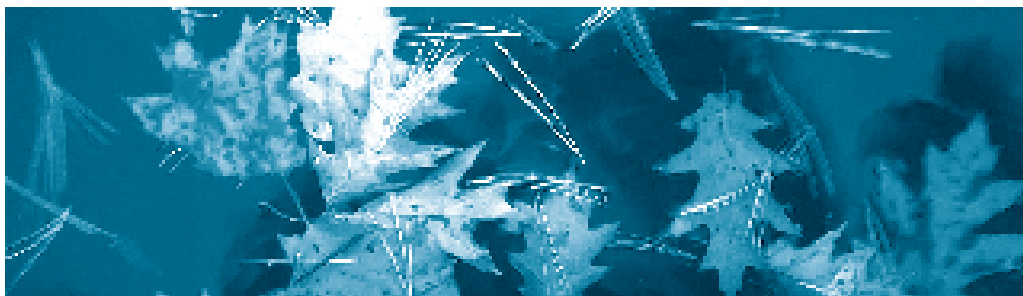


# Очистка **ПОДЗЕМНЫХ** ВОД от БОРА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ

Приведены результаты исследования очистки артезианских вод Ставропольского края от бора в процессах коагуляции и электрокоагуляции гидроксидов металлов.



## Введение

Одной из важнейших глобальных проблем является качество и доступность питьевой воды. Как правило, источниками водоснабжения служат поверхностные воды и практически все они подвергаются воздействию вредных антропогенных факторов. Подземные воды, хотя и в меньшей степени, но также подвержены антропогенному загрязнению, однако чаще это связано с естественными, природными факторами формирования их состава.

По данным Центра государственного мониторинга недр на территории России распространены различные гидрогеохимические провинции, где наблюдается природное несоответствие качества подземных вод требованиям, предъявляемым к воде питьевого назначения [1]. Например, на территории Ставропольского края остро стоит проблема загрязнения артезианских вод соединениями бора.

По данным анализа физико-химического состава подземных вод Буденовского р-на Ставропольского края в большинстве скважин на данной территории концентрация бора в 2-3 раза превышает предельно допустимые значения, установленные СанПиН. Аналогичная ситуация наблюдается и в дру-

**С.А. Иванова\***, аспирантка, Институт химии и проблем устойчивого развития ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

**В.Н. Наумов**, технический директор, ЗАО «ЭкоИнжКом»  
**И.С. Танский**, генеральный директор, ООО «НПЦ ЭТС»

**В.А. Степанщев**, заместитель генерального директора, ООО «НПЦ ЭТС»

**В.А. Кузнецов**, доктор технических наук, профессор, Институт химии и проблем устойчивого

рых районах края. В связи с этим возникла необходимость разработки системы очистки артезианских вод от бора в целях обеспечения населения края качественной питьевой водой.

Многочисленные исследования показали, что у людей и животных длительное потребление воды и пищевых продуктов с повышенным содержанием бора приводит к нарушениям функций сердечно-сосудистой, нервной, пищевой и половой систем [2]. Состав крови претерпевает изменения, замедляется физическое и умственное развитие у детей и увеличивается риск патологических рождений. В связи с этим, соединения бора относятся ко второму классу опасности и их содержание в питьевой воде, согласно СанПиН 2.1.4.1074-01, не должно превышать 0,5 мг/л [3].

В природных водах бор встречается исключительно в виде оксидных соединений, в основном, в виде солей борной кислоты ( $H_3BO_3$ ) и полиборных кислот ( $H_2B_4O_7$ ,  $H_3B_5O_9$  и др.).

Наименьшее количество бора содержится в пресных грунтовых водах (от следов до 0,6 мг/л), в грунтовых водах зоны континентального засоления концентрация бора значительно выше (до 10-15 мг/л) [4]. Интенсивность выщелачивания бора из пород растет с повышением температуры и давления, поэтому наиболее высокое содержание наблюдается в глубинных под-

\*Адрес для корреспонденции: ivnsetl@gmail.com

земных 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).

