

УДК 577.4.:628.19.628.31.(541.1)

**СЕЛЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БОРА
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**Канд.техн.наук
Докт.техн.наукА.Сарсенов
В.К.Бишимбаев

Рассмотрены физико-химические основы и практического применения, изготовления и усовершенствования селективных сорбентов для извлечения бора в виде H_3BO_3 из природных вод. Приведены новые методы получения и модификации специальных синтетических анионитов на основе стирола и дивинилбензола. С целью использования более доступных и недорогих сорбентов проведена модификация некоторых видов целлюлозы путем введения в ее структуру остатков многоатомных спиртов.

С целью извлечения малых количеств борат-ионов из природных вод разработаны и изучены способы получения и применения борселективных анионитов по следующим направлениям:

1. синтез борселективного сорбента модификаций аминосодержащих ионитов;
2. исследование избирательного к бору сорбента с группами N-метилглюкамина.

По первому направлению конечный продукт был получен на высокомолекулярном полимере в 30% водно-спиртовом растворе D-глюкозы при $T=70-80$ °C, в течении 5-8 часов, с последующим восстановлением промежуточного продукта (pH=9-10) 2 - 4 %-ым раствором боргидрида натрия без нагревания.

По второму направлению, хлорметилированный сополимер стирола (ХМС) и дивинилбензола (10% ДВБ) модифицируют N-метилглюкамином:



Добавление в реакционную систему KI приводит к достижению более высоких степеней превращения в следствии большей активности

иодметилированных сополимеров в реакциях аминирования.

Изучение кислотно-основного равновесия и сорбционных свойств ионитов при изменении pH исходного раствора показывает что сорбция бора происходит только за счет реакции комплексообразования четырехкоординированного борат-иона с полиольными функциональными группами ионитов.

Изучение изотерм сорбции H_3BO_3 из растворов хлорида натрия (0.005 - 1.0M) позволили рассчитать величину предельной ёмкости сорбента (1.1 ± 0.07 мМВ/г) и уточнить механизм сорбции. Данные функционального анализа и потенциометрического титрования показывают, что содержание третичных аминогрупп в ионите с группами N-МГА составляют 2.17 мМВ/г, то есть ёмкость ионита по бору равна половине концентрации функциональных групп в ионите, следовательно, H_3BO_3 образует в фазе полимера дисольват. Оптимальной для процесса сорбции является pH=7-8.

Исследования кинетики сорбции H_3BO_3 в статических условиях на АНБ в зависимости от температуры и размера гранул сорбента (0.026-0.055 см) при Т:Ж=1:250, интенсивности перемешивания 90 об/мин. исходной концентрацией бора в растворе 0.0028 м/л показали, что процесс протекает в смешанной (переходной) диффузионно-кинетической (ДК) области. Расчет энергии активации по выбранным (ДК) моделям показал, что $E_{хим.} = 41$ кДж/моль, а $E_{диф} = 12$ кДж/моль. Это подтверждает смешанную модель кинетики сорбции бора.

Практические испытания сорбента проводили в динамических условиях при помощи аппарата "Родник", снабженного патроном ($\varnothing = 9$ см, Н=18 см, объем сорбента АНБ-1 л). Питьевую актюбинскую воду с концентрацией бора 0.5 ± 0.15 мг/л пропускали со скоростью 20 л/ч. Объем очищенной воды составил 13.5 м³, содержание бора не превышало ПДК, время эффективной работы устройства - 350 дней, ёмкость ионита до проскока 3.35 ± 0.15 мг/л. Регенерация отработанного сорбента осуществляется 3% серной кислотой.

После контакта с синтезированным борселективным сорбентом качество питьевой воды по основным показателям (сульфаты, хлориды, фтор, железо, общая жесткость, сухой остаток, аммоний, нитраты и нитриды) не меняется и соответствует ГОСТ. Способ синтеза борселективного сорбента защищен авторским свидетельством №1244934.

Предполагаемый предотвращенный экологический ущерб в случае применения указанного способа очистки воды от бора, в сложившейся для г. Актюбинска экологической обстановке равен около 55.37 млн. тенге/год.

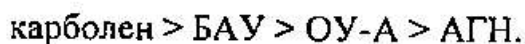
Сорбент АНБ рекомендован для внедрения в практику хозяйственно - питьевого водопользования. Несмотря на положительную оценку Актюбинской областной станции санэпиднадзора, сорбент не получил распространения из-за отсутствия его промышленного производства. Сорбенты такого типа производятся в НПО "Пластмассы"

(г.Москва) только по спецзаказам ВМФ России для моряков-подводников, которые в дальних походах потребляют дистиллированную океанскую воду, содержащую бор выше ПДК.

