

fluorki, procesy membranowe, adsorpcja, chemiczne strącanie, wymiana jonowa, koagulacja, elektrokoagulacja

Martyna GRZEGORZEK*

METODY USUWANIA JONÓW FLUORKOWYCH ZE ŚRODOWISKA WODNEGO

Fluor jest pierwiastkiem powszechnie występującym w środowisku. Zgodnie z wymogami WHO stężenie jonów fluorkowych w wodzie przeznaczonej do spożycia nie może przekraczać $1,5 \text{ mg/dm}^3$. Związku fluoru przedostają się do środowiska ze źródeł naturalnych oraz antropogenicznych. Źródłem fluorków w wodach podziemnych są minerały fluoru takie jak kriolit, fluoryt i fluoroapatyt. Nadmierne stężenie jonów F^- w wodach powierzchniowych świadczy o zanieczyszczeniu wód ściekami. Zarówno nadmiar jak i niedobór fluoru niekorzystnie wpływa na żywe organizmy. Niedobór prowadzi do osteoporozy oraz pogorszenia stanu uzębienia. Nadmiar fluoru skutkuje fluorozą. Jony fluorkowe mogą zostać usunięte ze środowiska wodnego z wykorzystaniem technik membranowych, adsorpcji, chemicznego strącania, koagulacji, elektrokoagulacji czy też wymiany jonowej. Skuteczność oczyszczania wody zależy od warunków prowadzenia procesu, początkowego stężenia fluorków, pH czy też obecności jonów towarzyszących.

1. CHARAKTERYSTYKA FLUORU

Fluor jest pierwiastkiem o symbolu F i masie atomowej 18,99. W stanie wolnym występuje jako gaz o żółto-zielonkawej barwie. Charakteryzuje się silnym zapachem zbliżonym do woni kwasu chlorowego (I). Jest niezwykle reaktywny. Po uwolnieniu do atmosfery natychmiast reaguje z parą wodną tworząc fluorowodór. W wilgotnym środowisku wchodzi w reakcję ze szkłem. Łatwo rozpuszcza się w wodzie [1, 2].

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, martyna.grzegorzek@pwr.edu.pl.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r., zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia, stężenie jonów fluorkowych w wodzie do picia nie może przekraczać $1,5 \text{ mg/dm}^3$ [3]. Zawartość fluorków w ściekach zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, nie może być wyższa niż 25 mg/dm^3 [4]. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) ustaliła dopuszczalne stężenie jonów fluorkowych na poziomie $1,5 \text{ mg/dm}^3$ [5].

Fluor powszechnie występuje w środowisku. Jest obecny w glebie, wodach naturalnych, organizmach żywych czy też w pokładach geologicznych. Zwiększona zawartość jonów fluorkowych jest charakterystyczna dla wód podziemnych. Nadmierna ilość fluorków w wodach powierzchniowych świadczy o ich zanieczyszczeniu ściekami [6].

Wśród minerałów fluoru można wyróżnić fluoryt (CaF_2), kriolit (Na_3AlF_6) oraz fluoroapatyt. Są to minerały stanowiące naturalne źródło fluorków w wodach podziemnych. Największe stężenia jonów F^- w wodach podziemnych odnotowuje się na terenach zasobnych w apatyty oraz fosforyty. Istnieją wody mineralnych zasobne w fluor (wody fluorkowe), w których zawartość jonów fluorkowych może sięgać 2000 mg/dm^3 [7].

Związki fluoru mają zastosowanie w trawieniu, wytapianiu oraz polerowaniu metali. Są także wykorzystywane do produkcji elektrod spawalniczych, w lutowaniu, galwanizowaniu, w produkcji szkła i emalii oraz w przemyśle farbiarskim i fotochemicznym. Duże ilości związków fluoru przedostają się do środowiska w trakcie elektrolitycznej produkcji glinu. Niekiedy, w przypadku wód ubogich w fluor stosuje się proces fluorowania. Niektóre ze środków konserwujących drewno oraz niektóre pestycydy są produkowane na bazie fluoru. Ponadto, jest on obecny w organizmach żywych m.in. wchodzi w skład niektórych enzymów [1, 7].

W Polsce ponadnormatywną zawartość fluorków w wodzie odnotowano w Pili-cach, Koninie, Skawinie, Kaliszu i Malborku [8].

