

В.В. Гончарук, Ю.В. Бабак,
Л.А. Мельник, В.В. Трачевский

УДАЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ БОРА В ПРОЦЕССЕ БАРОМЕМБРАННОГО ОПРЕСНЕНИЯ

Исследованы возможности мембран ESPA-1 и ОПМН-II по удалению бора в процессе баромембранной очистки природных вод. Разработан эффективный метод переработки регенерационных растворов, содержащих бор, образующихся в процессе селективного извлечения бора из пермеатов обратноосмотических установок.

Ключевые слова: бор, доочистка пермеата, обратный осмос, регенерационные растворы, удаление, утилизация.

Введение. В последнее десятилетие задача удаления бора из воды стала чрезвычайно актуальной, что связано, прежде всего, с расширением применения альтернативных источников питьевой воды, таких, как морская и подземные солоноватые воды.

Как известно, наиболее экономически целесообразным методом получения пресной воды из морской и солоноватой является обратный осмос [1]. Однако в то время как задерживающая способность этого метода по отношению к общему солесодержанию составляет 98% и выше, задерживание бора в традиционных условиях составляет лишь 40 – 60% [2, 3]. Это приводит к тому, что в пермеате, получаемом в процессе обратноосмотического опреснения природных вод, содержащих бор, концентрация бора не удовлетворяет существующие требования к качеству питьевых и поливных вод [3].

В 1993 г. ВОЗ на основании медицинских показателей установила предельную концентрацию 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 [4].

Стандарт ЕС относительно концентрации бора в питьевой воде является сравнительно мягким (это также связано с трудностями удаления бора в процессе подготовки питьевой воды) и составляет 1,0 мг/дм³ [5], в Японии, наоборот, более жестким – 0,2 мг/дм³ [6]. В странах СНГ ПДК бора в питье-

© В.В. ГОНЧАРУК, Ю.В. БАБАК, Л.А. МЕЛЬНИК, В.В. ТРАЧЕВСКИЙ, 2011

вой воде составляет 0,5 мг/дм³ [6]. Согласно [7] безопасная концентрация бора в воде для полива чувствительных растений составляет 0,3 мг/дм³.

Для достижения таких низких концентраций бора в пермеате обратноосмотических установок требуется его доочистка. С этой целью в настоящее время разработаны два метода [1].

Первый из них – обратноосмотическое опреснение пермеата в сильнощелочной среде. Это решение является приемлемым с экономической точки зрения, однако оно не всегда может быть применено из-за невозможности повышения рН до 10 или 11 ввиду снижения срока службы мембран.

Второй – сорбционная обработка с использованием борселективных синтетических органических смол N-метилглюкаминового типа. Этот метод позволяет получать пермеаты с концентрацией бора < 0,1 мг/дм³.

Недостатком последнего метода является необходимость двустадийной (кислота, щелочь) регенерации и значительный расход реагентов, ввиду чего его применение экономически оправданно лишь в случае использования небольших количеств сорбента (доочистка небольших объемов пермеата) [1].

В связи с вышеизложенным для снижения концентрации бора в пермеате и уменьшения затрат на этот процесс в современных обратноосмотических установках практикуется параллельное использование узлов борселективной сорбции и обратноосмотической обработки при высоких значениях рН [1, 3].

Как показал анализ литературных данных [3], в настоящее время экономически эффективная схема удаления бора в установках обратноосмотического опреснения морской воды окончательно не определена. Решение о выборе метода удаления бора должно приниматься в каждом конкретном случае в зависимости от типа применяемых мембран, состава исходной воды и требований к содержанию бора в опресненной воде, а также с учетом сравнения всех экономических параметров.

Следует особо отметить, что кроме экономической составляющей при выборе метода удаления бора должны быть учтены и экологические аспекты, поскольку, как уже отмечалось выше, регенерация борселективных сорбентов требует больших расходов реагентов, в результате чего образуется значительное количество кислых регенерационных растворов с низкой концентрацией бора. Утилизация соединений бора из этих растворов экономически нецелесообразна, вследствие чего они сбрасываются в сточные воды и становятся источником вторичного загрязнения окружающей среды.

