



FLUORIDŲ ŠALINIMO IŠ GERIAMOJO VANDENS NAUDOJANT SORBENTUS TYRIMAS

Irma Siaurusevičiūtė¹, Ramunė Albrektienė²

Vilniaus Gedimino technikos universitetas

El. paštas: ¹irma.siauruseviciute@stud.vgtu.lt; ²ramune.albrektiene@vgtu.lt

Anotacija. Įvairiose pasaulio vietose geriamajame vandenyje yra randamos padidėjusios fluoridų koncentracijos (Argentina, JAV, Egiptas, Jordanija, Turkija, Iranas, Irakas, Kinija, Australija, Naujoji Zelandija, Japonija, Kanada, Saudo Arabija ir kt.). Vakarų Lietuvos Skuodo ir Plungės, Telšių, Palangos bei Klaipėdos rajonų vandenviečių požeminio vandens gręžiniuose fluoridų koncentracija siekia apie 3 mg/l, Kretingos rajone – iki 6–6,5 mg/l. Pagal vandens higienos normą HN 24:2017 fluoridų koncentracija geriamajame vandenyje turi neviršyti 1,5 mg/l. Per didelis fluoro kiekis sukelia dėmėtą dantų ligas, dantų skeleto fluorozę, moterims anksti pasireiškia osteoporozė. Šiame darbe yra tiriamas fluoridų šalinimo efektyvumas iš dirbtinio vandens su padidėjusiomis fluoridų koncentracijomis, naudojant sorbentus: geležies prisotintas išdžiūvas ir panaudotas kavos tirščius. Nustatyta, kad geležies paplavų išdžiūvos fluoridus pašalina 0,27–93,10 % efektyvumu, naudojant panaudotas kavos tirščius pasiekiamas 0,4–57,97 % fluoridų pašalinimas. Atlikti tyrimai parodė, kad efektyviausiai fluoridus iš tiriamojo vandens šalina geležies paplavų išdžiūvas. Naudojant skirtingus geležies paplavų išdžiūvų kiekius ir esant skirtingai kontakto trukmei, fluoridų koncentracija tiriamajame vandenyje po valymo neviršija leistinų geriamojo vandens normų (1,5 mg/l), todėl sorbcijai galima naudoti mažiausią geležies paplavų išdžiūvų kiekį – 40 g/l. Pirmajame etape su sorbentų dozėmis 1, 2, 3, 4, 5 ir 6 g/l, efektyviausias fluoridų išvalymas pasiektas, kai kontakto trukmė – 120 min, o antrajame tyrimų etape, kai sorbentų dozės 10, 20, 30, 40 ir 50 g (arba 60 g) – 150 min.

Reikšminiai žodžiai: sorbcija, sorbentas, fluoridų šalinimas, geriamasis vanduo, panaudoti kavos tirščiai, geležies paplavų išdžiūvos.

Įvadas

Fluoras saugo dantis nuo karieso (Klimas ir Mališauskas, 2007). Jeigu fluoro vandenyje yra mažiau, gali irti dantų audiniai. Fluoras apibrėžiamas kaip galima profilaktikos priemonė, siekiant sumažinti erozijos potencialą, kuris atsiranda vartojant gazuotus gėrimus. Didžiojoje dalyje parduodamų dantų pastų sudėtyje yra natrio fluorido (NaF) bei amino fluorido, kurie padidina fluoro koncentraciją iki 1500 ppm. Šio fluoro nauda gali būti siejama su kalcio fluorido (CaF₂) formavimusi, kuris užpildo tarpus, atsiradusius sąveikoje su rūgštimi, kietųjų danties audinių struktūroje (Ganss, Schlueter ir Klimek (2007).

Kai kuriose šalyse, pavyzdžiui, Kinijoje, Indijoje, Argentinoje, Tanzanijoje, Zambijoje, fluoridų kiekis kelis ar net kelias dešimtis kartų viršija vandenyje rekomenduojamą fluoridų kiekį, kuris yra 1,5 mg/l. Net apie 190 mln. žmonių visame pasaulyje vartoja vandenį, kuriame fluoridų kiekis viršija rekomenduojamą normą. Nuo dides-

nio fluoro kiekio vandenyje atsiranda dėmių dantų emalyje, o sunkesniais atvejais pakenkiama kaulams. Šis susirgimas vadinamas fluorozė. 437,2 mln. žmonių yra veikiami natūraliai ir dirbtinai fluorintu vandeniu (Sezgin, Onur, Mentė, Okutan, Haznedaroğlu ir Vieira, 2018).

