

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
Институт химии и проблем устойчивого развития  
Кафедра ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»

На правах рукописи

**Иванова Светлана Анатольевна**

**Разработка технологии очистки природных вод  
от соединений бора, аммония и железа**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук,  
профессор В.А. Зайцев

**Москва – 2015**

## Оглавление

Введение.....	4
Глава I. Литературный обзор.....	10
1.1. Проблема качества подземных вод в России и за рубежом.....	10
1.1.1. Нормативы качества воды питьевого назначения в России и мире....	11
1.1.2. Влияние качества питьевой воды на здоровье человека.....	14
1.2. Проблема загрязнения окружающей среды бором.....	19
1.2.1. Физико-химические свойства соединений бора.....	19
1.2.2. Глобальный круговорот бора.....	24
1.2.3. Биологическая роль и влияние бора на организм человека.....	30
1.2.4. Поступление бора с питьевой водой.....	33
1.3. Методы водоподготовки.....	35
1.3.1. Механические методы.....	37
1.3.2. Физико-химические методы.....	37
1.3.3. Мембранные методы.....	39
1.3.4. Методы удаления бора из воды.....	43
Глава II. Методическая часть.....	51
2.1. Методика проведения анализа бора в водных растворах .....	51
2.1.1. Приготовление фоновых и градуировочных растворов.....	53
2.1.2. Градуировка спектрометра.....	54
2.1.3. Измерение концентрации бора в воде.....	58
2.2. Определение содержания ионов аммония в воде.....	61
2.3. Определение содержания ионов железа в воде .....	63
Глава III. Экспериментальное исследование процесса очистки воды от бора, аммония и железа в процессах коагуляции.....	64
3.1. Объект исследования.....	64
3.2. Анализ физико-химических параметров, влияющих на процессы коагуляции.....	66

3.3. Лабораторные исследования удаления бора из воды методом коагуляции.....	68
3.3.1. Исследование процесса очистки воды в статическом режиме.....	68
3.3.2. Изучение механизма осаждения бора с гидроксидами металлов в водных растворах.....	70
3.3.3. Разработка технологической схемы очистки артезианской воды от бора.....	74
3.3.4. Описание экспериментальной установки. Методика проведения экспериментов.....	75
3.3.5. Результаты испытаний метода очистки артезианской воды от бора в динамическом режиме.....	81
3.4. Лабораторные исследования очистки воды от бора, аммония и железа методом электрокоагуляции .....	82
3.4.1. Разработка технологической схемы и экспериментальной установки очистки артезианских вод. Методика проведения экспериментов.....	82
3.4.2. Удаление аммонийного азота.....	86
Глава IV. Опытно-промышленные и промышленные испытания .....	88
4.1. Результаты испытаний в статическом режиме.....	88
4.2. Результаты испытаний в динамическом режиме.....	89
Выводы.....	92
Список литературы.....	94
Приложение.....	105

## ВВЕДЕНИЕ

*"Вода стоит особняком в истории нашей планеты. Нет природного тела, которое могло бы сравниться с ней по влиянию на ход основных, самых грандиозных геологических процессов. Нет земного вещества, минерала, горной породы, живого тела, которое её бы не заключало. Всё земное вещество... ею проникнуто и охвачено".*

*В. И. Вернадский*

Одной из важнейших глобальных проблем последних десятилетий было и остается качество и доступность питьевой воды. Запасы качественной пресной воды во всем мире уменьшаются, тогда как численность населения и, соответственно, потребление воды неуклонно растут. Мировые запасы воды составляют в основном соленые воды – 97,5 %, и лишь 2,5 % – это запасы пресной воды, из которых только 0,3% легкодоступны для человека, так как остальные запасы сосредоточены во льдах и глубоко под землей [1].

В связи с этим, Генеральная Ассамблея ООН провозгласила период с 2005 по 2015 год Международным десятилетием действий «Вода ради жизни» и постановила, что цели Десятилетия должны заключаться в уделении повышенного внимания к осуществлению программ и проектов, касающихся водных ресурсов [2].

В России проблема нехватки воды стоит не так остро, как во многих других странах, несмотря на это, повсеместно возникают сложности с ее качеством. Так, по данным Роспотребнадзора, на территории Ставропольского края общее число источников, пригодных для питьевого водоснабжения составляет - 975, из которых 53 (5,4%) - поверхностные источники, а 922 (94,6%) – подземные. Однако 82% населения края

обеспечиваются питьевой водой из поверхностных источников и только 18% – из подземных [3]. Это связано с тем, что большинство подземных водных источников не соответствуют санитарным нормам и требуют дополнительной очистки воды перед ее использованием в питьевых целях. Такая же ситуация наблюдается и в других регионах страны.

Как правило, на станциях водоподготовки поверхностные воды проходят стандартную очистку, которая включает: отстаивание, фильтрование, обеззараживание и некоторые дополнительные процессы, в зависимости от состава воды в конкретном регионе. Подземные же воды, хотя и в меньшей степени, но тоже подвергаются антропогенному загрязнению, например, при проникновении сточных и/или производственных вод в подземные горизонты.

Очистка подземных вод на станциях водоподготовки также происходит по традиционной схеме. Однако зачастую загрязнение подземных вод вызвано не только хозяйственной деятельностью, но и естественными, природными факторами формирования их состава. По данным Центра государственного мониторинга недр (ЦГМН), на территории РФ распространены различные гидрогеохимические провинции, где наблюдается природное несоответствие качества подземных вод их нормируемым показателям [4]. Это связано со спецификой геохимического состава водовмещающих пород. Для отдельных районов характерно повышенное содержание железа, стронция, бора, селена, для других – бария, лития и прочих элементов. Так на территории Южного федерального округа уже давно стоит проблема загрязнения артезианских вод, предназначенных для питьевых нужд населения, соединениями бора, аммония и железа. В районах интенсивного извлечения и эксплуатации подземных вод происходит ухудшение их качества (увеличение минерализации и жесткости, содержания сульфатов, марганца, лития, бора и др.), как за счёт подтягивания к водозабору вод из смежных горизонтов, так и за счёт проникновения поверхностного загрязнения в водоносный горизонт.

Оценка степени влияния гидрогеологических факторов на защищенность подземных вод от загрязнения, проведенная сотрудниками Института водных

проблем РАН, показала, что на территории Ставропольского края, вдоль границы Кумо-Манычской впадины, размещены очень слабо защищенные подземные воды.

Так, в городе Буденновск (Ставропольский край) уже достаточно долго и остро стоит проблема загрязнения подземных вод соединениями бора, аммония, железа и другими компонентами. Концентрация соединений бора в подземных водах на данной территории превышает предельно-допустимые значения, установленные СанПиН 2.1.4.1074-01 в среднем в 2 – 3 раза, достигая максимальных значений в периоды весенних паводков до 5 – 6 ПДК; содержание аммонийного азота превышает ПДК в 2 – 5 раз, а железа – в 2 – 3 раза.

Буденновский район расположен на реке Кума (бассейн реки – 33,5 тыс. км<sup>2</sup>), которая берёт начало на северном склоне Скалистого хребта в Карачаево-Черкесии. В непосредственной близости к истоку реки находятся захоронения Тырнаузского вольфрамово-молибденового комбината (ТВМК). По данным исследований, проведенных сотрудниками ИГЕМ РАН, водотоки, после сильных ливней и интенсивного таяния снежного покрова, протекающие через карьеры и вытекающие из подземных горных выработок, насыщены легкорастворимыми минеральными солями целого ряда элементов (Mo, Cs, W, Sr, Sb, Cd, Sc, Co, Cu, As, Se), в том числе соединения бора и железа.

Известно, что бор играет значительную роль в жизнедеятельности растений, более того, он входит в число пяти важнейших микроэлементов. Однако у людей и животных долгосрочное потребление воды и пищевых продуктов с повышенным содержанием бора приводит к нарушениям основных систем жизнеобеспечения организма.

Источниками соединений железа в подземных водах являются процессы растворения горных пород и их химического выветривания, кроме того, значительные количества железа могут поступать со сточными водами различных производств. При продолжительном употреблении воды с

повышенным содержанием железа развиваются заболевания печени, увеличивается риск инфарктов, возможны аллергические реакции.

Аммонийный азот накапливается в воде в результате разложения микроорганизмами азотсодержащих органических соединений (белков, нуклеиновых кислот и т.п.). В подземные водоносные горизонты соединения аммония, в большинстве случаев, попадают вследствие внесения удобрений в почву. Потребление воды с повышенным содержанием ионов аммония приводит к ацидозу и заболеваниям крови.

В таких сложных условиях, когда на качество подземных вод одновременно влияет несколько факторов окружающей среды, метод их очистки должен быть комплексным.

В связи с этим, представленная работа посвящена исследованию методов и разработке технологии комплексной очистки артезианских вод от соединений бора, аммония, железа и других компонентов.

**Целью работы** является разработка технологии комплексной очистки артезианских вод Ставропольского региона от приоритетных, загрязняющих их веществ: соединений бора, аммония и железа в процессах коагуляции и электрокоагуляции для получения воды питьевого качества.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **основные задачи**:

1. Проанализировать существующие методы очистки природных вод от соединений бора, аммония, железа и других компонентов;
2. Провести экспериментальные исследования и разработать технологическую схему очистки природных вод от соединений бора, аммония и железа;
3. Определить оптимальные параметры процесса очистки воды из артезианских скважин Ставропольского края на лабораторной установке;
4. Разработать аппаратное оформление технологической схемы, провести опытно-промышленные и промышленные испытания в г. Буденновск (Ставропольский край).

### **Научная новизна работы:**

1. Впервые изучены процессы выделения соединений бора из природных вод, содержащих от 0,6 до 3,0 мг В /л, методами коагуляции и электрокоагуляции; определены основные физико-химические параметры технологических процессов (рН 9-10, время контакта реагентов – до 5 минут, время отстаивания, аэрации и фильтрации – до 30 минут и другие параметры), позволяющие эффективно проводить очистку воды до санитарных норм.

2. На основании лабораторных и опытно-промышленных наблюдений впервые установлено, что до 90% соединений бора удаляются в процессах электрокоагуляции за счет их сорбции на поверхности коагулянта и около 10% за счет химического взаимодействия.

3. Впервые предложен метод совместного использования электрохимического окисления и аэрации воздухом для выделения соединений бора, железа и аммония (в виде аммиака) из воды при рН 9-10.

### **Практическая ценность и реализация результатов работы:**

1. На основании проведенных исследований разработана технологическая схема и установка для очистки подземных вод Буденновского района Ставропольского края от соединений бора, аммония и железа (получено положительное решение на метод очистки (заявка № 2013141986) и патент на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора № RU 143741 U1 от 27.07.2014 года)

2. Проведены опытно-промышленные испытания технологической схемы комплексной очистки артезианской воды от соединений бора, аммония и железа в г. Буденновск (Ставропольский край).

На основании полученных данных разработана и спроектирована промышленная установка очистки артезианских вод в г. Буденновск, а также проведены ее испытания. Промышленные испытания показали, что концентрации бора, аммония и железа в воде на выходе из установки составили  $0,18 \pm 0,05$  (ПДК 0,5 мг/л),  $0,20 \pm 0,05$  (ПДК 2,0 мг/л) и  $0,22 \pm 0,05$  (ПДК 0,3



мг/л), соответственно. Полученная вода соответствует нормам, установленным СанПиН не только для питьевой, но и для бутилированной воды 1 категории.

**Апробация работы.** Материалы работы докладывались на Международной научно-практической конференции и школе молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития» в 2010, 2012 и 2013 гг, а также на Межвузовской научно-практической конференции и школе для молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития» в 2011 г.

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 8-ми статьях, в том числе в 3-х журналах, рекомендованных ВАК, патенте на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора № RU 143741 U1 от 27.07.2014 года и полученно положительное решение на метод очистки (заявка №2013141986).

## Глава I. Литературный обзор

### 1.1. Проблема качества подземных вод в России и за рубежом

Подземные воды, как источник водоснабжения, имеют ряд преимуществ по сравнению с поверхностными водами. Прежде всего, подземные воды более надежно защищены от загрязнения и, как правило, обладают лучшим качеством, меньше подвержены сезонным колебаниям, не требуют дорогостоящих мероприятий по водоочистке. Рост загрязнения поверхностных вод промышленными, сельскохозяйственными и коммунальными стоками во многих странах мира привел к значительному росту использования подземных вод для питьевого водоснабжения. На сегодняшний день около 1/3 мирового населения обеспечиваются водой из подземных источников [5].

В большинстве развитых стран мира (и во многих развивающихся) основным, а иногда и единственным источником питьевой воды являются *подземные воды*: в Австрии и Дании вся вода, используемая в питьевых целях, добывается из подземных источников (100%), в Италии – до 90%, в Венгрии – 88%. В целом для стран Европейского союза эта величина составляет 79%. В России на долю подземных вод приходится около 30%.

Около 60% городов России имеют централизованное водоснабжение и примерно в 1/3 городов оно построено на использовании только подземных вод, остальные используют и поверхностные, и подземные воды [5, 6]. Сельское население в основном использует воду из колодцев или поверхностных водоисточников.

В сложных природных и техногенных условиях, когда на качество подземных вод одновременно оказывают влияние природные (непосредственно в подземной части гидросферы и опосредованно через другие компоненты окружающей среды), и антропогенные факторы загрязнения, очистка подземных вод должна быть комплексной, учитывающей весь спектр действующих факторов.

### 1.1.1. Нормативы качества воды питьевого назначения в России и мире

Нормативные документы, прежде всего, подразделяют по целям нормирования, которые должны определять:

- а) качество исходной воды для разных потребителей;
- б) требования водопотребителей к качеству воды после соответствующей обработки.

Существует несколько категорий водопользования [6]:

➤ *поверхностные воды*, которые идут на хозяйственно-питьевые и коммунально-бытовые нужды, водоснабжение пищевых производств; нужды рыбного хозяйства; рекреационного водопользования; водопользования других производств;

➤ *подземные воды*, которые используются для таких же целей, что и поверхностные воды, за исключением рыбного хозяйства и рекреационного водопользования.

Государственные нормативные документы подразделяются на федеральные, региональные и ведомственные, причем региональные нормативы не могут превышать уровень федеральных.

Важно отметить, что одни и те же показатели качества воды в нормативных документах разных стран могут существенно отличаться друг от друга. Например, в России для некоторых показателей установлены предельно допустимые концентрации (ПДК), находящиеся либо за пределами чувствительности современных методов анализа, либо за пределами технологий, применяемых для очистки воды [7].

**Нормативы Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ)** распределяются по группам загрязнений: органолептические, неорганические, органические, радиоактивные, пестициды, вещества, применяемые при дезинфекции воды и примеси, не оказывающие влияние на здоровье людей при их нормальных концентрациях в воде (табл. 1).

Таблица 1

Нормы качества питьевой воды в России, Европейском Союзе и США, а также рекомендации Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) [8]

Наименование	СанПин 2.1.4.1074- 01	Директива Европейского Союза от 03.11.1998 г.	Федеральные нормы США (NPDWP)		ВОЗ (Руководство по контролю качества питьевой воды)
			MCLG <sup>1</sup>	MCL <sup>2</sup>	
1	2	3	4	5	6
Запах, балл	2	Приемлемый для потребителя	-	-	-
Вкус и привкус, балл	2	Приемлемый для потребителя	-	-	-
Цветность, градус платино-кобальтовой шкалы	20	Приемлемый для потребителя	-	-	15
Мутность, мг/л	2,6	Приемлемый для потребителя	-	5	5
Водородный показатель (рН)	6,0 – 9,0	≥ 4,5 (6,5 – 9,5 для бутылей)	-	-	6,5 – 9,5
Общая минерализация (сухой остаток), мг/л	1000	-	-	-	-
Жесткость общая, ммоль/л	7,0	-	-	-	-
Окисляемость перманганатная, мгО <sub>2</sub> /л	5,0	5,0	-	-	-
Нефтепродукты, мг/л	0,10	-	-	-	-
Поверхностно-активные вещества (ПАВ), мг/л	0,50	-	-	-	-
Фенол, мг/л	0,01	-	-	-	-
Общие колиформные бактерии (в 100 мл)	Отсутствие	Отсутствие (для емкостей до 250 мл)	Отсутс твие	5 %	-
Алюминий (Al <sup>3+</sup> ), мг/л	0,50	0,20	-	-	0,20
Барий (Ba <sup>2+</sup> ), мг/л	0,10	-	2,0	2,0	0,70
Бериллий (Be <sup>2+</sup> ), мг/л	0,0002	-	0,004	0,004	-
<b>Бор (В, суммарно), мг/л</b>	<b>0,50</b>	<b>1,0</b>	-	-	<b>0,50</b>

<sup>1</sup> MCLG – определяет максимальный уровень загрязнения питьевой воды, при котором не происходит никакого неблагоприятного воздействия на здоровье людей (не является обязательным).

<sup>2</sup> MCL – регламентирует максимально допустимый уровень загрязнения питьевой воды, которая поставляется любому пользователю водопроводной сети (является обязательным).

1	2	3	4	5	6
<b>Железо (Fe, суммарно), мг/л</b>	<b>0,30</b>	<b>0,20</b>	-	-	<b>0,30</b>
Кадмий (Cd, суммарно), мг/л	0,001	0,005	0,005	0,005	0,003
Марганец (Mn, суммарно), мг/л	0,1	0,05	-	-	0,50
Молибден (Mo, суммарно), мг/л	0,25	-	-	-	0,07
Медь (Cu, суммарно), мг/л	1,0	2,0 (нед.) <sup>3</sup>	1,30	1,30	2,0
Мышьяк (As, суммарно), мг/л	0,05	0,01	-	0,05	0,01
Никель (Ni, суммарно), мг/л	0,10	0,02	-	-	0,02
Нитраты (по NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), мг/л	45,0	50,0	44,3	44,3	50,0
Ртуть (Hg, суммарно), мг/л	0,0005	0,0010	0,0020	0,0020	0,0010
Свинец (Pb, суммарно), мг/л	0,03	0,01 (нед.)	Отсутствие	0,015	0,010
Селен (Se, суммарно), мг/л	0,01	0,01	0,05	0,05	0,01
Сульфаты (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/л	500,0	250,0	-	-	250,0
Фториды (F <sup>-</sup> ), мг/л	1,5	1,5	4,0	4,0	1,5
Хлориды (Cl <sup>-</sup> ), мг/л	350,0	250,0	-	-	250,0
Хром (Cr <sup>6+</sup> ), мг/л (Cr <sup>3+</sup> ), мг/л	0,05 0,50	0,05 -	0,10 (общ.)	0,10 (общ.)	0,05 (общий)
Цианиды (CN <sup>-</sup> ), мг/л	0,035	0,05	0,20	0,20	0,07
Цинк (Zn <sup>2+</sup> ), мг/л	1,0	5,0	-	-	3,0
ДДТ (сумма изомеров), мг/л	0,002	-	-	-	0,002
2,4-дихлорфенокси-уксусная кислота, мг/л	0,03	-	0,07	0,07	0,03
Хлор, мг/л: остат. свободный, остат. связанный.	0,3-0,5 0,8-1,2	- -	- -	- -	0,6-1,0 (5,0)
Озон остаточный, мг/л	0,3	-	-	-	-
Полиакриламид, мг/л	2,0	-	-	-	-
Акриламид, мг/л	0,01	0,0001	Отсут.	-	0,0005
Полифосфаты (по PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ), мг/л	3,5	-	-	-	-
Бен(а)пирен, мг/л	0,000-0,005	0,000010	Отсут.	0,0002	0,0007
Натрий (Na <sup>+</sup> ), мг/л	200,0	200,0	-	-	200,0
Пестициды (общее содержание), мг/л	-	0,0005	-	-	-
Бензол, мг/л	0,01	0,001	Отсут.	0,0002	0,0007

<sup>3</sup> Сокращение «нед.» (неделя): указанная величина ПДК – это средняя недельная доза вещества, гарантированно безвредная для человека.

1	2	3	4	5	6
Сурьма (Sb), мг/л	0,05	0,005	0,006	0,006	0,005
<b>Остаточные количества Al- и Fe-содержащих коагулянтов, мг/л:</b>					
<b>алюминий (Al<sup>3+</sup>)</b>	<b>0,50</b>	-	-	-	-
<b>железо (Fe)</b>	<b>0,30</b>	-	-	-	-
Аммиак (по N), мг/л	<b>2,0</b>	<b>0,50 (по NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</b>	-	-	<b>1,5 (по NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</b>
Нитриты (по NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), мг/л	3,0	0,5	1,0	1,0	3,0
Тетрахлорэтилен и трихлорэтилен, мг/л	-	0,010	-	-	0,040
Винилхлорид (хлорэтилен), мг/л	0,05	0,0005	Отсут.	0,0020	0,0100
1,2-дихлорэтан, мг/л	0,01	0,003	Отсут.	0,005	0,030
Этилбензол, мг/л	0,01	-	0,7	0,7	0,0024-0,2
Четыреххлористый углерод (CCl <sub>4</sub> ), мг/л	0,006	-	Отсут.	0,005	-
Сероводород, H <sub>2</sub> S, мг/л	0,003	-	-	-	-

**Нормативы США.** В США нормативы качества питьевой воды разделяют на две группы: национальные *первичные нормативы (NPDWP)*, обязательные для общественных водопроводных сетей и национальные *вторичные нормативы (NSDWP)*, которые могут быть приняты в качестве обязательных решениями властей штата или населенного пункта [9].

Национальные вторичные стандарты питьевой воды США (NSDWP) включают ПДК, мг/л: алюминий (Al) – 0,05–0,20; железо (Fe) – 0,30; хлориды (Cl) – 250,0; сульфаты (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) – 250,0; фториды (F<sup>-</sup>) – 2,0; медь (Cu) – 1,0; марганец (Mn) – 0,05; серебро (Ag) – 0,10; цинк (Zn) – 5,0; общая минерализация – 500,0; запах – 3 балла; цветность – 15 градусов.

В таблицу 1 включены нормируемые в США основные неорганические примеси и лишь некоторые (из 54-х) органические компоненты.

### 1.1.2. Влияние качества питьевой воды на здоровье человека

Состав источников, из которых осуществляется водоснабжение, непосредственно влияет на здоровье людей. В идеале, вода не должна содержать никаких примесей, оказывающих негативное воздействие на

здоровье человека. В то же время, природные воды должны содержать достаточное количество микроэлементов, участвующих в обменных процессах живых организмов. Например, пониженное содержание фтора в питьевой воде приводит к разрушению зубной эмали, недостаток йода вызывает заболевания щитовидной железы.

Бактериальное загрязнение питьевой воды представляет собой особую опасность из-за возникновения и распространения массовых инфекций. Среди паразитарных болезней особенное место занимает лямблиоз - заболевание, вызываемое возбудителем типа простейших, которые поражают кишечник и печень человека. Согласно последним эпидемиологическим данным питьевую воду относят к основному пути передачи этого возбудителя [10].

Опасность заражения водных источников связана еще с тем, что жизненные циклы возбудителей протекают с участием различных организмов, выполняющих промежуточную роль переносчиков паразитов (рыбы, моллюски, ракообразные, комары и т.д.).

Содержание в природных водах нефтепродуктов и других органических веществ может вызвать хроническую патологию в работе организма, онкологические заболевания, нарушить репродуктивную функцию организма, вплоть до тератогенного эффекта воздействия на эмбрион.

Одними из наиболее опасных компонентов питьевой воды являются тяжелые металлы. Попадая в окружающую среду, они не только загрязняют ее, но и неизбежно поступают в живые организмы. Тяжелые металлы способны накапливаться в тканях, вызывая острые отравления и тяжелые хронические заболевания. Например, соединения кадмия поражают центральную нервную систему, печень и почки, а хроническое отравление приводит к анемии и разрушению костей. Кроме того, практически все тяжелые металлы, в тех или иных концентрациях, являются канцерогенными веществами, а также могут стать причиной генетических отклонений.

Основными источниками поступления тяжелых металлов в окружающую среду являются предприятия черной и цветной металлургии, автомобильный

транспорт, заводы по переработке аккумуляторных батарей, а также бытовые химические источники тока (ХИТ). Поскольку сбор с последующей переработкой ХИТ в нашей стране не осуществляется, они вместе с бытовыми отходами поступают на полигоны, свалки и, частично, на мусоросжигательные заводы, где по этой причине ежегодно оказываются сотни и тысячи тонн цветных металлов [11, 12].

Потребление ХИТ в России, по предварительной оценке, составляет более одного миллиарда штук в год и это количество ежегодно увеличивается [13]. Привести более точные данные не представляется возможным из-за отсутствия, как уже было сказано, сбора отработанных ХИТ и учета масштабов их потребления.

Количество различных типов ХИТ, реализуемых ежегодно в Москве, составляет ориентировочно 4-6 тыс. т. При таком потреблении ежегодные потери металлов с отработанными источниками тока составляют 3,3-4,0 тыс. т. В основном это марганец (1-1,5 тыс. т), цинк (до 1 тыс. т), никель (до 200 т), кадмий (до 100 т), железо (до 1,5 тыс. т), а также медь, кобальт, редкоземельные и другие элементы.

Результаты многих исследований показывают, что захоронение отработанных источников тока на полигонах твердых бытовых отходов приводит к выщелачиванию металлов и, вследствие этого, к увеличению содержания высокотоксичных тяжелых металлов в фильтрате полигона [14-16]. Так, Агуракис Д. и Камарго И. в своей работе [17], изучая процесс выщелачивания металлов из щелочных марганцево-цинковых ХИТ при их захоронении, показали, что концентрации цинка и марганца в почве, по сравнению с начальными, увеличились в 70 и 11 раз, соответственно. Кроме того, электролит (КОН), содержащийся в источниках тока, повышает рН почвы. Повышение рН в некоторой степени способствует удержанию металлов в поверхностном слое почвы, но оказывается недостаточным для прекращения их миграции.



Таким образом, отработанные источники тока, тем или иным путем, становятся причиной загрязнения поверхностных и подземных вод тяжелыми металлами – крайне опасными компонентами вод, предназначенных для питьевых нужд.

**Компонентный состав** воды сложен и разнообразен и каждый компонент может оказывать различное влияние на состояние здоровья человека при избыточном и недостаточном его поступлении в организм. В таблице 2 представлены основные компоненты питьевой воды и их влияние на человека.

