

УДК 66.067

КУРИЛЕНКО В. С., ТОЛСТОПАЛОВА Н. М., САНГІНОВА О. В. *, ОБУШЕНКО Т. І.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОГЛЯД МЕТОДІВ ВИДАЛЕННЯ ФТОРУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Проблема високого вмісту фтору в підземних та поверхневих водах, що використовуються для питного водопостачання, актуальна для України, оскільки кількість фтору в деяких джерелах перевищує норму у 3-17 разів. В роботі проведено аналіз 77 літературних джерел стосовно методів очищення водних розчинів від сполук фтору. Визначено переваги і недоліки методів осадження та співосадження; фізико-електрохімічних, іонообмінних та сорбційних методів, які забезпечують вилучення іонів фтору з води підземних та поверхневих джерел, а також зі стічних вод.

Ключові слова: очищення води, фтор, дефторування, сорбенти, природні сорбенти.

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2023.276447

*Corresponding author: olga.sanginova@gmail.com

Received 09 February 2023; Accepted 23 March 2023

Постановка проблеми. В деяких питних джерелах підземних вод існує проблема високого вмісту фторидів. Численні дослідження свідчать про негативний вплив надлишку фтору на організм людини, що викликає незворотні захворювання. З метою вибору ефективного методу виконано критичний огляд методів видалення фтору з води підземних та поверхневих джерел, а також промислових стічних вод.

Метою статті є критичний аналіз існуючих методів та визначення перспективних методів видалення фтору з водних розчинів.

Огляд методів видалення фтору. Фтор – один з найбільш реакційно-активних хімічних елементів і тому зустрічається на земній поверхні не в індивідуальному стані, а у вигляді сполук. Фтор широко поширений у природі і знаходиться в мінералах, рудах, ґрунтах, атмосфері, природних водах, рослинних та тваринних організмах. Одним із показників якості природних вод є вміст фтору. Потрапляючи у рослини, організм тварини чи людини, фтор взаємодіє з залізом, марганцем, нікелем та іншими хімічними елементами та утворює комплексні сполуки, які депресують ферменти, порушують обмін речовин та дихання. У результаті заміщення фтором гідроксид-іонів в гідроксидапатиті, який є головною складовою кісткової тканини, з'являються різні захворювання скелету тварин, а у людині розвивається флюороз. При тривалому потрапленні до організму людини фтористі сполуки здійснюють токсичний вплив на серцево-судинну та центральну нервову системи, а також на роботу печінки, нирок, функції залоз. Саме ці проблеми сприяли встановленню регламентованого вмісту фтору у питній воді, а саме 0,7-1,5 мг/дм³. Встановлення нижньої межі за даним показником якості питної води обумовлено тим, що при використанні води з низьким вмістом фтору спостерігається захворювання на карієс. Рекомендована оптимальна кількість фторидів, які надходять до організму людини, становить 1,3-1,9 мг за добу.

До найпоширеніших фторвмісних мінералів відносяться: селлаїт (MgF₂) - 61%; вільліоміт (NaF) – 55%; флюорит (CaF₂) – 49%; кріоліт (Na₃AlF₆) – 45%; бастнезит ((Ce, La) (CO₃)F) - 9%; фторапатит (Ca₃(PO₄)₃F – 3-4% та ін. Повсюдне поширення розчинних фторвмісних сполук у породах та ґрунтах обумовлює наявність фтору в природних та підземних водах, що використовуються для питного водопостачання. Відомо, що у морській воді кількість фтору становить ~1,0 мг/дм³, а у більшості поверхневих джерел (річках, озерах, водосховищах) вона коливається в межах від 0,3-2,5 мг/дм³. Високий вміст фтору в деяких поверхневих водоймах може бути наслідком або географічного місцезнаходження, або забруднення техногенного або антропогенного походження, хімічних і фізичних характеристик водоносного шару, пористості та кислотності ґрунту та каміння, температури, дії присутніх хімікатів тощо.

У підземних джерелах вміст фтору іноді досягає 10-12 мг/дм³ (Україна, Італія, Індія). Частка підземних вод, що служать джерелом питного водопостачання у різних країнах, залежить від їхньої забезпеченості

водними ресурсами та якості останніх. У різних країнах світу частка підземних вод варіюється від невеликих до значних: Японія – 5%; Україна – 15-18%; США – 25%; ФРН – 71%; Індія – 85% тощо.

Зазвичай, для централізованих систем питного водопостачання використовуються маломінералізовані, бактеріально чисті артезіанські води, що відповідають вимогам стандартів на питну воду, що подаються споживачеві без очищення. Але останнім часом у всьому світі внаслідок господарської діяльності людини погіршується якість не лише поверхневих, а й природно захищених підземних вод.

Згідно з останніми вимогами ВООЗ вміст фтору в питній воді має знаходитись у межах 0,5-1,5 мг/дм³. Через соціально-економічні та географічні причини у різних країнах гранично допустимі концентрації фтору в питній воді коливаються поблизу цього діапазону: США – 0,6-0,9 мг/дм³ Індія – 1,0-1,5 мг/дм³; Україна – 0,7-1,5 мг/дм³. Використання підземних джерел для питного водопостачання більш ніж у 20 розвинених країнах неможливо без видалення надлишкових концентрацій фтору. Проблема знефторення підземних вод, що використовуються для питного водопостачання, актуальна і для України, оскільки кількість фтору в її підземних джерелах становить у середньому 2,5 - 5,0 мг/дм³, досягаючи в деяких областях, наприклад, у Полтавській, і більше високих значень (до 12 мг/дм³).

Існують різні методи очищення водних розчинів від іонів фтору: осадження, мембранні процеси, електрокоагуляція, адсорбція, іонний обмін [1–5]. Кожен із цих методів має свої переваги та недоліки.

1. Осадження та співосадження

Видалення фтору з води зумовлене або осадженням його у вигляді малорозчинних основних солей, або сорбцією цих іонів на активних осадах відповідних гідроксидів. В методах осадження як реагенти використовуються солі кальцію, магнію, алюмінію, заліза тощо. Найпростішим і найпоширенішим способом є метод осадження за допомогою сполук кальцію з метою утворення осаду фториду кальцію (CaF₂) [6]. Для видалення фторид-іону з кислих розчинів використовують суспензії гідроксиду кальцію (Ca(OH)₂), карбонату кальцію (CaCO₃) або їх суміші, які одночасно нейтралізують кисле середовище, а іон кальцію, що перейшов у розчин, взаємодіє з фторид-іоном. Альтернативою суспензіям карбонату та гідроксиду кальцію є добре розчинний хлорид кальцію (CaCl₂).

Поширені методи видалення фторидів за допомогою коагулянтів та адсорбентів на основі Al, Fe і Ti, які враховують конкуруючі іони та сприяють утворенню фторидних комплексів алюмінію та видаленню фторидів шляхом співосадження з галуном [7]. Сульфат алюмінію був ефективніший, ніж інші коагулянти, для видалення фторидів у діапазоні рН від 6 до 8. Нанокристалічний TiO₂ більш ефективно видаляє фториди, ніж гідроксиди Al і Fe в діапазоні рН від 3 до 5. Конкуруючи у воді аніони зменшують видалення фторидів в наступному порядку: фосфат (2,5 мг/дм³) > арсенат (0,1 мг/дм³) > гідрокарбонат (200 мг/дм³) > сульфат (100 мг/дм³) = нітрат (100 мг/дм³) > силікат (10 мг/дм³) за рН 6. Вплив силікату став більш значимим при рН > 7. Величини дзета-потенціалу свідчать, що адсорбція фтору на поверхні є хемосорбційним процесом. Присутність фтору у розчині значно збільшувала концентрацію розчинного алюмінію при рН < 6,5. Візуальне дослідження Visual MINTEQ показало [7], що підвищена розчинність алюмінію викликана утворенням комплексів AlF²⁺, AlF₂⁺ та AlF_x. Комплекси AlF_x зменшували видалення фториду при взаємодії з сульфатом алюмінію.

Авторами [8] використано реактор з псевдозрідженим шаром (FBR) для очищення стічних вод, що містять фтор. Основний принцип цього методу полягає в використанні псевдозрідженого шару тверде/рідина, де використовуються відповідні частинки в ролі затравкових кристалів. Коли розчин надходить у псевдозріджений шар, додають кальцієві солі, щоб перетворити іони фтору на поверхні частинок затравкових кристалів в крупні частинки замість масового осадження в рідкій фазі як в традиційному осадженні. Під час процесу зерна стають більшими, і зерна вкриті фторидом кальцію, видаляються з дна реактора, замінюючи їх свіжими зернами. Ефективність видалення фториду кальцію з фактичних стічних вод (використовуючи SiO₂) сягала 93,97%.

В роботі [9] досліджували розділення та видалення окремо фосфату та фториду шляхом контролю значення рН з використанням La³⁺ як осаджувача. Було досліджено, що осадження LaF₃(тв.) переважало в діапазоні рН 1,0–4,0 з невеликим осадженням фосфату, тоді як LaPO₄(тв.) в основному утворювався в діапазоні рН 5,0–11,0 із залишками фтору в розчині. Крім того, утворені LaF₃ і LaPO₄ були оброблені розчином NaOH для регенерації осаджувача і рециркуляції фтору і фосфору, і ефективність регенерації досягла 97,4% і 74,3% відповідно. Зрештою, безперервний експеримент для змодельованих стічних вод

показав, що 97,7% фториду та 99,9% фосфату можна видалити та відновити запропонованим методом поетапного осадження.

Стічні води, що містять фторид іони, вимагають доочищення після обробки осадженням вапном для дотримання жорстких природоохоронних норм. Авторами встановлено [10], що коагуляція використовується як метод постобробки. Результати експерименту показали, що алюмінієві солі були більш ефективними, ніж солі заліза. Збільшення концентрації алюмінію призводить до значного зниження фтору. Ефективність видалення залежить від вихідного рН розчину. Найнижчі концентрації фтору досягнуто в діапазоні рН від 6 до 7, що підтверджує вплив гідроксиду алюмінію на видалення фтору. Крім того, збільшення початкової концентрації фтору призводить до високої концентрації залишкового фтору. Також було виявлено, що хлорид-, сульфат- і нітрат-іони мали незначний вплив на видалення фтору, у той час як багате карбонатом середовище інгібує сорбцію фтору. Механізм дефторування з використанням сульфату алюмінію був досліджений завдяки характеристиці осаду методами SEM/EDAX, XDR та FTIR. Рентгеноструктурний аналіз (XDR) висушеного осаду, отриманого в процесі коагуляції, показує утворення $Al_nF_m(OH)_{3n-m}$. Крім того, аналіз даних XDR і FTIR разом з SEM/EDAX і підвищення рН, що спостерігається в кінці обробки, дозволяють припустити, що адсорбція є переважним механізмом видалення.

