

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИЛУЧЕННЯ ФОСФАТІВ ІЗ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА ПРИРОДНИМИ СОРБЕНТАМИ

Мацуська О.В., Сухорська О.П.

Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького
вул. Пекарська, 50, 79000, м. Львів
kasanam@meta.ua

Проблема забруднення довкілля стічними водами різних галузей діяльності й надалі залишається актуальною. Адже потрапляння неочищених і не вдало очищених стоків хімічної промисловості, побутового сектору, сільського господарства як у поверхневі води, так і в каналізацію створює низку проблем еколого-економічного характеру.

Концентрація фосфатів у стоках агропромислових комплексів коливається в межах – 20–70 мг/дм³ і перевищує їх гранично допустиму норму (ГДК P₂O₅ < 7 мг/дм³), тому стічні води перед скидом із підприємства потребують обов'язкового очищення.

Усунення шкідливих домішок зі стічних вод можливе різними способами. З огляду на те, що очищенню підлягають значні об'єми стоків, найбільш економічно доцільним є застосування природних сорбентів.

У роботі досліджено та порівняно сорбційні властивості цеоліту Сокирницького родовища Закарпатського регіону та торфу родовища Верещиця-Янівське, що на Львівщині, щодо можливості та ефективності вилучення фосфатів із води. Сорбційні властивості природного цеоліту до фосфатів є досить високими порівняно з торфом.

Встановлено, що низинний вид торфу має вищі сорбційні властивості до досліджуваного забрудника з водного середовища, ніж верховий. Спостережено значно більшу втрату вологи у низинному виді торфу, а також основну частку рослинних волокон у його структурі, що й пояснює його сорбційні властивості.

Побудовано та представлено відповідні ізотерми адсорбції фосфатів на цеоліті Сокирницького родовища, а також верховому та низинному видах торфу Верещиця-Янівського родовища. Ізотерма адсорбції фосфатів на цеоліті має прямолінійний вид, є першою стадією перебігу ізотерми Ленгмюра, яка показує поступове вилучення фосфат-іонів на сорбенті та ще не досягнуто рівновагу цього процесу. Тоді як ізотерма адсорбції фосфатів на верховому торфі є криволінійною та говорить про настання моменту насичення адсорбенту поглинаючим компонентом, то ізотерма адсорбції фосфатів на низинному виді торфу показує повне насичення адсорбенту забрудником. *Ключові слова:* АПК, забруднення, стічні води, фосфати, адсорбція, природні сорбенти, торф, цеоліт, ізотерми адсорбції.

Comparative analysis of the efficiency of phosphate extraction from water by natural sorbents. Matsuska O., Suchorska O.

The problem of environmental pollution by sewage of different industries remains urgent. The entry of untreated and insufficiently treated sewage of the chemical industry, household sector, agriculture, both in surface water and sewage, creates a number of problems of ecological and economic character.

Concentration of the phosphates in sewage water of the agro-industrial complex (AIC) ranges within 20–70 mg/dm³ and exceeds their maximum allowable concentration (MAC of P₂O₅ < 7 mg/dm³), therefore the sewage water before discharge from the plant requires cleaning.

Harmful impurities may be removed from the sewage water by various methods. Viewing the fact that great volumes of the sewage water are subject to cleaning, the most economically reasonable is usage of natural sorbents.

In this work, the comparative sorption properties of zeolite and peat in relation to the possibility and efficiency of phosphates removal from water. Sorption features of natural zeolite of the Sokyrnytsia deposit to phosphates are rather high in comparison with peat.

The peat of Vereshchytsya-Yanovske deposit of Ukraine of two depths was studied: lowland and upland. It is established that lowland samples of peat have higher sorption properties to the investigated pollutants from the aquatic environment than the upland ones. More moisture loss in the lowland peat species was observed, as well as the major part of the plant fibers in its structure, which explains its sorption properties. Due to the high content of humic substances, the extraction of cations from the water by peat can occur due to ion exchange. The adsorption isotherms of phosphate on the top and lowland peat species of Vereshchytsya-Yanovske deposit were constructed and presented and by on zeolite of the Sokyrnytsia deposit. *Key words:* agricultural industry, pollution, sewage, phosphates, adsorption, peat, zeolite, adsorption isotherms.