Таким образом, включение в схему получения питьевой воды стадии сорбционной доочистки пермеата от соединений бора с использованием борселективных сорбентов должно обязательно предусматривать пере-

работку регенерационных растворов, содержащих бор, с целью утилизации их компонентов и повышения экологической безопасности процесса подготовки питьевой воды.

Цель данной работы – исследование возможностей мембран ESPA-1 ("Hydronautics", США) и ОПМН-П (ЗАО НТЦ "Владипор", Россия) для удаления бора при баромембранной очистке природных вод, содержащих бор, и разработке предложений по получению пермеатов, соответствующих качеству питьевой воды по содержанию данного компонента. Выбор указанных мембран (табл. 1) в качестве объектов исследования связан с тем, что они являются наиболее доступными и часто используются в настоящее время в Украине для опреснения солоноватых вод. Кроме того, необходимо было разработать эффективный метод переработки регенерационных растворов, содержащих бор, образующихся в процессе селективного извлечения последнего из воды.

Таблица 1. Характеристика исследуемых мембран

Показатель	Мембраны	
	ESPA-1 (композитный полиамид)	ОПМН-П (полимерная пленка на полиамидной подложке)
Максимальное рабочее давление	4,16 МПа	1,6 МПа
Селективность, %	99,3% (минимум 99%)	98,5% (по 0,2% MgSO ₄) 70,0% (по 0,15% NaCl)
Рабочий диапазон рН	2 – 10 (1–12)	2 – 11
Максимальная температура эксплуатации	45°С	45°С
Производительность	50 дм ³ /(м ² ·ч) (P = 1,05 МПа)	80 дм ³ /(м ² ·ч) (P = 1,6 МПа)

Методика эксперимента. Опыты по баромембранной обработке модельных растворов, содержащих бор, осуществляли в непроточной ("тупиковой") цилиндрической ячейке емкостью 365,5 см³. Площадь мембраны в ней составляла 38,5 см². Ячейка оборудована перемешивающим устройством и расположена над магнитной мешалкой. Скорость оборотов мешалки поддерживали равной 300±5 об/мин. Рабочее давление задавали сжатым азотом и контролировали образцовым манометром с точностью ± 0,01 МПа. Модельный раствор содержал 20 мг/дм³ бора (вводили

в виде H_3BO_3) и 1 г/дм^3 хлорида натрия, pH растворов регулировали добавлением раствора NaOH.

Концентрацию бора в процессе экспериментов контролировали титриметрическим методом с применением маннита, а также колориметрическим методом с использованием кармина [8].

На рис. 1 представлены зависимости коэффициента задерживания бора мембранами ESPA-1 и ОПМН-П от pH обрабатываемого раствора.

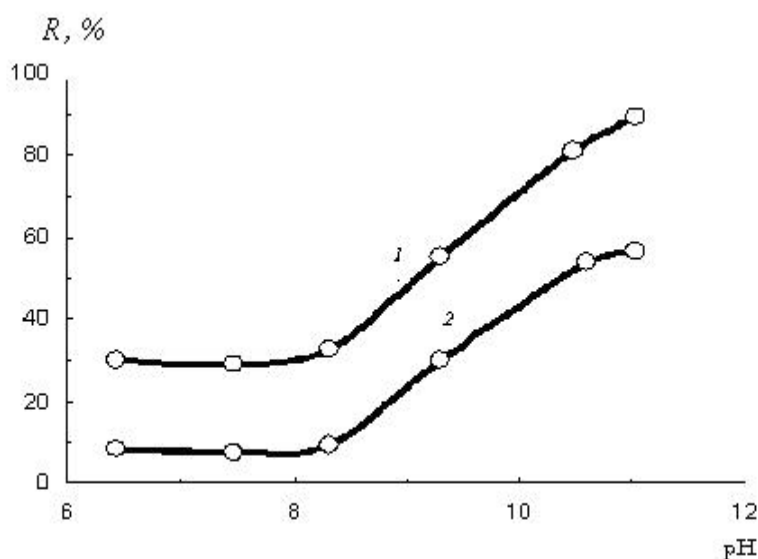


Рис. 1. Зависимость коэффициента задерживания бора мембранами ESPA-1 (1) и ОПМН-П (2) от pH. Степень отбора пермеата – 75%; $P=1,5 \text{ МПа}$

