Jolanta PIĘNCZAK¹

Jolanta WARCHOŁ²

SORBENTY STOSOWANE DO USUWANIA B(III) Z ROZTWORÓW WODNYCH

Bor i jego związki są powszechnie stosowane w przemyśle produkcyjnym jako dodatki do szkła borosilikatowego, emalii, kosmetyków, tkanin, farb do drewna, detergentów, środków owadobójczych i dezynfekujących oraz leków. Uwalnianie ścieki przemysłowe są głównym źródłem skażenia środowiska naturalnego związkami boru. Bor działa toksycznie na wszystkie rodzaje komórek w organizmie, przy czym najbardziej uszkadza nerki oraz centralny system nerwowy, skórę, błony śluzowe, przewód pokarmowy i wątrobę. Maksymalne stężenie boru w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi zalecane przez Światową Organizację Zdrowia wynosi 0,5 mg B/dm³, natomiast wartość ta określona polskimi przepisami – 1,0 mg B/dm³.

Obecnie nie ma prostej i w pełni skutecznej metody pozwalającej na usunięcie boru z roztworów wodnych. Większość konwencjonalnych metod oczyszczania wody i ścieków pozwala na redukcję boru, ale nie zapewnia obniżenia jego stężenia do wartości normatywnych. Ze względu na wysoką efektywność i niskie koszty eksploatacyjne najbardziej atrakcyjne wydają się procesy sorpcyjne.

W pracy dokonano przeglądu literatury na temat sorpcji jonów B(III) z roztworów wodnych na różnych materiałach sorpcyjnych. Przeprowadzono charakterystykę poszczególnych grup sorbentów, takich jak: węgle aktywne, żywice syntetyczne, popioły lotne, minerały, muł czerwony, biopolimery, ciecze jonowe, pod względem pochodzenia, budowy i mechanizmu sorpcji jonów B(III). W przypadku większości przedstawionych materiałów sorpcyjnych maksymalną efektywność sorpcji uzyskano dla odczynu pH = 9, w którym dominuje anion dwuwartościowy H₁₀(BO₃)₄²⁻.

Słowa kluczowe: sorpcja B(III), materiały sorpcyjne, żywica poliamino-epichlorohydrynowa

1. Wprowadzenie

Bor jest mikroelementem, który w ilościach śladowych jest niezbędny do rozwoju organizmów żywych. W wyższych stężeniach oddziałuje negatywnie na

¹ Jolanta Pięńczak, Politechnika Rzeszowska

² Autor do korespondencji/corresponding author: Jolanta Warchoł, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, tel. (17) 8651316, e-mail: jwarchol@prz.edu.pl

organizm ludzki, m.in. na układ nerwowy, układ trawienny oraz układ krążenia, jak i hamuje rozwój męskich narządów rozrodczych. Odkłada się również w tkankach roślinnych, powodując martwicę liści. Według Światowej Organizacji Zdrowia dopuszczalne stężenie B(III) w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosi 1 g/dm^3 [1], a w wodzie używanej do nawadniania roślin $0,3 \div 0,5 \text{ g/dm}^3$ [2].

W środowisku naturalnym bor występuje w skałach pochodzenia pegmatytowego, pneumatolitycznego i wulkanicznego. Istnieje wiele antropogenicznych źródeł boru, a są to głównie ścieki z przemysłu chemicznego i farmaceutycznego. Zawarty w nich bor wraz z metalami ciężkimi jest wprowadzany do wód powierzchniowych, z których częściowo migruje na duże głębokości, przyczyniając się do zanieczyszczenia wód gruntowych [3]. W ostatnich latach ze względu na rosnące trudności eksploatacyjne spowodowane niskimi zasobami rud boru pierwiastek ten zaczęto pozyskiwać z wód morskich, solanek oraz słonych jezior. W metodzie tej pierwotnie wytwarza się kwas borowy poprzez strącanie kwasem siarkowym bądź solnym podawanymi do solanki w niskiej temperaturze. Usunięcie pozostałości boru z roztworu nad osadem może nastąpić poprzez flotację, ekstrakcję rozpuszczalnikową lub adsorpcję. Najczęściej stosuje się metody adsorpcyjne ze względu na ich wysoką wydajność oraz brak produktów ubocznych procesu. Wybór sorbentu jest uzależniony od jego ceny i pojemności sorpcyjnej oraz selektywności. Istotne znaczenie ma również możliwość jego regeneracji w celu wielokrotnego użycia [4].