Постановка проблеми. Потрапляння неочищених і не вдало очищених стоків різних галузей діяльності як у поверхневі води, так і в каналізацію з року в рік створює низку проблем еколого-економічного характеру [1].

Стічні води агропромислового комплексу (далі – АПК) є складними багатокомпонентними системами, містять у своєму складі забрудники як

мінерального, так й органічного походження, що потребує пошуку ефективних методів їх очищення [2]. Результати аналізу екологічної оцінки стічних вод м'ясопереробних підприємств вказують на перевищення допустимих норм значної кількості показників, зокрема за вмістом фосфатів – 2,4–3 ГДК. У стоках птахофабрик концентрація фосфатів перевищує норму ~ удесятеро. У стічних водах молоко-

переробних підприємств вміст фосфатів коливається в межах 4,3–10 ГДК [3; 4].

Для очищення стоків АПК часто застосовують біологічний спосіб, у процесі застосування якого часто відбувається втрата цінних харчових компонентів. Крім того, біологічна очистка висококонцентрованих рідин вимагає їх попередньої підготовки механічними та фізико-хімічними методами і є малоефективною для вилучення зі стоків біогенних елементів. Цей метод є найбільш доцільним для видалення розчинених органічних речовин, проте не вигідний для заводів малої потужності, оскільки потребує великих затрат на його впровадження та експлуатацію [5; 6].

Найбільш оптимальним у цьому випадку є застосування фізико-хімічних методів, серед яких досить ефективною є адсорбція з використанням природних дисперсних сорбентів (цеоліти, торф) [7; 8]. Очищення водних розчинів за допомогою природних сорбентів відповідає багатьом вимогам екологічно чистого та енергоощадного виробництва, що базується на принципі безвідходності [9]. Потужні геологічні запаси, дешеве видобування породи, проста підготовка до транспортування та використання, можливість використання відпрацьованих сорбентів в інших технологіях – основні переваги їх використання.

У різних регіонах країни виявлено більше 50 цеолітовмісних родовищ із загальним запасом біля 5 млрд т, з яких 69 % відводиться на клиноптилоліт. Найбагатшим на цеолітовмісні породи є Закарпатський регіон, сумарні запаси і прогнозує ресурси якого сягають близько 1 млрд т [10]. У межах Львівської області налічують 168 родовищ торфу, площа промислової глибини яких становить 48 123 га [11].

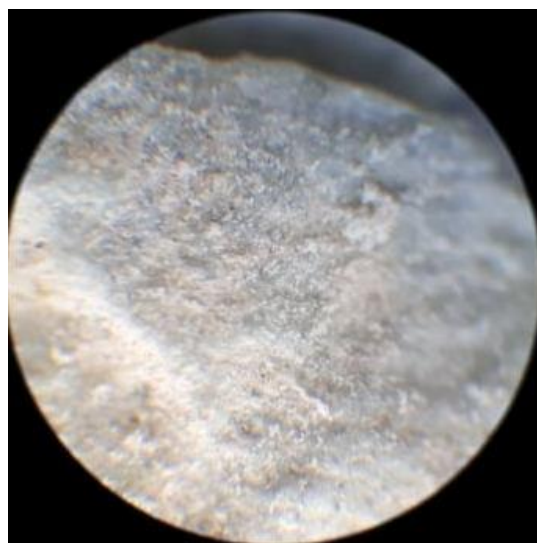
Роботу присвячено дослідженню та порівняльній характеристиці адсорбційних властивостей природних сорбентів: цеоліту Сокирницького родовища (клиноптилоліту- Na^+) й торфу родовища Верещиця-Янівське щодо вилучення фосфатів із водного середовища.