Как видно из указанного рисунка, в нейтральной и слабощелочной областях pH коэффициент задерживания бора мембраной ESPA-1 составляет ~ 30, а мембраной ОПМН-П – лишь 10%. При $\text{pH} > 9$ этот показатель существенно увеличивается для обоих типов мембран, что связано с повышением диссоциации борной кислоты. Коэффициент задерживания бора мембранами ESPA-1 и ОПМН-П при pH 11 составляет соответственно 89,3 и 56,5% при степени отбора пермеата 75%.

Для повышения ионизации борной кислоты и эффективности удаления бора в процессе обратноосмотического опреснения было изучено влияние добавки маннита на этот процесс.

Как известно, маннит взаимодействует с борной кислотой с образованием более сильной маннитоборной кислоты, причем оптимальным для такого взаимодействия является значение pH 7,4. Образование маннитоборной кислоты лежит в основе метода количественного определе-

ния бора в растворе путем объемного титрования щелочью в присутствии индикатора метилового оранжевого [8].

Исходя из вышеизложенного, следовало ожидать значительного повышения задерживания бора мембранами в присутствии маннита в интервале рН 7 – 8.

При реализации титриметрической методики количественного определения бора в растворе, содержащем до 100 мг/дм³ бора, создают концентрацию маннита 10 г/дм³. Это послужило основой для выбора нами концентрации маннита в модельных растворах, подвергаемых баромембранной обработке.

Как видно из рис. 2, в присутствии маннита коэффициент задерживания бора мембраной ESPA-1 повышается. Однако это повышение является гораздо ниже ожидаемого и не может представлять практического интереса. При этом, как показал анализ, задерживание самого маннита в данных опытах составляет 85%. Полученный результат может быть объяснен обратной диффузией бора из концентрата в пермеат, поскольку продолжительность отбора пробы в опытах с маннитом повышается в 1,5 раз по сравнению с опытами без маннита.

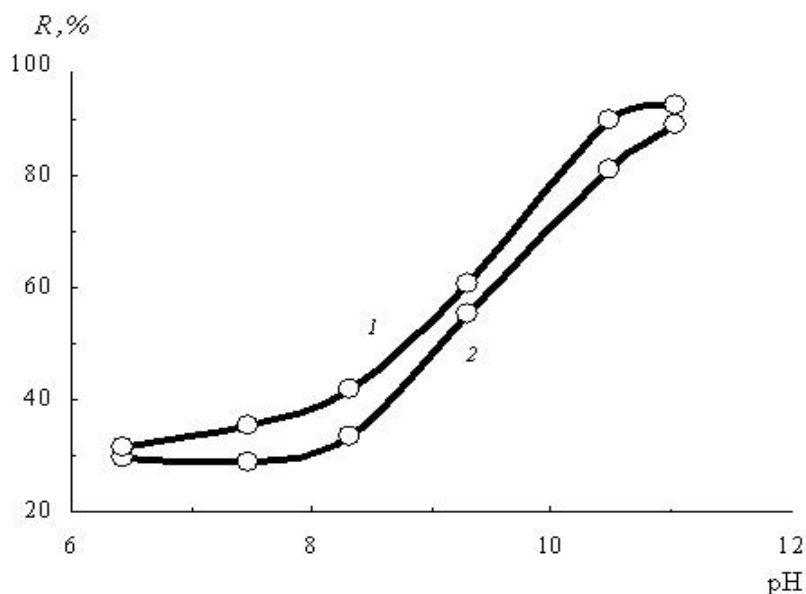


Рис. 2. Зависимость коэффициента задерживания бора мембраной ESPA-1 от рН в присутствии (1) и отсутствии маннита (2). Степень отбора пермеата – 75 %; $P = 1,5$ МПа

Коэффициент задерживания бора мембраной ESPA-1 существенно уменьшается с повышением степени отбора пермеата. При рН 11 данная

характеристика составляет 94,8; 93,5 и 89,3% при степени отбора пермеата соответственно 25; 50 и 75% (рис. 3).