Skirtinguose Lietuvos regionuose fluoridų koncentracija skiriasi. Dalis rytų ir pietryčių gyventojų naudoja vandenį, kuriame fluoridų stinga, o šiaurės vakaruose ir vakaruose geriamajame vandenyje fluoridų koncentracija yra per didelė. Pasak Valstybinės maisto ir veterinarijos tarnybos ataskaitos apie geriamojo vandens saugą ir kokybę Lietuvoje 2013 m., vandenį, kuriame yra padidėjęs fluoridų kiekis, vartoja apie 87 tūkst. Lietuvos gyventojų – 3,1 %. Pagal Lietuvos higienos normas HN 24:2017 „Geriamojo vandens saugos ir kokybės reikalavimai“ reikalavimus, fluoridų kiekis geriamajame vandenyje negali viršyti 1,5 mg/l.

Požeminiuose vandenyse fluoridų kiekis priklauso nuo geologinių, cheminių ir fizikinių vandeningojo sluoksnio savybių, taip pat nuo dirvožemio ir uolų poringumo bei rūgštingumo ar temperatūros (Klimas ir Mališauskas, 2007). Aukščiausios fluoridų koncentracijos pastebimos gruntiniame vandenyje, kuriame nėra kalcio ir kur yra dažnos fluorida turinčios mineralinės medžiagos (Ganvir ir Das, 2011).

Pasaulyje naudojama daug ir įvairių fluoridų šalinimo iš vandens metodų. Pagrindiniai fluoridų šalinimo iš geriamo vandens metodai:

- fluoridai šalinami, naudojant Al, Fe ir Ti pagrindu veikiančią koagulantą ir adsorbentus, taip pat sąveikaujančių jonų ir aliuminio-fluorido kompleksų susidarymo į fluoridų pašalinimą, kartu tiriant aliuminį ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) (Z. C. Academy, Kong, C. Academy ir Zhang, 2016);
- elektrokoaguliacija skirta kartu su arseno ir fluorida pašalinimu iš sintetinių požeminių vandenų, naudojant elektrokoaguliacijos procesą su aliuminio elektrodais (Thakur ir Mondal, 2017);
- aktyvuotas aliuminis yra vienas plačiausiai naudojamų adsorbentų fluoridams šalinti iš požeminio vandens koaguliacijos metodu (Yan ir kt., 2015);
- atvirkštinio osmoso būdu fluoridai šalinami vandenį spaudžiant pro pusiau laidžias membranas, nepraleidžiančias tam tikro stambumo vandens priemaišų. Yra palaikomas tam tikras slėgis, didesnis už druskų osmosinį slėgį tirpale (Shen ir Schäfer, 2014);
- nano filtracija yra tarpmembraninio atskyrimo metodas. Čia reikalingas slėgis yra mažesnis nei atvirkštinio osmoso atveju (Sehn, 2008);
- elektrodializės metodu yra pašalinamas fluoras iš sūrus vandens (Thakur ir Mondal, 2017);
- šaldymo technologija fluoridams pašalinti iš vandeninės aplinkos atokiose ir mažose vietovėse (Yang, Lu ir Guo, 2017);
- sorbcijos metodu šalinami fluoridai per filtrus, kurie yra gaminami iš vietinių žaliavų, kad nepabrangtų vandens gerinimo technologija (Maheshwari, 2006).

Šiame straipsnyje aprašomų tyrimų objektas – dirbtinis vanduo su padidėjusiomis fluoridų koncentracijomis. Dirbtinio vandens fluoridų koncentracija parinkta pagal Klaipėdos vandenviečių požeminio vandens gręžiniuose randamą fluoridų koncentraciją – 3 mg/l.

Tyrimams pasirinkti sorbentai yra panaudoti kavos tirščiai ir prisotintos geležies paplavų išdžiūvos.

Nepaisant mažo paviršiaus ploto, palyginti su aktyvinta anglimi, išnaudotos kavos dalys apima daugybę vertingų organinių komponentų, kurie geriau skatina jų sorbcijos gebą (Pujol ir kt., 2013). Pastaruoju metu išnaudotos kavos rūšys yra plačiai naudojamos šalinant teršalus, tokius kaip dažikliai (Roh ir kt., 2012), kadmio (Azouaou, Sadaoui, Djaafri ir Mokaddem, 2010), Pb (II) iš pramoninių nuotekų ir Cr (VI) (Krishna, Naga, Kalpana ir Ravindhranath, 2017). Kavos liekanų didžiausia adsorbcijos galia Cu (II) pašalinimui gali siekti 70 mg/g, o Cr (VI) – 45 mg/g.