Матеріал і методи досліджень. Для очищення води від фосфатів використано природний мінеральний сорбент – клиноптилоліт Сокирницького родовища Закарпатської району, що є найбільш багатим на цеолітовмісні породи, сумарні запаси та прогнозує ресурси якого сягають близько 900 млн т [10]. Фото взятих для досліджень зразків клиноптилоліту та його структуру, спостережену нами під мікроскопом, представлено на рис. 1.

Первинною структурною одиницею цеолітової кристалічної решітки є тетраедр, у центрі якого розташований атом кремнію чи алюмінію, а на вершині – 4 атоми кисню. Причому кожен атом кисню спільний для двох сусідніх тетраедрів. За таких умов з'єднання всіх тетраедрів спричиняє утворення суцільного кристалічного каркасу. Заміна Si (IV) на Al (III) у тетраедрах веде до утворення негативного заряду каркаса, який може компенсуватися переважно катіонами натрію, кальцію і калію. Завдяки чітко визначеним розмірам пор і внутрішніх порожнин цеоліти володіють молекулярно-ситовими, адсорбційними, іоннообмінними та каталітичними властивостями, є адсорбентами для багатьох неорганічних і органічних речовин. Обезводнення цеолітів, що супроводжується шляхом нагрівання, поліпшує адсорбційну здатність до молекул різних речовин із газової та рідкої фази. У водному середовищі цеоліти здатні легко обмінювати свої катіони на катіони розчину. У внутрішньокристалічний простір цеолітів можуть проникати лише ті



а)



б)

Рис. 1. Фото взятого для досліджень клиноптилоліту (а) та його структура під мікроскопом (збільшення 7×8) (б)

молекули, розміри яких не перевищують розмірів вихідних віконць. Останні в різних груп цеолітів не однакові й коливаються від 0,26 нм до 0,7 нм. Фізико-хімічні властивості природних цеолітів залежать також від вмісту цеолітової фази в породі, типу катіонообмінної фази й характеру домішок. Отже, адсорбційні властивості різновидів цеолітів є різними щодо відповідних забруднювальних компонентів [10].

Для встановлення адсорбційної здатності торфу відбирали його проби із Верещиця-Янівського родовища (загальною площею торфовища 1885 га та глибиною 5,2 м), що на Яворівщині, із різних глибин: 10–20 см і близько 1,5 м. Фото відібраних проб торфу для аналізу представлено на рис. 2 (а – верховий торф, б – низинний торф).

Торф – це полідисперсна система, основу якого становлять рослинні залишки твердих полімерів целюлозної природи і продукти їх розпаду, що перебувають у рівновазі з водним розчином низько- та високомолекулярних речовин.

Головним джерелом неорганічних сполук торфу є водна міграція мінеральних компонентів, що надходять із паводковими та ґрунтовими водами, а також повітряна й біогенна міграції. Неорганічну частину торфової води представлено переважно катіонами (здебільшого Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , K^+ , Na^+) й аніонами (HCO_3^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) хімічних елементів. Вміст катіонів у торфовій воді (особливо Ca^{2+}) впливає на кислотність середовища і визначає концентрацію розчинених органічних сполук.

Джерелом органічної речовини торфу є болотні рослини-торфоутворювачі: мохи, трави, деревні породи. Склад і властивості торфу залежать від хімічних особливостей рослинного матеріалу, отже – і від типу торфу. Основу органічного складника торфу становлять гумінові речовини (гумінові

кислоти, фульвокислоти та їхні солі), які спричинюють до іонообмінних властивостей торфу.

Іонообмінні властивості гумінових речовин зумовлені великою кількістю карбоксильних $-\text{COOH}$ та фенольних $-\text{OH}$ груп. Понад 50 % іонного обміну випадає на карбоксильні групи, оскільки фенольні гідроксили за $\text{pH} < 6$ практично не дисоційовані і вступають в іонний обмін лише за $\text{pH} = 9 - 10$. Також макромолекули гумінових речовин завдяки водневим зв'язкам і полівалентним йонам можуть «зшиватися» з утворенням просторових структур, які здатні поглинати й утримувати велику кількість води з розчиненими в ній речовинами, що підкреслює їхні адсорбційні властивості [6; 12].

