

УДК [66.081.4: 546.27]628.161.2

Л.А. Мельник¹, Ю.В. Бабак¹, И.К. Чепурная², В.В. Гончарук¹

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ БОРСЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВОДЫ ПО СОДЕРЖАНИЮ БОРА

¹Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
icwr.bsec@t.kiev.ua

²Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г. Киев
iryna.chepurna@gmail.com

Проведены сравнительные исследования кондиционирования воды по содержанию бора в динамических условиях с использованием синтетических органических сорбентов Amberlite IRA-743, СБ-1 и неорганического сорбента – гидратированного диоксида циркония. Показано, что для извлечения бора и утилизации регенерационных растворов с целью предотвращения их вредного влияния на окружающую среду наиболее перспективным является сорбент Amberlite IRA-743 N-метилглюкаминового типа. Выявлено существенное повышение эффективности сорбции бора (на ~ 20 %) этим сорбентом из реальной воды Черного моря в сравнении с сорбцией из раствора, моделирующего пермеат обратноосмотических установок, что обусловлено высаливающим действием на процесс присутствующих в морской воде ионов Mg^{2+} .

Ключевые слова: кондиционирование, органические и неорганические борселективные сорбенты, пермеат, природные воды, соединения бора.

Введение. Соединения бора часто встречаются в природных подземных и поверхностных водах, где их концентрация может достигать десятков и даже сотен миллиграммов в 1 дм³. С одной стороны, это объясняется значительной распространенностью указанного элемента в земной коре, а с другой – широким использованием его соединений в различных областях народного хозяйства.

© Л.А. Мельник, Ю.В. Бабак, И.К. Чепурная, В.В. Гончарук, 2015

Например, в минеральных лечебно-столовых водах Закарпатья (Украина) концентрация бора достигает 15 – 45 ("Лужанская") и 30 – 75 мг/дм³ ("Поляна Квасова", "Поляна Купель") [1]. В сточных водах гидротермальных электростанций в Турции (Кизилдере) и России (Паужетка) концентрация бора составляет ~ 40 мг/дм³, что приводит к экологическому кризису в этих регионах [2, 3]. В воде р. Илек (Россия, Казахстан) вследствие попадания неочищенных сточных вод содержание бора превышает ПДК (ПДК – 0,5 мг/дм³) более чем в 120 раз. Это обусловило загрязнение подземных вод и исключение из водоснабжения г. Актобе водозаборов общей мощностью > 60 тыс. м³/сут [4].

Традиционные процессы очистки воды (коагуляция, сорбция активным углем) являются неэффективными в плане очистки воды от соединений бора. Обратноосмотическая обработка, при которой задерживание большинства компонентов водных растворов достигает 98 % и выше, в традиционных условиях позволяет удалить из воды лишь 30 – 70 % бора. Причиной этого является низкая степень диссоциации при pH < 9 борной кислоты, в виде которой бор присутствует в природных водах.

Таким образом, кондиционирование различных питьевых вод, а также пермеатов обратноосмотических установок с целью снижения концентрации соединений бора в воде до предельно допустимой является актуальной задачей.

В 1993 г. ВОЗ установила ПДК бора в питьевой воде на уровне 0,3 мг/дм³, когда еще не было известно о низкой степени удаления бора в процессе подготовки питьевой воды. В 1998 г. этот показатель был увеличен до 0,5 мг/дм³ и определен как временный, поскольку с существующими технологиями сложно достичь глубокой очистки в регионах с высоким природным содержанием бора в воде [5].

Норматив ЕС относительно содержания бора в питьевой воде является сравнительно мягким и составляет 1,0 мг/дм³ [6], в Японии, наоборот, более жестким – 0,2 мг/дм³ [7].

В [8] отмечается, что безопасная концентрация бора в воде для полива составляет 0,3 мг/дм³ для чувствительных растений, 1 – 2 мг/дм³ – для среднечувствительных и 2 – 4 мг/дм³ – для толерантных (стойких). Максимально допустимая концентрация бора в воде, которая сбрасывается в окружающую среду, составляет 1,0 мг/дм³.

Наиболее перспективным методом глубокого извлечения бора из водных растворов на современном этапе является сорбция с использованием борселективных сорбентов органической и неорганической природы.

