

СОРБЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ АНИОНИТАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА**И.Н. Липунов, И.Г. Первова, А.Ф. Никифоров**

Игорь Николаевич Липунов *, Инна Геннадьевна Первова

Кафедра физико-химической технологии защиты биосферы, Уральский государственный лесотехнический университет, Сибирский тракт, 37, Екатеринбург, Российская Федерация, 620100
E-mail: lipunovin@m.usfeu.ru *, pervovaig@m.usfeu.ru

Александр Федорович Никифоров

Кафедра водного хозяйства и технологии воды, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, Российская Федерация, 620002
E-mail: alex.f.nikiforov@mail.ru

Представлены результаты исследований влияния pH, температуры, концентрации бора на его сорбционное извлечение из модельных водных растворов в статических условиях различными формами анионитов поликонденсационного типа, синтезированных на основе моноэтаноламина и эпихлоргидрина (СБ-1) и пирокатехина и формальдегида (СБ-7). Показано, что химическая природа полимерной матрицы и функциональных групп анионитов оказывает существенное влияние на величину сорбции бора. Аниониты поликонденсационного типа в гидроксильной форме, также как и полимеризационного типа, имеют более высокие значения сорбционного извлечения бора по сравнению с его солевыми формами, при этом преимущественной сорбционной активностью и селективностью к бору обладает анионит СБ-1, содержащий аминоксиэтильные функциональные группы. Экспериментальные результаты подтверждают отсутствие процесса равновесного насыщения сорбента кислородсодержащими соединениями бора во всем интервале исследуемых значений pH. Кривые сорбционного извлечения бора при разной кислотности среды имеют ярко выраженный экстремум, который смещается в сторону повышения значений величины pH раствора. Установленные зависимости влияния перечисленных факторов, а также результаты кинетических и ИК-спектроскопических исследований указывают на то, что сорбция борной кислоты анионитом СБ-1 осуществляется двумя взаимодополняющими механизмами: хемосорбция борной кислоты с ОН-группами анионита, сопровождающаяся процессом образования моноядерного борат-аниона состава $[B(OH_4)]^-$, с последующим образованием в фазе анионита полиядерных форм бора состава $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ и комплексообразование тетра-борат аниона с атомом азота аминоксиэтильных групп, что и объясняет наличие сверхэквивалентной сорбции бора из растворов борной кислоты с концентрацией $0,057 \text{ моля/дм}^3$ и выше в интервале значений pH 5,0–7,5.

Ключевые слова: поликонденсационный анионит, бор, сорбция**SORPTION OF BORIC ACID USING POLYCONDENSATION ANION EXCHANGERS****I.N. Lipunov, I.G. Pervova, A.F. Nikiforov**

Igor N. Lipunov *, Inna G. Pervova

Department of Physical and Chemical Technologies in Environmental Engineering, Ural State Forest Engineering University, Sibirskii trakt, 37, Yekaterinburg, 620100, Russia
E-mail: lipunovin@m.usfeu.ru *, pervovaig@m.usfeu.ru

Alexandor F. Nikiforov

Institute of Civil Engineering and Architecture, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Mira st., 17, 620002, Russia
E-mail: alex.f.nikiforov@mail.ru

The article presents the results of a study the influence of such factors as pH, temperature, and boric acid concentration on the boron sorption behavior in model aqueous solutions under static conditions by various forms of polycondensation anion exchangers based on monoethanolamine and epichlorohydrin (SB-1) and pyrocatechol and formaldehyde (SB-7). The hydroxyl-form polycondensation anion exchangers, as well as polymerization ones, have a higher sorption activity and selectivity for boron compared to anion exchangers in the boron salt forms, while SB-1 anion exchanger containing aminoxyethyl functional groups possesses the highest sorption activity and selectivity to boron. The established relationships and results of kinetic and IR spectroscopic studies have revealed that the sorption of boric acid by SB-1 anion exchanger is carried out by two complementary mechanisms. They are: 1) chemisorption of boric acid by OH groups of the anion exchanger, accompanied by the formation of the mononuclear borate anion exchanger, $[B(OH_4)]$, followed by the formation of polynuclear forms of boron, $[B_4O_5(OH)_4]_2^-$ in the sorbent phase and 2) complex formation of tetraborate anions with the nitrogen atom in aminoxyethyl groups. This fact explains occurring super-equivalent sorption of boron from boric solutions at a concentration more than 0.057 M and pH 5.0–7.5.