Анализ литературных источников позволил выявить несколько способов применяемых удаления бора из морской воды или сточных вод горнодобывающих предприятий. Содержание бора в таких водах может достигать десятков граммов на литр воды. Что касается подземных источников, то максимальная концентрация бора, как было отмечено выше, составляет 5-10 мг/л, что тоже выше нормы, однако данные о методах очистки такого типа вод практически отсутствуют.

развития ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

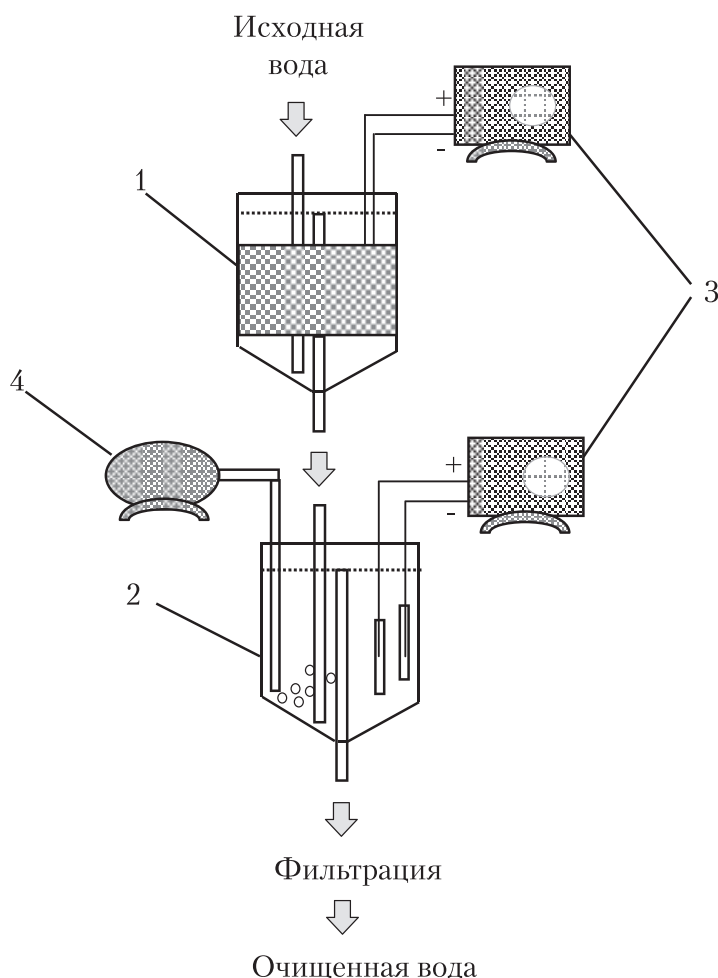
**В.А. Зайцев**, доктор технических наук, профессор, Институт химии и проблем устойчивого развития ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Большинство известных методов не получили широкого распространения в связи с высокими энергозатратами (электролиз) и высокой стоимостью материалов (сорбция на неорганических сорбентах; применение ионообменных смол, в том числе так называемых борселективных). Описаны также методы удаления бора в процессе опреснения воды с помощью обратноосмотических мембран. Однако данный метод очистки подразумевает образование больших объемов соленой воды, сброс которой в пресные водоемы может привести к их засолению и гибели экосистем.

Одним из способов удаления бора, описанным в литературе, является метод соосаждения борат-ионов с гидроксидами металлов. При обработке воды солями железа и алюминия протекают процессы гидратации катионов, в ходе которых образуются аквакомплексы, переходящие в гидрооксокомплексы с отщеплением протонов от координированных молекул воды. Подобным образом происходит гидролиз не только растворов солей алюминия и железа, но и других металлов, дающих слабые основания.

В настоящее время имеется большой ассортимент коагулянтов: сульфат алюминия, разные виды оксихлорида алюминия, смешанные коагулянты, содержащие катионы (Al и Fe), (Al и Na), коагулянты-флокулянты, а также различные виды флокулянтов анионного и катионного типов.