Даний метод широко відомий, його основні переваги такі: дешевизна та доступність у виконанні, а також застосування недефіцитних реагентів. До основних недоліків слід віднести досить велику витрату та необхідність точного дозування реагентів, кінцева концентрація фториду в обробленій воді значною мірою залежить від розчинності осадженого фториду та солей кальцію і алюмінію, що збільшує небезпеку підвищення розчиненого алюмінію в питній воді та обумовлює суворий контроль рН.

2. Мембранні методи

Мембранні процеси (зворотний осмос, нанофільтрація, діаліз та електродіаліз) найбільш відомі з промислової точки зору для видалення фтору з підземних та стічних вод.

Зворотний осмос - це безперервний процес молекулярного поділу розчинів шляхом їх фільтрування під тиском через напівпроникні мембрани, що повністю або частково затримують молекули або іони розчиненої речовини.

Застосування методу зворотного осмосу обмежується необхідністю стабілізаційної обробки очищеної води не тільки за рН, а й по ряду солей, високою вартістю в порівнянні з іншими методами дефторування, утворенням та переробкою ретентату.

Нанофільтрація – баромембранний процес, дуже близький до процесу зворотного осмосу, що полягає у фільтрації рідини під тиском через напівпроникну мембрану. Проникність нано-фільтраційних мембран вища ніж у зворотноосмотичних.

Існує достатньо досліджень, присвячених можливості застосування даного методу для очищення води від іонів фтору [11–13].

Нанофільтрація – це ефективна технологія видалення фтору в процесах підготовки питної води, які характеризуються великим потоком води, високою швидкістю відновлення води, низьким робочим тиском тощо. У дослідженні [14] природний діатоміт був обраний для адсорбції фтору перед процесом нанофільтрації. Впливи дозування діатоміту, рН, іонної сили та концентрації аніонів досліджували у серії адсорбційних експериментів. Адсорбція фтору посилювалася при $pH < 5$, та зменшувалася при $pH > 5$. Крім того, було досліджено поєднання процесу адсорбції та нанофільтрації і підтверджено, що природний діатоміт може забезпечити відповідність пермеатної води до стандарту нанофільтрації. Результати цього дослідження продемонстрували, що природний діатоміт є ефективним для використання як адсорбент попередньої обробки для системи нанофільтрації для дефторування води з високим вмістом фтору.

Переваги нанофільтрації: висока продуктивність, не потрібні додаткові реагенти. До недоліків методу можна віднести високі капітальні витрати на експлуатацію та технічне обслуговування, видалення цінних компонентів.

Ключові переваги та недоліки для зворотного осмосу та діалізу дуже схожі. Переваги: ці процеси дуже ефективні для видалення фтору; дозволяють обробляти та знезаражувати воду за один етап; забезпечують постійну якість води; не потребують ніяких хімікатів і мають дуже просте обслуговування; термін служби мембрани досить тривалий, тому проблема регенерації або заміни зустрічається рідше; працюють в широкому діапазоні рН; втручання з боку інших іонів не спостерігається; здійснюються в простому, надійному автоматизованому режимі роботи з мінімальною кількістю робочої сили з використанням компактною модульною

моделі. Недоліки процесу: видаляють всі іони, присутні у воді (а оскільки деякі мінерали необхідні для правильного росту, після очищення потрібна ремінералізація); дорогий у порівнянні з іншими варіантами; вода стає кислою і потребує корекції рН; багато води витрачається у вигляді розсолу, утилізація якого є проблемою.

3. Діаліз

Існують дослідження з видалення фтору із води методом діалізу [15–17].

Діаліз - звільнення колоїдних розчинів та розчинів високомолекулярних речовин від розчинених низькомолекулярних сполук за допомогою напівпроникної мембрани. За рахунок дифузії всі іони колоїдного розчину, які здатні пройти через отвори мембрани, будуть переходити в розчинник, а більші колоїдні частинки залишаться в розчині.

До переваг даного методу можна віднести простоту процесу та низькі витрати. Головним недоліком є тривалість процесу.

Електродіаліз також може застосовуватися для очищення води від іонів фтору [18–21].

Електродіаліз – процес мембранного поділу, в якому іони розчиненої речовини переносяться через мембрану під дією електричного поля. Між катодом і анодом міститься велика кількість катіоно- і аніонообмінних мембран. Результат електродіалізного знесолення води полягає у формуванні концентрованого та очищеного розчинів у різних камерах, що чергуються.

Згідно з даними [19] при початковому вмісті фтору в розчині 510 мг/дм³ можна досягти зниження концентрації методом електродіалізу до необхідних норм (1,5 мг/дм³). Зі збільшенням загальної кількості солі (фторидів та хлоридів) у воді також спостерігається збільшення споживання електричної енергії (варіювалася від 0,121 до 0,895 кВт·год/м). Це означає, що концентрація розчиненої речовини впливає на експлуатаційні витрати електродіалізу.

У роботі [22] досліджена ефективність електрокінетичної обробки для видалення фтору з червоного шламу. Три електрокінетичні експерименти проводили в саморобному електрокінетичному апараті з деіонізованою водою як електролітом, а градієнт потенціалу встановлювали на рівні 0,5, 1,0 і 1,5 В/см відповідно. Результати показали, що вміст фтору в червоному шламі поступово зменшувався, а властивості червоного шламу, такі як рН та електропровідність, були значно перерозподілені від катодних до анодних областей після електрокінетичної обробки. Серед заданих градієнтів потенціалу швидкість видалення фтору збільшувалася з градієнтом потенціалу: 1,5 В/см мав найвищу швидкість видалення 63,2%, а 1,0 В/см мав дуже значний і стійкий електроосмотичний потік. Це дослідження показало, що електрокінетична обробка є доволі новим методом, який має високу ефективність і перспективне застосування для видалення фтору з червоного шламу.

4. Електрокоагуляція

Електрокоагуляція – спосіб очищення води з використанням постійного електричного струму, який подається на занурені у воду електроди. У ході процесу електроди поступово розчиняються, іони металів вступають у реакцію із забруднюючими речовинами, утворюючи пластівцеподібні осади, які легко видаляються з води.

Електрокоагуляційне знефторення дозволяє видаляти фтор завдяки формуванню високоактивного гідроксиду алюмінію внаслідок анодного розчинення алюмінієвих електродів [23–25].

Авторами [24] вивчено вплив миш'яку на процес очищення ґрунтових вод від фтору. При початковій концентрації фтору 2,5 мг/дм³ вдалося знизити концентрацію до 0,15 мг/дм³ при енергоспоживанні 0,34 кВт·г/м³. Гідроксидні групи алюмінієвих пластівців, що утворюються в процесі анодного розчинення, заміщуються аніонами фтору.

Досліджено ефективність процесу електрокоагуляції з алюмінієвими електродами для видалення фторидів із промислових стоків, отриманих у металургійній промисловості [25]. Після обробки концентрація фтору знизилась з початкових 4–6 мг/дм³ до 0,5 мг/дм³.

Проведено дослідження з очищення стічних вод флотації від фторвмісних сполук [26] на алюмінієвих електродах. Електрокоагуляції піддавалася пульпа з вихідною концентрацією фтору, що дорівнює 12 мг/дм³. При щільності струму 1 кА/м² протягом 6 хвилин, ступінь очищення 80 % дозволяє досягти залишкову концентрацію фтору 2,5 мг/дм³.

Вивчалась можливість застосування методу електрокоагуляції з використанням залізних та алюмінієвих електродів для видалення фторидів з води, що кондиціонується до норм питної води [27]. Експериментальні

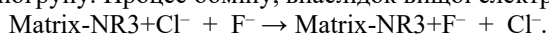
результати показали, що алюмінієвий електрод ефективніший для видалення фториду. Через 40 хвилин при вихідному рН 7,5 при 20 В ефективність очищення від фтору становила 97,86%. Рекомендована межа вмісту фториду (1,5 мг/дм³) була отримана через 10 хвилин при 20 В.

До переваг даного методу відноситься високий ступінь очищення, простота технологічної схеми та відсутність потреби в реагентах. Недоліками методу електрокоагуляції є значна витрата електроенергії і металу електроду, підвищений знос обладнання і вразливість установок, утворення відходів, що не утилізуються, також регулювання і контроль процесу представляє складне завдання. Крім матеріалу анодів та відстані між ними, на результат впливають швидкість руху води, температура та хімічний склад, щільність та напруга струму. Забезпечити стабільність цих параметрів за умов гідроохисних споруд практично неможливо.

Перераховані вище способи очищення вимагають значних витрат реагентів або електроенергії, також складність полягає в експлуатації та багатостадійності процесів, іноді недостатня ефективність очищення.

5. Іонообмінний метод

Відомо, що аніонообмінні смоли різної основності, поверхня яких насичена OH⁻ або аніонами, здатні видаляти з води фторид-іони [28–30]. Найбільша ємність притаманна аніонітам, що містять четвертинну аміногрупу. Процес обміну, внаслідок вищої електронегативності F⁻, протікає за реакцією:



На початку процесу фільтрування через аніонітовий фільтр практично весь фтор затримується завантаженням, тому за необхідності фільтрат розбавляють вихідною водою.

При здійсненні порівняльної оцінки ефективності вилучення фтору з води (2,8 мг F⁻/дм³) при використанні наступних аніонообмінних смол у гідроксидній формі: Tulsion A'27, Lewatit MН'59, Deaceodite FF'1P, Amberlite IRA'400 [29, 31] встановлено, що обмінна ємність підвищується у вказаному ряду ліворуч і дорівнює відповідно 32, 96, 130, 232 мг F⁻/дм³. Суттєво впливає на аніонообмінну ємність наявність сульфатних, карбонатних та інших аніонів, що конкурують із фтор-іоном [32]. Процес іонного обміну може бути ефективним лише за концентрації фториду менше 10 мг/дм³.

Катіонообмінні смоли, попередньо оброблені розчином сульфату [30, 33] або оксихлоридом алюмінію, також можуть бути використані як дефторуючі матеріали. Обмінна ємність таких завантажень дещо вища, ніж у випадку аніонітів. Відновлення іонообмінної здатності проводиться послідовною обробкою 1% розчином сульфату [31] або 2-4% розчином основного хлориду алюмінію та водою. Для більш ефективної регенерації рекомендовано попередню обробку катіоніту 1 М розчином хлоридної кислоти.

Незважаючи на 90-95% видалення фтору та можливість зберегти смак і колір води в незмінному вигляді, метод характеризують: висока собівартість процесу через вартість самого матеріалу, регенерацію, необхідність утилізації фтор-збагачених відходів; зниження ефективності очищення у присутності конкурентно здатних аніонів; низьке рН очищеної води та забруднення її хлор-іонами. З урахуванням сказаного, використання іонообмінних смол доцільно при одночасному знесолюванні та видаленні надлишкового фтору з води [28, 31, 34].