Key words: polycondensation anion exchanger, boron, sorption

Для цитирования:

Липунов И.Н., Первова И.Г., Никифоров А.Ф. Сорбция борной кислоты анионитами поликонденсационного типа. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 42–48

For citation:

Lipunov I.N., Pervova I.G., Nikiforov A.F. Sorption of boric acid using polycondensation anion exchangers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 42–48

ВВЕДЕНИЕ

Высокое содержание бора в природных водах оказывает токсичное действие на гидробиоту в силу своей высокой биологической активности. Поступление бора в поверхностные воды связано, в основном, с антропогенными источниками – это сточные воды предприятий химической, металлургической, стекольной, текстильной, керамической промышленности, а также хозяйственно-бытовые, содержащие в своем составе синтетические поверхностно активные вещества. К основным источникам загрязнения водоемов соединениями бора следует отнести и предприятия горнодобывающей промышленности, ведущие разработку борсодержащих руд. Учитывая, что содержание бора в сточных водах таких предприятий достигает нескольких единиц мг/дм³, а ПДК бора в воде водоемов хозяйственно-питьевого назначения лимитируется величиной 0,5 мг/дм³, то такие техногенные образования должны подвергаться очистке перед их сбросом в природные водоемы.

Кроме того, бор и его соединения нашли широкое применение в атомной энергетике, синтетической химии и современной медицине. Повышенная потребность в боре может быть решена путем его извлечения как из природных источников, например, из подземных вод, вод морей и океанов, в которых концентрация бора достигает 4,5–5,0 мг/дм³,

так и техногенных источников – промышленных сточных вод и отработанных борсодержащих технологических растворов, содержащих соединений бора 15–20 мг/дм³.

В литературе имеются сведения об извлечении бора из водных растворов методами экстракции, электродиализа, сорбции на органических и минеральных сорбентах, мембранными, комбинированными, в частности сорбционно-мембранными [1–18]. Анализ технико-экологических проблем, представленный в работе [19] показал, что для извлечения бора из водных растворов наиболее эффективными являются сорбционные процессы, в том числе с использованием синтетических ионообменных смол.

Извлечение остаточных концентраций бора из сточных вод и отработанных технологических растворов требует поиска борселективных ионитов для разработки ресурсосберегающих, малоотходных и экологически безопасных технологий рециклинга борсодержащего техногенного сырья, что является на современном этапе актуальной задачей.

Сорбционное поведение бора на анионитах полимеризационного типа представлено в научной литературе достаточно полно [3–11], однако научная информация о поведении бора на анионитах поликонденсационного типа носит ограниченный характер [20]. В связи с этим целью данной работы является изучение влияния различных факторов

(рН, температуры и концентрации бора) на сорбционное извлечение борной кислоты из водных растворов различными формами анионитов поликонденсационного типа, синтезированных на основе моноэтаноламина и эпихлоргидрина (СБ-1) и пирокатехина и формальдегида (СБ-7).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Подготовку анионитов к работе осуществляли в соответствии с требованиями ГОСТ 10896-72. В Cl^- , SO_4^{2-} и OH^- формы аниониты переводили обработкой 1 н. растворами соляной, серной кислоты и гидроксида натрия. Для установления влияния химической природы матрицы и функциональных групп анионитов на их сорбционную активность к бору использовали методы изучения сорбционного равновесия в зависимости от рН, концентрации сорбата и температуры процесса сорбции.

Для этого в круглые плоскодонные колбы объемом 100 см³ помещали навески анионита массой 0,25 г, в колбы приливали по 50 см³ раствора, содержащего борную кислоту в концентрациях от 0,05 до 0,5 моль/дм³. Концентрацию борной кислоты в модельных растворах варьировали в пределах содержания бора в природных и техногенных источниках. Колбы с навесками закреплялись на лабораторном вибростенде с подогревом и при непрерывном перемешивании выдерживались в течение 24 ч. После чего раствор от анионита отделяли фильтрованием через плотный бумажный фильтр. Концентрацию борной кислоты в фильтрате определяли методом алкалометрического титрования с фенолфталеином в присутствии маннита [21]. Величину сорбции бора рассчитывали по разности его концентраций в исходном и равновесном растворе. Температуру и значение рН растворов варьировали в интервале 20-80 °С и 1-11 соответственно.