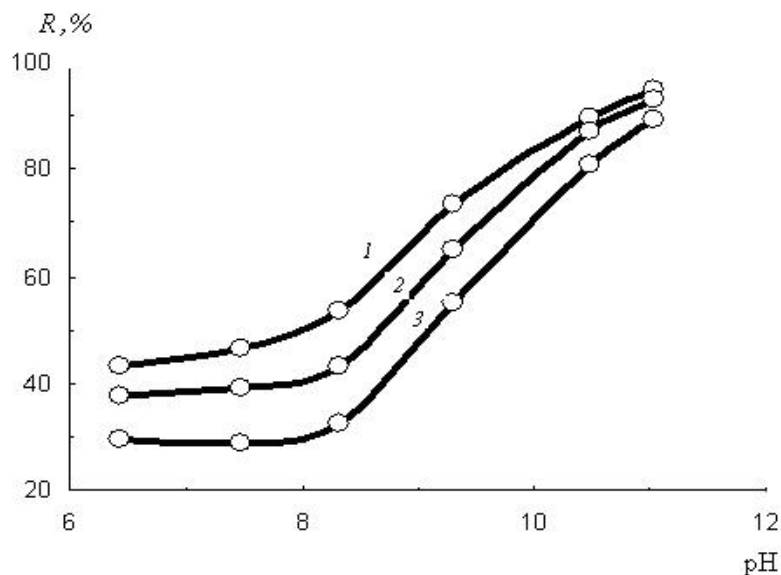


Рис. 3. Зависимость коэффициента задерживания бора мембраной ESPA-1 от pH при различных степенях отбора пермеата (%): 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75. $P = 1,5$ МПа

Аналогичная закономерность получена также для мембраны ОПМН-П (коэффициент задерживания уменьшается с 69,5 до 56,5%).

Результаты исследования влияния рабочего давления на коэффициент задерживания бора мембраной ESPA-1 представлены в табл. 2. Как видно из указанной таблицы, в диапазоне рабочего давления 1,5 – 3,0 МПа коэффициент задерживания бора практически не меняется, хотя для всех изученных модельных растворов наблюдается незначительный максимум этого коэффициента при давлении 2,0 МПа.

Результаты исследования зависимости коэффициента задерживания бора мембраной ESPA-1 от исходной концентрации бора в растворе представлены в табл. 3. При повышении концентрации бора в исходном растворе от 1,2 до 10 мг/дм³ коэффициент задерживания бора повышается от 82,5 до 91,4%. Однако, даже при осуществлении процесса опреснения в сильнощелочной среде (pH 11) с использованием мембраны ESPA-1, невозможно получить пермеат, содержащий 0,5 мг/дм³ бора и менее, если концентрация бора в исходной воде превышает 5 мг/дм³. В этом случае необходимо кондиционирование пермеата с использованием борселективных смол N-метилглюкаминового типа.

