

УДК 628.3:546.27

© 1991 г.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ БОРА

*Родионов А. Н., Войтова О. М., Романов Н. Я.*

Рассмотрены и обобщены достижения в области извлечения бор-содержащих веществ из сточных вод и природных рассолов. Приведены современные перспективы решения вопроса создания экологически чистых технологий очистки промышленных стоков с рекуперацией ценных компонентов. Обсуждаются результаты исследований по данной проблеме, полученные в экспериментальных и промышленных условиях.

Библиография – 78 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2448
II. Реагентные методы извлечения бора из сточных вод	2449
III. Извлечение бора из водных растворов на неорганических сорбентах	2451
IV. Сорбция борат-ионов на анионообразных смолах	2454
V. Экстракция бора органическими растворителями	2457
VI. Термические методы очистки сточных вод от борсодержащих веществ	2458
VII. Другие способы выделения бора из водных растворов	2459

### I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нарушение экологических равновесий в биосфере поднимает ряд достаточно острых вопросов, связанных с охраной окружающей среды, что заставляет повышать требования к защите вод, почвы и атмосферы. Растут требования как к чистоте стоков, сбрасываемых в водоемы, так и к величине их.

В промывных водах, шламах, маточных растворах современных заводов, перерабатывающих борное сырье, содержится значительное количество бора. Этот факт ставит серьезную проблему перед рядом отраслей промышленности в части извлечения и утилизации борсодержащих продуктов.

Использование современных методов извлечения бора из сточных вод позволяет совершенствовать технологические процессы и решать проблемы рекуперации бора и сохранения природных ресурсов.

В природе бор встречается в виде более 80-ти самостоятельных материалов. В воде, в растворенном состоянии, бор может находиться в виде солей борной и полиборной кислот, а также в виде свободной ортоборной кислоты.

Данные о токсичности борных соединений достаточно противоречивы, токсичность ряда борсодержащих веществ практически не изучена. Растворимые соединения бора относятся к политропным ядрам, при длительном воздействии могут вызывать хроническую интоксикацию, заболевания нервной системы.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) для водоемов рыбохозяйственного пользования – 0,1 мг/л по  $B_2O_3$  и 0,017 мг/л по В, для санитарно-бытовых вод 0,5 мг/л по В. В питьевой воде ПДК бора не

регламентируется, однако, рекомендуемая в США концентрация — 1 мг/л.

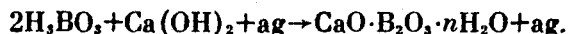
Таким образом, актуальность проблемы извлечения бора из сточных вод связана, в том числе, с экономическими проблемами и охраной здоровья человека.

Способы переработки природных видов борсодержащего сырья включают ряд разнообразных технологий по извлечению бора из водных растворов, таких, как осаждение бора в виде малорастворимых соединений, соосаждение, экстракция органическими растворителями, сорбция селективными сорбентами, разделение электроионитными мембранами и др. В настоящее время проводится разработка этих методов.

## II. РЕАГЕНТНЫЕ МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БОРА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД

Реагентные методы очистки сточных вод основаны на осаждении бора в виде малорастворимых соединений и являются достаточно эффективными в случае больших концентраций борсодержащих веществ в обрабатываемых стоках.

Обработка сточных вод, получаемых при переработке борсодержащего сырья, известковым молоком позволяет в значительной степени снизить и стабилизировать концентрацию бора. В этом случае удастся снизить концентрацию борного ангидрида с 2,5–2,7 до 0,20–0,25%. При добавлении известкового молока из борсодержащих растворов кристаллизуются бораты кальция. Состав боратов  $x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  зависит от условий осаждения. Так при температуре 25°С образуются бораты соотношением  $x:y:z = 2:3:13$  и  $1:1:6$ , при 80°С бораты  $2:3:9$  и  $1:1:4$  [1–3], при 95°С выделены бораты  $2:1:1$ ,  $2:3:7$ ,  $1:3:5$  и при внесении затравки —  $4:5:7$ ,  $2:3:5$ ,  $2:7:8$  [4]. Наибольший практический интерес с точки зрения дальнейшей реализации представляет гексагидрат дибората кальция  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $1:1:6$ ). Борат осаждается по реакции:



Необходимо отметить, что на процесс осаждения существенно влияет температура, качество известкового молока и значение pH [5, 6]. Для получения бората состава  $1:1:6$  необходима температура не выше 25–30°С. Оптимальная температура — 22–27°С. Для получения бората стабильного состава и максимального извлечения бора из раствора, pH реакционной среды должно находиться в интервале  $11,4 \pm 0,20$  [3]. Кроме того найдено, что гранулометрический и химический составы дибората кальция зависят от содержания примесей в очищаемом растворе и известковом молоке. Очистка известкового молока должна обеспечить содержание недопада не более 0,2%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,015% при общем содержании активного  $\text{CaO}$  — 10%.

В процессе осаждения бората  $1:1:6$  образуется небольшое количество аморфного бората кальция переменного состава. Количество  $\text{B}_2\text{O}_3$  в аморфной части осадка относительно постоянно и массовое отношение  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$  находится в пределах 0,85–1,05. В кристаллическом продукте это отношение всегда близко к теоретическому — 1,24 [6]. Выход бора в аморфную фазу составляет до 10–15% от его содержания в растворе.

В процессе получения товарного дибората кальция лимитирующей является стадия роста кристаллов, причем максимальный размер которых не превышает, как правило, 50 мкм. Концентрация оксида бора в жидкой фазе при смешении реагентов в течение 1–3 мин при 25°С снижается с 1,5 до 0,15–0,17%, т. е. практически до равновесной величины.

Заметно, что при очистке сточных вод с большим содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  при прочих равных условиях осадок содержит больше кристаллической фазы.

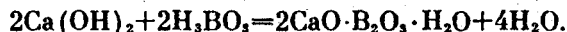
Подобный же эффект получается при наличии в реакторе определенного количества затравки.

Разработана конструкция реактора [4], обеспечивающая отделение мелкодисперсных примесей от кристаллической фазы в процессе синтеза дибората кальция. Выход товарного бората в данном случае составляет  $96,8 \pm 0,5\%$ , при этом борат кальция является однородным по химическому и гранулометрическому составам.

Присутствие борсодержащих углеводородов керосина и полиакриламида (ПАА) в сточных водах не влияет на эффективность извлечения борной кислоты [7]. Однако кристаллы бората кальция, осажденного из раствора, содержащего эти органические примеси, имеют угловатую форму, наблюдается тенденция срастания кристаллов друг с другом, потеря правильной формы, соответствующей внутренней структуре кристалла. Это объясняется тем, что примеси влияют на процесс кристаллизации через изменение структуры раствора и через адсорбцию на гранях кристалла, вызывая изменение скорости их роста.