Кинетику сорбции бора изучали методом ограниченного объема [22]. Для расчета кинетических параметров процесса сорбции бора интегральные кинетические кривые обрабатывали уравнениями диффузионной кинетики, строили зависимость в координатах $\ln(1-F) = f(\tau)$ и графически рассчитывали константу скорости и коэффициент диффузии [23]. Все результаты повторных измерений обрабатывали с использованием традиционных статистических алгоритмов ($n=3$, $P=0,5$), предполагая нормальное распределение погрешностей. Коэффициенты вариации соответствующих выборок не превышали 5 %.

Изотермы сорбции получали методом переменных концентраций [24]. Статическую обменную емкость анионитов (A_∞) и степень их сродства к бору (B) рассчитывали графически методом математической обработки изотерм сорбции по уравнению Ленгмюра, построенных в координатах $1/A = f(1/C_e)$, в диапазоне равновесных концентраций бора 0,01–5,0 моль/дм³. Линейная корреляция достоверна с доверительной вероятностью 0,95.

Инфракрасные спектры исследуемых образцов анионитов в таблетках с KBr записывали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 в диапазоне длин волн 700–4000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено влияние формы анионитов и температуры на величину сорбционного извлечения борной кислоты из ее водного раствора с концентрацией 0,057 моль/дм³ при рН 4,5–4,8 и температуре 20 °С (таблица).

Таблица

Сорбция борной кислоты различными формами анионитов

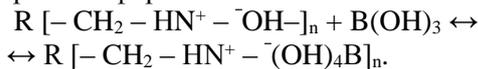
Table. Values of sorption of boron acid by various ionic forms of anion exchangers

Анионит	q _c , ммоль/г		
	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
СБ-1	1,91±0,09	0,22±0,01	0,35±0,02
СБ-7	0,89±0,04	0,26±0,01	0,27±0,01

По сравнению с солевыми формами, более высокая сорбционная активность к бору из разбавленных растворов H_3BO_3 характерна для гидроксильной формы анионитов (табл.). При этом химическая природа полимерной матрицы и функциональных групп анионитов оказывает существенное влияние на величину сорбции бора (q_c). У анионита СБ-1 сорбционная способность более чем в 2 раза выше, чем у анионита СБ-7, что объясняется наличием в структуре анионита СБ-1 аминооксипропильных групп, степень ионизации которых в кислой среде возрастает, что способствует повышению степени извлечения борной кислоты из раствора.

Известно [21], что в разбавленных водных растворах бор находится в виде гидроксоборат-аниона состава $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, который образуется в результате присоединения ионов гидроксила воды к молекуле борной кислоты, поскольку она действует не как донор протонов, а как кислота Льюиса. Принимая величину константы диссоциации H_3BO_3 равной $5,8 \cdot 10^{-10}$, расчеты показывают, что в 0,057 М растворе концентрация ионов $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$,

способных к обмену с OH-группами анионитов, составляет ничтожно малую величину ($\sim 4,3 \cdot 10^{-6}$ М), что находится в противоречии с экспериментальными данными. Рассматривая анионит в гидроксильной форме как аналог концентрированного щелочного раствора, данное противоречие можно объяснить тем, что сорбция борной кислоты из раствора на начальном этапе осуществляется по механизму хемосорбции, который приводит к образованию в фазе анионита достаточно устойчивых гидроксоборатных форм по схеме:



В начальный период сорбции (при степени замещения гидроксильных ионов аминогрупп анионита бором не более 50%) в инфракрасных спектрах, исследуемых образцов наблюдается интенсивное поглощение в области $1000-900 \text{ см}^{-1}$, характерное для связи B-O, когда бор находится в четвертой координации. Таким образом, когда доля функциональных групп в OH-форме велика, в фазе анионита образуется тетрагидроксоборат-анионы состава $[B(OH)_4]^-$. Подобный тип борат-аниона был зафиксирован авторами работы при изучении сорбции бора на анионите АВ-17 [25].

Полученные изотермы сорбции бора анионитами, приведенные на рис. 1, имеющие выпуклый характер без насыщения, обрабатывались с помощью модели Ленгмюра, которая исходит из того, что количество сорбционных центров эквивалентно количеству сорбируемого вещества и способно присоединять сорбтив, независимо от того, заняты соседние участки или нет.