Таблица 2

Влияние на здоровье человека при избыточном и недостаточном поступлении в организм компонентов питьевой воды

Компонент питьевой воды	Норматив (ПДК), не более мг/л	Влияние на организм
1	2	3
Алюминий	0,5	Нарушение структуры и функций нервной системы
Барий	0,1	Воздействие на сердечно-сосудистую систему
Бензапирен	0,000005	Онкологические заболевания
Бензол	0,5	Поражение печени, почек, сердечные расстройства
<b>Бор</b>	<b>0,5</b>	<b>Нарушения функций пищевой, сердечно-сосудистой и нервной систем организма, тератогенный эффект</b>
<b>Железо</b>	<b>0,3</b>	<b>Аллергические реакции, болезни крови</b>
<b>Кадмий</b>	0,001	Повреждения центральной нервной системы, печени и почек, нарушение фосфорно-кальциевого обмена
Кальций	3,5	Недостаток - увеличение риска остеопороза и рахита, нарушение функций свертывания крови. Избыток – гиперкальцемия, мочекаменная болезнь, замедление роста у детей

1	2	3
<b>Кобальт</b>	0,1	Недостаток - заболевания крови, нарушение функций нервной системы и ферментативных реакций Избыток – кардиомиопатия, заболевания щитовидной железы
<b>Магний</b>	20	Недостаток – нарушение ферментативных реакций, функций нервной системы и мышцы сердца. Избыток - развития болезней желудочно-кишечного тракта и дыхательных путей
<b>Марганец</b>	0,1	Недостаток – нарушение крови и функций половых желез Избыток – нарушения центральной нервной системы, легких, аллергические реакции
<b>Медь</b>	10	Недостаток – нарушения ферментативных систем и белкового обмена Избыток – заболевания пищеварительного тракта, тератогенный эффект
<b>Молибден</b>	0,25	Поражение дыхательных путей, подагра
<b>Мышьяк</b>	0,05	Угнетение центральной нервной системы, поражение кожи, заболевания щитовидной железы
<b>Натрий</b>	200	Недостаток – потеря веса, нарушения усвоения аминокислот, невралгия Избыток – заболевания почек, отеки
<b>Никель</b>	0,1	Аллергические реакции, поражение сердца и печени, онкологические заболевания
<b>Нитраты, нитриты</b>	45 33	Метгемоглобинемия
<b>Ртуть</b>	0,0005	Поражения нервной системы, печени, почек, желудочно-кишечного тракта, тератогенный эффект
<b>Свинец</b>	0,03	Разрушение костей, заболевания мозга и умственная отсталость, онкологические заболевания
<b>Селен</b>	-	Недостаток – заболевания щитовидной железы, нарушения ферментативных систем Избыток - кариес, онкологические заболевания

1	2	3
Фтор	1,5	Кариес, флюороз, остеосаркома
Хром	0,5	Недостаток – уменьшение скорости роста у детей, увеличение холестерина в крови Избыток – аллергические реакции, онкологические заболевания
Цианиды	0,1	Поражение дыхательной и нервной систем

Выявление и устранение возможного неблагоприятного влияния химического состава питьевой воды на организм являются важными факторами сохранения здоровья.

## **1.2. Проблема загрязнения окружающей среды бором**

### **1.2.1. Физико-химические свойства соединений бора**

Термин "бор" относится как к содержанию бора в составе веществ, так и к элементарному бору. Бор – неметаллический элемент, который принадлежит к группе IIIA Периодической таблицы и имеет степень окисления -3, атомный номер 5 и атомный вес 10,81. Бор на самом деле является смесью двух стабильных изотопов,  $^{10}\text{B}$  (19,8%) и  $^{11}\text{B}$  (80,2%). В природе бор в свободном состоянии не обнаружен.

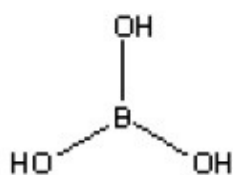
Бор является полиморфным элементом, который существует во множестве различных кристаллических форм:  $\alpha$ -ромбоэдрические (прозрачные красные кристаллы);  $\beta$ - $\alpha$ -ромбоэдрическая (черный);  $\alpha$ -тетрагональной (черный, непрозрачные кристаллы с металлическим блеском); аморфный (черный или темно-коричневый порошок); и желтые моноклинные кристаллы или коричневый аморфный порошок [18]. Бор относится к электронно-дефицитным элементам, что означает сильную тенденцию к образованию высоко-стабильных ковалентных связей с электроотрицательными атомами,

такими как кислород. Поэтому, в веществах, бор, как правило, соединен с кислородом.

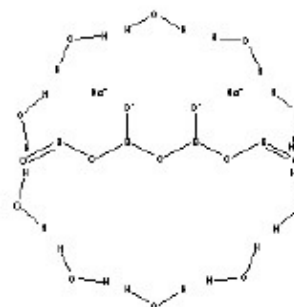
Концентрация бора в земной коре оценивается менее чем 10 ppm, но в районах богатых бором его концентрация может превышать 100 ppm [19, 20]. Минералы боратов повсеместно встречаются в природе в небольших концентрациях в виде боратов щелочных (например, натрия) и щелочно-земельных (например, кальция) металлов и в виде боросиликатных минералов. Бораты находятся в океанах, осадочных породах, угле, сланцах и почвах. Элементарный бор извлекают из борсодержащих минералов восстановлением последних. Оксид бора получают путем термического плавления борной кислоты [21]. Широко используемую буру получают путем растворения минералов бората в воде и выделения кристаллизованного продукта. Безводная бура, которую получают при высокотемпературном плавлении буры и борной кислоты, представляет собой кристаллический продукт, который извлекают из буры в реакции с горячей серной кислотой. Химическая структура некоторых соединений бора представлена на рисунке 1.

К важнейшим минералам, в состав которых входит бор, относятся бура ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), кернит ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), сассолин ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), ашарит ( $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), датолит ( $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), доломит, данбурит ( $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ),  $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ , гидроборатид (водный борат кальция и магния), углексит ( $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), колеманит ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) и др [22]. В Мировом океане растворено 6 096 500 млн. тонн бора со средней концентрацией 4450 мкг/л. Концентрация в речных водах в среднем составляет 10 мкг/л, глобальный годовой вынос бора с речным стоком в океан достигает 370 тыс. т [23].

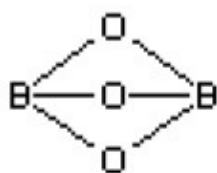
*Борная кислота*



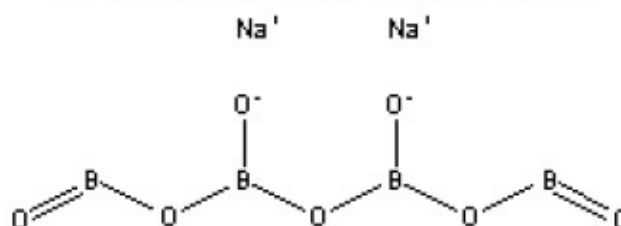
*Натрия тетраборат декагидрат*



*Оксид бора*



*Безводный тетраборат натрия*



*Рис. 1. Химические структуры соединений бора*

Безводные бораты и комплексные боросиликаты, образуются при высоких температурах, в то время как гидратированные бораты – при низких [24]. Один из основных минералов бора – турмалин, высокоустойчив к эрозии и потому является наиболее распространенным высокотемпературным борсодержащим минералом.

Борсодержащие минералы легко переходят в водные растворы [25]. Выветривание (эрозия) борсодержащих пород – это источник поступления боратов в водные растворы, преимущественно в виде борной кислоты ( $H_3BO_3$ ). Большие скопления бора обнаружены в эвапоритах (осадки, выпавшие из пересыщенных растворов) из-за их высокой растворимости.

В таблице 3 приведены физико-химические свойства наиболее распространенных соединений бора.

Физико-химические свойства соединений бора

Название	Формула	Атомная или молекулярная масса	Плотность, г/см <sup>3</sup> , при 20 °С (или при <i>T</i> )	Температура, °С		Растворимость, г/100 г воды	
				Плав.	Кип.	20 °С	100 °С
Бор	B	10,811	2,34	2075	3700	н. п.	н. п.
Бора оксид	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,62	1,84 (стекл.); 2,46	450	2100	1,1	15,7
Калия пентаборат тетрагидрат	KB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> · 4H <sub>2</sub> O	293,21	—	780	—	0,007	—
Цинка триборид	2ZnO · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 7,5H <sub>2</sub> O			950			
Кальция метаборат	Ca(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	125,70	—	1162	—	сл. п.	0,13
Натрия метаборат	NaBO <sub>2</sub>	65,80	2,46	966	1434	25,4	152,2
Тетраборат декагидрат	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	381,38	1,69 – 1,72	64	10H <sub>2</sub> O 380	2,12	22,0
Ортоборная кислота	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	61,83	1,435	разл. 171	—	4,87	38

Борная кислота и ион  $H_2BO_3^-$  самые распространенные природные соединения бора [26]. Борная кислота – основная форма бора, находящегося в почвах при pH до 9, а ион  $H_2BO_3^-$  при pH выше 9,2.

Содержание бора в различных типах горных пород представлено в таблице 4. Наиболее распространенные борсодержащие минералы приведены в таблице 5 [27, 28].

Таблица 4

## Доля бора в основных типах горных пород

Класс горной породы	Тип горной породы	Концентрация бора, мкг/г
Вулканические	Гранитные	15
	Базальтовые	5
Осадочные	Известняковые породы	20
	Песчаные	35
	Сланцы	100
	Почвы	7-80

Таблица 5

## Борсодержащие минералы

Класс	Подкласс	Химическая формула
Водные бораты	Бура	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
	Кернит	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$
	Колеманит	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$
	Улексит	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$
Безводные бораты	Людвигит	$Mg_2FeBO_5$
	Котоит	$Mg_3(BO_3)_2$
Комплексные борсиликаты	Турмалин	$Na(Mg, Fe, Mn, Li, Al)_3Al_6Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH, F)_4$
	Аксинит	$(Ca, Mn, Fe)_3Al_2BO_3Si_4O_{12}(OH)$

Соединения бора также широко представлены в морской воде и соляных озерах, нефтяных водах, горячих источниках, в вулканических и сопочных грязях, во многих почвах [29, 30].

Пять крупнейших мировых бороносных провинций располагаются на Анатолийском полуострове, в центральных областях западных окраин Южной

и Северной Америки, в Южном и Северном Тибете [31-34]. В настоящее время процесс формирования такого типа месторождений можно наблюдать в Центральных Андах. Например, в бессточное соляное озеро на плато Альтиплано стекаются воды расположенных в нем самом и его окрестностях геотермальных источников с повышенным содержанием некоторых элементов, в том числе, растворенного бора [35]. Аридный климат способствует превращению озерных вод в рассолы с высокой концентрацией бора и других элементов, вплоть до пересыщения и осаждения их соединений, причем преимущественно в периферических частях озера. В России также имеются залежи соединений бора, в основном на Кавказе.

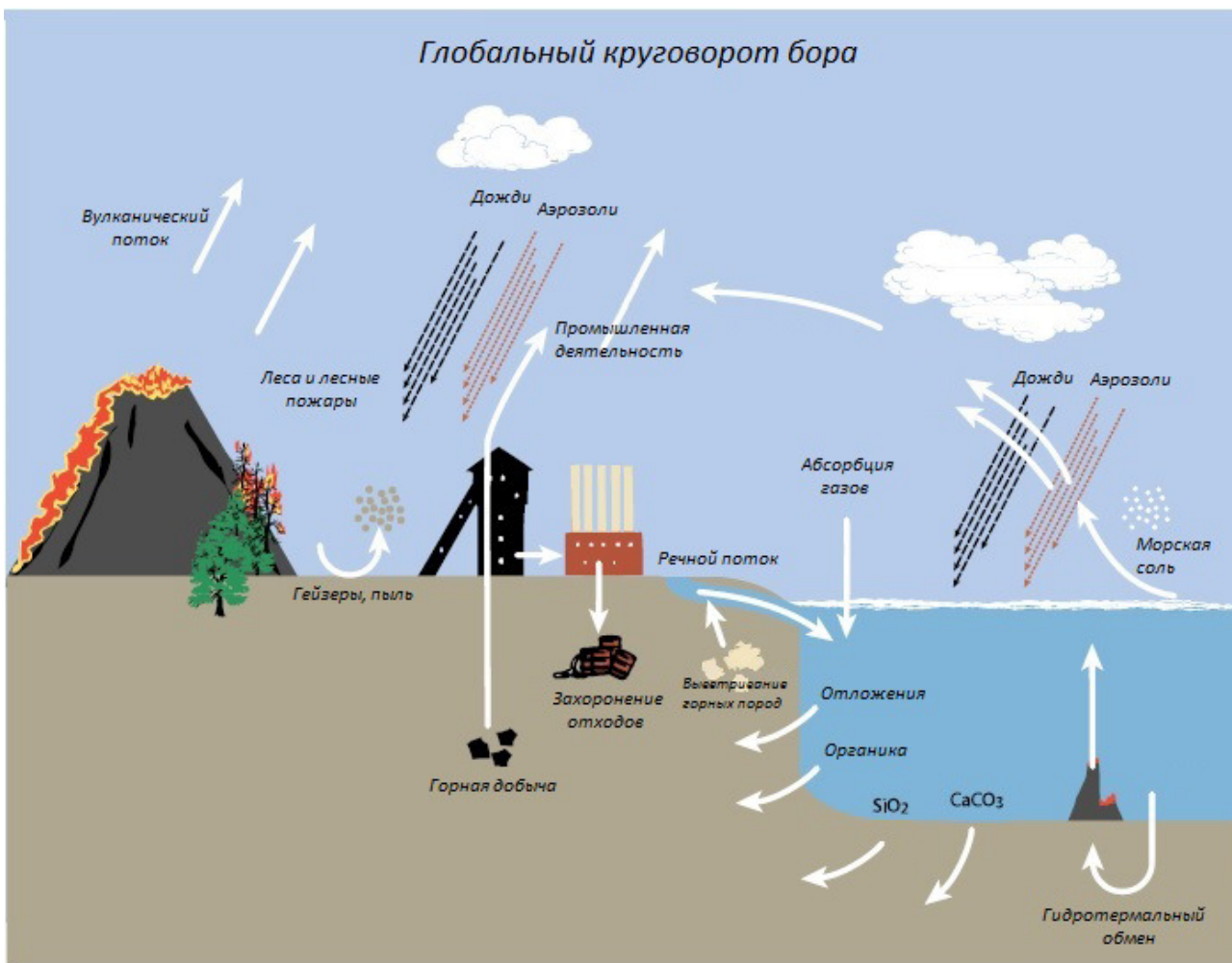
Среднее содержание бора в почвах составляет  $1 \cdot 10^{-3} \%$ , при этом доля водорастворимого бора составляет примерно 10%, а в районах борного засоления эта фракция может достигать 80 % от общего количества элемента [36-39]. Почвы практически всегда обогащены бором, особенно в областях бывшего вулканизма, на древних морских глинах и других осадочных породах морского происхождения. Выделяются два типа областей: области с обычным содержанием бора (древние равнины) и области недавнего вулканизма. На территории России наиболее богаты бором почвы юга – засоленные каштановые сероземы, солонцы и солончаки прикаспийских степей и полупустынь, а также бессточной Арало-Каспийской области [39].

### **1.2.2. Глобальный круговорот бора**

Глобальный цикл бора (рис. 2) включает в себя как земные так и морские компоненты – последние обусловлены потоком газообразных частиц бора в виде борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) [40]. Большая часть наземного бора концентрируется в растительности, около 62,5 млн. тонн бора.

Как и в случае многих других элементов, глобальный цикл бора был изменен в результате деятельности человека, который в настоящее время извлекает более 4 млн. тонн/год ( $\sim 10^{12}$  т/год) борной руды из земной коры [41].





*Рис. 2. Модель глобального биогеохимического цикла бора*

Бор является жизненно необходимым элементом для морского и пресноводного фитопланктона, а также наземных растений в местах их обитания. Бор необходим, прежде всего, для ассимиляции азота, для развития в корневых клубеньках азотфиксирующих бактерий, для формирования полисахаридных связей в клеточной стенке и для других процессов у высших растений [42, 43]. Как правило, в почве бор находится в виде боратов ( $\text{BO}_3^{3-}$ ), которые взаимодействуют с почвенным карбонатом, оксидами и гидроксидами железа, алюминия и другими веществами [44]. В морской воде, равновесные реакции бора вносят свой вклад в щелочность и буферность воды.

Большие объемы бора используются в производстве боросиликатного стекла, моющих средств, противопожарных материалов и в атомной энергетике.

**Атмосферный поток.** Считается, что наибольший вклад в содержание бора в атмосфере вносят: испарение борной кислоты с *аэрозолями морских солей* и *вулканическая деятельность*.

Ученые из Университета Дьюка (Северная Калифорния, США) оценили годовые газообразные выбросы бора в атмосферу (таблица 6), исследовав несколько вулканических регионов, по соотношению В/SO<sub>2</sub> и В/Cl в вулканических газах [45, 46].

Таблица 6

Содержание бора в вулканических газах различных регионов

Место	Характер извержения	Соотношение В/Cl (г/г)	Соотношение В/Cl (г/г)
Северная Америка			
Килауэа, Гавайи	Факел	–	$< 6,4 \cdot 10^{-5}$
	Факел	–	$< 1,7 \cdot 10^{-4}$
Гора Сент-Хеленс, штат Вашингтон	Активное жерло	–	0,0016 > 0,06
Центральная Америка			
Поас, Коста-Рика	Фумаролы	–	$< 4,3 \cdot 10^{-5}$ $< 2,6 \cdot 10^{-5}$
Эль-Чичон, Мексика	Озеро паров	–	0,19 0,90
Япония			
Хоккайдо	Газовый	0,053	0,038
Россия (Камчатка)			
Вулкан Шивелуч	Центр кратера, 1953	0,0003	0,0062
Новая Зеландия			
Вайракей, геотермальное месторождение	Пар	0,0126	–
Ohaaki-Broadlands	Трещинные излияния	0,036	–

Место	Характер извержения	Соотношение В/Сl (г/г)	Соотношение В/Сl (г/г)
Исландия			
Гекла	Извержение в 1947	0,00126	0,0006
Другие регионы			
Среднее арифметическое от всех образцов	Кратер	0,0115 0,0084	0,0253 0,0011

Помимо выбросов бора в местах активной вулканической деятельности, исследователями из Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН были опубликованы данные о необычном виде дегазации – через поры и микротрещины в породах, слагающих кровли магматических камер “спящего” вулкана Эльбрус [47, 48]. Учеными, а также сотрудниками МЧС Кабардино-Балкарской республики наблюдались ярко-белые “столбы” свечения высотой до 100–150 м, которые появились в солнечную погоду (рис. 3).

Глубины залегания камер варьируют от 2 до 4 км, а их подошв – 8–10 км. Температура находящегося в них расплава оценена в 1100–1170°C [47]. Над тепловыми аномалиями (соответственно и над магматическими камерами) происходит дегазация и наблюдается интенсивное таяние снежно-ледового покрова.

Изучение состава аэрозольных “облаков”, появляющихся над зонами активных разломов и над действующими вулканами, показал [49, 50], что лучше всего вещество накапливается в снежном покрове, лежащем в непосредственной близости от мест дегазации. Ежегодно, весной, с 2007 по 2009 гг., исследователями отбирались пробы снега у оснований “столбов” свечения. Были установлены повышенные, относительно фоновых проб, концентрации следующих элементов: Hg – в 12–24 раз; W – в 3–12 раз; Mo – в 2–12 раз; Cr – в 4–5 раз; а I, V, As, Ag, **B**, Pt, Sn, Ba, Pb, Th, U – в **2–3** раза.



*Рис. 3. Столб свечения над тепловой аномалией № 2А и зоной современного разлома под ледником Малый Азау, напротив канатной дороги “Мир” [48]*

После эти пробы выпаривались в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН при температуре 50 °С и проводилось изучение их сухого остатка методами сканирующей электронной микроскопии (на микроскопе JSM 5610LV, Япония). Результаты изучения показали, что бор, в частности, находится в виде барита  $Ba[SO_4]$  - сферических и кубических частиц, а также их агрегатов от 0,2 до 100 мкм и ассоциируется со всеми другими минералами.

Еще одним источником бора в атмосферу является **ветровая эрозия**. Годовой объем твердых частиц переносимых от ветровой эрозии земной поверхности оценивается до 3000 млн. тонн/год [51].

Количество бора, поступающего в атмосферу от **сжигания биомассы** можно оценить от суммы выбрасываемого углерода во время вырубке лесов, природных пожаров, сжигания биотоплива, сжигания угля и

сельскохозяйственных отходов. По данным Андреа и Мерле [52] это значение составляло 8600 млн. тонн С/год на начало 2000-х годов.

На сегодняшний день в мире используется около  $1,6 \cdot 10^9$  т/год борсодержащих соединений [46]. Выбросы бора в атмосферу от производства борсодержащих продуктов на начало 2000-х годов составляло около 0,02 млн. тонн/год. С тех пор потребление борсодержащих минералов возросло примерно в 1,5 раза.

Поступая в атмосферу, частицы бора пребывают в ней от 5 до 13 дней [53], затем либо вновь поглощаются поверхностью океана, либо переходят в другие формы и состояния, как это было описано в случае вулканов. Последующая миграция частиц бора, связанного в местах вулканических аномалий, при таянии снега и попадании в поверхностные или подземные источники, приводит к увеличению его концентрации в водах, используемых в питьевых целях, и тем самым наносит ущерб здоровью живых организмов.

**Поток с земли.** За счет химического выветривания бора с поверхности земной коры, в окружающую среду ежегодно поступает 0,043 млн. тонн этого элемента [54].

*Добыча полезных ископаемых*, содержащих бор, таких как борная кислота, бура, колеманит и улексит, составляет приблизительно 4,4 млн. тонн бора в год [55], из которых 0,31 млн. тонн применяется в промышленности. Приблизительно половина переработанного борсодержащего сырья используется для изготовления стекла, стекловолокна и керамики, остальное - в продуктах потребления, что приводит к увеличению содержания бора в окружающей среде [56].

Ученые из Университета Дьюка (Северная Каролина, США) [46] оценили общее количество извлекаемого человеком бора из земной коры приблизительно в 1,5 раза больше, чем его естественное удаление при выветривании горных пород.

Кроме того, с *речным потоком* с поверхности Земли ежегодно вымывается около 0,5 – 0,6 млн. тонн бора [57-59].

**Влияние человека.** Из 0,31 млн. тонн мирового промышленного потребления бора, около 0,04 млн. тонн бора поступает в окружающую среду в результате использования мыла и моющих средств (6%), удобрений (3%) и производства огнеупорных покрытий (4%). Большинство этих продуктов, в конечном итоге, сбрасывается в реки и по оценкам ученых, составляет около 7% от общего речного стока бора [56].

Большинство борсодержащих продуктов, вероятно, остаются в обращении (например, в стекольной промышленности - около 50%), однако и они, в конечном счете, после их сброса вместе с отходами, возвращаются через почву и грунтовые воды – около 0,29 млн. тонн В / год [59].

**Поток с океана.** Французские ученые показали, что высокотемпературные *термальные источники* вносят значительный вклад в содержание бора в водах океана [60]. По литературным данным, ученые оценивают поток бора через подводные гидротермальные источники в диапазоне 0,004–0,13 млн. тонн В/год [58, 59].

Бор удаляется из морской воды, в процессах формирования силикатов, выпадая в осадок, и таким образом накапливается в морских отложениях [61].

### **1.2.3. Биологическая роль и влияние бора на организм человека**

Бор биологически активный микроэлемент, поэтому недостаток бора в рационе может привести к нарушению макроминерального метаболизма (например, остеопорозу и неправильному формированию костей).

Оценка содержания бора в организме человека и животных проводится по результатам определения его концентрации в моче, плазме или сыворотке крови.

Точно определить симптомы дефицита бора сложно. Известно, что бор воздействует на обмен кальция и меди. Его дефицит может приводить к гиперхромной анемии и тромбоцитопении. Недостаточное содержание бора в организме на фоне дефицита витамина D, вызывает задержку роста. Низкие концентрации бора приводят к снижению умственной способности.

Однако, при **повышенном содержании бора** в организме он из жизненно необходимого элемента превращается в токсичный.

Исследования показали, что борная кислота и бура абсорбируются из желудочно-кишечного тракта и дыхательных путей [62 – 64]. При острой интоксикации соединениями бора (бурой, борной кислотой) наблюдается рвота и даже шок. При вдыхании газообразных соединений бора могут развиваться судороги, мышечные боли, психические нарушения. Описано такое эндемическое заболевание, как борный энтерит, которое встречается на Южном Урале и на севере Казахстана.

Перенасыщение бором приводит к выпадению волос и анемии. Кроме того, бор тормозит всасывание организмом аскорбиновой кислоты, флавоноидов, серосодержащих аминокислот и усиливает действие алкоголя, а также некоторых антибиотиков.

Долгосрочное потребление воды и пищевых продуктов с повышенным содержанием бора приводит к нарушениям функций сердечно-сосудистой, нервной, пищевой и половой систем людей и животных. Состав крови претерпевает изменения, замедляется физическое и умственное развитие у детей и увеличивается риск патологических рождений.

В связи с тем, что соединения бора относятся ко второму классу токсикологической опасности, их содержание в питьевой воде подлежит строгому контролю (табл. 7) [65].

## Ограничения по содержанию бора в воде

Нормативный документ	Наименование	Ограничение по бору, мг/л
СанПиН 2.1.4.1074-01	Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения	0,5
СанПиН 2.1.4.1116-02	Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды расфасованной в емкости. Высшая категория качества	0,3
Директива 2003/40/ЕС, CODEX STAN 108-1981	Директива Европейской комиссии по определению перечня, лимитов концентрации и маркировочным требованиям в отношении элементов, входящих в состав минеральных вод	0,5

В России верхний предел безопасной дозы бора для человека считается 13 мг/сутки [65], а ПДК на содержание соединений бора в питьевой воде составляет 0,5 мг/л. Американское Агентство по охране окружающей среды приняло в качестве нормативной величины 0,6 мг/л. В странах СНГ, предельно допустимая концентрация бора в питьевой воде составляет 0,5 мг/л. Всемирная Организация Здравоохранения и несколько европейских стран рекомендовали предел содержания бора в питьевой воде 0,3 мг/л. В Японии допустимый уровень содержания бора даже ниже и равен 0,2 мг/л.



