

**УДАЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ БОРА
ПРИ БАРОМЕМБРАННОМ ОПРЕСНЕНИИ ВОДЫ
ЧЕРНОГО МОРЯ**

Ю.В. Бабак, В.В. Гончарук, Л.А. Мельник, В.П. Бадеха

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 27.03.2012 г.

Исследован процесс удаления бора из воды Черного моря при ее баромембранном опреснении с использованием наночистотной мембраны ОПМН-II (ЗАО НТЦ "Владипор") и обратноосмотической мембраны ESPA-1 ("Hydronautics"). Показано, что степень извлечения бора при двустадийной (наночистота и обратный осмос) обработке значительно ниже, чем при одностадийной (обратный осмос). Впервые показано существенное влияние солей кальция и магния на коэффициент задерживания бора обратноосмотическими мембранами. Исследован процесс кондиционирования по содержанию бора (с использованием борселективного сорбента Amberlite IRA-743 и метода обратного осмоса в щелочной среде) пермеата, полученного при двустадийном опреснении воды Черного моря.

Ключевые слова: влияние солей жесткости, морская вода, опреснение, обратный осмос, соединения бора.

Введение. Наиболее экономически целесообразным и эффективным методом подготовки качественной питьевой воды из подземных солоноватых и морских вод является обратный осмос, обеспечивающий высокую степень очистки воды от большинства видов загрязняющих веществ.

Существенным недостатком указанного метода является низкое задержание соединений бора, которое в традиционных условиях составляет 30 – 70 %. Это приводит к тому, что концентрация бора в пермеате, полученном из природных вод, содержащих бор, значительно превышает ПДК этого компонента в питьевой воде [1, 2].

Для доочистки пермеата обратноосмотических установок от соединений бора в настоящее время разработано два метода: обратноосмотическое опреснение пермеата в сильнощелочной среде и сорбционная обработка с использованием борселективных синтетических органических

ких смол N-метилглюкаминового типа. Эти методы используют отдельно либо в сочетании, 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 [3].

Решение о выборе наиболее рациональной технологической схемы удаления бора при использовании обратноосмотических установок должно приниматься в каждом конкретном случае.

Цель данной работы – исследование процесса удаления бора из воды Черного моря при ее баромембранном опреснении с использованием нанофильтрационной мембраны ОПМН-П (ЗАО НТЦ "Владипор") и обратноосмотической мембраны ESPA-1 ("Hydronautics"), основные показатели которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики мембран, используемых для исследования процесса опреснения воды Черного моря

Показатель	Тип мембраны	
	ESPA-1	ОПМН-П
Материал	Композитный полиамид	Полимерная пленка на полиамидной подложке
Максимальное рабочее давление	4,16 МПа	1,6 МПа
Селективность, %	99,3 (минимум 99,0 %)	98,5% (по 0,2% MgSO ₄) 70,0% (по 0,15%) NaCl)
Рабочий диапазон pH	2 – 10 (1 – 12)	2 – 11
Максимальная температура эксплуатации	45 °С	45 °С
Производительность	50 дм ³ /(м ² ч)	80 дм ³ /(м ² ч)

Методика эксперимента. Опыты по опреснению воды выполняли в непроточной ("тупиковой") цилиндрической ячейке емкостью 348 см³. Площадь мембраны в ней составляла 28,3 см². Ячейка оборудована перемешивающим устройством и расположена над магнитной мешалкой. Скорость перемешивания поддерживали равной 180 – 200 об/мин. Рабочее давление задавали сжатым азотом и контролировали образцовым манометром с точностью ± 0,01 МПа. Степень отбора пермеата составляла 50 – 65 % по отношению к начальному объему. По данным химического анализа проб исходной и обработанной воды рассчитывали коэффициент задерживания (*R*, %) бора следующим образом:

$$R = 100 (C_{\text{исх}} - C_{\text{обр}}) / C_{\text{исх}}$$

Мембрану ОПМН-П использовали на первой стадии опреснения с целью снижения концентрации солей жесткости и предотвращения образования малорастворимых соединений при дальнейшей обработке мембраной ESPA-1. Использование в технологической схеме перед обратноосмотическим опреснением стадии нанофильтрации также заметно снижало энергетические затраты на осуществление процесса обратного осмоса ввиду уменьшения осмотического давления обрабатываемой воды.