Таблица 2. Зависимость коэффициента задерживания бора (R) и средней удельной производительности (J) от рабочего давления при использовании мембраны ESPA-1 (рН 11, степень отбора пермеата – 50%)

P , МПа	Концентрация бора, мг/дм ³					
	5		10		20	
	R , %	J , дм ³ /(м ² .год)	R , %	J , дм ³ /(м ² .год)	R , %	J , дм ³ /(м ² .год)
1,5	89,0	30,1	91,4	29,8	91,3	30,1
2,0	91,5	39,6	92,1	38,1	92,2	41,2
3,0	89,5	63,3	91,0	59,0	91,1	62,4

Таблица 3. Зависимость коэффициента задерживания бора и его остаточной концентрации в пермеате от исходной концентрации бора в обрабатываемом растворе при использовании мембраны ESPA-1 (рН 11, степень отбора пермеата – 50 %, $P = 1,5$ МПа)

Исходная концентрация бора, мг/дм ³	рН	R , %	Концентрация бора в пермеате, мг/дм ³
1,2	11,0	82,5	0,21
1,2	10,5	81,7	0,22
2,0	11,0	87,0	0,26
2,0	10,5	80,0	0,40
5,0	11,0	89,0	0,54
6,0	11,0	89,0	0,65
10,0	11,0	91,4	0,8
20,0	11,0	91,3	1,7
40,0	11,0	92,4	3,0
100,0	11,0	90,0	10,0
500,0	11,0	90,0	50,0

Как уже отмечалось, существенный недостаток сорбционного метода – образование кислых регенерационных растворов, содержащих бор, которые являются источником вторичного загрязнения окружающей среды.

Ранее в Институте коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины был разработан способ, направленный на предотвращение указанных недостатков [6, 9]. Он заключается в электродиализном разделении растворов борной кислоты и кислоты регенеранта

(соляной кислоты). При этом получают концентраты кислоты-регенеранта, которые могут быть использованы повторно для элюирования бора из сорбента. Диализат, содержащий 550 мг/дм³ бора и 0,01 М соляной кислоты, подщелачивается раствором гидроксида натрия до pH 11 и обрабатывается методом обратного осмоса с использованием мембраны ESPA-1 для получения максимально концентрированного по бору раствора. Указанным методом были получены растворы с концентрацией бора 4000 – 4210 мг/дм³, которые могут быть использованы в качестве исходного сырья для получения ценных соединений, содержащих бор, как, например, бората кальция. Известно, что осаждение бората кальция осуществляется из растворов, содержащих не менее 1,2 – 1,5% В₂О₃, что соответствует концентрациям бора 3820 – 4800 мг/дм³ [10].

Авторы работы [6] пришли к выводу, что использование метода электродиализа для концентрирования нейтрализованных гидроксидом натрия растворов менее перспективно, поскольку даже при pH ~ 12 степень извлечения бора этим методом не превышает 82%, и в обрабатываемом растворе остается ~ 100 мг/дм³ бора (при баромембранной обработке концентрация бора в пермеате – 24,8 – 56,1 мг/дм³).

Нами впервые показано, что использование гидроксида кальция (вместо гидроксида натрия) для корректировки pH диализата борной кислоты приводит к значительной интенсификации электромиграции соединений бора через ионообменные мембраны и смещает оптимальные для этого процесса значения pH в менее щелочную область.

Эксперименты по электродиализному концентрированию растворов, содержащих бор, осуществляли в шестикамерной электродиализной ячейке, собранной по схеме:

Катод | 1 | К | 2 | А | 3 | К | 4 | А | 5 | К | 6 | Анод,

где 1, 6 – электродные камеры, 3, 5 – камеры обессоливания, 2, 4 – камеры концентрирования. В качестве мембран использовали гетерогенные мембраны МК-40 и МА-40 (Россия). Мембраны были подготовлены в Н-форме (катионитовая) и СI-форме (анионитовая). Рабочая поверхность каждой мембраны составляла 9,7 см², расстояние между мембранами – 5 мм. Катодом и анодом служила платина.

