

А.М.Сарсенов, А.А.Кабиева, Г.Т.Торемуратова

Актюбинский университет им. С.Баишева (E-mail: edu_ausb@mail.ru)

Очистка питьевых вод от бора сорбционным методом

В данной работе приведены результаты исследований по сорбционной очистке питьевых вод от борной кислоты. В качестве сорбентов был использован активированный уголь марки «Карболен», для повышения степени сорбции в качестве дополнительного агента-комплексообразователя — ксилит. Изучено влияние таких факторов, как время контакта, количества сорбента и комплексообразователя на степень сорбции. Установлены оптимальные условия. Также были проведены динамические испытания по очистке питьевой воды от соединений бора (мг/л) в аппарате «Родник» с активированным углем и бор-селективным сорбентом АНБ.

Ключевые слова: сорбционная очистка питьевых вод от борной кислоты, сорбенты, условия сорбции, динамические испытания.

Соединения бора при их избытке обладают выраженным вредным воздействием на окружающую среду и организм человека. Повышенные концентрации бора вызывают общетоксический, со-канцерогенный, гонадотропный и другие эффекты [1]. В Актюбинской области (Западный Казахстан) на территории г. Алга расположено АО «Фосфохим» — промышленное предприятие (в настоящее время не действует), перерабатывающее руды бора в борную кислоту. Это соединение легко растворимо в воде, а фильтрация его через дно устаревших шламонакопителей создало напряженную экологическую ситуацию во всем регионе. Борной кислотой загрязнены не только поверхностные и подземные воды, но и некоторые питьевые водозаборы, часть которых постепенно закрывается. В регионе отмечали периодическое повышение содержания бора в питьевой воде горячего водоснабжения (выше ПДК = 0,5 мг/л), тогда как ВОЗ рекомендует полное отсутствие бора в питьевых водах [1–3].

Наиболее приемлемым методом очистки разнообразных и не очень концентрированных водных растворов является сорбция, поскольку этим методом теоретически может быть достигнута почти полная очистка воды (до проскока загрязняющих соединений на выходе из сорбционной колонки). Активированные угли (АУ) являются относительно дешевым и доступным адсорбентом, вследствие чего представляет повышенный интерес изучение их сорбционных свойств по отношению к соединениям бора. Какие-либо данные в изученной нами литературе по этому вопросу отсутствуют. Выпускаемые промышленностью угли (АУ) в зависимости от метода и условий их получения характеризуются различной химической природой поверхности, которая может измениться при хранении углей в присутствии кислорода, воздуха или воды. В связи с этим актуальность и прикладное значение данной работы не вызывают сомнений.

Экспериментальная часть

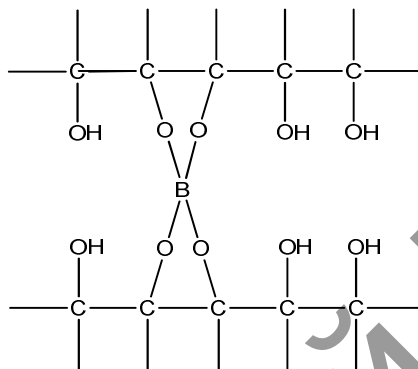
В качестве сорбентов были использованы активированные угли марки «Карболен», обычно применяемые для медицинских целей. Сорбцию на АУ проводили при содержании H_3BO_3 , равном 1 г/л из объема раствора 100 мл, количестве угля — 2 г, количестве ксилита — 1 г. Температуры проведения опытов 283, 293, 303 К. Количество ксилита для перевода всего бора в комплекс брали сверх стехиометрии в 1,5-кратном избытке. Расчетное мольное соотношение ксилита и бора было равно 2,0. Опыт проводили в статических условиях при периодическом встряхивании раствора. Раствор от осадка отделяли методом контактной коагуляции фильтрованием на бумажном фильтре (синяя лента). Титрование проводили 0,05 н. КОН. Предварительно в каждую пробу добавляли ксилит в качестве комплексообразующего агента.