Geležies oksidai pasižymi adsorbcinėmis savybėmis, ši savybė buvo ištirta panaudojant geležies paplavas fosforui iš buitinių nuotekų šalinti (Yan ir kt., 2016).

Šie tyrimai atliekami todėl, kad pasaulyje trūksta tyrimų, kuriuose fluoridų sorbcijai būtų panaudoti lengvai gaunami ir pigūs sorbentai, pavyzdžiui, panaudoti kavos tirščiai ir geležies paplavų išdžiūvos. Tyrimo tikslas – iširti fluoridų šalinimą iš geriamojo vandens ir nustatyti efektyvią sorbento dozę skirtingu kontakto laiku.

Tyrimo metodika

Pagal HN 24:2017, fluoridų koncentracija vandenyje turi neviršyti 1,5 mg/l. Vandens mėginiai buvo gaminami laboratorijoje, naudojant fluoridų standartinį tirpalą $c(NaF) = 1000$ mg/l ir distiliuotą vandenį. Buvo gaminamas dirbtinis vanduo, kurio koncentracija – 3 mg/l. Vandens mėginiai paruošti atsižvelgus į Klaipėdos vandenviečių požeminio vandens gręžiniuose fluoridų koncentraciją, kuri yra apie 3 mg/l.

Fluoridams iš geriamojo vandens šalinti naudojami sorbentai yra panaudoti kavos tirščiai ir geležies paplavų išdžiūvos.

Tyrimui naudojami kavos tirščiai surinkti naudojant kavą buitiniams tikslams. Kavos tirščiai gaunami geriant užplikomą kavą. Ji plikoma 90–98 °C temperatūros vandeniui. Surinktieji panaudoti kavos tirščiai yra iš 100 % Arabikos kavos pupelių rūšies. Kavos tirščių prekių ženklai yra „Jacobs“, „Pauling“, „Aroma“.

Tyrimui naudojamos iš UAB „Vilniaus vandenims“ priklausančios Antavilių vandenvietės gautos geležies prisotintos paplavos. Antavilių vandenvietėje yra naudojamas geležies prisotintų paplavų presavimo įrenginys – košimo presas. Po atvirų filtrų plovimo vanduo yra košiamas, o nusodinta geležis yra presuojama. Supresuotos geležies prisotintos paplavos išdžiovinamos iki birios frakcijos.

Sorbentai buvo ruošiami laboratorijoje džiovinimo krosnyje džiovinant iki pastovios masės 3 val. Esant 110 °C temperatūrai..

Išdžiovinta masė susmulkinama (sutrinama) porceliano grūstuvėje iki vienalytės masės. Gautoji masė sijojama pro mažiau nei 0,2 mm sietą.

Analitinėmis svarstyklėmis išdžiovinti sorbentai sveriami dviem etapais. Pirmajame bandymų etape sorbento dozės parinktos 1, 2, 3, 4, 5 ir 6 g, o antrajame etape dozės – 10, 20, 30, 40 ir 50 g (arba 60 g). Kiekviename etape sorbento medžiagos buvo subertos į paruoštas 1000 ml šešias arba penkias talpas su tiriamuoju vandeniu. Vandens mėginiai su skirtingomis sorbento dozėmis buvo maišomi 200 aps./min. greičiu nuo 30, 60, 90, 120 iki 150 minučių. Po kiekvieno maišymo buvo imama po 5 ml mėginio ir filtruojama per 0,45 μm filtravimo popierių, naudojant siurbliuką. Po to atliekami fluoro kiekio nustatymo tyrimai.

Po išlaikymo sorbentui iš tirpalo atskirti mišinys filtruotas pro membraninį filtrinį popierių „Prat Dumas France“ REF M0475545, 47 mm skersmens, porų dydis siekia 0,45 μm naudojant mechaninį siurbliuką.

Spektrometrinis fluoridų nustatymo metodas “Spectroquant Fluoride test 1.14598.0001” EPA 340.3 and APHA 4500-F E. Imama 5 ml vandens mėginio, lašinama 2 ml reagento F1 (Natrio acetato buferinis tirpalas) ir dedamas 1 šaukštelis reagento F2 (spalvotojo reagento, kuris yra pagamintas alizarino ir lantano nitrato pagrindu).