Отже, походження торфу значно позначається на його хімічному складі. Вміст гумінових кислот у низинного виду торфу близько в 1,6 раза вищий, ніж у верхового. Солей у низинному виді торфу також міститься багато – 200–700 мг/л, у верхівковому – до 70–180 мг/л.

Структуру відібраних проб торфу спостережено нами під мікроскопом (рис. 3).

Втрату вологи кліноптилоліту (~ по 1 г) та досліджуваних зразків торфу (по 6 г верхового та низинного видів) здійснювали шляхом їх висушування в сушильній шафі, у відкритих алюмінієвих бюксах, до сталої маси.

Для визначення втрати вологості торфу використовували співвідношення:

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_1} 100\% \quad (1)$$

де: m_1 – маса вологого зразку, г; m_0 – маса висушеного зразку, г.

Для визначення адсорбційної ємності фосфатів у скляні колби відміряли по 200 мл розчину забрудника приготованого в дистильованій воді різ-



Рис. 2. Фото відібраних проб торфу Верещиця-Янівського родовища: а) верхового та б) низинного

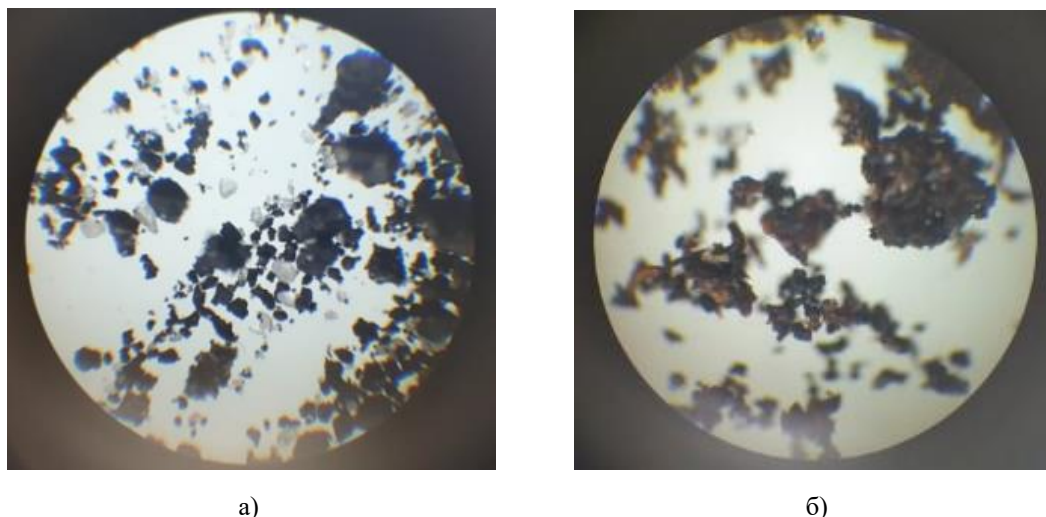


Рис. 3. Фото досліджуваних проб торфу Верещиця-Янівського родовища під мікроскопом (збільшення 7×8): а) верхового та б) низинного

них початкових концентрацій (Споч $5\text{--}30\text{ мг/дм}^3$) і додавали однакові наважки клиноптилоліту ($\sim 1\text{ г}$). Діапазон концентрацій відповідав вмісту фосфатів у реальних стічних водах. Колби герметично закривали й залишали під час періодичного перемішування на дві доби за температури $+20^\circ\text{C}$. Сорбент відділяли від розчину, який аналізували на вміст фосфатів на фотоелектроколориметрі за відомою методикою [13].

