

## ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД БОРУ НАМИВНИМ ШАРОМ ГІДРОКСОСПОЛУК Fe(III)

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ

У роботі досліджено процес видалення сполук бору із води наливним шаром із гідроксисполук феруму(III), сформованим на поруватій основі в мембранному модулі, що виключає необхідність гранулювання гідроксиду феруму, усуваючи тим самим проблему низької механічної стійкості неорганічного сорбента. Встановлено, що сорбційна ємкість наливного шару при концентрації бору у вихідній воді  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  складає  $0,5 \text{ мг В/г Fe(OH)}_3$ . Показана можливість регенерації відпрацьованого наливного шару із гідроксисполук феруму(III) шляхом оброблення розчином нітратної кислоти (рН 1,0–2,0) з наступним розділенням компонентів регенераційного розчину (феруму та бору) методом нанофільтрації з використанням мембрани ОПМН-П. Коефіцієнт затримки феруму мембраною ОПМН-П досягає 99,0–99,9% в той час як коефіцієнт затримки бору мембраною ОПМН-П не перевищує 10–12%. Одержаний ферумовмісний концентрат може бути використаний повторно для формування наливного шару із гідроксисполук феруму(III). Боровмісний пермеат після нейтралізації аміаком може використовуватися в якості добрива. Мембранні модулі з наливним шаром із гідроксисполук феруму(III) можуть бути використані для кондиціонування за вмістом бору пермеатів, одержаних в процесі баромембранного опріснення морських і підземних вод, а також для кондиціонування природних прісних вод з підвищеним вмістом бору.

**Ключові слова:** бор, видалення із води, гідроксисполук феруму(III), наливний шар, регенераційний розчин, утилізація.

### Вступ

Бор часто зустрічається в природних і стічних водах, де його концентрація може досягати десятки й навіть сотні міліграмів на літр.

Основним джерелом надходження цього компонента у водне середовище є природні фактори (вилуговування з боровмісних порід, вулканічна діяльність та ін.), однак, останнім часом істотно зросло значення антропогенних факторів, оскільки сполуки бору широко використовуються в різних галузях народного господарства [1].

Висока поширеність бору в природних і стічних водах та його токсичність (бор відноситься до речовин II класу небезпеки і його ГДК у питній воді становить  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  [1–4]) обумовлюють актуальність досліджень з розробки й впровадження процесів вилучення цього компонента з вод різних типів.

Проблема ускладнюється тим, що в процесі традиційного водоочищення сполуки бору практично не видаляються. Навіть зворотний осмос та нанофільтрація, які зазвичай вилучають до 99% компонентів природних вод, в традиційних умовах затримують лише близько 40–

70% бору [4]. В зв'язку із цим отримані пермеати потребують додаткової обробки з метою кондиціонування за вмістом даного компонента.

Найбільш ефективним методом вилучення бору з водних розчинів при порівняно низькому його вмісті (до  $100 \text{ мг/дм}^3$ ) є сорбція з використанням синтетичних органічних бороселективних сорбентів N-метилглюкамінового типу [1,5]. Вказані сорбенти селективно видаляють бор навіть з високомінералізованих розчинів, при цьому ступінь вилучення бору складає 93–98%.

Однак істотним недоліком сорбентів N-метилглюкамінового типу є їх висока вартість (біля 19 000 доларів США за тону) та необхідність двостадійної (кислота, луг) регенерації.

Більш дешевими та доступними для очищення води від бору в порівнянні з органічними бороселективними сорбентами N-метилглюкамінового типу є неорганічні сорбенти (гідроксиди феруму, алюмінію, цирконію, магнію).

Зазначені неорганічні сорбенти досліджуються вченими багатьох країн світу з метою застосування для очищення боровмісних вод [6–10]. Однак, донині не вирішене питання регенерації відпрацьованих неорганічних сорбентів та утилізації регенераційних розчинів, які утво-

рюються. Крім того, одержання гранульованих зразків гідроксидних сполук металів є складним процесом, який, до того ж, не забезпечує достатньої механічної стійкості сорбентів, що ускладнює їх практичне використання в динамічних умовах. Зокрема, в [11] було показано, що при використанні гранульованого неорганічного сорбента  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  для сорбції бору із води в динамічних умовах вже після одного циклу сорбція-десорбція спостерігається ущільнення шару сорбента (через руйнування гранул) і зменшення швидкості фільтрування.

Метою даної роботи є усунення зазначених недоліків неорганічних сорбентів. Зокрема, вперше, пропонується видаляти сполуки бору наливним шаром гідроксидних сполук феруму(III), сформованим на поруватій основі в багатокамерному мембранному модулі. Це виключає необхідність гранулювання гідроксиду феруму усуваючи тим самим проблему низької механічної стійкості сорбента. До того ж, пропонується інноваційний спосіб регенерації відпрацьованого сорбента (не лугом, а кислотою) з подальшою утилізацією регенераційного розчину, виділенням бору у вигляді корисного продукту та поверненням сорбенту на повторну сорбцію.