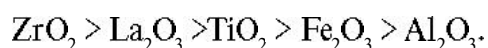
Для очистки воды от соединений бора специально синтезированы гидроксилсодержащие сорбенты N-метилглюкаминового типа: Amberlite PWA 10, Amberlite IRA-743, Purolite S-108, Diaion CRB 02, АНБ-11 [1, 2, 7, 9]. Селективная сорбция бора этими сорбентами происходит вследствие характерных для него взаимодействий – образование стойких комплексов типа эфиров. Именно этот тип взаимодействия лежит в основе метода количественного определения бора в растворе с использованием маннита [10].

Сорбенты N-метилглюкаминового типа селективно удаляют бор даже из высокоминерализованных растворов. Степень извлечения бора составляет 93 – 98 %. Существенным недостатком этих сорбентов является необходимость двухстадийной (кислота, щелочь) регенерации и значительный расход реагентов.

Еще одним органическим борселективным сорбентом является ионит поликонденсационного типа СБ-1, разработанный Нижне-Тагильской лабораторией НИИПМ [1, 11 – 13]. Сорбент СБ-1 содержит в своем составе аминогруппы различной основности и гидроксогруппы, что обеспечивает его селективность по отношению к бору. В [14] подчеркивается, что селективность сорбента по отношению к борат-ионам обуславливается наличием как гликолевой группировки (два соседних атома углерода связаны с гидроксилами), так и амино-этоксильной (один атом углерода связан с гидроксилом, другой – с аминогруппой).

Сорбент СБ-1 по механической и химической стойкости не уступает ионитам КУ-2 и АВ-17-8, а также имеет удовлетворительные кинетические свойства. Десорбция бора и регенерация сорбента осуществляются в одну стадию с использованием раствора щелочи.

Среди неорганических сорбентов наиболее перспективным для извлечения бора считается гидроксид циркония [1]. Эффективность сорбции бора из растворов дисперсными оксидами металлов снижается в ряду:



Известны отдельные работы по сорбции бора оксигидратом циркония в статических условиях [1, 15]. Однако аналогичные исследования в динамическом режиме практически не проводились.

Цель данной работы – сравнительное исследование сорбции бора сорбентами различного типа в динамических условиях и выбор наиболее перспективного материала для кондиционирования вод, содер-

жащих бор. Кроме сорбционной емкости, важной характеристикой в сравнительном анализе мы считаем способность к регенерации и перспективу утилизации образуемых регенерационных растворов.

Методика эксперимента. В исследованиях использовали сорбент N-метилплюкаминового типа Amberlite IRA-743 (FLUKA), образец сорбента СБ-1 в ОН-форме, изготовленный в лаборатории Черкасского ПО "Азот", а также образец гидратированного диоксида циркония, разработанный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины [16].

Опыты осуществляли в сорбционной колонке диаметром 8 мм. Высота слоя сорбента составляла 10 см. Модельный раствор, содержащий 10 мг/дм³ бора и 1,0 г/дм³ хлорида натрия, подавали в сорбционную колонку сверху вниз с объемной скоростью 3 см³/мин. рН раствора составляло 8,2. Раствор пропускали через колонку до тех пор, пока концентрация бора в растворе на выходе из колонки не уравнивалась с концентрацией бора во входящем растворе. В отдельных случаях в экспериментах использовали реальную воду Черного моря.

Исследование влияния природы фонового электролита на процесс сорбции бора сорбентом Amberlite IRA-743 осуществляли в статических условиях. При этом 1 г смолы (влажность – 54 %) помещали в плоскодонные колбы, заливали 100 см³ раствора, содержащего 50 мг/дм³ бора и различные концентрации хлорида натрия, кальция или магния, и помещали в стряхивающий аппарат на 24 ч. После этого равновесный раствор отделяли от сорбента и анализировали на содержание бора.

Концентрацию бора в растворах определяли колориметрическим методом с использованием кармина (при концентрации бора до 2 мг/дм³) и титриметрическим методом с использованием маннита [10].

Результаты и их обсуждение. Выходные кривые сорбции бора исследованными сорбентами приведены на рис. 1. Как видно, наибольшую эффективность по извлечению бора из воды демонстрирует сорбент N-метилплюкаминового типа Amberlite IRA-743. В условиях эксперимента 1 объем этого сорбента очищает до ПДК по содержанию бора (0,5 мг/дм³) 66 объемов воды. При использовании циркониевого сорбента проскок 0,5 мг/дм³ бора в фильтрат наблюдается при расходе 22 объемов модельного раствора на 1 объем сорбента.