З метою встановлення сорбційної здатності проб торфу щодо фосфатів, до змодельованих розчинів (по 100 мл) із концентрацією фосфатів у діапазоні $10\text{--}100\text{ мг/дм}^3$ додавали попередньо висушені зразки торфу (\sim по $3,5\text{ г}$ низинного та $4,5\text{ г}$ верхового). Хід досліджень процесу сорбції фосфатів із розчинів та визначення вмісту цього забрудника у них аналогічний до попереднього дослідю.

Результати та їх обговорення. Сорбційні властивості досліджуваних природних сорбентів здійснювали в статичних умовах. *Статична активність сорбенту* характеризується максимальною кількістю речовини, яка поглинається одиницею об'єму або маси сорбенту до моменту досягнення рівноваги за сталих температури рідини й початкової концентрації речовини.

Між кількістю речовини, адсорбованої сорбентом і залишеної в розчині, у розбавлених розчинах настає рівновага, яка підпорядковується закону розподілу. *Сорбція* – процес зворотний, тобто адсорбована речовина (сорбат) може переходити із сорбенту знову в розчин. За різних однакових умов швидкість перебігу прямого (сорбції) і зворотного (десорбції) процесів пропорційні концентрації речовини в розчині та на поверхні сорбенту. Тому на початку сорбції, тобто за максимальної концентрації речовини в розчині, швидкість сорбції також максимальна. У міру підвищення концентрації розчиненої речовини на поверхні сорбенту збільшу-

ється кількість сорбованих молекул, які повертаються назад у розчин. Якщо кількість сорбованих із розчину за одиницю часу молекул дорівнює кількості молекул, які надходять із поверхні сорбенту в розчин, концентрація розчину стає сталою й називається *рівноважною*.

Якщо після досягнення адсорбційної рівноваги дещо збільшити концентрацію забрудників у розчині, то сорбент може вилучити з нього ще деяку кількість розчиненої речовини. Проте порушена так рівновага відновлюватиметься лише до повного використання сорбційної ємності (здатності) певного сорбенту. Після цього підвищена концентрація речовини в розчині не змінює величини адсорбції.

До основних технологічних характеристик адсорбційного процесу належить насамперед питома витрата адсорбенту на очищення одиниці стоку. Для визначення цього показника потрібно знати, як використовується ємність адсорбенту (його адсорбційна здатність), чи залежить процес сорбції від рН середовища і яким має бути його оптимальне значення.

Адсорбційну ємність сорбенту визначали за такою формулою:

$$A = \frac{C_{\text{поч}} - C_{\text{кін}}}{n} \times V, \quad (2)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація забрудника в розчині, г/дм^3 ; $C_{\text{кін}}$ – кінцева концентрація забрудника в розчині, г/дм^3 ; n – наважка сорбенту, г ; V – об'єм розчину, взятого для дослідження, дм^3 .

Ізотерми сорбції фосфатів на цеоліті, а також на верховому і низинному зразках торфу, представлено на рис. 4, 5.

Одержані результати досліджень показують високу ефективність застосування клиноптилоліту для вилучення фосфатів із водних розчинів. Як відомо [14], механізм адсорбції фосфатів складається з 2 стадій:

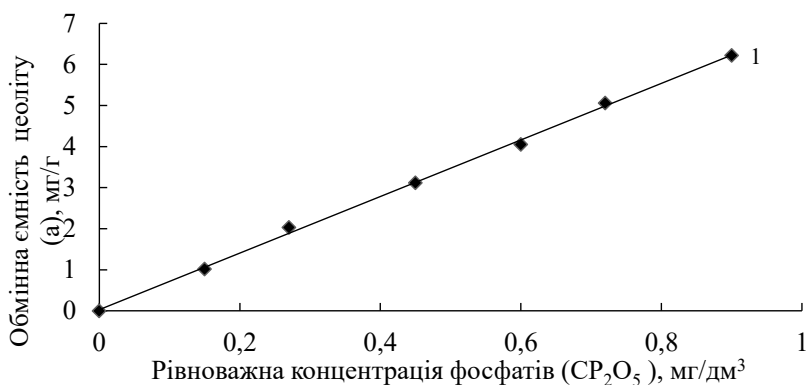
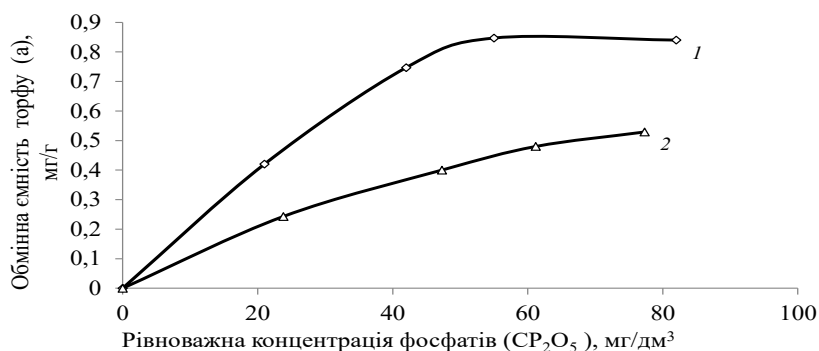


Рис. 4. Ізотерма сорбції фосфатів на цеоліті

Рис. 5. Ізотерма сорбції фосфатів на торфі родовища Верещиця-Янівське:
1 – низинна проба; 2 – верхня проба

1) дифузія йонів $НРО_4^{2-}$ з розчину до поверхні адсорбенту;

2) внутрішня дифузія йонів $НРО_4^{2-}$ у зерні сорбенту.

Аналізуючи ізотеру адсорбції фосфатів на природній формі цеоліту (рис. 4) видно, що крива ізоТЕРМИ лежить в ділянці низьких концентрацій і є першою стадією перебігу ізоТЕРМИ Ленгмюра [15], яка показує поступове вилучення фосфат-іонів на сорбенті та ще не досягнуто рівновагу цього процесу, що пояснюється дещо низькими початковими концентраціями забрудника в розчинах.

Як видно із представлених результатів досліджень (рис. 5), торф Верещиця-Янівського родовища має здатність вилучати із води фосфати. Структури переплетіння рослинних залишків (рис. 3-б), просторові та колоїдні структури торфу, поглинають значну кількість води та зумовлюють його адсорбційні властивості. Це підтверджується встановленою також у процесі досліджень різною втратою вологи низинного та верхнього видів торфу – 52,2–56,6 % та 35,7–41% відповідно.

Сорбційні властивості низинного торфу є вищими від верхнього (рН низинного торфу – 5,08, верхнього – 5,29) у 1,59 раза щодо фосфатів. Тоді як ізоТЕРМА адсорбції фосфатів на верхньому торфі є криволінійною, що говорить про настання моменту насичення

адсорбенту поглинальним компонентом, то ізоТЕРМА адсорбції фосфатів на низинному виді торфу показує повне насичення адсорбенту забрудником.

Якщо порівнювати сорбційні властивості торфу та цеоліту до фосфатів, то бачимо, що адсорбційна здатність цеоліту (клинотилоліту Na^+) є значно вищою, ніж торфу, проте, враховуючи еколого-економічні характеристики цих сорбентів, варто далі вивчати можливості їх застосування в технологічних процесах очищення водного середовища.

Висновки. Перевірено сорбційні властивості природних сорбентів: цеоліту (Сокирницького клинотилоліту), а також верхнього й низинного зразків торфу Верещиця-Янівського родовища до найбільш поширеного забрудника стічних вод АПК – фосфатів.

Встановлено сорбційні здатності цих сорбентів до фосфатів, які показують, що клинотилоліт ~ у 7,5 раза краще поглинає цей забрудник із води. Ці сорбційні властивості представлено також у вигляді відповідних ізоТЕРМ сорбції.

Одержані дані щодо можливості застосування торфу як сорбенту у процесах очищення води значно розширюють сферу його застосування.

