

УДК [66.081.63: 546.27]628.1

Бабак Ю. В., Мельник Л. А, Гончарук В. В. (Украина, Киев)

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ БОРА ИЗ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ БАРОМЕМБРАННОЙ ОБРАБОТКИ**

Как известно, наиболее экономически целесообразным методом получения пресной воды из морской и солоноватой воды является обратный осмос [1]. Однако, в то время как задерживающая способность этого метода по основным солям составляет 98% и выше, задержка бора в традиционных условиях составляет лишь 40-60% [2, 3]. Это приводит к тому, что пермеат обратноосмотических установок не удовлетворяет существующие требования к качеству питьевых и поливных вод по содержанию этого компонента [3].

Исходя из медицинских показателей, в 1993 ВООЗ установила предельную концентрацию бора в питьевой воде на уровне  $0,3 \text{ мг/дм}^3$ , когда еще не было известно о низкой степени удаления бора в процессе подготовки питьевой воды. В 1998 году этот показатель был увеличен до  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  и был определен как временный, поскольку с существующими технологиями сложно достичь глубокой очистки в регионах с высоким природным содержанием бора в воде [4]. Согласно [5], безопасная концентрация бора в воде для полива чувствительных растений составляет  $0,3 \text{ мг/дм}^3$ .

Для достижения таких низких концентраций бора в пермеате обратноосмотических установок требуется его доочистка, с целью чего в настоящее время разработано 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 pH до 10 или 11 ввиду опасности осадкообразования и снижения срока службы мембран.

Вторым известным способом кондиционирования пермеата обратноосмотических установок по содержанию бора является сорбционная обработка с использованием борселективных синтетических органических смол N-метилглюкаминового типа. Этот метод позволяет получать пермеаты с концентрацией бора ниже  $0,1 \text{ мг/дм}^3$ .

Недостатком данного способа является необходимость двухстадийной (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 вышесказанным, для решения проблемы бора в пермеате и снижения затрат на этот процесс в современных обратноосмотических установках практикуется параллельное использование узлов борселективной сорбции и обратноосмотической обработки при высоких значениях pH [1, 3].

Как показал анализ современной научной литературы, 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 особенно 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 разбавленных по бору кислых регенерационных растворов. 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 переработку борсодержащих регенерационных растворов с целью утилизации их компонентов и повышения экологической безопасности процесса подготовки питьевой воды.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможностей мембран ESPA-1 (Hydronautics, США) и ОПМН-П (Россия, ЗАО НТЦ "Владипор") в плане удаления бора при баромембранной очистке борсодержащих природных вод и разработке предложений по получению пермеатов, соответствующих качеству питьевой воды по содержанию данного компонента. Выбор указанных мембран 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, целью настоящего исследования являлась также разработка эффективного метода переработки борсодержащих регенерационных растворов, образующихся в процессе селективного извлечения бора из воды.

Опыты по баромембранной обработке борсодержащих модельных растворов осуществляли в непроточной («тупиковой») цилиндрической ячейке емкостью  $365,5 \text{ см}^3$ . Площадь мембраны в ней составляла  $38,5 \text{ см}^2$ . Ячейка оборудована перемешивающим устройством и расположена над магнитной мешалкой. Скорость оборотов мешалки поддерживали равной  $300 \pm 5 \text{ об/мин}$ . Рабочее давление задавали сжатым азотом и контролировали образцовым манометром с точностью  $\pm 0,01 \text{ МПа}$ . Модельный раствор содержал  $20 \text{ мг/дм}^3$  бора (вводился в виде  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) и  $1 \text{ г/дм}^3$  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 [6].