6. Сорбційні методи

Сорбційні методи очищення води викликають особливий інтерес з точки зору ефективності, економічності та простоти експлуатації. У контексті методології дефторування, адсорбція позначається як «передня лінія оборони, що розвивається» [35]. На сьогоднішній день існує досить велика кількість досліджень із видалення іонів фтору з водних розчинів за допомогою даних методів [36, 37].

Як сорбційні матеріали та їх модифікації для видалення фтору з води використовують активований оксид алюмінію [38], хітозанові кульки [39], вуглецевмісні речовини [40], оксиди та гідроксиди металів [41, 42], композитні сорбенти [43] тощо. З іншого боку, природні корисні копалини зазвичай асоціюються з більш дешевим виробництвом, що викликало інтерес серед дослідників, таких як доломіт [44], гідроксиапатит [45], латеритний ґрунт [46], вапно [47], пемза [48] і цеоліт [49].

Шаруватий композит на основі алюмінію [50], який був синтезований шляхом спільного осадження з наступним прожарюванням Al₂(SO₄)₃ при 450°C в атмосфері N₂, використаний для видалення іонів фтору з промислового розчину сульфату цинку. Теоретична максимальна адсорбційна здатність становила 5,62 мг/г. Великою перевагою даного сорбенту є те, що дослідження регенерації показує, що адсорбент можна повторно використати простим методом промивання лугом з наступним травленням.

Аморфний пористий шаруватий Al_2O_3 [51], отриманий з металоорганічних каркасів фумарату алюмінію (AlFu MOFs) шляхом випалу за 773 К на повітрі, був застосований для видалення іонів фтору з промислового розчину ZnSO_4 . Теоретична максимальна адсорбційна ємність становила 12,05 мг/г. Регенерація аморфного пористого шаруватого Al_2O_3 свідчить, що адсорбент можна повторно використовувати для зниження собівартості виробництва.

Шаруватий подвійний гідроксид алюмінію та кальцію [52] синтезували контрольованим способом і досліджували його ефективність як потенційного адсорбенту для видалення фтору. Максимальна адсорбційна здатність сорбенту становила 247,1 мг/г (за 308 К). Для практичного застосування в адсорбційній колоні сорбент вводили в полісульфон для утворення сферичних змішаних матричних кульок із середнім діаметром 2,8 мм. Подовжені макропорожнечі всередині кульок сприяли дифузії фтору до місць адсорбції. Максимальна адсорбційна здатність змішаних матричних кульок становила 90 мг/г (при 308 К). Відпрацьований адсорбент можна регенерувати за допомогою 0,1(M) NaOH та 1(M) NaNO_3 .

Активовані оксид алюмінію після попередньої обробки сульфатом алюмінію показав високі результати видалення фтору з питної води. Ступінь очищення досягає 90-95% [38]. Встановлено, що адсорбційна здатність активованого реактивованого оксиду алюмінію становить 4,06 г/кг за рН 7. Виявлено, що адсорбційна здатність активованого оксиду алюмінію сильно залежить від швидкості потоку, концентрації іонів фтору у вихідному розчині і висоти шару.

Проте виробництво активованого оксиду алюмінію у вигляді гранул досить дорогий і трудомісткий процес, а дешеві природні матеріали, що не модифіковані, менш ефективні, ніж синтезовані сорбенти.

Бінарний оксид заліза та алюмінію (FeAlO_xH_y), оксигідроксид алюмінію (AlO_xH_y) та оксигідроксид заліза (FeO_xH_y) були досліджені з метою оцінки їх ефективності видалення фторидів у присутності арсенату [34]. Експерименти з періодичної адсорбції проводилися за 25°C. AlO_xH_y показує хорошу ефективність, коли арсенат і фторид одночасно видаляються в широкому діапазоні рН 4-11. Найкращі результати були отримані при слабкокислому рН 6 через вплив електростатичної сили. При використанні FeO_xH_y видалялося до 18,4% фтору, при використанні AlO_xH_y видалялося до 29,4% фториду, а при використанні FeAlO_xH_y видалялося до 64,5% фториду.

Для очищення питної води від фтору застосовувалися леговані сульфатом наночастинки $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ із магнітною сепарацією [42]. Експерименти адсорбції проводили з 100 см³ розчину фториду з початковою концентрацією в діапазоні від 2 мг/дм³ до 160 мг/дм³ і 0,1 г сорбенту протягом 7 годин за 25 °С, початкове значення рН розчинів становило від 2 до 12. Автори цього дослідження також встановили вплив конкуруючих аніонів (хлорид, нітрат, сульфат та фосфат) на адсорбцію фтору при фіксованій початковій концентрації аніонів (2 ммоль/дм³) та вихідних концентрацій фториду 5 мг/дм³ та 20 мг/дм³ при рН 7. Завдяки моделі Ленгмюра, розрахована сорбційна ємність фториду досліджуваного сорбенту склала 70,4 мг/г при рН 7.

Дослідження [53] спрямоване на розробку нового композитного пінополіуретану з нанесенням активованого нано- Al_2O_3 для видалення фтору. Пропонований матеріал розроблено з використанням гідрохлориду дофаміну як адгезиву, що з'єднує групу адсорбційної функції активованого нано- Al_2O_3 та пінополіуретану. Активовані нано- Al_2O_3 був охарактеризований за допомогою SEM та XRD, і результати показали, що гідрофільність поверхні пінополіуретану- Al_2O_3 значно зросла в порівнянні з вихідним пінополіуретаном. Піна стабільно видаляла фтор з максимальною адсорбційною здатністю 2,08 мг/г. Матеріал показав гарну регенерацію в розчині фтору 10 мг/дм³ після 5 циклів.

Новий подвійний функціональний мікросферний адсорбент [54] з натрієвого композиту альгінат/карбоксиметилцелюлоза, наповнений кальцієм та алюмінієм був розроблений для видалення фтору та урану з водного розчину. Експерименти проводилися за різних умов: рН, температури, початкової концентрації та часу контакту. Максимальна кількість адсорбції для фтору становить 35,98 мг/г при рН 2,0, 298,15 К, для урану - 101,76 мг/г при рН 4,0, 298,15 К. Обидва процеси адсорбції добре описуються моделлю Ленгмюра.

Останнім часом проведено значну роботу з розробки нових сорбентів, модифікованих іонами металів, з метою видалення фторидів [55, 56]. Іони металів, адсорбовані на пористих сорбентах або матеріалах-носіях, показали перспективні результати.

Для видалення фтору із води використовували природний цеоліт модифікований іонами Al(III), La(III) і ZrO(II) [55]. Зразки природного цеоліту попередньо кондиціонували розчином HNO_3 (ZEO-1), розчином NaNO_3 (ZEO-2) та деіонізованою водою (ZEO-3) перед завантаженням Al(III), La(III) та ZrO(II) на сорбційний матеріал. Цеоліт типу ZEO-1 мав значно більш високу ємність, ніж ZEO-2 та ZEO-3. Металообмінні ємності

склали 0,233, 0,089, 0,090 ммоль/г для ZrO(II), La(III) та Al(III) відповідно. Відсоток видалення фтору з водного розчину, що містить 2,5 мг F/дм³, становить 94 % з використанням активованого металом цеоліту (ZEO-1) при концентрації адсорбенту 6 г/дм³.

Використовують синтезовані білкові волокна як сорбенти видалення фтору з води [56]. Сорбент насичували іонами металів Zr(IV), Al(III) та Fe(III). Насичений сорбент Zr(IV) мав максимальну адсорбційну здатність рівну 58,41 мг/г. У сорбенті, модифікованого Al(III) та Fe(III), адсорбційна здатність 37,51 та 15,24 мг/г відповідно. Модифіковані сорбенти демонструють досить значне видалення фтору у широкому діапазоні значень рН 4-9. Термодинамічні параметри вказують, що природа сорбції є спонтанною та екзотермічною.

У роботі [57] застосовано простий синтетичний метод для успішного виготовлення металевих органічних каркасів (MOF) на основі цирконію. Наступні дослідження показали, що синтезований матеріал був високостабільним і мав значно ефективну адсорбцію фтору в широкому діапазоні рН від 3 до 10. Більше того, максимальна адсорбційна здатність (мг·г⁻¹) для ізотерм Ленгмюра становить 204,08, що є найкращою продуктивністю на сьогодні для MOF на основі Zr.

Кістковий вуглець привернув значну увагу завдяки своїй низькій вартості, простоті приготування та біосумісності [58, 59]. В іншій роботі [60] досліджено адсорбційну здатність кісткового вуглецю порівняно з гідроксиапатитом. Адсорбційна здатність обох адсорбентів різко зросла при зниженні рН від 7,0 до 5,0. Крім того, адсорбція фтору на кістковому вуглецю зумовлена наявністю гідроксиапатиту.

В якості сорбенту використовують не тільки обвуглені кістки, а й інші біологічні залишки, як в цьому дослідженні [61], де синтезували біовугілля з шкірки кавуна (*Citrullus lanatus*) та досліджували на предмет ефективності дефторування. Було досліджено фактори, що впливають на видалення фтору, включаючи рН, дозування адсорбенту, початкову концентрацію та час контакту. Максимальна адсорбційна здатність фтору становила 9,5 мг/г. Наявність інших аніонів, таких як HCO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ та NO₃⁻ (100 мг/дм³), мало впливала на адсорбцію фтору. Даний сорбент може бути ефективним для видалення фтору із природних та промислових стічних вод.

Також біологічний вуглець може бути використаний в поєднанні сорбції та електродіалізу – електросорбції [62]. Ключова роль в електросорбції – використання економічного, екологічно чистого та ефективного електродного матеріалу. Нині багато існуючих досліджень з одержання пористого вуглецевого матеріалу зосереджені на введенні додаткового легуючого агента та активаційного реагенту. Однак інформація про одержання чистого пористого біовугілля та притаманне екологічне значення нехтується. Тут для ємнісного видалення фтору застосовано перетворення відходів біомаси в пористе біовугілля. Результати показали, що ємність пористого біовугільного електрода становила 1,28 мг/г, що було покращено на 48,8% на відміну від електрода з активованим вугіллям. Електрод був регенований без використання будь-яких хімікатів і міг виробляти струм для відновлення енергії. Також важливим є те, що експеримент безперервного потоку показав ефективність видалення F⁻ на 91,98% у зразках модельних стічних вод. Висока питома ємність, низький внутрішній опір і відповідний розподіл пор є відповідальними за механізм видалення F⁻.