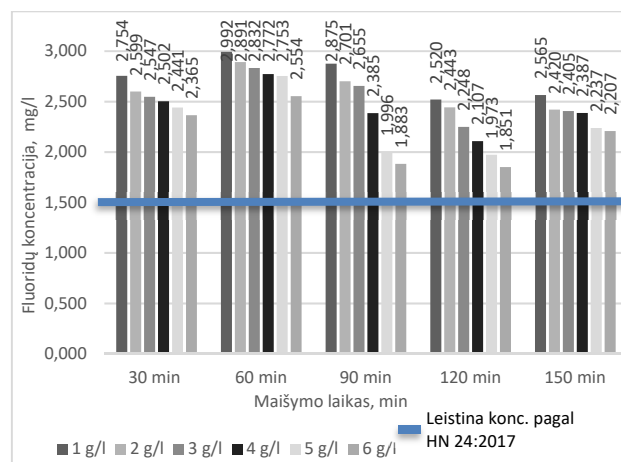
Sumaišius tiriamąjį vandenį su reagentais, gautasis mišinys palaikomas 5 minutes, o po to matuojama spektrofotometru “Genesys 10UV-Vis” 624 nm bangos ilgyje naudojant 10 mm kiuvetę.

Rezultatai

Tyrimų pradžioje atlikti eksperimentai su geležies paplavų išdžiūvomis. Visuose mėginiuose fluoridų koncentracija siekia 3 mg/l. Ištirta, kaip fluoridų koncentracija kito mėginiuose, keičiant sorbento dozę ir kontakto laiką. Pagal gautus rezultatus nustatyta sorbcinė geba. 1 paveiksle pateikta fluoridų koncentracijos tirpale priklausomybė nuo sorbcijos kontakto laiko, kai geležies paplavų išdžiūvų dozės yra 1, 2, 3, 4, 5 ir 6 g/l.

Tyrimų rezultatai, pateikti 1 paveiksle, rodo, kad esant nuo 1 iki 6 g/l geležies paplavų išdžiūvų ir 30 min. maišymui, fluoridų koncentracija nesumažėja iki leistinos 1,5 mg/l. Su geležies paplavų išdžiūvų doze 1 g/l fluoridų koncentracija sumažėjo 2,754 mg/l (8,2 %), o esant tam pačiam maišymo laikui ir geležies paplavų išdžiūvų dozei 6 g/l, koncentracija sumažėja iki 2,365 mg/l (21,17 %). Praėjus 60 min. nuo maišymo pradžios, fluoridų koncentracija sumažėja 2,992 mg/l (4,176 %) su 1 g/l geležies paplavų išdžiūvų, o esant tam pačiam maišymo laikui ir

6 g/l, koncentracija sumažėja iki 2,554 mg/l (37,23 %). Po 90 min. nuo maišymo pradžios fluoridų koncentracija sumažėja nuo 2,875 iki 1,883 mg/l (0,27–14,87 %).



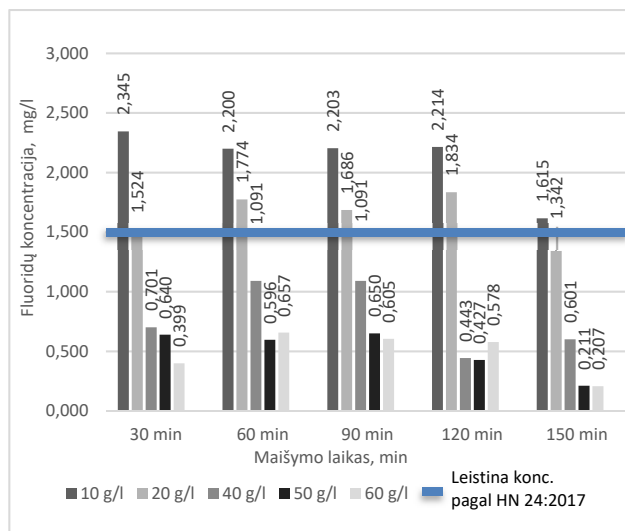
1 paveikslas. Fluoridų koncentracijos 3,0 mg/l priklausomybė nuo sorbcijos kontakto laiko, kai geležies paplavų išdžiūvų dozės yra 1, 2, 3, 4, 5 ir 6 g/l

Figure 1. Fluoride concentration 3,0 mg/l dependence on sorption contact time for iron-rich residues dry out doses of 1, 2, 3, 4, 5 and 6 g/l