Совместное осаждение боратов кальция и меди позволяет выделить из раствора, содержащего  $0,2-0,4\%$   $B_2O_3$ , до  $93-95\%$  бора. В растворе, после осаждения, содержится  $0,03\%$   $B_2O_3$ , а в осадке  $22,4\%$   $B_2O_3$ ;  $18,3\%$   $CuO$ ;  $36,3\%$   $CaO$  и  $23,1\%$   $H_2O$ . Несколько худшие результаты получаются при соосаждении бората кальция с другими микропримесями — марганцем и кобальтом [8].

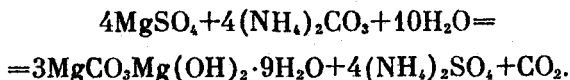
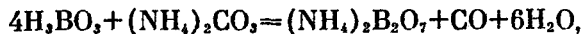
Снижение содержания борной кислоты в очищаемых водах может быть достигнуто путем выделения при температуре  $95^\circ C$  дикальций бората  $2CaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ , который имеет низкую растворимость. Для этого сточные воды, содержащие до  $0,25\%$   $B_2O_3$ , обрабатывают известковым молоком при дозировке последнего в пересчете на  $CaO$   $130-170\%$  от стехиометрии [9] по уравнению реакции:



Остаточное содержание  $B_2O_3$  в сточной воде составляет  $0,03-0,04\%$ .

Необходимо отметить, что извлечение бора из сточных вод осаждением труднорастворимых боратов кальция широко реализовано в промышленном масштабе.

Маточные растворы производства борной кислоты, содержащие  $B_2O_3$  —  $1,3-1,6\%$ ;  $MgSO_4$  —  $21-23\%$ ;  $H_2SO_4$  —  $0,2-0,6\%$ , обрабатывают так же окисью магния [10]. В данном случае осаждаются бораты магния состава:  $x B_2O_3 \cdot y MgO \cdot z H_2O$ . При температуре  $95^\circ C$ , норме  $MgO$   $4,5$  моль на  $1$  моль  $B_2O_3$ , и времени перемешивания  $2$  ч осаждается более  $90\%$  бора, а в фильтрате после отделения осадка, содержится  $0,26\%$   $B_2O_3$ . Обработка данных маточных растворов аммиаком и оксидом углерода или углекислым аммонием позволяет получить боросульфатаммоний и магнезию:



Осадок углемagneйовой соли отделяют от раствора, раствор нейтрализуют  $H_2SO_4$  и высушивают, получая боросульфатаммоний, содержащий  $6\%$   $B_2O_3$ ,  $70\%$   $(NH_4)_2SO_4$  и  $20\%$   $MgSO_4$ .

Необходимо отметить, что осадки боратов марганца и магния могут быть использованы для получения борной кислоты. Борат кальция используется как заменитель борной кислоты в ряде химических процессов. Предлагается так же высокотемпературная переработка осадка, образующегося при отстаивании борсодержащих сточных вод и имеющего состава:  $B - 7\%$ ,

$B_4C - 15\%$ ,  $B_2O_3 - 60\%$ , сажа —  $18\%$ , с целью получения карбида бора [7].

Сточные воды, содержащие 40–50 г/л борной кислоты могут быть использованы при производстве борщелоков [11]. Для этого их обрабатывают содой в количестве, необходимом для образования тетрабората



и для получения продукта с отношением  $Na_2CO_3 : Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  не более 10.

Борная кислота в водных растворах образует комплексы с винной и триоксиглutarовой кислотами. Таким образом, бор можно выделить из очень разбавленных растворов, осаждая в виде солей этих кислот [12].

Методы извлечения бора из сточных вод осаждением малорастворимых боратов достаточно просты в реализации и широко применяются в промышленном масштабе. Однако применение этих методов оправдывает себя в слабоминерализованных системах с концентрацией  $B_2O_3$  не ниже 0,3–0,5%. Присутствие хлоридов и сульфатов щелочных металлов в растворе снижает качественные показатели процесса. Одним из недостатков метода является невозможность достижения глубокой очистки стоков от борной кислоты.

### III. ИЗВЛЕЧЕНИЕ БОРА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТАХ

При осаждении из водных растворов, гидрооксидов некоторых металлов в той или иной степени захватывают ионы бора. Причина соосаждения объясняется образованием боратов соответствующих металлов.

Границы практической применимости данного метода от 1 до 3 г/л по  $B_2O_3$ . Верхняя граница обусловлена временем защитного действия сорбента, а нижняя — образованием разбавленных по бору элюатов при регенерации сорбента, что затрудняет извлечение из них бора при дальнейшей переработке.

В качестве сорбентов исследованы гидрооксиды различных металлов —  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_4$ ,  $Ti(OH)_4$ ,  $Mn(OH)_2$ , а также  $Ni(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Zn(OH)_2$  [13–16]. Величина соосаждения бора с этими гидрооксидами возрастает с усилением основных свойств. Так, для концентрации бора 0,31 г/л,  $Ni(OH)_2$  соосаждаёт 90% бора;  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$  — 60%,  $Zn(OH)_2$  — 25%. Это позволило предположить обменный механизм: борат-ионы  $\rightleftharpoons$  OH-ионы гидрооксидов. Однако  $Zn(OH)_2$  сорбирует значительно меньше бора, чем предполагалось, а  $Cu(OH)_2$  не сорбирует совсем. Это можно объяснить наличием, наряду с ионным обменом, химического взаимодействия с образованием боратов, что было подтверждено изучением влияния концентрации борат-ионов на сорбцию борной кислоты. При изменении концентрации бора в растворе от 0,31 до 31 г/л величина соосаждения для  $Zr(OH)_4$  изменялась от 0,037 до 0,806 г/л, а для  $Ni(OH)_2$  — от 0,099 до 3,534 г/л. ИК-Спектры гидрооксидов, осажденных из растворов борной кислоты различной концентрации, позволяют сделать вывод, что при взаимодействии соли никеля с борной кислотой образуется борат никеля, который соосаждается вместе с  $Ni(OH)_2$ , причем структура бората сходна с улекситом  $CaNa[B_5O_6(OH)_2] \cdot 5H_2O$ , а для гидрооксидов  $Al(OH)_3$ ,  $Zr(OH)_4$  имеет место ионный обмен.