Запропонована нова гіпотеза [63] про те, що затравкові кристали і бактерії на основі мікробно-індукованого осадження кальцію синергічно видаляють фторид (F⁻) з підземних вод. Аналіз SEM-EDS, FTIR та XRD показали, що переважний механізм видалення F⁻ даним сорбентом можна віднести до хемосорбції, іонного обміну та спільного осадження. Більше того, іонний обмін і спільне осадження (залучення PO₄³⁻) були підтверджені більшою мірою, ніж хемосорбція (залучення CaCO₃ та CaSO₄). Як робочий, багаторазовий та екологічно чистий метод має перспективне застосування в очищенні забруднених фтором підземних вод.

Природу адсорбції фтору [64] на чистій і легованій N₂ поверхні MgAl₂O₄ досліджено за розрахунками на основі теорії функціоналу густини. Результати розрахунку показують, що поверхня MgAl₂O₄ має високу адсорбційну ємність по фтору, та не є гідрофільною. Поверхня MgAl₂O₄ (100) легована азотом, демонструє найвищу ефективність адсорбції фтору, а атом фтору переважно адсорбується на місці містка Mg-Al. Інтенсивність адсорбції фтору має такий порядок: легований азотом MgAl₂O₄ (100) > Al₂O₃ (0001) > MgAl₂O₄ (100) > MgO (100). Згідно з аналізом заряду Гіршфельда, чудові показники адсорбції фтору MgAl₂O₄, легованого азотом, пояснюються ефектом електронної компенсації атома азоту та сильними електростатичними взаємодіями. Усі ці докази демонструють той факт, що легований азотом MgAl₂O₄ є перспективним сорбентом для видалення фтору.

Досліджено [65] видалення F⁻ з водного розчину за допомогою модифікованого лантаном та церієм мезопористого оксиду алюмінію (La/MA та Ce/MA). Адсорбцію досліджували в системах періодичної та

колонкової адсорбції. Результати серійного експерименту показали, що адсорбційну здатність адсорбентів реєстрували в такому порядку: La/MA>Ce/MA>мезопористий оксид алюмінію (MA). Максимальна адсорбційна здатність La/MA становила 26,45 мг/г. Крім того, було досліджено вплив співіснуючих аніонів на видалення F⁻, і було вказано, що на ефективність видалення незначно впливала присутність Cl⁻ і NO₃⁻, тоді як SO₄²⁻ і CO₃²⁻ викликали різке падіння ефективності видалення.

Автори [66] досліджували фторсорбційні характеристики цеоліту F-9, що містить поверхнево-активні центри, створені шляхом обміну Na⁺-пов'язаний цеоліт з іонами Al³⁺ або La³⁺. Вивчено вплив рН та вмісту гідрокарбонату на видалення фтору. З параметрів ізотерми Дубинина-Радушкевича, показано, що сорбція на цеоліті, модифікованому алюмінієм, узгоджується з механізмом іонного обміну, тоді як сорбція на цеоліті, модифікованому лантаном, має фізичну природу, пов'язану з електростатичною взаємодією. Також зазначено, що більш високий рН зменшував спорідненість активних центрів фтору. Після тестування ефективності модифікованого цеоліту з використанням природних забруднених фтором ґрунтових вод автори дійшли висновку, що модифікований алюмінієм цеоліт виявився кращим, ніж модифікований лантаном.

Природні мінерали є потужним джерелом сорбентів, але для досягнення високої ефективності їх потрібно модифікувати, цьому процесу присвячено досить багато досліджень.

Як об'єкт для модифікації автори [67] обрали тилбітовий цеоліт, природний цеоліт з високою кристалічністю та системою відкритих пор, що був модифікований розчином FeCl₃. Дослідження адсорбційних властивостей отриманого сорбенту показали, що концентрація фтору може досягати нижнього рівня 1 мг/дм³ за оптимальних умов (зі співвідношенням тверда речовина/розчин 1:100 і часом контакту 2 години та рН 6,94), при початковій концентрації фтору 10 мг/дм³. Максимальна адсорбційна здатність по фториду становить 2,31 мг F⁻/г сорбенту. Важливим фактором для будь-якого сорбенту є здатність до регенерації для повторного використання в багатьох циклах роботи. Адсорбент десорбували розчином HCl 1 моль/дм³ і регенерували з використанням розчину FeCl₃ 0,1 моль/дм³. Випробування на адсорбцію регенерованого зразка показали, що модифікований цеоліт не має очевидного зниження адсорбційної здатності після трьох циклів (загальне зниження адсорбційної здатності на 5%).

Авторами [68] досліджено цеоліт, модифікований лантаном. Максимальна здатність до дефторування досягала 141,5 мг/г з молярним співвідношенням F/La 4,21. Перевагою даного сорбенту є те, що адсорбція була швидкою, і понад 90% видалення фтору було завершено протягом 20 хв. Завдяки тому, що лантан є селективним допуючим елементом конкуренції звичайних аніонів хлориду, сульфату, нітрату та ацетату, концентрація якої була в 25 разів вищою, ніж фториду, не спостерігалася ні при рН 6,3, ні при рН 8,8, лише гідрокарбонат сильно конкурував із фторидом при рН 8,8, але конкуруючого ефекту можна було повністю уникнути, знизивши робоче значення рН до 6,3. Цей сорбент можна багаторазово використовувати для адсорбції фториду після десорбування адсорбованого фториду розчином NaOH.

Авторами [69] було досліджено термічно оброблений за різних температур (100–1000 °С) природний палигорський, що є природною багатою магнієм глиною. Для оцінки адсорбційних властивостей на кальцинованих зразках палигорського здійснено сорбційні експерименти в широкому діапазоні рН (4–11) з початковою концентрацією F⁻ 0,5 мМ (тобто 9,5 мг/дм³) і виявлено, що термічна активація покращила ефективність дефторування різною мірою, залежно від рН і температури прожарювання. Наприклад, у кислих умовах рН (наприклад, рН 5) необроблений палигорський показав 59% видалення фториду (2,2 мг F⁻/г) із розчину. Для порівняння, усі зразки, прожарені при 200–600 °С, дали незначне покращення адсорбції, з ~65% (2,5 мг F⁻/г) при 200 °С, ~73% (2,8 мг F⁻/г) при 400 °С і ~71% (2,7 мг F⁻/г) при 600 °С.

В [70] три різні цеолітові структури: кліноптилоліт, морденіт і шабазит, були модифіковані залізом, цирконієм і поєднанням залізо-цирконій, щоб порівняти їх поведінку щодо видалення фтору з водних розчинів. Після модифікації залізом та/або цирконієм вміст заліза (8–18 мас.%) у зразках був вищим, ніж цирконій (2–10 мас.%). Проте адсорбційна здатність модифікованих цирконієм фторидів (до 2,5 ± 0,12 мг/г) була вищою, ніж у заліза (до 1,6 ± 0,15 мг/г). Збагачені цеолітом модифіковані залізом і цирконієм матеріали показали найвищу адсорбційну здатність у такому порядку: ZM-FeZr (3,5 ± 0,15 мг/г) > ZCH-FeZr (2,6 ± 0,02 мг/г) > ZC-FeZr (1,8 ± 0,10) мг/г). Модифіковані сорбенти на основі морденіту та шабазиту показали найвищу ефективність видалення фториду.

Дане дослідження [71] спрямоване на виявлення механізму адсорбції та ефективності природного стильбіту з алюмінієвим покриттям для видалення фтору. Результати дослідження показали, що 10 мг/дм³ фтору зменшується до ~0,339 мг/дм³ при використанні Alc-STI, при цьому максимальна адсорбційна здатність

становила 11,52 мг/г. При дослідженні механізму адсорбції було з'ясовано, що він пов'язаний з функціональними групами алюмінію, силанолу та гідроксилу, а також молекулами води в Alc-STI.

Результати дослідження [72] показують, що зразки з вмістом переважно таких різновидів цеолітів як аналіцит та морденіт, мають максимальну здатність до дефторування 0,47 мг(F⁻)/г; при цьому цей адсорбент здатний знизити концентрацію фтору нижче норми ГДК, яка становить 1,5 мг/дм³. Крім того, після десорбції фториду з адсорбенту розчином NaOH, такий регенований адсорбент зберігає 56% початкової здатності до дефторування.

Автори [73] використовували La(III)-модифікований цеоліт і його максимальні адсорбційні здатності становлять 20,83 і 23,04 мг/г при 303 і 313 К відповідно. Крім того, концентрація фтору в промисловому розчині сульфату цинку знижується з 98,05 до 44,09 мг/дм³ при дозі адсорбенту 15 г/дм³. У стані рівноваги адсорбційна здатність фториду перевищує 7 мг/г у змодельованому розчині (початкова концентрація фториду 100 мг/дм³).

У дослідженні [74] було запропоновано адсорбент на основі модифікованого залізом осаду після коагуляційного очищення для підвищення ефективності видалення та дослідили пов'язаний механізм. Максимальна адсорбційна здатність природного, синтетичного та модифікованого осаду досягала 6,09 та 16,09 мг/г за природного рН (рН 6,5). Адсорбційна здатність залишалася стабільною при рН 4–9, тому сорбент можна адаптувати до широкого діапазону умов застосування. Співіснуючі аніони, такі як NO₃⁻, Cl⁻ і SO₄²⁻, мали лише незначний вплив на адсорбцію F⁻, тоді як HCO₃⁻ сильно перешкоджає адсорбції F⁻ на сорбенті.

В роботі [75] досліджено вплив модифікації природного цеоліту іонами металів (Cd²⁺, Ba²⁺ та Mn²⁺) на ефективність видалення фториду з розчину. Результати свідчать про те, що присутність Mn і Cd відповідно збільшує швидкість сорбції фториду в ~ 28,3 і ~ 10,9 рази, максимальна сорбційна ємність збільшується в ~ 2,2 і ~ 1,7. Присутність Ba перешкоджає видаленню фтору.

Авторами [76] вивчено сорбційне видалення фтору з питної води за допомогою природного діатоміту та діатоміту пивоварних відходів, адсорбційна здатність становила 0,917 мг/г і 0,617 мг/г відповідно. Наявність інших аніонів на процес видалення фтору має незначний у порядку PO₄³⁻ > HCO₃⁻ > CO₃²⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ для обох адсорбентів. Матеріали можна використовувати для очищення води з низькою концентрацією фтору (≤ 5 мг/дм³) і можуть бути регеновані.

Метою роботи [77] було визначення ефективності видалення іонів фтору з водних розчинів і питної води за допомогою модифікованих алюмінієм: гематита, цеолітового туфа і кальцита. В якості модельного зразка було обрано питну воду з природним вмістом іонів фтору 8,29 мг/дм³. Гематит, цеолітовий туф і кальцит модифікували алюмінієм електрохімічним методом. Визначали вплив часу контакту та дози адсорбенту. Найвищу сорбційну ємність фтору (10,25 і 1,16 мг/г для водних розчинів і питної води відповідно) виявив модифікований алюмінієм цеоліт з дозуванням адсорбенту 10 г/дм³ і початковою концентрацією F⁻ 9 і 8,29 мг/дм³ для модельних розчинів і питної води відповідно (залишкові концентрації становили 0,08 і 0,7 мг/дм³ відповідно).

