

BORON REMOVAL FROM SEAWATER BY MEMBRANE SEPARATION PROCESS

ODSTRAŇOVÁNÍ BORU Z MOŘSKÉ VODY POMOCÍ MEMBRÁNOVÝCH SEPARACÍ

**Martin Bystrianský, Radek Vurm, Tereza Hlavsová, Martin Podhola, Tomáš Patočka,
Zuzana Honzajková, Marek Šír**

*Institute of Chemical Technology Prague, Faculty of Environmental Technology, Technická 5,
166 28 Praha 6, Czech Republic, e-mail: martin.bystriansky@vscht.cz*

Abstract:

The paper deals with boron removal from the seawater by the means of reverse osmosis and nanofiltration. Boron in seawater is present in trace concentration of 5 mg/l. However, this concentration is higher than concentration recommended by the World Health Organization. Boron is an essential element but in higher concentrations it is toxic.

The aim of the work was to optimize the process of desalination of seawater by reverse osmosis so that the concentration of boron in permeate is efficiently low and it can be used for drinking water treatment and recommendation of WHO is fulfilled. Boron is one of substance which is hardly removed by reverse osmosis.

In the paper are described experiments with model solution and also with real samples of seawater. Conditions for reverse osmosis separation were tested and optimum for boron removal was found. Furthermore, experiments with nanofiltration were held for comparison.

For boron determination spectrophotometric method was used. Screening samples for this determination were taken during experiments. Chemical analysis of each entering and outgoing stream were performed.

It was confirmed that reverse osmosis is suitable method for boron removal. The keyrole in separation play speciation of boron present in seawater which depends strongly on pH.

Keywords:

Membrane separations, reverse osmosis, water treatment, drinking water, boron removal

Abstrakt:

Práce se zaměřuje na účinnost odstranění boru z mořské vody použitím membránových separačních procesů reverzní osmózy a nanofiltrace. Bor je v mořské vodě přítomen ve stopových koncentracích kolem 5 mg/l, tato koncentrace je však vyšší, než je doporučená hodnota Světové zdravotnické organizace (WHO). Bor je esenciální prvek, ve vysoké koncentraci je však toxický.

Tato práce je zaměřena na optimalizaci procesu separace mořské vody pomocí reverzní osmózy tak, aby ve výsledném produktu byla koncentrace boru dostatečně nízká a splňovala doporučení WHO. Při desalinaci mořské vody pomocí reverzní osmózy patří bor mezi látky, které jsou odstraněny jen velmi obtížně.

V práci byly provedeny experimenty s modelovými roztoky kyseliny borité, při kterých byly ověřeny podmínky použití reverzní osmózy pro odstraňování boru z vody, dále byly provedeny experimenty s mořskou vodou za těchto podmínek. Pro porovnání byly provedeny také experimenty využívající nanofiltračních membrán.

Ke stanovení boru byla použita spektrofotometrická metoda, pro tato stanovení byly odebírány vzorky průběžně během experimentu. Mimo to byly provedené analytické rozbory i ve všech vstupních a výstupních prouděch.

Bylo prokázáno, že reverzní osmóza je vhodnou metodou pro odstraňování boru z mořské vody při jejím odsolování. Klíčovou roli při separaci hraje forma výskytu boru v mořské vodě a ta závisí na pH.

Klíčová slova:

Membránové separace, reverzní osmóza, úprava vody, pitná voda, odstranění boru

Úvod

Reverzní osmóza je membránová separační technika celosvětově využívaná pro výrobu pitné vody odsolováním mořské a brakické vody. Produkce pitné vody pomocí reverzní osmózy je atraktivní zejména pro přímořské oblasti s omezenými zdroji sladké vody. Součástí odsolování je také odstraňování boru, který je považován za potenciálně škodlivý (Kabay, 2010; Rahmawati, 2012). Bor je esenciální prvek jak pro člověka a živočichy, tak pro rostliny. Toxický efekt na člověka zůstává převážně neznámý, jedná se o prvek, který může ovlivnit metabolismus. Nadměrné množství boru způsobuje člověku trávicí obtíže, u savců reprodukční vady a má teratogenní účinek a u rostlin může zpomalit růst a také inhibici fotosyntézy. Z důvodu nedostatku dat o toxicitě boru zvýšila Světová zdravotnická organizace doporučenou maximální koncentraci boru v pitné vodě z 0,5 mg/l na 2,4 mg/l. Ovšem tato koncentrace může být vysoká pro velké množství zemědělských plodin, když pro závlahovou vodu je doporučovaná koncentrace 0,3 – 0,5 mg/l. V EU zůstává limitní koncentrací pro bor v pitné vodě 1 mg/l. V jiných státech jsou limitní koncentrace jak nižší (USA: 0,5 – 1 mg/l) kvůli předpokládané toxicitě boru, tak vyšší než doporučení WHO (Austrálie: 4 mg/l, Kanada: 5 mg/l) mimo jiné také kvůli náročnosti dosažení této nízké koncentrace (WHO, 1998; WHO, 2011).