Рабочее давление на стадии нанофильтрации составляло 1,5 МПа. На стадии обратного осмоса оно было выбрано на основании данных о влиянии рабочего давления на коэффициент задерживания бора (R) мембраной ESPA-1 (рис. 1) и составляло 4,0 МПа.

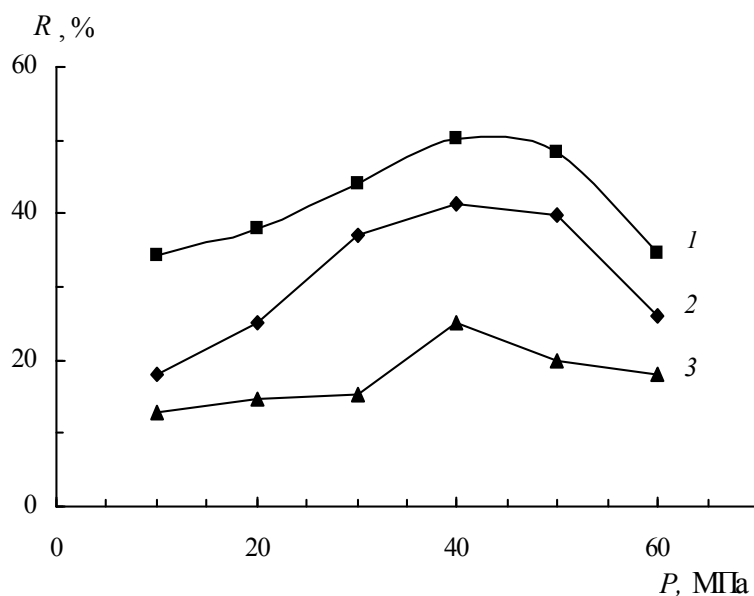


Рис. 1. Зависимость коэффициента задерживания бора (R) мембраной ESPA-1 от рабочего давления при степенях отбора пермеата: 25 (1), 50 (2), 75 % (3). Модельный раствор: 20 мг/дм³ В, 1 г/дм³ NaCl; рН 8,5.

Исследование процесса кондиционирования пермеата по содержанию бора сорбционным методом осуществляли с использованием сорбционной колонки диаметром 0,812 см. В колонку загружали 4,2 г сорбента Amberlite IRA-743 с влажностью 51,5 %. Высота слоя сорбента в колонке составляла 10,4 см, объем сорбента – 5,37 см³. В колонку сверху вниз с объемной скоростью 3,0±0,1 см³/мин (линейная скорость – 5,8 см/мин) подавали модельный раствор, имитирующий пермеат обрат-

ноосмотической установки. Содержание бора в растворе составляло 1,67 мг/дм³, хлорида натрия – 0,95 г/дм³; рН – 6,93. Модельный раствор подавали в колонку то тех пор, пока концентрация бора на выходе из колонки не уравнилась с концентрацией бора на входе в колонку.

Концентрацию бора в исследуемых пробах воды определяли титриметрическим методом с маннитом и колориметрическим методом с кармином. Поскольку титриметрический метод является более экспрессным, большинство анализов выполняли с его применением. Для уточнения отдельных результатов использовали колориметрический метод, так как он позволяет получить более точные результаты при концентрации бора до 2 мг/дм³.

В экспериментах использовали реальную воду Черного моря, которую отбирали в районе г. Севастополя в период с июня 2009 г. по июнь 2010 г. Ее химические показатели следующие:

Бор, мг/дм ³	2,34 – 2,95
Сухой остаток, г/дм ³	17,9 – 20,9
Общая жесткость, мг - экв/дм ³	57,5 – 67,0
Кальций, мг - экв/дм ³	10,8 – 12,0
Магний, мг - экв/дм ³	46,5 – 54,5
Натрий, г/дм ³	4,7
Хлориды, г/дм ³	10,5
Сульфаты, г/дм ³	1,6
рН.....	8 – 8,2

Результаты и их обсуждение. Представленные в табл. 2 данные свидетельствуют, что коэффициент задерживания бора в процессе обратно-осмотической обработки воды Черного моря с использованием мембраны ESPA-1 составляет ~ 41 %. Обращает на себя внимание тот факт, что степень извлечения бора при двустадийной (нанофльтрация и обратный осмос) обработке значительно ниже, чем при одностадийной (обратный осмос). Это может быть связано с тем, что в случае двустадийной обработки на стадию обратного осмоса с использованием мембраны ESPA-1 подают воду с более низким содержанием солей жесткости, которые, вероятно, улучшают задерживание соединений бора.