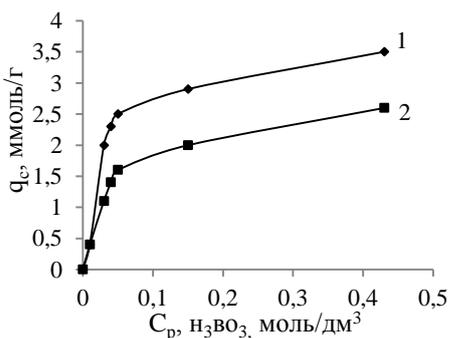


Рис. 1. Изотермы сорбции бора анионитами СБ-1 (1) и СБ-7 (2) из раствора борной кислоты при температуре 20 °С
Fig. 1. Sorption isotherms of boron by SB-1 (1) and SB-7 (2) anion exchangers from boric acid solution at temperature 20 °C

Крутой начальный участок изотерм сорбции в интервале равновесной концентрации борной кислоты $0,01-0,1 \text{ моль/дм}^3$ характеризует высокую степень взаимодействия сорбента с сорбтивом,

о чем свидетельствуют и значения параметров сорбционного сродства $11,0$ и $9,8 \text{ л}\cdot\text{ммоль}^{-1}$, рассчитанные соответственно для сорбентов СБ-1 и СБ-7.

Максимальное сорбционное извлечение бора (A_∞) из раствора борной кислоты, рассчитанное для исследуемых анионитов, значительно превышает величину их полной статической обменной емкости (ПСОЕ), которая определяется количеством функциональных групп, вводимых в структуру анионитов в процессе синтеза. При величине ПСОЕ анионитов СБ-1 и СБ-7, равной $7,62 \text{ мг-экв/г}$ и $2,66 \text{ мг-экв/г}$ соответственно, максимальная сорбция борной кислоты составляет для СБ-1 $9,6 \text{ мг-экв/г}$ ($3,7 \text{ ммоль/г}$) и для СБ-7 – $6,3 \text{ мг-экв/г}$ ($2,1 \text{ ммоль/г}$).

Экспериментальные результаты (рис. 2) подтверждают отсутствие процесса равновесного насыщения сорбента кислородсодержащими соединениями бора во всем интервале исследуемых значений pH.

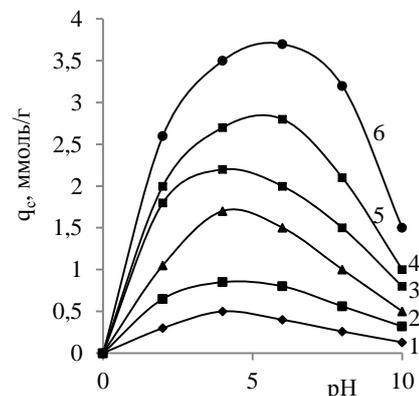


Рис. 2. Влияние величины pH на сорбцию бора анионитом СБ-1 из растворов борной кислоты различной концентрации, моль/дм³: 1–0,005; 2–0,014; 3–0,029; 4–0,057; 5–0,145; 6–0,430
Fig. 2. Relationship between pH and boron sorption by SB-1 anion exchanger from boric acid solutions at different concentrations, M: 1 – 0.005; 2 – 0.014; 3 – 0.029; 4 – 0.057; 5 – 0.145; 6 – 0.430

Кривые сорбционного извлечения бора при разной кислотности среды имеют ярко выраженный экстремум, который смещается в направлении повышения значений величины pH раствора. При концентрации бора в растворе до $0,029 \text{ моль/дм}^3$ максимум извлечения бора лежит в пределах pH $4,5-5,0$, а увеличение концентрации бора до $0,43 \text{ моль/дм}^3$ смещает максимум поглощения в область $7,0-7,5$ единиц pH. Такая экстремальная зависимость сорбционного поведения анионита хорошо согласуется с ранее высказанной гипотезой о механизме сорбции борной кислоты из разбавленных растворов.

По мере насыщения анионита $[B(OH)_4]^-$ -анионами происходит образование в фазе анионитов полиядерных форм борной кислоты путем сорбции молекул борной кислоты на свободных

тетрагидроксоборат-анионах с участием водородных связей, о чем свидетельствует наличие полос поглощения в области 1350–1420 см⁻¹, характерных для полиядерных форм борной кислоты состава [B₄O₅(OH)₄]²⁻ [25], которые неустойчивы в щелочных средах и распадаются до одноядерных частиц, чем и объясняется резкое снижение сорбции борной кислоты и появление экстремума на экспериментальных кривых сорбции. Неустойчивы такие комплексы бора и к действию повышенных температур [26], на что указывают и результаты наших исследований. Экспериментальный факт снижения величины сорбции борной кислоты из слабодиссоциированных растворов (рН 4,5; концентрация Н₃ВО₃ – 0,057 М) при температурах 40–80 °С является экспериментальным доказательством высказанной выше рабочей гипотезы об образовании в фазе анионита полимерных форм борной кислоты.