#### Методика експерименту

Дослідження процесу вилучення бору з водних розчинів наливним шаром гідроксидних сполук феруму(III) здійснювали в дослідному зразку установки, принципова технологічна схема якої наведена на рис. 1.

Основним елементом установки є семикамерний мембранний модуль фільтр-пресного типу [12], в якому замість мембран використовували порувату основу для наливання гідроксиду феруму. Такою підложкою слугувало полі-

пропіленове неткане полотно виробництва Владипор (ГОСТ Р ИСО 9001-2008 (ИСО 9001:2008)). Загальна площа поверхні для наливання у модулі становила  $0,33 \text{ м}^2$ .

Для формування наливного шару з гідроксидних сполук феруму(III) в мембранному модулі установки в окремій ємкості (Є) готували розчин солі  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  у водопровідній воді, рН якого доводили розчином гідроксиду амонію до значення 8,5. Початкова концентрація феруму у розчині для формування наливного шару становила  $500 \text{ мг/дм}^3$ , об'єм розчину для наливання –  $20 \text{ дм}^3$ .

Одержаний робочий розчин з аморфними гідроксидними сполуками феруму під тиском ( $0,3 \text{ МПа}$ ) подавали в мембранний модуль, в результаті чого пластівці гідроксидних сполук осаджувалися на поруватій основі та спресовувалися, формуючи суцільний шар, який в подальшому виступав у ролі сорбента для сполук бору при пропусканні води з метою очищення.

Процес формування наливного шару здійснювали в циркуляційному режимі таким чином, що пермеат і концентрат через крани К4 та К6 відповідно в повному об'ємі поверталися у ємкість Є (рис. 1). Розчин з ємкості Є надходив до насоса Н через кран К1. Тривалість формування наливного шару становила 3,1 год. Кінцева концентрація феруму у розчині для формування наливного шару –  $1 \text{ мг/дм}^3$ .

Після завершення процесу формування наливного шару відбувався процес сорбції. Розчин в ємкості Є замінювався на модельний боромісний розчин, який готувався із водопровідної води шляхом додавання до неї розчину борної кислоти та розчинів HCl чи NaOH для корегування рН. Концентрація бору в модельному

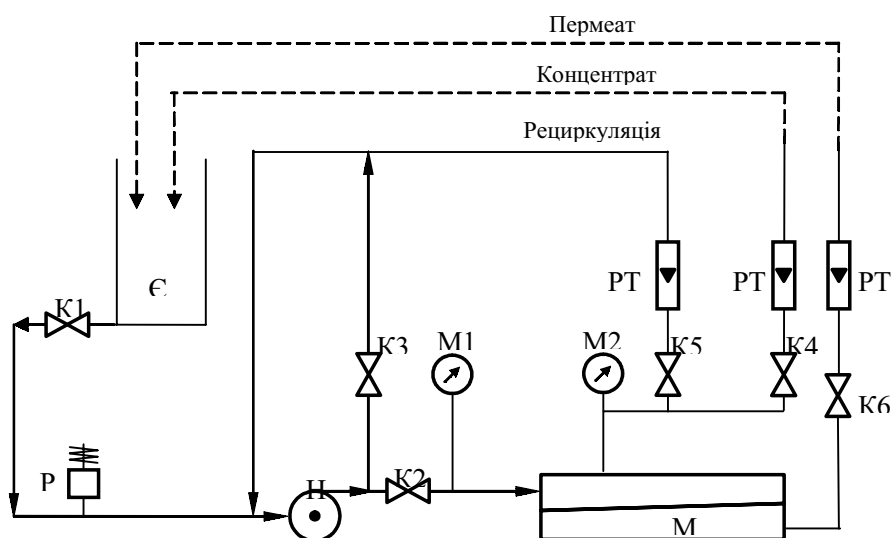


Рис. 1. Схема дослідного зразку установки для очищення води від сполук бору з використанням наливного шару гідроксидних сполук феруму(III): ММ – мембранний модуль; Н – насос; М – манометри; РТ – ротаметри; Р – реле тиску; К – крани; Є – ємкість для розчину

розчині змінювалася в інтервалі 0,9–6,0 мг/дм<sup>3</sup>, рН – 5,5–8,5. Об'єм розчину становив 11 дм<sup>3</sup>. Дослідження процесу затримки бору намівним шаром на основі гідроксиду феруму здійснювали в циркуляційному режимі таким чином, що пермеат і концентрат через крани К4 та К6 відповідно в повному об'ємі поверталися у ємкість Є (рис. 1). В процесі досліджень періодично відбирали проби концентрату та пермеату (фільтрату) для аналізу вмісту сполук бору та феруму.