Результаты и их обсуждение

Известно, что соединения бора, в частности борная кислота, образуют с веществами, имеющими гидроксильные группы в α -положении (это могут быть гидроксиды поливалентных металлов, органические диолы, многоатомные спирты), прочные комплексные соединения нейтрального или кислотного характера. При взаимодействии борной кислоты с диолом в мольном соотношении 1:1 уве-

личения кислотности не происходит, т.е. образуются нейтральные соединения, а при соотношении 1:2 образуется сильная комплексная алкоксиборная кислота ($pK = 5$).

Установлено, что извлечение борной кислоты в отсутствие ксилита идет в значительно меньшей степени, чем в его присутствии. Очевидно, это связано с переходом бора в алкоксиборный комплекс. За 4 ч адсорбции в отсутствие ксилита поглощено на АУ 16 ± 3 % бора (всего), а в его присутствии количество поглощенного бора составляет 68 ± 3 % (точность объемного анализа ± 3 %). Увеличение времени сорбции, т.е. времени контакта фаз, более 4-х ч приводит к дальнейшему повышению степени поглощения (4-х ч достаточно для термодинамического равновесия). Можно предположить, что сама борная кислота слабо сорбируется вследствие весьма малой степени диссоциации (1 %). Анионный комплекс $[C_{10}H_{14}(OH)_6AUBO_4]^-$, очевидно, обладает большим сродством к поверхности АУ; структура комплекса изображена ниже:



Изучение сорбции соединений бора на АУ в зависимости от количества добавляемого ксилита показало, что наблюдается прямо пропорциональная зависимость, т.е. с увеличением количества ксилита повышается концентрация ксилит-борнокислотного комплекса и, соответственно, степень сорбции.

Однако в связи с экономической нецелесообразностью значительного увеличения количества ксилита в последующих опытах ксилит был использован в количестве 1 г.

Ниже в таблице 1 приведены результаты сорбции бора в зависимости от количества сорбента, т.е. АУ.

Т а б л и ц а 1

Зависимость сорбции бора от массы АУ и времени контакта

№ п/п	Время, ч	Степень сорбции, %		
		<i>m</i> (АУ), г		
		2	3	4
1	0,5	43,9	47,4	43,9
2	1,0	50,9	50,9	54,4
3	1,5	54,4	68,4	70,2
4	2,0	61,4	73,7	77,2
5	2,5	64,9	75,4	82,5
6	3,0	68,4	77,2	85,0
7	4,0	71,9	82,5	86,0

Как видно из таблицы, в последних опытах этой серии наблюдается относительное уменьшение изменения процента сорбции при увеличении времени контакта. Это свидетельствует о приближении процесса сорбции к равновесию при времени контакта навески угля (2 г) с новыми порциями раствора H_3BO_3 с ксилитом (2 г). Для полного насыщения, т.е. наступления адсорбционного равновесия, необходимо более трех часов. Кроме того, увеличение количества угля, добавляемого в раствор, повышает процент сорбции. Однако увеличение массы угля в 1,5–2 раза незначительно увеличивает процент сорбции (на 5–10 %), т.е. на 100 мл раствора H_3BO_3 нецелесообразно с практической точки зрения добавлять более 2–3 г активного угля марки «Карболен».

Статистическую обменную емкость угля «Карболен» определяли методом насыщения путем последовательных контактов навески угля (2 г) со свежими порциями раствора H_3BO_3 и ксилита (2 г).

Для полного насыщения сорбента было достаточно трех контактов. Согласно простым расчетам по принципу материального баланса, полная статистическая обменная емкость сорбента оказалась равной 37 мг H_3BO_3 на 1 г угля. Однако следует иметь в виду, что сорбтивом в данном случае является комплексное соединение борной кислоты с ксилитом $\text{H}^+[\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{OH})_6\text{AU}\text{BO}_4]^-$. В расчете на указанное соединение искомая емкость угля будет больше рассчитанной на величину отношения молекулярных масс ксилит-борного комплекса и H_3BO_3 , т.е. практически 700 мг на 1 г АУ, что является достаточно большой емкостью.