Při výrobě pitné vody odsolováním mořské vody se běžně používá reverzní osmóza, kterou je možno odstranit až 99 % většiny látek přítomných v separovaném roztoku. Některé látky, mezi něž patří i bor, jsou však reverzní osmózou odstraněny pouze částečně. Bor tvoří nedisociovanou kyselinu boritou a v této podobě dochází k jeho průniku přes membrány. To je důsledkem absence náboje a malou velikostí molekuly. Stupeň zadržení boru se zvýší, pokud je v roztoku přítomen ne v nedisociované formě, ale v podobě boritanového iontu, který je větší. Forma výskytu boru ve vodě závisí na pH. Zatímco ve vodách, kde je pH neutrální, převládá nedisociovaná kyselina boritá, při pH vyšším než 9,5 se stává převládající formou boritanový iont. Navíc zvyšování hodnoty pH způsobuje více negativního náboje na povrchu membrány a zadržení boru je tedy posíleno odporem mezi náboji boritanových iontů a negativně nabitým povrchem. Zadržení kyseliny borité při přirozeném pH mořské vody je okolo 80 % pro většinu komerčních membrán, ale při zvýšení pH nad hodnotu 10 je zadrženo již více než 98 % (Tu, 2010; Hilal, 2011).

Dalšími možnostmi odstranění boru z mořské vody je iontová výměna s použitím iontově-výměnných pryskyřic a adsorpční membránová filtrace. Principem iontové výměny je komplexační reakce kyseliny borité se sloučeninami obsahujícími více hydroxylových skupin – polyoly. Tato reakce není čistě iontově-výměnná a nevyžaduje přítomnost kyseliny borité v ionizované formě. Stabilita komplexu závisí na poloze hydroxylových skupin, když silnější komplexy jsou tvořeny, pokud jsou splněny strukturní parametry tetraedricky koordinovaného boru. Příkladem sloučenin vytvářejících s kyselinou boritou stabilní komplexy je manitol, sorbitol nebo ribóza. Použití těchto iontově-výměnných pryskyřic nemá vliv na koncentraci ostatních látek, dochází k odstranění pouze kyseliny borité. Adsorpční membránová filtrace je hybridní metoda používaná pro odstraňování velmi malých množství škodlivých látek z vody. Tato metoda kombinuje sorpci s membránovou separací. Nejprve je odstraňovaná látka (bor) navázaná specifickým sorbentem, poté jsou vzniklé komplexy obsahující bor odstraněny z vody prostřednictvím mikroporézní membrány. Dále je sorbent regenerován vhodným činidlem (Tu, 2010).

Metodika

Reverzní osmóza je membránový separační proces, jehož hnací silou je gradient tlaku (používaný tlak je mezi 1 a 10 MPa). Tak jako u ostatních membránových procesů dochází k rozdělení separovaného roztoku na dva proudy – přečištěný permeát a zahuštěný koncentrát. K separaci dochází na polopropustné membráně, která je většinou ze syntetického polymeru. Od ostatních tlakových procesů se reverzní osmóza liší menší velikostí pórů, což zvyšuje odpor membrány vůči transportu hmoty a pro

dosažení stejného toku permeátu je nutné používat vyšší tlak. Určujícími vlastnostmi pro výběr typu membrány a procesu je velikost separovaných částic a vlastnosti rozpouštědla. Při reverzní osmóze dochází k separaci na úrovni iontů, to znamená že přes membránu prochází do permeátu pouze rozpouštědlo (voda), rozpuštěné plyny, malé nedisociované molekuly a malá část jednomocných iontů. Vícemocné ionty a větší částice jsou zadrženy v koncentrátu (Strathmann, 2005; Palatý, 2012).