Приводятся данные [5, 6] о получении боратовых концентратов из нефтяных вод (0,25–0,46 г/л по  $B_2O_3$ ) с помощью  $Mg(OH)_2$ ,  $MgO$  и обожженного доломита ( $MgCO_3 + CaCO_3$ ). При извлечении бора гидрооксидом магния сорбционная емкость составила 0,3% по  $B_2O_3$ , что практического интереса не представляет. Используя в качестве сорбентов оксид магния и обожженный доломит, в статических условиях при соотношении сорбента

к раствору 1:100 и 8-часовом контакте, можно извлечь 50–70%  $B_2O_3$ , причем эта величина не зависит от степени минерализации рассолов. В динамических условиях возможно почти полное извлечение бора (до остаточного содержания 20 мг/л  $B_2O_3$ ). Однако стоимость оксида магния достаточно велика, поэтому целесообразно использовать обожженный доломит. Установлены [17] параметры процесса: отношение твердой и жидкой фаз (Т:Ж) 1:100, температура 30–45°С, значение pH 9. При этих условиях очистка от бора составляет 90%.

Разработан способ очистки высокоминерализованных природных растворов от бора [18], включающий обработку их гидрооксидом хрома в количестве 2–12 г на 100 мл раствора при pH 8,5. Сорбент подают в два приема равными порциями, после чего перемешивают раствор 30 мин. При времени отстаивания суспензии 30 мин эффективность извлечения бора достигает 65%. Природа аниона исходной соли хрома и его концентрация практически не влияет на извлечение бора в интервале значений pH 6,8–12 [19].

Синтезирован сорбент МНГ, представляющий собой гранулированный гидрооксид магния-никеля (МНГ) [20]. Сравнение этого сорбента с гидрооксидом циркония показывает, что в статических условиях скорости установления равновесия на сорбенте МНГ почти в два раза выше, однако, емкость гидрооксида циркония больше. Опыты, проведенные в динамических условиях, показали, что при сорбции бора из концентрированных рассолов предпочтение следует отдать гидрооксиду циркония.

Разработана технология извлечения бора сорбентом на основе гидрооксидов циркония и магния-никеля, включающая многоциклическое контактирование растворов с сорбентом, регенерацию сорбента щелочным раствором и выделение бора из элюатов соединениями одно- или двухвалентных металлов с образованием труднорастворимых боратов и маточного раствора [21]. Маточный раствор предыдущего цикла подвергается контактированию с сорбентом перед его регенерацией в последующем цикле.

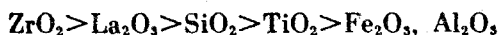
В качестве сорбента предложен гидрооксид циркония [23], который получают непосредственно в борсодержащих растворах. Гидрооксид циркония имеет достаточно высокую степень осаждения бора. Так, из раствора, содержащего около 1 г/л  $B_2O_3$ , после четырехкратного осаждения, извлечение бора составляет 98,5%. Из осадка бор извлекают, переводя его в бурый натром и выщелачивая осадок теплой водой. Изучены также [23] сорбционные свойства гидрооксида циркония гранулированного (КГЦ) замораживанием и гель-золь методами. Извлечение бора проводилось из сточных вод с общей минерализацией 4,2 г/л, высокой концентрацией борной кислоты и значений pH 5. Емкость сорбентов, полученных данными способами составляет 44,9 и 38,2 мг/г соответственно.

Устойчивые многоядерные соединения нитрата циркония обладают повышенной способностью вступать во взаимодействие с боратами [24]. Сорбцию  $H_2BO_3$  проводят в статических условиях, время установления равновесия — 30 мин. Соотношение твердой фазы к жидкости 1:30. При содержании  $H_2BO_3$  в стоках от 0,5 до 2,5 г/л процент извлечения кислоты не зависит от ее концентрации. Наибольший эффект сорбции наблюдается при pH 9 и достигает 90% за один цикл. Установлено, что нагревание способствует сорбции.

Исследования сорбции бора гранулированными гидрооксидами металлов из растворов борной кислоты и природных хлормagneйевых рассолов в статических условиях при концентрации бора от 0,05 до 0,25% по  $B_2O_3$  показали [25], что оптимальные условия сорбции достигаются при значении pH 3,5–4,0 и температуре 35–40°С. По величине равновесной сорбционной емкости гидрооксиды металлов располагаются следующим образом:  $Zr^{4+}$  (в растворе NaCl)  $> Al^{3+} > Zr^{4+} > Fe^{3+}$ .

Максимальную емкость имеет гидроксид циркония, этот сорбент испытывали и в динамических условиях. Максимальная величина емкости достигается при скорости потока очищаемого раствора 0,2–0,5 мл/мин, температуре 25–30° С и значения pH 3,5–4,0.

Согласно исследованиям [26], эффективность захвата бора из воды различными гидроксидами при значениях pH 8,2–8,3 характеризуется следующим рядом:



Присутствие некоторых ионов достаточно заметно влияет на процесс извлечения бора гидроксидами металлов. Так, например, присутствие хлоридов натрия и лития способствует возрастанию емкостей к борат-ионам гидроксидов цинка, никеля, железа, алюминия и олова. Это объясняется [27] влиянием данных электролитов на строение ионов бора в растворе. Наряду с этим, поглощение борат-ионов уменьшается в присутствии анионов, располагающихся в ряд:  $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ , причем с увеличением концентрации бора в исходном растворе влияние анионов заметно уменьшается [28–32].

Достаточно подробно изучено извлечение бора гидроксидами алюминия и железа [33]. За основные факторы процесса приняты концентрации и природа гидроксидов, время контактирования и значения pH реакционной среды. Гидроксид алюминия получали добавлением к пробе сточной воды сернокислого алюминия, гидроксид железа — добавлением хлорида железа. Максимальный эффект извлечения бора наблюдается при значениях pH 7,0–9,0 и достигается в момент образования гидроксидов, т. е. разделение суспензии, с целью извлечения отработанного гидроксида, целесообразно проводить в контактном осветлителе или на контактном фильтре. При увеличении концентрации гидроксида эффект соосаждения увеличивается, однако такие зависимости носят нелинейный характер и увеличение эффекта соосаждения имеет место до определенного значения.

Удаление бора из природных рассолов [34] наиболее эффективно при применении сорбента  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве 0,5–20% к массе рассола. Суспензию, содержащую сорбент, нагревают до 60–80° С и перемешивают при этой температуре в течение 30–60 мин. Остаточное содержание бора в рассоле составляет менее 50 мг/л, степень извлечения достигает 87–97%. Сорбент отделяют от раствора отстаиванием, после чего бор десорбируют 10%-ным раствором маннита. В качестве десорбентов можно использовать растворы глицирина, сорбита и ряд других. Предложена [55] очистка хлормagneйевых рассолов от соединений бора активированным оксидом алюминия или активированным бокситом. При соотношении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к массе рассола как 1 : 4 степень очистки составляет 91%.