2. Budowa i właściwości boru

Bor jest pierwiastkiem, który występuje w środowisku naturalnym na III stopniu utlenienia. Posiada właściwości typowego niemetalu, tworzy bardzo twarde (twardość 9,3 w skali Mohsa), błyszczące, szaroczarne kryształy. Jest półprzewodnikiem słabo przewodzącym prąd elektryczny, jednak jego przewodność elektryczna wzrasta podczas ogrzewania. Znany jest również bor amorficzny (bezipostaciowy) mający brązową barwę, pozbawiony zapachu i nierozpuszczalny. Bor w środowisku naturalnym występuje głównie w dwóch formach: kwasu borowego bądź soli boranowych. W zależności od odczynu wody stosunek kwasu borowego i anionów boranowych ulega zmianie (rys. 1.).

Kwas borowy występuje przy odczynie $\text{pH} < 8$. Jak widać na rys. 1., stężenie kwasu dla odczynu $\text{pH} = 7$ wynosi ok. 80%, resztę stanowią aniony boranowe. Wraz ze wzrostem odczynu pH (w zakresie $8 \div 9,5$) wzrasta udział formy anionowej H_2BO_3^- , maksymalnie do 80% dla odczynu $\text{pH} = 11$ [2].

Rys. 1. Udział form B(III) w zależności od pH środowiska

Fig. 1. Participation of B (III) forms depending on the pH

3. Sorbenty stosowane do usuwania boru

Węgiel aktywny

Węgiel aktywny (WA) ma obecnie największe znaczenie komercyjne. Materiał ten uzyskuje się w wyniku pirolizy węgla kamiennego oraz brunatnego. Do sorpcji jonów boru stosuje się m.in. węgle aktywne CWZ-30 oraz granulowane WG-12 i K-81/B, wyprodukowane w polskiej firmie Gryfskand. Sorbenty różniące się zawartością popiołów, powierzchnią właściwą oraz wielkością porów (tab. 1.) poddaje się impregnacji substancjami organicznymi (kwas winowy, mannitol, kwas cytrynowy, glukoza, kwas ortofosforowy) i nieorganicznymi (chlorek wapnia, chlorek baru). Badania Kluczki J. i innych [3] wskazują, że efektywność impregnacji zależy zarówno od właściwości węgla aktywnego, jak i substancji użytej do jego impregnacji.

Tabela. 1. Parametry węgla aktywnych poddanych impregnacji, na podstawie [3]

Table 1. Parameters of activated carbons subjected to the impregnation, based on [3]

Parametry WA	CWZ-30	Granulowany WG-12	Granulowany K-81/B
Zawartość popiołów [%]	5-8	11	5,5
Powierzchnia właściwa [m^2/g]	900-1100	1000	1200
Porowatość (udział) [cm^3/g]	-	0,8	0,9

Impregnowane węgle użyto następnie do sorpcji jonów B(III) z roztworów wodnych. Wyniki zamieszczone na rys. 2. wskazują, że węgiel K-81/B impregnowany solami nieorganicznymi (BaCl_2 i CaCl_2) ma niższą pojemność sorpcyjną B(III) niż węgiel nieimpregnowany. Największą efektywność sorpcji 3,56 mgB/g uzyskano dla granulowanego węgla aktywnego K-81/B impregnowanego kwasem winowym [3, 5].

Rys. 2. Porównanie efektywności sorpcji jonów B(III) na impregnowanych węglach aktywnych, na podstawie [3]

Fig. 2. Comparing the effectiveness of the sorption of B (III) ions on impregnated carbon active, based on [3]

Rys. 3. Struktury kompleksów B(III) z: a) kwasem winowym – kompleks z dwoma cząsteczkami, b) kwasem winowym – kompleks z jedną cząsteczką, c) kwasem cytrynowym – kompleks z dwoma cząsteczkami, na podstawie [5]

Fig. 3. Structures of B (III) complexes from: a) with tartaric acid complex with two molecules, b) with tartaric acid complex with one molecule, c) with citric acid - complex with two molecules, based on [5]