Значение этих коагулянтов заключается в том, что они способны образовывать гидрофобные коллоидные системы, которые образуют хлопья при коагуляции и при осаждении захватывают частицы различных загрязнителей [5].



**Рис. 1.** Схема лабораторной 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.

## Результаты и их обсуждение

**Н**ами были проведены и опубликованы исследования метода очистки воды с применением коагулянтов — сульфат алюминия и сульфат железа (III) [6]. Полученные данные показали, что даже при небольшом расходе реагентов (3-5 мг/л) достигается эффективная очистка от бора. Однако с точки зрения экономической и технологической выгоды было необходимо рассмотреть альтернативный реагентному метод — электрокоагуляцию, т.е. получение ионов железа электрохимическим путем.

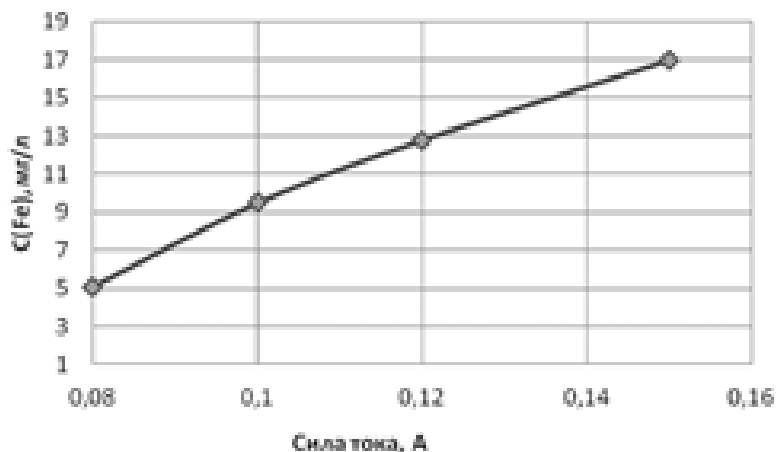


Рис. 2. Зависимость концентрации железа, образующегося в первом БЭХО от силы тока, подаваемого на электроды.

Для этого была разработана лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 1.

Под действием электрического тока на аноде образуются ионы двухвалентного железа (рис. 2), которые переходят в раствор, окисляются и осаждаются в виде гидроксида железа (III). В процессе осаждения хлопья гидроксида железа (III) коагулируют и сорбируют борат-ионы. Для более глубокого окисления двухвалентного железа вода после первого модуля проходит во второй блок электрохимического окисления (БЭХО) с нерастворимым анодом. Образующийся на аноде кислород способствует доокислению ионов  $Fe^{2+}$  и, как следствие, более глубокой очистке воды от бора.