Поэтому были изучены сорбционные свойства активированных углей (АУ), поскольку они производятся в промышленном масштабе и являются относительно доступными, дешевыми и широко используемыми в технологии очистки воды. Данные по сорбции борной кислоты на АУ в литературе отсутствуют. Наиболее вероятными сорбентами для разработки способов очистки питьевых вод от бора являются АУ "Карболен", медицинский (КМ) и березовый активированный уголь (БАУ), разрешенные к применению органами здравоохранения.

Показано, что заметное извлечение H_3BO_3 на АУ марок КМ и БАУ происходит только в присутствии органических комплексообразователей, содержащих полиоловые группы, например, ксилита, сорбита, маннита или глюкозы.

По эффективности адсорбционного извлечения бора АУ следует расположить в следующий ряд:



Угли БАУ и КМ оказались очень близки по своим сорбционным характеристикам.

Найденная методом графоаналитического расчета экспериментальная изотерма сорбции ксилит-борного комплекса на АУ "КМ", выражается следующим уравнением:

$$\frac{X}{M} = 1,127 \quad (C_{\text{равн.}}),$$

где: X - количество поглощенной H_3BO_3 , мг, M - масса активированного угля, г.

Если предварительно адсорбировать на угле ксилит (до насыщения) из водного раствора, затем пытаться сорбировать H_3BO_3 , то сорбция происходит только на 10% (то есть в меньшей степени, чем сорбируется индивидуальная борная кислота без ксилита). Это показывает, что уголь способен извлечь только комплексные формы бора с органическими алкокислосоединениями:



Эксперименты были продолжены на воде Актюбинской городской сети. С целью получения большей информации при минимуме дорогостоящих анализов, опыты проводили с использованием метода математического планирования эксперимента. Массу комплексобра-

зователя(ксилита) - X_1 изменяли в пределах $5,0 \div 25$ мг, массу сорбента(КМ) - X_2 изменяли в пределах $0,25 \div 2,00$ г. Получено следующее уравнение регрессии для степени очистки Y (процент от исходного):

$$Y = 16,05 + 3,05X_1 + 16,05X_2.$$

Опыты проводили на аппарате "Родник", в динамических условиях, при введении в очищаемую воду $4,5-5,0$ мг/л ксилита. Оказалось, что среднее остаточное содержание бора составляет $45 \pm 3\%$ от его исходного содержания в питьевой воде. Общее количество доочищенной воды составило $0,5 \text{ м}^3$. При таком объеме пропущенной воды насыщение сорбента бором не достигнуто. Представленные результаты позволяют сделать заключение, что испытанный метод можно рекомендовать к внедрению. В данном методе вместо ксилита возможно использование его заменителей, которые также могут образовывать с бором комплексные соединения - это маннит, глюкоза, инвертный сахар. Все перечисленные выше вещества нетоксичны или разрешены к пищевому использованию.

Однако следует заметить, что практически неудобно постоянное дозирование ксилита перед его очисткой. Поэтому был испытан метод комбинированного использования АУ и испытанной ранее смолы АНБ. Для этого из аппарата "Родник" извлекали $1/2$ часть угля БАУ, и вместо удаленного угля помещали сорбент АНБ в мелкоячеистой капроновой сетке для предотвращения уноса ионита из аппарата в процессе его работы. Комплексообразователь предварительно в раствор не вводился. Испытание проводили в течении 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 отмываемый водой. Общий объем очищенной воды составил 5000 литров.

Дальнейшие исследования показали, что производные целлюлозы, после ее модификации, являются перспективными ионитами и обладают хорошими кинетическими свойствами, так как имеют высокую скорость сорбции по причине доступности ее ионогенных групп. Эти сорбенты имеют такие достоинства, как дешевизна, недефицитность, возможность многократного использования (регенерации), нетоксичность, большая обменная емкость и т.д. Данные по сорбции бора на модифицированной целлюлозе в литературе отсутствуют. Из различных видов природной целлюлозы в качестве сорбентов были выбраны, как наиболее подходящие по своим физико-химическим и механическим свойствам, скорлупа грецкого ореха (СГО) и урючная косточка (УК). Образец природной целлюлозы предварительно измельчают и отсеивают фракцию $1,0 \div 1,5$ мм, затем обрабатывают 40% раствором гидро-

ксида натрия при температуре 80-90°C в течении 2-3 часов (мерсеризация). При мерсеризации гетерополисахариды переходят в раствор щелочи. Целлюлозу мерсеризованную (ЦМ) промывают водой до нейтральной реакции и высушивают при 105°C.