Интересными являются исследования [36] сорбционных свойств золы, образующейся после сжигания угля. Поскольку в ее составе содержатся ионы натрия, калия, кальция, магния, алюминия и железа, при повышенных значениях pH образуются гидроксиды перечисленных металлов, которые связывают борат-ионы.

Таким образом, можно отметить, что наиболее эффективным неорганическим сорбентом является гидроксид циркония, который однако, имеет серьезный недостаток — низкую механическую прочность, что создает препятствия для его использования в промышленности. Высокую эффективность по извлечению бора проявляет так же гидроксид алюминия.

Метод соосаждения бора с гидроксидами металлов позволяет достичь высокого эффекта очистки сточных вод от бора, но он менее критичен к содержанию растворенных солей щелочных металлов. Однако необходимо добавить, что данный метод сложен в технологическом

оформлении: низки скорости фильтрования, требуется постоянная регенерация осадка носителя, что связано с затратами кислот и щелочей. Получаемые осадки, как правило, малоконцентрированы по бору, не обладают постоянством состава и нуждаются в дополнительной переработке. В промышленном масштабе процесс широкой реализации не получил.

#### IV. СОРБЦИЯ БОРАТ-ИОНОВ НА АНИОНООБРАЗНЫХ СМОЛАХ

Методы извлечения бора с помощью ионообменных материалов применимы в основном для слабоминерализованных водных растворов с достаточно низким содержанием  $B_2O_3$  (до 2–3 г/л) [9]. Необходимость применения ионообменных методов возникает при глубокой очистке сточных вод, а также при извлечении бора для аналитических и хроматографических целей, разделении изотопов.

Исследования сорбционных свойств [37, 38] анионообменных смол среднего и слабоосновного типов для извлечения бора из сточных вод показали, что более селективными по бору являются слабоосновные аниониты поликонденсационного типа, содержащие наряду с первичными, вторичными и третичными аминными и гидроксильные группы. Из чистых растворов борной кислоты, содержащих 0,28%  $B_2O_3$ , извлекается до 80% бора, но для достижения этой степени очистки требуется большое время контактирования. Наличие солей металлов в растворах снижает степень извлечения бора.

Этот факт, а также небольшая обменная емкость сорбентов позволяют отметить смешанные и сильноосновные сорбенты как более перспективные, однако последние не проявляют к борат-ионам селективности.

В литературе существует достаточно много данных и рекомендаций по применению отечественных ионитов. Так, например, анионит АВ-17 предлагается использовать для выделения борной кислоты из теплоносителей, водных растворов солей, сточных вод [39–42]. Для извлечения бора из теплоносителей энергетического реактора атомной электростанции использовали анионит АВ-17 в ОН-форме [43], эффект очистки достигает 99,5%, динамическая емкость ионита составляет 100–120 г/л. Установлено [44], что при увеличении концентрации борной кислоты в 10 раз сорбция бора увеличивается в 2–4 раза, а повышение температуры от 18 до 50°С снижает извлечение бора, особенно для разбавленных растворов. Регенерацию ионита проводят раствором гидроксида калия, элюат обрабатывают в электродиализной ячейке с катионитовой и биополярной мембранами, в результате чего извлекают 98% борат-ионов.

Сорбционная емкость анионита АВ-29 по бору составляет 507 мг/л при контактировании ионита с раствором, значение pH которого равно 6 [45]. По сравнению с анионитом АВ-17 эффективность АВ-29 в 1,7 раза выше.

По данным исследований [46], емкость по бору увеличивается в ряду анионитов: АВ-17×8, АВ-29, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АН-31, т. е. по мере увеличения содержания в ионите гидроксильных групп. В присутствии солей емкость сорбентов резко понижается (особенно у анионита АВ-17) из-за высокого ионообменного сродства ионов  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$ . Влияние катионов на сорбцию бора уменьшается в ряду:  $K^+ > Na^+ > Zn^{2+} > Mg^{2+}$ , что, видимо, обусловлено различной способностью катионов к гидратации. Так, присутствие даже небольших количеств  $NaCl$  и  $ZnCl_2$  резко уменьшает емкость ионитов по бору.

Для извлечения бора из минерализованных вод высокоэффективными комплексообразующие сорбенты АНБ-11 и АНБ-11м [47, 48]. Статисти-

ческая емкость данных анионитов 80 мг/л, оптимальное значение pH контактирования борсодержащих вод и сорбентов равно 7. Присутствие солей практически не влияет на процесс сорбции. Сорбенты отличаются хорошими кинетическими показателями, легко регенерируются HCl, прошли промышленные испытания [49]. Для повышения степени очистки сорбции ведут на анионитах, предварительно обработанных метанолом.

Особый практический интерес представляют исследования по поиску ионообменных материалов, обладающих селективностью к борат-ионам.

С целью повышения сорбционной емкости по бору проведена химическая модификация анионитов аминоэпоксидного типа, обеспечивающая увеличение концентрации гидроксильных групп [50]. Таким путем были получены аниониты аминоэпоксидного [51] и эпоксиаминного типов Б-8, Б-257 [52], СБ-1 [53]. Экспериментальные данные по извлечению бора из природных концентрированных хлормagneйевых рассолов, проведенные в статических условиях, показали, что оптимальными для сорбции бора являются концентрации  $B_2O_3$  более 1 г/л и температура раствора 40°С. Равновесная емкость ионитов при этих условиях составляет 110 мг/ч. Однако при концентрации  $B_2O_3$  ниже 1 г/л, емкость сорбента резко падает и ионообменная очистка становится малоэффективной.

Так, например, ионит СБ-1, содержащий в своей структуре селективные к бору гидроксильные и аминные группы, может быть использован для эффективного извлечения бора из растворов с концентрацией 2–3 г/л  $B_2O_3$ , однако, из-за неустойчивости борат-ионов, бор не может быть извлечен до значений ПДК. Изучение зависимости емкости сорбента по бору от pH показало, что максимум приходится на значения 7,4–8,8, полная динамическая обменная емкость ионита составляет 160 мг  $B_2O_3$  на 1 г смолы. Степень извлечения бора составляет 82% при исходном содержании  $B_2O_3$  – 1,2–3,22 г/л [54]. При сравнении ионита СБ-1 с неорганическим сорбентом на основе гидрооксида циркония КГЦ, свойства которого обсуждались в предыдущей главе, следует отметить, что этот сорбент позволяет проводить более глубокую очистку растворов, а сорбент СБ-1 обладает на порядок более высокой механической прочностью [55]. Равновесное значение pH зависит от содержания солей в растворе. При высоком содержании солей pH сорбции отличается от исходного значения не более, чем на 1–2 единицы, при низком – pH 8,5–9,5, что связывают с «буферной» способностью примесей.