Таким чином, перевагами сорбційних методів є видалення фтору до 90%, сорбційні процеси є простими, ефективними, продуктивними та економічними, для максимального дефторування потрібен мінімальний час контакту, а відсоток регенерації високий.

До недоліків слід віднести наступне: процес сильно залежить від рН і працює лише в діапазоні рН 5-6, висока концентрація загальних розчинених солей може призвести до забруднення шару оксиду алюмінію; наявність сульфату, фосфату або карбонату призводить до іонної конкуренції; регенерація потрібна через кожні 4-5 місяців, якщо є можливою взагалі; утилізація осаду, наповненого фтором, також є проблемою; для роботи у промислових умовах потрібен кваліфікований персонал; сорбційні методи не ефективні, якщо концентрація загальних розчинених солей перевищує 1500 мг/дм³.

Висновки. Розглянуто переваги та недоліки методів осадження та співосадження, мембранних, електрохімічних, іонообмінних та сорбційних методів, які застосовуються для вилучення сполук фтору з водних розчинів. Встановлено, що найбільш простими, ефективними та продуктивними є сорбційні методи.

Перспективи подальших досліджень. Перспективними сорбентами процесів дефторування води є природні мінерали, насамперед, клиноптилоліт, нефелін, низькоякісні фосфорити та апатити, глауконіт, базальтові туфи, якими багаті надра України.

Список використаної літератури

1. T. Arfin and S. Waghmare, "Fluoride removal from water by various techniques: Review," *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, vol. 2, pp. 560–571, Dec. 2015.
2. J. Singh, P. Singh, and A. Singh, "Fluoride ions vs removal technologies: A study," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, no. 6, pp. 815–824, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.06.005>.
3. M. Mohapatra, S. Anand, B. K. Mishra, D. E. Giles, and P. Singh, "Review of fluoride removal from drinking water," *J Environ Manage*, vol. 91, no. 1, pp. 67–77, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>.
4. M. Suneetha, B. Sundar, and K. Ravindhranath, "Studies on defluoridation techniques: A critical review," vol. 8, pp. 295–309, Dec. 2015.
5. P. Renuka and K. Pushpanjali, "Review on Defluoridation Techniques of Water 1," 2013.
6. D. Atia and A. Hoggui, "Fluoride reduction from water by precipitation with Calcium Chloride and lime," *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, vol. 5, p. 129, Dec. 2015, doi: 10.4314/jfas.v5i2.1.
7. J. Zhang, T. Brutus, J. Cheng, and X. Meng, "Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 57, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jes.2017.03.015.
8. G. Zeng, B. Ling, Z. Li, S. Luo, X. Sui, and Q. Guan, "Fluorine removal and calcium fluoride recovery from rare-earth smelting wastewater using fluidized bed crystallization process," *J Hazard Mater*, vol. 373, pp. 313–320, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.03.050.
9. L. Xia *et al.*, "Stepwise removal and recovery of phosphate and fluoride from wastewater via pH-dependent precipitation: Thermodynamics, experiment and mechanism investigation," *J Clean Prod*, vol. 320, p. 128872, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.128872.
10. S. Aoudj, N. Drouiche, M. Hecini, T. Ouslimane, and B. Palaouane, "Coagulation as a Post-Treatment Method for the Defluoridation of Photovoltaic Cell Manufacturing Wastewater," *Procedia Eng*, vol. 33, pp. 111–120, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.PROENG.2012.01.1183.
11. M. Tahaikt *et al.*, "Fluoride removal from groundwater by nanofiltration," *Desalination*, vol. 212, no. 1–3, pp. 46–53, Jun. 2007, doi: 10.1016/J.DESAL.2006.10.003.
12. J. Hoinkis, S. Valero-Freitag, M. P. Caporgno, and C. Pätzold, "Removal of nitrate and fluoride by nanofiltration – a comparative study," *New pub: Balaban*, vol. 30, no. 1–3, pp. 278–288, 2012, doi: 10.5004/DWT.2011.2103.
13. B. Xi *et al.*, "Fluoride and Arsenic Removal by Nanofiltration Technology from Groundwater in Rural Areas of China: Performances with Membrane Optimization," <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2014.939761>, vol. 49, no. 17, pp. 2642–2649, Nov. 2014, doi: 10.1080/01496395.2014.939761.
14. L. Xu, X. Gao, Z. Li, and C. Gao, "Removal of fluoride by nature diatomite from high-fluorine water: An appropriate pretreatment for nanofiltration process," *Desalination*, vol. 369, pp. 97–104, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.DESAL.2015.04.033.
15. M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, and C. Gavach, "Fluoride removal from waters by Donnan dialysis," *Sep Purif Technol*, vol. 18, no. 1, pp. 1–11, Jan. 1999, doi: 10.1016/S1383-5866(99)00042-8.
16. T. Ruiz, F. Persin, M. Hichour, and J. Sandeaux, "Modélisation of fluoride removal in Donnan dialysis," *J Memb Sci*, vol. 212, no. 1–2, pp. 113–121, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00489-1.
17. A. Boubakri, N. Helali, M. Tlili, and M. ben Amor, "Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis using full factorial design," *Korean Journal of Chemical Engineering* 2014 31:3, vol. 31, no. 3, pp. 461–466, Feb. 2014, doi: 10.1007/S11814-013-0263-9.
18. F. Elazhar, M. Tahaikt, A. Zouahri, M. Taky, M. Hafsi, and A. Elmidaoui, "Defluoridation of Moroccan Groundwater by Nanofiltration and Electrodialysis: Performances and Cost Comparison," *webagris.inra.org.ma*, vol. 22, no. 6, pp. 844–850, 2013, doi: 10.5829/idosi.wasj.2013.22.06.268.
19. K. Majewska-Nowak, M. Grzegorzec, and M. Kabsch-Korbutowicz, "Removal of fluoride ions by batch electrodialysis," *Environment Protection Engineering*, vol. Vol. 41, no. nr 1, pp. 67–81, 2015, doi: 10.5277/EPE150106.
20. Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, S. Nicolas, and A. Elmidaoui, "Fluoride removal from brackish water by electrodialysis," *Desalination*, vol. 133, no. 3, pp. 215–223, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0011-9164(01)00102-3.

21. M. Arda, E. Orhan, O. Arar, M. Yuksel, and N. Kabay, "Removal of Fluoride from Geothermal Water by Electrodialysis (ED)," <http://dx.doi.org/10.1080/01496390802691307>, vol. 44, no. 4, pp. 841–853, Mar. 2009, doi: 10.1080/01496390802691307.
22. S. Zhu, D. Zhu, and X. Wang, "Removal of fluorine from red mud (bauxite residue) by electrokinetics," *Electrochim Acta*, vol. 242, pp. 300–306, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.05.040.
23. M. M. Emamjomeh and M. Sivakumar, "Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor," *J Environ Manage*, vol. 90, no. 2, pp. 1204–1212, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2008.06.001.
24. A. Guzmán, J. L. Nava, O. Coreño, I. Rodríguez, and S. Gutiérrez, "Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 2113–2120, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.10.108.
25. V. Khatibikamal, A. Torabian, F. Janpoor, and G. Hoshyaripour, "Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics," *J Hazard Mater*, vol. 179, no. 1–3, pp. 276–280, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.02.089.
26. Запов В, "Очистка сточных вод флотации от фторсодержащих соединений," *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*, vol. 15, no. 12, 2009, Accessed: Dec. 15, 2021. [Online]. Available: <https://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-stochnyh-vod-flotatsii-ot-ftorsodezhaschih-soedineniy>
27. A. Takdastan, S. E. Tabar, A. Neisi, and A. Eslami, "Fluoride Removal From Drinking Water by Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes," *Jundishapur Journal of Health Sciences 2014 6:3*, vol. 6, no. 3, Jul. 2014, doi: 10.5812/JJHS.21718.
28. Meenakshi and R. C. Maheshwari, "Fluoride in drinking water and its removal," *J Hazard Mater*, vol. 137, no. 1, pp. 456–463, Sep. 2006, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2006.02.024.
29. G. Singh, B. Kumar, P. K. Sen, and J. Majumdar, "Removal of Fluoride from Spent Pot Liner Leachate Using Ion Exchange," *Water Environment Research*, vol. 71, no. 1, pp. 36–42, Jan. 1999, doi: 10.2175/106143099X121571.
30. C. Castel, M. Schweizer, M. O. Simonnot, and M. Sardin, "Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process.," *Chem Eng Sci*, vol. 55, no. 17, pp. 3341–3352, Sep. 2000, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00009-9.
31. C. R. Nagendra Rao, "Fluoride and environment—a review," in *Proceedings of the third international conference on environment and health, Chennai, India*, 2003, pp. 15–17.
32. Y. Veressinina, M. Trapido, V. Ahelik, and R. Munter, "Fluoride in drinking water: the problem and its possible solutions/Fluoriid joogivees: probleem ja selle võimalikke lahendusi," *Estonian Academy of Sciences: Chemistry*, vol. 50, no. 2, pp. 81–89, Jun. 2001, Accessed: Dec. 16, 2021. [Online]. Available: <https://go.gale.com/ps/i.do?p=AONE&sw=w&issn=14060124&v=2.1&it=r&id=GALE%7CA198705960&sid=googleScholar&linkaccess=fulltext>
33. S. H. Lin and J. M. Liu, "Hydrofluoric Acid Recovery from Waste Semiconductor Acid Solution by Ion Exchange," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 129, no. 5, pp. 472–478, May 2003, doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:5(472).
34. J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, and Y. Magara, *Fluoride in drinking-water*. IWA publishing, 2006.
35. D. Mohan, R. Sharma, V. K. Singh, P. Steele, and C. U. Pittman, "Fluoride Removal from Water using Bio-Char, a Green Waste, Low-Cost Adsorbent: Equilibrium Uptake and Sorption Dynamics Modeling," *Ind Eng Chem Res*, vol. 51, no. 2, pp. 900–914, Jan. 2012, doi: 10.1021/IE202189V.
36. S. Waghmare and T. Arfin, "Defluoridation By Adsorption With Chitin -Chitosan-Alginate – Polymers – Cellulose – Resins – Algae And Fungi -A Review," *International Research Journal of Engineering and Technology*, vol. 02, pp. 1179–1197, Dec. 2015.
37. M. Habuda-Stanić, M. E. Ravančić, and A. Flanagan, "A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution," *Materials 2014, Vol. 7, Pages 6317-6366*, vol. 7, no. 9, pp. 6317–6366, Sep. 2014, doi: 10.3390/MA7096317.
38. A. K. Shrivastava and M. K. Sharma, "An innovative technique for removal of fluoride from drinking water," *Scientific Reviews and Chemical Communications*, vol. 2, no. 2, pp. 133–140, 2012.