Полученный при разделении борной и соляной кислот диализат, содержащий 540 мг/дм³ бора и 0,01 моль/дм³ соляной кислоты, обрабатывали 10%-ным раствором СаО до pH 9,5 – 10,5 и направляли в камеру обессоливания 3 электродиализного аппарата с линейной скоростью 0,008 см/с в проточном режиме с целью максимального концентрирования соединений бора. В камеру обессоливания 5 подавали 10%-ный раствор хлорида натрия. Через электродные камеры 1, 6 циркулировал 0,1 М раствор сульфата натрия. Ка-

меры концентрирования 2, 4 предварительно заполняли дистиллированной водой. Из верхнего штуцера этих камер рассол вытекал самопроизвольно благодаря увеличению его объема в связи с электроосмотическим переносом воды. Рассол из камеры 2 и диализат из камеры 3 периодически отбирали для контроля процесса удаления и концентрирования соединений бора. При этом плотность электрического тока составляла 1,0 А/дм². Результаты проведенных исследований представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты экспериментов по электродиализному концентрированию растворов, содержащих 540 мг/дм³ бора, 0,01 моль/дм³ HCl и дополнительно обработанных CaO ($i = 1\text{А/дм}^2$), с использованием мембран МК-40 и МА-40 в проточном режиме

рН	R, %	$C_{\text{В д}}$	$C_{\text{В исх}}$	$C_{\text{В конц}}$	$V_{\text{конц}}$	$V_{\text{д}}$	Сухой остаток диализата, г/дм ³	рН диализата
		мг/дм ³			см ³			
9,5	86,3	74,0	540	6950	20,5	286	0,48	8,8
9,6	89,6	56,0	540	7050	20,5	264	0,26	8,8
9,8	92,5	40,5	540	7100	20,0	268	0,27	8,9
10	95,2	24,2	540	7200	19,5	259	0,18	9,3
10,2	96,4	19,6	540	7050	19,5	255	0,19	9,4
10,5	96,4	19,3	540	6900	20,5	250	0,19	9,5

Примечание. $C_{\text{В д}}$ – содержание бора в диализате; $C_{\text{В исх}}$ – исходная концентрация бора; $C_{\text{В конц}}$ – содержание бора в концентрате; $V_{\text{конц}}$ – объем концентрата; $V_{\text{д}}$ – объем диализата.

Как видно из данной таблицы, при электродиализном опреснении обработанных CaO растворов, содержащих бор, коэффициент задерживания бора составляет 89,6% уже при рН 9,6 и увеличивается до 96,4% при рН 10,2. При этом остаточная концентрация бора в диализате составляет 19,6–56,0 мг/дм³, что соответствует уровню, достигаемому при реализации ранее разработанного обратноосмотического метода в интервале рН 10 – 11.

Наблюдаемое повышение эффективности электродиализного удаления бора из растворов, нейтрализованных CaO, связано, очевидно, с комплексобразованием, приводящим к ионизации борной кислоты.

Для подтверждения этого тезиса методом ЯМР на ядрах ¹¹B изучены спектры серии растворов борной кислоты, нейтрализованных гидроксидом натрия и оксидом кальция (рис. 4). Спектры записаны на спектрометре ЯМР AVANCE 400 ("Брукер", Германия) с использованием одноимпульсной последовательности в режиме накопления на частоте 128,378 МГц. Химические сдвиги δ (ppm) определены относительно сигнала водного раствора борной кислоты.

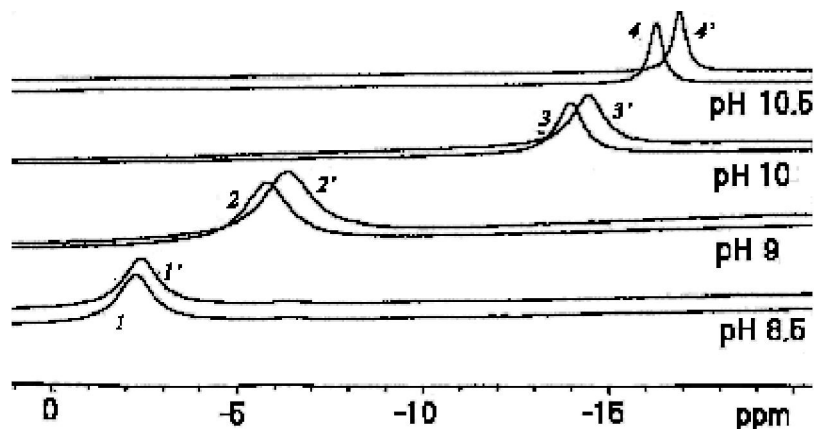


Рис. 4. Спектры ЯМР на ядрах ^{11}B растворов борной кислоты, нейтрализованных NaOH (1 – 4) и CaO (1' – 4')