Použitá zařízení

Většina experimentů byla provedena na membránové separační jednotce LAB M20, která je uzpůsobena pro vsádkový provoz s objemem zásobní nádrže 12 l. Dostatečný tlak zajišťuje pístkové čerpadlo, kterým lze dosáhnout tlaku až 6 MPa. K experimentům byl použit tlak 3 až 4 MPa. Membránová jednotka byla osazena 28 membránami pro reverzní osmózu RO98pHt (výrobce Alfa Laval) uspořádanými v deskovém modulu. Tyto membrány jsou vyrobeny ze syntetického polyamidu. Celková plocha membrán je 0,4872 m². Tyto membrány je možno použít v širokém rozmezí pH. Zařízení je vybaveno měřicí celou pro sledování konduktivity a pH. Během experimentů byly odebrány vzorky permeátu, ve kterých byla stanovena koncentrace boru. Konečné produkty separace, koncentrát i permeát, byly podrobeny chemické analýze.

Experimenty využívající nanofiltraci byly provedeny na membránové separační jednotce LAB M240. Toto zařízení bylo osazeno 12 membránami NF99 (Alfa Laval) o celkové ploše 0,2088 m² také uspořádaných v deskovém modulu.

Po každém experimentu byla zařízení vyčištěno proplachy vodovodní vodou a roztokem HCl o pH 2 po dobu několika minut, kdy dochází k rozpouštění anorganických úsad.

Použité analytické metody

Koncentrace boru ve všech roztocích byla stanovována kolorimetrickou metodou, využívající reakce derivátu azomethinu H s borem, při které vzniká žlutě zbarvený komplex s absorpčním maximem při 425 nm (Zenki, 1989). K fotometrickému stanovení byl využit jednopaprskový spektrofotometr PC MultiDirect. Mez stanovitelnosti této metody je 0,1 mg/l.

Majoritní aniony přítomné ve zkoumané mořské vodě a vzniklých roztocích – chloridy, sírany, fluoridy a dusičnany – byly stanovovány pomocí kapilární zónové elektroforézy CAPEL 105M. Tato metoda je založena na různé pohyblivosti iontů v elektrickém poli v homogenním prostředí základním elektrolytem naplněné kapiláry.

Koncentrace kovů byly stanovovány pomocí atomové absorpční spektrometrie a atomové emisní spektrometrie. Dále byla sledována koncentrace anorganického a organického uhlíku, k těmto stanovením byl použit vysokoteplotní analyzátor LiquiTOC II.

Provedené experimenty

Byly provedeny experimenty s modelovými roztoky kyseliny borité, s neupravenou mořskou vodou, s roztoky mořské vody dopované kyselinou boritou. Byla sledována účinnost odstranění boru v závislosti na pH separovaného roztoku a také na koncentraci boru ve vstupním roztoku.

Experimenty s modelovými roztoky byly prováděny při stálých pracovních podmínkách: tlaku 2 MPa, objem vsádky byl vždy 10 l, pH roztoků bylo upravováno pomocí 0,5 M NaOH a roztoky byly upraveny přidávkem antiscalantu, který zabraňoval vysrážení anorganických solí. Konverze na permeát byla provedena z 80 %, to znamená, že z 10 l vsádky vzniklo 8 l permeátu a 2 l koncentrátu. Během experimentů byly zaznamenávány konduktivita a pH vznikajícího permeátu a koncentrátu, permeační výkon a průběžně byly odebrány vzorky roztoků na stanovení koncentrace boru. Na konci procesu byly odebrány vzorky směšného permeátu a koncentrátu na celkovou chemickou analýzu.

Zahušťování mořské vody na jednotce pro reverzní osmózu probíhalo při 3 až 4 MPa, objem vsádky byl 10 l, konverze byla zvolena na 50 %. K úpravě pH byl použit 0,5 M NaOH, do vstupních roztoků

byl přidán antiscalant a do roztoků, které byly použity pro ověřování závislosti na koncentraci boru, byl přidán roztok H_3BO_3 .

Pro porovnání účinnosti odstranění boru pomocí reverzní osmózy a nanofiltrace bylo provedeno i zahušťování na membránové jednotce pro nanofiltraci. V tomto případě byl pracovní tlak nastaven na 1 MPa, konverze byla opět 50 %, objem vsádky 10 l.

Výsledky a diskuse

Byly proměřeny závislosti odstranění boru na hodnotě pH a na koncentraci boru ve vstupním roztoku. Výsledky z těchto experimentů jsou zobrazeny v tab. 1 a tab. 2.