39. N. Viswanathan, C. S. Sundaram, and S. Meenakshi, "Sorption behaviour of fluoride on carboxylated cross-linked chitosan beads," *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 68, no. 1, pp. 48–54, Jan. 2009, doi: 10.1016/J.COLSURFB.2008.09.009.
40. [40]M. Suneetha, B. S. Sundar, and K. Ravindhranath, "Removal of fluoride from polluted waters using active carbon derived from barks of Vitex negundo plant," *J Anal Sci Technol*, vol. 6, no. 1, pp. 1–19, Dec. 2015, doi: 10.1186/S40543-014-0042-1/TABLES/8.
41. R. Liu, W. Gong, H. Lan, T. Yang, H. Liu, and J. Qu, "Simultaneous removal of arsenate and fluoride by iron and aluminum binary oxide: Competitive adsorption effects," *Sep Purif Technol*, vol. 92, pp. 100–105, May 2012, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2012.03.020.
42. L. Chai, Y. Wang, N. Zhao, W. Yang, and X. You, "Sulfate-doped Fe₃O₄/Al₂O₃ nanoparticles as a novel adsorbent for fluoride removal from drinking water," *Water Res*, vol. 47, no. 12, pp. 4040–4049, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.WATRES.2013.02.057.
43. N. Viswanathan and S. Meenakshi, "Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite," *J Hazard Mater*, vol. 178, no. 1–3, pp. 226–232, Jun. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.01.067.
44. V. Chaudhary and S. Prasad, "Rapid removal of fluoride from aqueous media using activated dolomite," *Analytical Methods*, vol. 7, no. 19, pp. 8304–8314, Oct. 2015, doi: 10.1039/C5AY01044F.
45. M. Mourabet, A. el Rhilassi, H. el Boujaady, M. Bennani-Ziatni, R. el Hamri, and A. Taitai, "Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAP) using response surface methodology," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 19, no. 6, pp. 603–615, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.JSCS.2012.03.003.
46. A. Iriel, S. P. Bruneel, N. Schenone, and A. F. Cirelli, "The removal of fluoride from aqueous solution by a lateritic soil adsorption: Kinetic and equilibrium studies," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 149, pp. 166–172, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.ECOENV.2017.11.016.
47. W. Guan and X. Zhao, "Fluoride recovery using porous calcium silicate hydrates via spontaneous Ca²⁺ and OH⁻ release," *Sep Purif Technol*, vol. 165, pp. 71–77, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2016.03.050.
48. M. Malakoutian, N. Yousefi, and A. Fatehizadeh, "Fluoride Removal from Aqueous Solution by Pumice: Case Study on Kuhbonan Water," *Afr J Environ Sci Tech*, vol. 5, pp. 299–306, Jun. 2011.
49. Q. Cai, B. D. Turner, D. Sheng, and S. Sloan, "The kinetics of fluoride sorption by zeolite: Effects of cadmium, barium and manganese," *J Contam Hydrol*, vol. 177–178, pp. 136–147, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.JCONHYD.2015.03.006.
50. Z. Tian, W. Guo, Z. Zhang, Y. Lai, S. Ye, and J. Li, "Removal of fluorine ions from industrial zinc sulfate solution by a layered aluminum-based composite," *Hydrometallurgy*, vol. 171, pp. 222–227, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2017.05.019.
51. K. Yang, Y. Li, Z. Zhao, Z. Tian, and Y. Lai, "Amorphous porous layered-Al₂O₃ derived from AlFu MOFs as an adsorbent for removing fluorine ions in industrial ZnSO₄ solution," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 153, pp. 562–571, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.CHERD.2019.11.019.
52. S. S. Ravuru, A. Jana, and S. De, "Performance modeling of layered double hydroxide incorporated mixed matrix beads for fluoride removal from contaminated groundwater with the scale up study," *Sep Purif Technol*, vol. 277, p. 119631, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.119631.
53. Z. Wang *et al.*, "Activated nano-Al₂O₃ loaded on polyurethane foam as a potential carrier for fluorine removal," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 44, p. 102444, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JWPE.2021.102444.
54. L. Wu, X. Lin, X. Zhou, and X. Luo, "Removal of uranium and fluorine from wastewater by double-functional microsphere adsorbent of SA/CMC loaded with calcium and aluminum," *Appl Surf Sci*, vol. 384, pp. 466–479, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.05.056.
55. S. Samatya, Ü. Yüksel, M. Yüksel, and N. Kabay, "Removal of Fluoride from Water by Metal Ions (Al³⁺, La³⁺ and ZrO₂⁺) Loaded Natural Zeolite," <http://dx.doi.org/10.1080/01496390701310421>, vol. 42, no. 9, pp. 2033–2047, Jan. 2007, doi: 10.1080/01496390701310421.
56. H. Deng and X. Yu, "Fluoride Sorption by Metal Ion-Loaded Fibrous Protein," *Ind Eng Chem Res*, vol. 51, no. 5, pp. 2419–2427, Feb. 2012, doi: 10.1021/IE201873Z.

57. L. Zhu, C. Zhang, L. Wang, and J. Zhang, "The simple synthesis of metal organic frameworks with high fluoride adsorption performance from water," *J Solid State Chem*, vol. 307, p. 122866, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JSSC.2021.122866.
58. R. Ramos, N. Medellin-Castillo, and J. v Cano, "Bone Char: Adsorbent Manufactured from Animal Bones Waste. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution," *Boletin del Grupo Español de Carbón*, vol. 36, pp. 2–5, Dec. 2015.
59. N. A. Medellin-Castillo *et al.*, "Adsorption of Fluoride from Water Solution on Bone Char," *Ind Eng Chem Res*, vol. 46, no. 26, pp. 9205–9212, Dec. 2007, doi: 10.1021/IE070023N.
60. N. A. Medellin-Castillo, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, R. O. Perez, J. v. Flores-Cano, and M. S. Berber-Mendoza, "Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 6, pp. 4014–4021, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.JIEC.2013.12.105.
61. M. Sadhu, P. Bhattacharya, M. Vithanage, and P. Padmaja Sudhakar, "Adsorptive removal of fluoride using biochar – A potential application in drinking water treatment," *Sep Purif Technol*, vol. 278, p. 119106, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.119106.
62. Q. Dong *et al.*, "Engineering porous biochar for capacitive fluorine removal," *Sep Purif Technol*, vol. 257, p. 117932, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2020.117932.
63. Z. Wang *et al.*, "Synergistic removal of fluoride from groundwater by seed crystals and bacteria based on microbially induced calcium precipitation," *Science of The Total Environment*, vol. 806, p. 150341, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.150341.
64. X. Lv, Z. Xu, J. Li, J. Chen, and Q. Liu, "Investigation of fluorine adsorption on nitrogen doped MgAl₂O₄ surface by first-principles," *Appl Surf Sci*, vol. 376, pp. 97–104, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.03.108.
65. Y. He, L. Zhang, X. An, G. Wan, W. Zhu, and Y. Luo, "Enhanced fluoride removal from water by rare earth (La and Ce) modified alumina: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism," *Science of The Total Environment*, vol. 688, pp. 184–198, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.06.175.
66. M. S. Onyango, Y. Kojima, O. Aoyi, E. C. Bernardo, and H. Matsuda, "Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9," *J Colloid Interface Sci*, vol. 279, no. 2, pp. 341–350, Nov. 2004, doi: 10.1016/J.JCIS.2004.06.038.
67. Y. Sun, Q. Fang, J. Dong, X. Cheng, and J. Xu, "Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III)," *Desalination*, vol. 277, no. 1–3, pp. 121–127, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.DESAL.2011.04.013.
68. R. Yang, J. Chen, Z. Zhang, and D. Wu, "Performance and mechanism of lanthanum-modified zeolite as a highly efficient adsorbent for fluoride removal from water," *Chemosphere*, vol. 307, p. 136063, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136063.
69. X. Mo, Z. Zhuang, C. Ren, and W. Li, "Thermal activation of palygorskite for enhanced fluoride removal under alkaline conditions," *Applied Geochemistry*, vol. 147, p. 105484, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.APGEOCHEM.2022.105484.
70. G. C. Velazquez-Peña, M. T. Olguín-Gutiérrez, M. J. Solache-Ríos, and C. Fall, "Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on fluoride removal," *J Fluor Chem*, vol. 202, pp. 41–53, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.JFLUCHEM.2017.09.004.
71. Y. D. Wirtu, F. Melak, M. Yitbarek, and H. Astatkie, "Aluminum coated natural zeolite for water defluoridation: A mechanistic insight," *Groundw Sustain Dev*, vol. 12, p. 100525, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.GSD.2020.100525.
72. L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, R. García, Y. Chebude, and I. Díaz, "Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water," *Sep Purif Technol*, vol. 120, pp. 224–229, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2013.10.006.
73. Y. Qing LAI, K. YANG, C. YANG, Z. liang TIAN, W. chang GUO, and J. LI, "Thermodynamics and kinetics of fluoride removal from simulated zinc sulfate solution by La(III)-modified zeolite," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 28, no. 4, pp. 783–793, Apr. 2018, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64711-9.
74. K. Ning *et al.*, "Removal of fluoride from aqueous solutions through Fe(III) modified water treatment residues," *J Clean Prod*, vol. 382, p. 135374, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.135374.