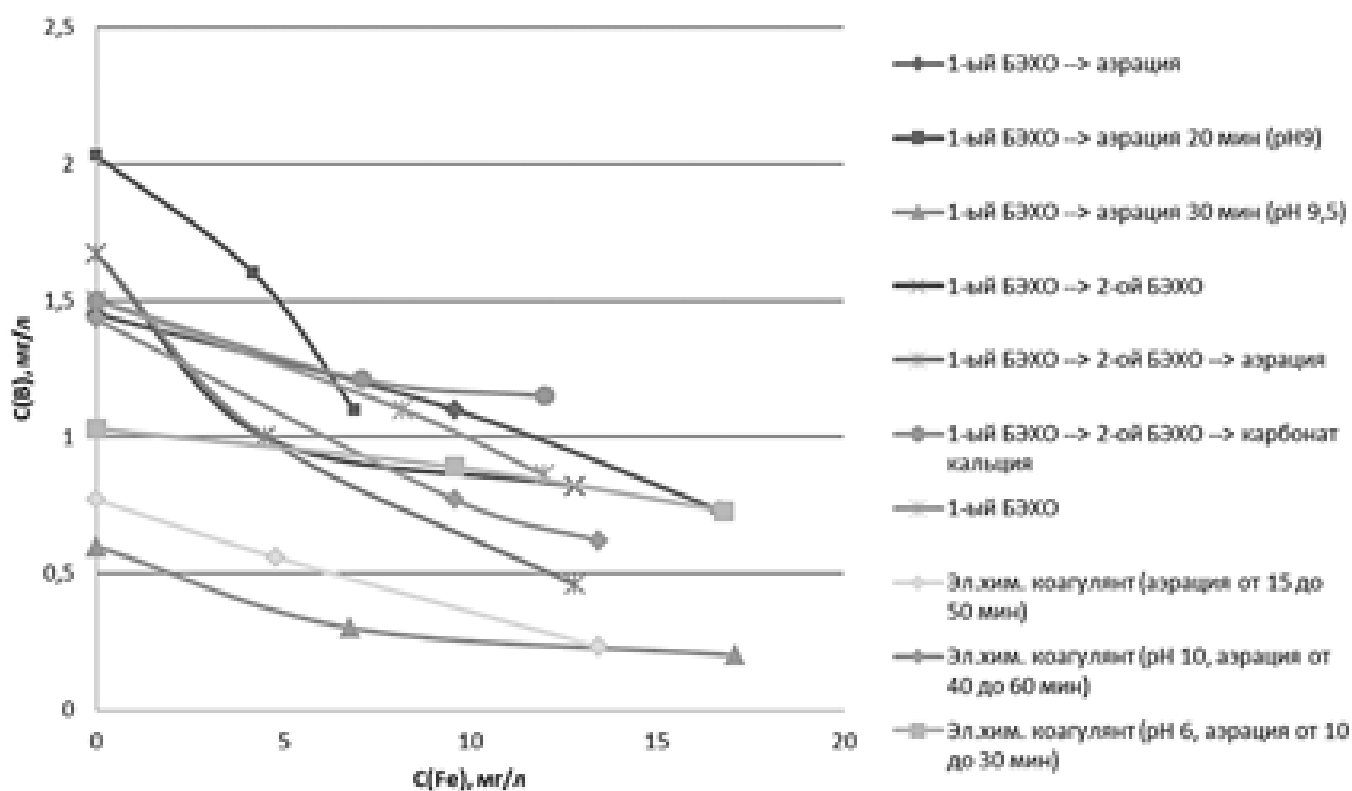


Рис. 3. Сводный график ряда экспериментов на установке электрохимического окисления.



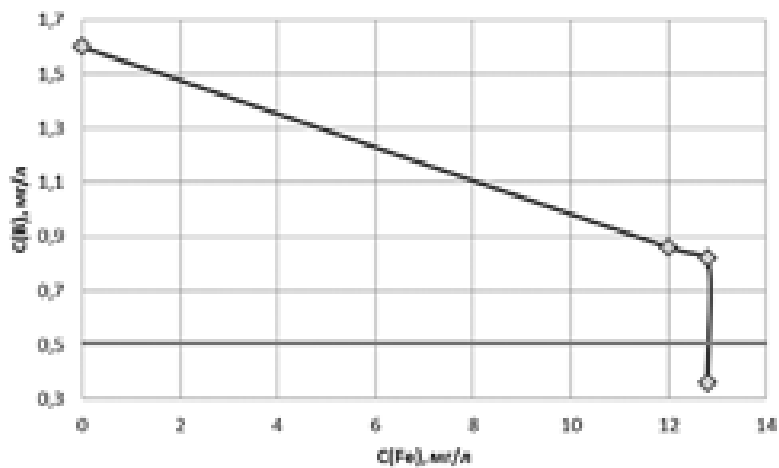


Рис. 4. Процесс очистки артезианской воды по схеме первый БЭХО → второй БЭХО → аэрация.