Związki fluoru trafiają do organizmu drogą oddechową oraz pokarmową. Następnie odkładają się w zębach, kościach, włosach i paznokciach. Fluor w niewielkich ilościach jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania. Zarówno jego nadmiar, jak i niedobór negatywnie wpływa na funkcjonowanie organizmu. Zbyt mała ilość fluoru w organizmie prowadzi do wystąpienia próchnicy. Jego nadmiar wpływa na hamowanie oddychania tkankowego, przemiany węglowodanów, lipidów czy syntezy hormonów. Prowadzi także do wystąpienia osteosklerozy – zwapnienia tkanek miękkich. Związki fluoru zawarte w powietrzu mogą prowadzić do uszkodzenia dróg oddechowych [1].

W przypadku przewlekłych zatruc fluorem dochodzi do wystąpienia fluorozy szkieletu lub zębów. Fluoroza zębów charakteryzuje się występowaniem na zębach

przebarwień. Barwa oraz ilość przebarwień są zależne od stopnia zaawansowania choroby. Wyróżnia się trzy stadia: 1^o – kredowobiałe pasma (bądź plamy) na koronie zębów, 2^o – cała korona zęba jest pokryta kredowobiałymi oraz rdzawymi plamami i pasmami, 3^o – plamy mają kolor brunatny, zęby stają się kruche i łamliwe [8].

Do najważniejszych symptomów fluorozy szkieletu zalicza się: bóle stawów, kończyn, kręgosłupa, zniekształcenia (także palców u rąk i stóp). Dochodzi do uszkodzeń kręgosłupa oraz drobnych stawów. Pozostałe objawy towarzyszące fluorozie szkieletu to: apatia, senność, problemy ze wzrokiem, problemy z pamięcią.

Związku fluoru, które są rozpuszczalne w wodzie mogą skutkować poparzeniami błon śluzowych oraz skóry. Silnie stężone roztwory fluoru działają bardziej żrąco niż kwas solny. Zetknięcie z nimi prowadzi do głębokiej, trudno gojącej się martwicy [1, 8].

Jony fluorkowe mogą zostać usunięte ze środowiska wodnego za pomocą: procesów membranowych, wymiany jonowej, koagulacji, strącania chemicznego, elektrokoagulacji oraz adsorpcji.

2. TECHNIKI USUWANIA JONÓW FLUORKOWYCH

2.1. CHEMICZNE STRĄCANIE

Zawartość jonów fluorkowych w wodzie może zostać zmniejszona poprzez chemiczne strącanie. Do strącania fluorków można zastosować m.in. takie związki jak wodorotlenek wapnia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), siarczan wapnia (CaSO_4), chlorek wapnia (CaCl_2) lub sole magnezowe. Fluor wykazuje do nich duże powinowactwo. Proces strącania wapnem opiera się na przemianie związków fluoru obecnych w wodzie w nierozpuszczalny fluorek wapnia (CaF_2) [9]. Wady procesu chemicznego strącania, to powstawanie dużej ilości osadów oraz konieczność stosowania dużych ilości chemikaliów. Podczas dawkowania wapna do wody dochodzi do zwiększenia pH oczyszczanego roztworu. Odnotowano, że proces zachodzi efektywnie, kiedy stosunek molowy jonów $\text{Ca}^{+2}:\text{F}$ jest większy niż 1. Odczyn mieszaniny reakcyjnej powinien przewyższać 2. Wykazano również, iż związki fluoru łatwiej ulegają strączeniu, kiedy ich stężenie jest wysokie. Znacznie trudniej usunąć fluorki, kiedy występują w małej ilości. Chemiczne strącanie może się okazać niewystarczająca, w sytuacji kiedy trzeba zmniejszyć zawartość fluorków z 10–20 mg/dm^3 do wartości poniżej 1,5 mg/dm^3 [10, 11, 12, 13].

Jony fluorkowe mogą również zostać strącone dzięki zastosowaniu związków magnezu, które są dozowane do oczyszczanej wody razem z wodorotlenkiem wapnia. Współczynnik wytrącania $\text{Mg}(\text{OH})_2$ określa mechanizm usuwania fluorków. Na skuteczność procesu wpływa pH roztworu oraz zastosowana dawka soli magnezowych.