75. Q. Cai, B. D. Turner, D. Sheng, and S. Sloan, "The kinetics of fluoride sorption by zeolite: Effects of cadmium, barium and manganese," *J Contam Hydrol*, vol. 177–178, pp. 136–147, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.JCONHYD.2015.03.006.
 76. M. Yitbarek *et al.*, "Experimental evaluation of sorptive removal of fluoride from drinking water using natural and brewery waste diatomite," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 128, pp. 95–106, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.PSEP.2019.05.052.
 77. A. Teutli-Sequeira, M. Solache-Ríos, V. Martínez-Miranda, and I. Linares-Hernández, "Comparison of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions," *J Colloid Interface Sci*, vol. 418, pp. 254–260, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.JCIS.2013.12.020.
-

Viktor Kurylenko, Nataliia Tolstopalova, Olga Sanginova, Tetiana Obushenko

REVIEW OF FLUORINE REMOVAL METHODS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Introduction. *The high-quality water conditioning problem does not disappear from the agenda of chemists, biologists, and ecologists. Fluoride content is an important water quality indicator, as fluoride can have both positive and negative effects on the human body. The purpose of this work is a critical review of methods for removing fluoride compounds from natural surface and underground waters, and from wastewater. An analysis of 77 modern scientific articles was performed, the advantages and disadvantages of such methods as precipitation and co-precipitation, methods using semipermeable membranes, dialysis and electrocoagulation, ion exchange and sorption methods were determined.*

Results and discussion. *It was determined that the precipitation and co-precipitation methods use of chemical reagents, so they are quite expensive, and the sediments formed in the defluoridation process are subject to disposal. Membrane methods do not require the chemicals addition, are highly efficient and easy to control, but at the same time, defluoridation removes other ions that are present in water and are important indicators of the drinking water quality. A significant disadvantage of membrane methods is that a major amount of brine is formed during the treatment process, which also creates a disposal problem. Dialysis and electrocoagulation methods have the advantages and disadvantages of electrochemical methods: they provide high quality water, but this is accompanied by increased electricity consumption, the use of limited service life electrodes. Along with the high degree of water defluoridation, ion exchange methods are characterized by high cost, as well as significant water consumption for such technological processes as loosening, regeneration and washing of ion-exchange resins. An additional problem is the flushing and rinsing wastewater disposal. Sorptive fluoride removal is the most promising and widely used method. The main advantages include the method simplicity, non-deficiency and availability of sorbents. Effective sorbents are natural minerals, foremost, clinoptilolite, nepheline, low-quality phosphorites and apatites, glauconite, basalt tuffs, which are abundant in the subsoil of Ukraine. Unlike other methods, the spent materials are easily disposed of, or can be used as additives in the production of silicate materials, for example, bricks.*

Conclusions. *Promising fluoride removal methods are sorption methods using natural mineral and modified sorbents.*

Keywords: *water treatment, fluorine, defluoridation, sorbents, natural sorbents.*

References

1. T. Arfin and S. Waghmare, "Fluoride removal from water by various techniques: Review," *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, vol. 2, pp. 560–571, Dec. 2015.
2. J. Singh, P. Singh, and A. Singh, "Fluoride ions vs removal technologies: A study," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, no. 6, pp. 815–824, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.06.005>.
3. M. Mohapatra, S. Anand, B. K. Mishra, D. E. Giles, and P. Singh, "Review of fluoride removal from drinking water," *J Environ Manage*, vol. 91, no. 1, pp. 67–77, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.015>.
4. M. Suneetha, B. Sundar, and K. Ravindhranath, "Studies on defluoridation techniques: A critical review," vol. 8, pp. 295–309, Dec. 2015.
5. P. Renuka and K. Pushpanjali, "Review on Defluoridation Techniques of Water 1," 2013.
6. D. Atia and A. Hoggui, "Fluoride reduction from water by precipitation with Calcium Chloride and lime," *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, vol. 5, p. 129, Dec. 2015, doi: 10.4314/jfas.v5i2.1.

7. J. Zhang, T. Brutus, J. Cheng, and X. Meng, "Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 57, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jes.2017.03.015.
8. G. Zeng, B. Ling, Z. Li, S. Luo, X. Sui, and Q. Guan, "Fluorine removal and calcium fluoride recovery from rare-earth smelting wastewater using fluidized bed crystallization process," *J Hazard Mater*, vol. 373, pp. 313–320, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2019.03.050.
9. L. Xia *et al.*, "Stepwise removal and recovery of phosphate and fluoride from wastewater via pH-dependent precipitation: Thermodynamics, experiment and mechanism investigation," *J Clean Prod*, vol. 320, p. 128872, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.128872.
10. S. Aoudj, N. Drouiche, M. Hecini, T. Ouslimane, and B. Palaouane, "Coagulation as a Post-Treatment Method for the Defluoridation of Photovoltaic Cell Manufacturing Wastewater," *Procedia Eng*, vol. 33, pp. 111–120, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.PROENG.2012.01.1183.
11. M. Tahaikt *et al.*, "Fluoride removal from groundwater by nanofiltration," *Desalination*, vol. 212, no. 1–3, pp. 46–53, Jun. 2007, doi: 10.1016/J.DESAL.2006.10.003.
12. J. Hoinkis, S. Valero-Freitag, M. P. Caporgno, and C. Pätzold, "Removal of nitrate and fluoride by nanofiltration – a comparative study," *New pub: Balaban*, vol. 30, no. 1–3, pp. 278–288, 2012, doi: 10.5004/DWT.2011.2103.
13. B. Xi *et al.*, "Fluoride and Arsenic Removal by Nanofiltration Technology from Groundwater in Rural Areas of China: Performances with Membrane Optimization," <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2014.939761>, vol. 49, no. 17, pp. 2642–2649, Nov. 2014, doi: 10.1080/01496395.2014.939761.
14. L. Xu, X. Gao, Z. Li, and C. Gao, "Removal of fluoride by nature diatomite from high-fluorine water: An appropriate pretreatment for nanofiltration process," *Desalination*, vol. 369, pp. 97–104, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.DESAL.2015.04.033.
15. M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, and C. Gavach, "Fluoride removal from waters by Donnan dialysis," *Sep Purif Technol*, vol. 18, no. 1, pp. 1–11, Jan. 1999, doi: 10.1016/S1383-5866(99)00042-8.
16. T. Ruiz, F. Persin, M. Hichour, and J. Sandeaux, "Modelisation of fluoride removal in Donnan dialysis," *J Memb Sci*, vol. 212, no. 1–2, pp. 113–121, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00489-1.
17. A. Boubakri, N. Helali, M. Tlili, and M. ben Amor, "Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis using full factorial design," *Korean Journal of Chemical Engineering* 2014 31:3, vol. 31, no. 3, pp. 461–466, Feb. 2014, doi: 10.1007/S11814-013-0263-9.
18. F. Elazhar, M. Tahaikt, A. Zouahri, M. Taky, M. Hafsi, and A. Elmidaoui, "Defluoridation of Moroccan Groundwater by Nanofiltration and Electrodialysis: Performances and Cost Comparison," *webagris.inra.org.ma*, vol. 22, no. 6, pp. 844–850, 2013, doi: 10.5829/idosi.wasj.2013.22.06.268.
19. K. Majewska-Nowak, M. Grzegorzec, and M. Kabsch-Korbutowicz, "Removal of fluoride ions by batch electrodialysis," *Environment Protection Engineering*, vol. Vol. 41, no. nr 1, pp. 67–81, 2015, doi: 10.5277/EPE150106.
20. Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Taky, S. Nicolas, and A. Elmidaoui, "Fluoride removal from brackish water by electrodialysis," *Desalination*, vol. 133, no. 3, pp. 215–223, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0011-9164(01)00102-3.
21. M. Arda, E. Orhan, O. Arar, M. Yuksel, and N. Kabay, "Removal of Fluoride from Geothermal Water by Electrodialysis (ED)," <http://dx.doi.org/10.1080/01496390802691307>, vol. 44, no. 4, pp. 841–853, Mar. 2009, doi: 10.1080/01496390802691307.
22. S. Zhu, D. Zhu, and X. Wang, "Removal of fluorine from red mud (bauxite residue) by electrokinetics," *Electrochim Acta*, vol. 242, pp. 300–306, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.05.040.
23. M. M. Emamjomeh and M. Sivakumar, "Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor," *J Environ Manage*, vol. 90, no. 2, pp. 1204–1212, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2008.06.001.
24. A. Guzmán, J. L. Nava, O. Coreño, I. Rodríguez, and S. Gutiérrez, "Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 2113–2120, Feb. 2016, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.10.108.
25. V. Khatibikamal, A. Torabian, F. Janpoor, and G. Hoshyaripour, "Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics," *J Hazard Mater*, vol. 179, no. 1–3, pp. 276–280, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.02.089.

26. Zapov V, "Ochystka stochnykh vod flotatsyy ot ftorsodezhashchykh soedynenyi," *Hornyi informatsyonno-analytycheskyi biulleten (nauchno-tekhnycheskyi zhurnal)*, vol. 15, no. 12, 2009, Accessed: Dec. 15, 2021. [Online]. Available: <https://cyberleninka.ru/article/n/ochistka-stochnyh-vod-flotatsii-ot-ftorsodezhaschih-soedineniy>
27. A. Takdastan, S. E. Tabar, A. Neisi, and A. Eslami, "Fluoride Removal From Drinking Water by Electrocoagulation Using Iron and Aluminum Electrodes," *Jundishapur Journal of Health Sciences 2014 6:3*, vol. 6, no. 3, Jul. 2014, doi: 10.5812/JJHS.21718.
28. Meenakshi and R. C. Maheshwari, "Fluoride in drinking water and its removal," *J Hazard Mater*, vol. 137, no. 1, pp. 456–463, Sep. 2006, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2006.02.024.
29. G. Singh, B. Kumar, P. K. Sen, and J. Majumdar, "Removal of Fluoride from Spent Pot Liner Leachate Using Ion Exchange," *Water Environment Research*, vol. 71, no. 1, pp. 36–42, Jan. 1999, doi: 10.2175/106143099X121571.
30. C. Castel, M. Schweizer, M. O. Simonnot, and M. Sardin, "Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process.," *Chem Eng Sci*, vol. 55, no. 17, pp. 3341–3352, Sep. 2000, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00009-9.
31. C. R. Nagendra Rao, "Fluoride and environment—a review," in *Proceedings of the third international conference on environment and health, Chennai, India, 2003*, pp. 15–17.
32. Y. Veressinina, M. Trapido, V. Ahelik, and R. Munter, "Fluoride in drinking water: the problem and its possible solutions/Fluoriid joogivees: probleem ja selle võimalikke lahendusi," *Estonian Academy of Sciences: Chemistry*, vol. 50, no. 2, pp. 81–89, Jun. 2001, Accessed: Dec. 16, 2021. [Online]. Available: <https://go.gale.com/ps/i.do?p=AONE&sw=w&issn=14060124&v=2.1&it=r&id=GALE%7CA198705960&sid=googleScholar&linkaccess=fulltext>
33. S. H. Lin and J. M. Liu, "Hydrofluoric Acid Recovery from Waste Semiconductor Acid Solution by Ion Exchange," *Journal of Environmental Engineering*, vol. 129, no. 5, pp. 472–478, May 2003, doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:5(472).
34. J. Fawell, K. Bailey, J. Chilton, E. Dahi, and Y. Magara, *Fluoride in drinking-water*. IWA publishing, 2006.
35. D. Mohan, R. Sharma, V. K. Singh, P. Steele, and C. U. Pittman, "Fluoride Removal from Water using Bio-Char, a Green Waste, Low-Cost Adsorbent: Equilibrium Uptake and Sorption Dynamics Modeling," *Ind Eng Chem Res*, vol. 51, no. 2, pp. 900–914, Jan. 2012, doi: 10.1021/IE202189V.
36. S. Waghmare and T. Arfin, "Defluoridation By Adsorption With Chitin -Chitosan-Alginate – Polymers – Cellulose – Resins – Algae And Fungi -A Review," *International Research Journal of Engineering and Technology*, vol. 02, pp. 1179–1197, Dec. 2015.
37. M. Habuda-Stanić, M. E. Ravančić, and A. Flanagan, "A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution," *Materials 2014, Vol. 7, Pages 6317-6366*, vol. 7, no. 9, pp. 6317–6366, Sep. 2014, doi: 10.3390/MA7096317.
38. A. K. Shrivastava and M. K. Sharma, "An innovative technique for removal of fluoride from drinking water," *Scientific Reviews and Chemical Communications*, vol. 2, no. 2, pp. 133–140, 2012.
39. N. Viswanathan, C. S. Sundaram, and S. Meenakshi, "Sorption behaviour of fluoride on carboxylated cross-linked chitosan beads," *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 68, no. 1, pp. 48–54, Jan. 2009, doi: 10.1016/J.COLSURFB.2008.09.009.
40. [40]M. Suneetha, B. S. Sundar, and K. Ravindhranath, "Removal of fluoride from polluted waters using active carbon derived from barks of Vitex negundo plant," *J Anal Sci Technol*, vol. 6, no. 1, pp. 1–19, Dec. 2015, doi: 10.1186/S40543-014-0042-1/TABLES/8.
41. R. Liu, W. Gong, H. Lan, T. Yang, H. Liu, and J. Qu, "Simultaneous removal of arsenate and fluoride by iron and aluminum binary oxide: Competitive adsorption effects," *Sep Purif Technol*, vol. 92, pp. 100–105, May 2012, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2012.03.020.
42. L. Chai, Y. Wang, N. Zhao, W. Yang, and X. You, "Sulfate-doped Fe₃O₄/Al₂O₃ nanoparticles as a novel adsorbent for fluoride removal from drinking water," *Water Res*, vol. 47, no. 12, pp. 4040–4049, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.WATRES.2013.02.057.