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

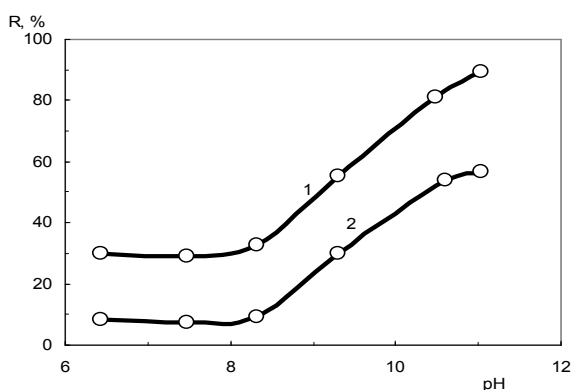


Рис.1.– Зависимость коэффициента задержания бора мембраной ESPA-1 (1) и ОПМН-П (2) от pH. Степень отбора пермеата – 75 %; P – 1,5 МПа

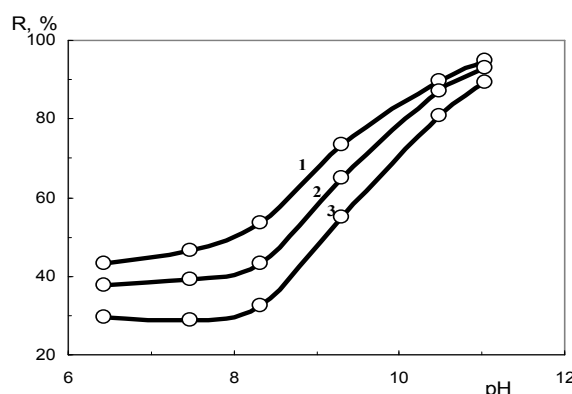


Рис.2. – Зависимость коэффициента задержания бора мембраной ESPA-1 от pH при различных степенях отбора пермеата: 1 - 25%; 2 - 50%; 3 - 75%. P – 1,5 МПа

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

Как видно из рисунка 2, коэффициент задержания бора мембраной ESPA-1 существенно уменьшается с увеличением степени отбора пермеата.

При pH 11 данная характеристика составляет 94,8, 93,5 и 89,3% при степени отбора пермеата соответственно 25, 50 и 75%.

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

Результаты исследования зависимости коэффициента задержания бора мембраной ESPA-1 от исходной концентрации бора в растворе представлены в табл. 1.

**Таблица 1 – Зависимость коэффициента задержания бора и остаточной концентрации бора в пермеате от исходной концентрации бора в обрабатываемом растворе при использовании мембраны ESPA-1 (pH = 11; степень отбора пермеата – 50 %; P – 1,5 МПа)**

$C_{\text{бора исх.}}, \text{ мг/дм}^3$	pH	R, %	$C_{\text{бора перм.}}, \text{ мг/дм}^3$
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 видно из таблицы, при увеличении концентрации бора в исходном растворе с 1,2 до 10 мг/дм<sup>3</sup> коэффициент задержания бора повышается с 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/дм<sup>3</sup> бора и менее, если концентрация бора в исходной воде превышает 5 мг/дм<sup>3</sup>.

В этом случае является необходимым кондиционирование пермеата с использованием борселективных смол N-метилглюкаминового типа.

Как уже отмечалось, существенным недостатком сорбционного метода является образование кислых борсодержащих регенерационных растворов, являющихся источником вторичного загрязнения окружающей среды. С целью устранения этого недостатка нами разработан способ утилизации данных растворов, который состоит в следующем:

Регенерационный раствор, содержащий около 580 мг/дм<sup>3</sup> бора и 0,12 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоты, подают в циркуляционном режиме в камеры обессоливания электродиализного аппарата с целью отделения кислоты

регенеранта от борной кислоты. Камеры концентрирования заполняют дистиллированной водой. Полученный концентрат кислоты - регенеранта после разведения может быть повторно использован для регенерации сорбента.