Wymagana ilość magnezu jest zależna od początkowego oraz końcowego stężenia fluoru [12, 13].

2.2. KOAGULACJA

Jedną z metod usuwania fluorków ze środowiska wodnego jest koagulacja przeprowadzana za pomocą siarczanu glinowego. Podczas koagulacji dochodzi do wytworzenia trudno rozpuszczalnego fluorku glinowego (AlF_3). Wartość pH oraz dawka zastosowanego koagulantu są czynnikami decydującymi o skuteczności oczyszczania [13].

Wykonano doświadczenia [14] nad usuwaniem jonów fluorkowych z wykorzystaniem procesu koagulacji. Odnotowano, że do zmniejszenia zawartości jonów fluorkowych z 5 do $1,5 \text{ mg/dm}^3$ wymagane jest zużycie koagulantu w ilości 280 mg/dm^3 . Oznacza to, że do usunięcia 1 mg związków fluoru konieczne jest zużycie 80 mg siarczanu glinu.

2.3. PROCESY MEMBRANOWE

Jony fluorkowe mogą być usunięte z wody z wykorzystaniem takich procesów membranowych jak elektrodializa (ED), odwrócona dializa, dializa Donnana, nanofiltracja (NF), odwrócona osmoza (RO) czy też w procesie hybrydowym [15].

W Finlandii działa instalacja do RO o wydajności $6000 \text{ m}^3/\text{d}$. W instalacji zastosowano membrany do odwróconej osmozy produkcji FilmTec XLE-440. Pracują one pod stałym ciśnieniem o niskiej wartości wynoszącej 0,8 MPa. Początkowe stężenie jonów fluorkowych w oczyszczanej wodzie sięga $1,3\text{--}1,8 \text{ mg/dm}^3$. Końcowa zawartość fluorków wynosi $0,03 \text{ mg/dm}^3$ [15].

Ndiaye i in. [16] zastosowali do usuwania jonów fluorkowych proces RO. Badania wykazały, że skuteczność usuwania fluorków sięgała 98%.

Diawara i in. [17] prowadzili badania nad oczyszczaniem roztworów zawierających mieszaninę różnych soli (NaF , NaCl , NaNO_3 i Na_2SO_4). Wykorzystano trzy komercyjne poliamidowe membrany nanofiltracyjne: NF-70, Desal-5-DL oraz MT-08. Membrany pracowały pod ciśnieniem 0,8 MPa i w temperaturze 293 K. Retencja jonów fluorkowych dla roztworów zawierających wyłącznie jony F^- wynosiła od 83 do 91%. W przypadku roztworów zawierających jedynie jony chlorkowe efektywność oczyszczania była niższa. Było to spowodowane tym, że fluorki cechują się wyższą energią hydratacji niż jony Cl^- . Wykazano, że wzrost wartości energii hydratacji jonów prowadzi do zwiększenia współczynnika retencji. Najwyższą wartość współczynnika retencji uzyskano w przypadku roztworów zawierających jony siarczanowe.

Choi i in. [18] badali skuteczność usuwania jonów fluorkowych przez dwie membrany nanofiltracyjne NTR-7250 oraz NTR-7450. Charakteryzowały się różnym potencjałem powierzchniowym, odpowiednio – 5mV oraz – 10mV. Odczyn oczyszczanego roztworu był obojętny. Stężenie jonów fluorkowych w oczyszczanym roztworze

sięgało 5 mg/dm^3 . Współczynnik retencji fluorków dla membran NTR-7250 oraz NTR-7450 wynosił odpowiednio 70,4 oraz 72%.

Kettunen oraz Keskitalo [19] stworzyli technikę pozwalającą na jednoczesne usuwanie fluorków oraz glinu z wody. W skład instalacji wchodziły dwa układy – jeden bazujący na procesie RO oraz drugi wykorzystujący proces NF. Skuteczność usuwania jonów fluorkowych w procesie RO wynosiła $>95\%$, natomiast w procesie NF – 76%.