Следующим этапом работы было изучение сорбции в изотермических условиях при разной концентрации H_3BO_3 . Для этих опытов брали навески 1 г порошкообразного угля на 50 мл раствора с концентрацией H_3BO_3 от 0,25 до 2,0 г/л.

Полученные данные после обработки их методом графоаналитического расчета можно представить в виде уравнения:

$$x/m = 1,11 \cdot C_{\text{равн}} - 5,00,$$

где x/m — величина сорбции, мг/г; $C_{\text{равн}}$ — равновесное содержание H_3BO_3 в растворе.

Далее исследовали влияние температуры на степень извлечения бора из раствора. Проводили два параллельных опыта при температурах 283 и 303 К, которые были выбраны исходя из реальных условий возможного применения метода сорбции. Полученные данные систематизированы в таблице 2.

Таблица 2

Влияние температуры и времени контакта на сорбцию H_3BO_3
(сорбент — АУ «Карболен», исходная концентрация $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 1$ г/л, $m(\text{сорбент}) = 2$ г, $m(\text{ксилит}) = 1$ г)

№ п/п	Время контакта, ч	Концентрация $[\text{H}_3\text{BO}_3]$, мг	
		283 К	303 К
1	0,5	0,48	0,32
2	1,0	0,60	0,44
3	1,5	0,66	0,52
4	2,0	0,68	0,56
5	2,5	0,72	0,60
6	3,0	0,74	0,62
7	3,5	0,76	0,66

Как видно из таблицы, процесс идет при более низкой температуре. Считая, что концентрация бора в сорбенте пропорциональна константе скорости процесса можно оценить величину кажущейся энергии активации по уравнению (при условии $[\text{H}_3\text{BO}_3] \approx K$):

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{E^\ddagger}{19,14} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2},$$

где K_1 и K_2 — константы скоростей при двух температурах ($T_1 = 283$ К и $T_2 = 303$ К); E^\ddagger — энергия активации, кДж/моль. При времени контакта от 0,5 до 3,5 ч кажущаяся энергия активации снижается от 9,34 до 3,23 кДж/моль. Повышенное значение E^\ddagger в начале опыта, очевидно, связано с энтропийными затруднениями сорбции первых порций ксилит-борного комплекса. Поскольку энергия активации находится в интервале около 4,18–8,37 кДж/моль, можно сделать предположение о том, что процесс не протекает в диффузионной области и что сорбция идет за счет относительно слабых водородных связей. Отличить друг от друга эти два механизма можно при помощи изучений влияния гидродинамической обстановки (степени перемешивания) на величину сорбции. При проведении аналогичных опытов с перемешиванием на магнитной мешалке величины сорбции во времени (скорость процесса) не изменились. Это свидетельствует в пользу механизма, близкого к хемосорбции. Анион борорганического комплекса, по-видимому, образует водородные связи с поверхностью активированного угля. При увеличении температуры водородные связи ослабевают и величина процентов извлечения (сорбции) соединений бора из раствора уменьшается. Тот факт, что без добавления ксилита в раствор сорбции H_3BO_3 на угле не происходит, может свидетельствовать о модификации поверхности угля ксилитом или анионом ксилит-борного комплекса. Однако, если предварительно адсорбировать на угле ксилит (до насыщения) из водного раствора, а затем попытаться сорбировать H_3BO_3 на угле, содержащем уже адсорбированные молекулы ксилита, то сорбция H_3BO_3 происходит только на 10 % (в меньшей степени, чем сорбирует индивидуальная борная кислота без ксилита). Очевидно, это вызвано тем, что уголь способен извлечь только комплексные формы с органическими алкоксисоединениями бора.