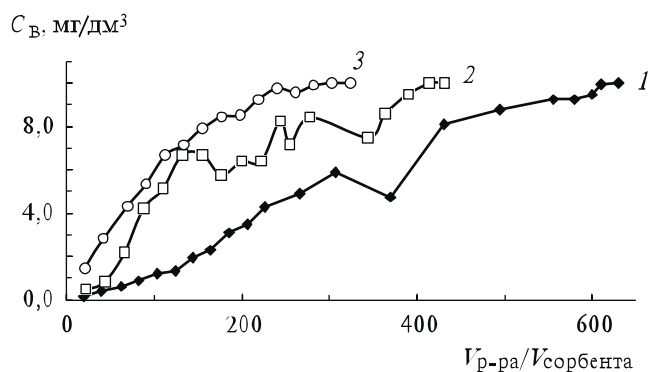


Рис. 1. Выходные кривые сорбции бора из модельного раствора сорбентами Amberlite IRA 743 (1), $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (2) и СБ-1 в ОН-форме (3). Модельный раствор содержал 10 мг/дм³ бора и 1,0 г/дм³ NaCl. pH 8,2.

В случае сорбента СБ-1 не удалось получить фильтрат, концентрация бора в котором была бы ниже или равна 0,5 мг/дм³. При этом уже первые пробы фильтрата содержали ~ 2 мг/дм³ бора. Таким образом, использование сорбента СБ-1 не обеспечивает глубокой очистки воды от соединений бора, что, очевидно, связано с низкой стойкостью комплексов, которые образуются в процессе сорбции.

Полная динамическая сорбционная емкость сорбентов Amberlite IRA 743, $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и СБ-1 в ОН-форме по бору в условиях эксперимента составила соответственно 3,06; 1,65 и 1,01 мг В/см³ сорбента.

Выходные кривые регенерации исследованных сорбентов приведены на рис. 2. Объемная скорость подачи регенерирующего раствора в сорбционную колонку – 1 см³/мин.

Показано, что при затрате 5 объемов 0,25 М раствора соляной кислоты на 1 объем сорбента Amberlite IRA 743 степень элюирования бора достигает 98%. При затрате 5 объемов 0,25 М раствора гидроксида натрия на 1 объем сорбента СБ-1 степень элюирования бора – ~ 90 %.

Степень элюирования бора из неорганического сорбента в аналогичных условиях составляет лишь 20 %. Кроме того, в этом случае в процессе элюирования значительно снижалась объемная скорость подачи регенерационного раствора, что свидетельствует об уплотнении слоя сорбента.

Таким образом, для регенерации сорбента на основе гидроксида циркония требуется использование более концентрированных растворов регенерирующего агента по сравнению с теми, которые являются

эффективными при регенерации органических сорбентов Amberlite IRA 743 и СБ-1. Это обуславливает образование при регенерации неорганического сорбента борсодержащих растворов с высокой концентрацией щелочи, утилизация которых является сложным процессом.

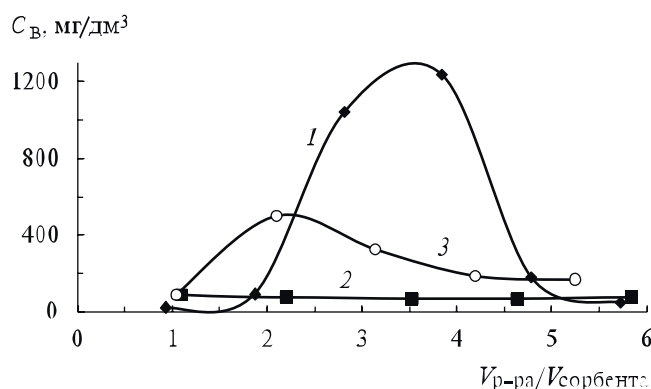


Рис. 2. Выходные кривые регенерации Amberlite IRA 743 (1), $ZrO_2 \cdot nH_2O$ (2) и СБ-1 (3). Регенерацию Amberlite IRA 743 осуществляли 0,25 М раствором HCl, $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и СБ-1 – 0,25 М раствором NaOH.