Как видно из данного рисунка, при подщелачивании растворов (и ионизации борной кислоты) сигнал ядер ^{11}B сдвигается в область сильного поля. Причем при одном и том же значении рН в случае нейтрализации оксидом кальция этот сдвиг более значительный, чем в случае использования гидроксида натрия.

На рис. 5 приведены кинетические кривые концентрирования бора в процессе электродиализа, свидетельствующие о том, что процесс выходит в стационарный режим спустя 4 – 5 ч от начала эксперимента.

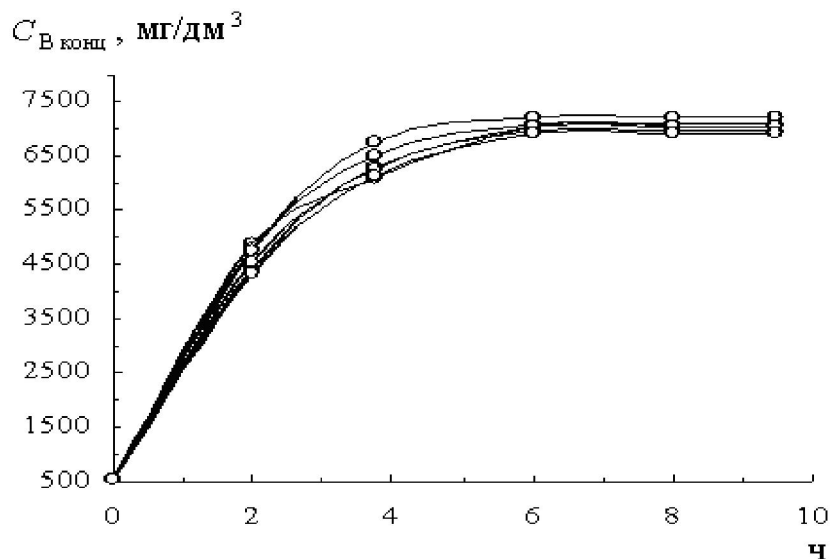


Рис. 5. Кинетика концентрирования бора в процессе электродиализной обработки растворов, содержащих 540 мг/дм^3 бора и $0,01 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$ и дополнительно обработанных CaO (рН 9,5 – 10,2; $i = 1,0 \text{ А/дм}^2$), с использованием мембран МК-40 и МА-40

Как видно из табл. 4, концентрация бора в полученных методом электродиализа концентратах достигает 7,1 – 7,2 г/дм³, что в 1,7 – 1,8 раз превышает результат, полученный методом обратного осмоса.

Проведенные исследования позволяют предложить новую технологическую схему переработки регенерационных растворов, содержащих бор (рис. 6).