#### 1.2.4. Поступление бора с питьевой водой

Главным источником поступления бора в природные воды являются горные породы и почвы. В природных водах бор содержится в сравнительно небольших концентрациях  $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  мг/л и лишь в некоторых местностях его содержание достигает 1,5-3 мг/л. Наименьшие количества бора отмечены в пресных грунтовых водах зоны выщелачивания (от следов до 0,6 мг/л), а вот в грунтовых водах зоны континентального засоления концентрация бора значительно выше (до 10-15 мг/л). Интенсивность выщелачивания бора из пород растет с повышением температуры и давления, поэтому наиболее высокое содержание его наблюдается в глубоких подземных водах осадочных отложений, водах грязевых вулканов, минеральных и термальных водах. Особенно высоким содержанием бора характеризуются грунтовые воды в районах рудных месторождений (до 15 мг/л) [66].

В подземные воды бор в основном попадает из бороносных осадочных пород, сложенных известково-магнезиально-железистыми силикатами и алюмосиликатами (так называемые "скарны"), соленосных отложений, а также вулканических пород и глин, содержащих бор, сорбированный из морской воды [67].

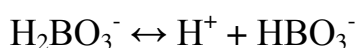
В воде бор существует, прежде всего, в виде недиссоциированной борной кислоты и некоторых боратов. Известно 85 природных боратов, классифицированных по строению борнокислых полиионов и отношению  $RO:B_2O_3$  в группе гидроксидов бора, ортоборатов, пироборатов, борацитов, гидроксилборатов, фтороборатов, фосфоборатов, арсеноборатов, сульфоборатов, боратов сложного состава [68].

В сильноминерализованных подземных водах и морской воде бор находится в виде ионов  $B^{3+}$  и  $BO_4^-$  [69]. В более кислых водах (при pH 2-6) бор присутствует преимущественно в форме ортоборной кислоты ( $H_3BO_3$ ) с частичной ее диссоциацией на  $H_2BO_3^-$  и  $BO_3^{3-}$ , в щелочных водах (при pH 7-11) — в форме тетра-, пента-, гекса- и других полиборных кислот, а при pH 12-14

— в форме метаборной кислоты ( $\text{HBO}_2$ ). Щелочные воды, как правило, более богаты бором, чем жесткие воды. Связано это с тем, что натриевые соли борных кислот имеют гораздо более высокую растворимость, чем соли кальциевые и магниевые [70]. Бораты щелочных металлов ( $\text{MeBO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeB}_5\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и аммония (ларделерит –  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) легко растворимы в воде, причем вследствие происходящего гидролиза обладают сильно щелочной реакцией. Другие же бораты, например, щелочноземельные ( $\text{Me}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeB}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeB}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{B}_6\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeB}_6\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) – труднорастворимы в воде.

Выявлена определенная зависимость между содержанием бора в воде и ее ионным составом; наибольшая концентрация обнаружена в хлоридно-гидрокарбонатно-натриевых водах, что объясняется высаливающим действием натрия на борсодержащие анионы.

Проблема удаления бора из воды связана с тем, что в большинстве случаев бор в воде находится в виде ортоборной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), которая в свою очередь слабо диссоциирует [70]. Процесс диссоциации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  можно представить следующим образом:



Но заметное смещение равновесия в сторону образования дигидроборат-иона и гидроборат-иона происходит только при pH 9-10. От этого зависит, насколько хорошо можно удалить бор из воды таким методом как, например, обратный осмос, т.к. незаряженная ортоборная кислота не задерживается на обратноосмотических мембранах, тогда как дигидроборат-ионы и гидроборат-ионы хорошо задерживаются мембранами.

### 1.3. Методы водоподготовки

В основе классификации методов водоподготовки положен принцип фазово-дисперсного состояния примесей воды, в соответствии с которым все примеси распределены на четыре группы. Соответственно этим группам определены и все известные в настоящее время методы водоподготовки (таблица 8).

Таблица 8

Классификация примесей и методы их удаления [8]

Фазовая характеристика	Гетерогенные системы		Гомогенные системы	
	I	II	III	IV
Физико-химическая характеристика	Грубодисперсные примеси: суспензии, эмульсии, планктон, патогенные микроорганизмы	Примеси коллоидной степени дисперсности: органические и неорганические вещества, вирусы, бактерии	Примеси молекулярной степени дисперсности: газы, органические вещества, соли, кислоты, щелочи, не перешедшие в ионное состояние	Примеси ионной степени дисперсности: соли, кислоты, основания
Поперечный размер частицы, мкм	$> 10^{-1}$	$10^{-1} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 10^{-3}$	$< 10^{-3}$

Фазовая характеристика	Гетерогенные системы		Гомогенные системы		
Группа	I	II	III	IV	
Методы удаления примесей из воды	Фильтрация (механическое удаление)	Ультра-фильтрация	Обратный осмос, нанофильтрация		
		Коагуляция	Десорбция газов и веществ, эвапорация трудно-летучих веществ	Перевод ионов в малорастворимые соединения	
		Окисление хлором, озоном, перманганатом			
		Адсорбция на гидроксидах и дисперсных минералах	Адсорбция на активных углях и других материалах	Фиксация на твердой фазе ионитов	
	Агрегация при помощи флокулянтов (анионных и катионных)		Ассоциация молекул	Моляризация и комплексообразование	
	Флотация	Электрофоретические методы	Экстракция органическими растворителями	Сепарация ионов при различном фазовом состоянии воды	
	Электролиз синезеленых водорослей				
Бактерицидное воздействие	Вирулицидное воздействие	Биохимический распад	Использование подвижности ионов в электрическом поле		
Силы, удерживающие примеси в воде	Гидродинамические	Электростатические	Вандерваальсовы	Ионные силы растворов	

### 1.3.1. Механические методы

Начальным этапом водоподготовки, как правило, является удаление взвешенных примесей – *осветление воды*, классифицируемое как предварительная обработка [71].

Различают несколько типов механической очистки: процеживание, отстаивание, пленочное и объемное фильтрование.

Эффективность процесса фильтрации зависит от физико-химических свойств примесей, загрузки и ряда гидродинамических факторов. Если количество взвешенных примесей в воде не превышает 50 мг/л применяют однослойные фильтры, 100 мг/л – двухслойные. При значении перманганатной окисляемости в исходной воде выше 15 мгО<sub>2</sub>/л (или цветности больше 30 градусов), проводят предварительное коагулирование [72].

### 1.3.2. Физико-химические методы

*Натрий-катионирование* - самый распространенный метод умягчения воды. Он основан на способности ионообменных материалов заменять ионы кальция и магния на ионы других веществ, не образующих накипь на поверхности [73, 74].

Процессы ионного обмена обратимы. Поэтому если в воде ионов натрия становится все больше по сравнению с количеством ионов кальция и магния, то процесс замещения ионов Са<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> замедляется.

*Натрий-хлор-ионирование* применяется, когда нужно уменьшить общую жесткость, общую и относительную щелочность, а также минерализацию исходной воды [74]. При регенерации катионита применяется раствор хлорида натрия, и, в отличие от натрий-катионирования, здесь «используются» ионы и Na<sup>+</sup>, и Cl<sup>-</sup>.

Для уменьшения общей жесткости, общей щелочности и минерализации воды применяется *водород – натрий – катионирование*.

При Н-катионировании воды значительно снижается ее рН из-за кислот, образующихся в фильтрате. Наряду с умягчением воды и уменьшением жесткости воды, снижается минерализация воды.

*Аммоний – натрий – катионирование* (обменный катион – ион аммония –  $\text{NH}_4^+$ ) используется для достижения тех же целей, что и при натрий- хлор-ионировании [74]. Особенность этого метода в том, что его нельзя применять для обработки воды системы горячего водоснабжения, для открытых систем теплоснабжения, а также при опасности аммиачной коррозии меди и ее сплавов, так как в паре появляется аммиак.

*Анионирование*, как следует из названия, применяется для извлечения растворенных анионов из воды. Анионированию подвергается вода, уже прошедшая предварительное катионирование. После исчерпания рабочей обменной емкости анионита он регенерируется. Регенерацию анионитного фильтра проводят щелочью (NaOH). В качестве регенерирующего агента, кроме едкого натра, изредка применяют  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ .

*Декарбонизация воды* – это удаление оксида углерода (IV), выделяющегося в процессах водород-катионирования и анионирования. Удаление его из воды перед сильноосновными анионитными фильтрами необходимо, так как в присутствии  $\text{CO}_2$  в воде часть рабочей обменной емкости анионита будет затрачиваться на поглощение  $\text{CO}_2$ .

Традиционно для удаления из воды углекислого газа используют декарбонизаторы – аппараты, заполненные различными насадками (чаще – насыпными, например, кольцами Рашига, Палля и др.), или без наполнителей, и продуваемые воздухом навстречу водному потоку [75, 76].

Очистка воды от соединений железа – *обезжелезивание воды*, повсеместно встречающаяся проблема, особенно при использовании воды из скважин. Вода с высоким содержанием железа обладает неприятным вкусом. Кроме того, железо – источник образования железо-накипных отложений на поверхностях нагрева. Это связано в первую очередь с большим многообразием форм железа, существующих в природных водах [77].

Традиционно для обезжелезивания поверхностных вод используются реагентная обработка воды с последующей фильтрацией. При очистке от железа подземных вод применяют фильтрование в сочетании с одним из способов предварительной обработки воды:

- аэрация,
- коагуляция,
- введение реагентов-окислителей (хлор, гипохлорит натрия, озон, перманганат калия).

Реже для обезжелезивания воды применяют флотацию, электрокоагуляцию и другие методы. При удалении из воды железа, находящегося в виде коллоида гидроксида железа ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) или в виде коллоидных органических соединений, в качестве наполнителей для фильтров применяют специальные фильтрующие материалы, обработанные катализатором, ускоряющим процесс окисления двухвалентного железа в трехвалентное [78].

### **1.3.3. Мембранные методы**

Методы ионного обмена и дистилляции позволяют почти полностью обессолить воду, однако эти методы имеют ряд недостатков: необходимость регенерации ионитов, дорогое громоздкое оборудование, высокая стоимость ионнообменных смол и др. Более широкое распространение получили баромембранные методы очистки: обратный осмос, микро-, ультра- и нано-фильтрация [79, 80].

*Обратный осмос* применяют для деминерализации воды. Метод может включать одну, две и более ступенчатую систему очистки, в зависимости от целей и позволяет задерживать практически до 99% ионов.

*Ультрафильтрация* во многом подобна обратному осмосу по способу получения мембран и аппаратному исполнению, и поэтому является промежуточным звеном между фильтрованием и обратным осмосом. Основное отличие этих методов состоит в том, что ультрафильтрацию используют для

разделения систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов больше молекулярной массы растворителя.

*Микро-, ультра- и нано- фильтрацию* используют для разделения водомасляных эмульсий, отделения красителей, пестицидов и гербицидов, некоторых органических веществ, вирусов, пыли и др.

Чем крупнее поры в мембране, тем ближе процесс фильтрации приближается к механическому фильтрованию, по физическому смыслу.

Особую группу занимают *трековые мембраны*, которые получают облучением пленок потоком тяжелых ионов. После обработки пленки ультрафиолетовыми лучами и травлением щелочью в пленке образуются поры диаметром 0,2–0,4 мкм [81].

Обратный осмос в настоящее время широко применяется для обессоливания воды, в том числе морской. Метод был открыт в 1953 г. Первые мембраны промышленного изготовления были выполнены из ацетата (и триацетата) целлюлозы. В дальнейшем были изготовлены мембраны, которые можно длительное время хранить в сухом виде, а также мембраны в виде полых волокон и композитные мембраны.

Обратный осмос применяется для обессоливания вод с содержанием до 40 г/л, но границы использования данного метода постоянно расширяются [82, 83].

***Мембранные аппараты и установки.*** К аппаратам для осуществления баромембранных процессов в промышленных масштабах предъявляются требования, определяемые возможностью их изготовления и условиями эксплуатации [84].

Существует четыре основных типа аппаратов по способу укладки мембран: «фильтр-пресс» с плоскокамерными фильтрующими элементами; с трубчатыми фильтрующими элементами; с рулонными или спиральными фильтрующими элементами, а также с мембранами в виде полых волокон.

Следует отметить, что установки состоят из большого числа унифицированных фильтрующих элементов или модулей, которые



соединяются по определенной схеме [85]. По этой причине их можно легко наращивать до требуемой (любой) производительности.

**Электрохимические методы** находят широкое применение, когда традиционные способы механической, биологической и физико-химической обработки воды оказываются недостаточно эффективными или не могут использоваться, например, из-за дефицита производственных площадей, сложности доставки и использования реагентов и по другим причинам. Кроме того, во многих случаях электрохимические методы исключают вторичное загрязнение воды анионными и катионными остатками, характерными для реагентных методов [86].

Электрохимическая очистка воды основана на электролизе, сущность которого заключается в использовании электрической энергии для проведения процессов окисления и восстановления. Процесс электролиза протекает на поверхности электродов, находящихся в электропроводном растворе – электролите. Заряженные под действием электрического тока ионы, двигаются в двух противоположных направлениях: катионы (положительные ионы) к катоду, анионы (отрицательные ионы) – к аноду. На электродах анионы отдают свои лишние электроны, а катионы получают свои недостающие. Таким образом, те и другие становятся нейтральными атомами или молекулами.

Несмотря на то, что при электролизе протекают окислительно-восстановительные процессы, механизм электрохимических реакций сильно отличается от обычных химических превращений. Отличительной особенностью электрохимических реакций является их пространственное разделение на два сопутствующих друг другу процесса: разложения веществ и получения новых продуктов, которые происходят на границе электрод-раствор под действием электрического тока [87].

Кроме того, одновременно с электродными реакциями, при электролизе происходит изменение рН раствора и окислительно-восстановительного потенциала системы, фазово-дисперсные превращения примесей воды.

Описанные методы являются наиболее распространенными методами очистки воды и используются на централизованных **станциях водоподготовки**.

Как правило, на станциях водоподготовки используют классическую схему очистки с коагулированием, осветлением в отстойниках и на песчаных фильтрах и обеззараживанием хлорсодержащими реагентами. При необходимости вводится обработка воды озоном, перманганатом калия, активированным углем.

Технологическая схема подготовки воды, может быть дополнена процессом озонсорбции, мембранным фильтрованием на ультрафильтрационных модулях и другими методами [88].

В Москве, с 2000 г., в дополнение к классической схеме, применяют инновационные технологии приготовления воды. Это, прежде всего, озонсорбция – обработка воды озоном с дополнительным фильтрованием через слой гранулированного активированного угля. Благодаря озонсорбции вода устраняются неприятные запахи и привкусы, происходит дезинфекция воды.

Качество подаваемой потребителям питьевой воды во многом зависит от состояния городской водопроводной сети. Прежде чем вода поступит потребителю, она проделывает многокилометровый путь по водопроводу, где в нее попадают соли тяжелых металлов и неорганическое железо (ржавчина). Кроме того, порой оставшийся в воде, после очистки, хлор, в трубах начинает вступать в многочисленные реакции, образуя хлорорганические соединения. Такую воду опасно и пить, и кипятить, поскольку хлорорганические соединения при нагревании могут образовывать очень токсичные вещества, именно поэтому водопроводную воду рекомендуется *доочищать*.

Наиболее эффективный способ очистки в домашних условиях — использование различного типа бытовых очистителей. Хорошие стационарные бытовые очистители могут иметь несколько блок-модулей. Они должны

устранять из питьевой воды хлор, бактерии, фенол, тяжелые металлы, пестициды.

В большинстве очистителей в качестве сорбентов используются углеродородные материалы — древесные активированные угли. Они улучшают органолептические свойства воды: устраняют неприятный привкус, запах, значительно снижают концентрацию находящихся в воде вредных химических веществ.

Методы подготовки воды выбираются в соответствии с составом и качеством исходной воды, которые регламентируются нормативными документами. После предварительного выбора методов очистки воды анализируются возможности и условия их применения, исходящие из конкретной задачи. Чаще всего результат достигается поэтапным осуществлением нескольких методов. Таким образом, важными являются как выбор собственно методов обработки воды, так и их последовательность.

#### **1.3.4. Методы удаления бора из воды**

Существует не так много способов удаления бора из воды. Например, осаждение и соосаждение борат-анионов в виде труднорастворимых соединений (гидроксиды металлов); сорбция неорганическими сорбентами; сорбция ионитами, в т.ч. селективными по бору; мембранная технология (обратный осмос, электродиализ).

**Сорбция неорганическими сорбентами.** В литературе описаны исследования сорбции бора на неорганических сорбентах [89 – 92]. В качестве материалов, потенциально пригодных для адсорбционной очистки воды от бора, были испытаны: диоксид циркония ( $ZrO_2$ ), оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ), диоксид кремния ( $SiO_2$ ), диоксид титана ( $TiO_2$ ), активированный уголь ( $C_{акт}$ ). Подготовленные по специальной методике путем дробления и дезинтеграции образцы исследовали на определение сорбционной емкости в статистических и

динамических условиях [93]. Результаты позволили оценить активность материала-сорбента и определить перспективу его использования (табл. 9).

Таблица 9

Сорбция бора различными материалами в зависимости от времени контакта с водой

Материал	Концентрация бора в исходном растворе, мг/л	Концентрация бора в растворе, мг/л		
		через 3 часа	через 24 часа	через 48 часов
ZrO <sub>2</sub>	4,37	2,80	2,80	2,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,37	3,45	2,97	2,97
SiO <sub>2</sub>	4,37	4,29	4,16	4,16
TiO <sub>2</sub>	4,37	4,06	3,52	3,52
C <sub>акт</sub>	4,37	4,10	3,61	3,61

Из результатов испытаний видны преимущества диоксида циркония и оксида алюминия. Результаты проверки сорбционной активности порошков ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от степени измельчения показали закономерный рост степени извлечения бора с уменьшением размера частиц сорбента. Однако, при этом наблюдалось значительное снижение фильтрующей способности порошков, вплоть до полного прекращения фильтрации.

Из технологической практики известно, что удачного сочетания таких свойств, как сорбционная активность, высокая удельная поверхность, хорошая фильтрующая способность насыпных слоев сорбента, можно достичь, используя золь-гель метод их получения. Авторы нескольких работ использовали трехстадийный процесс, включающий в себя получение золь гидроксидов циркония и алюминия, их перевод в гелеобразное состояние путем диспергирования зольевых растворов в среду осадителя, отделение образовавшихся гранул от водного электролита, промывку, сушку и термостатирование гранул сорбента. Исходными препаратами для получения золь гидроксидов циркония и алюминия являлись соли ZrOCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub>.

Сорбционные характеристики полученных в золь-гель процессе сорбентов приведены в таблице 10.

Таблица 10

Сорбционные характеристики сорбентов  $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$  и  $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$

Сорбент, высушенный прокаленный	Концентрация бора в исходном растворе, мг/л	Равновесная концентрация бора в растворе, мг/л	Извлечение бора, %
$Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$	4,37	0,41	91
	-----	-----	-----
$Al(OH)_3 \cdot nH_2O$	4,37	0,63	86
	-----	-----	-----
$Al(OH)_3 \cdot nH_2O$	4,37	0,62	86
	-----	-----	-----
$Al(OH)_3 \cdot nH_2O$	4,37	0,80	82
	-----	-----	-----

Таким образом, гидратированные оксиды циркония и алюминия, приготовленные в гранулированной форме по золь-гель технологии, представляются перспективными сорбционными материалами для очистки воды от соединений бора.

Однако, несмотря на достаточно эффективную работу сорбента ( $ZrO_2$ ), способ не получил широко распространения в связи с высокой стоимостью самого материала.

**Экстракция.** В литературе также описаны способы извлечения бора из воды методом экстракции. Так, в работе [94] был апробирован целый ряд экстрагентов из числа алифатических кислот, органических кислот и их солей, в том числе, так называемые, твердые экстрагенты (ТВЭКСы). С целью повышения степени извлечения бора, экстрагенты модифицировались различными активными по отношению к бору добавками (ДМФА, ДМСО и др.) Полученные исследователями результаты представлены в таблице 11.

Результаты исследований по поглощению бора из борсодержащей минерализованной воды твердыми экстрагентами

Смеси экстрагентов	Соотношение фаз	Количество контактов фаз	Степень извлечения бора, %
(ДМФА - ТВЭКС)	1:10	I	41,4
		II	61,7
		III	82,6
(ДМСО – ТВЭКС)	1:10	I	29,3
		II	54,1
		III	70,0

Как видно из данных таблицы, лишь трехкратная обработка воды ДМФА-ТВЭКС при соотношении фаз 1:10, позволяет перевести в фазу экстрагента только 82,6% бора.

При комплексной переработке попутных вод нефтяных месторождений бор из воды извлекают с помощью ящичного экстрактора. В работе [94] также было отмечено, что магний, который содержится в водах нефтяных месторождений, является эффективным высаливателем бора при экстракции.

**Сорбция ионитами.** Для извлечения бора применяют метод сорбции на органических анионитах с последующей десорбцией соляной кислотой. На последней стадии воду упаривают для извлечения поваренной соли. Однако указанный способ работоспособен при наличии бора в водах в концентрациях более 50 мг/л. При меньшем его содержании бор будет частично потерян при извлечении других компонентов.

Вопросы сорбции бора анионообменными смолами достаточно освещены в работах [95-97]. Динамическая обменная емкость анионообменных смол по отношению к борат- ионам зависит прежде всего от природы ионита, характера его функциональных групп, а также от исходной солевой формы ионита. В ОН

форме более эффективно применение сильноосновных ионообменных смол. Известно, что ионообменные смолы могут поглощать нейтральные молекулы путем образования комплексов с ионами, находящимися в фазе смолы. Так, например, анионит, насыщенный  $B(OH)_4^-$  благодаря последовательным реакциям конденсации, приводящим к образованию полиборатов, поглощает борную кислоту в значительно больших количествах, чем этот же анионит в других солевых формах, не реагирующих с  $H_3BO_3$ . За счет комплексообразования можно ожидать повышения поглощения бора на анионитах, насыщенных анионами оксикислот, так как взаимодействие с гидроксилсодержащими соединениями является характерным для борной кислоты. При изучении процесса поглощения бора анионитами обнаруживается явная зависимость сорбции от pH раствора. Для монофункциональных сильноосновных анионитов типа АВ-17 наибольшее влияние оказывает изменение форм существования бора в растворе и их избирательности к смоле. Максимальная сорбция бора из таких растворов наблюдается при pH 10,5-11,0.

По сравнению с обычными смолами сорбционная способность борселективных смол выше в 5-30 раз.

Среди борселективных ионитов можно выделить PUROUTE S-108 (производство Purolite) и BSR-1 (производство Dow Chemical). PUROLITE S-108 и BSR-1 являются макропористыми анионообменными смолами на полистирольной основе, имеющими в качестве функциональных групп аминокомплексы, которые обладают высокой селективностью и емкостью по бору [96, 97]. Они специально разработаны для селективного удаления анионов солей бора из водных растворов. Эти смолы эффективно работают в растворах с диапазоном значений pH 6-10 в очень широком интервале концентраций бора, при температуре в пределах 60°C. В работе [98] описан как раз такой способ очистки воды от солей бора с применением анионнообменных смол S-108 фирмы «Purolite» и IRA-743-Rohm and Haas. Данные иониты могут снижать концентрацию бора в водных растворах на порядок даже в тех случаях, когда концентрация других ионов достаточно высока. Несмотря на это,

существенным недостатком при использовании этих ионитов является то, что после проведения нескольких регенераций раствором хлорида натрия требуется проведение последовательной регенерации кислотой и щелочью.

**Мембранные технологии.** Как уже было сказано, обратный осмос представляет собой процесс, при котором для разделения растворенных в жидкости веществ используется (полупроницаемая) мембрана, пропускающая воду и задерживающая микроорганизмы, коллоиды, ионы растворенных солей, а также молекулы органических веществ. Размер задерживаемых частиц определяется структурой мембраны, т.е. размером ее пор.

Особенности удаления бора посредством обратного осмоса связаны, в первую очередь, с химией бора [99, 100]. При низком рН бор находится в виде малодиссоциированной борной кислоты, а при высоком рН – в виде пространственно более крупного гидратированного иона. Поскольку борная кислота диссоциирована незначительно, а ион  $\text{H}_3\text{BO}_2^-$  сильно диссоциирован и имеет значительную гидратную оболочку, задержание бора при высоких рН наиболее целесообразно, что подтверждается многими исследованиями.

Эффективность обратного осмоса выше на 5-30%, чем очистка на сорбирующих фильтрах (сорбент — гидроксид циркония).

Имеющиеся данные по извлечению бора из растворов различными методами свидетельствуют о существенной зависимости этих процессов от многих факторов [101]. Очевидно, что для повышения степени очистки от бора в процессах мембранного опреснения борсодержащих растворов необходимо создание оптимальных условий, таких, как рН, температура и т.д.

Кроме того, в большинстве случаев невозможно осуществить удаление бора из воды до требуемых норм при помощи технологии обратного осмоса в одну ступень. В связи с этим были разработаны несколько технологических цепочек, позволяющих получить обезборенную воду требуемого качества [102, 103]. Первая из них включает обработку воды на обратноосмотических мембранах, разделение потока, подачу части потока по байпасной линии и



подщелачивание второй части пермеата первой ступени, подачу его на обратноосмотическую установку с борселективными мембранами.

Вторая цепочка также включает обработку на мембранах с увеличенной селективностью по бору и подачу части потока воды, или же всего потока на борселективную ионообменную смолу.

В целом, методы удаления бора с использованием обратноосмотических мембран и ионообменных смол достаточно широко распространены, однако, применение ионообменных смол при небольших концентрациях бора в воде нецелесообразно, ввиду низкой эффективности дорогостоящих смол. Кроме того есть ряд технологических особенностей, о которых упоминалось выше, усложняющих процесс очистки.

