

*Тюменцева Мария Владимировна, студентка 4-ого курса кафедры
«Экология и промышленная безопасность», МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва,
Российская Федерация*

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ФТОРИД-ИОНА

Аннотация: В данной статье будут рассмотрены основные способы очистки воды от фторид-иона, проанализированы возможности использования каждого из методов для обесфторивания воды. Приведены экспериментальные данные существующих методов дефторирования воды, указывающих на основные условия и особенности применения и выбора способа обесфторивания воды в конкретном случае. Выявлены достоинства и недостатки способов дефторирования воды, проведен сравнительный анализ методов для определения наиболее оптимального и качественного метода удаления фторид-иона. Доказана эффективность применения метода обратного осмоса в обесфторивании воды. Окончательной целью исследования является определение эффективного, качественного и недорогого метода удаления фторид-иона из воды.

Ключевые слова: фторид-ион, обесфторивание воды, обессоливание воды.

Annotation: In this article, the main methods of water purification from fluoride ion will be considered, the possibilities of using each of the methods for water defluorination will be analyzed. Experimental data of existing methods of water defluorination are presented, indicating the main conditions and features of the application and choice of the method of water defluorination in a particular case. The advantages and disadvantages of water defluorination methods are revealed, a comparative analysis of methods is carried out to determine the most optimal and

qualitative method of fluoride ion removal. The effectiveness of the reverse osmosis method in water de-fluoridation has been proven. The final goal of the study is to determine an effective, high-quality and inexpensive method of removing fluoride ion from water.

Keywords: fluoride ion, water desalination, water desalination.

Введение

Фтор – один из наиболее распространенных природных элементов, соединения которого легко растворяются в воде. Именно поэтому содержание фторид-иона является важным показателем качества воды. Фтор относится к группе незаменимых микроэлементов. Если содержание фторид-иона в воде велико, это может привести к необратимым последствиям, например, к заболеванию флюорозом. Ион фтора способен образовывать соединения с углеродом и водородом, вызывая разрушение живой клетки. Токсическое действие фторидов обусловлено тем, что они легко проникают через мембраны клеток, оказывают угнетающее действие на ферменты и приводят к токсико-метаболическим нарушениям, в том числе у детей разного возраста [4; 6; 18], [19]. В связи с этим, к содержанию данного компонента в воде введены строгие требования. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 содержание фтора в воде не должно превышать 1,5 мг/л. СанПиН 2.1.4.1116-02 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества» устанавливает нормы по содержанию фтора в бутилированной воде высшей категории – концентрация фторид-иона должна составлять от 0,6 до 1,2 мг/л. Высокие требования, предъявляемые к качеству питьевой воды, определяют актуальность исследования методов удаления фторид-ионов.

Основная часть

Существует несколько основных способов очистки воды от фторид-иона, среди них: метод осаждения с помощью гидроксида магния и соединений алюминия, обесфторивание воды соединениями алюминия, электрохимические, ионообменные и мембранные методы. Рассмотрим особенности применения

каждого из методов.

Методы удаления фтора осадками гидроксида магния, а также соединениями кальция эффективно применяются для обработки поверхностных вод. Кроме того, при использовании данного метода происходит осветление и обесцвечивание воды. При очистке подземных вод происходит их умягчение [21].

Метод обесфторивания гидроксидом магния целесообразно применять при $pH > 9,5$. Гидроксид магния образуется в магнийсодержащей воде в присутствии извести. При недостатке магния в исходной воде необходимо дополнительно вводить сульфат и хлорид магния, а при его избытке образовавшийся хлорид магния переходит в малорастворимый оксифторид магния.

Для удаления фторидов из воды необходимо 50-60 мг магния (100-150 мг $Mg(OH)_2$). Удельный расход магния, необходимый для обесфторивания, с увеличением начальной концентрации фтора будет уменьшаться. Для уменьшения расхода магния (около 30 мг/л) процесс удаления фторидов необходимо проводить в течение 1 часа.

Фтор в сточных водах находится обычно в виде фтористоводородной (HF) и кремнефтористоводородной (H_2SiF_6) кислот и их солей [1]. *Осаждение с помощью соединений кальция* применяется для обработки кислых сточных вод. В сточных водах присутствие ионов F^- всегда связано с высокой концентрацией кремнезема, что сильно влияет на условия осаждения. Реагентом нейтрализации является известь. В этом случае растворимость фосфата кальция зависит от водородного показателя среды для данного солесодержания. Данная зависимость представлена на рисунке 1 [3].

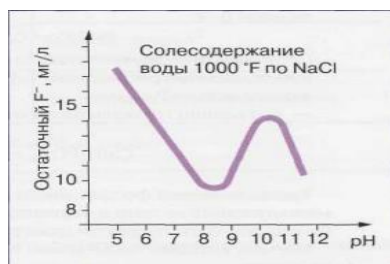


Рисунок 1 – Зависимость осаждения фторидов известью от величины pH

Кроме этого, значение остаточных фторидов в воде зависит от характера процесса, в котором образовались отходы. В таблице 1 представлены основные типы предприятий с последующим образованием сточных вод и содержание фторидов кальция после осаждения в сточных водах.

Таблица 1 – Растворимость CaF_2 в зависимости от типа сточных вод производств

Тип сточных вод производства	Остаточный F^- , мг/л
Гальванопластика	от 16 до 30
Сточные воды с высоким солесодержанием	от 20 до 40

На удаление 1 мг фтора требуется 23-30 мг реагента. Недостатком данного метода удаления фтора является наличие остаточной растворимости и кинетических эффектов. Содержание фтора после осаждения обычно составляет 7-15 мг/л, что выше установленных норм. В связи с этим, для доведения воды до требуемого качества необходимо использовать дополнительные способы очистки воды.

Распространенным способом обесфторивания воды является ее *фильтрация через слой активированного оксида алюминия* [16]. Обесфторивание при использовании активированного оксида алюминия существенно зависит от pH очищаемой воды. По данным исследований обесфторивание воды эффективно применять при pH 4,3-5,0. По мере снижения значения pH образуется осадок в виде основного сульфата алюминия, который сорбирует фтор эффективнее гидроксида алюминия, что повышает эффективность удаления фтора. В связи с этим, для применения данного метода

обесфторивания воды, необходимо предварительно окислить раствор гидроксида алюминия, а затем подщелочить для уменьшения коррозионного эффекта воды.

Для достижения требуемого результата рекомендуется проводить эксперименты в лабораториях для определения требуемого количества реагентов. При высоких дозах реагента количество алюминия, участвующего в извлечении фтора (связанного в осадке), не пропорционально вводимому количеству, что приводит к избытку солей и алюминия в обработанной воде [13].

При оптимальном соотношении вышеупомянутых факторов, для обесфторивания воды этим методом потребуется 25-30 мг/л сульфата алюминия на 1 мг фтора. В связи с этим, недостатком данного метода очистки воды являются большие расходы реагентов с точным дозированием извести и кислот для получения требуемой степени очистки. Это делает метод фильтрации на активном глиноземе дорогостоящим и сложным в эксплуатации.

Исследователи [17] проводили оценку эффективности извлечения ионов фтора с помощью соединений алюминия. В ходе эксперимента выяснилось, что наибольшее удаление фтора происходит при *сорбции на оксигидроксиде алюминия* – начальная концентрация 5,27 мг/дм³ снизилась до 1,92 мг/дм³. Полученная концентрация фторид-иона превышает допустимую, поэтому данный метод может быть использован только для предподготовки воды.

После осаждения фторид-иона вода требует доочистки, так как остаточное содержание фтора превышает допустимые нормы. В качестве способа доочистки сточных вод используется метод коагуляции. Коагуляцией примесей воды называется процесс укрупнения коллоидных и взвешенных частиц дисперсной системы, происходящей в результате их взаимодействия и объединения в агрегаты. Завершается этот процесс отделением агрегатов слипшихся частичек от жидкой фазы [3].

При введении в исходную воду сульфатов алюминия, железа(II) и железа(III), хлорида алюминия, хлорида железа(III), алюмината натрия,

оксихлорида алюминия и других веществ нарушается агрегативная устойчивость частиц. Для обесфторивания воды чаще применяются коагулянты $Al(OH)_3$. При очистке воды контактно-сорбционным методом доза коагулянта, составляющая 100-150 мг/л по Al_2O_3 , в контакте с порами загрузки образует гидроксид алюминия, который сорбирует фтор. Далее дозу коагулянта снижают до 20-25 мг/л, что позволяет эффективно извлекать фтор при сохранении сорбционной способности гидроксида алюминия. Для равномерного распределения коагулянта в жидкости необходимо затратить большое количество энергии на ее перемешивание. В ином случае, потребуется создание высокого градиента скорости. Эффективность данного метода определяется начальным содержанием фтора в исходной воде – оно не должно превышать 5 мг/л.

В исследовании [9] проводилась оценка эффективности *метода коагуляции* для сточных вод горнодобывающего производства. Исследовалась вода с концентрацией 10 и 100 мг/л, а также шахтная вода с концентрацией фторид-ионов 11 мг/л. В качестве коагулянтов использовались полихлорид алюминия и хлорид железа. В ходе эксперимента исследователи пришли к выводу о целесообразности использования метода коагуляции при небольших начальных концентрациях фтора. При высокой загрязненности воды расходовалось большое количество коагулянта и не выполнялись требования предельно допустимых концентраций (далее – ПДК) по фтору.

Экспериментально определялась эффективность коагулянтов и адсорбентов на основе Al , Fe , Ti с квасцами $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. В ходе эксперимента определялась эффективность различных коагулянтов в зависимости от водородного показателя среды. Соединение $Al_2(SO_4)_3$ наиболее эффективно удаляет ионы фтора при pH от 6 до 8. Для водородного показателя 3-5 целесообразно использовать нанокристаллический TiO_2 [8].

Электрокоагуляционное обесфторивание позволяет удалять фторид-ион без применения химических реагентов, вместе с которыми в воду поступает значительное количество дополнительных солей, благодаря формированию

высокоактивного гидроксида алюминия вследствие анодного растворения алюминиевых и дюралюминиевых электродов [12]. Для очистки некоторых сточных вод применяется метод электрокоагуляции.

Преимуществом данного метода удаления фтора является отсутствие потребности в химических реагентах, что уменьшает количество дополнительных солей, попадаемых в воду вместе с растворами веществ. Кроме того, полученный гидроксид алюминия обладает высокой электролитической активностью, и количество алюминия, требуемого для осаждения фтора, много меньше требуемого кислого сульфата алюминия, применяемого в фильтрации на активном глиноземе: на 1 грамм металлического алюминия приходится 6,35 грамм сернокислого алюминия. Электрокоагуляцию можно более эффективно использовать как при обработке стоков непостоянного состава, так и при обработке более концентрированных стоков [5]. Для эффективного дефторирования воды водородный показатель должен быть равен 6,4-6,6.

К недостаткам процесса относят высокое потребление электроэнергии, большой расход металлического алюминия и быстрый вывод из строя электродов.

Во время *электролиза* под действием электрического поля происходит перераспределение ионов: в соответствии с их зарядом они двигаются к аноду или катоду. При этом дополнительно используются ионообменные мембраны, которые, обладая селективными свойствами и электропроводимостью, пропускают ионы одного знака и препятствуют прохождению противоположных. Чем выше обменная емкость ионов, тем больше электропроводимость мембран. Для осуществления процесса используются многокамерные электролизеры, где катионо- и анионообменные мембраны располагаются в гидравлических камерах. Камеры расположены таким образом, что в четных камерах происходит процесс опреснения, а в нечетных концентрирование солей. Схема установки представлена на рисунке 2.

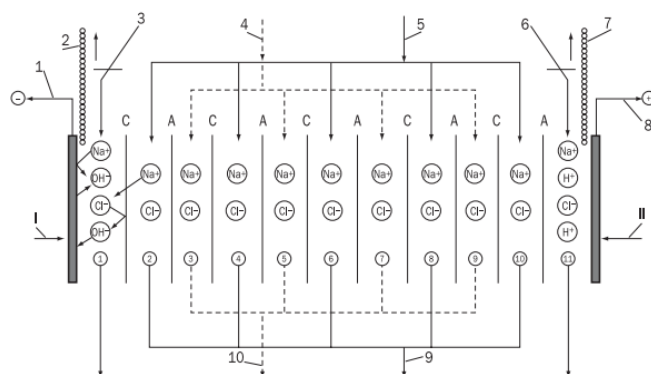


Рисунок 2 – Электролизер для электродиализа

I – катод; II – анод; С – катионитовые мембраны; А – анионитовые мембраны;

1 – присоединение к отрицательному полюсу выпрямителя; 2 – выход газообразного водорода; 3 – подача воды на промывку катодной камеры;

4 – подача солоноватой воды в рассольные камеры; 5 – то же, в опреснительные камеры; 6 – подача воды на промывку анодной камеры; 7 – выход газообразных кислорода и хлора; 8 – присоединение к положительному полюсу выпрямителя; 9 – отвод опресненной воды; 10 – отвод концентрированного рассола.

В ходе эксперимента [11] при начальных концентрациях анионов фтора 100 и 200 мг/дм³ выяснилось, что эффективность обесфторивания не удовлетворила требуемым нормам содержания фторид-иона в воде: она составила 16,6 и 61 мг/дм³ соответственно. Данные, полученные в ходе эксперимента, показывают, что электродиализ для удаления фтора из воды эффективно применять при начальных концентрациях 5-10 мг/дм³. В этом случае содержание фторид-ионов снизится до 0,85-1,5 мг/дм³, что соответствует стандартам Всемирной организации здравоохранения. С увеличением концентрации фтора в исходной воде не обеспечиваются требуемые ПДК. Кроме того, увеличивается потребляемая энергия и время работы при постоянном токе. Поэтому электродиализ рекомендуется применять только для доочистки воды. В противном случае, данный метод является неэффективным и дорогостоящим.

Ионообменный метод обесфторивания воды предполагает использования большого количества оборудования и реагентов, в связи с чем используется

редко.

Анионообменные смолы обладают способностью снижать содержание фтора в воде до предельно допустимых концентраций [23]. С учетом того, что окислительная способность фтора высока, его ионы могут быть вытеснены только ионами хлора, который обладает наивысшей окислительной способностью.

В данном методе удаления фтора из воды используется хелатная смола, насыщенная ионами алюминия. Смола, функциональной группой которой является аминотетрафосфоновая кислота (далее – АМФК), эффективно связывает алюминий и не допускает его потери во время обесфторивания [14].

Теоретическая структура функциональной группы АМФК, насыщенной хлоридом алюминия, представлена на рисунке 3.

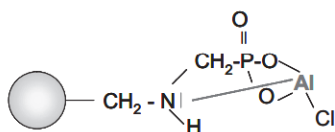


Рисунок 3 – Структура функциональной группы АМФК

Фторид-ион при взаимодействии со смолой заменяется на хлорид-ион, при этом сульфаты и нитраты, обладающие меньшей окислительной способностью, не вступают в реакцию.

Максимальная поглощающая способность смолы составляет 21 г/л. Регенерируют смолы соединениями хлорида алюминия, из которых также можно извлечь фторид-ион путем добавления извести с выпадением осадка CaF_2 . На рисунке 4 представлена зависимость удельного объема раствора от содержания фтора в очищаемой воде [14].



Рисунок 4 – Зависимость объема подаваемого раствора от содержания фторид-ионов в воде

После превышения ПДК фторид-иона в воде, раствор подвергается регенерации.

В исследовании [7] рассматривается процесс удаления фторид-ионов с помощью ионообменных смол оксигидрата железа. Данный сорбент обеспечивает снижение содержания фтора в воде до 1,1 мг/л, что доказывает эффективность действия смол.

Таким образом, соблюдение норм предельно допустимых концентраций, очистка регенерируемого раствора и повторное его использование делает этот способ перспективным.

К недостаткам ионообменных методов можно отнести высокую стоимость используемых ионитов и оборудования, а также необходимость регенерации.

Новыми способами обработки природных вод, содержащих фторид-ион, служат *мембранные методы*. Это происходит за счет фильтрования воды на полупроницаемых мембранах при давлениях, превышающих осмотические. При помощи нанофильтрационных и обратноосмотических мембран возможно удаление фторидов до различных степеней очистки [10]. В таблице 2 представлены основные характеристики мембранных процессов, применяемых для дефторирования воды [2].

Таблица 2 – Характеристики мембранных процессов

Мембранный процесс	Размер пор, мкм	Рабочее давление, бар	Мембранные элементы	
			Материал	Конфигурация
Наночильтрация	0,001-0,01	5-35	Ацетат целлюлозы, полиамиды, керамика	Рулонные, трубчатые, полые волокна
Обратный осмос	0,0001-0,001	10-70	Ацетат целлюлозы, полиамиды	Рулонные, плоскостные, полые волокна

Наночильтрационные мембраны, обладая невысокой задерживающей способностью одновалентных ионов, могут применяться для снижения концентрации фторид-ионов, но в большинстве случаев, не до требуемых норм ПДК [22].

Авторами [20] было проведено исследование очистки воды, содержащей фторид-ионы, выше допустимых значений, методом наночильтрации. Для проведения эксперимента использовалась мембрана NF90. В ходе опытов подтвердилась способность данной мембраны очищать воду, содержащую фтор, до требуемых значений. Однако если фторсодержание исходной воды было высоким, требовался второй этап очистки воды через полунепроницаемые мембраны. При использовании мембраны NF90 также снижалось до нуля количество сульфатов, содержание нитратов снижалось на 87 %, что удовлетворяет допустимым значениям очищенной воды.

Кроме того, наночильтрационные мембраны, имея размер пор от 0,001 до 0,01 мкм, могут быть использованы для снижения цветности воды, удаления пестицидов, а также служат подготовительным этапом очистки перед электродиализом или ионным обменом, удаляя минеральные и органические примеси.

При создании давления, превышающего осмотическое, над очищаемой водой через мембрану будут просачиваться только молекулы воды, а примеси

будут оставаться по другую сторону мембраны, увеличивая свою концентрацию. В таком процессе очистки воды отсутствуют высокие энергозатраты, конструкции аппаратов просты и малогабаритны, а также легки в эксплуатации. В настоящее время *обратный осмос* используется для очистки воды с содержанием до 40 г/л.

Исследователями [22] был проведен эксперимент по удалению фторид-ионов из водопроводной воды. Для проведения опытов использовалась мембрана RO99-2517/48. Начальное содержание фтора в воде составляло $2,29 \pm 0,02$ мг/л. После проведения дефторирования воды методом обратного осмоса его концентрация снизилась до $0,240 \pm 0,015$ мг/л. Это исследование доказывает, что метод обратного осмоса, применяемый для обезфторивания воды, является эффективным и снижает концентрацию фторид-ионов до требуемых значений ПДК.

Изобретение [15] относится к обработке кислотных промышленных сточных вод. Автор предлагает способ удаления фторидов из выходящего потока сточных вод, который включает установление начального значения pH или поддержание pH поступающего потока на уровне меньше, чем 3,5. Затем стоки направляют в первую систему обратного осмоса и удаляют часть фторидов, после чего сточные воды из первой системы обратного осмоса направляют во вторую систему обратного осмоса и удаляют фториды. После обработки в первой системе обратного осмоса устанавливают высокий pH. В результате использования первой и второй систем обратного осмоса удаляют, по меньшей мере 90 % фторидов.

Заключение

После проведения анализа способов очистки воды от фторид-ионов, сравним основные достоинства и недостатки каждого метода. Результаты анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Достоинства и недостатки методов обесфторивания воды

Метод	Достоинства	Недостатки
Осаждение	Обесцвечивание и осветление воды	Остаточное содержание фтора выше допустимых значений
Фильтрация на активном глиноземе	Эффективное удаление фтора, в связи с образованием сульфата алюминия в ходе реакций	Большие расходы реагентов; предварительное проведение лабораторных испытаний; сложность эксплуатации; дороговизна
Коагуляция	Эффективный способ доочистки после осаждения	Большой расход реагентов-коагулянтов; сложность эксплуатации
Электрокоагуляция	Отсутствие химических реагентов; простота конструкции; высокая эффективность обесфторивания	Высокий уровень потребляемой энергии; быстрый вывод из строя электродов; большой расход металлического алюминия
Электродиализ	Эффективный способ доочистки	Высокое фторосодержание после очистки при высоких исходных концентрациях фтора
Ионообменный метод	Одновременное обессоливание воды	Большое количество используемого оборудования и реагентов; дороговизна; необходимость регенерации
Нанофильтрация	Энергозатраты ниже, чем при обратном осмосе; снижение цветность воды, удаление пестицидов, минеральных и органических примесей	Снижают содержание фторид-ионов до значений, превышающих ПДК
Обратный осмос	Отсутствие высоких энергозатрат; простота конструкции и эксплуатации; отсутствие реагентов; возможность использования в большом диапазоне pH; постоянное качество воды	Необходимость в подготовке воды

Сравнение рассмотренных методов дефторирования воды показывает, что наибольшим количеством преимуществ обладает обратноосмотический способ очистки воды, который позволяет добиться требуемого качества воды.

Библиографический список:

1. Ахмедова Г. Р. Способы и технологии обесфторивания воды /Г. Р. Ахмедова, К. А. Ногаева, С. С. Нуркеев // Наука и новые технологии. – 2012. – №. 2. – С. 110-113.
2. Баландина А. Г. Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии //Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2015. – №. 5. – С. 336-375.
3. Беликов С.Е. Водоподготовка: Справочник для профессионалов / С.Е. Беликов. – Москва: Издательский дом «Аква-терм», 2007. – 240 с. – ISBN 5-902561-09-4.
4. Verma A. High prevalence of dental fluorosis among adolescents is a growing concern: a school based cross-sectional study from Southern India // Environmental health and preventive medicine. – 2017. – Т. 22. – №. 1. – С. 1-7.
5. Деремешко Л. А. Особенности процессов обесфторивания воды гальвано-и электрокоагуляцией // Химия и технология воды. – 2014. – С. 25-30.
6. Донских И. В. Влияние фтора и его соединений на здоровье населения (обзор данных литературы) // Acta Biomedica Scientifica. – 2013. – №. 3-2 (91). – С. 179-185.
7. Егоров В. В. Сорбция фторид-ионов оксигидратом железа, закрепленным на носителях часть 1. органические носители // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2018. – №. 4. – С. 15-23.
8. Zhang J. Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect / J. Zhang, T. E. Brutus, J. Cheng [et al.] // Journal of Environmental Sciences. – 2017. – V. 57. – P. 190-195.
9. Красавцева Е. А. Очистка сточных вод ООО «Ловозерский ГОК» от ионов фтора методом химической коагуляции // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2020. – №. 17. – С. 297-301.
10. Краснов М. С. Фториды в воде. Золотая середина //Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2010. – №. 11. – С. 42-49.
11. Majewska-Novak K. Removal of fluoride ions by batch electro dialysis /

K. Majewska-Novak, M. Grzegorzek, M. Kabsch-Korbutowicz // Environment Protection Engineering. – 2015. – V. 41. – № 1. – P. 67-81.

12. Mameri N. Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes // Separation and Purification Technology. – 2001. – Т. 24. – №. 1-2. – С. 113-119.

13. Матюшенко А. И. Реагентное обесфторивание подземных вод / А. И. Матюшенко, Л. В. Приймак // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2012. – №. 1 (60). – С. 71-73.

14. Оке К. Селективная очистка сточных вод и питьевой воды от фторидов при помощи хелатных ионообменных смол, допированных алюминием / К. Оке, Ш. Нойман, Б. Адамс // Вода: химия и экология. – 2013. – №. 6. – С. 80-84.

15. Пат. 2342330 Российская Федерация, МПК С 02 F. Система и способ обработки кислотных сточных вод / Л. Наггхаппан, Р. П. Хэлвик; заявитель и патентообладатель ОТВ С. А. - № 2006105497/04 : заявл. 26.07.2004; опубл. 10.08.2006, Бюл. № 36.

16. Пат. RU 2220911 С1 Российская Федерация МПК С 02 F 1/28. Способ очистки воды от фтора / И.В. Никитин; заявитель и патентообладатель Государственное унитарное предприятие Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии. - № 2002112891/15, заявл. 17.05.02; опубл. 10.01.04, Бюл. № 3.

17. Рыбаченко А. Ю. Разработка сорбционного материала для очистки воды от ионов фтора и исследование его свойств / А. Ю. Рыбаченко, Д. В. Мартемьянов, Д. А. Кухарь // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора ЛП Кулёва студентов и молодых ученых, 20-23 мая 2019 г., г. Томск. – Томск, 2019. – 2019. – С. 106-107.

18. Савченков М. Ф. Гигиеническая оценка воды с различным содержанием фтора // Сибирский медицинский журнал (Иркутск). – 2008. – Т.

77. – №. 2. – С. 65-67.

19. Сусликов В. Л. Геохимическая экология болезней. Т. 2: Атомовиты. М.: Гелиос АРВ. 672с. – 2000.

20. Tahaikt M. Fluoride removal from groundwater by nanofiltration / M. Tahaikt, R. E. Habbani, A. A. Haddou [et al.] // Desalination. – 2007. – V. 212. – P. 46-53.

21. Фрог Б. Н. Водоподготовка: Учебн. издание для ВУЗов / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – Москва: Издательство МГУ, 1996. – 680 с. – ISBN 5-274-01420-8.

22. Шабарин А. А. Очистка питьевой воды от фторидов методом обратного осмоса //Инженерные технологии и системы. – 2018. – Т. 28. – №. 1. – С. 36-47.

23. Штанников Е. В. Ионообменные смолы и обесфторивание воды. //Гигиена и санитария. – 1961. – №. 7. – С. 17-22.