Maišant toliau, vandenyje, kuriame buvo 1 g/l sorbento, po 120 min. fluoridų koncentracija lygi 2,520 mg/l (16,00 % sumažėjimas), o praėjus 150 min. – 2,565 mg/l (14,50 %). Esant 6 g/l geležies paplavų išdžiūvų dozei, fluoridų koncentracija vandenyje daugiausiai sumažėjo po 120 min. maišymo iki 1,851 mg/l (38,30 % koncentracijos sumažėjimas), o praėjus 150 min. – 2,207 mg/l (26,43 %). Efektyviausia yra 120 min. maišymo trukmė. Viso bandymo metu mėginių su 3 mg/l fluoridų koncentracija nesumažėjo iki leistinos 1,5 mg/l (pagal HN 24:2017). Efektyvumas naudojant geležies paplavų išdžiūvų dozes 1, 2, 3, 4, 5 ir 6 g/l yra nepakankamas. Jis yra nuo 0,27 % iki 38,30 %. Dėl šios priežasties, ieškant efektyviausios sorbento dozės, geležies paplavų išdžiūvų kiekis yra didinamas.

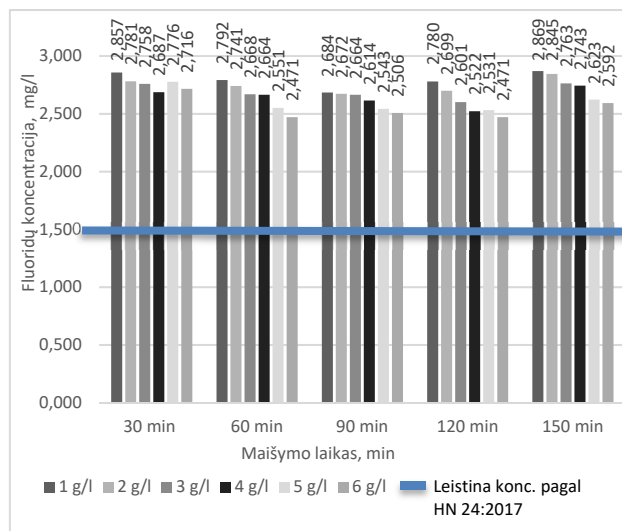
2 paveiksle pateikta fluoridų koncentracijos priklausomybė nuo 10, 20, 40, 50, 60 g/l sorbento dozių po skirtingo kontakto laiko.

Iš 2 paveikslo matyti, kad esant nuo 10 iki 60 g/l geležies paplavų išdžiūvų ir 30 min. maišymui, fluoridų koncentracija sumažėja iki leistinos 1,5 mg/l fluoridų koncentracijos, leistinos pagal HN 24:2017. Su mėginiu, kuriame yra 10 g/l sorbento, koncentracija sumažėjo iki 2,345 mg/l (21,83 %), o esant tam pačiam maišymo laikui ir 60 g/l geležies paplavų išdžiūvų kiekiui, fluoridų koncentracija sumažėja iki 0,399 mg/l (86,7 %). Praėjus 60 min. nuo maišymo pradžios, fluoridų koncentracija



2 paveikslas. Fluoridų koncentracijos 3,0 mg/l priklausomybė nuo sorbcijos kontakto laiko, kai geležies paplavų išdžiūvų dozės yra 10, 20, 40, 50, 60 g/l

Figure 2. Fluoride concentration 3,0 mg/l dependence on sorption contact time for iron-rich residues dry out doses of 10, 20, 40, 50 and 60 g/l



3 paveikslas. Fluoridų koncentracijos 3,0 mg/l priklausomybė nuo sorbcijos kontakto laiko, kai panaudotų kavos tirščių dozės yra 1, 2, 3, 4, 5, ir 6 g/l

Figure 3. Fluoride concentration 3,0 mg/l dependence on the sorption contact time when the doses of coffee beans used are 1, 2, 3, 4, 5 and 6 g/l

sumažėjo 2,200 mg/l (26,67 %) su 10 g/l geležies paplavų išdžiūvų, o esant tam pačiam maišymo laikui ir 60 g/l, koncentracija sumažėja iki 0,657 mg/l (78,10 %). Po 90 min. nuo maišymo pradžios, fluoridų koncentracija sumažėja nuo 2,203 iki 0,605 mg/l (26,57–79,83 %). Maišant toliau, vandenyje, kuriame buvo 10 g/l sorbento, po 120 min. fluoridų koncentracija lygi 2,214 mg/l (26,20 % sumažėjimas), o praėjus 150 min. – 1,615 mg/l (46,17 %). Esant 60 g/l geležies paplavų išdžiūvų dozei, fluoridų koncentracija vandenyje sumažėjo po 120 min. maišymo iki 0,578 mg/l (80,73 % koncentracijos sumažėjimas), o praėjus 150 min. – 0,207 mg/l (93,10 %). Matoma tendencija, jog, ilgėjant kontakto laikui, fluoridų koncentracija palaipsniui mažėja, taip pat didinant sorbento dozę, pašalinimo efektyvumas didėja. Efektyvumas, naudojant geležies paplavų išdžiūvų dozės 40, 50 ir 60 g/l, yra pakankamas ir siekia nuo 63,63 % iki 93,10 %.