Основным же недостатком применения обратного осмоса для очистки подземных вод, в частности от бора, является образование больших объемов соленой воды, которая может стать источником вторичного загрязнения и даже гибели экосистем. Так, ранее проведенные испытания данного метода для очистки артезианских вод в Ставропольском крае не показали хороших результатов, а сброс засоленных вод в соседний водоем привел к гибели всей рыбы.

**Методы осаждения.** Очистка воды от соединений бора коагулированием и флокулированием представляет собой сложный физико-химический процесс, на эффективность протекания которого оказывает влияние многочисленные факторы:

- количество взвешенных частиц, степень их дисперсности;
- ионный состав воды;
- щелочность;
- количество растворенных органических соединений;
- температура.

При низкой температуре воды повышается вязкость дисперсионной среды, снижается интенсивность броуновского движения и уменьшается степень гидролиза коагулянта [104].

В практике очистки воды в качестве коагулянтов используются преимущественно соли алюминия и железа [105]: сернокислый алюминий ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), хлорное железо ( $\text{FeCl}_3$ ), железный купорос ( $\text{FeSO}_4$ ), сернокислое трехвалентное железо ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ).

В результате применения коагулянтов происходит удаление растворенных органических и неорганических примесей. Необходимые дозы коагулянта возрастают при увеличении содержания в воде загрязняющих веществ. Однако метод экспериментального определения доз коагулянта является наиболее достоверным.

Таким образом, известные на сегодняшний день методы удаления бора, в основном, применяются для очистки морских и сточных вод горнодобывающих предприятий, концентрация бора в которых достигает десятков граммов на литр воды. Что же касается подземных источников, используемых в питьевых целях, где содержание бора, как правило, составляет 5-10 мг/л, то данные об эффективных методах очистки такого типа вод практически отсутствуют.

Как показали наши исследования, наиболее эффективным и экономически выгодным методом очистки малоконцентрированных по бору подземных вод, является метод удаления борат-ионов в процессах коагуляции и электрокоагуляции гидроксидов металлов.

В связи с тем, что в подземных водах Буденновского района Ставропольского края наблюдается превышение концентраций бора, аммония и железа в 2-5 раз от их нормативных значений и эта проблема до сих пор не решена, **целью** диссертационной **работы** является разработка технологии комплексной очистки подземных вод от соединений бора, аммония и железа, для получения воды питьевого качества.

## Глава II. Методическая часть

### 2.1. Методика проведения анализа бора в водных растворах

На первом этапе работы мы столкнулись с проблемой определения концентрации бора в воде. Дело в том, что определение содержания соединений бора в водных растворах – довольно специфический и сложный процесс, особенно, если концентрации бора невысоки. В таблице 12 приведены наиболее распространенные методы анализа. Как видно, основные методики имеют небольшой диапазон измерения концентраций и высокую погрешность анализа, кроме того, они весьма трудоемкие.

Таблица 12

Методы определения содержания бора в водных растворах

Метод анализа	Диапазон измеряемых концентраций, мг/л	Погрешность метода, %
Фотометрический метод с азометином-Аш	0,1 - 1	30-40
Флуориметрический метод	0,05 - 5	30
Атомно-абсорбционная спектрометрия («КВАНТ-Z.ЭТА»)	на уровне долей нг/л (ppt)	До 15

Нами был освоен и доработан атомно-абсорбционный метод определения общего содержания бора в воде. Для этих целей был использован атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ-Z.ЭТА» в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева, который позволяет количественно определить содержание элемента в пробе на уровне долей нг/л с погрешностью анализа до 15%.

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) основан на явлении поглощения резонансного излучения свободными атомами элемента. При поглощении энергии атомы элементов переходят с основного на более высокие энергетические уровни, причем для каждого элемента существуют свои «разрешенные» переходы, которые определяют частоту поглощения излучения источника (резонансные спектральные линии излучения). В качестве источников резонансного излучения в ААС обычно применяются лампы с полым катодом (ЛПК).

Концентрация элемента в анализируемой пробе определяется по селективному поглощению излучения резонансных спектральных линий определяемого элемента атомным паром анализируемой пробы, который генерируется при испарении аликвоты анализируемой пробы в графитовой трубчатой печи электротермического атомизатора спектрометра.

Амплитуда сигнала атомной абсорбционности связана с концентрацией этого элемента в анализируемой пробе зависимостью, определяемой в процессе градуировки.

На сегодняшний день не существует действующей методики определения содержания ионов бора в питьевой воде методом ААС. Поэтому методика определения содержания бора в артезианской воде Ставропольского края была разработана нами на основании рекомендаций, приведенных в Руководстве по эксплуатации спектрометра [106] и с учетом многочисленных измерений образцов артезианской воды, проведенных нами.

Исходные условия градуировки, рекомендуемые Руководством, приведены в таблице 13.

Таблица 13

Условия градуировки

Элемент	$\lambda$ , нм	Градуировочные растворы, мкг/л	Ориентировочная абсорбционность первого градуировочного раствора
В	249,8	0-2000-4000-6000	В (2000) – 0,050

Градуировка проводится как минимум по трем градуировочным растворам, включая фоновый (бланковый) раствор. Концентрация элемента в градуировочном растворе определяется объемом аликвоты этого раствора, дозируемого в графитовую печь.

Все градуировочные растворы, а также фоновый раствор готовили на бидистиллированной воде. Для каждого раствора необходимо использовать свой наконечник.

Исходным раствором для приготовления необходимых градуировочных растворов бора (0,1-0,5-1-5 мг/л) был раствор с концентрацией 10 мг/л, который готовили из государственного стандартного образца (ГСО) ионов бора – ГСО 7337-96, с массовой концентрацией ионов бора 1,0 г/дм<sup>3</sup>.

В качестве фонового раствора при определении ионов бора использовали раствор нитрата кальция, с массовой концентрацией ионов кальция 0,5 г/л.

### **2.1.1. Приготовление фонового и градуировочных растворов**

#### *Приготовление фонового раствора*

В колбу помещали навеску 4-х водного нитрата кальция (1,2 г), доводили до 100 мл бидистиллированной водой и перемешивали. Раствор устойчив при хранении в закрытом сосуде из полиэтилена или полипропилена длительное время. Если измеренное значение превышает нижнюю границу диапазона измеряемых концентраций элемента, то раствор необходимо готовить заново.

#### *Приготовление рабочего раствора массовой концентрации 10 мг/л*

В полиэтиленовую пробирку вместимостью 15 мл микродозатором вводили 100 мкл ГСО, с массовой концентрацией ионов бора 1,0 г/л и 9900 мкл фонового раствора, перемешивали. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде в течение 1 недели.

*Приготовление 1-го градуировочного раствора массовой концентрации 0,1 мг/л.* В 2-х миллилитровую полиэтиленовую пробирку (эппендорф)

микродозатором вводили 10 мкл рабочего раствора, с массовой концентрацией ионов бора 10,0 мг/л и 990 мкл фонового раствора, перемешивали. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде в течение суток.

*Приготовление 2-го градуировочного раствора массовой концентрации 0,5 мг/л.* В 2-х миллилитровый полиэтиленовый *эппендорф* микродозатором вводили 50 мкл рабочего раствора, с массовой концентрацией ионов бора 10,0 мг/л и 950 мкл фонового раствора, перемешивали. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде в течение суток.

*Приготовление 3-го градуировочного раствора массовой концентрации 1 мг/л.* В 2-х миллилитровый полиэтиленовый *эппендорф* микродозатором вводили 100 мкл рабочего раствора, с массовой концентрацией ионов бора 10,0 мг/л и 900 мкл фонового раствора, перемешивали. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде в течение суток.

*Приготовление 4-го градуировочного раствора массовой концентрации 5 мг/л.* В 2-х миллилитровый полиэтиленовый *эппендорф* микродозатором вводили 500 мкл рабочего раствора, с массовой концентрацией ионов бора 10,0 мг/л и 500 мкл фонового раствора, перемешивали. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде в течение 2-х дней.

### **2.1.2. Градуировка спектрометра**

Определяющей величиной в электротермической атомизации является не концентрация элемента, а его масса, дозируемая в графитовую печь.

Для построения градуировочной зависимости в графитовую печь атомизатора дозатором вводили необходимый объем (от 5 до 20 мкл) градуировочного раствора.

Экспериментально было подтверждено, что при определении концентрации бора в образце на уровне 0,1-3 мг/л, наименьший разброс значений для одной пробы достигается при аликвоте не менее 10 мкл.

На рисунке 4 приведены параметры градуировки, их значения для 4-х калибровочных растворов и график градуировочного раствора, подобранные для реальных измерений артезианской воды.

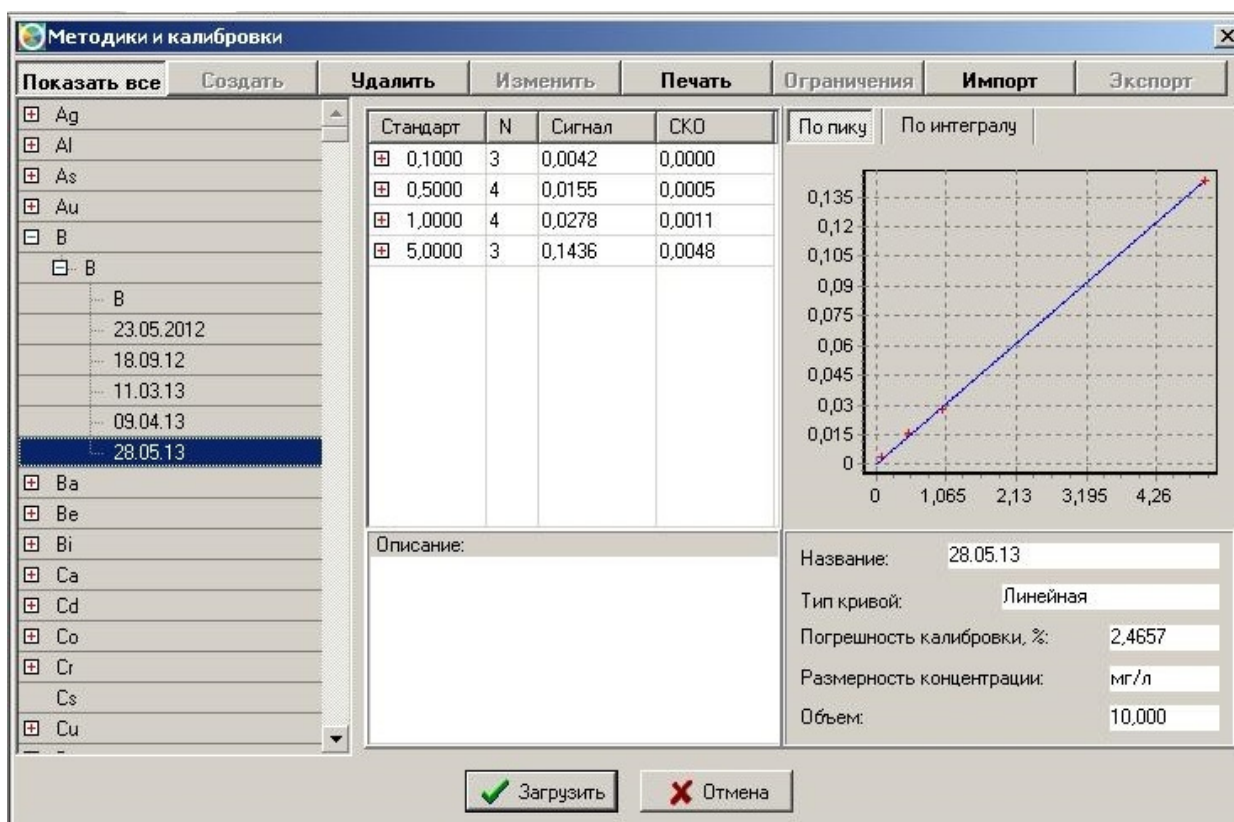
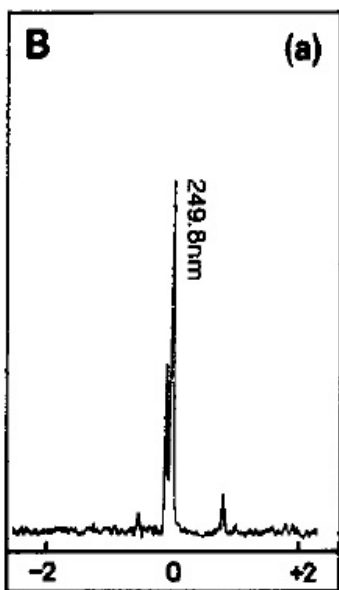


Рис. 4. Параметры градуировки «28.05.13»

Необходимо отметить, что при более высоких значениях массы элемента наблюдается небольшое отклонение градуировочной зависимости от линейной. Рекомендуется работать на линейном участке градуировочной зависимости, в связи с этим, если концентрация в измеряемом образце выходит за пределы диапазона градуировки, следует либо разбавить пробу, либо уменьшить дозируемый объем. Измерение пробы с каждой массой элемента проводят не менее 3-х раз.

Градуировку можно считать стабильной, если расхождение между заданным и измеренным значением концентраций не превышает 15% от заданного значения.



*Рис.5. Аналитическая резонансная линия бора*

Инструментальные параметры, т.е. параметры, которые являются неизменными для данного элемента и выбранной аналитической резонансной линии (рис. 5), т.е. не меняются при переходе от одной анализируемой пробе к другой, например, ток ЛПК, ширина спектральных щелей монохроматора и напряжение питания фотоумножителя (ФЭУ) не рекомендуется менять. А вот, так называемые, пользовательские инструментальные параметры – параметры программы нагрева

печи, зависят не только от определяемого элемента, но и анализируемой пробы, поэтому в определенных диапазонах эти параметры не только могут, но и рекомендуется варьировать.

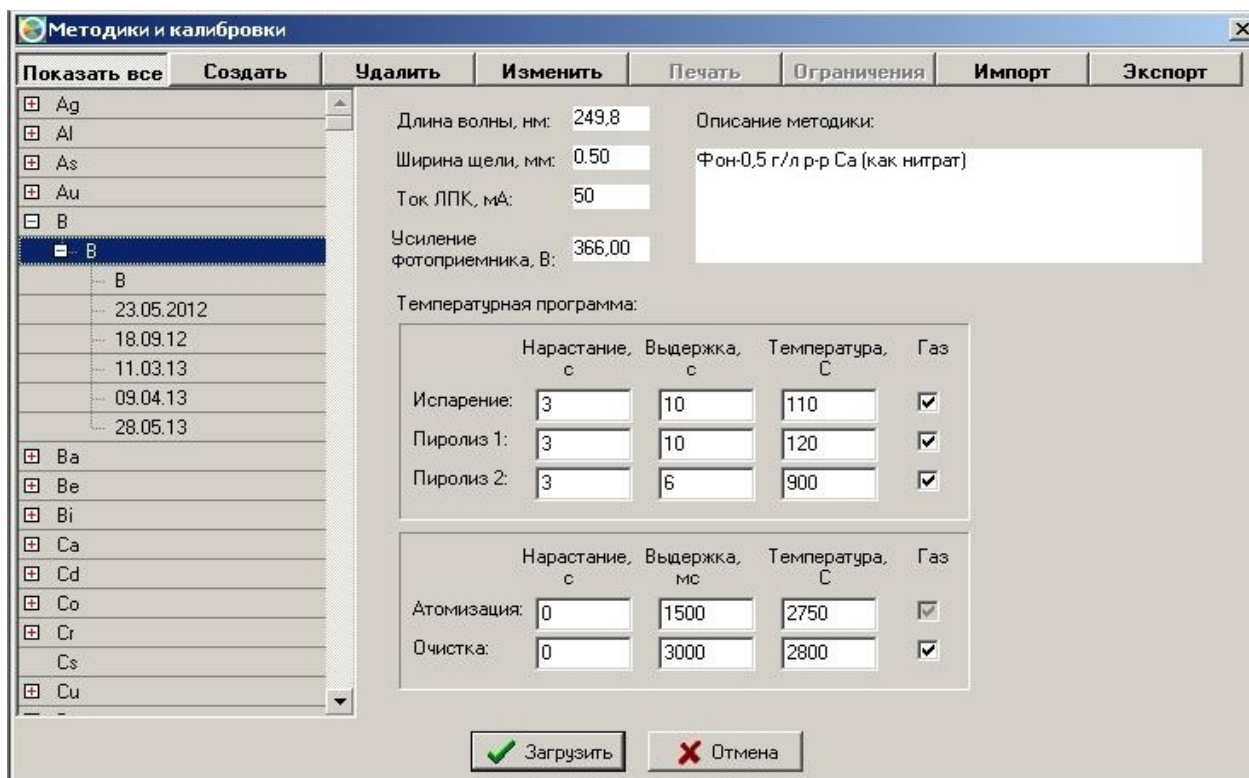
В процессе экспериментального исследования были определены пользовательские инструментальные параметры для определения массовой концентрации бора в артезианской воде Ставропольского края (рис.6).

Аликвота пробы, введенная в печь подвергается следующим преобразованиям: испарению растворителя из пробы, пиролизу сухого остатка, атомизации пробы и очистки печи от остатков пробы.

В качестве защитного газа использовали аргон.

Максимальные температуры пиролиза и минимальные температуры атомизации, в соответствии с Руководством по эксплуатации спектрометра составляют, 1250 и 2750<sup>o</sup>C, соответственно. Однако они относятся к «чистым» растворам элементов, а при анализе реальных проб необходимо уменьшать температуры (особенно температуру пиролиза), чтобы предотвратить потери элемента.





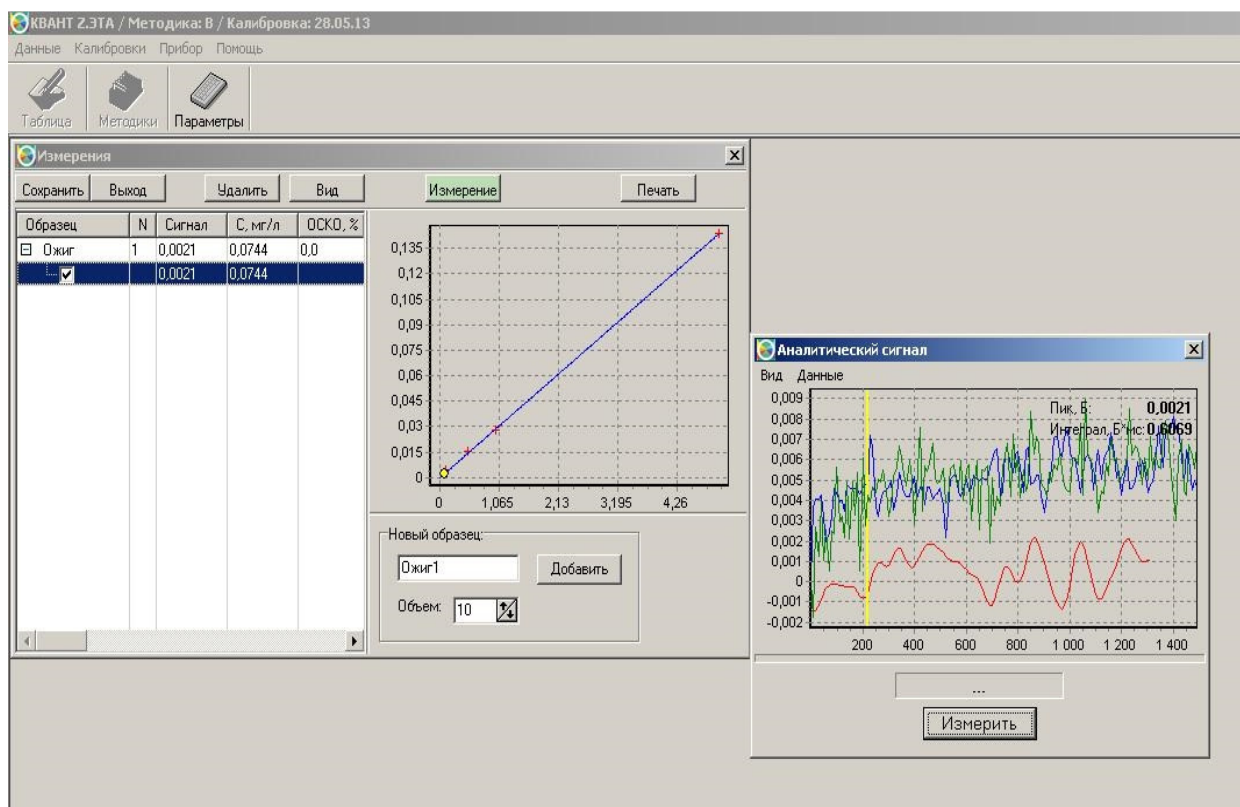
*Рис. 6. Пользовательские инструментальные параметры для определения массовой концентрации бора в артезианской воде Ставропольского края*

Для труднолетучих элементов, к которым относится бор, большая температура обеспечивает большую чувствительность, однако, при максимальной температуре ( $2800^{\circ}\text{C}$ ) «время жизни» графитовой печи резко снижается и тем самым понижается стабильность результатов измерения. Поэтому для измерения проб артезианской воды была выбрана минимальная температура атомизации ( $2750^{\circ}\text{C}$ ), которая, тем не менее, обеспечила стабильные измерения.

На завершающей стадии (очистки) была установлена максимальная температура. Такой выбор обусловлен тем, что, как правило, чем сложнее матрица анализируемой пробы, тем выше температура, необходимая для очистки графитовой печи. Тем не менее, в некоторых случаях, требовалось осуществлять один дополнительный отжиг печи, после измерения каждого

образца, чтобы полностью очистить печь (рис. 7). Особенно, это относится к пробам, концентрация бора в которых достигает 2 мг/л и более.

После завершения измерения на дисплей выводится величина интегрального аналитического сигнала и массовая концентрация определяемого компонента.



*Рис. 7. Параметры отжига графитовой печи и график аналитического сигнала при определении ионов бора*

### 2.1.3. Измерение концентрации бора в воде

Пробы анализируемой воды, добавляли в 2-х миллилитровые полиэтиленовые эппендорфы, в которые предварительно поместили навеску 4-х водного нитрата кальция (0,006 г) так, чтобы концентрация ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  в объеме составила 5 г/л.

В графитовую печь атомизатора с помощью микродозатора вводили 10 мкл анализируемой пробы и производили измерение в соответствии с выбранным режимом работы (рис. 6). Порядок проведения измерений

осуществлялся согласно Руководству по эксплуатации спектрометра. Анализ пробы осуществлялся не менее 3-х раз.

На рисунке 8 представлены параметры и график аналитического сигнала при измерении пробы исследуемой воды.

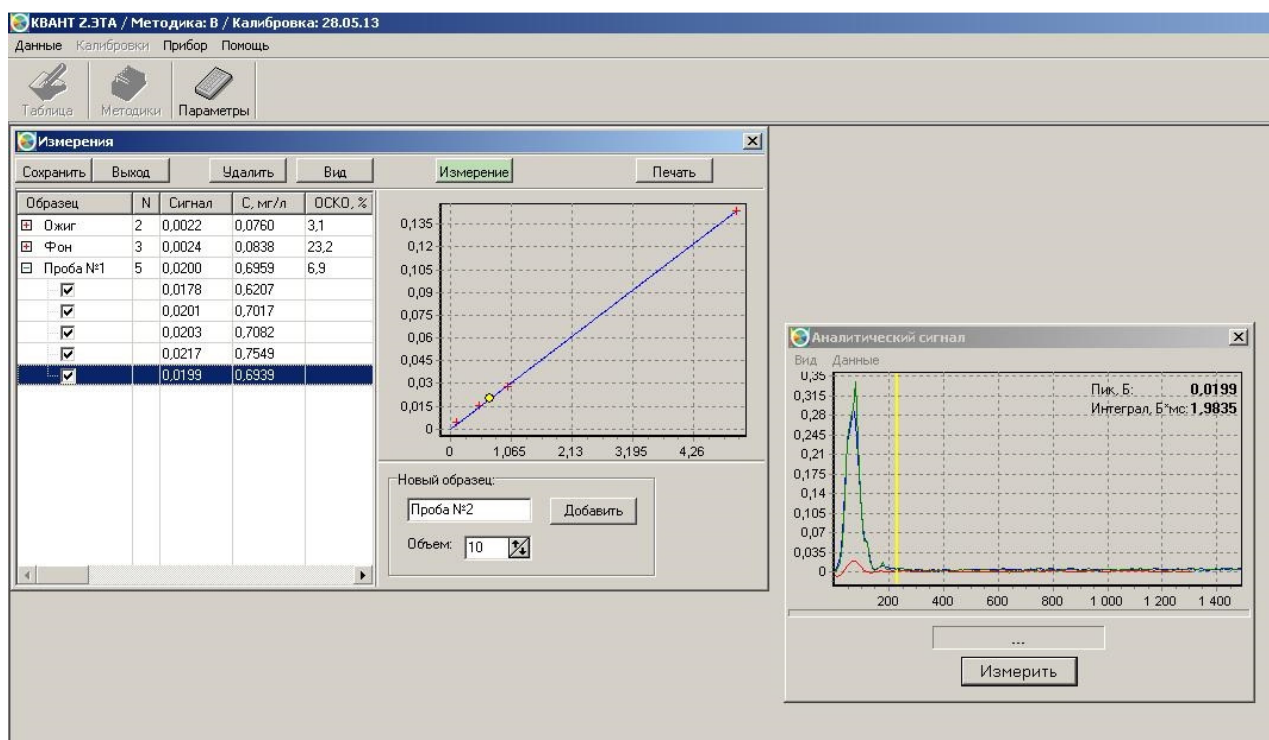


Рис. 8. Параметры и график аналитического сигнала при измерении пробы артезианской воды Ставропольского края

При испарении реальной пробы в аналитической ячейке, кроме атомов определяемого элемента, присутствуют газообразные компоненты (молекулы, частицы), которые могут поглощать или ослаблять резонансное излучение. Это неатомное или фоновое поглощение является источником систематической погрешности АА измерений.

На рисунке 9 представлен протокол измерений серии образцов воды, в том числе, очищенной по предложенной технологической схеме.