Смолы с активными группами пирокахетина имеют достаточно высокую емкость по борат-ионам. Исходя из этого синтезирован сорбент АНПК-31, представляющий собой анионит АП-31, модифицированный пирокахетином [56]. При значении pH 7,5 данный ионит извлекает 60 мг бора на 1 г смолы.

Разработана технология получения сорбента [57], основанная на применении хитозана (продукт гидролиза хитина), представляющего собой глюкозамин полисахарид. Раствором хитозана покрывают гранулы  $Fe_2O_3$ , которые связывают бор в комплексы хитозана. Эффективность очистки – 70%. Способ очистки подтвержден промышленными испытаниями.

Достаточно полно к настоящему времени изучено взаимодействие борной кислоты с полиоксисоединениями, к которым относятся алифатические и циклические диолы и триолы, многоатомные спирты и фенолы. Одним из сорбентов, обладающих высокой селективностью, является поливиниленгликоль (ПВГ) [58], представляющий линейный нерастворимый порошкообразный полимер. Его емкость составляет 91,4 мг  $B_2O_3$  на 1 г сорбента, увеличение pH раствора с 3,5 до 8,5 увеличивает степень извлечения бора. Повышение содержания солей щелочных металлов и магния также улучшают сорбцию борат-ионов. Однако ПВГ не получил широкого распространения из-за эксплуатационных свойств, а также



невозможности получать концентрированные растворы в процессе десорбции.

Большое внимание уделяется получению полимеризационных сорбентов с аминополиольными группами, способными селективно извлекать борные соединения из водных растворов с концентрацией  $B_2O_3$  от 0,5 до 1 г/л и более [59]. Пример такого сорбента — смола Амберлит ХЕ-243, проявляющая большую избирательность к бору в нейтральной и щелочной средах. В кислой среде емкость ионита резко падает. Эти величины составляют 1,74; 1,5 и 0,7 мг-экв/л соответственно. Присутствие  $NaCl$  и  $MgCl_2$  не влияет на эффективность процесса, который проводят в слабощелочной среде. Смола рекомендована для извлечения боратов из природных рассолов.

Синтезированы сорбенты с использованием в качестве полиоламина три(оксиметил) аминометана [60]. Емкость этих сорбентов достигает величины около 70 мг  $H_2BO_3$  на 1 г смолы из растворов, содержащих 1 г/л борной кислоты, и 50 мг на 1 г смолы из растворов с высоким содержанием солей. Оптимальное значение pH сорбции составляет 7. Присутствие солей практически не влияет на емкость сорбентов по бору, поэтому их целесообразно применять для извлечения бора из растворов на сильном солевом фоне. Взаимодействие борат-ионов с сорбентом на основе N-метилглюкамина носит аналогичный характер. Однако при использовании этих сорбентов в хлороформе, максимум сорбции смещается в более щелочную область. Смолы легко регенерируются соляной кислотой, хуже — горячей водой и щелочью. Процесс сорбции протекает менее эффективно в присутствии сульфата магния. Наличие  $MgCl_2$  увеличивает емкость смолы по бору, что, по-видимому, связано с высаливанием бора в фазу сорбента. Присутствие  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $LiCl$  практически не влияет на емкость смолы. Установлено, что кинетика процесса весьма существенно зависит от концентрации борной кислоты в растворе.

Следует отметить, что емкость всех сорбентов на основе фенолсодержащих смол ниже, чем у Амберлита ХЕ-243 и его аналогов, наиболее оптимальным комплексобразующим сорбентом является смола на основе N-метилглюкамина. Кроме того, большим преимуществом полимеризационных сорбентов, по сравнению с поликонденсационными фенолсодержащими смолами, является их высокая химическая устойчивость.

Интересно предложение использовать для очистки борсодержащих сточных вод активный уголь, пропитанный метиленовым голубым красителем [61–63]. Довольно высокая эффективность очистки борсодержащих сточных вод достигнута при использовании активированного угля марки «Filtrisorb». Степень очистки составила 90% при исходной концентрации бора 5–30 мг/л.

Заслуживающим внимание является извлечение бора смесью органических и неорганических сорбентов [64]. Способ состоит в обработке анионита раствором оксалата циркония, затем аммиаком при значении pH 9–10. Сорбенты, приготовленные на основе анионитов АВ-17-12П, АН-2Ф, ПД7-10Г достаточно эффективны в очистке воды от борсодержащих веществ (65%). Однако технология их изготовления сложна.

Таким образом, можно заключить, что сорбционный способ обладает рядом очевидных достоинств, позволяет достаточно глубоко очищать раствор без вторичного его загрязнения. К недостаткам сорбционной технологии, осложняющим ее практическое применение, относятся отсутствие промышленного производства сорбентов с требуемыми качествами, низкие скорости сорбции и экономические показатели процесса.

## V. ЭКСТРАКЦИЯ БОРА ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Экстракция бора органическими растворителями является одним из высокоэффективных и селективных способов. Исследования показали, что наиболее эффективными экстрагентами для борных ионов являются гидроксилсодержащие органические соединения. В общем случае, чем больше гидроксильных групп содержится в структуре органического вещества, тем выше его эффективность. Концентрацию гидроксильных групп можно увеличить либо уменьшая молекулярную массу одноатомных спиртов, либо увеличивая число гидроксильных групп в молекуле при переходе к полиолам. Вследствие этого выявилось два основных направления в изучении экстракции бора — экстракция одно- и многоатомными спиртами.

Исследования по ряду спиртов показали, что эффективность экстракции бора спиртами снижается с увеличением их молекулярной массы. По уменьшению эффективности экстракции бора спиртами они располагаются в ряд: *n*-бутанол, *изоб*-бутанол, *n*-пентанол, *изо*-пентанол, . . . , *n*-октанол, . . . , *изо*-додеканол.

При увеличении концентрации высаливателя, например,  $MgCl_2$  в водной фазе, порядок приведенного выше ряда, в общем, сохраняется, но спирты изостроения становятся намного эффективнее спиртов нормального строения. При этом в концентрированных растворах  $MgCl_2$  эффективность спиртов разветвленного строения усиливается с ростом длины углеродной цепи. Порядок эффективности среди спиртов становится другим: *изо*-октанол, . . . , *изо*-пентанол, *изо*-бутанол, *n*-пентанол, *n*-бутанол, *n*-нонанол.