Обращает на себя внимание и наличие сверхэквивалентной сорбции борной кислоты из ее растворов с концентрацией выше 0,057 моль/дм³ и значением рН в интервале 5,0–7,5 (рис. 2, кр.4, 5 и 6).

На основании полученных экспериментальных данных можно заключить, что сорбция борной кислоты на анионите СБ-1 осуществляется двумя взаимодополняющими механизмами. Это – хемосорбция борной кислоты с участием гидроксильных групп анионита, сопряженная с образованием [B₄O₅(OH)₄]²⁻ анионов в фазе сорбента, и процесс комплексообразования бора с атомом азота аминооксиэтильных функциональных группировок. Наличие в инфракрасных спектрах образцов анионит СБ-1, насыщенных бором, интенсивных полос поглощения в области 1530–1500 см⁻¹, характерных для валентных колебаний связи В – N [27], и полное их отсутствие в борсодержащем образце анионита СБ-7, свидетельствует об участии азота функциональных групп в координации с атомом бора.

Высокие значения константы скорости сорбционного извлечения бора при 20 °С (0,22·10², с⁻¹) и коэффициента диффузии (D = 7,32·10⁶, см²/с), рассчитанные для кинетической кривой сорбции бора в течение 500 мин при 20 °С, характерные для формирования моноядерных форм бора и внешне диффузионного механизма сорбции борной кислоты анионитом СБ-1, также дают основание полагать наличие смешанного механизма сорбции бора на анионите (рис. 3).

Дальнейшее во времени снижение интенсификации процесса сорбции бора связано с формированием комплексных соединений и координации

бора по атому азота аминооксиэтильных функциональных групп (рис. 4), что, в конечном итоге, и определяет «сверхэквивалентное» содержание бора в анионите.

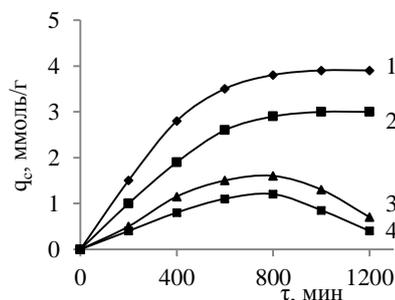


Рис. 3. Кинетика сорбции борной кислоты на анионите СБ-1 при разных температурах, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80 (концентрация Н₃ВО₃ 0,43 М; рН = 4,8)

Fig. 3. Kinetics of boron acid sorption on SB-1 anion exchanger at different temperatures, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80 (concentration Н₃ВО₃ 0.43 M; рН = 4.8)

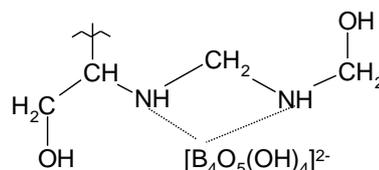


Рис. 4. Схема образования комплексного соединения бора в фазе анионита
Fig. 4. Scheme of the formation of a complex boron compound in the anionite phase

ВЫВОДЫ

В работе показано, что механизм процесса сорбции бора из водных растворов борной кислоты анионитами поликонденсационного типа достаточно сложен. Существенный вклад в величину сорбционного извлечения бора из растворов борной кислоты вносит рабочая форма и химическая природа функциональных групп анионита. Высокая сорбционная активность к бору характерна для гидроксильной формы анионитов. Величина сорбции бора из водных растворов борной кислоты концентрацией 0,057 моль/дм³, рН = 4,5 и температуре 20 °С анионитами СБ-1 и СБ-7 составила 1,9 ммоль/г и 0,9 ммоль/г соответственно, что в 9 и 3,5 раза превышает величину сорбции бора солевыми формами данных анионитов.

Анионит СБ-1, содержащий в своей структуре аминооксиэтильные функциональные группы, способные к образованию комплексных соединений с бором, обладает высокими борселективными свойствами. Максимальная величина сорбции бора (A_∞),

рассчитанная по изотермам сорбции, почти в 1,5 раза превышает величину ПСОЕ анионита СБ-1. Это подтверждается и значением параметра сорбционного сродства данного анионита к бору (В), равного $11,0 \text{ л}\cdot\text{ммоль}^{-1}$.

Для данного анионита экспериментально установлена сверхэквивалентная сорбция бора из водных растворов борной кислоты концентрацией более $0,057 \text{ моль}/\text{дм}^3$ и рН раствора в пределах 7,0-7,5 единиц, при которых величина сорбции бора достигает $3,7 \text{ ммоль}/\text{г}$.