Таблица 2. Результаты баромембранной обработки воды Черного моря мембранами ОПМН-II и ESPA-1

Вода	Степень отбора пермеата, %	C_B , мг/дм ³	R , %	C_{Ca+Mg} , мг-экв/дм ³	Сухой остаток, г/дм ³	pH
Исходная вода	–	2,60	–	64,5	20,4	8,5
Пермеат после нанофильтрации	65	2,45	6,0	25,0	16,5	7,6
Пермеат после нанофильтрации и обратного осмоса	55	2,35	20,3	1,0	4,5	7,8
Пермеат после обратного осмоса	55	1,75	40,7	3,6	10,5	7,5

Для подтверждения предположения о влиянии солей жесткости на задерживание бора в процессе обратного осмоса были проведены исследования влияния природы и концентрации фонового электролита на коэффициент задерживания соединений бора мембраной ESPA-1 при обработке модельных растворов. Как видно из данных, приведенных в табл. 3, присутствие солей магния и кальция в обрабатываемом растворе повышает коэффициент задерживания бора мембраной ESPA-1 в 1,5 – 2 раза по сравнению с экспериментами, в которых в качестве фонового электролита использовали хлорид натрия.

Положительное влияние солей кальция и магния на удаление бора в процессе обратноосмотического опреснения связано, очевидно, с ионизацией борной кислоты в их присутствии, что, в свою очередь, улучшает задерживание бора [4 – 7].

Таблица 3. Влияние природы и концентрации фонового электролита на коэффициент задерживания бора при обратноосмотической обработке мембраной ESPA-1 при 10 – 15°C

Концентрация соли, г- экв/ дм ³	Степень отбора пермеата, %	MgCl ₂	CaCl ₂	NaCl
		R , %		
0,01	25	50,7	33,8	28,7
	50	40,1	38,0	24,6
	75	20,2	18,0	11,4
	75	$R_{cp} = 37,0$	$R_{cp} = 29,9$	$R_{cp} = 21,6$

Продолжение таблицы 3.

0,025	25	48,4	47,0	31,7
	50	33,3	51,0	22,6
	75	22,3	36,0	11,4
	75	$R_{cp} = 34,7$	$R_{cp} = 44,7$	$R_{cp} = 21,9$
0,05	25	46,9	48,1	32,7
	50	35,0	40,0	22,6
	75	27,0	31,0	6,3
	75	$R_{cp} = 36,3$	$R_{cp} = 39,7$	$R_{cp} = 20,5$
0,075	25	50,0	41,3	31,7
	50	37,2	46,9	23,5
	75	23,3	28,3	11,4
	75	$R_{cp} = 36,8$	$R_{cp} = 38,8$	$R_{cp} = 22,2$
0,1	25	58,3	49,1	36,9
	50	46,0	49,0	21,5
	75	29,0	26,0	9,4
	75	$R_{cp} = 44,4$	$R_{cp} = 41,3$	$R_{cp} = 22,6$

Примечание. R_{cp} – средний коэффициент задерживания.

Результаты влияния солей жесткости на задерживание бора мембраной ESPA-1 были подтверждены также в экспериментах, проведенных при 22 – 25°C (табл. 4),

Таблица 4. Влияние природы и концентрации фонового электролита на коэффициент задерживания бора при обратноосмотической обработке мембраной ESPA-1 при 22 – 25°C

Концентрация соли, г-экв/дм ³	Степень отбора пермеата, %	MgCl ₂	CaCl ₂	NaCl
		R, %		
0,01	25	59,19	54,03	47,04
	50	46,00	41,03	41,03
	75	31,03	17,04	8,07
	75	$R_{cp} = 45,4$	$R_{cp} = 37,36$	$R_{cp} = 32,04$
0,1	25	62,0	60	45,27
	50	50	46,00	34,1
	75	28,02	28,02	12,86
	75	$R_{cp} = 46,6$	$R_{cp} = 44,67$	$R_{cp} = 30,71$

Очевидно, значительное снижение концентрации солей жесткости в морской воде после стадии нанофильтрации (см. табл. 2) уменьшает эффективность очистки воды от бора в процессе дальнейшего опреснения с использованием мембраны ESPA-1. Удаление же бора на стадии нанофильтрации (когда вода содержит высокое количество солей жесткости) также незначительно, поскольку, согласно полученным данным, коэффициент задерживания бора мембраной ОПМН-П в три раза ниже, чем аналогичная характеристика в случае использования мембраны ESPA-1 [4].