Таким образом, при извлечении бора из бишофитовых рассолов, наиболее эффективными органическими экстрагентами являются *изо*октанол и *изо*амиловый спирт. Часто, для увеличения эффективности выделения бора, применяют смеси нескольких органических растворителей. Так, например, предложен экстрагент бора [65] для извлечения борной кислоты, представляющий смесь спиртов жирного ряда: *изо*-амиловый — 60–70%, *изо*-бутиловый — 20–25%, пропилбутиловый — 5–10%. Экстрагент селективен к бору, не смешивается с водой. Максимальная степень извлечения бора составляет 99% и может быть достигнута при содержании бора в исходном растворе 1 г/л.

Достаточно большое внимание уделяется исследованиям по экстракции борной кислоты из водных растворов диолами. Достаточно высокая степень извлечения бора [66] достигается при использовании 2-пропил-1,3-гептандиолом (I); 2-бутил-1,3-октандиолом (II); 2-изопропил-6-метил-1,3-гексациолом (III); 2,2,4-триметил-1,3-пентадиолом (IV), 2,2,5-триметил-1,3-гексациолом (V).

**Значения коэффициента распределения борной кислоты при экстракции 2-замещенными β-диолами**

№ экстрагента	$K_D$		
	чистый раствор борной кислоты	раствор борной кислоты, насыщенный NaCl	раствор борной кислоты, насыщенный $MgCl_2$
(I)	13,8	39	14,9
(II)	14,6	—	58
(III)	20	40	30
(IV)	31	42	—
(V)	30	37	53

Лучшими разбавителями экстрагентов (I) — (II) являются хлорпроизводные углеводов, толуол и может быть использован керосин, а для экстрагентов (IV) и (V) — хлороформ. В таблице приведены равновесные коэффициенты распределения  $K_p$  борной кислоты при экстракции 0,5 М раствором экстрагентов (I) — (V) в хлороформе из 0,1 М раствора борной кислоты, не содержащих электролиты и на фоне насыщенных рассолов хлоридов натрия и магния при температуре 20°С. С увеличением концентрации экстрагента в разбавителе степень экстракции растет. Максимальный коэффициент распределения наблюдается при десятикратном молярном избытке экстрагента. Снижение концентрации борной кислоты в экстрагируемом растворе до 0,31 г/л не вызывает уменьшения степени экстракции при использовании экстрагентов (I) — (IV), но несколько снижается степень экстракции (с 96,78 до 90,26%) в случае экстрагента (V). Исследованные экстрагенты извлекают борную кислоту в широком интервале значений pH. Однако при значении pH более 8, степень извлечения бора резко падает, особенно в случае (IV) и (V). Реэкстракцию органических растворителей проводят раствором щелочи.

Разработан [67] перспективный экстрагент бора Яррезин-Б, представляющий собой аминофенолформальдегидный полимер. Экстрагент прошел промышленные испытания.

В качестве экстрагентов предложены [68] алкилпирокаветины и метилловые производные алкилфенолов. Указанные вещества в присутствии добавок ароматических аминов экстрагируют бор из нейтральных и слабокислых растворов. Реэкстракцию проводят растворами минеральных кислот.

Работы по поиску эффективных экстрагентов бора продолжаются. Следует отметить, что экстракция является перспективным методом извлечения бора из рассолов, обладающим такими преимуществами, как легкость автоматизации, высокая скорость протекания процесса, непрерывность, высокая чистота получаемого продукта. Но, наряду с этим, метод имеет серьезные недостатки, ограничивающие его применение: сложность оборудования, частичная растворимость органических экстрагентов в воде, что приводит к потере дорогостоящих реагентов и создает некоторую экологическую проблему.

## VI. ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ БОРСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

В некоторых случаях представляют определенный интерес термические методы извлечения бора из промышленных стоков. Ниже остановимся на некоторых из них.

Способ, в основе которого лежит выпаривание, обеспечивает полную утилизацию борсодержащих соединений и ликвидацию борсодержащих стоков. В упаренные растворы при охлаждении вводят затравочные кристаллы, тем самым повышая полноту высаливания борной кислоты. Эта технология разработана для процессов травления и формовки фольги, где содержание борной кислоты составляет 10 г/л.

Сточные воды гальванического производства, содержащие борофториды, также обрабатывают выпариванием. Усовершенствование данного метода, по сравнению с описанным выше, состоит в том, что предварительно к сточным водам добавляют гидроксид щелочного металла до pH 8 и отделяют осадок гидрооксидов металлов. Это предотвращает инкрустацию аппаратуры.

Выпаривание часто используется при очистке борсодержащих сточных вод атомных электростанций [69]. К радиоактивным сточным водам, содержащим борную кислоту в количестве менее 2,4%, добавляют натрон-

ную известь до установления значения рН 6,8—7,7. Затем стоки концентрируют выпариванием до содержания борной кислоты 25—54%. Дистиллят охлаждают и сбрасывают в водоем, а концентрированные стоки — в отстойник, где при охлаждении происходит кристаллизация борной кислоты. К кубовому остатку, с целью снижения значения рН и интенсификации процесса кристаллизации, добавляют щавелевую кислоту. Надосадочную жидкость обрабатывают раствором перманганата калия и направляют в выпарной аппарат.

Предложена [70] очистка сточных вод, содержащих соединения бора и органические вещества, которая заключается в том, что воды подвергают сжиганию в присутствии пара в количестве, позволяющем переход большей части бора в  $\text{H}_2\text{BO}_3$ . Способ позволяет регенерировать тепло и борную кислоту, однако, является очень энергоемким.

В общем случае, термический метод очистки является энергоемким, а в сочетании с другими методами значительно усложняет технологию.

## VII. ДРУГИЕ СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ БОРА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Достаточно большое внимание уделяется извлечению бора из водных систем электрохимическими методами и методом обратного осмоса. Данные методы представляют интерес при получении высокочистых борных продуктов, а также в случае необходимости глубокой очистки вод от соединений бора.

Для извлечения борной кислоты предложены [71] жидкие мембраны на основе  $\beta$ -диолов, помещенных между двумя полупроницаемыми перегородками. В качестве  $\beta$ -диолов использовались 2-бутил-1,3-октандиол; 2-пропил-1,3-гептандиол; 1,3-нонандиол, растворенные в гептане, бензоле, хлорбензоле или изоамиловом спирте. Степень извлечения борной кислоты из растворов возрастает линейно от 45 до 87% с увеличением концентрации диолов в жидкой мембране от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  моль/л, плотность тока составляет 0,5—10 мА/см<sup>2</sup>. Во всех случаях наиболее высокий процент извлечения борат-ионов через мембрану наблюдается при использовании в качестве растворителя жидкой мембраны изоамилового спирта, а наименьший эффект — бензола. Исследования [72] влияния рН при электродиализе борсодержащих вод показали, что оптимальные значения рН проведения процесса лежат в интервале 9,1—9,6.