С целью изучения возможности регенерации угля марки «Карболен» проводили десорбцию бор-органического соединения с отработанного угля. Для этого использованный уголь отмывали 1 н. раствором щелочи, затем водой до нейтральной величины рН, после чего адсорбент пытались насыщать раствором H_3BO_3 (объем 100 мл, $C=1$ г/л, время контакта 4 ч, масса ксилита 1 г). Установлено, что сорбция на таком угле практически не идет, очевидно, из-за отсутствия регенерации угля. Аналогичные опыты проведены с промыванием угля 1 н. растворами серной и соляной кислот, этиловым спиртом, ацетоном, метилэтилкетон. Однако во всех случаях регенерации АУ не достигнуто.

Важное практическое значение имеет разработка доступных методов извлечения бора из питьевых вод при его следовом содержании (несколько мг/л). Анализ миллиграммовых количеств бора проводили в лаборатории службы санитарно-эпидемиологического надзора Актюбинской области. В качестве сорбента применялся активированный уголь медицинский, марки «Карболен», который непосредственно перед употреблением размалывали в пудру, а в качестве комплексообразующего агента использовали ксилит. Степень очистки раствора от бора рассчитывали по уравнению:

$$X = \frac{C - C^*}{C} \cdot 100 \%,$$

где C — концентрация H_3BO_3 в исходной воде (до очистки), мг/л; C^* — концентрация H_3BO_3 в воде после очистки, мг/л.

Результаты приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Зависимость степени очистки воды (X, %) от количества комплексообразователя (ксилита) и сорбента (угля)

m (ксилит), мг	m (АУ), г		
	2	4	6
15	19,0	25,0	34,0
30	2,60	22,5	37,4
45	0,10	20,0	42,3
70	10,0	23,0	46,0

Наибольшая величина извлечения бора (до 46 %) наблюдается при максимальном содержании ксилита и угля. Установлено, что увеличение содержания ксилита незначительно увеличивает степень очистки, тогда как увеличение массы сорбента приводит к выраженному эффекту: степень очистки увеличивается в 1,35 раза.

Установлено, что степень очистки борсодержащих питьевых вод величиной $57 \pm 3 \%$ достигается в статических условиях при времени контакта 12 ч, объеме очищаемой воды 300 мл, массе АУ «Карболен» 2 г и количестве комплексообразователя (ксилита) 15 мг.

В динамических условиях, т.е. более приближенных к реальным, опыты проводили на аппарате «Родник» при введении в очищаемую воду 4,5 мг/л ксилита перед фильтрованием ее через аппарат, сорбент — АУ «Карболен», скорость протока воды 1–4 л/мин. Полученные данные приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4

Результаты динамических испытаний по очистке питьевой воды от соединений бора (мг/л) в аппарате «Родник»

№п/п	Время контакта, сутки	Пропущено, л	$C_{исх.}$, мг/л	$C_{конечн.}$, мг/л
1	0	5	0,40	0,15
2	33	160	0,38	0,21
3	48	240	0,48	0,22
4	57	300	0,41	0,10
5	66	350	0,33	0,24
6	104	500	0,43	0,14

Из таблицы следует, что среднее остаточное содержание бора составляет $45 \pm 3 \%$ от его исходного содержания в питьевой воде. Общее количество доочищенной воды составило $0,5 \text{ л}^3$. При таком объеме пропущенной воды, как видно из таблицы, насыщение сорбента бора не достигнуто. Вместо ксилита возможно использование его заменителей, которые также могут образовывать с бором ком-

плексные соединения. Это маннит, глюкоза, инвертный сахар. Все перечисленные выше вещества не токсичны или разрешены к использованию Минздравом стран СНГ и Республики Казахстан.