Таким образом, впервые показано существенное влияние солей кальция и магния на коэффициент задерживания бора в процессе обратного осмоса, что необходимо учитывать при разработке технологической схемы обратноосмотического опреснения вод, содержащих бор. Выбор экономически эффективной схемы должен обязательно включать сравнение достигаемого благодаря нанофильтрации снижения затрат на опреснение воды с увеличением затрат на кондиционирование пермеата по содержанию бора.

В табл. 5 представлены данные о двустадийном опреснении с использованием мембран ОПМН-П и ESPA-1 воды Черного моря, предварительно обработанной методом контактной коагуляции при помощи хлорида железа и фильтрационной колонки с зернистой загрузкой "Filter Ag".

Таблица 5. Результаты баромембранного опреснения воды Черного моря, предварительно обработанной методом контактной коагуляции

Проба морской воды (г. Севастополь)	Степень отбора пермеата, %	C_{Ca}	C_{Mg}	Сухой остаток, г/дм ³	C_B , мг/дм ³	R_B , %	рН
		мг-экв/дм ³					
После контактной коагуляции	–	10,5	50,0	20,9	2,3	–	8,3
Пермеат после нанофильтрации	55	1,5	5,5	11,83	2,1	7,0	8,0
Пермеат после обратного осмоса	55	0,05	0,02	0,95	1,7	21,6	6,9

Как видно из указанной таблицы, коэффициент задерживания бора при последовательной обработке реальной воды Черного моря мембранами ОПМН-П и ESPA-1 составляет около 22 %, что согласуется с данными табл. 2. Для получения воды с содержанием бора, соответствующим

шим требованием к питьевой воде, пермеат, полученный после стадий нанофильтрации и обратного осмоса, необходимо дополнительно обрабатывать.

На рис. 2 представлена выходная кривая сорбции бора из пермеата борселективным сорбентом Amberlite IRA-743, из которой видно, что один объем сорбента способен очистить от бора около 1000 объемов пермеата с получением фильтрата, содержащего $< 0,5$ мг/дм³ бора.

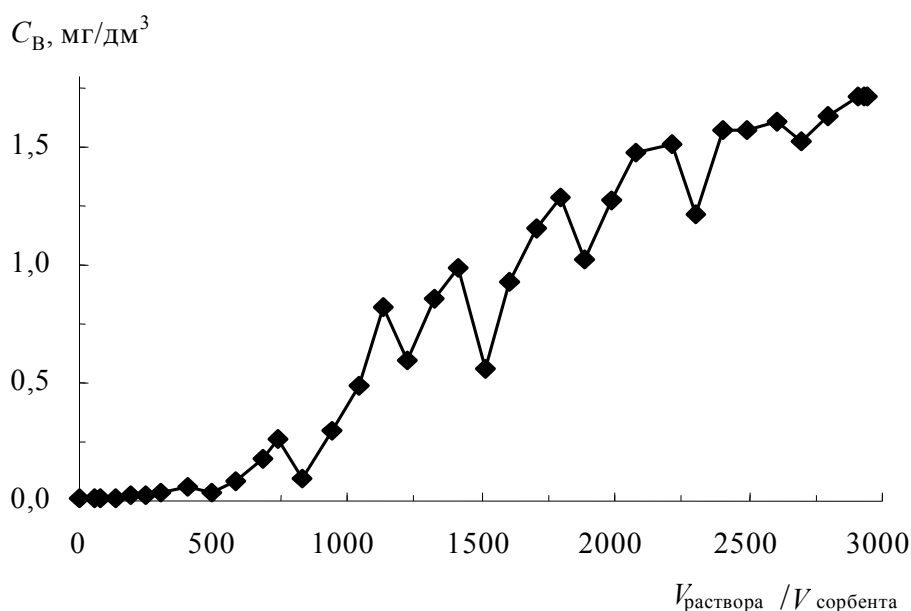


Рис. 2. Выходная кривая сорбции бора из пермеата борселективным сорбентом Amberlite IRA-743.