Визначення сорбційної ємкості намівного шару гідроксидосполук феруму(III) за відношенням до бору здійснювали з використанням лабораторної установки з однокамерним мембранним модулем, в якому площа поруватої основи для намівання шару гідроксидосполук феруму(III) складала 0,0033 м<sup>2</sup>. Після закінчення процесу формування намівного шару (об'єм розчину для намівання – 1 дм<sup>3</sup>) здійснювали процес сорбції бору, подаючи в модуль з намівним шаром боровмісний розчин у циркуляційному режимі. Досліди здійснювали таким чином, що на оброблення подавали послідовно три порції (по 0,5 дм<sup>3</sup>) розчину однакового складу, досягаючи насичення сорбційної ємкості гідроксиду феруму за відношенням до бору. Тривалість обробки кожної порції розчину становила 0,5 год. В процесі оброблення періодично відбирали проби фільтрату, в яких визначали вміст бору та феруму.

Після закінчення процесу сорбції модуль з намівним шаром розкривали, а поліпропіленову підложку з шаром гідроксиду феруму поміщали в ємкість з 0,1 М розчином азотної кислоти (100 см<sup>3</sup>). Після повного розчинення гідроксиду феруму одержаний розчин з метою відділення сполук феруму від сполук бору обробляли в непроточній («тупиковій») циліндричній комірці з нанофільтраційною мембраною ОПМН-П (Владипор). Ємкість комірки – 348 см<sup>3</sup>, площа мембрани – 28,3 см<sup>2</sup>. Комірка обладнана перемішувачем і розташована над магнітною мішалкою. Швидкість обертання мішалки підтримували рівною (300±5) об./хв. Робочий тиск (1,0 МПа) задавали стиснутим азотом і контролювали зразковим манометром з точністю ±0,01 МПа.

Коефіцієнт затримки (R,%) відповідного компонента мембраною розраховували за формулою:

$$R = \left( 1 - \frac{C_{\text{перм}}}{C_0} \right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

де  $C_0$  – концентрація компонента в вихідному розчині, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{\text{перм}}$  – концентрація компонента в пермеаті, мг/дм<sup>3</sup>.

Питому продуктивність мембрани (J,

дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·год) визначали за формулою:

$$J = \frac{V}{S \cdot t}, \quad (2)$$

де V – об'єм пермеату, дм<sup>3</sup>; S – площа мембрани, м<sup>2</sup>; t – час відбору пермеату, год.

Ступінь відбору пермеату (СВП, %) розраховували за формулою:

$$\text{СВП} = \left( \frac{V_n}{V_p} \right) \times 100\%, \quad (3)$$

де:  $V_n$  – об'єм пермеату, см<sup>3</sup>;  $V_p$  – об'єм розчину, взятого для оброблення, см<sup>3</sup>.

Для контролювання процесу розділення компонентів під час нанофільтраційного оброблення регенераційного розчину відбирали проби пермеату, в яких визначали вміст бору та феруму.

Концентрацію феруму в розчинах визначали колориметричним методом з використанням сульфосаліцилової кислоти [13], а вміст бору – колориметричним методом з карміном [14].

#### Результати та їх обговорення

Кінетичні криві, отримані в процесі оброблення модельних боровмісних розчинів в семикамерному модулі з намівним шаром гідроксидосполук феруму(III), наведені на рис. 2.

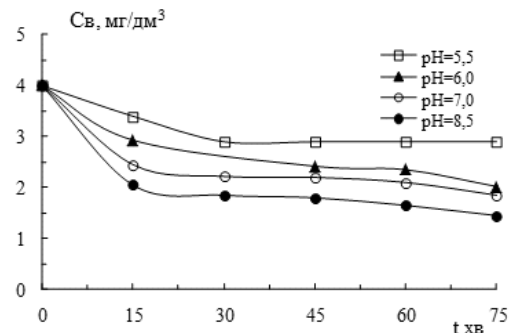


Рис. 2. Залежність концентрації бору в пермеатах (фільтратах) від тривалості оброблення модельних боровмісних розчинів з різним значенням рН в мембранному модулі з намівним шаром із гідроксидосполук феруму(III)

Як видно з рис. 2, найбільш різке зменшення концентрації бору в модельній воді спостерігається в перші 15 хв оброблення.

Аналіз концентратів мембранного модуля показав, що вміст бору в них практично відповідає вмісту бору в відповідних пермеатах (фільтратах). Це свідчить про те, що вилучення сполук бору намівним шаром на основі гідроксиду

феруму обумовлено виключно сорбційним механізмом.

Затримка бору наливним шаром гідроксидів феруму(III) спостерігається в усьому дослідженому інтервалі рН, однак максимальна сорбція спостерігається при рН 8,5 (рис. 3). Це узгоджується з наявними в літературі даними, у відповідності до яких, сорбційна здатність неорганічних сорбентів за відношенням до бору проходить через максимум при рН біля 8,0–9,5 [7].

Окремі автори [9] пояснюють механізм сорбції бору оксидами металів феруму й алюмінію електростатичною взаємодією борат-аніонів з позитивно зарядженою поверхнею сорбента. При цьому вони опираються на дані щодо впливу рН на процес сорбції, які свідчать про те, що максимум сорбції бору сорбентами  $Fe_2O_3$  та  $Al_2O_3$  спостерігається при значеннях водневого показника 8,0–8,5. В лужному та сильнолужному середовищі (при значеннях рН вищих точок нульового заряду) сорбція зменшується. Однак, це пояснення не зовсім коректне у випадку сорбції бору гідроксидом феруму, точка нульового заряду якого знаходиться в межах рН 5,9–6,0.