43. N. Viswanathan and S. Meenakshi, "Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite," *J Hazard Mater*, vol. 178, no. 1–3, pp. 226–232, Jun. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.01.067.
44. V. Chaudhary and S. Prasad, "Rapid removal of fluoride from aqueous media using activated dolomite," *Analytical Methods*, vol. 7, no. 19, pp. 8304–8314, Oct. 2015, doi: 10.1039/C5AY01044F.
45. M. Mourabet, A. el Rhilassi, H. el Boujaady, M. Bennani-Ziatni, R. el Hamri, and A. Taitai, "Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology," *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 19, no. 6, pp. 603–615, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.JSCS.2012.03.003.
46. A. Iriel, S. P. Bruneel, N. Schenone, and A. F. Cirelli, "The removal of fluoride from aqueous solution by a lateritic soil adsorption: Kinetic and equilibrium studies," *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 149, pp. 166–172, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.ECOENV.2017.11.016.
47. W. Guan and X. Zhao, "Fluoride recovery using porous calcium silicate hydrates via spontaneous Ca²⁺ and OH⁻ release," *Sep Purif Technol*, vol. 165, pp. 71–77, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2016.03.050.
48. M. Malakootian, N. Yousefi, and A. Fatehizadeh, "Fluoride Removal from Aqueous Solution by Pumice: Case Study on Kuhbonan Water," *Afr J Environ Sci Tech*, vol. 5, pp. 299–306, Jun. 2011.
49. Q. Cai, B. D. Turner, D. Sheng, and S. Sloan, "The kinetics of fluoride sorption by zeolite: Effects of cadmium, barium and manganese," *J Contam Hydrol*, vol. 177–178, pp. 136–147, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.JCONHYD.2015.03.006.
50. Z. Tian, W. Guo, Z. Zhang, Y. Lai, S. Ye, and J. Li, "Removal of fluorine ions from industrial zinc sulfate solution by a layered aluminum-based composite," *Hydrometallurgy*, vol. 171, pp. 222–227, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.HYDROMET.2017.05.019.
51. K. Yang, Y. Li, Z. Zhao, Z. Tian, and Y. Lai, "Amorphous porous layered-Al₂O₃ derived from Al_{Fu} MOFs as an adsorbent for removing fluorine ions in industrial ZnSO₄ solution," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 153, pp. 562–571, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.CHERD.2019.11.019.
52. S. S. Ravuru, A. Jana, and S. De, "Performance modeling of layered double hydroxide incorporated mixed matrix beads for fluoride removal from contaminated groundwater with the scale up study," *Sep Purif Technol*, vol. 277, p. 119631, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.119631.
53. Z. Wang *et al.*, "Activated nano-Al₂O₃ loaded on polyurethane foam as a potential carrier for fluorine removal," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 44, p. 102444, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JWPE.2021.102444.
54. L. Wu, X. Lin, X. Zhou, and X. Luo, "Removal of uranium and fluorine from wastewater by double-functional microsphere adsorbent of SA/CMC loaded with calcium and aluminum," *Appl Surf Sci*, vol. 384, pp. 466–479, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.05.056.
55. S. Samatya, Ü. Yüksel, M. Yüksel, and N. Kabay, "Removal of Fluoride from Water by Metal Ions (Al³⁺, La³⁺ and ZrO₂⁺) Loaded Natural Zeolite," <http://dx.doi.org/10.1080/01496390701310421>, vol. 42, no. 9, pp. 2033–2047, Jan. 2007, doi: 10.1080/01496390701310421.
56. H. Deng and X. Yu, "Fluoride Sorption by Metal Ion-Loaded Fibrous Protein," *Ind Eng Chem Res*, vol. 51, no. 5, pp. 2419–2427, Feb. 2012, doi: 10.1021/IE201873Z.
57. L. Zhu, C. Zhang, L. Wang, and J. Zhang, "The simple synthesis of metal organic frameworks with high fluoride adsorption performance from water," *J Solid State Chem*, vol. 307, p. 122866, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JSSC.2021.122866.
58. R. Ramos, N. Medellín-Castillo, and J. v Cano, "Bone Char: Adsorbent Manufactured from Animal Bones Waste. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution," *Boletín del Grupo Español de Carbón*, vol. 36, pp. 2–5, Dec. 2015.
59. N. A. Medellín-Castillo *et al.*, "Adsorption of Fluoride from Water Solution on Bone Char," *Ind Eng Chem Res*, vol. 46, no. 26, pp. 9205–9212, Dec. 2007, doi: 10.1021/IE070023N.
60. N. A. Medellín-Castillo, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, R. O. Perez, J. v. Flores-Cano, and M. S. Berber-Mendoza, "Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 6, pp. 4014–4021, Nov. 2014, doi: 10.1016/J.JIEC.2013.12.105.

61. M. Sadhu, P. Bhattacharya, M. Vithanage, and P. Padmaja Sudhakar, “Adsorptive removal of fluoride using biochar – A potential application in drinking water treatment,” *Sep Purif Technol*, vol. 278, p. 119106, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2021.119106.
62. Q. Dong *et al.*, “Engineering porous biochar for capacitive fluorine removal,” *Sep Purif Technol*, vol. 257, p. 117932, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2020.117932.
63. Z. Wang *et al.*, “Synergistic removal of fluoride from groundwater by seed crystals and bacteria based on microbially induced calcium precipitation,” *Science of The Total Environment*, vol. 806, p. 150341, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.150341.
64. X. Lv, Z. Xu, J. Li, J. Chen, and Q. Liu, “Investigation of fluorine adsorption on nitrogen doped MgAl₂O₄ surface by first-principles,” *Appl Surf Sci*, vol. 376, pp. 97–104, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.APSUSC.2016.03.108.
65. Y. He, L. Zhang, X. An, G. Wan, W. Zhu, and Y. Luo, “Enhanced fluoride removal from water by rare earth (La and Ce) modified alumina: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism,” *Science of The Total Environment*, vol. 688, pp. 184–198, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2019.06.175.
66. M. S. Onyango, Y. Kojima, O. Aoyi, E. C. Bernardo, and H. Matsuda, “Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 279, no. 2, pp. 341–350, Nov. 2004, doi: 10.1016/J.JCIS.2004.06.038.
67. Y. Sun, Q. Fang, J. Dong, X. Cheng, and J. Xu, “Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III),” *Desalination*, vol. 277, no. 1–3, pp. 121–127, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.DESAL.2011.04.013.
68. R. Yang, J. Chen, Z. Zhang, and D. Wu, “Performance and mechanism of lanthanum-modified zeolite as a highly efficient adsorbent for fluoride removal from water,” *Chemosphere*, vol. 307, p. 136063, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136063.
69. X. Mo, Z. Zhuang, C. Ren, and W. Li, “Thermal activation of palygorskite for enhanced fluoride removal under alkaline conditions,” *Applied Geochemistry*, vol. 147, p. 105484, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.APGEOCHEM.2022.105484.
70. G. C. Velazquez-Peña, M. T. Olguín-Gutiérrez, M. J. Solache-Ríos, and C. Fall, “Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on fluoride removal,” *J Fluor Chem*, vol. 202, pp. 41–53, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.JFLUCHEM.2017.09.004.
71. Y. D. Wirtu, F. Melak, M. Yitbarek, and H. Astatkie, “Aluminum coated natural zeolite for water defluoridation: A mechanistic insight,” *Groundw Sustain Dev*, vol. 12, p. 100525, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.GSD.2020.100525.
72. L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, R. García, Y. Chebude, and I. Díaz, “Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water,” *Sep Purif Technol*, vol. 120, pp. 224–229, Dec. 2013, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2013.10.006.
73. Y. Qing LAI, K. YANG, C. YANG, Z. liang TIAN, W. chang GUO, and J. LI, “Thermodynamics and kinetics of fluoride removal from simulated zinc sulfate solution by La(III)-modified zeolite,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 28, no. 4, pp. 783–793, Apr. 2018, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64711-9.
74. K. Ning *et al.*, “Removal of fluoride from aqueous solutions through Fe(III) modified water treatment residues,” *J Clean Prod*, vol. 382, p. 135374, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.135374.
75. Q. Cai, B. D. Turner, D. Sheng, and S. Sloan, “The kinetics of fluoride sorption by zeolite: Effects of cadmium, barium and manganese,” *J Contam Hydrol*, vol. 177–178, pp. 136–147, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.JCONHYD.2015.03.006.
76. M. Yitbarek *et al.*, “Experimental evaluation of sorptive removal of fluoride from drinking water using natural and brewery waste diatomite,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 128, pp. 95–106, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.PSEP.2019.05.052.
77. A. Teutli-Sequeira, M. Solache-Ríos, V. Martínez-Miranda, and I. Linares-Hernández, “Comparison of aluminum modified natural materials in the removal of fluoride ions,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 418, pp. 254–260, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.JCIS.2013.12.020.