Перспективи подальших досліджень. Природні сорбенти є дешевою й ефективною сировиною для розв'язання багатьох екологічних проблем сьогодення. Високий вміст вуглецю в торфі (50–60%) спри-

чинює їх самозаймання, що тягне за собою чималі екологічні наслідки. Проте багатий його склад, а особливо структура – привертають увагу до торфу в багатьох сферах застосування: цінна хімічна сировина для промисловості, добриво в сільському господарстві, паливо для побутових потреб, лікуваль-

ний природний ресурс, а в перспективі як сорбент для очищення води. Стічні води АПК є багатокомпонентними системами, а отже дослідження щодо можливості та ефективності вилучення інших забрудників із цих стоків за допомогою торфу є досить актуальними.

Література

1. Sabadash V., Gumnitsky J., Hyvlyud A. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions. *Chemistry and chemical technology*. 2016. Vol. 10. № 2. P. 235–240.
2. Мацуська О.В., Калин Б.М., Павлюк І.О. Порівняльний аналіз використання природних сорбентів у процесах очищення стоків підприємств АПК. *Науковий вісник ЛНУВМ та БТ імені С.З. Гжицького*. 2017. Т. 19. № 79. С. 159–162.
3. Мацуська О.В., Параняк Р.П., Гумницький Я.М. Адсорбція компонентів сточних вод природними сорбентами. *Химия и технология воды*. 2010. Т. 42 (4). С. 399–408.
4. Саблій Л.А. Фізико-хімічне та біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод : монографія. Рівне : НУВГП, 2013. 291 с.
5. Маслій І.В. Проблеми очистки стічних вод тваринницьких підприємств. *Вісник Сумського національно аграрного університету. Серія: Будівництво*. 2015. Т. 10. С. 75–77.
6. Matsuska O., Suchorska O., Gumnitsky J. The ability of peat in adsorption of biogenic elements from water environment. *Journal of Ecological Engineering*. 2010. Vol. 21 (4). P. 224–230.
7. Humnytsky Y., Matsuska O. Statics and kinetics of ammonium nitrogen sorption on natural zeolite under periodic conditions. *Chemistry and chemical technology*. 2011. Vol. 5. № 1. P. 7–11.
8. Malovanyu M., Petrushka K., Petrushka I. Improvement of Adsorption-Ion-Exchange Processes for Waste and Mine Water Purification. *Chemistry and chemical technology*. 2019. Vol. 13. № 3. P. 372–376.
9. Мацуська О.В. Ціжовська М.В., Хапко Д.М. Перспективи екологізації процесу очищення стічних вод АПК при використанні нетрадиційних сорбентів. *Науковий вісник ЛНУВМБ імені С.З. Гжицького. Серія «Сільськогосподарські науки»*. 2019. Т. 21. № 91. С. 54–59.
10. Параняк Р.П., Мацуська О.В., Романець М.М. Загальна характеристика природних сорбентів та їх використання у промисловості та сільському господарстві. *Сільський господар*. 2008. № 5/6. С. 18–20.
11. Блажко Н., Кіпгач Ф. Аналіз стану використання торфових ресурсів Львівської області. *Вісник Львівського національного університету*. 2012. Вип. 40. Ч. 1. С. 107–113.
12. Кравченко В.С., Боднарюк Т.С., Кравченко Ю.В., Курилюк М.С. Перспективи використання торфу для очищення висококонцентрованих виробничих стічних вод. *Вісник Національного університету водного господарства та природокористування*. 2009. Т. 3. № 47 (2). С. 250–257.
13. Методика фотометричного визначення амоній-іонів з реактивом Неслера в стічних водах. КНД 211.1.4.030-95.
14. Інженерна екологія: Загальний курс. Ч. 2 : навч. посібник / Я.М. Гумницький, І.М. Петрушка. Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2016. 348 с.
15. Мацуська О.В., Сидорчук О.В., Сабадаш В.В. Адсорбція фосфатів природними та модифікованими сорбентами із водних розчинів. *Науковий вісник ЛНУВМБТ імені С.З. Гжицького*. 2014. Т. 16. № 3 (60). С. 342–347.