Skuteczną metodą usuwania jonów fluorkowych ze środowiska wodnego jest elektrodializa. Zeni i in. [20] przeprowadzili doświadczenia nad usuwaniem jonów fluorkowych ze studni artezyjskich. Wykorzystali w tym celu dwie anionowymienne membrany AMP-1 oraz foto-polimerową MZA. Przy gęstości prądowej sięgającej $0,1 \text{ A/dm}^3$ membrana AMP-1 pozwoliła na usunięcie 69% jonów F^- . Przy analogicznej wartości gęstości prądowej membrana MZATM pozwoliła na usunięcie 40% fluorków.

Wykonano również doświadczenia [21] z wykorzystaniem procesu ED nad usuwaniem jonów fluorkowych z wód podziemnych na obszarze Maroka. Stężenie jonów fluorkowych w wodzie było uzależnione od pory roku. Badano skuteczność dwóch komercyjnych membran jonowymiennych – ACS oraz AXE. Najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku membrany ACS. Wykazano, iż instalacja powinna pracować z 40% odzyskiem wody – w takich warunkach możliwe jest zmniejszenie zawartości jonów F^- z $1,8 \text{ mg/dm}^3$ do $0,5 \text{ mg/dm}^3$.

Ergun i in. [22] przeprowadzili doświadczenia nad usuwaniem fluorków z wykorzystaniem procesu ED. Podczas badań zastosowano membranę anionowymienną SB-6407. Wykazano, że maksymalny transport jonów F^- uzyskano przy pH na poziomie 6. Transport fluorków wzrastał wraz ze zwiększeniem początkowego stężenia roztworu. Wzrost gęstości prądowej prowadził do polepszenia efektywności procesu. Stwierdzono, że chlorki oraz siarczany negatywnie wpływają na skuteczność procesu. ED umożliwiła zmniejszenie zawartości jonów F^- w naturalnej wodzie z $20,6 \text{ mg/dm}^3$ do $0,8 \text{ mg/dm}^3$. Oznacza to, że wartość retencji fluorków sięgała 96%.

W jednej z prac [23] opisano badania, podczas których określono zależność jednostkowego zużycia energii od obecności jonów towarzyszących, natężenia przepływu oraz początkowego stężenia roztworu modelowego dla procesu ED. Wykazano, że dla roztworu o stężeniu $25 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ wskaźnik jednostkowego zużycia energii wynosił $0,02 \text{ Wh/dm}^3$. Po zwiększeniu koncentracji fluorków w oczyszczanym roztworze do 200 mg/dm^3 , zużycie energii zwiększyło się do $0,33 \text{ Wh/dm}^3$. Pozwala to stwierdzić, że koszty procesu elektrodializy wzrastają wraz ze zwiększeniem zasolenia oczyszczanego roztworu.

Hichour i in. [24] do usuwania fluorków zastosowali dializę Donnana. Oczyszczali rozcieńczone roztwory fluorku sodu wykorzystując przy tym pięć anionowymiennych membran – AFX, DSV, AFN, ACS oraz AMS. Początkowa zawartość jonów fluorkowych sięgała 19 mg/dm^3 . Dowiedziono, że jony chlorkowe są bardziej efektywnymi

jonami napędowymi w porównaniu z jonami siarczanowymi. W sytuacji, kiedy natężenie przepływu wynosiło $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$ końcowa zawartość fluorków wynosiła $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Wykonano również badania [25] nad usuwaniem jonów fluorkowych z wykorzystaniem dializy Donnana połączonej z adsorpcją. Zastosowanie monoanionoselektywnej membrany (Neosepta ACS) pozwoliło na uzyskanie zadowalających rezultatów. Wykorzystanie tlenku glinu oraz dwutlenku cyrkonu w charakterze adsorbentów także umożliwiło osiągnięcie wysokiej skuteczności defluoryzacji. Nie stwierdzono wystąpienia zjawiska wstecznej dyfuzji jonów. W przypadku zastosowania wyłącznie procesu dializy Donnana końcowa zawartość jonów F^- sięgała $0,144 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$. Po przeprowadzeniu dializy Donnana oraz koagulacji tlenkiem glinu, końcowe stężenie fluorków wynosiło $0,0560 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$. Po zastosowaniu w charakterze koagulantu dwutlenku cyrkonu końcowa zawartość jonów F^- sięgała $0,065 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/\text{dm}^3$.