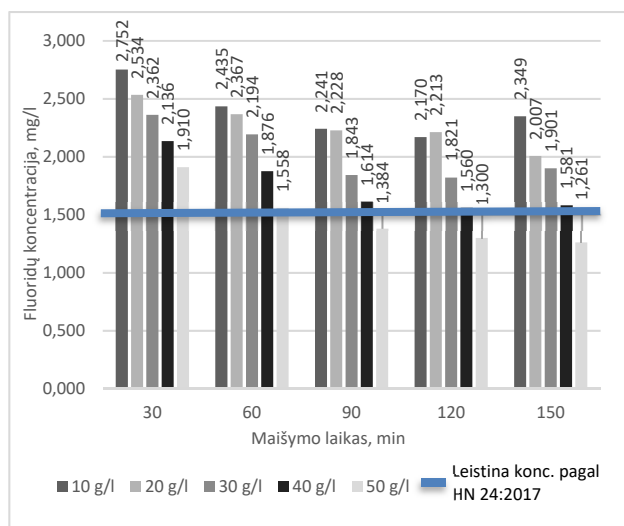
Atlikus tyrimus su geležies paplavų išdžiūvomis, toliau nustatoma fluoridų sorbcinės gebos priklausomybė nuo panaudotų kavos tirščių sorbento dozės ir nuo kontakto laiko. 3 paveiksle pateikta fluoridų koncentracijos 3 mg/l priklausomybė nuo 1, 2, 3, 4, 5 ir 6 g/l sorbento dozių po skirtingo kontakto laiko.

Pateikti 3 paveiksle rezultatai rodo, kad esant nuo 1 iki 6 g/l panaudotų kavos tirščių ir 30 min. maišymo, fluoridų koncentracija nesumažėja iki leistinos 1,5 mg/l. Su panaudotų kavos tirščių doze 1 g/l sumažėjo 2,857 mg/l (4,77 %), o esant tam pačiam maišymo laikui ir 6 g/l panaudotų kavos tirščių dozei, koncentracija sumažėja iki

2,716 mg/l (9,47 %). Praėjus 60 min. nuo maišymo pradžios, fluoridų koncentracija sumažėjo 2,792 mg/l (6,97 %) su 1 g/l panaudotų kavos tirščių, o esant tam pačiam maišymo laikui ir 6 g/l, koncentracija sumažėja iki 2,471 mg/l (17,63 %). Po 90 min. nuo maišymo pradžios, fluoridų koncentracija sumažėja nuo 2,684 iki 2,506 mg/l (10,53–16,47 %). Maišant toliau, vandenyje, kuriame buvo 1 g/l panaudotų kavos tirščių, po 120 min. fluoridų koncentracija lygi 2,780 mg/l (7,33 % sumažėjimas), o praėjus 150 min. – 2,869 mg/l (4,37 %). Esant 6 g/l panaudotų kavos tirščių dozei, fluoridų koncentracija vandenyje daugiausiai sumažėjo po 120 min. maišymo iki 2,471 mg/l (17,63 % koncentracijos sumažėjimas), o praėjus 150 min. – 2,592 mg/l (13,60 %). Matoma tendencija, jog, ilgėjant kontakto laikui, fluoridų koncentracija palaipsniui mažėja. Fluoridai pašalinami efektyviausiai, kai maišymo trukmė yra 120 min. Viso bandymo metu mėginių su 3 mg/l fluoridų koncentracija nesumažėjo iki leistinos 1,5 mg/l (pagal HN 24:2017). 1, 2, 3, 4, 5 ir 6 g/l sorbentų dozės veikia neefektyviai. Efektyvumas naudojant panaudotų kavos tirščių dozės 1, 2, 3, 4, 5 ir 6 g/l yra nuo 4,37 % iki 17,63 %. Dėl šios priežasties, ieškant efektyviausios sorbento dozės, panaudotų kavos tirščių kiekis yra didinamas.

4 paveiksle pateikta 3,0 mg/l fluoridų koncentracijos priklausomybė nuo 10, 20, 30, 40 ir 50 g/l sorbento dozių po skirtingo kontakto laiko.

Pateikti rezultatai 4 paveiksle rodo, kad esant nuo 10 iki 50 g/l panaudotų kavos tirščių ir 30 min. maišymui, fluoridų koncentracija nesumažėja iki leistinos 1,5 mg/l.