Полученный при разделении борной и соляной кислот диализат, содержащий  $540 \text{ мг/дм}^3$  бора и  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  соляной кислоты, обрабатывают 10% раствором СаО до рН 9,5-10,5 и направляют в камеру обессоливания электродиализного аппарата в прямоточном режиме с целью максимального концентрирования соединений бора. В камеры обессоливания, расположенные слева и справа от основной камеры обессоливания, подают раствор хлорида натрия с целью избегания осадкообразования в камерах концентрирования. Камеры концентрирования предварительно заполняют дистиллированной водой.

Преимущества разработанной технологической схемы переработки кислого борсодержащего регенерационного раствора по сравнению с известной [7, 8] 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 при дальнейшей переработке к увеличению выхода ценного бората кальция в твердую фазу и уменьшению приблизительно в 2 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 обратнoосмотическому опреснению борсодержащих вод с использованием мембран ESPA-1, а также разработки общей технологической схемы удаления бора из природных вод с целью повышения эффективности удаления бора и минимизации экологических рисков.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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. and Kedem O. //Desalination.-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, 3<sup>rd</sup> ed., vol. 1. Recommendations. – WHO: Geneva, 2004. – 494 p.
5. Ozturk N., Kavak D., Kose T. E. // Desalination – 2008 – 223. – P. 1-9.
6. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа прородных вод.- М.: Госгеолтехиздат, 1963.- 404 с.
7. Мельник Л.А., Бутник И.А., Гончарук В.В. //Химия и технология воды. – 2008. – т. 30, № 3. – С. 304-327.
8. Патент UA № 76924. Мельник Л.О., Гончарук В.В., Бутник І.А. Спосіб очистки борвмісних вод. Бюл. №9, 15.09.2006.

УДК 621.928.9

**Батлук В. А., Параняк Н. М., Мельников О. В., Мірус О. Л. (Україна, Львів)**

#### **ПРИНЦИПОВО НОВІ ПЕРСПЕКТИВНІ МЕТОДИ ОЧИСТКИ ПОВІТРЯ ВІД ДРІБНОДИСПЕРСНОГО ПИЛУ**

**Постановка проблеми.** Загалом нинішню екологічну ситуацію в країні можна охарактеризувати як кризову. За даними Держкомстату, в Україні щорічно у навколишнє природне середовище надходить від 60 до 100 млн. т шкідливих речовин. У 2010 році середньорічна концентрація пилу (недиференційованого за складом) перевищувала норматив екологічної безпеки у 23 містах України [2]. За даними Мінстату України, у 1998 р. загальний обсяг викидів шкідливих речовин в атмосферне повітря становив 6,04 млн т, причому 4,16 млн т - від стаціонарних джерел забруднення, та 1,88 млн т - від автотранспорту (нестационарних джерел).

У всіх регіонах антропогенне навантаження у розрахунку на 1 кв. км території є значно меншим від середнього рівня по країні, а висока частка викидів без очищення свідчить про те, що на підприємствах із року в рік не вирішується проблема вловлення забруднюючих речовин [3].

На розмір та концентрацію частинок пилу в газах суттєвий вплив здійснює технологія отримання продукта. Переробка сипучих матеріалів (збагачення руди, металургійні процеси, виробництво мінеральних добрив, будівельних матеріалів, скла, кераміки, цементу та ін.) призводить до значного виділення пилу. У 2010 році зростання шкідливих викидів в атмосферу порівняно з 2009 роком сталося у 14 регіонах країни. Дані державної офіційної статистичної звітності та спеціальних досліджень свідчать про тісний зв'язок між змінами у довікллі та станом здоров'я населення У 2010 р. порівняно з 2009 роком захворюваність населення України на бронхіальну астму зросла з 423,3 до 458,2 на 100 тис. населення, тобто на 8,4 %. Між рівнями забруднення атмосферного повітря речовинами алергенної дії (пил) і показниками захворюваності населення України на бронхіальну астму виявлено прямий тісний кореляційний зв'язок.

Львівська область є досить індустріалізованою та урбанізованою, з численними джерелами забруднення довкілля шкідливими для здоров'я людини факторами. На її території розташовано 840 промислових