В предыдущих исследованиях [17] нами был разработан способ утилизации кислых борсодержащих растворов, образуемых в процессе регенерации органических сорбентов N-метилглюкаминового типа. Способ заключается в электродиализном разделении смеси соляной (серной) и борной кислот, подщелачивании раствора борной кислоты до pH 10 – 11 и дальнейшем его концентрировании методом электродиализа или обратного осмоса. Это позволяет получать концентрированные по бору растворы, из которых бор может быть осажден в виде ценного продукта – бората кальция.

Промышленный способ осаждения бората кальция из растворов с концентрацией бора > 4000 мг/дм³ в интервале pH 11 – 11,3 разработан в УНИХИМ (Россия) [18].

Очевидно, что предложенная в [17] технологическая схема утилизации кислого борсодержащего регенерационного раствора может быть использована с некоторыми модификациями также для утилизации слабых щелочных регенерационных растворов, которые образуются в процессе регенерации сорбента СБ-1. Аналогичная переработка борсодержащих растворов с высоким содержанием щелочи (регенераци-

онные растворы в случае использования гидратированного оксида циркония) практически невозможна.

Следует также отметить, что значительная часть бора, сорбированного на сорбенте СБ-1, может быть элюирована из него водой [13].

На рис. 3 представлены результаты обработки отработанного сорбента СБ-1 дистиллированной водой при 50°C и различных скоростях подачи воды. Сорбент был насыщен бором в процессе динамической сорбции из реальной подземной минерализованной воды с концентрацией бора 80 мг/дм³.

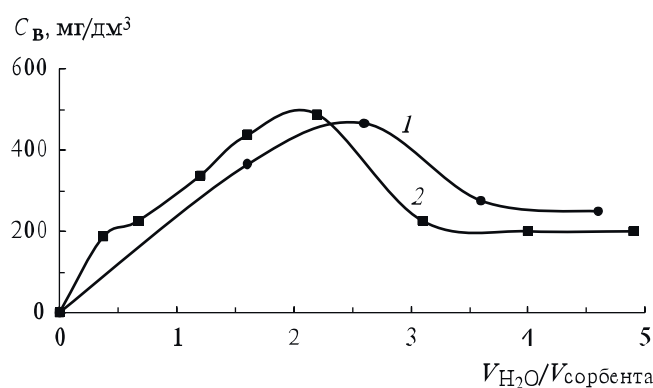


Рис. 3. Элюирование соединений бора из сорбента СБ-1 дистиллированной водой при 50°C. Скорость подачи воды — 1,3 (1) и 0,5 см²/мин (2).

Как видно из указанного рисунка, концентрация бора в полученных фильтратах достигает 500 мг/дм³. В условиях опытов количество бора, извлеченного из сорбента СБ-1 при промывании его дистиллированной водой, составило 42 – 58 % от общего количества сорбировавшегося бора. В соответствии с [13] это количество может достигать почти 90 %.

Возможность элюирования водой значительной части сорбированного СБ-1 бора является существенным преимуществом данного сорбента, поскольку позволяет отделить бор от регенерирующего агента, что упрощает утилизацию регенерационных растворов.

При аналогичной обработке дистиллированной водой отработанного сорбента Amberlite IRA-743 степень элюирования бора не превышает 10%, что свидетельствует о большей прочности образуемых в этом случае комплексов и меньшей их склонности к гидролизу.

Однако нами показана другая возможность разделения соединений бора и кислоты — регенеранта в процессе регенерации сорбента

Amberlite IRA-743 – путем изменения объемной скорости подачи регенерационного раствора в сорбционную колонку.

Как видно из рис. 4, а, б, при увеличении продолжительности контакта раствора соляной кислоты с сорбентом Amberlite IRA-743 от 5,3 до 64,5 мин максимумы концентрации бора и кислоты на кривых элюирования отдаляются, что позволяет получать содержащие бор регенерационные растворы с более низкой концентрацией кислоты. Это, в свою очередь, уменьшает затраты на отделение борной кислоты от кислоты-регенеранта при дальнейшей электродиализной обработке в соответствии с предложенной нами технологической схемой утилизации регенерационных растворов [18].