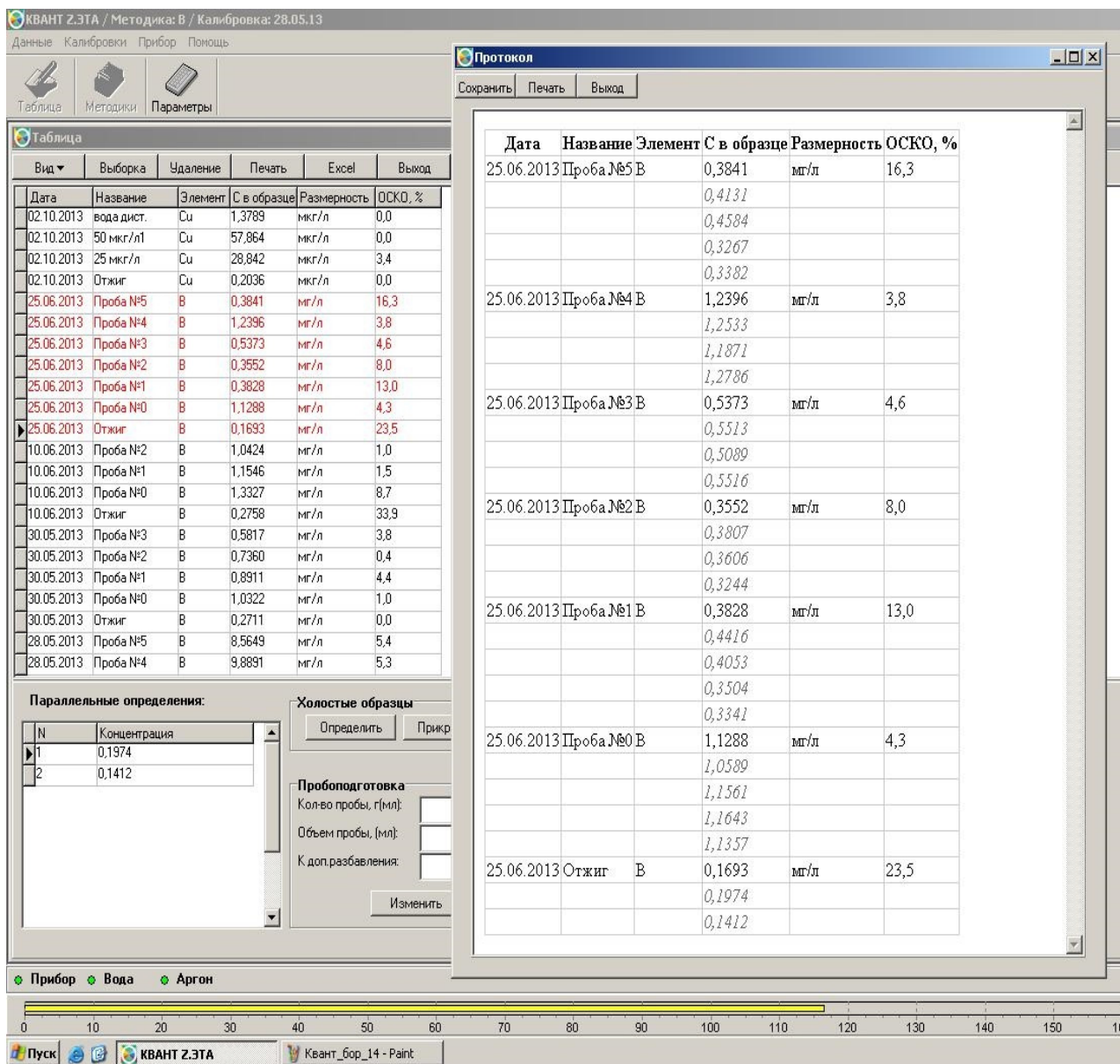


Рис. 9. Протокол измерений серии образцов воды, очищенной по предложенной технологической схеме

Как видно, погрешность параллельных измерений в среднем составляет 10%. Что позволяет считать данный метод анализа наиболее приемлемым при определении небольших концентраций бора в питьевых водах.

## 2.2. Определение содержания ионов аммония в воде

Присутствие в воде аммонийного азота часто бывает связано с развитием планктонных аммонификаторов. Аммиак способен активно взаимодействовать с водой с образованием аммонийного азота по следующему уравнению:



В результате в воде он содержится в двух формах: в виде ионизированного аммонийного азота (ион аммония,  $\text{NH}_4^+$ ) и неионизированного аммонийного азота (аммиак,  $\text{NH}_3$ ).

Применяемые в работе методы анализа не различают ионизированную и неионизированную формы аммиака и определяют его суммарное общее количество ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ), которое также называют *общим аммонийным азотом*.

Аммиак является весьма реакционноспособным веществом и очень сильным клеточным и тканевым ядом. Симптомы аммиачного отравления связаны с расстройством дыхания, центральной нервной системы, сосудистыми нарушениями. Токсичность аммонийного азота зависит, прежде всего, от его концентрации в воде, pH, насыщения воды кислородом и от других факторов.

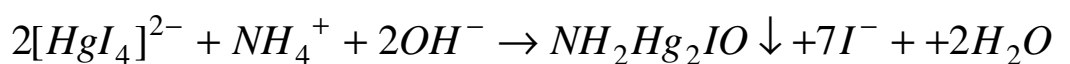
В работе концентрацию аммонийного азота определяли двумя методами: колориметрическим методом с помощью тестовых комплектов с целью контроля содержания ионов аммония в воде в ходе экспериментов и фотометрическим методом с реактивом Несслера для верификации полученных данных.

При использовании тест-методов «Tetra Test  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ » в пробирку, промытую анализируемой водой, добавляли 5 мл искомой воды, к ней добавляли 14 капель реактива 1, пробирку встряхивали. Затем добавляли 7 капель реактива 2 и следом 7 капель реактива 3. После этого пробирку закрывали, сильно встряхивали и оставляли на 20 минут при комнатной температуре.

Вода окрашивалась, после чего цвет воды сравнивали с цветовой шкалой концентраций.

Для подтверждения полученных результатов, пробы очищенной воды передавались в лабораторию, аккредитованную на ПНД Ф 14.1:2:4.276-2013 «Методика измерений массовой концентрации аммиака и аммоний-ионов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера».

Данный метод основан на образовании малорастворимого осадка оранжево-бурого цвета, при взаимодействии ионов аммония с реактивом Несслера (щелочной раствор соли  $K_2[HgI_4]$ ) по следующему уравнению реакции [107]:



Магний, кальций и железо, которые могут присутствовать в воде, мешают анализу, так как осаждаются реактивом Несслера, поэтому перед добавлением реактива в воду прибавляют раствор сегнетовой соли ( $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ), которая удерживает «мешающие» ионы в растворе. Все реактивы готовят на дистиллированной или бидистиллированной воде.

Оптическую плотность образующегося коллоидного раствора измеряют на фотоэлектроколориметре при длине волны 425 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 или 50 мм. Массовую концентрацию аммония рассчитывают с использованием градуировочной характеристики, описывающей зависимость оптической плотности от содержания аммония в градуировочном растворе.

Подробное описание методики приготовления градуировочных растворов и выполнения измерений приведено в ПНД Ф 14.1:2:4.276-2013.

Диапазон измеряемых концентраций ионов аммония по данной методике составляет от 0,1 до 100 мг/л; погрешность измерений до 25 %.

### 2.3. Определение содержания ионов железа в воде

Анализ исследуемой воды на содержание общего железа проводился согласно методике государственного экологического контроля ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 (издание 2010 г.) «Методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии» в НИФ «ВИТАХИМ» на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Метод основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами определяемого металла при прожжении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в пламени [108].

Длина волны, рекомендуемая для спектрометра при определении концентрации железа – 248,3 нм.

Для приготовления градуировочных растворов используют 5%-ый раствор азотной кислоты, который также является бланковой (холостой) пробой. Градуировочные растворы измеряют в порядке возрастания массовой концентрации железа (не менее 5 точек, не менее 3-х измерений в каждой). Приготовление градуировочных растворов и порядок проведения измерений подробно описаны в ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 (издание 2010 г.).

При определении содержания общего железа в пробе анализируемой воды, к ней добавляют концентрированную азотную кислоту и выдерживают 40-60 минут, затем фильтруют через фильтр типа «белая лента».

Подготовленные пробы распыляют в пламени горелки. Регистрируют абсорбцию металла при заданной длине волны не менее 3-х раз. Полученные значения усредняют и рассчитывают содержание металла в пробе.

Диапазон измеряемых концентраций железа методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии составляет 0,01-15 мг/л (для питьевых и природных вод). Граница относительной погрешности измерений содержания железа (для питьевых и природных вод) составляет 15%.



## **Глава III. Экспериментальное исследование процесса очистки воды от бора, аммония и железа в процессах коагуляции**

### **3.1. Объект исследования**

На территории юга России выделяются восемь артезианских бассейнов. Под артезианским бассейном в гидрогеологии понимается подземный резервуар пресных вод, отличающийся условиями их формирования (питания, накопления, разгрузки), залегания и распространения [109].

Взаимосвязь подземной части гидросферы с другими компонентами окружающей среды и возможность ее загрязнения через эти компоненты характеризуется степенью защищенности и уязвимости подземных вод к загрязнению и отражается на соответствующих картах, построенных на основе модельных расчетов движения загрязняющих веществ через защитную зону – литосферу. Защитная зона, отделяющая грунтовые воды от поверхностного загрязнения называется зоной аэрации. В случае попадания опасных загрязняющих веществ на поверхность земли, защитной зоной (буфером) более высокого порядка являются почвы, способные связать большое количество загрязняющих веществ. Зона, защищающая подземные воды от загрязнения, имеет двухуровневое строение: первый уровень – почвы, второй – породы зоны аэрации.

Таким образом, загрязнение подземных вод может происходить как за счет природных факторов, связанных со спецификой геохимического состава водовмещающих пород, так и антропогенных. В районах интенсивного извлечения и эксплуатации подземных вод происходит ухудшение их качества (увеличение минерализации и жесткости, содержания сульфатов, марганца, лития, бора и др.), как за счёт подтягивания к водозабору вод из смежных горизонтов, так и за счёт проникновения поверхностного загрязнения в водоносные горизонты.



Оценка степени влияния гидрогеологических факторов на защищенность подземных вод от загрязнения, проведенная сотрудниками Института водных проблем РАН, показала, что на территории Ставропольского края, вдоль границы Кумо-Манычской впадины, размещены очень слабо защищенные подземные воды.

Как отмечалось ранее, в подземных водах города Буденновск Ставропольского края наблюдаются повышенные концентрации соединений бора, аммония и железа, превышающие свои предельно-допустимые значения, установленные СанПиН 2.1.4.1074-01 в несколько раз.

По данным анализа физико-химического состава подземных вод Буденовского района, в большинстве скважин на данной территории концентрация бора значительно превышает ПДК (табл. 14). Аналогичная ситуация наблюдается и в некоторых других районах края.

Таблица 14

Состав воды по данным ГУП СК «Ставрополькрайводоканал», 2006-2012 гг

Наименование показателей	Единицы измерения	Нормы СанПиН	Диапазон значений
1	2	3	4
Цветность	град.	20	4,7 – 5,6
Мутность	мг/дм <sup>3</sup>	1,5	0,42 – 0,5
рН	ед. рН	6,0-9,0	7,9 – 8,2
Окисляемость перманганатная	мг/дм <sup>3</sup>	5	1,55 – 2,20
Щелочность общая	мг-экв/дм <sup>3</sup>	н/н	5,4 – 6,8
Жесткость общая	°Ж	7	3,6 – 4,7
<b>Бор</b>	<b>мг/дм<sup>3</sup></b>	<b>0,5</b>	<b>1,05 – 1,60</b>
<b>Аммонийный азот</b>	<b>мг/дм<sup>3</sup></b>	<b>2</b>	<b>4,5 – 10,0</b>

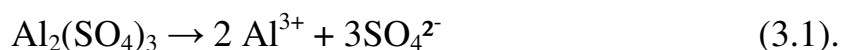
1	2	3	4
<b>Железо</b>	<b>мг/дм<sup>3</sup></b>	<b>0,3</b>	<b>0,1 – 0,8</b>
Марганец	мг/дм <sup>3</sup>	0,1	0,01 – 0,2
Нитриты	мг/дм <sup>3</sup>	3	0,01 – 0,3
Сероводород	мг/дм <sup>3</sup>	0,003	0,003 – 0,007

**Объектом исследования** в настоящей работе была вода, привезенная непосредственно из Ставропольского края. Использование реальной воды позволяет учесть влияние компонентов, входящих в состав воды артезианских скважин, на процессы ее очистки. При проведении экспериментов вода из различных скважин усреднялась.

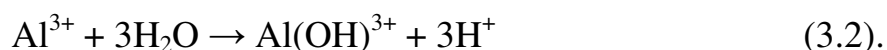
### **3.2. Анализ физико-химических параметров, влияющих на процессы коагуляции**

Коагулянты – вещества, которые способны образовывать гидрофобные коллоидные системы в виде хлопьев, сорбирующие и захватывающие при осаждении частицы загрязнителей в воде.

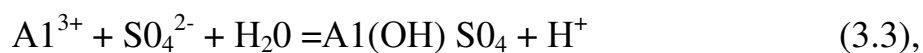
Так, при введении в воду сульфата алюминия сначала происходит его диссоциация:



После этого идет гидролиз сульфата алюминия с образованием промежуточных соединений – ионов  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  и  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , который заканчивается получением коллоида малорастворимой гидроокиси алюминия:

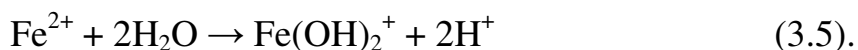


Наряду с гидроокисью алюминия в зависимости от условий гидролиза могут образовываться коллоиды основных солей алюминия, дающих также малорастворимые соединения:



Сульфат алюминия применяют в интервале значений pH 5-7,5.

В качестве коагулянтов, как указано выше, применяются также соли железа – сернокислое закисное ( $\text{FeSO}_4$ ) и окисное ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) железо и хлорное железо ( $\text{FeCl}_3$ ). При растворении в воде сернокислое закисное железо диссоциирует с образованием катионов двухвалентного железа, которые участвуют в ионном обмене с катионами адсорбционного слоя коллоидных частиц загрязнений, а избыток сернокислого железа гидролизуется:



Гидрат закиси железа коагулирует только при величинах pH > 9-9,5, в то время как гидрат окиси железа – при более низких значениях pH. Поэтому обычно стремятся обеспечить условия для окисления двухвалентного железа в трехвалентное. Однако, как показали наши исследования, с приемлемой для практики скоростью окисление двухвалентного железа растворенным в воде кислородом происходит только при значениях pH > 7,5-8. При недостаточной величине pH воды или при недостатке в воде растворенного кислорода железо может оставаться в воде. Поэтому для хорошей коагуляции при применении сернокислого закисного железа нужно обеспечить величину pH воды более 8 и окисление двухвалентного железа в трехвалентное.

Весь процесс очистки воды, начиная с образования мицелл и заканчивая осаждением, можно разделить на несколько этапов. На первом этапе происходит гидролиз коагулянта с образованием мицелл и последующим их агрегированием в более крупные частицы золь. Затем наступает период образования огромного количества мельчайших хлопьев - опалесценция, которые агрегируют в более крупные и, достигнув определенных размеров, под действием силы тяжести оседают. Наступает стадия седиментации. В реальности эти этапы происходят параллельно, а не следуют друг за другом, что затрудняет процесс очистки.

### **3.3. Лабораторные исследования удаления бора из артезианской воды методом коагуляции**

#### **3.3.1. Исследование процесса очистки воды от бора в статическом режиме**

На первом этапе работы в качестве коагулянтов были использованы широко применяемые сульфат алюминия и сульфат железа(III). Эксперименты проводились в статическом режиме.

Предварительные лабораторные исследования показали, что процесс выведения соединений бора наиболее интенсивно протекает в области pH 8-9. Кроме того, в щелочной среде бор находится в подвижных формах тетра-, пента-, гекса- и других полиборатов. Исходная вода имела pH 6,5-7,1, поэтому, для повышения эффективности процесса очистки, воду предварительно подщелачивали 10-% суспензией гидроксида кальция до pH 8-8,5. При добавлении реагента в воду в течение 5 минут происходит интенсивная коагуляция, образовавшиеся хлопья собираются в конгломераты и оседают. Поэтому во всех экспериментах реакцию массу выдерживали в течение 15 минут и затем фильтровали на бумажном фильтре (синяя лента).

Расход реагентов зависит от состава воды и концентрации загрязняющих компонентов, в данном случае бора. Необходимо отметить, что в случае сульфата железа (III) нужно соблюдать точность дозировки, так как избыток реагента или нарушение кислотно-щелочного баланса приводят к образованию большого количества мелких хлопьев осадка, что значительно затрудняет дальнейший процесс очистки воды.

На рис. 10, 11 приведены результаты многочисленных анализов (каждая точка на графике – это усредненное значение 5-9 измерений). Как видно из графиков, даже при небольшом расходе коагулянтов (от 0,2 мгAl<sup>3+</sup>/л, в случае использования в качестве коагулянта сульфата алюминия и 0,4 мгFe<sup>3+</sup>/л для сульфата железа) достигается эффективная очистка от бора (снижение концентрации до 0,3 мг/л). Однако полученная вода имеет кислую среду (pH 4-

5) и не может быть использована в питьевых целях. Чтобы довести рН воды до нормативных значений (рН 7-7,5), очищенную воду дополнительно обрабатывали карбонатом кальция. Контактное очищение воды с карбонатом кальция в динамическом режиме, при времени контакта 15 – 30 с, обеспечивало получение в воде кислотно-щелочного баланса регламентируемого СанПиН 2.1.4.1074-01 для питьевой воды.

В процессе очистки образуется небольшое количество осадка (шлама), основными компонентами которого являются гидроксиды железа (III) или алюминия, а также небольшие количества сульфатов кальция и железа. Доля примесей других веществ, в том числе соединений бора, входящих в состав образовавшегося осадка, невелика.

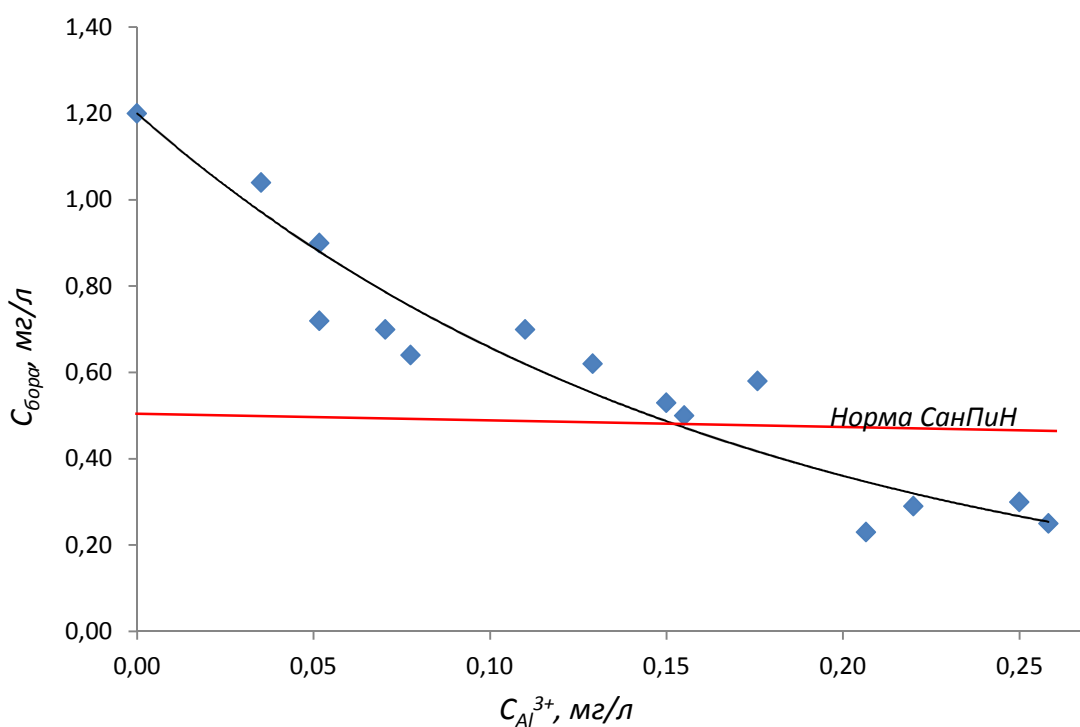
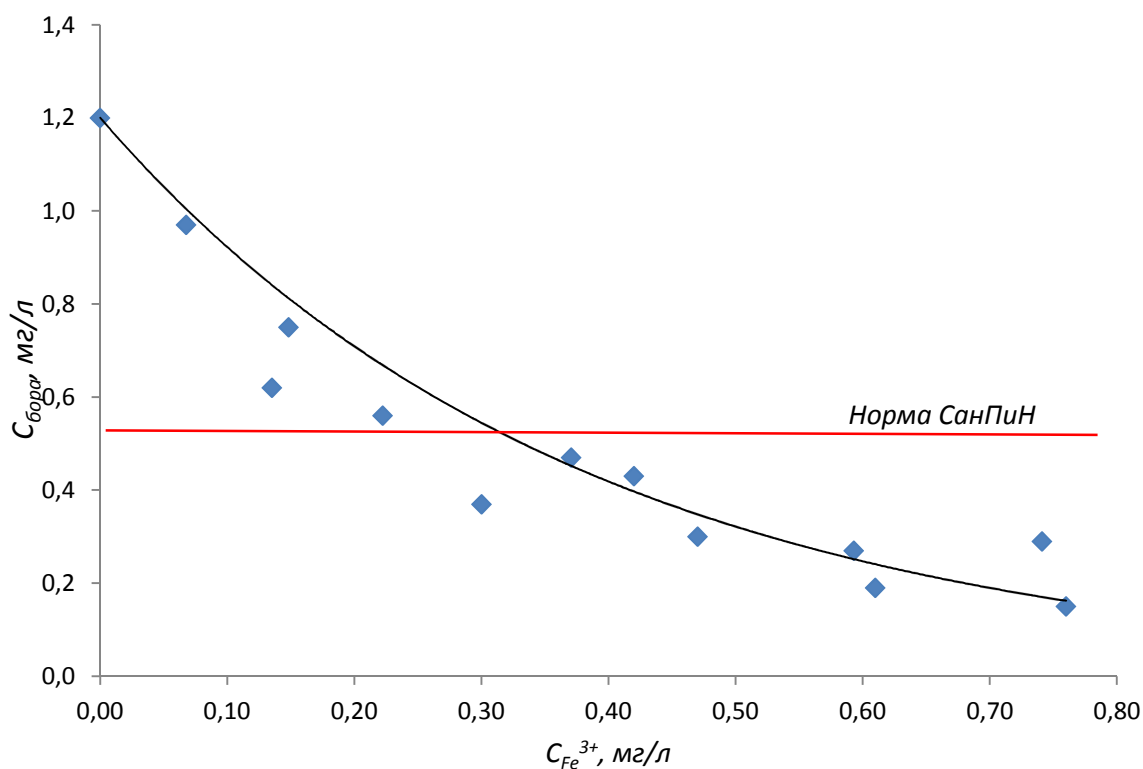


Рис. 10. Зависимость остаточной концентрации бора от концентрации ионов  $Al^{3+}$  (в качестве коагулянта был использован  $Al_2(SO_4)_3$ )



*Рис. 11. Зависимость остаточной концентрации бора от концентрации ионов  $Fe^{3+}$  (в качестве коагулянта был использован  $Fe_2(SO_4)_3$ )*

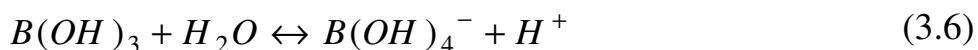
По предварительной оценке, на 1 м<sup>3</sup> очищенной воды образуется около 100 г осадка. Этот шлам может быть использован в производстве строительных материалов (кирпич, черепица, керамзит), а также в производстве цемента и бетона, а в некоторых случаях – как борсодержащее микроудобрение.

### **3.3.2. Изучение механизма осаждения бора с гидроксидами металлов в водных растворах**

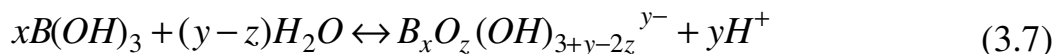
Сведения о механизме осаждения бора с гидроксидами металлов в воде в литературных источниках отсутствуют, есть лишь некоторые данные о связывании ионов бора с гидроксидами металлов в почвах. Изучить структуру осадка, образующегося в процессе очистки по предложенным схемам доступными для нас методами не представлялось возможным из-за малого

содержания борат-ионов в нем. Поэтому, на основании анализа поведения соединений бора в воде, общих механизмов его связывания в окружающей среде, а также по нашим наблюдениям и опытным данным, мы предложили механизм связывания ионов бора в процессе коагуляции и электрокоагуляции гидроксидов металлов.

В водных растворах бор находится в виде борной кислоты -  $B(OH)_3$ , которая является слабой одноосновной кислотой и выступает в роли акцептора электронной пары или кислоты Льюиса. Борная кислота гидролизуется до борат-ионов обратимо при рН выше 7,0, согласно следующему уравнению:



Когда содержание бора в растворе выше 0,1М, образуются полибораты путем добавления одного иона  $OH^-$  к одной молекуле  $B(OH)_3$ . Эти превращения можно описать следующей реакцией:



где  $x$  – количество атомов бора,  $y$  – количество ионов  $OH^-$  в продуктах гидролиза,  $z$  – заряд иона.

Наиболее распространенные продукты, образующиеся по уравнению (3.7.) –  $B(OH)_4^-$ ,  $B_2O(OH)_5^-$ ,  $B_3O_3(OH)_4^-$  и  $B_4O_5(OH)_4^{2-}$  [110].

Использование методов спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии показало, что в водных растворах молекулы  $B(OH)_3$  имеют тригональную структуру, а  $B(OH)_4^-$  - тетрагональную [21].

Так как вода является комплексной гетерогенной системой, многие исследователи прибегали к изучению «чистых» систем или, так называемых, модельных растворов. Так, например, Хингстон [111] предложил ряд механизмов сорбции, включая: 1) сорбцию борат-ионов; 2) сорбцию

молекулярной борной кислоты; 3) образование органических комплексов; 4) осаждение нерастворимых боратов с Al и Si; и 5) встраивание бора в структуры.