Очевидно, що сорбція бору гідроксидами двох- та тривалентних металів здійснюється шляхом обміну борат-аніонів з ОН групами гідроксидів, що призводить до утворення гідроксоборатів відповідних металів [7]. В інтервалі рН 6,0–8,5 концентрація борат-аніонів зростає завдяки покращенню дисоціації слабкої борної кислоти, що, в свою чергу, призводить до збільшення сорбції бору. При рН > 9,0 сорбція бору зменшується в зв'язку з конкуруючим впливом ОН-іонів середовища.

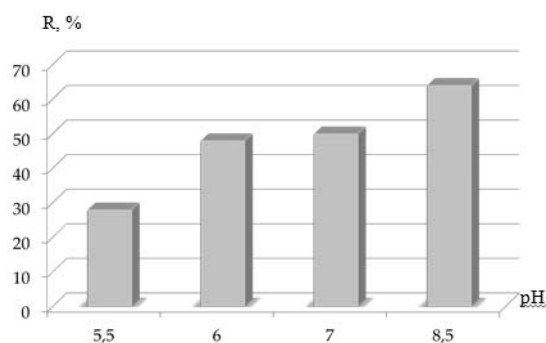


Рис. 3. Вплив рН на ступінь вилучення бору наливним шаром гідроксидів феруму(III) ( $C_b$  в досліджуваному розчині – 4,0 мг/дм<sup>3</sup>)

Як видно із рис. 3, при оптимальному значенні рН (8,5) ступінь вилучення бору наливним шаром гідроксидів феруму(III) досягає 64% при концентрації бору у вихідній воді 4 мг/дм<sup>3</sup>.

Це на ~70% перевищує аналогічний показ-

ник, досягнутий при сорбції бору оксидом феруму в статичних умовах із модельного розчину з вмістом бору 5 мг/дм<sup>3</sup> [7]. Слід також додати, що у експериментах з дослідження сорбції бору наливним шаром гідроксидів феруму(III) використані дози гідроксиду на 1 дм<sup>3</sup> обробленої води, за нашими підрахунками, були в 7–23 разів нижчими, ніж у дослідженнях [7].

Використання наливного шару для очищення борвмісної води відразу ж після процесу наливання забезпечує більш високий ступінь вилучення сполук бору (рис. 4), що узгоджується з наявними у літературі даними [7] і пов'язано зі зменшенням вмісту аморфних форм гідроксидів в процесі “старіння” сорбційної фази.

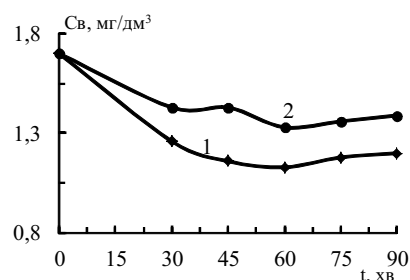


Рис. 4. Залежність концентрації бору в пермеатах (фільтратах) від тривалості оброблення модельних борвмісних розчинів (рН 8,5) у мембранному модулі зі свіжосформованим та витриманим протягом п'яти діб наливним шаром із гідроксидів феруму(III): 1 – свіжонамитий шар; 2 – наливний шар, сформований за п'ять діб до проведення експерименту

Незважаючи на те, що видалення бору є кращим при рН 8,5, в подальших дослідженнях використовували модельні розчини із нижчим водневим показником, оскільки запропонований спосіб видалення сполук бору із води планується використовувати для доочищення від вказаного мікрокомпонента пермеатів мембранних установок, рН яких знаходиться в межах 6,0. Таким чином, було досліджено можливість глибокого видалення бору з пермеату без додаткового, чи менш значного корегування його рН.

На рис. 5 наведені криві вилучення бору в установці з наливним шаром гідроксидів феруму(III) в процесі оброблення модельних борвмісних розчинів з різною початковою концентрацією мікроелементу.

Як видно з рис. 5, вилучення бору в процесі обробки спостерігається в усьому дослідженому інтервалі вихідних концентрацій цього компонента в модельній воді (0,9–6,0 мг/дм<sup>3</sup>). При вихідній концентрації 0,9 мг/дм<sup>3</sup>, концентрація бору у воді після очищення становить 0,64 мг/дм<sup>3</sup>, що наближається до нормативного вмісту даного компонента в питній воді (0,5 мг/дм<sup>3</sup>).

Зі зменшенням вихідної концентрації бору в модельному розчині ступінь вилучення бору зменшується (рис. 5). Збільшення ступеня вилучення сполук бору оксидами феруму та магнію при збільшенні концентрації бору в розчині, що підлягає обробці, спостерігалось також в роботах [7,15].

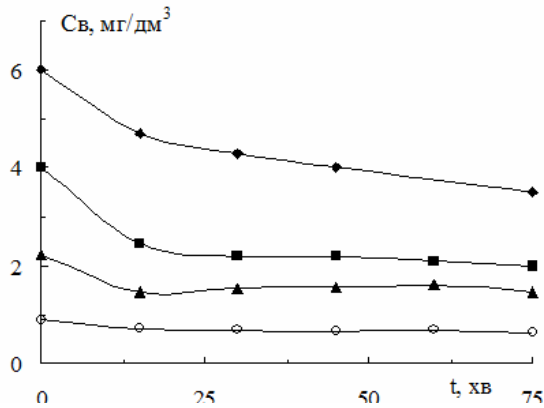


Рис. 5. Залежність концентрації бору в пермеатах (фільтратах) від тривалості оброблення модельних боровмісних розчинів з різними початковими концентраціями бору (рН 6,0) в мембранному модулі з наливним шаром із гідроксисполук феруму(III)

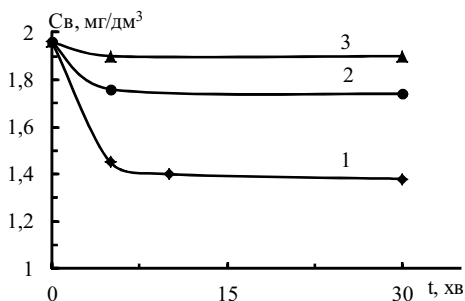


Рис. 6. Залежність концентрації бору в пермеатах (фільтратах) від тривалості оброблення послідовних порцій модельного боровмісного розчину з початковою концентрацією бору 2,0 мг/дм<sup>3</sup> (рН 8,0) в мембранному модулі з наливним шаром із гідроксисполук феруму(III): 1, 2, 3 – порядковий номер порції розчину, яка обробляється; об'єм окремої порції – 0,5 дм<sup>3</sup>

Результати дослідження процесу видалення бору наливним шаром із гідроксисполук феруму(III) в однокамерному мембранному модулі при послідовному обробленні трьох порцій модельного розчину наведені на рис. 6.

Як видно із рис. 6, видалення бору із третьої порції модельного розчину практично не спостерігається, що свідчить про насичення ємкості гідроксисполук феруму(III) з відношенням до сполук бору.

Результати нанофільтраційного розділення кислого ферумовмісного та боровмісного розчину (V=100 см<sup>3</sup>), який утворився при повному розчиненні відпрацьованого наливного шару в 0,1 М розчині нітратної кислоти, наведені в таблиці. Концентрація феруму в одержаному розчині становила 640 мг/дм<sup>3</sup>, рН – 1,6. Перед подачею на нанофільтраційне оброблення кислий ферумовмісний розчин фільтрували через звичайний паперовий фільтр.

Як видно із таблиці, коефіцієнт затримки феруму мембраною ОПМН-П досягає 99,0–99,9%. Разом із тим, як було показано в роботі [16], коефіцієнт затримки бору мембраною ОПМН-П при рН≤8 не перевищує 10%. Таким чином, в процесі нанофільтраційного оброблення можливе практично повне розділення вказаних компонентів.

Концентрація бору в пермеатах, одержаних в процесі нанофільтраційного оброблення кислого розчину, в середньому складає 0,54 мг/дм<sup>3</sup> (таблиця). Таким чином, з урахуванням коефіцієнту затримки бору мембраною ОПМН-П (10%), концентрація бору в розчині, утвореному при розчиненні відпрацьованого гідроксиду феруму, намитого на поруватій підложці, складає біля 0,6 мг/дм<sup>3</sup>. Розрахована з використанням цих даних сорбційна ємність гідроксиду феруму за відношенням до сполук бору становить біля 0,50 мгВ/г Fe(OH)<sub>3</sub>.

В роботі [10] показано, що ефективність сорбції бору з розчинів дисперсними оксидами металів знижується в ряду: ZrO<sub>2</sub>>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Враховуючи, що ємність сорбентів за бором суттєво зменшується при зменшенні концентрації бору у розчині, отримані нами дані щодо сорбційної ємності наливного шару гідроксиду феруму(III) при концентрації бору в вихідній воді 2,0 мг/дм<sup>3</sup> узгоджуються з наявними в літературі відомостями [10,11].

**Результати нанофільтраційного оброблення розчину, утвореного в процесі розчинення відпрацьованого шару гідроксисполук феруму(III) нітратною кислотою**

Проба	V, см <sup>3</sup>	СВП, %	J, дм <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·год	C <sub>Fe</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	R <sub>Fe</sub> , %	C <sub>B</sub> , мг/дм <sup>3</sup>
Пермеат № 1	42	42	29,3	0,76	99,9	0,52
Пермеат № 2	42	84	20,4	6,43	99,0	0,56
Концентрат	16	–	–	4025	–	–

Оскільки в роботі [16] дослідження коефіцієнту затримку бору мембраною ОПМН-П проводились у відсутності феруму з метою виявлення можливого впливу останнього на ефективність нанофільтраційного видалення бору мембраною ОПМН-П нами здійсненого дослідження процесу нанофільтраційної обробки модельного розчину, що містить вказані компоненти.

Результати нанофільтраційного розділення модельного розчину, що містив  $1 \text{ мг/дм}^3 \text{ В}$  та  $530 \text{ мг/дм}^3 \text{ Fe}$  ( $\text{pH}=1,5$ ), наведені на рис. 7.

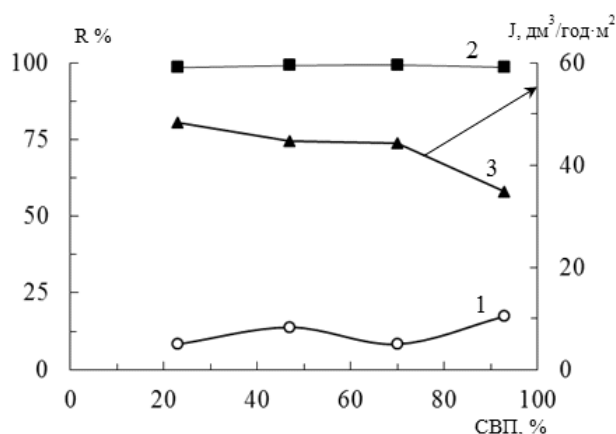


Рис. 7. Залежність коефіцієнтів затримки бору (1) та феруму (2), а також питомої продуктивності мембрани (3) від ступеня відбору пермеату при нанофільтраційному розділенні модельного розчину з використанням мембрани ОПМН-П ( $P=1,5 \text{ МПа}$ ): Модельний розчин:  $C_B=1 \text{ мг/дм}^3$ ;  $C_{Fe}=530 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH} 1,5$

Наведені на рис. 7 дані свідчать про те, що процес розділення компонентів модельного розчину (Fe та В) відбувається досить ефективно при відносно високій середній питомій продуктивності мембрани, і наявність феруму практично не впливає на коефіцієнт затримки бору мембраною ОПМН-П ( $R_{\text{ср}}=12\%$ ).

Середня питома продуктивність мембрани в процесі оброблення складає  $43 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$  при ступені відбору пермеату 93%. При ступені відбору пермеату 20% середня питома продуктивність мембрани є, зазвичай, вищою (близько  $48 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$ ), однак, при цьому вихід очищеної води складає лише 20%.

Оброблення розчином кислоти з  $\text{pH} 1,0-2,0$  може бути використана для регенерації відпрацьованого наливного шару із гідроксисполук феруму(III), оскільки, як вже наголошувалося, сорбційна ємність гідроксидів різних металів за відношенням до бору проходить через максимум в інтервалі  $\text{pH} 8,0-9,0$ , в той час як в кислому середовищі сорбція практично не

відбувається [7,10].

Утилізація одержаного регенераційного розчину, який крім бору та кислоти (нітратної) може містити певну кількість феруму (через часткове розчинення сорбенту  $\sim 3-5\%$ ), може бути здійснена шляхом нанофільтраційної обробки з використанням мембрани ОПМН-П.

Одержаний в результаті такого оброблення ферумовмісний концентрат можливо використовувати повторно для формування наливного шару на поруватій підложці. Пермеат нанофільтраційної установки, який складається з нітратної та борної кислот, а також містить незначну кількість феруму, запропоновано нейтралізувати розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH} \sim 8$  з утворенням  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (аміачна селітра) і надалі (після фільтрування) використовувати в якості мікродобрива, при тому, що бор займає перше місце з ефективності серед інших мікроелементів.

Внесення невеликих кількостей бору в ґрунт істотно підвищує врожайність багатьох культур, у тому числі кукурудзи, льону, тютюну, цукрового буряка, кормових коренеплодів тощо. Бор сприяє засвоєнню рослинами кальцію, важливого кофактора ферментів і компонента клітинних оболонок [11], маючи вирішальний вплив як на нормальний розвиток рослини в цілому, так і на приріст врожаю деяких, особливо сприйнятливих до бору, сільськогосподарських культур.

#### Висновки

Таким чином, отримані результати свідчать про перспективність використання мембранного модуля із наливним шаром гідроксисполук феруму(III) для вилучення бору із води. Сорбційна ємність наливного шару при концентрації бору у вихідній воді  $2,0 \text{ мг/дм}^3$  складає  $0,5 \text{ мг В/г Fe(OH)}_3$ .

Показана можливість регенерації відпрацьованого наливного шару із гідроксисполук феруму(III) шляхом оброблення розчином нітратної кислоти ( $\text{pH} 1,0-2,0$ ) з наступним розділенням компонентів регенераційного розчину (феруму та бору) методом нанофільтрації з використанням мембрани ОПМН-П.

Отриманий ферумовмісний концентрат може бути використаний повторно для формування наливного шару із гідроксисполук феруму(III). Боромісний пермеат після нейтралізації аміаком може використовуватися в якості добрива. Запропонований принциповий механізм регенерації відпрацьованого наливного шару являється високоефективним і забезпечує циклічність та маловідходність технології очищення води від бору і дозволяє одержати мікродобриво (аміачна селітра+В) та реагент, що використовується для повторного формування наливного шару.