Sorpcja boru na WA impregnowanych substancjami organicznymi zachodzi w wyniku tworzenia się kompleksów kwasu borowego lub jego soli z jedną lub dwoma cząsteczkami impregnatu (rys. 3.). Rodzaj kompleksu zależy od liczby dostępnych grup -OH sąsiednich cząsteczek impregnatu oraz odczynu pH roztworu B(III). W środowisku zasadowym w formowaniu kompleksu uczestniczy tylko jedna cząsteczka impregnatu (rys. 3a), natomiast w środowisku kwaśnym mogą powstawać kompleksy zarówno z jedną, jak i dwoma cząsteczkami impregnatu (rys. 3b, c).

Żywice syntetyczne

Do usuwania jonów B(III) stosuje się żywice syntetyczne o właściwościach anionowymiennych. Należą do nich żywice chelatujące typu Amberlite, Purolite czy Diaion (rys. 4.) [6].

Rys. 4. Budowa przykładowych żywic jonowymiennych stosowanych do sorpcji B(III): a) Amberlite IRA-743, b) Purolite S 108 (1) oraz Purolite S 108 (2), c) Diaion CRB 01 oraz Diaion CRB 02, na podstawie [6]

Fig. 4. Structure of model resins ions exchange applied to the sorption B (III): a) Amberlite IRA-743, b) Purolite S 108 (1) and Purolite S 108 (2), c) Diaion CRB 01 and Diaion CRB 02, based on [6]

Wiązanie jonów boru jest oparte na tworzeniu kompleksu (chelatu) anionu boranowego z ligandem *N*-metyloglutaminowego (rys. 5.). Syntetyczne aniony charakteryzują się wysoką pojemnością jonowymienną, która np. dla żywicy Amberlite IRA-743 wynosi 6,7 mg B/g przy odczynie pH = 8 [7-9]. Wysoką

efektywność sorpcji (100% usuwania dla stężenia początkowego 100 mg B/dm³) oraz możliwość prowadzenia procesu w warunkach kolumnowych wykorzystuje się m.in. do oddzielania izotopów boru używanych w badaniach nuklearnych [10-12].

Rys. 5. Mechanizm sorpcji jonów boru na żywicach chelatujących

Fig. 5. Mechanism of the sorption of B(III) ions on chelating resins

Do regeneracji żywic stosuje się kwasy nieorganiczne, najczęściej HCl lub H₂SO₄. Ich nadmiar może blokować wiązania aminowe (≡N) żywicy, dlatego neutralizuje się je zasadą (NaOH) (rys. 6.). W trakcie regeneracji następuje całkowite usunięcie jonów boru. Nie stwierdzono przy tym obniżenia efektywności sorpcji nawet po kilkunastu cyklach wymiany i regeneracji.

Rys. 6. Proces sorpcji i regeneracji żywicy Amberlite IRA-743, na podstawie [6]

Fig. 6. Process of the sorption and the regeneration of Amberlite IRA-743 resin, based on [6]

Żywica poliamiono-epichlorohydrynowa (PAE) należy do grupy żywic epoksydowych (rys. 7.). W stanie suchym powierzchnia zewnętrzna ziaren jest gładka, natomiast w stanie wilgotnym popękana (rys. 8a) [13, 14]. Powierzchnia wewnętrzna ziaren żywicy jest mocno porowata, co przekłada się na dużą powierzchnię sorpcyjną (rys. 8b).

Rys. 7. Żywica poliamiono-epichlorohydrynowa (PAE)

Fig. 7. Polyamine-epichlorohydrin resin (PAE)

Rys. 8. Zdjęcia powierzchni żywicy PAE

Fig. 8. PAE surface

Właściwości sorpcyjne żywicy PAE są w głównej mierze uwarunkowane obecnością I-, II-, III-rzędowych grup aminowych oraz niewielkiej liczby grup -OH [15]. Sorpcja B(III) w środowisku kwaśnym następuje w wyniku formowania kompleksów z grupami -OH według reakcji [16]:

oraz tworzenia wiązań koordynacyjnych z grupami -NH, które nie uległy protonowaniu [17]:

Natomiast w środowisku zasadowym anion $B(OH)_4^-$ jest sorbowany w wyniku wymiany jonowej ($\equiv N^+$) oraz formowania estrów boratowych w obrębie jednego łańcucha węglowego [18]:

Największą efektywność sorpcji jonów boru (56,19 mg B/g) uzyskuje się dla roztworów o odczynie $pH = 9$ (rys. 9.). Podobną zależność uzyskano dla żywicy Si-MG (rys. 10.). Efektywność sorpcji w przypadku tej ostatniej była jednak znacznie mniejsza (1,63 mg B /g). Różnica wynika z różnych mechanizmów

Rys. 9. Efektywność sorpcji B(III) na żywicy poliamino-epichlorohydrynowej dla różnych wartości odczynu pH

Fig. 9. Effectiveness of the sorption B (III) on polyamine-epichlorohydrin resin for different values of the reaction pH

Rys. 10. Efektywność sorpcji B(III) na żywicy Si-MG dla różnych wartości odczynu pH, na podstawie [4]

Fig. 10. Effectiveness of the sorption B (III) on resin Si-mg for different values of the reaction pH, based on [4]

Rys. 11. Mechanizm sorpcji boru na żywicy Si-MG, na podstawie [4]

Fig. 11. Mechanism of the sorption B(III) on resin Si-Mg, based on [4]

sorpcji. Żywica Si-MG posiada grupy 3-(glicydoksypropylotrimetoksy) krzemionkowe, które wiążą bor w postaci kompleksów z grupami hydroksylowymi. Ich struktura zależy od formy jonów B(III) w roztworze (rys. 11.).

Popioły lotne

Popioły lotne są produktami spalania węgla. Ich głównymi składnikami są SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 oraz CaO . Ponadto w składzie mineralogicznym stwierdza się obecność MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 oraz niewielkich ilości korundu, kwarcu i magnetytu. Skład popiołów zależy od regionu występowania (tab. 2.) i rodzaju spalanego węgla. Popioły ze spalania węgla brunatnego charakteryzują się wysoką zawartością CaO , MgO i SO_3 oraz niską ilością SiO_2 czy Al_2O_3 . Popioły

zawierające poniżej 10% CaO składają się głównie z glinokrzemianów, a w ich strukturze brak jest krystalicznych związków wapnia.

Tabela 2. Skład popiołów lotnych w różnych regionach świata, na podstawie [19]

Table 2. Composition fly ashes in different regions of the world, based on [19]

Składnik	Udział [%]				
	Europa	USA	Chiny	Indie	Australia
SiO ₂	28,5÷59,7	37,8÷58,5	35,6÷57,2	50,2÷59,7	48,8÷66,0
Al ₂ O ₃	12,5÷35,6	19,1÷28,6	18,8÷55,0	14,0÷32,4	17,0÷27,8
Fe ₂ O ₃	2,6÷21,2	6,8÷25,5	2,3÷19,3	2,7÷14,4	1,1÷13,9
CaO	0,5÷28,9	1,4÷22,4	1,1÷7,0	0,6÷2,6	2,9÷5,3
MgO	0,6÷3,8	0,7÷4,8	0,7÷4,8	0,1÷2,1	0,3÷2,0
Na ₂ O	0,1÷1,9	0,3÷1,8	0,6÷1,3	0,5÷1,2	0,2÷1,3
K ₂ O	0,4÷4	0,9÷2,6	0,8÷0,9	0,8÷4,7	1,1÷2,9
P ₂ O ₅	0,1÷1,7	0,1÷0,3	1,1÷1,5	0,1÷0,6	0,2÷3,9
TiO ₂	0,5÷2,6	1,1÷1,6	0,2÷0,7	1,0÷2,7	1,3÷3,7
MnO	0,03-0,2	nz	nz	0,5÷1,4	nz
SO ₃	0,1÷12,7	0,1÷2,1	1,0÷2,9	nz	0,1÷0,6
[O]	0,8÷32,8	0,2÷11,0	nz	0,5÷5,0	nz

nz – nie zbadano.