Кондиционирование пермеата по содержанию бора возможно также в процессе обратноосмотического опреснения при повышенном значении рН раствора.

При степени отбора пермеата 50 % концентрация бора в обрабатываемой воде снижается до ПДК для питьевой воды лишь в случае, если рН исходной воды достигает значения 9,8 и выше (табл. 6). Для получения пермеата, соответствующего качеству питьевой воды по содержанию бора при степени отбора пермеата выше 50 %, требуется проведение процесса обратного осмоса в более щелочной среде (рН > 10).

Таблица 6. Удаление бора из пермеата мембраной ESPA-1 в щелочной среде

Концентрация бора в исходном пермеате, мг/дм ³	pH	R, %	Концентрация бора в конечном пермеате, мг/дм ³
1,7	9,1	50,0	0,85
1,7	9,5	66,0	0,58
1,7	9,8	71,0	0,49
1,7	10,0	76,5	0,40
1,7	10,5	81,0	0,32

Примечание. Степень отбора пермеата – 50 %.

Изложенные сведения составляют основу для разработки экономически обоснованной технологической схемы баромембранного опреснения воды Черного моря, которая позволит получать пермеаты, соответствующие качеству питьевой и поливной воды по содержанию бора.

Выводы. Показано, что степень извлечения бора в процессе двустадийной (наночелювльтрация и обратный осмос) обработки значительно ниже, чем при одностадийной обработке (обратный осмос). Впервые изучено существенное влияние солей кальция и магния на коэффициент задерживания бора обратноосмотическими мембранами, что необходимо учитывать при разработке экономически целесообразной технологической схемы опреснения морской воды баромембранным методом.

Резюме. Досліджено процес видалення бору з води Чорного моря при її баромембранному опресненні з використанням наночелювльтраційної мембрани ОПМН-П (ЗАТ НТЦ "Владипор") та зворотньоосмотичної мембрани ESPA-1 ("Hydronautics"). Показано, що ступінь вилучення бору при двостадійній (наночелювльтрація та зворотний осмос) обробці значно нижчий, ніж при одностадійній (зворотний осмос). Вперше показано істотний вплив солей кальцію та магнію на коефіцієнт затримки бору в процесі зворотного осмосу. Досліджено процес кондиціонування по вмісту бору (з використанням борселективного сорбенту Amberlite IRA-743 і методом зворотного осмосу в лужному середовищі) пермеату, отриманого при дво-стадійному опресненні води Чорного моря.

Yu.V. Babak, V.V. Goncharuk, L.A. Melnyk, V.P. Badekha

BORON REMOVAL DURING BAROMEMBRANE DESALINATION OF BLACK SEA WATER

Summary

Boron removal during of Black Sea water desalination using nanofiltration membrane OPMN-P (Joint-Stock Company of scientific and technological centre "Vladipor") and reverse osmosis membrane ESPA-1 ("Hydronautics") is investigated. It is shown, that boron removal degree during two-stage processing (nanofiltration and reverse osmosis) considerably below, than during one – stage processing (reverse osmosis). For th first time the significant effect of calcium and magnesium salts on boron removal degree during reverse osmosis is shown. Permeate conditioning process (using both the boron-selective resin Amberlite IRA-743 and the reverse osmosis method in alkaline medium) is study.

Список использованной литературы

- [1] *Glueckstern P., Priel M. // Desalination. – 2007. – 205. – P. 178 –184.*
- [2] *Мельник Л.А. //Химия и технология воды. – 2010. – 32, № 5. – С. 559 –571.*
- [3] *Taniguchi M., Fusaoka Y., Nishikawa T., Kurihara M. //Desalination. – 2004. – 167. – P. 419 – 426.*
- [4] *Гончарук В.В., Бабак Ю.В., Мельник Л.А. Трачевский В.В. //Химия и технология воды. – 2011. – 33, № 5. – С.518 –529.*
- [5] *Fuente Garcia-Soto M., Camacho E.M. //Separ. and Purif. Technol. – 2006. – 48. – P. 36 – 44.*
- [6] *Mattigod S.V., Frampton J.A., Lim Ch.H. // Clays and Clay Minerals. – 1985. – 33, N 5. – P. 433 – 437.*
- [7] *Simonson J.M., Roy R.N., Mrad D., Lord P., Roy L.N., Johnson D.A. //J. Solut. Chem. – 1988. – 17, N 5. – P. 435 – 446.*