Tab. 1: Účinnost odstranění boru z modelových roztoků o různém pH

RUN	pH	koncentrace boru [mg/l]			účinnost odstranění boru [%]
		vstup	permeát	koncentrát	
1	7,2	5,0	1,9	12,0	62
2	10,5	5,0	< 0,1	18,0	>98
3	12,0	5,0	< 0,1	20,0	>98

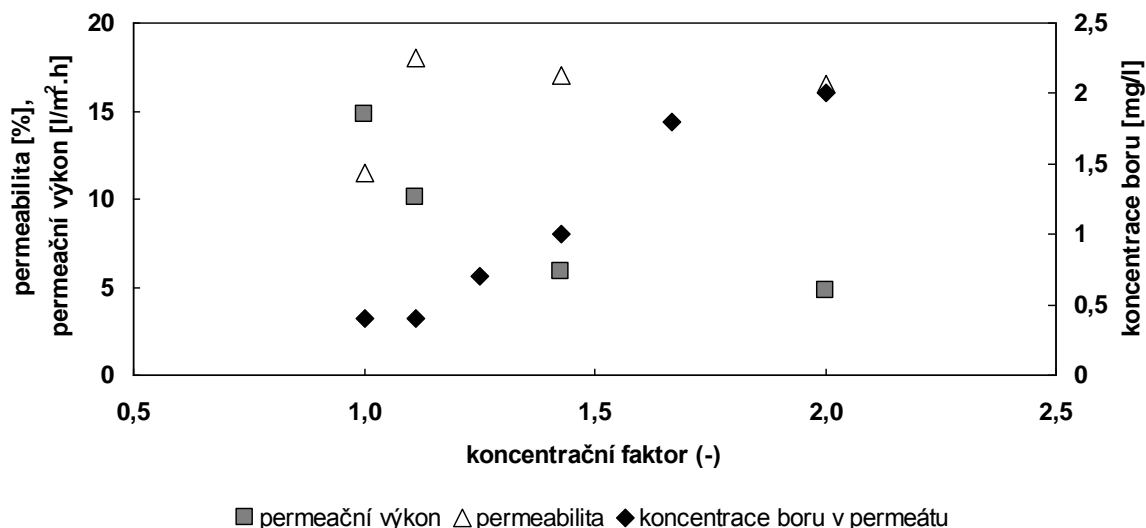
V těchto experimentech (tab. 1) byla potvrzena zvyšující se účinnost odstranění boru se zvyšujícím se pH. V obou permeátech z RUN 2 a 3 je koncentrace boru nižší, než je mez stanovitelnosti použité metody, podle koncentrací boru v koncentrátu však lze vyvodit, že v RUN 3 došlo k ještě vyššímu zadržení boru. Pro průběh separace však nejsou podmínky tohoto experimentu příliš vhodné, jelikož při pH 12 dochází ke srážení uhličitanů, které způsobují zanášení membrány a tím je zhoršena separační účinnost. Proto bylo pro další experimenty používáno pH přibližně 10,5, kdy sráženina ještě nevzniká.

Tab. 2: Účinnost odstranění boru z modelových roztoků o různé koncentraci boru

RUN	koncentrace boru [mg/l]			účinnost odstranění boru [%]
	vstup	permeát	koncentrát	
4	0,2	< 0,1	0,7	>50
5	1,0	< 0,1	3,5	>90
6	5,0	< 0,1	16,0	>98
7	10,0	0,4	30,0	94
8	30,0	1,2	100	96

Odstranění boru není příliš závislé na koncentraci boru ve vstupním roztoku (tab. 2). Účinnost odstranění se pohybuje přibližně nad 95 %, v případě RUN 4 a RUN 5 pravděpodobně dosahuje účinnost také této hodnoty, jak je patrné z bilance v koncentrátu, ačkoli koncentrace v permeátu nebyla dostatečně stanovena. Vyšší koncentrace boru v permeátech z RUN 7 a RUN 8 nejsou způsobeny horší rejekcí, ale jedná se o přirozený jev způsobený koncentrační polarizací při separaci. Permeabilita membrány je i v těchto případech obdobná.

Separace mořské vody byly vedeny ke koncentračnímu faktoru 2, tj. k 50% konverzi. Hodnota pH vstupních roztoků byla upravena 0,5M NaOH. Separace probíhala podle očekávání, tj. docházelo k nárůstu vodivosti koncentrátu i permeátu, permeabilita se pomalu zvyšovala, permeační výkon však klesal rychleji než je obvyklé, což bylo způsobeno pravděpodobně vysokým zasolením roztoku (obr. 1).