Efektywność sorpcji jonów boru przez popioły lotne w optymalnych warunkach odczynu pH = 9 osiąga 90% dla stężenia początkowego 5,3 mg/dm³ [20]. Z kolei maksymalną pojemność sorpcyjną B(III) 9 mgB/g [21] osiąga się dla popiołu lotnego pozyskanego ze spalania węgla brunatnego i biomasy (elektrownia Zgierz, skład popiołów lotnych przedstawiono w tab. 3.) dla pH = 10,5. Podobnie wysoką efektywność sorpcji otrzymuje się również dla pH < 5. Natomiast dla zakresu pH = 5÷10 ilość sorbowanego B(III) była najmniejsza.

Tabela 3. Skład popiołów lotnych z elektrowni ze Zgierza, na podstawie [21]

Table 3. Composition of fly ashes from the power station from Zgierz, based on [21]

Składnik	Anhydryt	Kwarc	Tlenek wapnia	Węgiel (niespalony)	Kalcyt	Hematyt
Udział	44,2	29,5	16,9	5,5	2,4	1,5

Sorbent o rozmiarze cząsteczek 1÷1,6 mm uzyskuje się w procesie aglomeracji (granulacji) w środowisku wodnym. Powierzchnia właściwa popiołu lotnego wynosi 17,3 m²/g, po procesie aglomeracji wzrasta, osiągając wartość 25,9 m²/g. Efektywność sorpcji B(III) zależy nie tylko od jego formy, ale również od ładunku powierzchni sorpcyjnej. Poniżej pH = 7 bor występuje jako

kwasy H_3BO_3 . Ilość tej formy maleje, wzrasta zaś udział anionów boranowych $\text{B}(\text{OH})^{4-}$. Dla $\text{pH} = \text{ok. } 9$ stężenia obu form są takie same. Natomiast dla odczynu $\text{pH} > 10$ B występuje tylko jako jony $\text{B}(\text{OH})^{4-}$. Badania zostały wykonane dla pH powyżej 10. W tym zakresie sorpcja jonów boru odbywa się przez współstrącanie węglanu wapnia, wodorotlenku magnezu, wodorotlenku wapnia oraz tlenku wapnia lub glinu. Jednocześnie w zasadowym odczynie powierzchnia sorpcyjna popiołu jest dodatnia. Wartość ładunku powierzchniowego wynika z formowania się fazy amorficznej $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Na takiej powierzchni chętnie sorbuje się anion boranowy $\text{B}(\text{OH})^{4-}$.

Badania Blissetta i innych [19] wskazują, że istnieje również możliwość regeneracji popiołów roztworem gliceryny. Stopień odzyskania zaadsorbowanego boru sięga nawet 95%. Zaletą tej grupy sorbentów jest ich niska cena. Z drugiej jednak strony różnorodność składu chemicznego wymaga przeprowadzenia odrębnych badań eksperymentalnych dla każdej nowej próbki materiału [19, 20].

Minerały

Magnezyt jest naturalnym minerałem należącym do grupy węglanów. Używany jest m.in. do pozyskiwania magnezu i jego związków. W trakcie obróbki minerału (kruszenie, przesiewanie, płukanie i magnetyczna separacja) powstaje znaczna ilość odpadu zawierającego duże ilości magnezytu o niskiej zawartości MgO (35÷39%). Największą efektywność sorpcji jonów B(III) na magnezycie uzyskano w temperaturze 600÷700°C dla odczynu $\text{pH} < 10$ (rys. 12.) [22].

Rys. 12. Efektywność sorpcji B(III) na magnezycie, wpływ: a) temperatury, b) odczynu pH; $C_0 = 500 \text{ mg/dm}^3$, na podstawie [22]

Fig. 12. Effectiveness of the sorption B (III) on magnesite, a) influence of the temperature, b) influence of the pH, $C_0 = 500 \text{ mg/dm}^3$, based on [22]

Muł czerwony

Stosowany do sorpcji jonów B(III) muł czerwony zwany *czerwonym szlammem* składał się z: 18,71% Al_2O_3 , 39,70% Fe_2O_3 , 4,90% TiO_2 , 8,82% Na_2O , 4,47% CaO , 14,52% SiO_2 . Najpierw muł poddano chemicznej aktywacji 0,1 M HCL: $\equiv\text{MeOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{MeOH}_2^+$, a następnie użyto do wiązania jonów boru według reakcji:

W badaniach przeprowadzonych w zakresie pH 2÷7 stwierdzono nieznaczny wzrost efektywności sorpcji B(III) wraz ze wzrostem odczynu pH (rys. 13.) [23].