На основании анализа результатов кинетических исследований сорбции бора анионитом СБ-1

и инфракрасных спектров насыщенных бором образцов анионита предложен смешанный механизм сорбционного извлечения борной кислоты: хемосорбция молекул борной кислоты с гидроксильными группами анионита с образованием тетрагидроксборат аниона состава $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, с последующим образованием в фазе сорбента полиядерных соединений бора состава $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ и их комплексобразование по атому азота аминоксипропилильных групп.

Исследования выполнялись в рамках темы госзадания Минобрнауки РФ №FEUG-2020-0013.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Джакупова Ж.Е., Убайдуллаева Н.А., Садыхбаева Н.Ф., Торежогина Ж.Р. Проблемы селективной очистки природных вод от бора. Сб. тр. научн. конф. «Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование». Пермь: Изд-во ПГНИУ. 2011. Т. 2. С. 393-396.
2. Краснов М.С. Очистка воды от бора. Проблемы и особенности. *Чистая вода: проблемы и решения*. 2010. № 2-3. С. 91-100.
3. Parsaei M., Goodarzi M.S., Nasef M.M. Adsorption Study for Removal of Boron Using Ion Exchange Resin in Batch System. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE. 2011. N 6. P. VI-398-VI-402.
4. Boncukcuoglu R., Yilmaz A.E., Kocakerim M.M., Copur M. An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor. *Desalination*. 2004. N 160. P. 159-166. DOI: 10.1016/S0011-9164(04)90006-9.
5. Винницкий В.А., Чугунов А.С., Нечаев А.Ф. Сорбция борной кислоты гидроксильной формой высокоосновного анионита АВ-17-8 и направление модернизации систем спецводоочистки АЭС. *Усп. химии и хим. технологии*. 2013. Т. XXVII. № 6. С. 84-87.
6. Винницкий В.А., Нечаев А.Ф., Чугунов А.С. Динамика сорбции борной кислоты различными формами высокоосновного анионита АВ-17 и минимизация её потерь в технологическом цикле АЭС. *Экология и системы жизнеобеспечения*. 2013. № 20(46). С. 81-84.
7. Bektas T.E., Oztiik N. Boron Removal from Aqueous Solution by Ion-Exchange Resin: Column Sorption-Elution Studies. *Uluslararası Bor Sempozyumu. Eskisehir Turkne*. 2004. P. 501-506.
8. Белова Т.П., Зернова Л.Д., Корнилова Т.И., Ратчина Т.И., Яковишина О.А. Исследование сорбционного извлечения бора из геотермальных теплоносителей. *Естество. и технич. науки*. 2008. № 5. С. 329-333.
9. Белова Т.П. Использование сорбционных методов для очистки отработанных термальных вод. *Естество. и технич. науки*. 2013. № 6. С. 78-86.
10. Nesterov D.V., Molochnikov L.S., Pestov A.V., Kovaleva E.G. Sorption of acid by polymers containing dihydroxypropylamine fragments. *Russ. Chem. Bul.* 2017. V. 66. N 8. P. 1467-1471.
11. Атаманюк В.Ю., Трачевский В.В. Сорбционный и ионообменный методы извлечения бора из природных и сточных вод (обзор). *Наук. записки. Хим. науки и технологии*. 2002. Т. 20. С. 3-28.
1. Dzhakupova Zh.E., Ubaidullaeva N.A., Sadykbaeva N.F., Torezhogina Zh.R. Problems of selective purification of natural waters from boron. Sb. tr. nauchn. konf. «Sintez znanij v estestvennyh naukah. Rudnik budushhego: proekty, tehnologii, oborudovanie». Perm': Izd-vo PGNIU. 2011. V. 2. P. 393-396 (in Russian).
2. Krasnov M.S. Water purification from boron. Problems and features. *Chistaya Voda: Problemy Resheniya*. 2010. N 2-3. P. 91-100 (in Russian).
3. Parsaei M., Goodarzi M.S., Nasef M.M. Adsorption Study for Removal of Boron Using Ion Exchange Resin in Batch System. 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE. 2011. N 6. P. VI-398-VI-402.
4. Boncukcuoglu R., Yilmaz A.E., Kocakerim M.M., Copur M. An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion exchange in a batch reactor. *Desalination*. 2004. N 160. P. 159-166. DOI: 10.1016/S0011-9164(04)90006-9.
5. Vinnitskiy V.A., Chugunov A.S., Nechaev A.F. Sorption of boric acid by hydroxyl form of anionite AB-17-8 and modernization of special water treatment systems of NPP. *Usp. Khim. Khim. Tehnol.* 2013. V. 27. N 6. P. 84-87 (in Russian).
6. Vinnitskiy V.A., Nechaev A.F., Chugunov A.S. Sorption dynamics of boric acid by various forms of anionite AB-17 and minimization of its losses in the NPP process cycle. *Izv.S-PGTI (TU)*. 2013. N 20(46). P. 81-84 (in Russian).
7. Bektas T.E., Oztiik N. Boron Removal from Aqueous Solution by Ion-Exchange Resin: Column Sorption-Elution Studies. *Uluslararası Bor Sempozyumu. Eskisehir Turkne*. 2004. P. 501-506.
8. Belova T.P., Zernova L.D., Kornilova T.I., Ratchina T.I., Yakovishina O.A. Study of sorption extraction of boron from geothermal heat carriers. *Estestv. Tehnich. Nauki*. 2008. N 5. P. 329-333 (in Russian).
9. Belova T.P. Application of sorption methods for treatment of waste thermal waters. *Estestv. Tehnich. Nauki*. 2013. N 6. P. 78-86 (in Russian).
10. Nesterov D.V., Molochnikov L.S., Pestov A.V., Kovaleva E.G. Sorption of acid by polymers containing dihydroxypropylamine fragments. *Russ. Chem. Bul.* 2017. V. 66. N 8. P. 1467-1471.
11. Atamanyuk V.Yu., Trachevskiy V.V. Sorption and ion exchange methods for boron removal from natural and waste water. *Nauk. Zapiski. Khim. Nauki Tehnol.* 2002. V. 20. P. 3-28 (in Russian).