Мембранні модулі з намівним шаром із гідроксисполук феруму(III) можуть бути використані для кондиціонування за вмістом бору пермеатів, одержаних в процесі баромембранного опріснення морських і підземних вод, а також для кондиціонування природних прісних вод з підвищеним вмістом бору.

Враховуючи проблеми, які виникають при практичному використанні гранульованих неорганічних сорбентів в динамічних умовах (руйнування гранул сорбента), розвинені в даній роботі підходи можуть бути використані також для розроблення способів очищення води від бору та інших токсикантів з використанням намівного шару гідроксисполук інших металів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мельник Л.А., Бутник И.А., Гончарук В.В. Сорбционно-мембранное извлечение соединений бора из природных и сточных вод: Экологический и экономический аспекты // Химия и технология воды. – 2008. – Т.30. – № 3. – С.304-329.
2. Ozturk N., Kavak D., Kose T.E. Boron removal from aqueous solution by reverse osmosis // Desalination. – 2008. – Vol.223. – P.1-9.
3. Faigon M., Hefer D. Boron rejection in SWRO at high pH conditions versus cascade design // Desalination. – 2008. – Vol.223. – P.10-16.
4. Мельник Л.А. Современное состояние проблемы удаления бора из морских и солоноватых вод в процессе обратного осмотического опреснения // Химия и технология воды. – 2010. – Т.32. – № 5. – С.559-571.
5. Removal of boron from SWRO permeate by boron selective ionexchange resins containing N-methyl glucamine groups / Kabay N., Sarp S., Yuksel M., Kitis M., Koseoglu H., Arar O., Bryjak M., Semiat R. // Desalination. – 2008. – Vol.223. – P.49-56.
6. Boron removal from aqueous solutions by adsorption – A review / Zhimin Guan, Jiafei Lv, Peng Bai, Xianghai Guo. // Desalination. – 2016. – Vol.383. – P.29-37.
7. Boron removal by adsorption onto different oxides / Dr Abbas, H. Sulaymoon, Saadi et al. // Journal of Engineering. – 2013. – Vol.19. – № 8. – P.970-977.
8. Kluczka J. Boron removal from aqueous solutions using an amorphous zirconium dioxide // Int. J. Environ. Res. – 2015. – Vol.9(2). – P. 711-720.
9. Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis / Bouguerra W., Mnifa A., Hamrounia B., Dhahbib M. // Desalination. – 2008. – Vol.223. – P.31-37.
10. Атаманюк В.Ю., Трачевський В.В. Сорбційні та іонообмінні методи вилучення бору з природних та стічних вод (огляд) // Наукові записки Києво-Могилянської Академії. Хімічні науки і технології. – 2002. – № 20. – С. 4–29.
11. Перспективи применения борселективных сорбентов различной природы для кондиционирования воды по содержанию бора / Л.А. Мельник, Ю.В. Бабак, И.К. Чепурная, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2015. – Т.37. – № 1. – С.51-62.
12. Патент на корисну модель України МПК C02F 1/44. Спосіб одержання питної води / В.В. Гончарук, М.Б. Сиянєва, М.В. Александров, В.П. Бадеха, Д.Д. Кучерук (Україна). – № 71563; Заявник та власник патенту: Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України. – Опубл. 25.07.2012. Бюл. № 14.
13. ГОСТ 4011–72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа (Вода питна. Методы визначання масової концентрації загального феруму).
14. Резников А.А., Муликовская В.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 404 с.
15. Fuente Garcia-Soto, Camacho E.M. Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide – Modelization and mechanism // Desalination. – 2009. – Vol.249. – № 2. – P.626–634.
16. Удаление соединений бора в процессе баромембранного опреснения / В.В. Гончарук, Ю.В. Бабак, Л.А. Мельник, В.В. Трачевский // Химия и технология воды. – 2011. – Т.33. – № 5. – С.518-529.

Надійшла до редакції 17.11.2016

## WATER PURIFICATION FROM BORON BY ALLUVIAL LAYER OF HYDROXYL-CONTAINING COMPOUNDS OF Fe(III)

D.O. Urbanas, L.O. Melnik, V.V. Goncharuk  
A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry,  
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

In this work, the process of boron compounds removal from water was studied using an alluvial layer of hydroxyl-containing compounds of iron, formed on a porous support in a membrane module. This process avoids the necessity for granulation of iron hydroxide that eliminates the problem of low mechanical resistance of inorganic sorbent. It was established that the sorption capacity of the alluvial layer is 0.5 mg B/g Fe(OH)<sub>3</sub> when boron concentration in a feed water equals to 2.0 mg/dm<sup>3</sup>. It was shown the recoverability of spent alluvial layer of hydroxyl-containing compounds of iron by the treatment with nitric acid solution (pH 1.0–2.0) followed by separation of the components of the regenerating solution (iron and boron) by nanofiltration method using OPMN-P membrane. The retention factor of iron by membrane OPMN-P reaches 99.0–99.9% while the retention factor of boron by membrane OPMN-P doesn't exceed 10–12%. The derived iron-containing concentrate can be reused to form the alluvial layer of hydroxyl-containing compounds of iron. The boron-containing permeate after the neutralization by ammonia can be used as a fertilizer. Membrane modules with the alluvial layer of hydroxyl-containing compounds of iron can be used for conditioning of permeates by the boron content, which was obtained during the sea water and groundwater desalination by baromembrane process, and for conditioning of natural fresh water with high boron concentration.