Rys. 13. Efektywność sorpcji B(III) na czerwonym szlammie dla różnych wartości odczynu pH w temperaturze 25°C, na podstawie [23]

Fig. 13. Effectiveness of the sorption B(III) on red mud for different values of the pH, in temperature 25°C, based on [23]

Biopolimery

Chityna jest biopolimerem występującym w szkieletach stawonogów oraz ścianach komórkowych grzybów. Dużą pojemnością sorpcyjną charakteryzują się odacetylowane pochodne chityny, tj. chitosan. Impregnowany imino-bis-propyloglikolem chitosan posiada w sąsiedztwie grupy aminowej cztery grupy hydroksylowe odpowiedzialne za skompleksowanie jonów B(III). Zdolność

sorpcja biopolimeru nieznacznie zwiększa się wraz ze wzrostem odczynu pH i osiąga maksymalną wartość 2,20 mmol/g dla pH = 8 (rys. 14.) [24].

Rys. 14. Efektywność sorpcji B(III) na chitosanie dla różnych wartości odczynu pH, na podstawie [24]

Fig. 14. Effectiveness of the sorption B(III) on chitosane for different values of pH, based on [24]

Rys. 15. Efektywność sorpcji B(III) na bawełnie dla różnych wartości odczynu pH, na podstawie [25]

Fig. 15. Effectiveness of the sorption B(III) on cotton for different values of the pH, based on [25]

Do grupy biopolimerów należy również bawełna. Za sorpcję jonów boru, podobnie jak w przypadku żywic chelatujących, są odpowiedzialne sąsiednie grupy hydroksylowe łańcucha węglowego. Aby powstał trwały kompleks z jonami boru, konieczna jest obecność czterech sąsiednich grup hydroksylowych:

Maksymalną pojemność sorpcją jonów B(III) 11,3 mg/g uzyskuje się dla odczynu pH = 7 (rys. 15.).

Ciecze jonowe

Ciecz jonowa to rodzaj rozpuszczalnika stosowanego jako medium ekstrakcyjne charakteryzujące się stabilnością termiczną, niskim ciśnieniem par w temperaturze otoczenia i zmienną lepkością. W przeciwieństwie do rozpuszczalników organicznych są to substancje lotne i łatwopalne. Wykorzystuje się je m.in. do syntezy organicznej, katalizy chemicznej i w elektrochemii. Ciecze jonowe użyte do sorpcji jonów B(III) uzyskuje się w wyniku reakcji N-metylo-D-glutaminy (NMDG) z 1-bromodekanem i roztworem węglanu sodu w metanolu w temperaturze 50÷55°C (48 h). Otrzymany produkt N-decylo-N-metylo-D-glutaminy poddano aktywacji roztworem HCl (A1) w temperaturze otoczenia (produkt IL-1) lub reakcji z bromodekanem w środowisku izopropanolu (A2) 1 – w temperaturze 70°C (72 h) (produkty IL-2):

A1 (**IL-1**)
chlorek N-decylo-N-metylo-D-glutaminy

A2 (**IL-2**)
bromek N,N-didecylo-N-metylo-D-glutaminy

Sorpcja B(III) przez ciecze jonowe następuje w wyniku elektrostatycznego oddziaływania pomiędzy jonem boru a dodatnim ładunkiem zgromadzonym na atomie azotu. Badania Joshiego i innych [2] wskazują, że IV-rzędowe aminy w cieczach IL-1 i IL-2 tworzą trwalsze kompleksy niż III-rzędowe aminy NMDG. Na podstawie analiz trwałości utworzonych struktur stwierdzono, że

ciecze IL tworzą z borem w pierwszej kolejności kompleksy jednochelatowe $IL^+-B(OH)_2^-$, a następnie kompleksy dwuchelatowe $(IL^+)_2-B^-$ [2].