Сорбция бора на АУ совместно с синтетическим борселективным сорбентом АНБ также имела практический интерес. Предварительно было установлено, что смола АНБ, помещенная в аппарат «Родник», сорбирует бор из водопроводной сети г. Актобе в динамических условиях на 40÷50 %, однако поры гранул смолы после нескольких недель с начала эксплуатации забивались осадком гидроксида железа.

Для предотвращения этого явления гидроксид железа предварительно сорбировали на АУ. Из аппарата «Родник» извлекали 1/2 часть угля, и вместо удаленного угля помещали сорбент АНБ в мелкоячеистой капроновой сетке для предотвращения уноса бора из аппарата в процессе его работы. Комплексообразователь (ксилит, маннит и др.) предварительно в раствор не вводится. Испытания проводили в течение года на натуральных водах. Очищенная вода использовалась для приготовления пищи. Вкусовые качества воды значительно улучшились (органолептически). Визуально наблюдаемых изменений со смолой АНБ не обнаружено. Активированный уголь содержал в конце эксперимента аморфный осадок гидроксида железа, легко смываемый водой. Общий объем очищенной воды составил 5 м³, концентрация бора в питьевой воде значительно снизилась. Во всех случаях, в том числе при концентрации бора свыше ПДК (0,5 мг/л), после прохождения воды через аппарат конечное содержание бора было ниже величины ПДК. Концентрация бора снижалась в 2–5 раз.

Интересно отметить, что при кипячении питьевой воды и образовании накипи из солей временной жесткости по известной реакции



с осадками сорбентов кальция и магния соосаждается до 40–50 % бора от его исходного содержания в воде. Степень концентрирования бора в осадке накипи достигает $2 \cdot 10^{-4}$. На этом явлении предложен простой метод самоочистки питьевой воды от микроколичеств бора при ее кипячении [2].

Полученные данные позволяют заключить, что испытанные методы доочистки питьевой воды от бора можно рекомендовать ко внедрению [1–3].

References

- 1 Sarsenov A.M., Kabiyeva A.A. Scientific bases of ecological problem's solution at reprocessing of chromites and barites of West Kazakhstan. — Aktobe, 2012. — 248 p.
- 2 Kaliyeva K.D., Saginayev A.T., Sarsenov A.M. Method of cleaning of drinking water from micro quantities of boron acid. Patent of Republic of the Kazakhstan № 24590.
- 3 Sarsenov A.M., Bishimbayev V.K. Extraction of boron compounds using active coals // Poisk. — 1996. — No. 6. — P. 15–21.

А.М.Сәрсенов, А.А.Қабиева, Г.Т.Төремұратова

Ауыз суларды бордан сорбциялық әдіспен тазалау

Мақалада ауыз суды бор қышқылынан сорбциялық әдіспен тазарту нәтижелері келтірілген. Сорбенттер ретінде «Карболит» маркасының белсендендірілген көмірі қолданылған. Ал сорбциялану дәрежесін арттыру үшін комплекстүзуші ретінде қосымша агент — ксилит қолданылған. Сорбция дәрежесіне байланыс уақыты, сорбент пен комплекстүзуші мөлшерлері сияқты факторлардың әсері зерттелген. Оңтайлы шарттар орнатылды. Сонымен қатар белсендендірілген көмір және борселективті сорбент АНБ қатысында «Родник» аппаратында ауыз суды бор қосылыстарынан тазалау бойынша динамикалық тәжірибелер жүргізілді.

A.M.Sarsenov, A.A.Kabiyeva, G.T.Toremuratova

Purification of drinking water from boron by sorption method

This paper presents the results of studies on sorption purification of drinking water from boric acid. Charcoal marked as «Karbolit» was used as a sorbent. Xylitol was used as an additional complexing agent to increase the degree of sorption. The influence of factors such as contact time, amounts of sorbent and complexing agent on the degree of sorption was studied. The optimum conditions were determined. Dynamic tests on drinking water purification from boron compounds (mg/l) in the «Spring» apparatus with activated carbon and boron-selective sorbent ANB were also carried out.