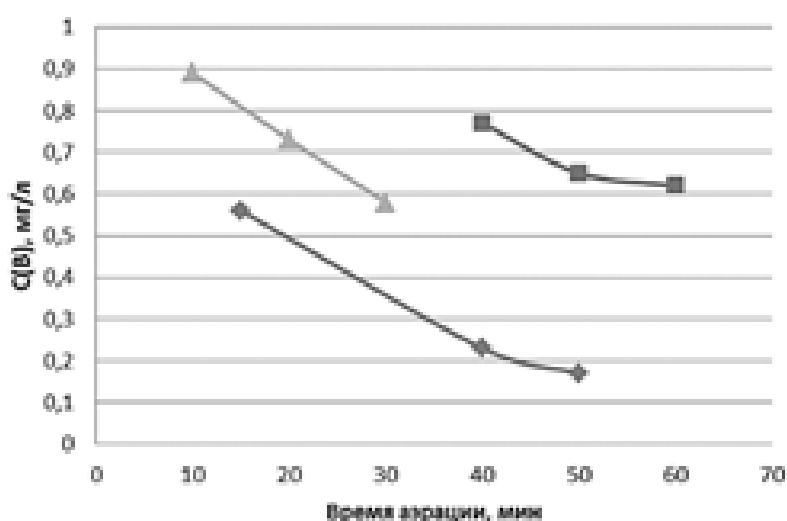


Рис. 5. Зависимость изменения концентрации бора от времени аэрации.

Зависимость концентрации ионов аммония от времени аэрации (рН 11)

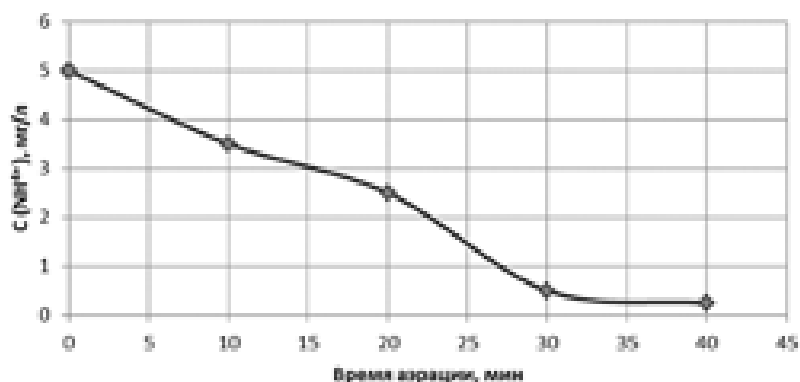


Рис. 7. Зависимость концентрации аммония (по азоту) от времени аэрации.

Важным параметром в данном случае является значение рН. Исходная вода имеет слегка щелочной рН (7,5-7,8), а, как известно, процесс соосаждения борат-ионов с гидроксидами металлов наиболее интенсивно протекает в области рН 8-10. С одной стороны, гидрат закиси железа коагулирует лишь при рН > 9-9,5, в то время как гидрат окиси железа — при более низких значениях рН. Поэтому необходимо обеспечить условия для окисления двухвалентного железа в трехвалентное. Однако на практике скорость окисления двухвалентного железа растворенным в воде кислородом происходит только при значениях рН > 7,5-8 [5]. При недостаточной величине рН воды или при недостатке растворенного кислорода железо может оставаться в воде. Таким образом, для хорошей коагуляции нужно, во-первых, обеспечить величину рН воды более 8 и, во-вторых, окисление двухвалентного железа в трехвалентное, что осуществляется, в нашем случае, в блоке доокисления (второй БЭХО).

С другой стороны, в щелочной среде бор находится в наиболее подвижных формах тетра-, пента-, гекса- и других полиборатов. Поэтому исходную воду предварительно подщелачивали 10 % суспензией гидроксида кальция до рН 9-10.

Вода была привезена непосредственно из Ставропольского края и усреднена по нескольким скважинам (концентрация бора в исследуемой воде в среднем составила 1,6 мг/л).

Был проведен целый ряд экспериментов на установке, в ходе которых менялись различные параметры и модернизировались сами модули установки. Сводный график полученных данных приведен на рис. 3.