Do zmniejszenia zawartości jonów fluorkowych w wodzie można również zastosować membranowy reaktor koagulacyjny (MCR). Jest to proces hybrydowy łączący koagulację oraz mikrofiltrację (MF) [15]. Doświadczenia z wykorzystaniem MCR przeprowadzili Zhang i in. [26]. W badaniach zastosowali kapilarne hydrofilowe membrany mikrofiltracyjne, natomiast w charakterze koagulantu wykorzystali siarczan (VI) glinu. Podczas procesu zachodzi hydroliza $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Następnie dochodzi do współstrącania glinu i fluoru, a w ostatnim etapie fluorki są adsorbowane na wytrąconym $\text{Al}(\text{OH})_3$. Powstały kompleks glinowo-fluorowy jest trudno rozpuszczalny, dzięki czemu może zostać łatwo odseparowany w procesie MF. Utrzymanie optymalnego pH oraz dobranie odpowiedniej dawki koagulantu pozwoliło na zmniejszenie zawartości jonów fluorkowych z $4 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Stężenie resztkowe glinu kształtowało się na poziomie $0,05 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

2.4. ADSORPCJA

Stężenie jonów fluorkowych może zostać zmniejszone dzięki procesowi adsorpcji. W charakterze adsorbentów można wykorzystać różnorodne materiały takie jak: aktywowany tlenek glinu, modyfikowany tlenek glinu, gliny, gleby, czerwony szlam, zeolity, adsorbenty bazujące na węglu (m.in. nanorurki węglowe, grafit, węgiel aktywowany) oraz adsorbenty oparte na związkach wapnia i żelaza [5, 27, 28].

Tripathy i Raichur [29] wykazali, że aktywowany tlenek glinu powleczoney dwutlenkiem manganu umożliwił zmniejszenie stężenia fluorków z $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Teng i in. [30] w charakterze adsorbentu wykorzystali tlenek glinu pokryty uwodnionym tlenkiem manganu. Zawartość jonów F^- została zmniejszona z $5,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ do wartości $<1 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Maliyekkal i in. [31] w charakterze adsorbentu wykorzystali tlenek glinu impregnowany wodorotlenkiem magnezu, który został poddany kalcynacji w temperaturze $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Czas kontaktu wynosił 3 godziny, a odczyn roztworu był neutralny. Począ-

kowe stężenie jonów fluorkowych wynosiło 10 mg/dm^3 . Proces adsorpcji pozwolił na usunięcie 95% fluorków (końcowe stężenie roztworu wynosiło $0,5 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$).

Puka [32] wykonał badania nad usuwaniem jonów F^- z wykorzystaniem kaolinu i bentonitu pokrytego wodorotlenkami glinu i żelaza (III). Niepowleczonego kaolin pozwolił na usunięcie 45,1% fluorków. Kaolin modyfikowany tlenkiem glinu umożliwił zmniejszenie zawartości jonów fluorkowych o 72,3%. Modyfikacja kaolinu tlenkiem żelaza pozwoliła na zmniejszenie stężenia fluorków o 61,3%. W przypadku zastosowania niezmodyfikowanego bentonitu stężenie fluorków zmalało o 49,6%. Powleczenie bentonitu tlenkiem glinu znacznie zwiększyło efektywność procesu adsorpcji do 95,3%. W przypadku bentonitu powleczonego tlenkiem żelaza efektywność adsorpcji była mniejsza i wynosiła 80,4%. Można stwierdzić, iż modyfikacja powierzchni adsorbentu zwiększa efektywność procesu oczyszczania wody. Wykazano, że proces adsorpcji przebiega efektywniej po pokryciu adsorbentu tlenkiem glinu (w porównaniu z tlenkiem żelaza (III)).

Larsen i Pearce [33] opracowali prostą w wykonaniu metodę defluoryzacji wody. Sporządzono zawiesinę składającą się z kalcytu oraz bruszytu ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), którą następnie zagotowano w czajniku. W kolejnym etapie zawiesinę ostudzono, co umożliwiło sedymentację soli wapnia. Wymieszanie zawiesiny z wodą zanieczyszczoną fluorkami umożliwiło zmniejszenie zawartości fluorków z 5, 10 oraz 20 mg/dm^3 kolejno do 0,06; 0,4 oraz $5,9 \text{ mg/dm}^3$.