Для улучшения качества сорбента ЦМ его дополнительно модифицировали химически "пришитыми" молекулами шестиатомного спирта (сорбита).

Продукт реакции отфильтровывают, промывают водой, спиртом и снова водой до нейтральной среды, затем доводят до воздушно-сухого состояния. Продукты реакции были независимо идентифицированы методом ИК-спектроскопии и элементным химическим анализом.

Исследованы зависимости извлечения бора из водных растворов на модифицированной ЦМ от исходной концентрации бора, времени контакта и соотношения фаз (Т : Ж). В оптимальных условиях степень сорбции достигает 95-97%. Укорачивание длины боковой цепи (полиола) ухудшает сорбционные характеристики ЦМ.

Сорбция бора на предлагаемом сорбенте протекает, вероятно, по механизму образования донорно-акцепторной связи. Атом бора в борной кислоте имеет свободную р-орбиталь, то есть его можно рассматривать как кислоту Льюиса. Как известно, атом, имеющий свободную пару электронов (основание Льюиса) образует донорно-акцепторную связь с атомами со свободной орбиталью.

Возможна регенерация сорбента (0.1м гидроксид натрия, время 4ч., Т=100°C) с последующей промывкой водой, спиртом и высушиванием на воздухе. ЦМ восстанавливает свои сорбционные свойства на 90% от своего первоначального значения.

После модификации "пришивкой" сорбита, статическая обменная ёмкость ЦМ значительно увеличивается и при концентрации бора в воде 0,02-0,1 мг/л достигает соответственно 2,0-6,0 и более мгВ/г сорбента. Такие значения сорбционной ёмкости находятся на уровне лучших, описанных в литературе, борселективных сорбентов.

В динамических условиях модифицированная ЦМ снижает концентрацию бора в питьевой воде в два раза, аналогично специальным сорбентам типа АНБ.

Способ получения данного сорбента защищен положительным решением НИИГПЭ (Москва) по авторской заявке № 4911517 / 26 от 20.03.92 г.

Литература

1. А.С. № 1244934. СССР. Способ получения сорбентов для извлечения бора из водных растворов. // Сарсенов А. М., Лейкин Ю. А., Ягодин Г. А., Мейчик Н. Р. и др. Зарегистрировано 15.03.86.
2. Положительное решение патентной экспертизы ВНИИГПЭ по заявке № 4911517/26 (000208) от 12.01.91. "Способ получения борсе-

- лективного сорбента для очистки питьевой воды” Сарсенов А.М. , Сагинаев А. Т. и др.
3. Сарсенов А. М. “Сорбционное извлечение бора из водных растворов” // (Аналит.спр.), АОМ ЦНТИ, 1996, (брошюра).
 4. Сарсенов А. М. Состояние загрязнения бором и защита природных вод в регионе Западного Казахстана. //Республиканский научный журнал “Наука и образование Южного Казахстана”, Шымкент. - 1996-, вып., 3, с. 191-199.
 5. Сарсенов А. М., Бишимбаев В. К.. Извлечение соединений бора с использованием активированных углей. //Научное приложение “Поиск” Международного журнала “Вестник высшей школы Казахстана”, 1996. 3, с.15-22.
 6. Сарсенов А.М. Рекуперация техногенных отходов и загрязненных природных вод Западного Казахстана. - Алматы-Актобе, АОЦ КазГОСИНТИ, 1999, 217 с. (монография).

Актюбинский университет им.К.Жубанова

БОРДЫ СУДЫҢ ҚҰРАМЫНАН АЛУДЫҢ ЕРЕКШЕ ТӘСІЛІ

Техн.ғыл.канд.
Техн.ғыл.докт.

А.Сәрсенов
У.Қ.Бишімбаев

Борды табиғи сулардың құрамынан алудың физика-химиялық негізі, практикалық қолданылуы және ерекше сорбенттерді жасау тәсілдері зерттелген. Стирол мен дивинилбензол негізінде алынған ерекше синтетикалық аниониттерді жасаудың жаңа тәсілдері берілген. Целлюлозаның кейбір түрлерінің құрамына көпатомды спирттердің қалдықтарын кіргізіп, кең таралған және қымбат емес сорбенттерді пайдалану тәсілі ұсынылады.