4. Podsumowanie

Do sorpcji boru można stosować alternatywne materiały sorpcyjne charakteryzujące się często znacznie większą pojemnością sorpcyjną niż konwencjonalne węgle aktywne (tab. 4.). Ich wadą jest najczęściej: mała dostępność w stosunku do zapotrzebowania rynkowego, konieczność przeprowadzenia dodatkowej obróbki powierzchni sorpcyjnej (modyfikacji) oraz brak możliwości regeneracji.

Tabela 4. Porównanie właściwości sorpcyjnych niektórych sorbentów jonów boru
Table 4. Comparing the property sorption of some sorbents of boron ions

Rodzaj sorbentu	Maksymalna pojemność sorpcyjna [mgB/g]	Odczyn pH
Węgiel aktywny K-81/B	1,59	6
WA K-81/B impregnowany kwasem winowym	3,56	6
WA (WG-12) impregnowany mannitolem	3,43	6
Amberlite IRA-743	6,70	8
Żywica poliamino-epichlorohydryna	56,19	9
Żywica Si-MG	1,63	9
Popioły lotne	9	10÷10,5
Minerały	22,00	1÷3
Muł czerwony	9,686	7
Chitosan	24,87	8
Bawełna	11,30	7

Efektywność sorpcji zależy od budowy sorbentu (porowatości, powierzchni właściwej) oraz rodzaju grup funkcyjnych odpowiedzialnych za kompleksowanie jonów B(III). Wartość pH decyduje o protonowaniu i deprotonowaniu grup funkcyjnych sorbentu oraz o rodzaju i stężeniu form boru w roztworze. Dla większości przedstawionych materiałów sorpcyjnych maksymalną efektywność sorpcji uzyskuje się dla odczynu pH = 9, w którym dominuje anion dwuwartościowy $H_{10}(BO_3)_4^{2-}$. Wyjątek stanowią minerały, które lepiej sorbują bor w środowisku kwaśnym. Największą efektywność sorpcji uzyskuje się dla żywicy poliamino-epichlorohydrynowej i chitosanu.

Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20.04.2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. Nr 72, poz. 466 z 29.04.2010 r.
- [2] Joshi M.D., Steyer D.J., Anderson J.L.: Evaluating the complexation behavior and regeneration of boron selective glucaminium- based ionic liquids when used as extraction solvents. *Analytica Chimica Acta*, no 740, 2012, pp. 66-73.
- [3] Kluczka J., Trojanowska J., Zolotajkin M., Ciba J., Turek M., Dydo P.: Boron removal from wastewater using adsorbents. *Environmental Technology*, no 28 (1), 2007.
- [4] Xu Y., Jiang J.Q.: Technologies for boron removal. CEHE, Faculty of Engineering & Physics Science, C5. University of Surrey, Guildford, Surrey GU2 7XH, United Kingdom.
- [5] Rajaković Lj.V., Ristić M.Dj.: Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds. *Carbon* vol. 34, no 61, 1996, pp. 769-774.
- [6] Winnicki T.: Polimery czynne w inżynierii ochrony środowiska. Arkady, 1978.
- [7] Farmer J.B.: Removal of boron from solution with the boron specific resin amberlite XE-243. Technical Report, 7th December. Borax Technical, London 1977.
- [8] Hanay A., Boncukcuoglu R., Kocakerim M.M., Yilmaz A.E.: Boron removal from geothermal waters by ion exchange in a batch reactor. *Fresenius Environmental Bulletin*, no 12 (10), 2003.
- [9] Xiao Y., Liao B.Y., Liu W.G., Xiao Y., Swihart G.H.: Ion exchange extraction of boron from aqueous fluids by Amberlite IRA 743 Resin. *China Journal of Chemistry*, no 21, 2003.
- [10] Bryjak M., Wolska J., Soroko I., Kabay N.: Adsorption-membrane filtration process in boron removal from first stage seawater RO permeate. *Desalination*, no 241, 2009, 127-132.
- [11] Kabay N., Yilmaz I., Yamac S., Samatya S., Yuksel M., Yuksel U., Arda M., Saggam M., Iwanaga T., Hirowatari K.: Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins – I. Laboratory tests. *Reactive & Functional Polymers*, no 60, 2004, pp. 163-170.
- [12] Kabay N., Yilmaz I., Yamac S., Yuksep M., Yuksel U., Yildirim N., Aydogdu O., Iwanaga T., Hirowatari K.: Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion-exchange resins – II. Field tests. *Desalination*, no 167, 2004, pp. 427-438.
- [13] Matejko P.: Usuwanie arsenu z roztworów wodnych przy użyciu żywicy poliamino-epichlorohydrynowej. WBiŚ, Rzeszów 2008 (praca niepublikowana).
- [14] Matejko P.: Usuwanie boru z roztworów wodnych przy użyciu żywicy poliamino-epichlorohydrynowej. WBiŚ Rzeszów 2008 (praca niepublikowana).
- [15] Warchoł J.: Badanie i modelowanie równowagi sorpcji jonów w układzie ciecz-ciało stałe. Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2012.