Был сделан ряд выводов, самый определяющий из которых – сорбция бора увеличивается с увеличением рН, причем особенно интенсивное увеличение адсорбции наблюдается в интервале 7,0 – 9,5. Наши наблюдения в ходе опытных испытаний подтверждают эти данные.

Таким образом, борная кислота преобладает при рН меньше 7, а борат-ионы преимущественно в растворах с рН выше 7, а так как содержание тех или иных ионов бора в растворе зависит от рН, то адсорбция борат-ионов будет увеличиваться с увеличением рН до 10, а затем снижаться, из-за конкуренции с ионами  $\text{OH}^-$ , что и наблюдалось в наших исследованиях.

Помимо того, что сорбция бора увеличивается с увеличением рН, она также повышается при увеличении концентрации бора в растворе.

Керен и др. [112] вывели феноменологическое уравнение, описывающее адсорбцию бора как функцию равновесной концентрации бора и рН раствора:

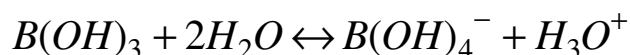
$$Q_{BT} = T \left\{ 1 + \frac{PR}{F(Q_T - Q_{BT})} [1 + K_{OH}(\text{OH})] \right\}^{-1}$$

где  $Q_{BT}$  – общая адсорбция бора,

$Q_T$  – общее содержание бора в растворе,

$P = K_h(\text{OH}) 10^{14} + 1$

и  $K_h$  – константа гидролиза для реакции:



$R$  – отношение раствора к твердому веществу (1/г тв.вещ-ва)

$F = K_{HB} + K_B (P-1)$

где  $K_{HB}$ ,  $K_B$  и  $K_{OH}$  – константы, относящиеся к связыванию  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  и  $\text{OH}^-$ , соответственно.

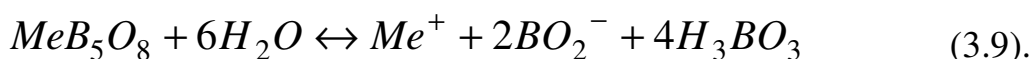
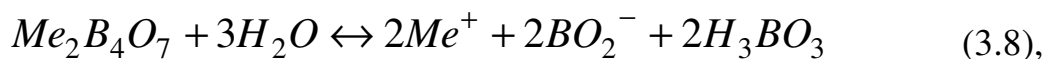


Известно также, что бор может быть адсорбирован на поверхности в процессе обмена лигандами. Этот тип обмена заменяет  $\text{OH}^-$  (или  $\text{H}_2\text{O}$ ) на поверхности вещества ионами бора. Последние частично образуют ковалентные связи со структурными катионами. Так, в работе Хатчера показано, что свежесажженный  $\text{Al}(\text{OH})_3$  адсорбирует большее количество бора [113].

В своих исследованиях с соединениями Al и Fe, Симс и Бингхем [114, 115] обнаружили, что оба металла показали сродство к бору и зависимость адсорбции от pH. Гидроксид алюминия показал максимум адсорбции при pH 8,5. На соединениях  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_x$  наиболее вероятна адсорбция  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Уменьшение адсорбции при pH выше 10 обусловлено увеличением конкурирующих ионов  $\text{OH}^-$ .

Важно учитывать, что адсорбционная емкость гидрооксидов Al- и  $\text{Fe}(\text{OH})_x$  уменьшается с увеличением времени выдерживания. Возможно, это снижение является результатом обмена ионов, в результате которого поверхность твердой матрицы «теряет» свои «активные центры». Так как свежесформированный осадок со временем кристаллизуется, его площадь поверхности, тем самым, уменьшается и, соответственно, уменьшается его сорбционная емкость.

На основании проведенного анализа, можно заключить следующее – в природных водах борнокислые соли гидролизуются в соответствии с уравнениями:



Однако, в растворе может существовать очень большое число полиборат-ионов, этот вопрос мало изучен. В щелочных и малоконцентрированных по бору растворах борат-ионы не полимеризуются и находятся преимущественно в

виде мономерных частиц  $B(OH)_4^-$  - это единственный борат-ион, существование которого в растворе точно установлено.

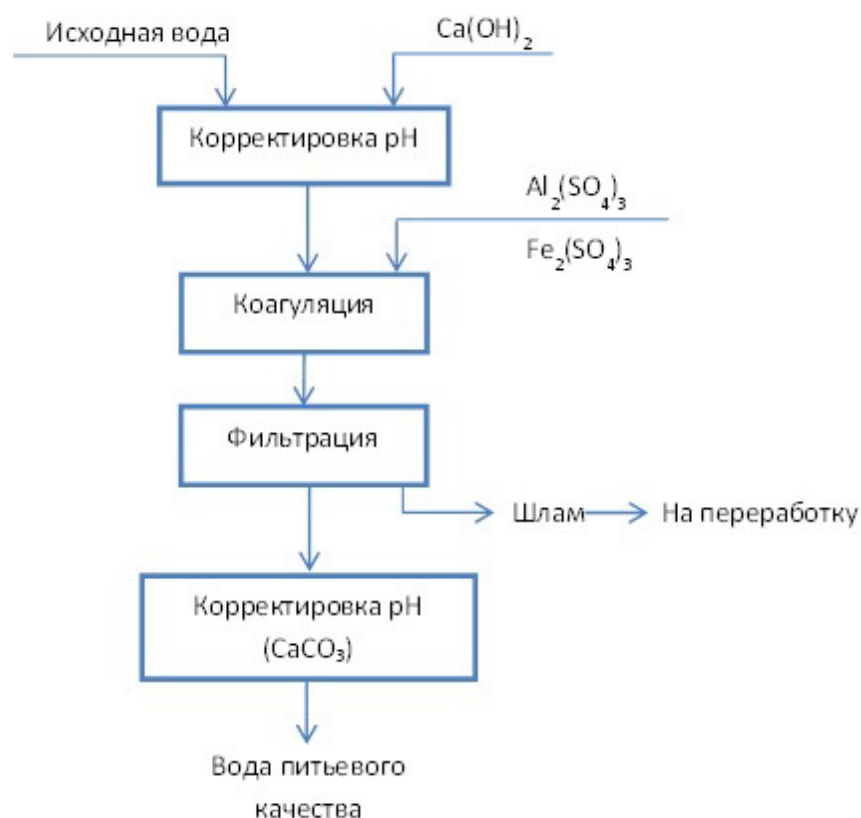
Сорбция борат-ионов сильно зависит от pH. С увеличением pH раствора от 7 до 10 количество молекул  $B(OH)_3$  уменьшается, тогда как количество борат-ионов, способных сорбироваться на поверхности осадка, либо частично связываться в аква- и гидроксокомплексы, увеличивается. При дальнейшем увеличении  $pH > 10$ , в растворе будет увеличиваться не только количество борат-ионов (преимущественно  $B(OH)_4^-$ ), но и конкурирующих  $OH^-$  ионов, за счет чего сорбция бора резко снижается.

Химическое связывание борат-ионов с нерастворимыми гидроксокомплексами железа (III) вероятно протекает по реакциям с участием концевых OH-групп, однако это происходит в очень узком диапазоне значений pH (7-8).

Согласно нашим исследованиям, наибольший вклад вносит сорбция борат-ионов на поверхности осадка. Это показали опытно-промышленные испытания, в ходе которых при замене насоса, перекачивающего воду из реакционной емкости на фильтры, с центробежного на мембранный, концентрация бора на выходе резко снизилась. При диспергировании осадка борат-ионы, сорбированные на его поверхности, вновь переходят в раствор за счет чего и происходит увеличение их концентрации на выходе.

### **3.3.3. Разработка технологической схемы очистки артезианской воды от бора**

На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема очистки артезианской воды от соединений бора (рис. 12).



*Рис. 12. Технологическая схема очистки артезианских вод Ставропольского края от бора*

Для проверки работы предложенной технологической схемы в динамическом режиме была создана специальная установка по очистке воды производительностью до 20 л/ч, разработан технологический регламент и проведены укрупненные лабораторные испытания предлагаемой технологии.

### **3.3.4. Описание экспериментальной установки. Методика проведения экспериментов**

Экспериментальная установка состоит из трех блоков: флотационно-седиментационного, реагентного и блока доочистки (рис. 13).

Основным узлом флотационно-седиментационного блока является флотационно-седиментационный модуль 5, выполненный прямоугольным в плане и изготовленный из оргстекла общей вместимостью 20 дм<sup>3</sup> (рис. 14).

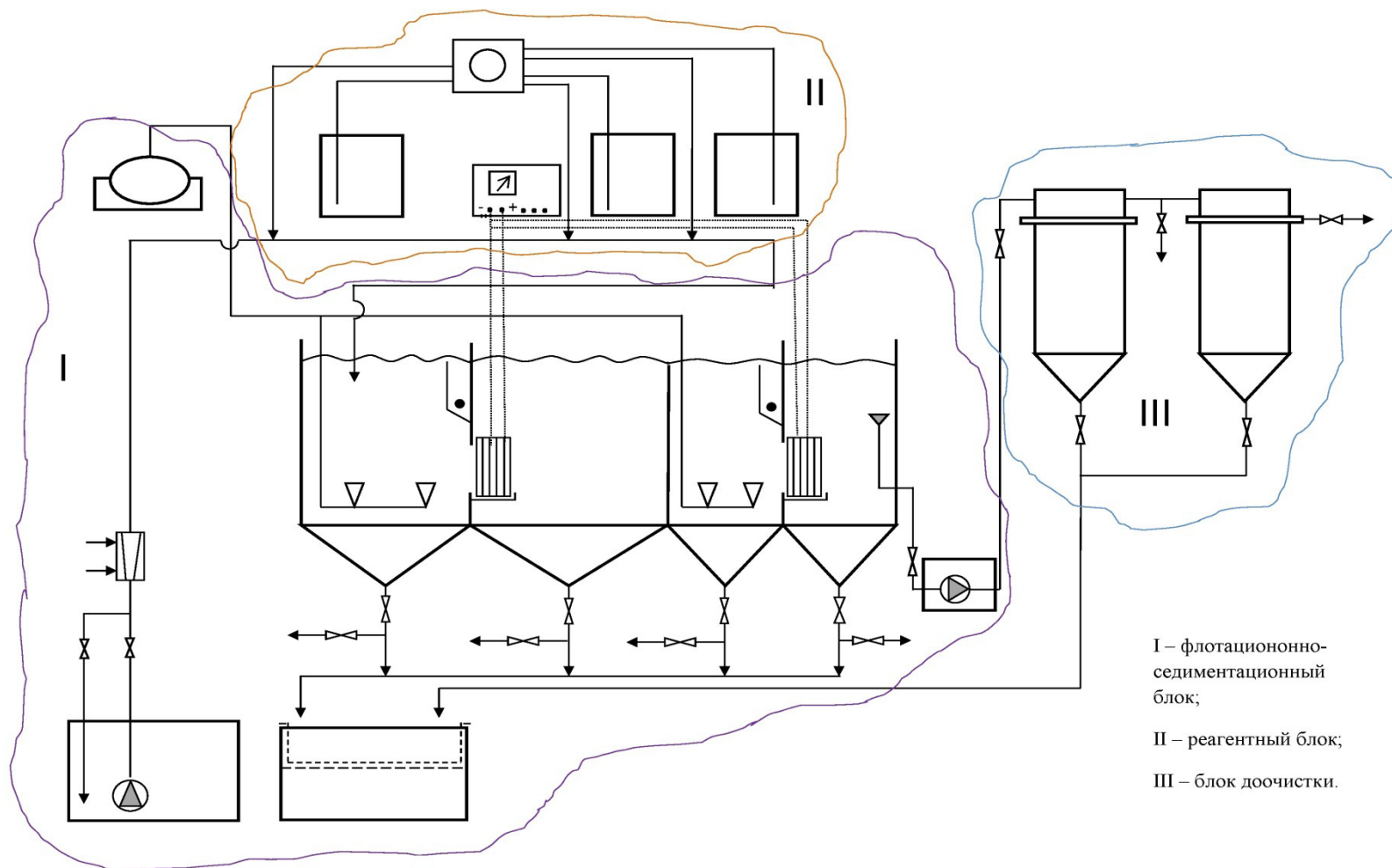
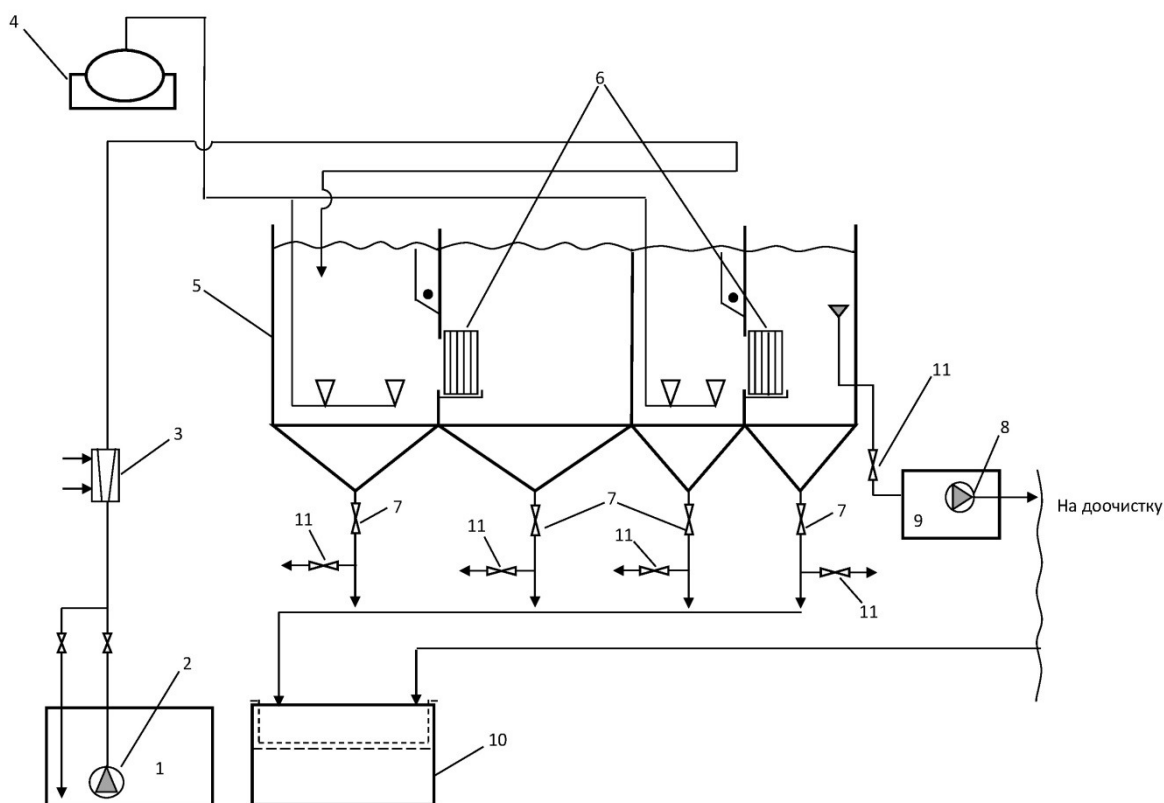


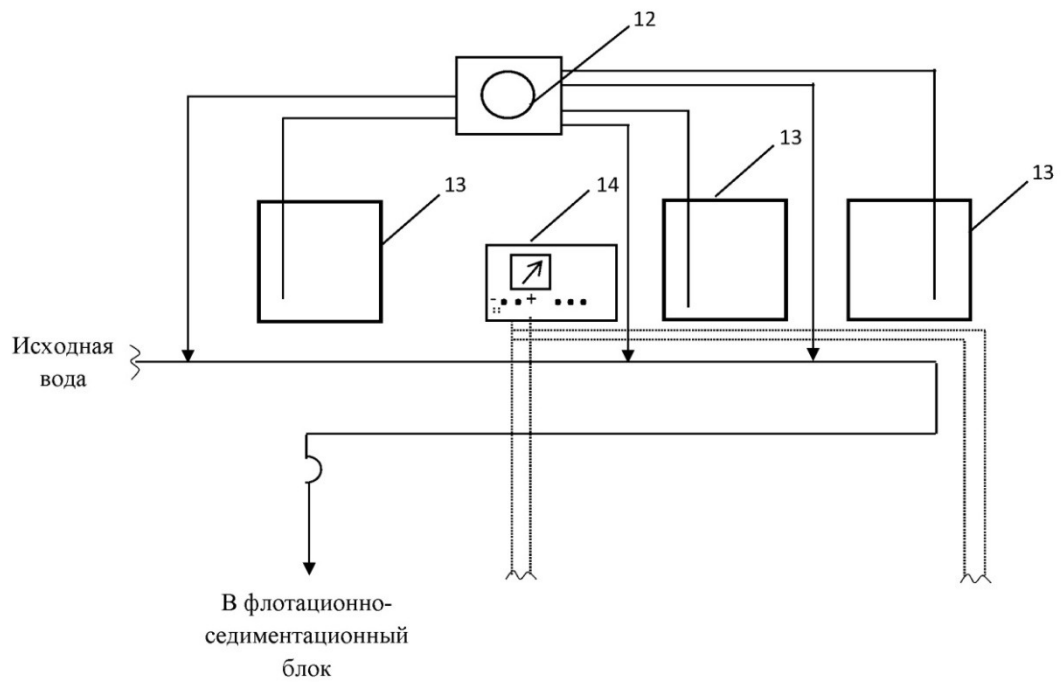
Рис. 13. Экспериментальная установка (общий вид)

Модуль состоит из 4 камер, разделенных перегородками. Исходная вода из емкости 1 подается насосом 2 в первую камеру флотационно-седиментационного модуля. Проходя по трубопроводу, вода смешивается со щелочью (кислотой) для корректировки pH и коагулянт, которые подаются в систему трубопровода через дозирующий узел 12 реакгентного блока (рис. 15). В первой и третьей камерах размещены керамические мембранные трубки, через которые подается воздух, нагнетаемый компрессором 4.



*Рис. 14. Флотационно-седиментационный блок:*

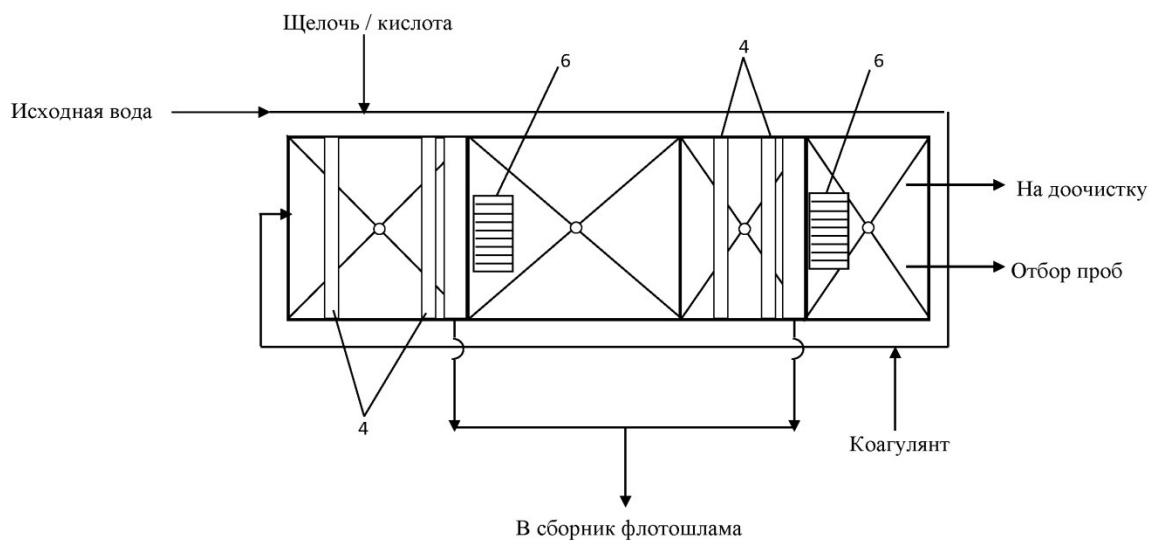
*1 – емкость с исходной водой; 2 – насос для подачи исходной воды; 3 – расходомер; 4 – компрессор; 5 – флотационно-седиментационный модуль; 6 – блок электрохимического окисления; 7 – кран для сброса воды в шламособорник; 8 – насос для подачи воды на доочистку; 9 – емкость для очищенной воды; 10 – шламособорник; 11 – кран для отбора проб*



*Рис. 15. Реагентный блок:*

*12 – дозировочный узел, 13 – емкости с кислотой, щелочью и коагулянтом, 14 – зарядное устройство (выпрямитель тока)*

Образующийся в этих камерах флотошлам, собирается в специальных отсеках, расположенных в верхней части камеры, и выводится в сборник флотошлама (рис. 16).



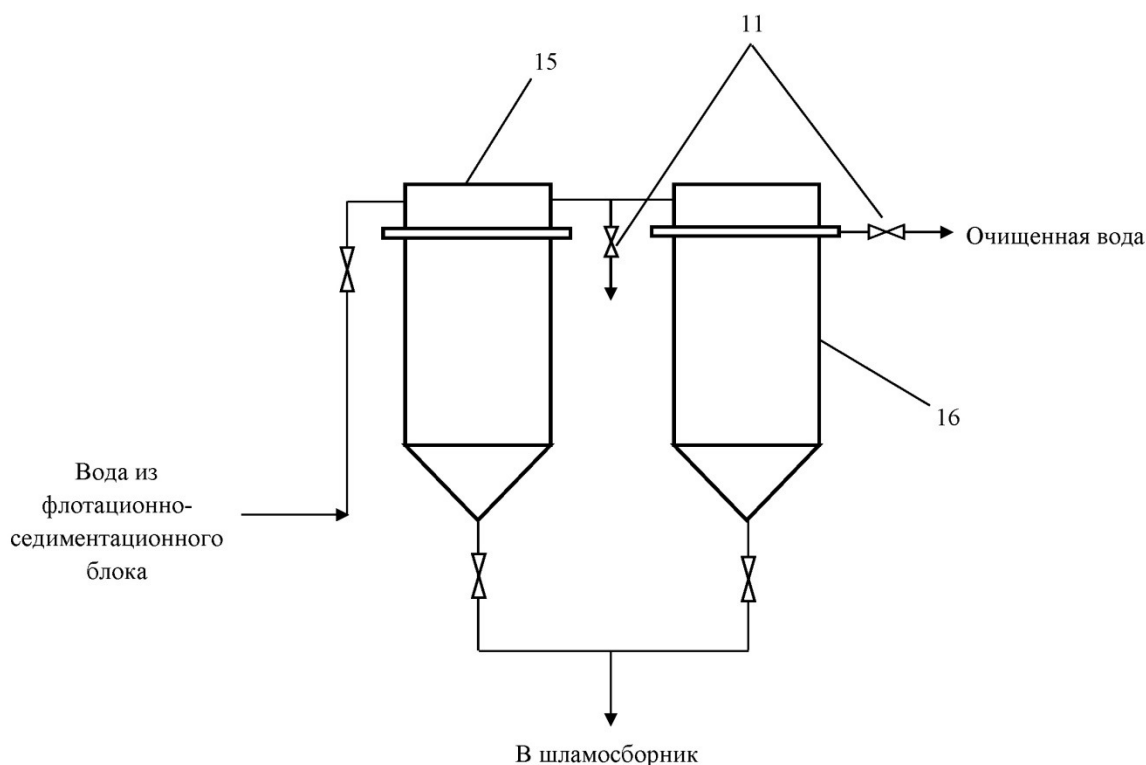
*Рис. 16. Флотационно-седиментационный блок (вид сверху):*

*4 – компрессор; 6 – блок электрохимического окисления*

Во второй камере происходит электрохимическое окисление примесей с помощью электродного блока 6, подключаемого к выводам источника постоянного тока через зарядное устройство (выпрямитель тока) 14. По мере наполнения камеры, вода переливается в следующую камеру через перегородку, высота которой ниже остальных, что, в конечном счете, определяет общий уровень воды в флотационно-седиментационном модуле. Третья и четвертая камеры выполнены аналогично первым двум. Их общий объем составляет  $1/3$  всего объема модуля.

Расход воды регулируется расходомером 3.

Из флотационно-седиментационного блока вода поступает в емкость для очищенной воды 9, откуда насосом 8 подается в блок доочистки (рис. 17), который состоит из фильтра механической очистки 15 и фильтра-сорбента 16.



*Рис. 17. Блок доочистки:*

*11 – кран для отбора проб; 15 – фильтр механической очистки; 16 – фильтр-сорбент*

Дно каждой камеры выполнено в виде конуса, что позволяет выводить образующийся осадок через краны 7 в шламособорник 10. Отбор проб производится через краны 11.

Контролируемыми параметрами процесса являются: величина pH рабочих растворов, плотность тока и напряжение на электрофлотаторе, скорость протока очищаемой воды через флотационно-седиментационный модуль, фильтрационную и сорбционную колонки, остаточные концентрации загрязнителей в воде на выходе из флотационно-седиментационного модуля, фильтрационной и сорбционной колонки.

Общий вид специальной лабораторной установки представлен на рисунке 18.



*Рис. 18. Общий вид специальной лабораторной установки для очистки воды*



### 3.3.5. Результаты испытаний метода очистки артезианской воды от бора в динамическом режиме

Результаты испытаний в динамическом режиме при различной производительности лабораторной установки (табл. 15) подтвердили ранее полученные данные и доказали возможность получения воды питьевого качества из артезианских вод, содержащих соединения бора, при использовании в качестве коагулянтов  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Таблица 15

Результаты испытаний процесса очистки артезианских вод от соединений бора в динамическом режиме (концентрация коагулянта – 10%, концентрация бора в исходной воде – 1, 2 мг/л)

Производительность, л/час	Коагулянт	Расход коагулянта, мл/час	Остаточная концентрация бора, мг/л
10	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	12,5±1,0	0,42 ± 0,04
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	11±1,0	0,38 ± 0,05
15	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	18±1,5	0,40 ± 0,05
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	16±1,5	0,36 ± 0,05
20	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	24±1,8	0,39 ± 0,06
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	22±1,8	0,35 ± 0,06

Согласно полученным данным, двукратное увеличение производительности установки не влияет на эффективность очистки воды от бора. Использование сульфата алюминия в сравнении с сульфатом железа (III) показало лучшие результаты при том же расходе коагулянта, однако себестоимость очистки воды с использованием обоих коагулянтов оказалась примерно одинаковой, так как сульфат железа (III) более доступный и дешевый реагент.

### **3.4. Лабораторные исследования очистки воды от бора, аммония и железа методом электрокоагуляции**

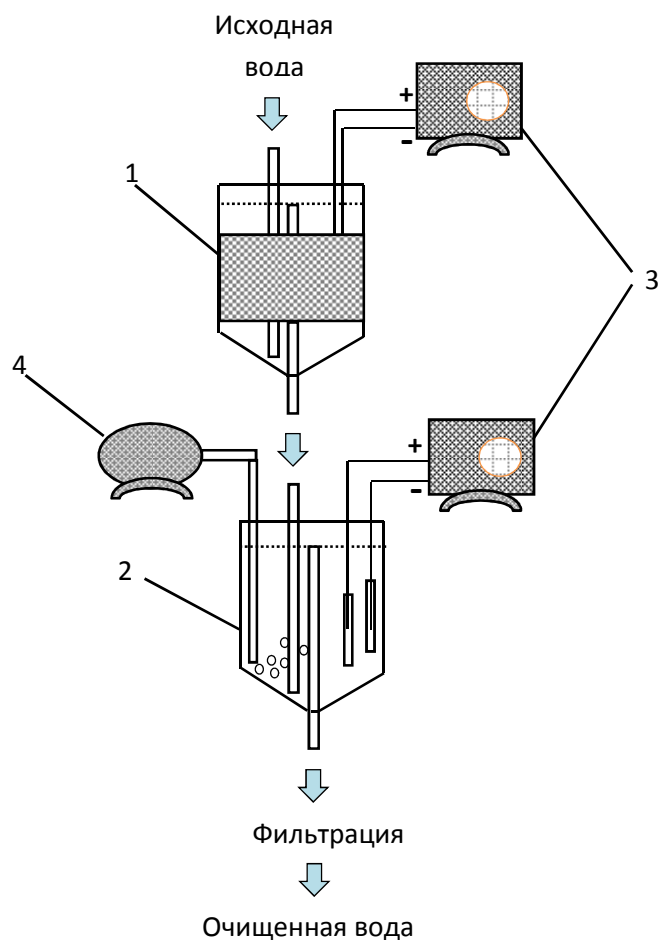
#### **3.4.1. Разработка технологической схемы и экспериментальной установки очистки артезианских вод. Методика проведения экспериментов**

Проведенные нами оценки показали, что использование сульфата алюминия и сульфат железа (III) в качестве коагулянтов для получения питьевой воды приведет к увеличению себестоимости продукции на 15-20%. Необходимо также отметить, что данный технологический процесс не позволяет уменьшить содержание присутствующих в артезианских водах соединений аммония. Поэтому представлялось необходимым исследовать возможность использования более дешевых и более удобных коагулянтов, получаемых в процессе электрокоагуляции, совместив его с процессами удаления соединений аммония.

Для этого была разработана специальная лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 19.

Под действием электрического тока на растворимом аноде (железная стружка) блока электрохимического окисления (БЭХО) образуются ионы железа (II), которые переходят в раствор, окисляются и осаждаются в виде малорастворимых соединений железа (III). В процессе осаждения соединения железа (III) коагулируют и захватывают борат-ионы.

Как видно из данных, представленных на рис. 20, уже при малых значениях силы тока количество ионов железа, переходящее в раствор, может обеспечить необходимую степень очистки исходной воды от соединений бора (см. рис. 11).

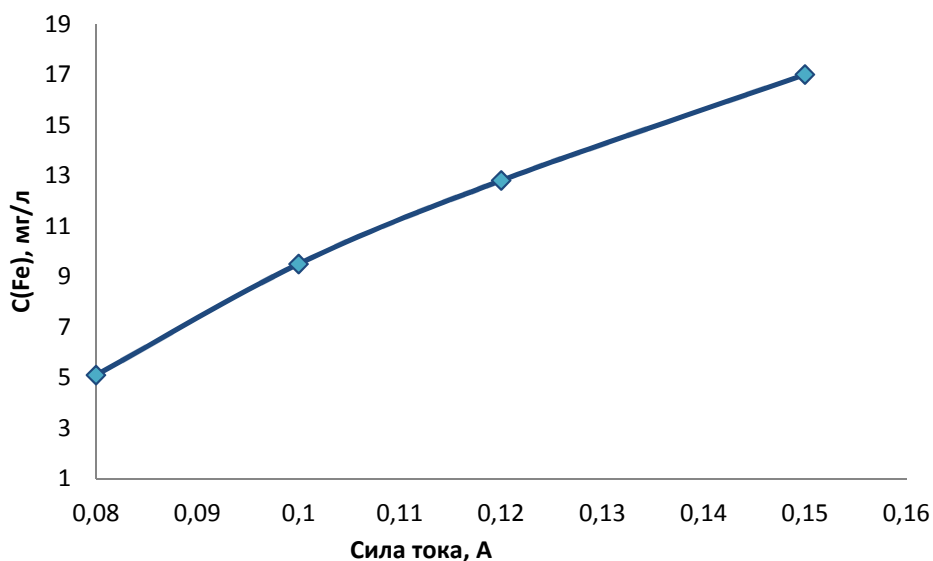


*Рис. 19. Схема лабораторной электрохимической установки очистки воды от бора:*

*1 – блок электрохимического окисления с растворимым анодом (железная стружка); 2 – блок электрохимического окисления с нерастворимыми электродами; 3 – источники питания постоянного тока; 4 – компрессор*

Однако, образующиеся в данном процессе соединения железа, в основном, представлены ионами  $Fe^{2+}$ , которые лишь частично переходят в  $Fe^{3+}$ . Поэтому, для более глубокого окисления двухвалентного железа вода после первого модуля поступает во второй БЭХО с нерастворимым (платино-иридиевым) анодом. Образующийся на аноде кислород способствует доокислению ионов и, как следствие, более глубокой очистке воды от бора, а также полному осаждению железа. Анализ очищенной воды показал, что

суммарная концентрация ионов железа в воде после фильтрации не превышала 0,1 мг/л (ПДК = 0,3 мг/л).



*Рис. 20. Зависимость концентрации железа, образующегося в первом БЭХО от силы тока, подаваемого на электроды*

Важным параметром процесса очистки является значение рН. Исходная вода имеет слегка щелочной рН 7,5-7,8. Как отмечалось ранее, при более высоких значениях рН бор находится в наиболее подвижных формах. Повышение рН способствует также более полному удалению соединений железа и переводу соединений аммония в аммиак.

Процесс окисления двухвалентного железа кислородом, растворенным в воде, происходит очень медленно и при  $\text{pH} < 8$  или при недостатке растворенного кислорода железо может оставаться в воде в виде мелкодисперсных хлопьев. Таким образом, для эффективной очистки нужно, во-первых, поддерживать величину рН воды на уровне 8 и, во-вторых, обеспечить условия для окисления двухвалентного железа до трехвалентного. Это можно осуществить путем аэрации межэлектродного пространства воздухом.

Во всей серии экспериментов была использована вода, в которой средняя концентрация бора составила 1,6 мг/л. Был проведен ряд испытаний, в ходе

которых менялись различные параметры и модернизировались сами модули установки. Данные экспериментов на установке электрохимического окисления приведены в таблице 16.

Таблица 16

Данные экспериментов на установке электрохимического окисления

Схема очистки	Концентрация железа, мг/л	Корректировка рН в процессе очистки	Время аэрации, мин	Концентрация бора на выходе, мг/л
Блок электрохимического окисления с растворимым анодом (железная стружка)	5,1	7,5 → 9,5 → 7	-	1,31
	8,2			1,10
	12,0			0,86
Блок электрохимического окисления с растворимым анодом (железная стружка) → аэрация	9,6	-	15	1,15
	16,7			0,73
	4,2	8,02 → 9,3 → 8,7	25	1,10
	6,9			0,72
Блок электрохимического окисления с растворимым анодом (железная стружка) → блок электрохимического окисления с нерастворимым анодом (платино-иридиевый сплав) → аэрация	4,5	7,5 --> 8 --> 7	30	0,83
	12,8			0,46
	<b>6,8</b>	7,5 --> 9,5 --> 7	<b>30</b>	<b>0,30</b>
	<b>17,1</b>			<b>0,19</b>

Как показали эксперименты, при получении коагулянта электрохимическим методом для снижения концентрации бора до нормативных значений необходима дополнительная стадия – аэрация. Введение стадии аэрации позволяет добиться требуемых значений концентрации по бору и железу, а также удалить соединения аммония и, следовательно, получить качественную питьевую воду.

### 3.4.2. Удаление аммонийного азота

Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 аммоний относится к III классу опасности, а его предельное содержание в питьевой воде не должно быть выше 2 мг/л.

Аммоний может попадать в подземные водоносные горизонты со сточными водами и вследствие внесения удобрений в почву. Если в поверхностных водах, насыщенных кислородом, аммиачный азот окисляется до нитрит- ( $\text{NO}_2^-$ ), а затем и нитрат-иона ( $\text{NO}_3^-$ ), то в подземных источниках этого не происходит.

В процессе очистки воды от бора на ступени аэрации происходит гидролиз солей аммония в щелочной среде и удаление аммония (в процессе продувки). Как видно на рис. 21, концентрация аммония достигает нормативных значений через 25 минут после начала аэрации (при расходе воздуха до 200 л/час на литр воды).

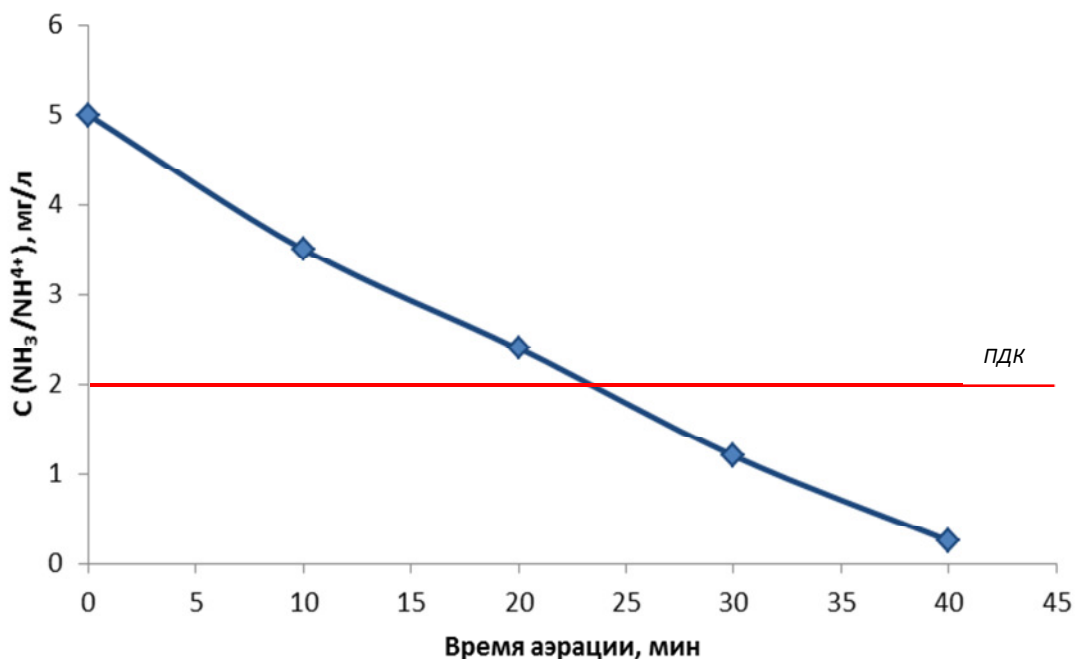
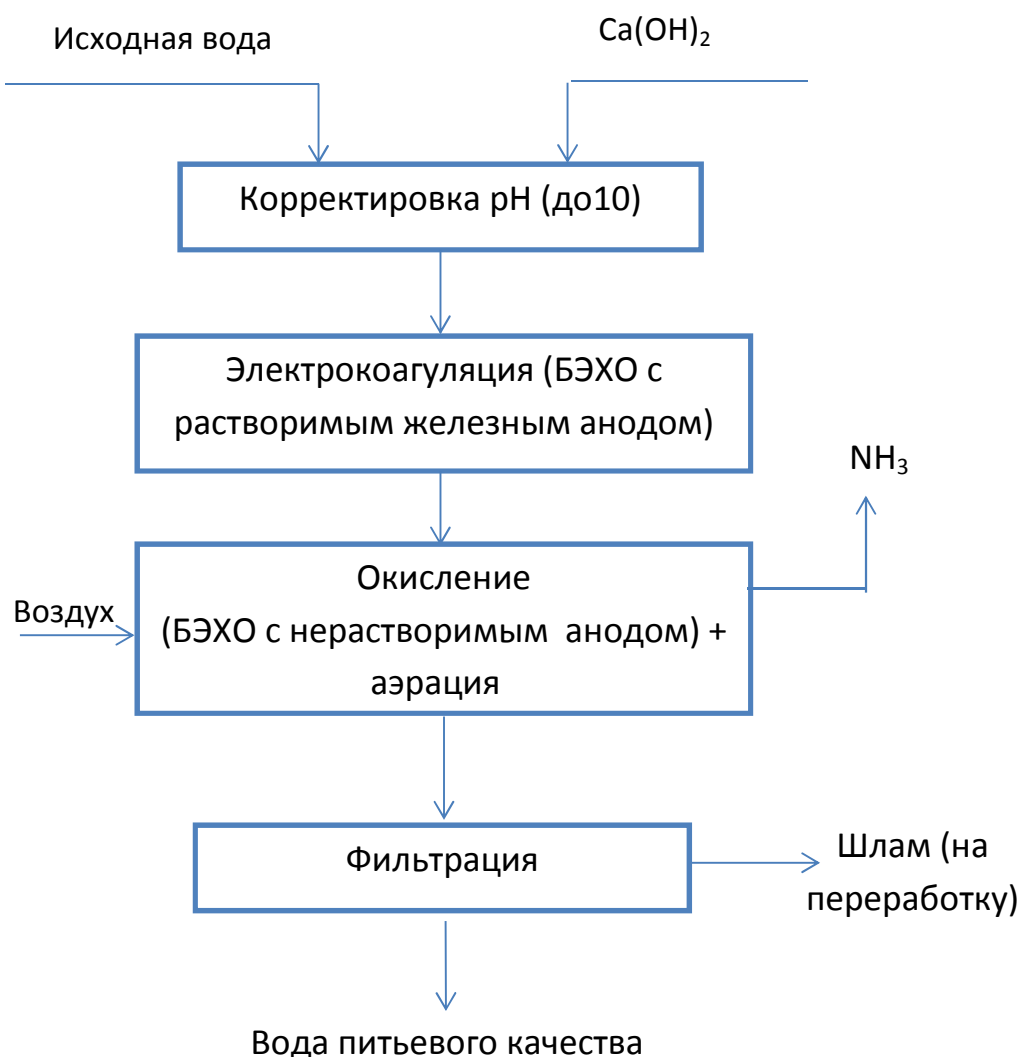


Рис. 21. Зависимость концентрации соединений аммония (по азоту) от времени аэрации

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема очистки воды от соединений бора, аммония, железа и других компонентов электрохимическим методом (рис. 22).



*Рис.22. Принципиальная технологическая схема очистки воды от соединений бора, аммония и железа электрохимическим методом*

Данная схема позволяет очистить подземные воды не только от соединений бора и аммония, но также от большинства тяжелых металлов, поступающих в поверхностные и подземные воды вместе с отходами различных производств и их захоронений, и, к сожалению, все чаще являющихся основными загрязняющими компонентами вод питьевого назначения.

## Глава IV. Опытнo-промышленные и промышленные испытания

После проведенных лабораторных испытаний были проведены опытнo-промышленные испытания на станции водоподготовки города Буденновск Ставропольского края в мае 2013 года.

### 4.1. Результаты испытаний в статическом режиме

Данные испытаний процесса очистки с использованием коагулянта (10,5 % раствор  $Fe_2(SO_4)_3$ ) в статическом режиме, приведены на рисунке 23.

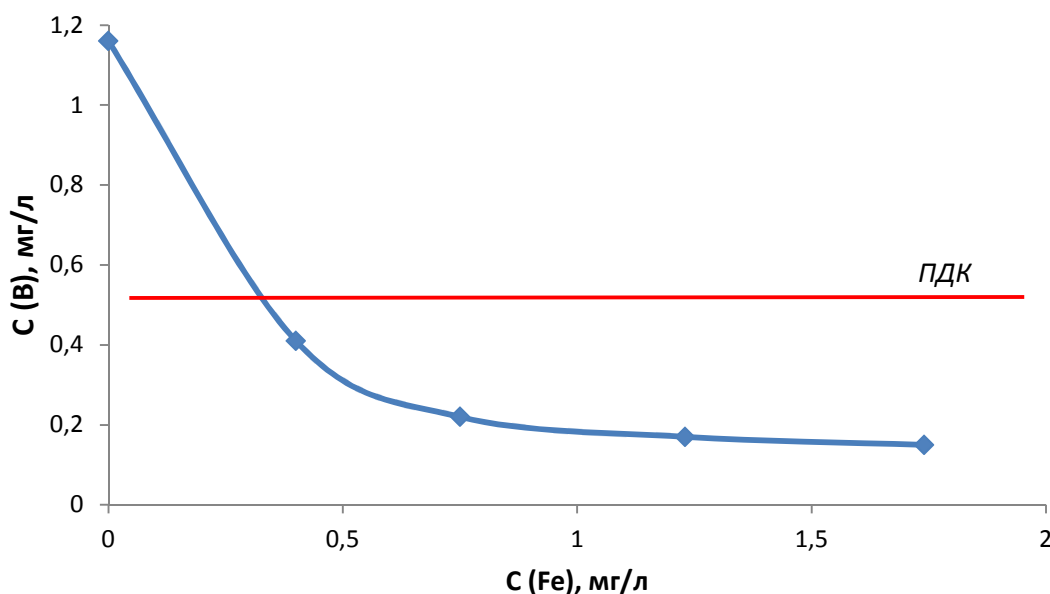


Рис. 23. Зависимость остаточной концентрации бора от концентрации ионов  $Fe^{3+}$

Концентрация бора в исходной воде составляла 1,2 мг/л, а аммония около 5 мг/л. В исходную воду вводили 10% суспензию  $Ca(OH)_2$  до pH 9,9 и добавляли 1,2 л 10% раствора сульфата железа (III) на каждый кубический метр воды. Полученный раствор аэрировали в течение 30 минут. Концентрация бора в воде после фильтрации составила  $0,22 \pm 0,08$  мг/л, а содержание ионов аммония – менее 0,1 мг/л.



## 4.2. Результаты испытаний в динамическом режиме

Для опытно-промышленных испытаний электрохимического метода был задействован БЭХО с растворимым железным анодом (рис. 24). Предварительно подщелаченную до pH 9,8 воду пропускали через БЭХО со скоростью 100 л/ч, затем вода поступала в аэратор, где в течение 30 минут происходило доокисление и осаждение образовавшегося в БЭХО гидроксида железа (III). После фильтрации концентрация бора в воде составила  $0,43 \pm 0,05$  мг/л, а ионов аммония – менее 0,1 мг/л.



*Рис. 24. Установка комплексной очистки артезианских вод электрохимическим методом*

По результатам опытно-промышленных испытаний была разработана и испытана **промышленная установка** комплексной очистки артезианских вод Буденовского района. Производительность установки – 6 м<sup>3</sup>/час, результаты испытаний представлены в таблице 17.

Таблица 17

Результаты промышленных испытаний от 3.02.2015 года (г. Буденновск)

Показатель	Единицы измерения	ПДК	Концентрации компонентов	
			На входе	На выходе
Железо (Fe суммарно)	мг/л	0,3	0,4±0,10	0,22±0,05
Бор (В суммарно)	мг/л	0,5	0,629±0,107	0,18±0,05
Аммоний-ион	мг/л	2,0	6,2±1,5	0,20±0,05

По предварительным оценкам, расход электроэнергии при использовании установки составляет 1-2 кВт на 1 м<sup>3</sup> воды, расход железной стружки при получении коагулянта электрохимическим путем – около 3 г/м<sup>3</sup>, извести – 120 г/м<sup>3</sup>. Стоимость установки оценивается в 3 млн. рублей, амортизация составит около 8% в год.

По нашим расчетам, себестоимость очистки воды составит около 10 руб/м<sup>3</sup> (без учета заработной платы обслуживающего персонала, премий и расходов на обучение). Отпускная цена артезианской воды (без очистки) в настоящее время составляет 20 руб/м<sup>3</sup>.

На представленный метод очистки получено положительное экспертное заключение (заявка №2013141986), а на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора уже получен патент № RU 143741 U1 от 27.07.2014 года.

Акт о проведении опытно-промышленных испытаний и результаты промышленных испытаний, а также патент представлены в приложении диссертации.

Таким образом, в представленной диссертационной работе изучена возможность очистки артезианских вод Ставропольского региона от соединений бора, аммония и железа по предложенным технологическим схемам и разработанным на их основе установкам, которые позволяют получать воду, полностью удовлетворяющую санитарным нормам, предъявляемым не только к питьевой воде, но и бутилированной воде первой категории СанПин 2.1.4.1074-01.

## Выводы

1. Проведенные исследования показали, что удаление бора из природных вод, в том числе артезианских вод Ставропольского региона, при его содержании в воде в интервале 0,6 – 3,0 мг/л возможно осуществить с применением коагулянтов (сульфата железа (III) и сульфата алюминия).

2. Определено, что процесс удаления бора с гидроксидами металлов наиболее интенсивно протекает в области pH 9 – 10, в основном за счет сорбции на поверхности осадка.

3. Показано, что для увеличения экономической эффективности очистки процесс коагуляции можно заменить электрокоагуляцией.

4. Разработана эффективная методика определения концентрации бора в артезианской воде методом атомно-абсорбционной спектрометрии на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-Z.ЭТА».

5. На основании проведенных исследований разработаны две технологические схемы (коагуляционной и электрокоагуляционной) очистки артезианской воды и на их основе опытно-промышленная и промышленная установки для очистки артезианских вод от соединений бора, аммония и железа. Получено положительное решение на метод очистки (заявка №2013141986) и патент на устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора № RU 143741 U1 от 27.07.2014 года.

6. Показано, что по разработанным технологическим схемам происходит очистка воды от бора, аммония и железа до норм установленных СанПиН 2.1.4.1074-01 для питьевой, а также бутилированной воды 1 категории.

7. Опытные-промышленные и промышленные испытания в г. Буденновске показали технологическую возможность и экономическую целесообразность очистки артезианских вод от соединений бора, аммония, железа и других компонентов методами коагуляции и электрокоагуляции.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Н.П. Тарасова, С.А. Иванова, В.Н. Наумов, В.А. Кузнецов, В.А. Зайцев. Очистка подземных вод от соединений бора // Экология промышленного производства. 2013. №1. С. 29 – 32.
2. С.А. Иванова, В.Н. Наумов, И.С. Танский, В.А. Степанищев, В.А. Зайцев, В.А. Кузнецов. Очистка подземных вод от бора методом электрокоагуляции // Вода: химия и экология. 2013. №10. С. 96 – 101.
3. С.А. Иванова, К.О. Кузнецова. Коагуляционная очистка природных вод от соединений бора. // Материалы Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития»: в 4-х частях. Ч.1. Москва, 2012. С. 25 – 28.
4. Иванова С.А. Бор в природных водах: пути поступления и методы очистки // Материалы Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития»: в 4-х частях. Ч.1. Москва, 2013. С. 182 – 186.
5. Тарасова Н.П., Горбунова В.В., Иванова С.А., Зайцев В.А. Экологические проблемы отработанных химических источников тока //Безопасность в техносфере.2011.№ 4.С. 34 – 39.
6. С.А. Иванова, В.А. Зайцев. Чистая вода – главная задача десятилетия 2005-2015 гг.// Материалы Международной научно-практической конференции и научной школы молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития», часть 1. Москва, 2010. С. 61 – 63.
7. Иванова С.А. Проблема качества питьевой воды в Южном федеральном округе // Материалы Межвузовской научно-практической конференции и школы для молодых ученых и студентов «Образование и наука для устойчивого развития», в 2-х частях. Ч. 1. Москва, 2011. С. 30 – 32.
8. Устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора: пат. 143741 Рос. Федерация. № 2013153473/05; заявл. 03.12.2013; опубл. 27.07.2014, Бюл. № 21. 2 с.
9. Положительное экспертное заключение по заявке №2013141986.

## Список литературы

1. Things You May Not Know About Water [Электронный ресурс] // The world bank: [сайт]. URL: <http://blogs.worldbank.org/opendata/7-things-you-may-not-know-about-water> (дата обращения: 26.08.2013).
2. Международное десятилетие действий «Вода для жизни», 2005 – 2015 годы [Электронный ресурс] // Организация объединенных наций – водные ресурсы: [сайт]. URL: <http://www.un.org/ru/waterforlifedecade/background.shtml> (дата обращения: 26.12.2010).
3. Отчет «О состоянии окружающей среды и природопользовании в Ставропольском крае в 2008 году» // Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Ставропольского края. Ставрополь, 2009. 106 с.
4. Мониторинг подземных вод. Загрязнение подземных вод. [Электронный ресурс] // Государственный центр мониторинга состояния недр: [сайт]. URL: [http://geomonitoring.ru/mpv\\_pollution.html](http://geomonitoring.ru/mpv_pollution.html) (дата обращения: 15.11.2012).
5. Бобылев С.Н., Гирусов Э.В., Перелет Р.А. Крецу Н.С. Экономика устойчивого развития: учеб. пособие. М.: СТУПЕНИ, 2004. – 304 с.
6. Белоусова А.П. Качество подземных вод: современные подходы к оценке. М.: Наука, 2001. 339 с.
7. Государственный контроль качества воды. 2-е изд. В надзаг. ВНИИСтандарт. М.: ИПК «Изд-во стандартов», 2003. 840 с.
8. Водоподготовка: справочник / под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
9. Директива Совета Европейского Союза 98/83/ЕС по качеству воды, предназначенной для потребления человеком от 3 ноября 1998 г. Опубликована 5 декабря 1998 г. в Official Journal of the European Communities.
10. Всемирная организация здравоохранения. Руководство по обеспечению качества питьевой воды. Гонконг: Sun Fung. Т.1, 3-е изд., 2004. 121 с.

11. Delgado, O.B., Ojeda-Benitez, S., Marquez-Benavides, L. Comparative analysis of hazardous household waste in two Mexican regions // *Waste Manage*, 27 (6), 2006. P. 792–801.
12. THRI, 1992. Research and Survey the Quantity of Hazardous Waste from Household and Shop in Bangkok Area. Thailand Health Research Institute, Bangkok.
13. Тарасова Н.П., Горбунова В.В., Иванова С.А., Зайцев В.А. Экологические проблемы отработанных химических источников тока // *Безопасность в техносфере*, 2011. № 4. С. 34 – 39.
14. GRS Batterien. Sie und GRS Batterien: Die Bilanz einer erfolgreichen Zusammenarbeit. Jahresbericht 2010 Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz [Электронный ресурс] // GRS Batterien: [Электронный ресурс]. [http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user\\_upload/Bilder/Presse/Download\\_ildmaterial/Infografiken/EK\\_2010/GRS\\_Erfolgskontrolle2010\\_72dpi.pdf](http://www.grs-batterien.de/fileadmin/user_upload/Bilder/Presse/Download_ildmaterial/Infografiken/EK_2010/GRS_Erfolgskontrolle2010_72dpi.pdf) (дата обращения: 15.04.2011).
15. GRS Batterien. Sie und GRS Batterien: Die Bilanz einer erfolgreichen Zusammenarbeit. Jahresbericht 2009 Erfolgskontrolle nach Batteriegesetz [Электронный ресурс] // GRS Batterien: [Электронный ресурс]. <http://www.grs-batterien.de> (дата обращения: 19.04.2010).
16. R.J. Slack, J.R. Gronow, N. Voulvoulis. Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate // *Science of the Total Environment*, 2005. № 337. P. 119–137.
17. D.C. Agourakis, I.M.C. Camargo, M.B. Cotrim, M. Flues. Behavior of zinc and manganese from alkaline batteries in a soil column // *Quimica Nova*, 2006. V. 29. № 5. P. 960–964.
18. Weast R.C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 68th ed. // Boca Raton, FL: CRC Press Inc. (as cited in HSDB, 2003), 1988.
19. Woods W.G. An introduction to boron: history, sources, uses, and chemistry. // *Environ. Health Perspect*, 1994. P. 5-11.

20. O'Neil M.J., A. Smith, P.E. Heclelman, et al. The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 13th edition // Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ, 2001. P. 1326, 1327, 1338, 8668.

21. Рентгеноспектральный микрондовый анализ содержания бора в различных минералах: методический материал // Всерос. НИИ минерал. сырья им. Н.М. Федоровского. М.: [б. и.], 1995. 18 с.

22. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: МЫСЛЬ, 1983. 272 с.

23. Krauskopf K.B. Geochemistry of micronutrients // In J.J. Mortvedt, M. Giordano and W.L. Lindsay (ed.) Micronutrients in Agriculture. Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1973. P. 7-36.

24. Eaton F.M. and L.V. Wilcox. Behavior of boron in soils // USDA Technical Bulletin № 696, 1939. P. 28.

25. Mesmer R.E., K.M. Palen and C.F. Baes // Jr. Inorg. Chem., 1973. P. 12 – 89.

26. Lindsay W.L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils // In J.J. Mortvedt, M. Giordano, and W.L. Lindsay (ed.) Micronutrients in Agriculture. Soil Science Soc. of Am., Madison, Wis, 1973. P. 41-57.

27. Baes C.F., Jr., and R.E. Mesmer. The hydrolysis of cations // John Wiley and Sons, Inc. New York, N.Y., 1976. P. 104-111.

28. Савенко А.В., Гордеев В.В., Рахольд В. Закономерности поведения стронция, фтора и бора в устьевых областях Енисея и Оби // Молодые ученые России об экологии. Сб. науч. работ стипендиатов Фонда им. В.И. Вернадского. М.: Издат. Дом “Ноосфера”, 2001. С. 111–120.

29. Савенко А.В., Цыцарин А.Г., Повалишникова Е.С. // Сб. трудов Международн. науч. конф. “Перспективы развития естественных наук в высшей школе”. Т. III. Экология, предпринимательство в научно-технической сфере, 18–22 сентября 2001 г, Пермь. С. 68–72.

30. Helvasi C., Alaca O. Geology and mineralogy of the Bigadic borate deposits and vicinity // Mineral Res. Expl. Bull., 1991. V. 113. P. 31–63.



31. Kasemann S.A., Meixner A., Erzinger J., Viramonte J.G., Alonso R.N., Fran G. Boron isotope composition of geothermal fluids and borate minerals from salar deposits (central Andes/NW Argentina) // *J. South Amer. Earth Sci.*, 2004. V. 16. P. 685–697.
32. Erkul F., Helvvaci C., Sozbilir H. Stratigraphy and geochronology of the Early Miocene volcanic units in the Bigadic borate basin, western Turkey // *Turkish J. Earth Sci.*, 2005. V. 14. P. 227–253.
33. Garces I., Lopez P.L. Origin of borate deposit of “salar de Surire” saline system / Cabrera L. (ed.). *Limnogeology: tales of an evolving Earth // Programme and Abstract book. 4th International Limnogeology Congress – Barcelona, July 11-14, 2007.* P. 159.
34. Романюк Т.В., Ткачев А.В. Геодинамический сценарий формирования крупнейших мировых неоген-четвертичных бор-литиеносных провинций. М.: Светоч Плюс, 2010. 304 с.
35. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: АН СССР, 1957. 238 с.
36. Дубиковский Г.П. // *Химия в сельском хозяйстве*, 1982. № 3. С. 33–34.
37. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 298 с.
38. Шахова И.К. // *Биохимия*, 1961. Т. 26. № 2. С. 315–318.
39. Е.С. Балынина. Бор и его неорганические соединения. М.: ЦМП ГКНТ, 1989. (Сер. Научные обзоры советской литературы по токсичности и опасности химических веществ). Вып. 116.
40. You C. F., A. J. Spivack, J. H. Smith and J. M. Gieskes. Mobilization of boron in convergent margins: Implications for the boron geochemical cycle // *Geology*, 1993. №21. P. 207– 210.
41. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries // Reston, Va., February 2000. P. 3.

42. Camacho-Cristobal J. J., A. G. Fontes. Boron deficiency causes a drastic decrease in nitrate content and nitrate reductase activity, and increases the content of carbohydrates in leaves from tobacco plants // *Planta*, 1999. №209. P. 528– 536.

43. O'Neill M. A., S. Eberhard, P. Albersheim and A. G. Darvill. Requirement of borate cross-linking of cell wall rhamnogalacturonan II for *Arabidopsis* growth // *Science*, 2001. № 294. P. 846– 849.

44. Xu J. M., K. Wang, R. W. Bell, Y. A. Yang and L. B. Huang. Soil boron fractions and their relationship to soil properties // *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2001. № 65. P. 133– 138.

45. Fogg T. R. and R. A. Duce. Boron in the troposphere: Distribution and fluxes // *J. Geophys. Res.*, 1985. № 90. P. 3781–3796.

46. Anderson D. L., M. E. Kitto, L. McCarthy, and W. H. Zoller. Sources and atmospheric distribution of particulate and gas phase boron // *Atmos. Environ.*, 1994. № 28. P. 1401– 1410.

47. Наумов В.Б., Толстых М.Л., Гурбанов А.Г. и др. Условия образования ксенолитов из плейстоценовых лавовых потоков вулкана Эльбрус (Кавказ) // *Геохимия*, 2001. № 11. С. 1230–1236.

48. Гурбанов А.Г., Богатиков О.А., Карамурзов Б.С. и др. Необычные виды дегазации из расплавов периферических магматических камер «спящего» вулкана Эльбрус (Россия): геохимические и минералогические особенности. М.: Вулканология и сейсмология, 2011. № 4. С. 3–20.

49. Алексеев В.А., Алексеева Н.Г. Поступление микроэлементов при фумарольной деятельности вулкана Авачинский и их распределение в свежевывавшем и сезонном снеге и в природных водах // *Вулканология и сейсмология*, 1989. № 3. С. 30–37.

50. Алексеев В.А., Алексеева Н.Г., Бобков А.В., Дканиялов М.Г. Изучение вулканических аэрозолей на вулканах Авачинский, Корякский, Эльбрус. Связь потока аэрозолей с деформациями поверхности // *Магматизм и*

рудобразование. Материалы конференции, посвященной 125-летию со дня рождения акад. А.Н. Заварицкого. М.: ИГЕМ РАН, 2009. С. 10–12.

51. Duce, R. A. Sources, distribution, and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate in *Aerosol Forcing of Climate*, edited by R. Charlson and J. Heintzenberg // John Wiley, New York, 1995. P. 43– 72.

52. Andreae M. O. and P. Merlet. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning // *Global Biogeochem. Cycles*, 2001. №15. P. 955–966.

53. Duce R. A. Atmospheric biogeochemical cycles of selenium, arsenic and boron, in *Physics and Chemistry of the Atmosphere of the Earth and Other Objects of the Solar System*, edited by C. Boutron // Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1996. P. 157 – 182.

54. Wedepohl K. H. The composition of the continental crust // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995. № 59. P. 1217– 1232.

55. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries // Reston, Va, February 2000. P. 24

56. Argust, P. Distribution of boron in the environment // *Biol. Trace Elem. Res.*, 1998. № 66. P. 131–143.

57. Harriss R. C. Boron regulation in the oceans // *Nature*, 1969. № 223. P. 290 – 291.

58. Seyfried W. E., D. R. Janecky and M. J. Mottl. Alteration of the oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984. № 48. P. 557– 569.

59. Lemarchand D., J. Gaillardet, E. Lewin and C. J. Allegre. The influence of rivers on marine boron isotopes and implications for reconstructing past ocean pH // *Nature*, 2000. № 408. P. 951–954.

60. Spivack A. J. and J. M. Edmond. Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987. № 51. P. 1033– 1043.

61. Pennisi M., W. P. Leeman, S. Tonarini, A. Pennisi and P. Nabelek. Boron, Sr, O and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily) - hydrologic implications // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000. № 64. P. 961– 974.
62. Бор и его неорганические соединения. М.:ЦМП ГКНТ,1989.№ 116.102 с.
63. Boron in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality // World Health Organization WHO/HSE/WSH/09.01/2. Printed by the WHO Document Production Services. Geneva, Switzerland, 2009. 28 p.
64. Вопросы водных ресурсов, санитарии и здравоохранения [Электронный ресурс]. Всемирная организация здравоохранения [сайт]. URL: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/en](http://www.who.int/water_sanitation_health/en) (дата обращения: 17.02.2011).
65. Каспаров А.А., Кирий В.Г. // *Фармакология и токсикология*, 1972. № 3. С. 369–372.
66. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. *Геохимия окружающей среды*. М.: Недра, 1976. 248 с.
67. Удаление бора из природных вод // *Водоснабжение и канализация*, 1991. №1. 282 с.
68. Boron and its inorganic compounds. Moscow: Centre Intern. Projects, 1993. 109 p.
69. Савенко А.В. Сорбция бора на речных взвешях и его баланс в океане // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География*, 2000. № 5. С. 29–31.
70. Савенко А.В. О механизме накопления бора в металлоносных осадках океана // *Океанология*, 2000. Т. 40. № 2. С. 217–220.
71. Вихрев В.Ф., Шкроб М.С. *Водоподготовка*. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Энергия, 1973. 416 с.
72. *Водоснабжение, водоотведение, гидротехника, инженерная гидрология*. М.: Изд-во «ЗАО «Дар»/ВОДГЕО, 2004. 182 с. (Сборник научных докладов к научно-практической конференции, посвященной 70-летию ФГУП «НИИ ВОДГЕО»).

73. Пааль Л.Л., Кору Я.Я. и др. Справочник по очистке природных и сточных вод. М.: Высшая школа, 1994. 116 с.
74. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Пер. с англ. Л.: Химия, 1969. Т.1. 640 с.
75. Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальский А.А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1984. 368 с.
76. Иваненко А.С. Водоподготовка. Пособие аппаратчику. Киев: Техника, 1978. 184 с.
77. Николадзе Г.И. Обезжелезивание природных и оборотных вод. М.: Стройиздат, 1978. 160 с.
78. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода. М.: Стройиздат, 1975. 76 с.
79. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. 272 с.
80. Мудлер М. Введение в мембранную технологию. Перевод с англ. М.: Мир, 1999. 514 с.
81. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 351 с.
82. Карелин Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988. 208 с.
83. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка: учебное пособие для вузов. М.: Издательство МГУ, 1996. 680с.
84. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике. Киев: Техника, 1989. 176 с.
85. Тебенихин Е.Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках. М.: Энергия, 1977. 184 с.
86. Бейгельдруд Г.М., Габленко В.Г. Обеззараживание питьевой воды электрохимическим методом. Дубна: НПО «Перспектива», 1999. 29 с.

87. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат, 1987. 312 с
88. Станции водоподготовки [Электронный ресурс] // Мосводоканал [сайт]. URL: <http://www.mosvodokanal.ru> (дата обращения: 20.05.2010)
89. Леонтьева Г.В. Влияние некоторых факторов на кинетику сорбции ионов бора неорганическим анионообменником типа МНГ // Журнал прикладной химии, 1991. №2. С. 64.
90. Афанасьев Ю.А., Рябини А.И., Еремин В.П. О химизме сорбции бора сорбентов гидроокись циркония – анионит // Журнал прикладной химии, 1977. Вып. 15. С. 50.
91. Плышевский С.Ю. Направление и перспективы использования криогранулированного гидроксида циркония (КГЦ) для извлечения бора из природных и сточных вод // Химия и технология неорганических сорбентов: Тез. Док., Ашхабад, 1982. С. 62.
92. Б.А. Петров, С.Ю. Плышевский, Н.Г. Фатихова и др. Извлечение бора из сточных вод на сорбентах // Химия кислородных соединений бора: Тез. Докл. V Всесоюзного совещания, Рига, 1981. С. 107 – 108.
93. Кардашина Л.Ф., Розенталь О.М. Выбор материалов, пригодных для очистки бор- и бромсодержащих вод // Химия и технология очистки воды Уральского региона, Екатеринбург, 1995. 63 с.
94. Джакупова Ж.Е., Убайдуллаева Н.А., Садыкбаева С.А., Торежогина Ж.Р. Проблемы селективной очистки природных вод от бора // Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование: материалы Международной научной конференции в 2 т. Пермский Государственный научно-исследовательский университет; Естественно-научный институт. Пермь, 2011. Т.2. С. 393-396.
95. Информационные материалы фирмы «Ром и Хаас»: Смолы для промышленной водоподготовки, 2004. 10 с.

96. Информационные материалы фирмы «Дау Ликвид Сепарации» (The Dow Liquid Separations): Технология UPCORE (АПКОРЕ) – Прогрессивная технология, позволяющая улучшить и снизить себестоимость ионообменного обессоливания воды. «The Dow Chemical Company», 2000. 13 с.

97. Информационные материалы фирмы «Пьюролайт»: Техническая информация «Пьюролайт» (катиониты, аниониты, удаление органики). М., 2003. 51 с.

98. Л.С. Алексеев, Г.А. Ивлева. З. Аль-Амри (ГОУ МГАКХИС). Очистка подземных вод питьевого назначения от бора // Научно-технический журнал Вестник МГСУ, 2011. №8. С. 312-315.

99. H.F. Ayyildiz, H. Kara. Boron removal by ion exchange membranes // Desalination, 2005. № 180. P. 99-108.

100. Nese Oztruk, Duygu Kavak, T. Ennil Kose. Boron removal from aqueous solution by reverse osmosis // Desalination, 2008. № 223. P. 1-9.

101. Л.А. Мельник, И.А. Бутник, В.В. Гончарук. Сорбционно-мембранное извлечение соединений бора из природных и сточных вод: экологический и экономический аспекты // Химия и технология воды, 2008. Т. 30. №3. С. 304-327.

102. Краснов М.С. Очистка воды от бора. Проблемы и особенности. // Чистая вода: проблемы и решения, 2010. № 2-3. С. 91-100.

103. Ткачев К. В., Плышевский Ю. С. Технология неорганических соединений бора. Л.: Химия, 1983. 208 с.

104. Запольский А.К., Баран А. А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: свойства, получение, применение. Л.: Химия, 1987. С. 174-184.

105. В.Л. Драгинский, Л.П. Алексеева, С.В. Гетманцев. Коагуляция в технологии очистки природных вод: науч. изд. М., 2005. 576 с.

106. Руководство по эксплуатации ГКНЖ.09.00.000 РЭ спектрометр атомно-абсорбционный «КВАНТ-Z.ЭТА-Т» // Научно-производственная фирма «Кортек». М., 2006. 40 с.

107. ПНД Ф 14.1:2:4.276-2013 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации аммиака и аммоний-ионов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера / Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. М., 2013.

108. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии / Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды. М., 1998 (издание 2010 года).

109. Куренной В.В., Куренная Л.М., Соколовский Л.Г. Общее гидрогеологическое районирование. Концепции и реализации // Разведка и охрана недр, 2009. №9. С. 42-48.

110. Lipscomb W.N. The boranes and their relatives // Science, 1977. № 196. P. 1047-1055.

111. Hingston F.J. Reactions between boron and clays // Aust. J. Soil Res., 1964. № 2. P.83-95.

112. Keren, R., R.G. Gast and B. Bar-Josef. pH dependent boron adsorption by Na-montmorillonite // Soil Sci. Soc. Am. J., 1981. № 45. P.45-48.

113. Hatcher J.T., C.A. Bower and M. Clark. Adsorption of boron by soils as influenced by hydroxy aluminum and surface area // Soil Sci., 1967. № 104. P. 422-426.

114. Sims J.R. and F.T. Bingham. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials: I. Layer silicates // Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1967. № 31. P. 728-732.

115. Sims J.R. and F.T. Bingham. Retention of boron by layer silicates, sesquioxides and soil materials: II. Sesquioxides // Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1968. № 32. P. 364-369.



## ПРИЛОЖЕНИЕ

«УТВЕРЖДАЮ»:



Генеральный директор  
ЗАО МНТЦ «ЭКОТЕХНОЛОГИЯ»

В. Н. Наумов

« 28 » августа 2013 г.

«СОГЛАСОВАНО»:

Директор Института химии и проблем  
устойчивого развития РХТУ им. Д.И.  
Менделеева, профессор, д.х.н.

 Н. П. Тарасова

« 28 » августа 2013 г.

«УТВЕРЖДАЮ»:

Генеральный директор  
ООО «НПЦ ЭТС»



И. С. Танский

« 28 » августа 2013 г.

## АКТ

### о проведении промышленных испытаний научно-технической продукции

Мы, нижеподписавшиеся:

От Заказчика - ООО «НПЦ ЭТС»:

- заместитель генерального директора Степанищев В. А.;
- главный инженер Санько Ф.А.;

От Исполнителей:

- ЗАО МНТЦ «ЭКОТЕХНОЛОГИЯ» - ведущий специалист Наумов М. В.;
- Института химии и проблем устойчивого развития РХТУ им. Д.И. Менделеева - аспирант Иванова С. А., д.т.н, профессор Зайцев В. А.






составили настоящий акт о том, что по отработанным, в ходе выполнения, специалистами Исполнителей на лабораторной базе Института химии и проблем устойчивого развития РХТУ им. Д.И. Менделеева технологических исследований по удалению избыточных концентраций соединений бора из воды артезианских скважин Буденовского района Ставропольского края в 2010 – 2013 годах, технологиям проведены промышленные испытания.

Испытания проводились на воде из артезианской скважины на действующем водозаборе г. Буденновск с использованием макета промышленной технологической установки.

Результаты испытаний подтвердили технологическую возможность и экономическую целесообразность очистки питьевой воды от соединений бора до санитарных норм, путем соосаждения с гидроксидами металлов (железа, алюминия), в том числе, получаемых в процессе электрохимического окисления растворимых анодов разработанной в ходе выполненных работ электролитической ячейки.

На основании полученных данных разработана технологическая схема, задание на проектирование промышленной установки, определены оптимальные параметры процесса очистки воды.

Полученные результаты использованы при проектировании опытно-промышленной установки по очистке подземных вод для питьевых нужд Буденовского района.

ЗАО МНТЦ «ЭКОТЕХНОЛОГИЯ»	Институт химии и проблем устойчивого развития РХТУ им. Д.И. Менделеева	ООО «НПЦ ЭТС»
Ведущий специалист	Профессор, д.т.н.	Зам. генерального директора
 М. В. Наумов	 В. А. Зайцев	 В. А. Степанищев
	Аспирант	Гл. инженер Санько Ф.А.
	 С. А. Иванова	



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ТИТУЛЬНЫЙ ЛИСТ ОПИСАНИЯ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013153473/05, 03.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.12.2013

(45) Опубликовано: 27.07.2014 Бюл. № 21

Адрес для переписки:

355037, Ставропольский край, г. Ставрополь, ул.  
Космонавтов, 46, кв. 49, Танскому И.С.

(72) Автор(ы):

Наумов Владимир Николаевич (RU),  
Иванова Светлана Анатольевна (RU),  
Танский Иван Сергеевич (RU),  
Степанищев Виталий Александрович (RU),  
Зайцев Валентин Алексеевич (RU),  
Кузнецов Владимир Алексеевич (RU),  
Наумов Максим Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"Научно-производственный центр  
Экологические Технологические Системы"  
(RU)(54) **УСТРОЙСТВО ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ БОРА**

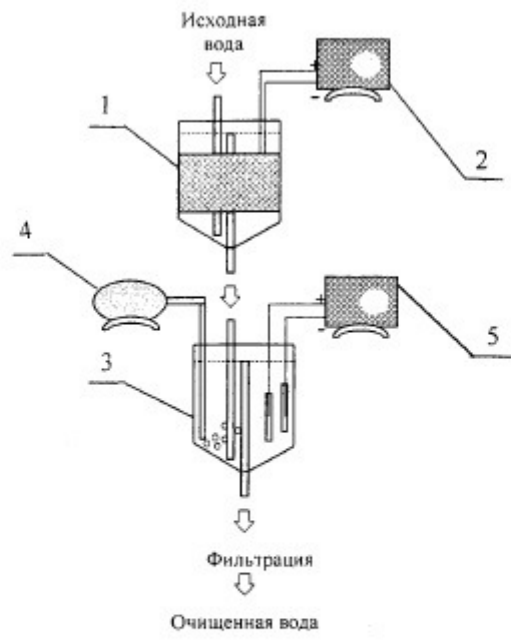
(57) Формула полезной модели

Устройство электрокоагуляционной очистки подземных вод от бора, содержащее средство подвода исходной воды, блок электрокоагуляции, фильтр, накопительную емкость для очищенной воды, источник питания, отличающееся тем, что блок электрокоагуляции выполнен в виде блока электрохимического окисления с растворимым анодом и блока электрохимического окисления с нерастворимыми электродами, к каждому из которых подсоединен источник тока, а к блоку электрохимического окисления с нерастворимыми электродами подсоединен компрессор, при этом средство подвода исходной жидкости, блок электрохимического окисления с растворимым анодом, блок электрохимического окисления с нерастворимыми электродами, фильтр и накопительная емкость для очищенной воды соединены между собой последовательно.

RU 143741 U1

RU 143741 U1

RU 143741 U1



RU 143741 U1



Результаты промышленных испытаний от 3.02.2015 года (г. Буденновск)

ФИЛИАЛ ГУП СК «СТАВРОПОЛЬКРАЙВОДОКАНАЛ»  
 СЕНГИЛЕЕВСКИЙ «МЕЖРАЙВОДОКАНАЛ»  
 Аттестат аккредитации РОСС RU.0001.511244 срок действия до 18.03.2019 г.

ХИМИКО-МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ г. Ставрополь  
 355000 г. Ставрополь, ул. Коломийцева 14 тел/факс 94-83-87

ПРОТОКОЛ № Б-С от «03» февраля 2015г.  
 КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВОДЫ  
 филиал ГУП СК «Ставрополькрайводоканал» Буденновский «Межрайводоканал»

Заказчик: филиал ГУП СК «Ставрополькрайводоканал» Буденновский «Межрайводоканал»  
 Отбор проб(ы) выполнен: лаборант Харламова М.В.  
 НД на методы отбора проб ГОСТ 31862-2012, ГОСТ 31861-2012, ГОСТ 31942-2012, НД на методы измерения  
 Цель исследования проб(ы) контроль соответствия нормативов ПДК  
 Акт отбора проб(ы) № 9 от 03.02.2015г.  
 Сведения о хранении и консервации проб(ы) ГОСТ 31861-2012

**РЕЗУЛЬТАТЫ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**  
 действителен оригинал за подписью ответственных лиц и собственным штампом лаборатории

Показатели	Единицы измерения	ПДК	МВИ	Результат	
				Проба №1 Вход	Проба №2 Выход
Место отбора	г. Буденновск				
<b>НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА</b>					
Железо (Fe суммарно)	мг/л	0,3	ПНДФ14.1:2:4.50-96	0,40±0,10	0,22±0,05
Бор (В суммарно)	мг/л	0,5	ПНДФ14.1:2:4.36-95	0,629±0,107	0,18±0,05
Аммоний-ион	мг/л	2,0	ПНДФ14.1:2:4.262-10	6,2±1,5	0,20±0,05

Характеристика погрешности результатов не превышает значений установленных НД на методику анализа. Результат анализа определен как среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений.  
 Перепечатка и копирование протокола без разрешения заведующей ХМЛКПВ г. Ставрополя не допустимо.  
**Копии, не заверенные печатью филиала ГУП СК «Ставрополькрайводоканал» Сенгилеевский «Межрайводоканал» не действительны.**

Заведующая лабораторией *В.С.* Инженер-Химик *Харламова М.В.*