

Kūdra un tās modifikācijas produkti notekūdeņu attīrīšanai no metāliem un fosfora savienojumiem

Artis ROBALDS

2015.gada 21.augustā



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919



Darba mērķis...

... ir pētīt iespējas izmantot kūdras un tās modifikācijas produktus tallija(I), vara(II), hroma(III) jonu un fosfātjonu sorbcijai.

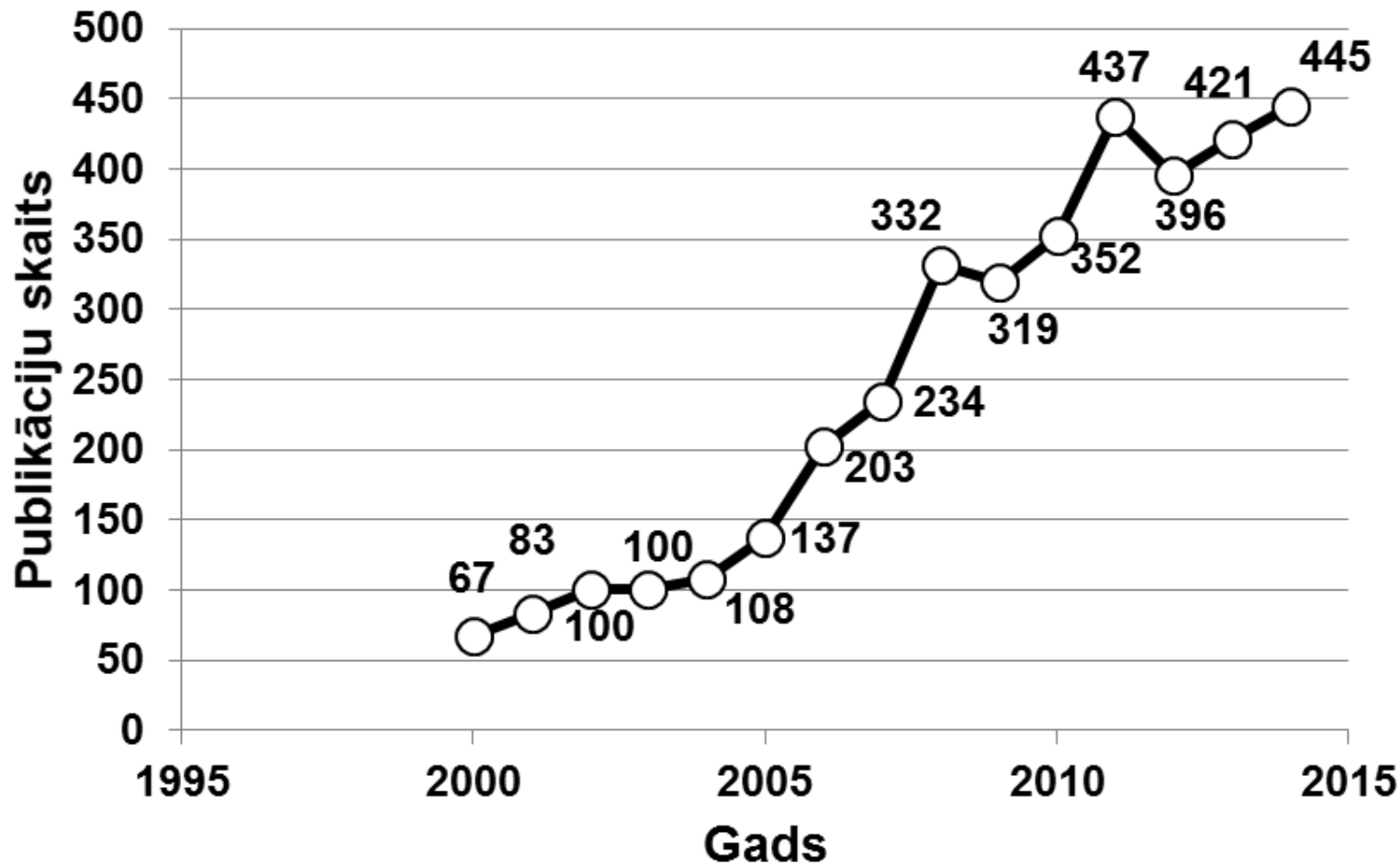
Darba galvenie uzdevumi:

- ▶ Izvērtēt kūdras biosorbentu izmantošanas iespējas piesārņotu ūdeņu attīrīšanā.
- ▶ Pētīt metālu jonu sorbciju uz augstā un zemā tipa kūdras atkarībā no jonu valences, raksturot sorbcijas procesa kinētiku, traucējošos faktorus un sorbcijas mehānismu.
- ▶ Izpētīt fosfātjonu sorbciju uz kūdras, kas modificēta ar dzelzs hidroksīdu, noteikt sorbciju ietekmējošos faktorus, veikt iegūtā sorbenta raksturošanu un īpašību izpēti.
- ▶ Novērtēt ar fosfātiem piesātinātā sorbenta (ar dzelzs hidroksīdu modificētās kūdras) fitotoksiskumu.

Tēmas aktualitāte (1/2)

- 1. Nepieciešamība attīrīt notekūdeņus no piesārņojošām vielām (notekūdeņi netiek attīrīti vai tiek attīrīti daļēji).**
- 2. Nepieciešamība aizstāt tradicionālās notekūdeņu attīrīšanas metodes** (tās var būt pārāk dārgas, nepietiekama attīrīšanas efektivitāte vai sarežģīta iekārtu izveide un/ vai uzturēšana).
- 3. Kūdra priekšrocības salīdzinājumā ar citiem biosorbentiem.**
- 4. Nepieciešamība pētīt jaunas kūdras izmantošanas jomas.**

Tēmas aktualitāte (2/2)



Publikācijas nosaukumā ir vārds "*biosorbciija*" VAI "*biosorbents*" VAI "*biosorbenti*"; Scopus datu bāze