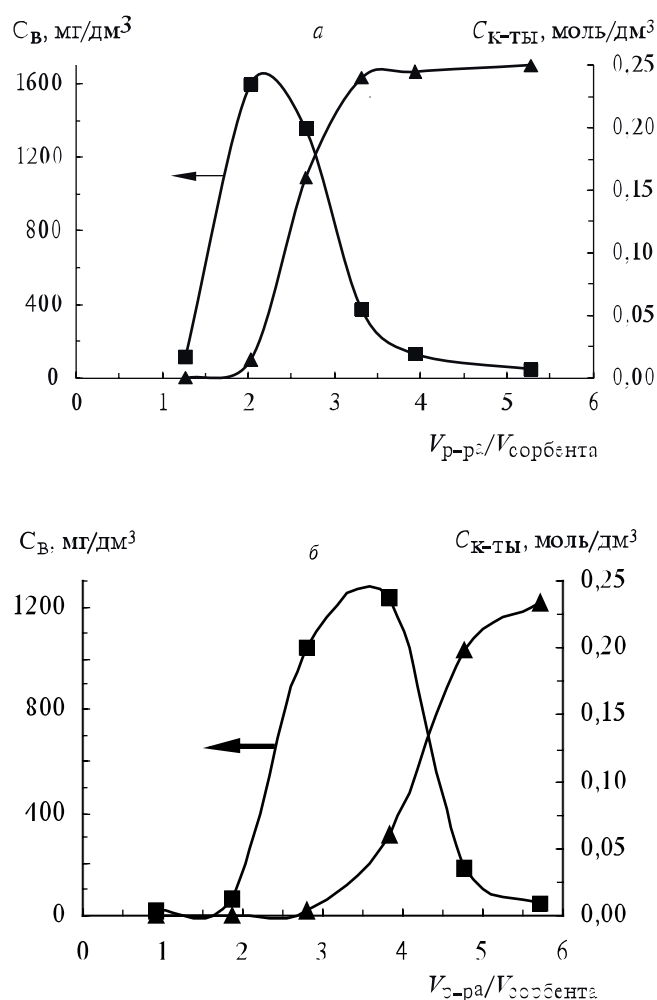


Рис. 4. Десорбция бора из сорбента Amberlite IRA-743 0,25 М раствором соляной кислоты при продолжительности контакта регенерационного раствора с сорбентом: 5,3 (а) и 64,4 мин (б).

Таким образом, для глубокой очистки воды от бора с учетом эффективности сорбции и перспектив утилизации регенерационных растворов наиболее пригодным является сорбент N - метилглюкаминового типа Amberlite IRA-743.

На рис. 5 приведены результаты сравнительных исследований сорбции бора указанным сорбентом из реальной воды Черного моря, а также раствора, моделирующего пермеат.

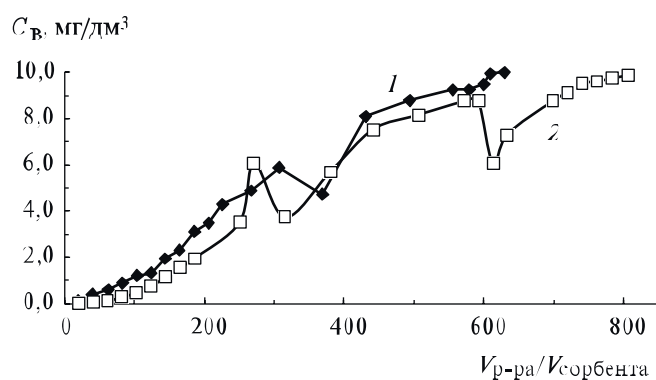


Рис. 5. Выходные кривые сорбции бора сорбентом Amberlite IRA-743 из реальной воды Черного моря (1) и раствора, моделирующего пермеат (2). pH 8,2

Концентрация бора в обоих типах вод составляла 10 мг/дм^3 . Для достижения указанной концентрации в морскую воду дозировали раствор борной кислоты. Как видно из рис. 5, эффективность сорбции бора сорбентом Amberlite IRA-743 из морской воды несколько выше в сравнении с сорбцией из пермеата. При этом полная динамическая сорбционная емкость сорбента в первом случае составляет $3,67$, а во втором – $3,06 \text{ мг В/см}^3$ сорбента. Выявленный эффект может быть обусловлен "высаливанием" борной кислоты из раствора в фазу сорбента в присутствии ионов кальция и магния, содержание которых в воде Черного моря составляет соответственно 12 и 54 мг-экв/дм^3 . Высокая чувствительность борной кислоты к высаливающему действию солей, содержащих катионы с положительной гидратацией, показана в [18, 19].