12. Demey H., Barron-Zambrano J., Mhadhbi T., Miloudi H., Yang Z., Ruiz M., Sastre A.M. Boron removal from aqueous solutions by using a novel alginate-based sorbent: comparison with Al₂O₃ particles. *Polymers*. 2019. V. 11(9). P. 1509. DOI: 10.3390/polym11091509.
13. Соколова М.М., Томчук Т.К., Черанева Л.Г., Нагорный О.В. Извлечение ионов бора из растворов с помощью сорбентов на основе двойных гидроксидов металлов. *Вестн. Перм. нац. иссл. политех. ун-та. Хим. технология и биотехнология*. 2013. № 1(15). С. 144-154.
14. Balan E., Noireaux J., Mavromaris V., Saldi G. D., Montouilout V., Blanchard M., Pietrucci F., Gervais C., Rustad J. R., Schott J., Gaillardet J. Theoretical isotopic fractionation between structural boron in carbonates and aqueous boric acid and borate ion. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2018. N 222. P. 117-129. DOI: 10.1016/j.gca.2017.10.017.
15. Мельник Л.А., Бутник И.А., Гончарук В.В. Сорбционно-мембранное извлечение соединений бора из природных и сточных вод: экологический и экономический аспекты. *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30. № 3. С. 304-327.
16. Бабак Ю.В., Гончарук В.В., Мельник Л.А., Бадеха В.П. Удаление соединений бора при барометрическом опреснении воды Черного моря. *Химия и технология воды*. 2012. Т. 34. № 6. С. 488-497.
17. Parschova H., Mistova T., Matejka Z., Jelinek L., Kabay N., Kauppinen P. Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate. *React. Funct. Polym.* 2007. V. 67. N 12. P. 1622-1627. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.026.
18. Kabay N., Yilmaz-Ipek I., Soroko I., Makowski M., Kirmizisakal O., Yag S., Bryjak M., Yuksel M. Removal of boron from Balcova geothermal water by ion exchange microfiltration hybrid process. *Desalination*, 2009. V. 241. P. 167-173. DOI: 10.1016/j.desal.2007.10.100.
19. Самбурский Г.А. Анализ технико-экологических проблем удаления бора из природной воды. *Вестн. МИТХТ «Экол.-эконом. пробл. хим. технологий»*. 2011. Т. 6. № 4. С. 118-125.
20. Sarri S., Misaelides P., Zamboulis D., Warchol J. Boron removal from aqueous solutions by a polyethylenimine-epichlorohydrin resin. *J. Serb. Chem. Soc.* 2018. N 83(2). P. 251-264. DOI: 10.2298/JSC170704114S.
21. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. М.: Наука. 1964. 285 с.
22. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия. 1980. 336 с.
23. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия. 1970. 336 с.
24. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия. 1986. 280 с.
25. Запечалов М.А., Тулупов П.Е., Костин В.И., Сергиенко В.И. Взаимодействие борной кислоты с аминогруппами анионитов. *Журн. приклад. химии*. 1982. Т. 55. № 1. С. 148-152.
26. Гаврилов А.В., Крицкий В.Г., Родионов Ю.А., Березина И.Г. Поведение борной кислоты в 1-ом контуре ВВЭР и ее влияние на массоперенос в активной зоне. *Теплоэнергетика*. 2013. № 7. С. 26-30.
27. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. 219 с.
12. Demey H., Barron-Zambrano J., Mhadhbi T., Miloudi H., Yang Z., Ruiz M., Sastre A.M. Boron removal from aqueous solutions by using a novel alginate-based sorbent: comparison with Al₂O₃ particles. *Polymers*. 2019. V. 11(9). P. 1509. DOI: 10.3390/polym11091509.