Materiāli un metodes

Kūdras paraugu ievākšana



Kūdras priekšapstrāde



Kūdras modificēšana



**Kūdras sorbcijas kapacitātes
noteikšana atkarībā no:**

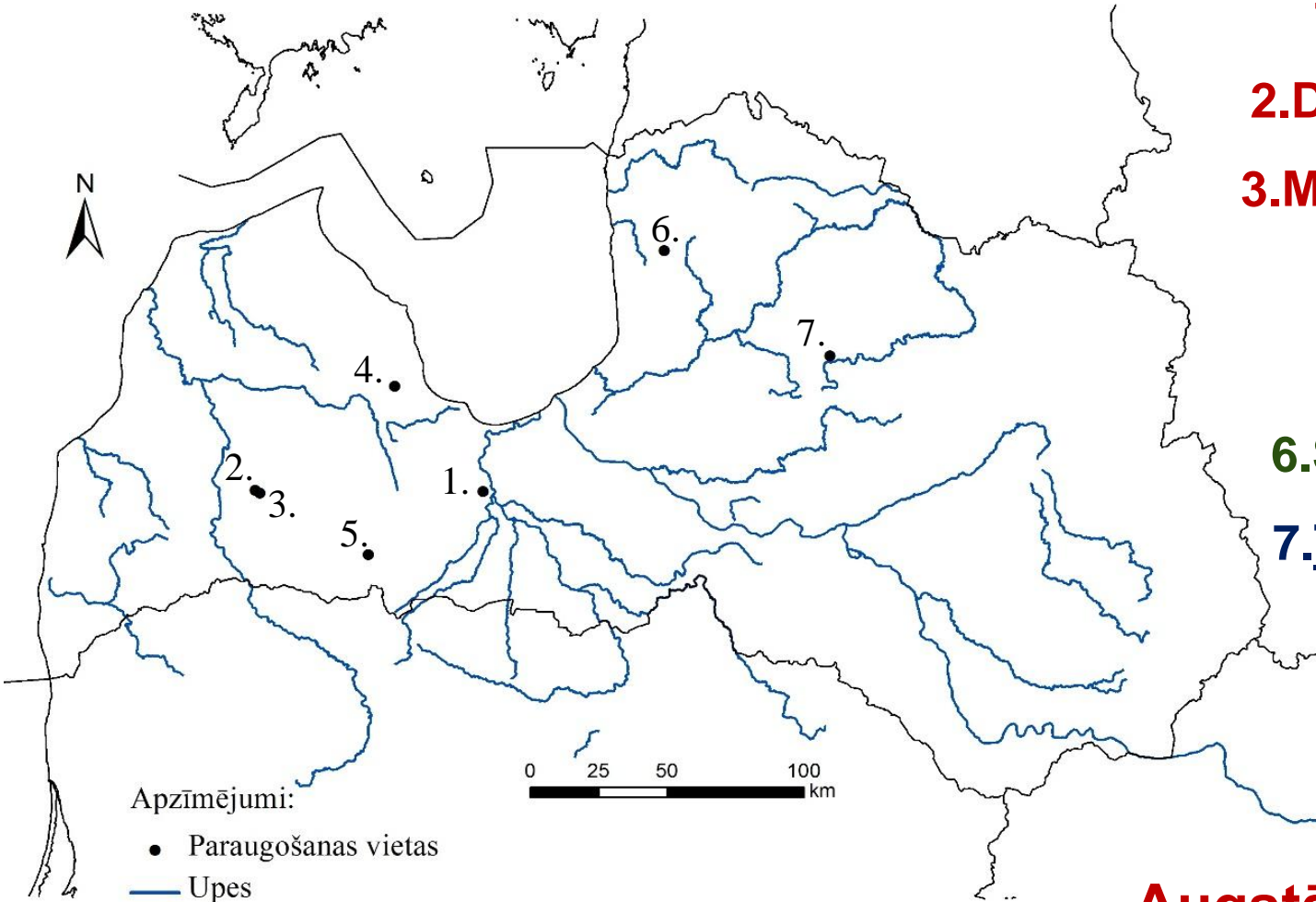
- Kūdras tipa un veida
- Izejas šķīduma koncentrācijas
- Šķīduma temperatūras
- Kontakta laika starp kūdru un sorbātu
- Šķīduma pH
- Iestatītā jonu spēka