4 paveikslas. Fluoridų koncentracijos 3,0 mg/l priklausomybė nuo sorbcijos kontakto laiko, kai panaudotų kavos tirščių dozės yra 10, 20, 30, 40 ir 50 g/l

Figure 4. Fluoride concentration 3,0 mg/l dependence on the sorption contact time when the doses of coffee beans used are 10, 20, 30, 40 and 50 g/l

Su panaudotų kavos tirščių doze 10 g/l fluoridų koncentracija sumažėjo 2,752 mg/l (8,27 %), o esant tam pačiam maišymo laikui ir panaudotų kavos tirščių dozei 50 g/l, koncentracija sumažėja iki 1,910 mg/l (36,33 %). Praėjus 60 min. nuo maišymo pradžios, fluoridų koncentracija sumažėjo 2,435 mg/l (18,83 %) su 10 g/l panaudotų kavos tirščių, o esant tam pačiam maišymo laikui ir 50 g/l, koncentracija sumažėja iki 1,558 mg/l (48,07 %). Po 90 min. nuo maišymo pradžios fluoridų koncentracija sumažėja nuo 2,241 iki 1,384 mg/l (25,30–53,86 %). Maišant toliau, vandenyje, kuriame buvo 10 g/l panaudotų kavos tirščių, po 120 min. fluoridų koncentracija lygi 2,170 mg/l (27,67 % sumažėjimas), o praėjus 150 min. – 2,349 mg/l (21,70 %). Esant 50 g/l panaudotų kavos tirščių dozei, fluoridų koncentracija vandenyje sumažėjo po 120 min. maišymo iki 1,300 mg/l (56,68 % koncentracijos sumažėjimas), o praėjus 150 min. – 1,267 mg/l (57,97 %). Tik su 50 g/l panaudotų kavos tirščių doze po 90 min. fluoridų koncentracija neviršijo 1,5 mg/l. Matoma tendencija – kuo didesnė panaudotų kavos tirščių dozė, tuo maišymo trukmė turi mažiau įtakos. 120 min. maišymo trukmė esant fluoridų koncentracijai 3,0 mg/l yra efektyviausia. Efektyvumas naudojant 10, 20, 30, 40 ir 50 g/l panaudotų kavos tirščių dozes yra nuo 8,27 % iki 57,97 %.

Išvados

Atlikus eksperimentinius tyrimus, šalinant fluoridus iš tiriamojo vandens sorbciniu būdu panaudojant geležies paplavų išdžiūvas ir panaudotus kavos tirščius buvo nustatyta:

1. Abu tiriamieji sorbentai mažina fluoridų koncentracijas vandenyje: geležies paplavų išdžiūvos 0,27–93,10 %, panaudoti kavos tirščiai nuo 4,37 % iki 57,97 %, priklausomai nuo sorbento tipo bei kontakto trukmės. Geležies paplavų išdžiūvos efektyviau šalina fluoridus, palyginti su kavos tirščiais.
2. Nustatyta, kad geležies paplavų išdžiūvų efektyviausia sorbento dozė yra 60 g/l, su kuria fluoridų koncentracija sumažėja 93,10 % (iki 0,207 mg/l ir neviršija HN 24:217) maišant 150 min.
3. Naudojant panaudotus kavos tirščius efektyviausia sorbento dozė – 50 g/l, su kuria fluoridų koncentracija sumažėja 57,97 % (iki 1,261 mg/l ir neviršija HN 24:2017) maišant 150 min.
4. Atlikus eksperimentinius tyrimus nustatyta, kad efektyviausiai fluoridus iš geriamojo vandens šalina geležies paplavų išdžiūvos. Naudojant skirtingas geležies paplavų išdžiūvų dozes 40, 50 ir 60 g/l ir esant 30, 60, 90, 120 ir 150 min. kontaktų trukmei, fluoridų koncentracija tiriamajame vandenyje po valymo neviršija leistinos geriamojo vandens normos pagal HN 24:2017 (1,5 mg/l), todėl sorbcijai galima naudoti mažiausią geležies paplavų išdžiūvų kiekį – 40 g/l.

Literatūra

- Academy, Z. C., Kong, L., Academy, C., & Zhang, W. (2016). An investigation of alterations in Zhanjiang clay properties due to atmospheric oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7326-7339.
- Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., & Mokaddem, H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.014>
- Ganss, C., Schlueter, N., & Klimek, J. (2007). Retention of KOH-soluble fluoride on enamel and dentine under erosive conditions – A comparison of in vitro and in situ results. *Archives of Oral Biology*, 52(1), 9-14. <https://doi.org/10.1016/j.archoralbio.2006.07.004>
- Ganvir, V., & Das, K. (2011). Removal of fluoride from drinking water using aluminum hydroxide coated rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 1287-1294. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.044>
- Klimas, A. ir Mališauskas, A. (2007). Boras ir kiti retesnieji mikroelementai Lietuvos gėlo požeminio vandens sluoksniuose. *Geologijos pažanga*, p. 34–41. Prieiga per internetą: http://www.lgeos.lt/images/stories/geologijos_akiraciai/2007_3/2007_03_34-41.pdf

- Krishna Mohan, G. V., Naga Babu, A., Kalpana, K., & Ravindhranath, K. (2019). Removal of chromium (VI) from water using adsorbent derived from spent coffee grounds. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1), 101-112. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1593-7>
- Maheshwari, R. C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 456-463. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.024>
- Pujol, D., Liu, C., Gominho, J., Olivella, M. À., Fiol, N., Villaescusa, I., & Pereira, H. (2013). The chemical composition of exhausted coffee waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 423-429. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.056>
- Roh, J., Umh, H. N., Yoo, C. M., Rengaraj, S., Lee, B., & Kim, Y. (2012). Waste coffee-grounds as potential biosorbents for removal of acid dye 44 from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(7), 903-907. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0260-9>
- Sehn, P. (2008). Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. *Desalination*, 223(1-3), 73-84. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.077>
- Sezgin, B. I., Onur, Ş. G., Mentés, A., Okutam, A. E., Haznedroğlu, E., & Vieira, A. R. (2018). Two-fold excess of fluoride in the drinking water has no obvious health effects other than dental fluorosis. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 50, 216-222. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.07.004>
- Shen, J., & Schäfer, A. (2014). Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review. *Chemosphere*, 117, 679-691. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.090>
- Thakur, L. S., & Mondal, P. (2017). Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation. *Journal of Environmental Management*, 190, 102-112. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.053>
- Yan, J., Jiang, T., Yao, Y., Wang, J., Cai, Y., Green, N. W., & Wei, S. (2016). Underestimation of phosphorus fraction change in the supernatant after phosphorus adsorption onto iron oxides and iron oxide-natural organic matter complexes. *Journal of Environmental Sciences*, 55, 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.08.005>
- Yan, L., Qin, L., Yu, H., Li, S., Shan, R., & Du, B. (2015). Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: Kinetic and isotherm modeling. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 1074-1081. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.032>
- Yang, Y., Lu, Y., Guo, J., & Zhang, X. (2017). Application of freeze concentration for fluoride removal from water solution. *Journal of Water Process Engineering*, 19, 260-266.

INVESTIGATION OF FLUORIDE REMOVAL FROM DRINKING WATER USING SORBENTS

I. Siaurusevičiūtė, R. Albrektienė

Summary

Increased concentrations of fluoride in drinking water are found in various parts of the world (Argentina, USA, Egypt, Jordan, Turkey, Iran, Iraq, China, Australia, New Zealand, Japan, Canada, Saudi Arabia, etc.). In western Lithuania Skuodas Plungė, Telšiai, Palanga and Klaipėda, the concentration of fluorides reaches about 3 mg/l, in Kretinga district – up to 6–6.5 mg/l. According to the water hygiene standard HN 24: 2017, the concentration of fluorides in drinking water should not exceed 1.5 mg/l. Fluorides are one of the toxic indicators that need to be controlled. Excessive fluorine levels cause spotting tooth disease, dental skeletal fluorosis, and early onset of osteoporosis in women. In this work, the efficiency of fluoride removal from artificial water with increased fluoride concentrations using sorbents is investigated: iron-rich residues dry out and coffee grounds. Iron fluxes have been found to remove 0.27–93.10% efficiency, using 0.4–57.97% fluoride removal from the used coffee grounds. Studies have shown that fluoride is the most effective in removing iron from the test water. Using different amounts of iron-rich residues dry out for different contact times, the fluoride concentration in the test water after purification does not exceed the permissible drinking water level (1.5 mg/l), so that the lowest iron-rich residues dry out of 40 g/l can be used for sorption. In the first stage with sorbet dosages of 1, 2, 3, 4, 5 and 6 g/l, the most effective fluoride purification is achieved when the contact time is 120 min, and in the second stage of sorbent dose, 10, 20, 30, 40 and 50 g (or 60 g) – 150 min.

Keywords: sorption, sorbent, fluoride removal, drinking water, used coffee grounds, iron-rich residues dry out.