Изучение влияния природы фонового электролита на сорбцию бора сорбентом Amberlite IRA-743 в статических условиях показало, что эффективность извлечения бора незначительно увеличивается в присутствии солей магния. Соли натрия и кальция не оказывают влияния на этот процесс (рис. 6).

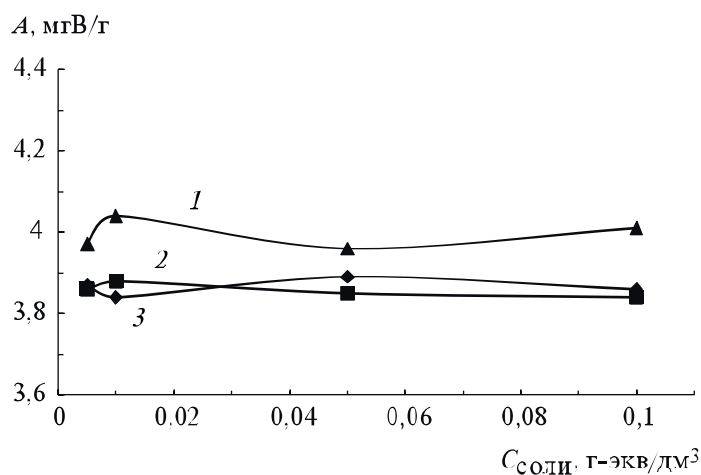


Рис. 6. Зависимость сорбции бора сорбентом Amberlite IRA-743 в статических условиях от концентрации фонового электролита: 1 – MgCl_2 , 2 – CaCl_2 , 3 – NaCl . pH 7,8.

Аналогичные данные были получены при исследовании влияния природы катионов на сорбцию бора сорбентом АНБ-11 г (аналог сорбента Amberlite IRA 743) [19]. Полученные результаты важны с практической точки зрения и могут быть использованы при разработке технологических схем очистки морских и подземных солоноватых вод от соединений бора в процессе обратноосмотического опреснения с использованием сорбентов N-метилплюкаминового типа. Очевидно, что для повышения эффективности сорбента при извлечении бора целесообразно осуществлять кондиционирование не пермеата, а исходной воды, в случае, если она содержит значительные количества солей магния.

Выводы. Проведены сравнительные исследования кондиционирования воды по содержанию бора в динамических условиях с использованием синтетических органических сорбентов Amberlite IRA-743, СБ-1 и неорганического сорбента – гидратированного диоксида циркония.

Показано, что для глубокой очистки воды от бора и утилизации регенерационных растворов с целью исключения их вредного влияния на окружающую среду наиболее перспективным является сорбент N-метилплюкаминового типа Amberlite IRA-743.

Учитывая возможность элюирования бора из сорбента СБ-1 водой и одностадийную регенерацию указанного сорбента, последний можно рассматривать как эффективный материал для предварительной очистки вод со сравнительно высоким содержанием бора.

Виявлено підвищення ефективності сорбції бора сорбентом Amberlite IRA-743 в присутстві солей магнія, що, в разі зворотньо-осмотического опреснення морської води, дозволяє рекомендувати обробку борселективним сорбентом не пермеата, а вихідної води.

Резюме. Проведено порівняльні дослідження кондиціонування природних вод за вмістом бору в динамічних умовах з використанням синтетичних органічних сорбентів Amberlite IRA-743 та СБ-1 і неорганічного сорбенту – гідратованого діоксиду цирконію. Показано, що для вилучення бору і утилізації регенераційних розчинів з метою відвертання їх шкідливого впливу на довкілля найбільш перспективним є сорбент Amberlite IRA-743 N-метилглюкамінового типу. Виявлене істотне підвищення ефективності сорбції бору (на ~20 %) цим сорбентом із реальної води Чорного моря у порівнянні з сорбцією із розчину, що моделює пермеат зворотньоосмотических установок. Це обумовлено висолуючою дією на процес присутніх в морській воді іонів Mg^{2+} .