**Kūdras raksturošana
(pirms un pēc
sorbcijas)**



**Matemātisko
sorbcijas modeļu
izmantošana**

Kūdras paraugu ievākšana vietas

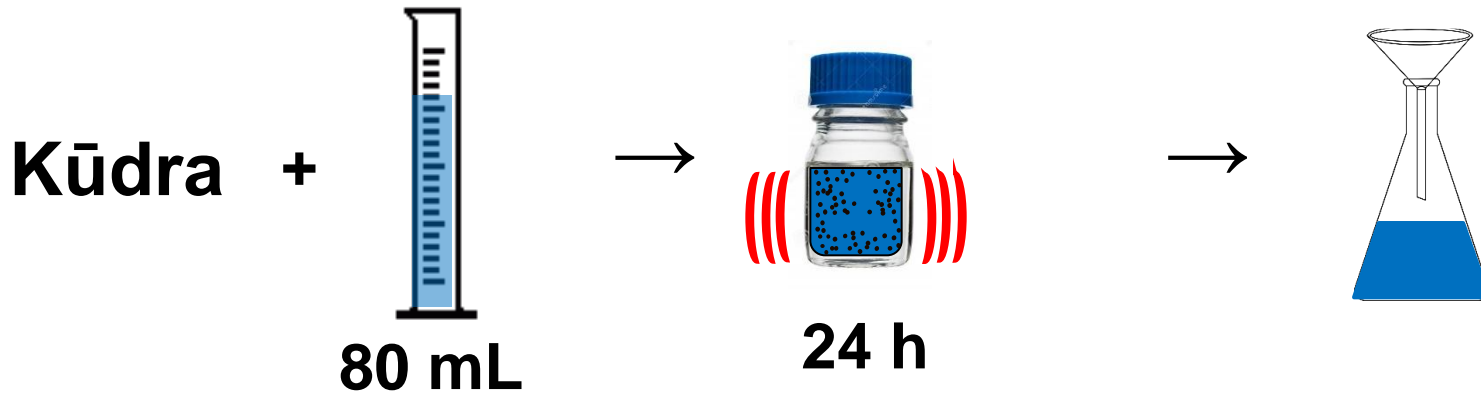


- 1. Kaigu purvs
- 2. Dižais Veikenijs
- 3. Mazais Veikenijs
- 4. Sīļu purvs
- 5. Vīķu purvs
- 6. Svētupes purvs
- 7. Taurenas purvs

Augstā tipa purvs
Pārejas tipa purvs
Zemā tipa purvs



Kūdras sorbcijas kapacitātes noteikšana



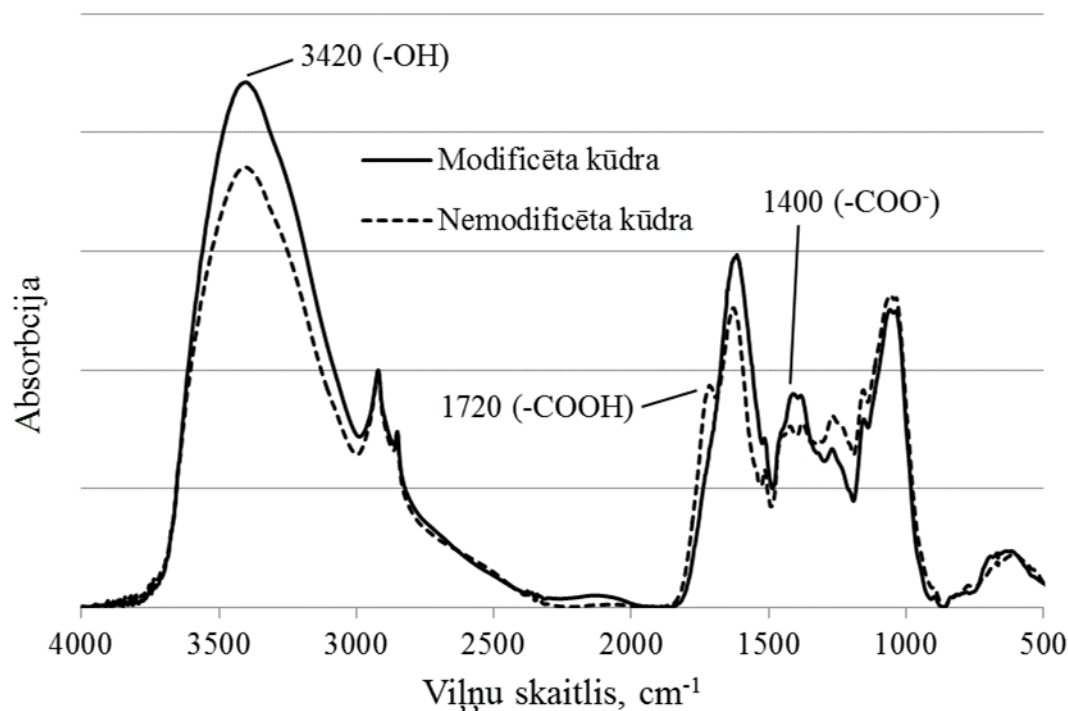
- Aizskrūvējamā 100 mL stikla burciņā iesver 1 g sorbenta un aplej ar 80 mL šķīduma. Nepieciešamības gadījumā šķīdumam, pirms tā uzliešanas kūdrai, iestata pH.
- Burciņas saskalina un krata noteiktā temperatūrā un noteiktu laiku (parasti 24 h).
- Suspensiju nofiltrē, izmantojot papīra filtru.
- Nosaka sorbāta koncentrāciju izejas šķīdumā un filtrātā, lai varētu aprēķināt sorbcijas kapacitāti.