**Keywords:** boron; removal from water; hydroxyl-containing compounds of iron; alluvial layer; regenerating solution; recovery.

## REFERENCES

1. Melnik L.A., Butnik I.A. Goncharuk V.V. Sorbtsionno-membrannoe izvlechenie soedinenii bora iz prirodnykh i stochnykh vod: ekologicheskii i ekonomicheskii aspekt [Sorption and membrane extraction of boron compounds from natural and waste water: ecological and economic aspects]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 2008, vol. 30, no. 3, pp. 304-329. (in Russian).
2. Ozturk N., Kavak D., Kose T.E. Boron removal from aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination*, 2008, vol. 223, pp. 1-9.
3. Faigon M., Hefer D. Boron rejection in SWRO at high pH conditions versus cascade design. *Desalination*, 2008, vol. 223, pp. 10-16.
4. Melnik L.A. Sovremennoe sostoyanie problemy udaleniya bora iz morskikh i solonovatykh vod v protsesse obratnoosmoticheskogo opresneniya [The contemporary state of the problem of boron removal from sea and brackish water in the reverse osmosis desalination process]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 2010, vol. 32, no. 5, pp. 559-571. (in Russian).
5. Kabay N., Sarp S., Yuksel M., Kitis M., Koseoglu H., Arar Ö., Bryjak M., Semiat R. Removal of boron from SWRO permeate by boron selective ion exchange resins containing N-methyl glucamine groups. *Desalination*, 2008, vol. 223, pp. 49-56.
6. Guan Z., Lv J., Bai P., Guo X. Boron removal from aqueous solutions by adsorption – a review. *Desalination*, 2016, vol. 383, pp. 29-37.
7. Abbas S.H., Saadi K. A.-N., Ibtihal J.A.Q.A. Boron removal by adsorption onto different oxides. *Journal of Engineering*, 2013, vol. 19, no. 8, pp. 970-977.
8. Kluczka J. Boron removal from aqueous solutions using an amorphous zirconium dioxide. *International Journal of Environmental Research*, 2015, vol. 9, no. 2, pp. 711-720.
9. Bouguerra W., Mnifa A., Hamrounia B., Dhahbib M. Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis. *Desalination*, 2008, vol. 223, pp. 31-37.
10. Atamaniuk V.Yu., Trachevskii V.V. Sorbtsiyni ta ionoobminni metody vyluchennia boru z pryrodnykh ta stichnykh vod (oglyad) [Sorption and ion exchange methods for boron extraction from natural water and wastewater; a review]. *Naukovi Zapysky Kyievo-Mogylianskoi Akademii. Khimichni Nauky i Tekhnologii*, 2002, vol. 20, pp. 4-29. (in Ukrainian).
11. Melnik L.A., Babak Yu.V., Chepurnaia I.K., Goncharuk V.V. Perspektivy primeneniya borselektivnykh sorbentov razlichnoi prirody dl'ya konditsionirovaniya vody po sodержaniyu bora [The prospects of boron selective sorbents application for water conditioning by boron content]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 2015, vol. 37, no. 1, pp. 51-62. (in Russian).
12. Goncharuk V.V., Syniaieva M.B., Alexandrov M.V., Badeha V.P., Kucheruk D.D., *Sposib oderzhannia pytnoi vody* [Process for obtaining drinking water]. Patent UA, no. 71563, 2012. (in Ukrainian).
13. GOST 4011-72. Voda pityvevaia. Metody izmereniya massovoi kontsentratsii obshchego zheleza [State standard 4011-72: The drinking water. The measurement techniques of mass concentration of total iron]. Izdatel'stvo Standartov Publishers, Moscow, 1974. 8 p. (in Russian).
14. Reznikov A.A., Mulikovskaia V.P., Sokolov I.Yu., *Metody analiza prirodnykh vod* [The methods of analysis of natural waters]. Gosgeoltekhizdat Publishers, Moscow, 1963. 404 p. (in Russian).
15. de la Fuente Garcia-Soto M.M., Camacho E.M. Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide – modelization and mechanism. *Desalination*, 2009, vol. 249, pp. 626-634.
16. Goncharuk V.V., Babak Yu.V., Melnik L.O., Trachevskii V.V. Udaleniye soyedinenii bora v protsesse baromembranogo opresneniya [Removal of boron compounds in the baro membrane desalination process]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 2011, vol. 33, no. 5, pp. 518-529. (in Russian).