Варьируя состав жидкой мембраны можно достаточно полно осуществить извлечение и концентрирование борной кислоты из водно-солевых растворов. Электрохимическая очистка осуществляется также с помощью ионообменных диафрагм, представляющих собой пленки из ионообменной смолы и наполнителя. Диафрагмы обладают низкой гидродинамической проницаемостью, а в воде собственной электрической проводимостью [9]. Помимо концентрирования борсодержащих растворов электролизеры с ионитными мембранами могут найти применение при избирательном электрохимическом разложении борсодержащего сырья.

Предложена технология [73, 74] очистки борсодержащих сточных вод, образующихся в процессе никелирования, методом обратного осмоса. На первой ступени при рН 6 отделяют никель, после чего проводят вторую ступень очистки, а концентрат борной кислоты, полученный на второй стадии утилизируют.

В качестве материала мембраны, при очистке сточных вод от бора обратным осмосом, используют гетероциклические полимерные материалы [75], в том числе фторированные и модифицированные полиамиды. Так, при использовании полипиперазинамидной мембраны, при рН среды 8,4 степень выделения бора составляет 83%, а при значении рН 11 эффективность увеличивается до 95%.

Для извлечения борной кислоты из сточных вод атомных электростанций [76] применен каскад аппаратов обратного осмоса. Процесс проводят при значениях pH 5–6,5 и температуре окружающей среды.

Разработана мембрана [77, 78], полученная наложением ацетатцеллюлозной пленки на полиамидную. Активную поверхность полиамидной пленки предварительно обрабатывали соединениями, выбранными из группы:  $\text{СаМоО}_4$ ,  $\text{СоWO}_4$ ,  $\text{РbWO}_4$ ,  $\text{СаWO}_4$  и др. Селективность такой мембраны на 11,3%, а производительность на 14,5% выше, чем у обычной двойной мембраны.

Использование электрохимического метода, а также метода обратного осмоса для извлечения борных соединений из водных растворов требует дальнейшего изучения, совершенствования конструкций электролизеров, улучшения качества мембран.

\* \*  
\*

Извлечение бора из водных систем, как видно из вышеизложенного материала, осуществляется рядом методов. Выбор метода очистки существенно зависит от концентрации борной кислоты в сточной воде.

Очистка вод от бора соосаждением с гелеобразными осадками гидроксидов металлов требует затрат, связанных с регенерацией осадков. В технологии этот метод широко не реализован.

Экстракция бора органическими соединениями является достаточно эффективным, селективным способом, при содержании борной кислоты выше 3 г/л, обладает рядом преимуществ. Но наряду с этим, метод имеет серьезные недостатки, ограничивающие его применение: сложность оборудования, частичная растворимость органических экстрактов в воде, что создает некоторую экологическую проблему.

Способ, в основе которого лежит выпаривание, является энергоемким, а в сочетании с другими методами значительно усложняет технологию.

Методы извлечения бора с помощью различного вида ионообменных материалов разработаны в основном для водных растворов с относительно низким (до 2–3 г/л) содержанием борной кислоты. Невысокие обменные емкости и отсутствие селективности большинства смол к соединениям бора делают их практическое применение довольно сложным.

Наиболее распространенным методом извлечения борной кислоты из сточных вод является реагентный метод осаждения бора известковым молоком в виде малорастворимого бората кальция. Метод оправдывает себя в водных системах с концентрацией по  $\text{В}_2\text{О}_3$  — 1,3–1,5%.

Необходимо отметить, что целесообразность применения метода извлечения бора из сточных вод необходимо рассматривать для каждого конкретного случая.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эффендиев Г. Х. Химия боратов. Рига: Зинанте, 1978. 148 с.
2. Куршакова Л. Д. Физико-химические условия образования боросиликатных мезоструктур. М.: Наука, 1976. 274 с.
3. Каверзин Е. К., Плышевский Ю. С., Фугорянский А. Я. // IV Областная научно-техническая конф. по химии и химической технологии. Пермь, 1973. Ч. 1. С. 47.
4. Каверзин Е. К. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988. 16 с.
5. Года Г. К. Синтезы боратов. Рига: Зинанте, 1971. Ч. 1. 58 с.
6. Ткачев К. В., Плышевский Ю. С. Технология неорганических соединений бора. Л.: Химия, 1983. 208 с.
7. Родионов А. И., Войтова О. М., Романов Н. Я. и др. Очистка сточных вод от продуктов сгорания борсодержащих углеводородов. М., 1990. 21 с. — Деп. в ВИНИТИ. 12.12.90. № 6204.