Dahi i in. [34] przeprowadzili badania nad usuwaniem jonów fluorkowych z wykorzystaniem metody Nangolda. Jest to metoda opierająca się na adsorpcji jonów F^- na kłaczkach wodorotlenku glinu. Początkowe stężenie fluorków w wodzie sięgało $8,8\text{--}12,5 \text{ mg/dm}^3$. Do zbiorników o pojemności 20 dm^3 wprowadzono 12,8 g tlenku glinu oraz 6,4 g wodorotlenku wapnia. Końcowa zawartość jonów fluorkowych zmalała do $2,1 \pm 0,7 \text{ mg/dm}^3$.

Bjorvatn i in. [35] zastosowali do usuwania fluorków próbkę gleby z Etiopii. Gleby pobrane z wyżyn z okolic Addis Abeby pozwoliły na zmniejszenie stężenia jonów F^- z 15 do 1 mg/dm^3 .

Yan Hui-Li [36] do usuwania jonów fluorkowych zastosował nanorurki węglowe. Zostały one wytworzone poprzez dekompozycję ksyleny. Przy pH wynoszącym 7, zawartość jonów fluorkowych została zmniejszona z 15 mg/dm^3 do $4,5 \text{ mg/dm}^3$.

2.5. ELEKTROKOAGULACJA

Ghosh i in. [37] zastosowali elektrokoagulację do usuwania jonów Fe (II) oraz fluorków z wody. Woda uzyskana po procesie elektrokoagulacji nie może zostać przeznaczona do spożycia przez ludzi. Konieczne jest skorygowanie takich parametrów jak przewodność, pH oraz zawiesiny ogólne. Prowadzono badania nad metodami wykorzystującymi proces elektrokoagulacji w połączeniu z NF czy RO, dzięki czemu wyprodukowana woda mogłaby zostać wprowadzona do sieci wodociągowej. W pro-

cesie elektrokoagulacji stężenie fluorków zostało zmniejszone po 35 minutach z 10 mg/dm^3 do $0,9 \text{ mg/dm}^3$.

2.6. WYMIANA JONOWA

Do usuwania jonów fluorkowych wykorzystuje się anionity zasadowe charakteryzujące się zdolnością wymienną na poziomie $0,5\text{--}1,0 \text{ val/dm}^3$. Proces wymiany jonej pozwala na zmniejszenie zawartości jonów fluorkowych o 90–95%. Oczyszczoną wodę cechuje wysoki odczyn oraz duża zawartość jonów chlorkowych [13, 38].

3. PODSUMOWANIE

Fluor jest pierwiastkiem powszechnie występującym w środowisku naturalnym. Może pochodzić ze źródeł naturalnych bądź antropogenicznych. Związki fluoru przedostają się do środowiska w efekcie wietrzenia i ługowania skał. Podwyższona zawartość jonów fluorkowych w wodzie powierzchniowej świadczy o jej zanieczyszczeniu ściekami. Dopuszczalne stężenie jonów F^- nie może przekraczać $1,5 \text{ mg/dm}^3$. Zarówno nadmiar, jak i niedobór fluoru jest niekorzystny dla żywych organizmów. Niedobór prowadzi do wystąpienia osteoporozy oraz problemów z uzębieniem. Nadmiar skutkuje m.in. fluorozą. Istnieje wiele technik pozwalających na usunięcie fluorków ze środowiska wodnego. Można wyszczególnić takie metody jak: procesy membranowe, adsorpcja, elektrokoagulacja czy też wymiana jonowa. Niezwykle wysoką skuteczność oczyszczania wody uzyskuje się wykorzystując procesy membranowe. Jednak ich wadą są duże koszty eksploatacyjne. Pozostałe metody charakteryzują się nieco mniejszą efektywnością, ale są mniej kapitałochłonne niż techniki membranowe. Optymalne warunki prowadzenia procesów pozwalają na zmniejszenie zawartości jonów fluorkowych poniżej dopuszczalnego poziomu. Na skuteczność oczyszczania wody wpływa szereg czynników takich jak: początkowe stężenie fluorków, pH, obecność jonów towarzyszących. W przypadku procesów membranowych istotną rolę odgrywają takie czynniki, jak wartość przyłożonego ciśnienia czy rodzaju membrany.

Reasumując, stężenie jonów fluorkowych może być zmniejszone dzięki wielu metodom. Wciąż trwają prace nad nowymi metodami usuwania jonów fluorkowych. Jednocześnie dąży się do zwiększenia efektywności istniejących technologii. Usuwanie jonów fluorkowych jest istotnym problemem, gdyż wywierają one negatywny wpływ na stan zdrowia ludzi.

Praca współfinansowana w ramach badań statutowych S40-029.

LITERATURA

- [1] SEŃCZUK W., *Toksykologia*, PZWL, Warszawa 2005.
- [2] DOJLIDO J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [3] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA z dnia 20 kwietnia 2010 r. *zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*, Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466.
- [4] ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 24 lipca 2006 r. *w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego*, Dz.U.2006 nr 137 poz. 984.
- [5] BHATNAGAR A., KUMAR E., SILANPAA M., *Fluoride removal from water by adsorption-A review*, Chemical Engineering Journal, 2011, vol. 171, 811-840.
- [6] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 2000.
- [7] GOMÓŁKA E., SZAYNOK A., *Chemia wody i powietrza*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
- [8] CHLEBNA-SOKÓŁ D., *Wpływ ponadoptymalnych stężeń fluorków w wodzie pitnej na rozwój biologiczny i stan zdrowia dzieci w wieku szkolnym*, Instytut Ekologii PAN. Oficyna Wydawnicza, Łódź 1995.
- [9] VIGNESVARAN S., VISVANATHAN C., *Water treatment processes: simple options*, CRC Press LLC, Boca Raton 1995.
- [10] GRZMIL B., WRONKOWSKI J., *Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater*, Desalination, 2005, Vol. 189, 261–268.
- [11] NATH K.S., DUTAA K.R., *Fluoride removal from water using crushed limestone*, Indian Journal of Chemical Technology, 2010, Vol. 17, 120–125.
- [12] HOU D., WANG J., ZHAO CH., WANG B., LUAN Z., SUN X., *Fluoride removal from brackish groundwater by direct membrane distillation*, ScienceDirect, 2010, Vol. 22, 1860–1867.
- [13] MAGREL L., *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków. Urządzenia, procesy, metody*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2000.
- [14] VERESSININA Y., TRAPIDO M., AHELİK V., MUNTER R., *Fluoride in drinking water: the problem and its possible solutions*, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 2001, Vol. 50, 81–88.
- [15] BODZEK M., KONIECZNY K., *Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi*, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa 2011.
- [16] NDIAYE P.I., MOULIN P., DOMINGUEZ L., MILLET J.C., CHARBIT F., *Removal of fluoride from electronic industrial effluent by RO membrane separation*, Desalination, 2005, Vol. 173, 25–32.
- [17] DIAWARA C.K., PAUGAM L., PONTIE M., SCHLUMPF J.P., JAOUEN P., QUEMENEUR F., *Influence of chloride, nitrate, and sulphate on the removal of fluoride ions by using nanofiltration membranes*, Separation Science and Technology, 2005, Vol. 40, 3339–3347.
- [18] CHOI S., YUN S., HONG K., AHN K., *The effect of coexisting ions and surface characteristics of nanomembranes on the removal of nitrate and fluoride*, Desalination, 2001, Vol. 133, 53-64.
- [19] KETTUNEN R., KESKITALO P., *Combination of membrane technology and limestone filtration to control drinking water quality*, Desalination, 2000, Vol. 131, 271–283.
- [20] ZENI M., RIVEROS R., MELO K., PRIMERI R., LORENZINI S., *Study on fluoride reduction in artesian well-water electro dialysis process*, Desalination, 2005, Vol. 185, 241–244.
- [21] TAHAIKT M., ACHARY I., MENKOUCHI-SAHLI M.A., AMOR Z., TAKY M., ALAMI A., BOUGHRIBA A., HAFSI M., ELMIDAOUİ A., *Defluoridation of Moroccan groundwater by electro dialysis: continuous operation*, Desalination, 2006, Vol. 189, 215–220.