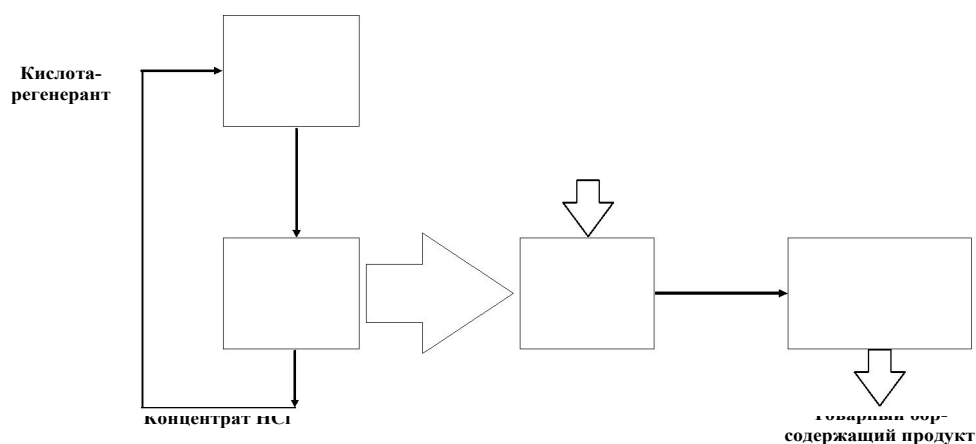


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема переработки регенерационных растворов, содержащих бор. ЭД – электродиализное разделение

Преимущества разработанной технологической схемы переработки кислого регенерационного раствора, содержащего бор, по сравнению с известной [9] состоят в том, что вся последовательность операций и режимы электродиализной обработки обеспечивают:

- повышение степени концентрирования соединений бора в 1,7 – 1,8 раз (при одновременном исключении образования малорастворимого бората кальция в камерах концентрирования электродиализатора), что приводит в дальнейшем к увеличению выхода ценного бората кальция в твердую фазу и уменьшению приблизительно в два раза потерь бора с маточным раствором;

- снижение почти на порядок рН раствора, который направляется для концентрирования соединений бора, что существенно снижает затраты щелочного реагента и обеспечивает оптимальные условия эксплуатации мембран при одновременном сохранении высоких коэффициентов извлечения бора (89,6 – 96,4%).

Выводы. Полученные результаты являются основой для разработки рекомендаций по обратноосмотическому опреснению вод, содержащих бор, с использованием мембран ESPA-1, а также разработки общей технологической схемы удаления бора из природных вод с целью

повышения эффективности его удаления и минимизации экологических рисков.

Резюме. Дослідження можливості мембран ESPA-1 та ОПМН-П по видаленню бору в процесі баромембранного очищення природних вод. Розроблено ефективний метод переробки борвмісних регенераційних розчинів, що утворюються в процесі селективного вилучення бору з пермеатів зворотноосмотичних установок.

V.V. Goncharuk, Y.V. Babak, L.A. Melnyk, V.V. Trachevsky

BORON REMOVAL DURING BAROMEMBRANE DESALINATION

Summary

Opportunities of the ESPA-1 and OPMN-P membranes on removal of boron during baromembrane treatment of natural waters are studied. The efficient method of processing boron – containing solutions formed during selective extraction of boron from permeate of reverse osmosis installations is developed.

1. *Taniguchi M., Fusaoka Y., Nishikawa T., Kurihara M.* //Desalination. – 2004. – **167**. – P. 419 – 426.
2. *Oren Y., Linder C., Daltrophe N., Mirsky Y., Skorka J., Kedem O.* //Ibid. – 2006. – **199**, N 1/3. – P 52 – 54.
3. *Мельник Л.А.* //Химия и технология воды. – 2010. – **32**, № 5. – С. 559 – 571.
4. *Guidelines for drinking water quality, 3rd ed. Recommendations.* – WHO: Geneva, 2004. – Vol.1. – 494 p.
5. *Glueckstern P., Priel M.* //Desalination. – 2003. – **156**. – P. 219 – 228.
6. *Мельник. Л.А., Бутник И.А., Гончарук В.В.* //Химия и технология воды. – 2008. – **30**, № 3. – С. 304 – 327.
7. *Ozturk N., Kavak D., Kose T. E.* // Desalination. – 2008. – **223**. – P. 1 – 9.
8. *Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю.* Методы анализа прородных вод. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 404 с.
9. *Пат. 76924 Україна, МКІ СО2F1/28, В01Д61/02, В01Д6/42* /Л.О. Мельник, В.В. Гончарук, І.А. Бутник. – Опубл. 15.09.2006, Бюл. №9.
10. *Ткачев К.В., Плышевский Ю.С.* Технология неорганических соединений бора. – Л.: Химия, 1983. – 208 с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины
г. Киев

Поступила 02. 02. 2011