Основная тенденция, которая прослеживается на рис. 3, свидетельствует о том, что полученный электрохимическим путем коагулянт способен достаточно эффективно взаимодействовать с бором. Однако далеко не во всех экспериментах удалось добиться снижения концентрации бора до нормативных значений. Это связано с неполным окислением двухвалентного железа в трехвалентное. Таким образом, было решено ввести дополнительную стадию — аэрацию для более глубокого окисления железа (II).

На рис. 4 представлена зависимость концентрации бора от концентрации железа (II) в процессе очистки воды по схеме первый БЭХО → второй БЭХО → аэрация (на-

чало каждой последующей ступени обозначено точкой).

На графике видно, что аэрация позволяет добиться требуемых значений концентрации по бору и, следовательно, получить качественную питьевую воду.

Зависимость изменения концентрации бора от времени аэрации (при различных исходных условиях) приведена на *рис. 5*.

На *рис. 5* видно, что чем ниже концентрация бора в воде на момент начала аэрации, тем глубже и быстрее протекает процесс очистки.

Помимо бора в исходной воде также превышена концентрация ионов аммония. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества», аммиак (по азоту) относится к III классу опасности, а его предельное содержание в питьевой воде не должно быть выше 2 мг/л.

В процессе очистки на ступени аэрации происходит щелочной гидролиз солей аммония и удаление аммиака (продувка), что было экспериментально подтверждено (*рис. 7*).

## Заключение

**П**о результатам исследования можно судить об эффективности очистки артезианских вод Ставропольского края. В зависимости от исходной концентрации бора, которая варьируется от 1,2 до 2 мг/л (в разное время года), необходимо добавить в очищаемую воду от 3 до 10 мг/л железа (III). Это можно осуществить либо введением реагентов (коагулянтов), либо более эко-

номически выгодным путем — получением коагулянта непосредственно в воде с помощью блока электрохимического окисления, на аноде которого выделяются ионы  $Fe^{2+}$  и окисляются кислородом воздуха до  $Fe^{3+}$ . Для более полного окисления применяется стадия аэрации, в процессе которой также происходит удаление аммония. Таким образом, установка позволяет получить питьевую воду, полностью удовлетворяющую нормативным требованиям.

Необходимо отметить, что предложенная схема очистки была апробирована на станции районного водоканала г. Буденновска (Ставропольский край).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», ГК №16.552.11.7046, и в соответствии с соглашением №14.В37.21.0650 между Министерством образования и науки Российской Федерации и федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» о предоставлении гранта в форме субсидии по программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 — 2013 годы по теме: «Совершенствование систем мониторинга состояния окружающей среды и разработка высокоэффективных технологических решений для предотвращения воздействия приоритетных загрязнителей на природу и человека на основе принципов зеленой химии».*



## Литература

1. Электронный ресурс: <http://www.geomonitoring.ru>
2. World Health Organization WHO/HSE/WSH/09.01/2 Boron in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Printed by the WHO Document Production Services, Geneva, Switzerland, 2009. 28 p.
3. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» (утв. Главным государствен-  
ным санитарным врачом РФ 26 сентября 2001 г. N 24).
4. Беус А. А. Геохимия окружающей среды / А. А. Беус, Л. И. Грабовская, Н. В. Тихонова. М.: Недра, 1976, 248 с.
5. Драгинский В. Л. Коагуляция в технологии очистки природных вод / В. Л. Драгинский, Л. П. Алексеева, С. В. Гетманцев. — М.: [б. и.], 2005. 576 с.
6. Тарасова Н. П. Очистка подземных вод от соединений бора / Н. П. Тарасова, С. А. Иванова, В. Н. Наумов, В. А. Кузнецов, В. А. Зайцев // Экология промышленного производства. — 2013. № 1. С. 29-32.

S.A. Ivanova, V.N. Naumov, V.A. Stepanishchev, V.A. Kuznetsov, V.A. Zaitsev

## GROUND WATER TREATMENT FROM BORON BY COAGULATION

Research results on treatment of artesian water in the Stavropol region from boron during coagulation and electrocoagulation of metal hydroxides are shown.

**Key words:** groundwater, boron, water treatment, coagulation, electrocoagulation