Obr. 1: Průběh separace RUN 10

Kromě separace pomocí reverzní osmózy byl proveden také experiment využívající nanofiltrace (RUN 12). Průběh separace odpovídal předpokladům, permeabilita vzrůstala až k 75 % (hlavními ionty mořské vody jsou jednomocné ionty sodné a chloridové, které nanofiltracími membránami jednoduše procházejí), permeát byl tedy značně horší kvality a také koncentrace boru byla vyšší, splňuje však doporučení WHO. Koncentrace boru v jednotlivých proudech je zobrazena v tab. 3.

Tab. 3: Účinnost odstranění boru z roztoků mořské vody

RUN	pH	koncentrace boru [mg/l]			účinnost odstranění boru [%]
		vstup	permeát	koncentrát	
9	10,5	10,0	1,2	14,0	88,0
10	10,5	4,4	0,3	6,0	93,2
11	12,0	4,4	0,3	6,0	93,2
12 _{NF}	10,5	4,4	1,4	6,0	68,2

Kromě boru byly sledovány také ostatní látky přítomné ve vstupních roztocích, permeátech i koncentrátech. Pomocí reverzní osmózy bylo odstraněno více než 90 % dvojmocných iontů a (sírany, vápenaté ionty) a téměř 90 % jednomocných iontů (chloridy, sodné ionty). Nanofiltrace dokázala odstranit 60 – 80 % dvojmocných iontů a přibližně 35 – 50 % jednomocných iontů.

Jako experiment s nevhodnějšími podmínkami se jevil RUN 10, který probíhal při 3 MPa a pH 10,5. Za těchto podmínek bylo dosaženo koncentrace permeátu 0,3 mg/l, která splňuje jak limity stanovené EU, tak i doporučení WHO. Stejná koncentrace boru v permeátu bylo dosaženo i v RUN 11, kde bylo pH 12 a tudíž vyšší spotřeba NaOH. Pomocí nanofiltrace bylo dosaženo koncentrace 1,4 mg/l, která nesplňuje limity EU, ale vyhovuje doporučení WHO.

Závěr

Pro odstraňování boru z mořské vody byla použita reverzní osmóza, tlakový membránový separační proces používaný při odsolování mořské vodě a výrobě vody pitné. Byly provedeny experimenty vedoucí k nalezení optimálních provozních podmínek separačního procesu a dosažení dostatečné účinnosti odstranění boru z mořské vody.

V mořské vodě byl bor přítomen v koncentraci 4,5 mg/l, limity pro pitnou vodu jsou však nižší kvůli toxicitě boru, a to 1 mg/l v zemích EU, doporučení WHO je 2,4 mg/l. Limitu stanoveného EU bylo dosaženo po zvýšení pH vstupního roztoku nad hodnotu 10 a při použití tlaku 3 MPa, kdy vznikl permeát s koncentrací boru 0,3 mg/l, došlo tedy k snížení o 93 %. V ostatních experimentech sice nebyl dosažen limit 1 mg/l, doporučená hodnota 2,4 mg/l však byla dosažena ve všech experimentech.

Potvrdilo se, že reverzní osmóza je technologií vhodnou pro odstraňování boru z mořské vody. Je ovšem nutné zvýšit pH nad hodnotu 10, tj. převést bor na iontovou formu, která je membránami zadržována již s vysokou účinností.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl za finanční podpory výzkumného záměru MŠM6046137308 - Studium chemických a biologických procesů pro ochranu životního prostředí a z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21/2012).

Literatura:

Hilal, N.; Kim, G.; Somerfield, C. Boron removal from saline water: A comprehensive review. *Desalination* 2011, (273), 23–35.

Kabay, N.; Güler, E.; Bryjak, M. Boron in seawater and methods its separation - A review. *Desalination* 2010, (261), 212–217.

Palatý, Z. Membránové procesy; VŠCHT, 2012.

Rahmawati, K.; Ghaffour, N.; et al. Boron removal efficiency from Red Sea water using different SWRO/BWRO membranes. *J. Membr. Sci.* 2012, (423), 522–529.

Strathmann, H. Membranes and membrane separation processes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. 2005.

Tu, K.; Nghiem, L.; Chivas, A.; et al. Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination applications. *Separation and purification technology* 2010, (75), 87–101.

WHO: Boron in drinking-water. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed.; WHO, 1998.

WHO: Guidelines for drinking-water quality, 4th ed.; WHO, 2011.

Zenki, M.; Nose, K. Spectrophotometric determination of boron with an azomethine H derivative. *Fresenius Z Anal Chem* 1989, (334), 238–241.