- [16] Yu-Ting W., Yu-Ming Z., Paul Chen J.: Design and fabrication of an innovative and environmental friendly adsorbent for boron removal. *Water Research*, no 45, 2011, pp. 2297-2305.
- [17] Kaftan Ö., Açikel M., Eroğlu A.E., Shahwan T., Artok L., Ni C.: Synthesis, characterization and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41, for the removal/preconcentration of boron from waters. *Analytical Chemical Acta*, no 547, 2005, pp. 31-41.
- [18] Gazi M., Galli G., Bicak, N.: The rapid boron uptake by multi-hydroxyl functional hairy. *Separation Purification Technology*, no 62, 2008, pp. 484-488.
- [19] Blissett R.S., Rowson N.A.: A revive of the multi-component utilization of coal fly ash. *Fuel*, no 97, 2012, pp. 1-23.
- [20] Polat H., Vengosh A., Pankratov I., Polat M.: A new methodology for removal of from water by coal and fly ash. *Desalination*, no 164, 2004, pp. 173-188.
- [21] Polowczyk I., Ulatowska J., Koźlecki T., Bastrzyk A., Sawiński W.: Studies on removal of boron from aqueous solution by fly ash agglomerates. *Desalination*, no 310, 2013, pp. 93-101.
- [22] Kipçık I., Özdemir M.: Removal of boron from aqueous solution using calcined magnesite tailing. *Chemical Engineering Journal*, no 189-190, 2012, pp. 68-74.
- [23] Cengeloglu Y., Tor A., Guslin A., Ersoz M., Gezgin S.: Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. *Journal of Hazardous Materials*, no 142, 2007, pp. 412-417.
- [24] Gazi M., Shahmohammadi S.: Removal of boron from aqueous solution using iminobis-(propylene glycol) modified chitosan beads. *Reactive & Functional Polymers*, no 72, 2012, pp. 680-686.
- [25] Liu R., Ma W., Jia C.Y., Wang L., Li H.Y.: Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose. *Desalination*, no 207, 2007, pp. 257-267.

ABSORBENTS FOR DISPOSAL B (III) FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

Boron is an essential element and micronutrient for plants but its essentiality for humans has not yet been convincingly demonstrated. It is commonly found as boric acid or borate ion in the soil and water and an essential element for plant growth and human health. The boron content in drinking, irrigation and wastewater is mostly regulated by the legislation of individual countries. According to WHO standards the maximum boron content in drinking water is limited to 0.3 mg/l.

Different processes, such as coagulation, co-precipitation, adsorption, ion exchange, solvent extraction and reverse osmosis, have been proposed and applied for recovering boron from aqueous solutions. As indicated in the literature, there is no evidence that boron compounds could significantly be removed by conventional methods. Therefore, adsorption, ion-exchange and reverse osmosis could be considered as the most appropriate techniques for the boron removal.

This review collects the research results obtained for both commercial and alternative adsorption materials for B(III) removal. The structural characteristic and boron binding mechanism was discussed in relation to activated carbons (raw and impregnated), synthetic resins (Amberlite, Purolite, Diaion, Si-MG), polyamine-epichlorohydrin resin (PAE), fly ash, natural minerals (mag-

nesite), red mud, and biopolymers (chitosan, cotton). Alternative, low-cost adsorbents have been found to be highly promising materials for boron removal from contaminated waters.

Keywords: sorption, boron removal, sorption mechanism

DOI:10.7862/rb.2013.64

Przesłano do redakcji: 12.06.2013 r.

Przyjęto do druku: 13.11.2013 r.