L.A. Melnyk, Yu.V. Babak, I.K. Chepurna, V.V. Goncharuk

COMPARATIVE ASSESSMENT OF APPLICATION OF BORONSELECTIVE SORBENTS OF THE ORGANIC AND INORGANIC NATURE FOR CONDITIONING WATER ON BORON CONTENT

Summary

The comparative assessment of water conditioning on boron contents in the dynamic conditions with use of the synthetic organic sorbents Amberlite IRA-743, SB-1 and inorganic sorbent – hydrate dioxide of zirconium are carried out. It is shown, that the most perspective sorbent by way of efficiency of boron removal and prospects of processing of regeneration solutions with the purpose of prevention of their harmful influence on the environment is the sorbent of N-methylglycamine type Amberlite IRA-743. It is revealed the essential (about 20 %) increase of boron sorption efficiency by Amberlite IRA-743 from the Black Sea water in comparison with sorption from the solution modelling the reverse osmosis permeate. That is caused by salting-out action on the process of Mg^{2+} ions present at ocean water.

Список использованной литературы

- [1] *Атаманюк В.Ю., Трачевський В.В* //Наук. записки Києво-Могилянської академії: Хім. науки і технології. – 2002. – **20**. – С. 4–29.
- [2] *Badruk M., Kabay N., Demircioglu M., Mordogan H., Ipekoglu U* // J. Sep. Sci. Technol. – 1999. – **34**, N15. – P. 2981–2995.
- [3] *Мельник Л.А., Гребенюк В.Д.* //Журн. прикл. химии. – 1993. – **66**, № 9. – С. 2104–2107.
- [4] *Інформація про трансграничні екологічні проблеми. Координаційна група по розробці Екологічної Стратегії 12 країн Східної Європи, Кавказу і Центральної Азії.* [Електронний ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kyiv-2003.info/discussion/ad-transboundary-problems-rus.doc>.
- [5] *WHO, Guidelines for drinking water quality, 3rd ed., Vol. 1. Recommendations.* WHO, 2004.
- [6] *Glueckstern P., Priel M.* // Desalination. – 2003. – **156**. – P. 219–228.
- [7] *Sahin S.* //Bull. Chem. Soc. Jap. – 1996. – **69**, N 7. – P. 1917–1920.
- [8] *Ozturk N., Kavak D., Kose T. E.* // Desalination. – 2008. – **223**. – P. 1–9.
- [9] *Kabay N., Sarp S., Yuksel M., Kitis M., Koseoglu H., Arar O., Bryjak M., Semiat R.* //Ibid. –2008. – **223**. – P. 49–56.
- [10] *Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа природных вод. – М.: Гостеолтехиздат, 1963. – 282 с.
- [11] *Кононова Г.Н., Реджепов Б.А.*// Журн. физ. химии. – 1997. – **71**, №2. – С. 359–361.
- [12] *Казанцева Н.Н.*// Автореф. дисс... канд. хим. наук. – М., 1986. – 16 с.
- [13] *Ходжамамедов А.М., Гаврилова Л.А., Азарова Е.И.* // Журн. прикл. химии. – 1980. – № 3. – С. 119–121.
- [14] *Самборский И.В., Вакуленко В.А., Потапенко Л.П.* // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1981. – № 14. – С. 90–93.
- [15] *Атаманюк В.Ю., Мальцева Т.В., Беляков В.Н.* //J. Water Chem. and Technol. – 2002. – **24**, N3. – С. 29–35.
- [16] *Meleshevych I., Pakhovchyshyn S., Kanibolotskyu V., Strelko V.* //Colloids and Surfaces, A. – 2007. – **298**. – P. 274–279.
- [17] *Пат. 96368 Україна, МПК CO2 F11469 (2006/01), B01 D61/48 (2006/01)* /Л.О. Мельник, Ю.В. Бабак, В.В. Гончарук. – Опубл. 25.10.2013, Бюл. №20.
- [18] *Ткачев К.В., Пльишевский Ю.С.* Технология неорганических соединений бора. – Л.: Химия, Ленинград. отд. 1983. – 208 с.
- [19] *Галицкая Н.Б., Слабкая Л.Д., Кононова Г.Н. и др.* //Ионообменные материалы. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – С. 84–93.

Поступила в редакцию 08.07.2013 г.