8. Ожигев Е. П., Лозинская В. С. // Сборник рефератов докладов IX Менделеевского Съезда. М.: Химия, 1965. С. 61.
9. Плышевский Ю. С. // Тез. докл. научно-технической конф. Дальнегорск, 1976. С. 116.
10. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1974. Ч. 1. 791 с.
11. Горячкин А. И., Кислых Е. Б. // Хим. пром-сть. 1949. Т. 82. С. 1236.
12. Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф. // Сборник рефератов докладов IX Менделеевского съезда. М.: Химия, 1965. № 7. С. 111.
13. Волыкин В. В., Ненашев А. И., Козинцев А. Г. // Журн. прикл. химии. 1983. № 4. С. 767.
14. Ходжамамедов А. М., Исмаилов К. И. // Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн. химии и геологич. наук. 1980. № 3. С. 77.
15. Жаймина Р. Е., Балапанова Б. С., Косенко Г. П. // Химия кислородных соединений бора. V Всесоюз. совещание. Тез. докл. Рига, 1981. С. 55.
16. Ходжамамедов А. Н. // Химия и технология неорганических сорбентов. Тез. докл. Ашхабад, 1982. С. 106.
17. Нуриев А. Н., Атаев И. К. Осаждение бора из Дарыдагских термальных вод в виде труднорастворимых соединений. М., 1982. С. 18. — Деп. в ВИНТИ 24.02.82, № 1272-82.
18. А. с. 1033182 СССР // Б. И. 1981. № 10. С. 12.
19. Жаймина Р. Е., Иманалиева С. В., Урекетева С. М. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 6.
20. Болтенкова Л. И. // Химия и технология неорганических сорбентов. Тез. докл. Ашхабад, 1982. С. 104.
21. А. с. 946647 СССР // Б. И. 1980. № 8. С. 11.
22. А. с. 449012 СССР // Б. И. 1985. № 12. С. 7.
23. Поспелов А. А. // Всесоюз. конф. по ионному обмену. Тез. докл. М., 1979. С. 85.
24. Росомбетова А. У. // II Всесоюз. конф. по комплексному использованию руд и концентратов. Тез. докл. М., 1983. С. 98.
25. Ходжакулиев А. М. // Химия и технология неорганических сорбентов. Тез. докл. Ашхабад, 1982. С. 107.
26. Николаев А. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975. № 1. С. 29.
27. Родионова М. А., Мун А. И., Луконина З. Н. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1976. № 6. С. 7.
28. Жаймина Р. Е., Мун А. И., Бакламова Б. С. // Там же. 1974. № 6. С. 3.
29. Жаймина Р. Е., Бакланова Б. С., Мун А. И. // Химия и технология удобрений, алюмосиликатов и неорганических сорбентов. Алма-Ата: Наука, 1975. № 89.
30. Жаймина Р. Е., Бакланова Б. С., Каратанов Н. А. // Там же. 1975. С. 93.
31. Жаймина Р. Е., Бакланова Б. С., Каратанов Н. А. // Конденсированные фосфаты, соли и алюмосиликаты из минерального сырья Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1978. С. 63.
32. Мун А. И., Родионова М. А., Луконина З. Н. // Химия и технология удобрений, солей и алюмосиликатов. Алма-Ата: Наука, 1974. С. 66.
33. Коростенева Р. П., Горбунов И. К., Кишин А. С. // Водоснабжение и канализация. 1984. С. 151.
34. Пат. 3952085 США // С. А. 1975. V. 85, 67352.
35. Пат. 3953572 Япония // С. А. 1981. V. 84, 3125.
36. Pogenkorf G. K. // Environ Sci. and Technol. 1982. V. 16. № 9. P. 609.
37. А. с. 827388 СССР // Б. И. 1979. № 10. С. 27.
38. Галицкая Н. Б., Пономарева А. К., Зернов А. И. // Ионообменные материалы. 1983. С. 84.
39. Жаймина Р. Е., Иманалиева С. В. // Тр. ин-та хим. наук АН КазССР. 1973. № 36. С. 76.
40. Жаймина Р. Е., Мун А. И. // Изв. АН КазССР, Сер. хим. 1972. № 1. С. 72.
41. Оберганов Н. И. // Вестн. химико-технологич. ин-та. 1972. № 8. С. 119.
42. Абдулаева Р. С., Исмаилов И. К. // Исследования в области неорганической и физической химии/Под ред. К. С. Хабулеева. Баку, 1977. С. 180.
43. А. с. 539833 СССР // Б. И. 1974. № 8. С. 13.
44. Нуриев А. Н., Абаев И. К., Азметов И. Н. // Азерб. хим. журн. 1982. № 2. С. 112.
45. А. с. 948414 СССР // Б. И. 1980. № 9. С. 14.
46. Самберский И. В., Шахин А. Г., Леонов И. К. // Теория и практика сорбционных процессов. 1981. № 14. С. 90.
47. Галицкая Н. Б., Самсонов И. Г., Шилин И. К. // Ионообменные материалы. 1983. С. 84.
48. Климов И. Г., Алексеев И. В., Томский Б. В. // Тр. ин-та НИИТЭХИМ. 1983. С. 45.
49. Матерова Е. А. // Вестн. ЛГУ. Сер. физ.-хим. 1965. № 22. Вып. 4. С. 365.
50. Болтенкова Л. И., Ходжамамедов А. М., Морозова В. Г. и др. // Ионообменные материалы в народном хозяйстве. М.: Наука, 1977. С. 68.

51. *Ходжамамедов А. М., Болтенкова Л. И.* // Состояние разработок по извлечению иода, брома и микроэлементов из промышленных вод. Тез. докл. Саки, 1982. С. 33.
52. *Болтенкова Л. И., Ходжамамедов А. М., Морозова В. Г.* // Всесоюз. конф. по ионному обмену. Тез. докл. М.: Наука, 1979. С. 167.
53. *Азарова Е. И.* // Изв. АН ТССР, Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук. 1980. № 1. С. 68.
54. *Жаймина Р. Е., Мун А. И., Бакланова Б. С.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1979. № 1. С. 6.
55. *Родионова М. А., Мун А. И., Луконина З. Н.* // Там же. 1971. № 4. С. 16.
56. *Болтенкова Л. И., Ходжамамедов А. М., Морозова В. Г.* // Химия и технология неорганических сорбентов. Тез. докл. Ашхабад, 1982. С. 104.
57. *Годе Г. К.* // Химия боратов. Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1953. С. 105.
58. А. с. 158266 СССР // Б. И. 1985. № 11. С. 9.
59. *Грекович А. Л.* // Кислородные соединения бора. Тез. докл. Рига: Латв. ГУ, 1967. С. 107.
60. А. с. 785321 СССР/Б. И. 1986. № 10. С. 10.
61. Заявка 55-96681 Япония // С. А. 1979. У. 83, 39361.
62. Заявка 55-94680 Япония // С. А. 1979. У. 83, 39361.
63. Заявка 55-94682 Япония // С. А. 1979. У. 83, 33362.
64. А. С. 401390 СССР/Б. И. 1983. № 12. С. 21.
65. А. с. 24282 НРБ // Б. И. 1977. № 5. С. 9.
66. *Игнат Р. Т., Калве И. А., Шварц Е. М.* // Химия кислородных соединений бора. V. Всесоюз. совещание. Тез. докл. Рига, 1981. С. 62.
67. *Грекович А. Л.* // Вестн. ЛГУ. Сер. физ.-хим. 1969. № 10. Вып. 3. С. 298.
68. *Аникин В. Л., Петров Б. А., Харламович Г. Д.* // Химия кислородных соединений бора. V Всесоюз. совещание. Тез. докл. Рига, 1981. С. 16.
69. Заявка 3110491 ФРГ // С. А. 1981. У. 7, 358.
70. Заявка 55-85420 Япония // С. А. 1980. У. 85, 67142.
71. *Голубев В. Н., Мельникова Л. М., Шварц Е. М.* // Химия кислородных соединений бора. V Всесоюз. совещание. Тез. докл. Рига, 1981. С. 80.
72. *Королев А. К., Левченко А. А.* // Химия кислородных соединений бора. V Всесоюз. совещание. Тез. докл. Рига, 1981. С. 85.
73. Пат. 56-12195 Япония // С. А. 1981. У. 84, 67142.
74. Заявка 57-162692 Япония // С. А. 1982. У. 83, 72131.
75. Заявка 2554732 Франция // С. А. 1981. У. 12. 2345.
76. Пат. 153015 ГДР // С. А. 1980. У. 10, 1021.
77. *Тренович А. Л., Лобанов И. К.* // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 15. Вып. 1. С. 38.
78. *Лазарева А. М., Мишин И. К., Шеклин К. В.* // Там же. 1968. Т. 41. Вып. 11. С. 1106.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева