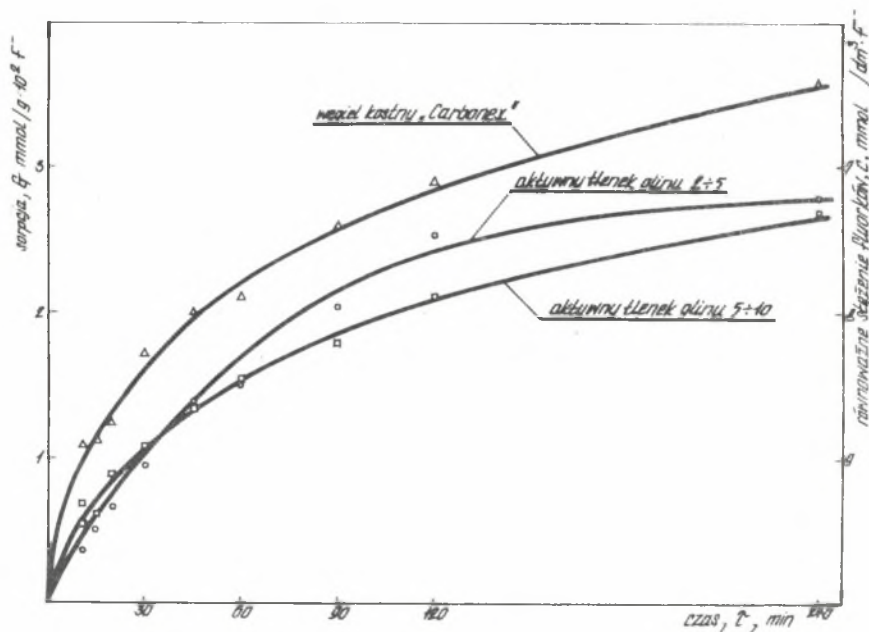
Lp.	Adsorbent	Parametr	Czas, min.	10	15	20	30	45	60	90	120	240
1	Węgiel aktywny "Carbopol" Z-4	sorpcja	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g}}$	0,0021	0,0021	0,0022	0,0029	0,0039	0,0053	0,0066	0,0063	0,0066
		szybkość sorpcji	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g} \cdot \text{godz.}}$	0,0126	0,0084	0,0066	0,0058	0,0052	0,0053	0,0044	0,0032	0,0017
		procent usunięcia	%	4,1	4,2	4,3	5,6	7,6	10,1	12,6	12,0	12,7
2	Węgiel aktywny "Carbopol Z-3"	sorpcja	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g}}$	0,0022	0,0025	0,0034	0,0042	0,0056	0,0063	0,0067	0,0069	0,0069
		szybkość sorpcji	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g} \cdot \text{godz.}}$	0,0189	0,0100	0,0102	0,0084	0,0074	0,0063	0,0043	0,0035	0,0017
		procent usunięcia	%	4,2	4,8	6,5	8,0	10,7	12,0	12,8	13,1	13,1
3	Węgiel aktywny "Carbosorbit"	sorpcja	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g}}$	0,0039	0,0039	0,0042	0,0042	0,0045	0,0047	0,0058	0,0058	0,0066
		szybkość sorpcji	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g} \cdot \text{godz.}}$	0,0236	0,0156	0,0126	0,0084	0,0059	0,0047	0,0038	0,0029	0,0017
		procent usunięcia	%	7,6	7,6	8,0	8,0	8,6	8,9	11,0	11,0	12,7
4	Masa "Dofiltr"	sorpcja	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g}}$	0,0013	0,0014	0,0014	0,0016	0,0018	0,0026	0,0034	0,0037	0,0039
		szybkość sorpcji	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g} \cdot \text{godz.}}$	0,0078	0,0056	0,0042	0,0032	0,0024	0,0026	0,0021	0,0019	0,0010
		procent usunięcia	%	2,5	2,7	2,7	3,0	3,4	4,9	6,5	7,0	7,6
5	Keramzyt	sorpcja	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g}}$	0,0011	0,0026	0,0037	0,0039	0,0047	0,0045	0,0047	0,0042	0,0039
		szybkość sorpcji	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g} \cdot \text{godz.}}$	0,0066	0,0104	0,0101	0,0078	0,0063	0,0045	0,0024	0,0021	0,0010
		procent usunięcia	%	2,1	4,9	7,0	7,6	8,9	8,6	8,9	8,0	7,6

## 2.2.2. Metodyka badań procesu sorpcji w warunkach statycznych

Badania procesu adsorpcji prowadzone w warunkach statycznych polegały na wytrząsaniu określonej objętości wody z odpowiednią naważką każdego z materiałów. Po wytrząsaniu prób użyto wytrząsarki mechanicznej typu Universal Shaker, stosując amplitudę 8 i częstotliwości 1.

Po procesie sorpcji, przed przystąpieniem do oznaczeń analitycznych, próbki sączone przez sączki bibułowe, a pierwszą partię filtratu odrzucono.

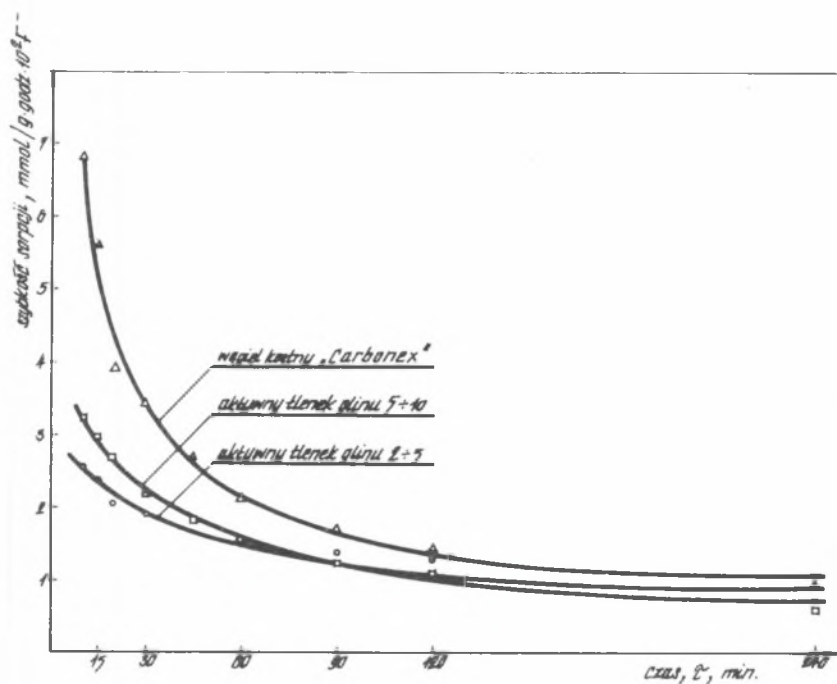
Badania przeprowadzono na wodzie destylowanej zawierającej  $10,0 \text{ mg/dm}^3 \text{ F}^-$  ( $0,526 \text{ mmol/dm}^3 \text{ F}^-$ ). Kinetykę sorpcji wyznaczano w następujący sposób: do butelek poliamidowych wprowadzano stałą ilość wysuszonego materiału i preparowanej wody. Całość wytrząsano przez 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 i 240 minut. Po odpowiednim czasie próbki sączone i oznaczano stężenie fluorków.



Rys. 3. Zależność wielkości sorpcji od czasu kontaktu z sorbentem

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli II oraz na rysunkach 3 i 4. Opierając się na obserwacjach szybkości sorpcji przyjęto konieczny czas kontaktu lub ustalenia równowagi adsorpcyjnej równy 240 minut.

W zależności od rodzaju sorbenta określoną dawkę wypywano do butelek, wprowadzano  $150 \text{ cm}^3$  preparowanej wody i wytrząsano. Po 240 minutach wytrząsania próby sączone, a następnie oznaczono końcowe stężenie fluorków.



Rys. 4. Zmiany szybkości sorpcji jonu fluorkowego na wybranych sorbentach

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli III oraz na rysunkach 5, 6 i 7.

### 3. Interpretacja wyników

Zastosowane do procesu adsorpcji materiały można podzielić na dwie grupy:

- węgle, z których w badaniach użyto węgle aktywne i węgiel kostny,
- materiały mineralne, z których przebadano aktywny tlenek glinu, keramzyt i masę "Dofiltr".

Jako kryterium oceny własności wytypowanych materiałów przyjęto ich zdolność sorpcyjną, określoną na podstawie izoterm sorpcji oraz kinetyki sorpcji jonu fluorkowego.

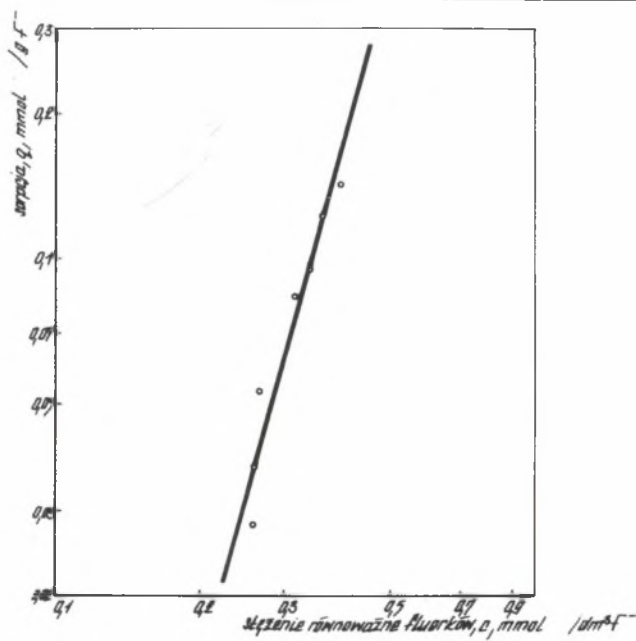
#### 3.1. Porównanie własności sorpcyjnych węgla

Wykorzystane w badaniach węgle aktywne należy zaliczyć do grupy sorbentów o bardzo niskich zdolnościach sorpcyjnych (tab. II i III).

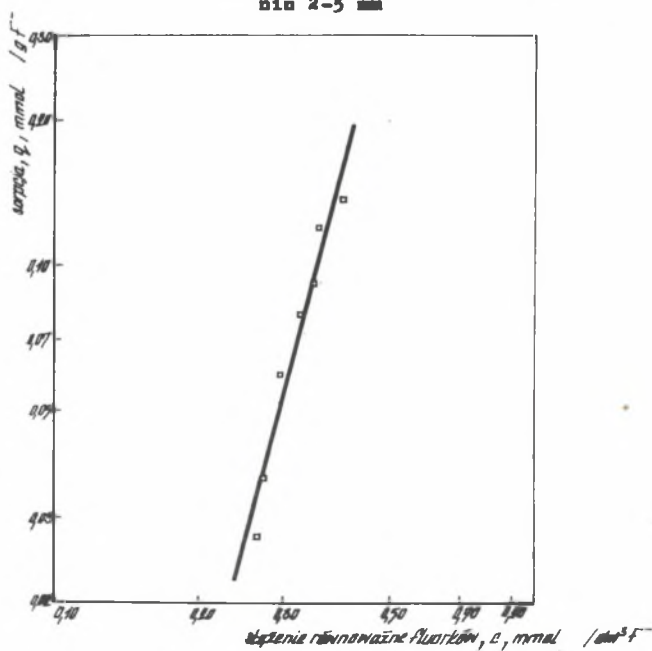


Średnie wartości wielkości sorpcji, końcowego stężenia i procentowego usunięcia jonu fluorkowego

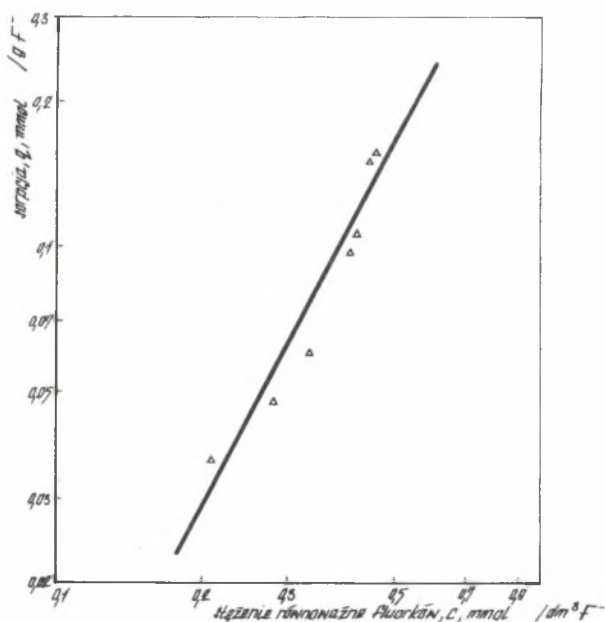
Lp.	Adsorbent	Parametr	Dawka g/dm <sup>3</sup>	0,0	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	30,0	40
1	Węgiel aktywny "Carbopol Z-4"	sorpcja	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g}}$		0,0000	0,0055	0,0026	0,0026	0,0021	0,0019	-	-
		końcowe stężenie fluorków	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{dm}^3}$	0,526	0,526	0,515	0,513	0,500	0,494	0,489	-	-
		procent usunięcia fluorków	%		2,1	2,5	4,9	6,1	7,0	7,0	-	-
2	Węgiel aktywny "Carbopol Z-3"	sorpcja	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g}}$		0,0130	0,0105	0,0058	0,0053	0,0037	0,0030	-	-
		końcowe stężenie fluorków	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{dm}^3}$	0,526	0,513	0,505	0,497	0,473	0,471	0,466	-	-
		procent usunięcia fluorków	%		2,5	4,0	5,5	10,1	10,5	11,4	-	-
3	Węgiel aktywny "Carbosorbit"	sorpcja	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g}}$		-	0,0145	0,0076	0,0056	0,0042	0,0035	0,0024	-
		końcowe stężenie fluorków	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{dm}^3}$	0,536	-	0,507	0,488	0,480	0,473	0,467	0,436	-
		procent usunięcia fluorków	%		-	5,4	7,1	10,4	11,7	12,9	13,6	-
4	Masec "Defiltr"	sorpcja	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g}}$		0,0000	0,0000	0,0042	0,0029	0,0026	0,0024	-	0,0015
		końcowe stężenie fluorków	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{dm}^3}$	0,526	0,526	0,526	0,505	0,497	0,487	0,476	-	0,468
		procent usunięcia fluorków	%		0,0	0,0	4,0	5,5	7,4	8,1	-	11,0
5	Keramyt	sorpcja	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{g}}$		-	0,0130	0,0058	0,0037	0,0032	0,0025	0,0018	0,0014
		końcowe stężenie fluorków	$\frac{\text{mmol F}^-}{\text{dm}^3}$	0,536	-	0,510	0,507	0,499	0,488	0,486	0,483	0,480
		procent usunięcia fluorków	%		-	4,9	5,4	7,1	9,0	9,3	9,9	10,4



Rys. 5. Izoterma adsorpcji fluoroków na aktywnym tlenku glinu o uziarnieniu 2-5 mm



Rys. 6. Izoterma adsorpcji fluoroków na aktywnym tlenku glinu o uziarnieniu 5-10 mm



Rys. 7. Izoterma adsorpcji fluorków na węglu kostnym "Carbonex"

Badając wpływ czasu kontaktu na szybkość sorpcji i zdolność sorpcyjną stwierdzono systematyczny lecz niewielki wzrost ilości zatrzymanych jonów fluorkowych i spadek szybkości sorpcji. Również w miarę zwiększania dawki sorbenta uzyskano większy procent usunięcia fluorków, lecz końcowy efekt nawet przy dużych dawkach rzędu  $20,0 \text{ g/dm}^3$  jest niezadowalający.

Przykładowo wyznaczona dla węgla aktywnego "Carbopol" Z-3 wielkość sorpcji wynosi  $0,0053 \text{ mmol/g}$ , co odpowiada ilości zatrzymanego ładunku  $35,8 \text{ g/m}^3$ .

Dla pozostałych węgli uzyskano jeszcze słabsze rezultaty. Bardzo dobre wyniki wadsorbowania fluorków osiągnięte przy zastosowaniu węgla kostnego "Carbonex". Ustalono, że sorbent ten charakteryzuje się największą szybkością usuwania fluorków z wody i po ostreżych godzinach kontaktu równa się  $0,0090 \text{ mmol/g}$ . Jego zdolność sorpcyjna przy dawce  $10 \text{ g/dm}^3$  wynosi  $0,0360 \text{ mmol/g}$  jonu fluorkowego, co w przeliczeniu na  $1 \text{ m}^3$  sorbenta daje wartość równą  $446 \text{ gF}^-$ .

### 3.2. Porównanie własności sorpcyjnych materiałów mineralnych

Przeprowadzone badania wykazały, że również keramsyt i masa "Defiltr" cechują się niską zdolnością sorpcyjną (tab. II i III). Badając wpływ czasu kontaktu na wielkość sorpcji stwierdzono niewielki wzrost ilości wadsor-

bowanych fluorków w masie "Dofiltr", natomiast w przypadku keramsytu po 2 godzinach część jonów fluorkowych uległa desorpcji (tab. II). Masa "Dofiltr" zasorbowała tylko 0,0029 mmol/g, co odpowiada 74,9 g/m<sup>3</sup>.

Podobne wyniki uzyskano w przypadku keramsytu. Wartość sorpcji dla dawki 10,0 g/dm<sup>3</sup> jest równa 0,0037 mmol/g, co w przeliczeniu na 1 m<sup>3</sup> sorbenta daje zaledwie 21,4 g F<sup>-</sup> (tab. III). W porównaniu z węglami aktywnymi niższy jest również efekt usunięcia fluorków i wynosi odpowiednio 5,5 i 7,1 procent. W odróżnieniu od keramsytu i masy "Dofiltr" bardzo dobre rezultaty usunięcia fluorków uzyskano przy zastosowaniu aktywnego tlenku glinu. Przykładowo, badania szybkości sorpcji przeprowadzone dla frakcji 2-5 mm wykazały, że stan równowagi osiąga się po 4 godz., a wartość  $\frac{dq}{dt}$  jest równa 0,0070 mmol/g, godz, nieco niższe wartości uzyskano dla frakcji 5-10 mm. Dla dawki sorbenta 10,0 g/dm<sup>3</sup> zdolność sorpcyjna aktywnego tlenku glinu o usiarnieniu 2-5 mm wynosi 0,0280 mmol/g, co odpowiada wartości 460,2 g/m<sup>3</sup>. Podobne wielkości wyznaczone dla granulacji 5-10 mm są równe 0,0274 mmol/g, czyli 419,1 g/m<sup>3</sup>.

### 3.3. Wpływ struktury badanych materiałów na zdolność sorbowania jonu fluorkowego

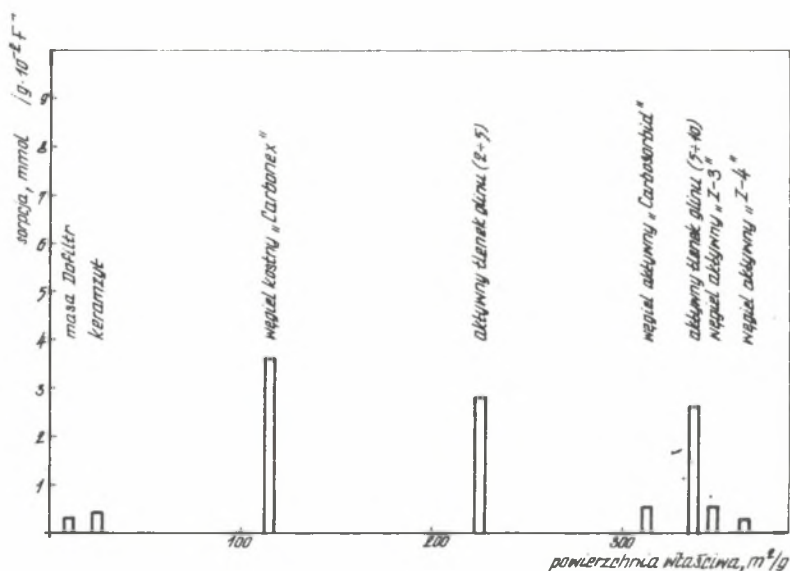
Badania porozymetryczne obejmowały wszystkie używane materiały, które jak stwierdzono doświadczalnie, znacznie różnią się wielkością powierzchni kapilar i oalkowitą ich objętością (tab. II). Okazało się, że wszystkie węgle aktywne posiadają dużą oalkowitą objętość kapilar ( $\sum \Delta V > 0,750 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), jak również dużą powierzchnię oalkowitą ( $S > 310 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Wyniki pomiarów dla węgla kostnego "Carbonex" znacznie odbiegają od poprzednich, gdyż oalkowita powierzchnia wynosi 116 m<sup>2</sup>/g, a objętość kapilar  $\sum \Delta V = 0,311 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Badania masy "Dofiltr" i keramsyt wykazały, że materiały te mają bardzo małą powierzchnię aktywną rzędu kilkudziesięciu m<sup>2</sup>/g, lecz keramsyt w odróżnieniu od masy "Dofiltr" dodatkowo cechuje się dużą wartością oalkowitej objętości kapilar, której wielkość  $\sum \Delta V$  jest równa 0,508 cm<sup>3</sup>/g.

Natomiast w przypadku aktywnego tlenku glinu o różnym usiarnieniu nie stwierdzono istotnych różnic pod względem objętości kapilar. Sorbenty te różnią się jednak powierzchnią kapilar, której wielkość wynosi dla frakcji 2-5 mm - 223 m<sup>2</sup>/g, zaś dla frakcji 5-10 mm - 341 m<sup>2</sup>/g.

Z porównaniu zdolności sorpcyjnej materiałów w zależności od ich powierzchni właściwej przedstawionego na rys. 8 wynika, że decydującym czynnikiem w procesie sorpcji fluorków jest rodzaj sorbenta. Pozytywne rezultaty uzyskano dla materiałów o powierzchni właściwej w zakresie 100 do 340 m<sup>2</sup>/g, a negatywne zarówno dla powierzchni małych np. 10 m<sup>2</sup>/g, jak i większych - 360 m<sup>2</sup>/g. Równocześnie zauważono, że efekt usunięcia jonu fluorkowego uzależniony jest od wielkości promienia kapilar. Te materiały które posiadają największe objętości kapilar, dla małych promieni kapilar



Rys. 8. Ilość fluorków zatrzymanych przez badane materiały w nawiązaniu do powierzchni właściwej

charakteryzują się największą zdolnością sorpcyjną (rys. 1). Przykładowe, węgiel kostny "Carbonex" i aktywny tlenek glinu największe objętości kapilar posiadają dla promienia kapilar nie przekraczającego  $150 \cdot 10^{-10}$  m. Promienie kapilar pozostałych materiałów o małej zdolności sorpcyjnej mieszczą się w zakresie 1500 do  $15000 \cdot 10^{-10}$  m (rys. 1).

Uzyskane informacje nie są pełne, gdyż badania samej mikrostruktury nie pozwalają wnioskować o kształtach porów i ich rozmieszczeniu, a ponadto wytypowane materiały były różnorodnego pochodzenia.

#### 4. Wnioski

- Na podstawie przeprowadzonych badań w warunkach statycznych, w których zastosowano 8 sorbentów stwierdzono, że:
  - z przebadanych materiałów jedynie aktywny tlenek glinu i węgiel kostny "Carbonex" mogą znaleźć zastosowanie w procesie odfluorkowania wody.
- Największą zdolność sorpcyjną posiadają te materiały, których największe objętości kapilar przypadają dla małych promieni kapilar.

## LITERATURA

- [1] Alekin O.A.: Podstawy hydrochemii. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1956.
- [2] Anders H.: Die Wasserwirtschaft, 2 329, 1968.
- [3] Bartnicka W., Gorczyńska Z.: Rocznik PZH, 1, 121, 1962.
- [4] Berak M., Popowicz M., Olechowska A.: Przemysł chemiczny, 2 607, 1972.
- [5] Boettcher F.: GWF - Wasser/Abwasser, 115, 11, 498, 1974.
- [6] Bredemann G.: Biochemie und physiologie des Fluors. Arkad. Verlag, Berlin 1956.
- [7] Culp R.L., Stoltenberg H.A.: JAWWA, 2, 423, 1958.
- [8] Decowa I., Timler I.: "Występowanie fluoru w wodach mineralnych - Materiały sesji naukowej - PWN, Wrocław 1968.
- [9] Dębowski Z., Hołowiecki K.: Koks, Smoła, Gaz 25, 11, 336, 1970.
- [10] Dębowski Z., Hołowiecki K.: Koks, Smoła, Gaz 14, 2, 83, 1973.
- [11] Dieriewjanko A.I., Masalskaja K.W.: Vod. i Sanit. Technika 2, 6, 1961.
- [12] Dohnalik K.: GWiTS 4, 129, 1969.
- [13] Drzewiecki E.: Rocznik PZH, 2, 92, 1970.
- [14] Gabowicz R.D., Nikoładze G.I., Sawieliewa N.P.: "Ftorowanie i obfitorowanie pitewej wody" - Medycyna, Moskwa 1968.
- [15] Garber K.: Fluoride Quart. Repts. 7, 22, 1970.
- [16] Gerschwind Z., Jurkiewicz J.: GWiTS 4, 116, 1952.
- [17] Hornung I.: Städtehygiene, 11, 1970.
- [18] Hornung I.: Städtehygiene, 2, 1970.
- [19] Jankowiak A., Walkowiak - Cyplik E.: GWiTS 1, 5, 1972.
- [20] Klimczak F. i inni: GWiTS, 8, 282, 1964.
- [21] Kljasczo W.A.: Oczistka pitewej wody ot ftora: Issledowanija po wodopodgotowkie. Moskwa 2, 3, 1959.
- [22] Krajewski J.: Materiały budowlane. PWN, Warszawa 1970.
- [23] Krulicz S.: Biuletyn Służby Sanit-Epid. woj. katowickiego, 4, 37, 1960.
- [24] Krishnamachari K.A.: GWiTS, 8, 1976.
- [25] Lingelbach H., Rummel: Fortschritte der Wasserchemie, 4, 65, 1966.
- [26] Markowska L.: Ochrona pracy, 2, 1971.
- [27] Merkel W.: Wasserwirtschaft, 66, 2, 266, 1976.
- [28] Paluch J., Pielka J., Wnuk K.: GWiTS, 2, 8, 1961.
- [29] Paluch J.: GWiTS 6, 192, 1974.
- [30] Prospekt firmy RHONE - POULENC "Activated Alumina" Chimie fine, Paryż.
- [31] Rozporządzenie Min. Zdr. i Op. Społ. z dnia 31 maja 1977 r. Dziennik Ustaw PRL, 18, 1977.
- [32] Sładak F., Leszczyńska B., Wiktorowski M.: GWiTS, 2, 80, 1972.
- [33] Torun D.: Rocznik PZH, 1, 17, 1967.
- [34] Wigdorowicz-Makowerowa N.: Profilaktyka fluorkowa próchnicy zębów. PZWL, Warszawa 1975.
- [35] Wigdorowicz-Makowerowa N.: Mat. konf. Fluorkowanie wody pitwej. Wrocław, 228, 1976.
- [36] Żołotowa E.F.: Vod. i Sanit. Technika, 6, 12, 1962.

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ УДАЛЕНИЯ ФТОРИДОВ ПО УКАЗАННЫМ МАТЕРИАЛАМ

## Резюме

В реферате представлены результаты исследований процесса сорбции в статических условиях. Исследования проведены для 6 производимых в Польше материалов (активный уголь "Карбопол", активный уголь "Карбосорбит"), костяной уголь "Карбонекс", керамзит и масса "Дофилит" а также для сравнения с активной окисью алюминия французского производства. В качестве критерия оценки свойств выбранных материалов принята их сорбционная способность, определённая на основе изотерм сорбции а также кинетики сорбции иона фторида. На основе эксперимента показано, что из исследуемых материалов только активная окись алюминия и костяной уголь "Карбонекс" могут найти применение в процессе дефторирования воды.

## EVALUATION OF FLUORIDES ELIMINATION POSSIBILITIES

## Summary

In the paper results of sorption experiments in static conditions are presented. Six domestic materials are investigated and compared with active alumina made in France. Performance criterion is formulated as a sorption capacity defined on the basis of sorption isotherms and kinetics for fluoride ion. The investigations proved that only active alumina and Carbonex bone black may be applied for fluoride elimination from water.