- [22] ERGUN E., TOR A., CENGELÖGLÜ Y., KOCAK I., *Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions*, Separation and Purification Technology, 2008, Vol. 64, 147–153.
- [23] KABAY N., ARAR O., SAMATYA S., YUKSEL U., YUKSEL M., *Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species*, ScienceDirect, 2008, Vol. 153, 107–113.
- [24] HICHOIR M., PERSIN F., SANDEAUX J. GAVACH C., *Fluoride removal from water by Donnan dialysis*, Separation and Purification Technology, 2000, Vol. 18, 1–11.
- [25] GARMES H., PERSIN F., SANDEAUX J., POURCELLEY G., MOUNTADAR M., *Defluoridation of groundwater by a hybrid process combining adsorption and Donnan dialysis*, Desalination, 2002, Vol. 145, 287–291.
- [26] ZHANG G., GAO Y. ZHANG Y., GU P., *Removal of fluoride from drinking water by a membrane coagulation reactor (MCR)*, Desalination, 2005, Vol. 177, 143–155.
- [27] MOHAPATRA M., ANAND S., MISHRA B.K, DION E. G., SINGH P., *Review of fluoride removal from drinking water*, Journal of Environmental Management, 2009, Vol.91, 67–77.
- [28] NAWROCKI J., BIŁOZOR S., *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Poznań 2012.
- [29] TRIPATHY S.S., RAICHUR A.M., *Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina*, Journal of Hazardous Material, 2008, Vol. 153, 1043–1051.
- [30] TENG S.X., WANG S.H, GONG W.X., LIU X. W., GAO B.Y., *Removal of fluoride by hydrous manganese oxide-coated alumina: performance and mechanism*, Journal of Hazardous Material, 2009, Vol. 168, 1004–1011.
- [31] MALIYEKALL S.M., SHUKLA S., PHILIP L., IINDUMATHI N.L., *Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules*, Chemical Engineering Journal, 2008, Vol. 140, 183–192.
- [32] PUKA L.R., 2004, *Fluoride Adsorption Modelling and the Characterization of Clays for Defluoridation of Natural Waters*, MSc dissertation, Faculty of Science, Rand Afrikaas University.
- [33] LARSEN M.J., PEARCE E.I.F., *Defluoridation of drinking water by boiling with brushite and calcite*, Caries Research, 2002, Vol. 36, 341–346.
- [34] DAHI E., MTALO F., NJAU B., BREGNHJ H., *Defluoridation Using the Nangolda Technique in Tanzania*, 22nd Water, Engineering and Development Centre (WEDC) Conference, New Delhi, India, Denmark.
- [35] BJORVATN K., BARSDEN A., TEKLEHAIMANOT R., *Defluoridation of drinking water by use of clay/soil*, [w:] 2nd Int. Workshop on Fluorosis and Defluoridation of Water, Publ. Int. Soc. Fluoride Res. 1997, 100–105.
- [36] LI Y.H., WANG S.G., ZHANG X.F., WEI J.Q., XU C.L., LUAN Z.K., WU D.H., *Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes*, Mater. Res. Bull., 2003, vol. 38, 469–476.
- [37] GHOSH D., SOLANKI H., PURKAITM.K., *Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique*, Journal of Hazardous Material, 2008, vol. 155, 135–143.
- [38] HOU D., WANG J., ZHAO CH., WANG B., LUAN Z., SUN X., *Fluoride removal from brackish groundwater by direct membrane distillation*, ScienceDirect, 2010, vol. 22, 1860–1867.

METHODS OF FLUORIDE REMOVAL FROM AQUEOUS ENVIRONMENT

Fluorine is an element which is common in environment. According to WHO guidelines the concentration of fluoride ions cannot be higher than 1,5 mg/dm³. Fluorine compounds migrate to environment from natural and anthropogenic sources. Possible source of fluorine in groundwater involves minerals

like cryolite, fluorite, fluoroapatite. Excessive concentration of F⁻ ions in surface water is the result of wastewater pollution. The lack and excess of fluorine are negative for living organisms. Lack of fluorine leads to osteoporosis and teeth deterioration. Excess of fluorine leads to fluorosis. Fluoride ions can be removed by membrane processes, adsorption, chemical precipitation, coagulation, electrocoagulation or ion exchange. The efficacy of water purification depends on process conducting conditions, initial concentration of fluoride, pH and accompanying anions.