13. Sokolova M.M., Tomchuk T.K., Cheraneva L.G., Nagorny O.V. Removal of boron ions from solutions using sorbents based on double metal hydroxides. *Vestn. Perm. Nats. Issled. Politekh. Un-ta. Khim. Tehnol. Biotehnol.* 2013. N 1(15). P. 144-154 (in Russian).
14. Balan E., Noireaux J., Mavromaris V., Saldi G. D., Montouilout V., Blanchard M., Pietrucci F., Gervais C., Rustad J. R., Schott J., Gaillardet J. Theoretical isotopic fractionation between structural boron in carbonates and aqueous boric acid and borate ion. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2018. N 222. P. 117-129. DOI: 10.1016/j.gca.2017.10.017.
15. Mel'nik L.A., Butnik I.A., Goncharuk V.V. Sorption-membrane extraction of boron compounds from natural and wastewater: environmental and economic aspects. *Khim. Tehnol. Vody*. 2008. V. 30. N 3. P. 304-327 (in Russian).
16. Babak Yu.V., Goncharuk V.V., Mel'nik L.A., Badekha V.P. Removal of boron compounds during barometric desalination of the Black Sea water. *Khim. Tehnol. Vody*. 2012. V. 34. N 6. P. 488-497 (in Russian).
17. Parschova H., Mistova T., Matejka Z., Jelinek L., Kabay N., Kauppinen P. Comparison of several polymeric sorbents for selective boron removal from reverse osmosis permeate. *React. Funct. Polym.* 2007. V. 67. N 12. P. 1622-1627. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.026.
18. Kabay N., Yilmaz-Ipek I., Soroko I., Makowski M., Kirmizisakal O., Yag S., Bryjak M., Yuksel M. Removal of boron from Balcova geothermal water by ion exchange microfiltration hybrid process. *Desalination*, 2009. V. 241. P. 167-173. DOI: 10.1016/j.desal.2007.10.100.
19. Samburskiy G.A. Analysis of technical and environmental problems of boron removal from natural water. *Vestn. MITHT*. 2011. V. 6. N 4. P. 118-125 (in Russian).
20. Sarri S., Misaelides P., Zamboulis D., Warchol J. Boron removal from aqueous solutions by a polyethylenimine-epichlorohydrin resin. *J. Serb. Chem. Soc.* 2018. N 83(2). P. 251-264. DOI: 10.2298/JSC170704114S.
21. Nemodruk A.A., Karalova Z.K. Analytic chemistry. M.: Nauka. 1964. 285 p. (in Russian).
22. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Complex-forming ionites (complexites). M.: Khimiya. 1980. 336 p. (in Russian).
23. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. Ion exchange equilibrium and kinetics. L.: Kimiya. 1970. 336 p. (in Russian).
24. Kokotov Yu.A., Zolotarev P.P., El'kin G.E. Theoretical foundations of ion exchange. L.: Khimiya. 1986. 280 p. (in Russian).
25. Zapevalov M.A., Tulupov P.E., Kostin V.I., Sergienko V.I. Boric acid interaction with anion exchanger amino groups. *Zhurn. Prikl. Khim.* 1982. V. 55. N 1. P. 148-152 (in Russian).
26. Gavrilov A.V., Kritskiy V.G., Rodionov Yu.A., Berezina I.G. Behavior of boric acid in the 1st WWPR circuit and its effect on mass transfer in the core. *Teploenergetika*. 2013. N 7. P. 26-30 (in Russian).
27. Nakanishi K. Infrared spectra and structure of organic compounds. M.: Mir. 1965. 219 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 21.09.2020
 Принята к опубликованию (Accepted) 11.06.2021