Rezultāti

Kūdras sorbentu raksturojums

Ar dzelzs hidroksīdu modificētas kūdras piemērs

	Nemodificēta kūdra	Modificēta kūdra
Kūdras tips	Sfagnu fuskuma kūdra	
pH (H ₂ O)	3,31	5,15
Organisko vielu saturs, %	96,6	83,4
Sadalīšanās pakāpe, %	22	22
Īpatnējās virsmas laukums (BET metode), m ² /g	3,02	43,80
Nulles lādiņa punkts (pH _{zpc})	2,43	3,68
Dzelzs koncentrācija, mg/kg	789	125000



Nemodificēta kūdra



Modificēta kūdra

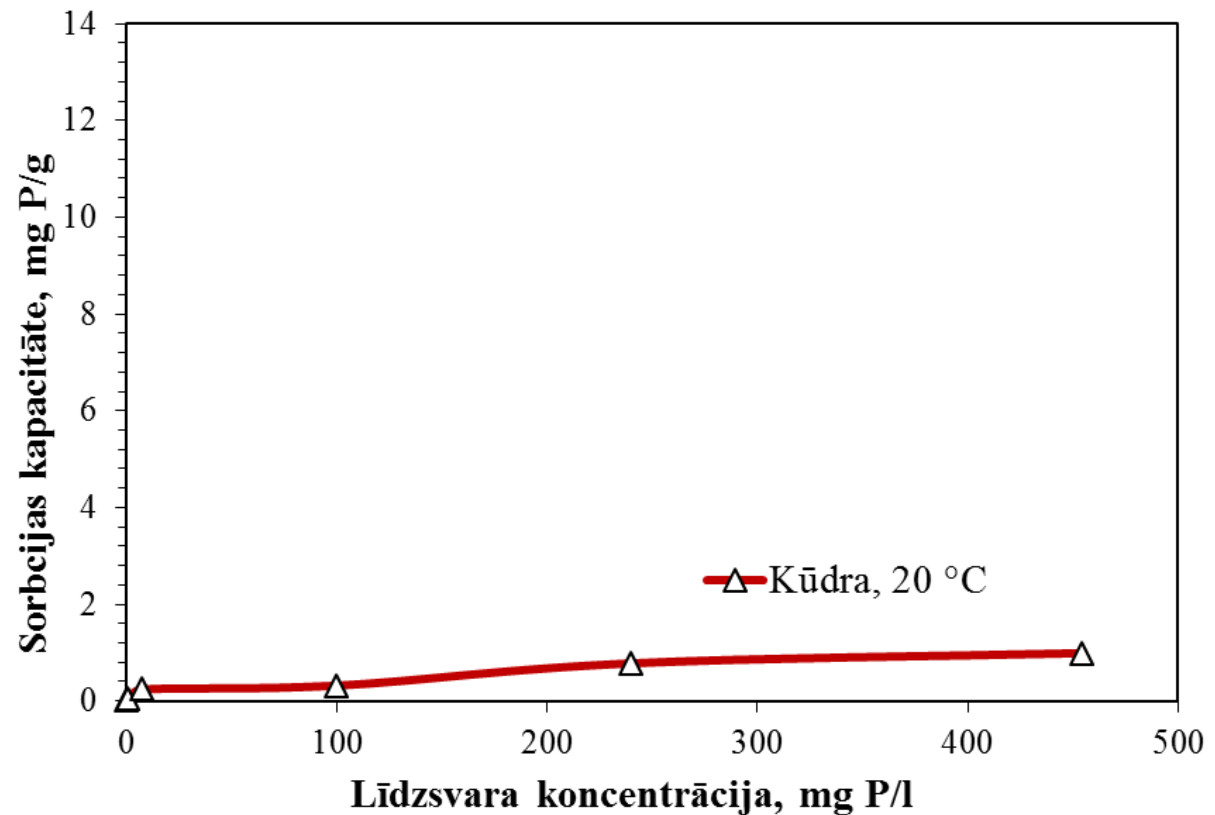


Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu augstā tipa kūdru

Galvenie rezultāti:

**Modificēšana
palielinājusi
kapacitāti**

**būtiski
sorbcijas**

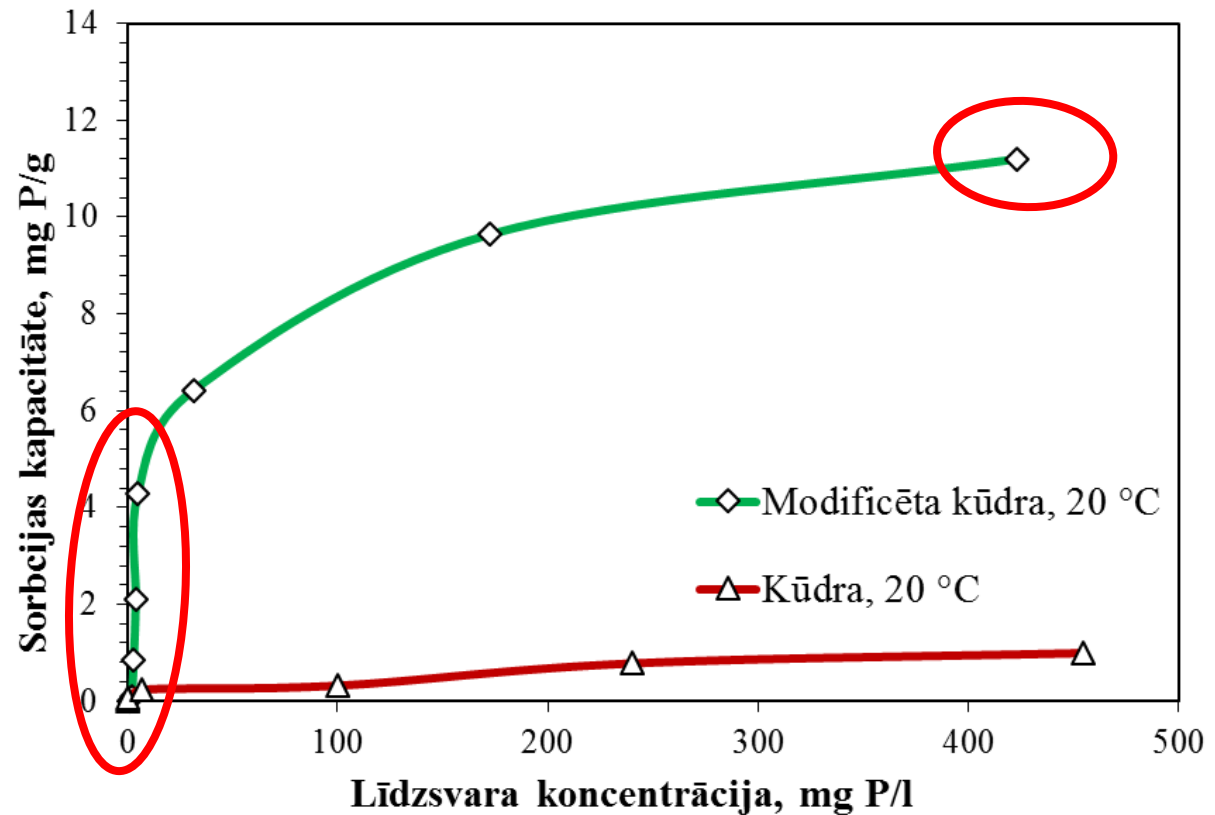


Fosfātu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu augstā tipa kūdru

Galvenie rezultāti:

**Modificēšana
palielinājusi
kapacitāti**

**būtiski
sorbcijas**



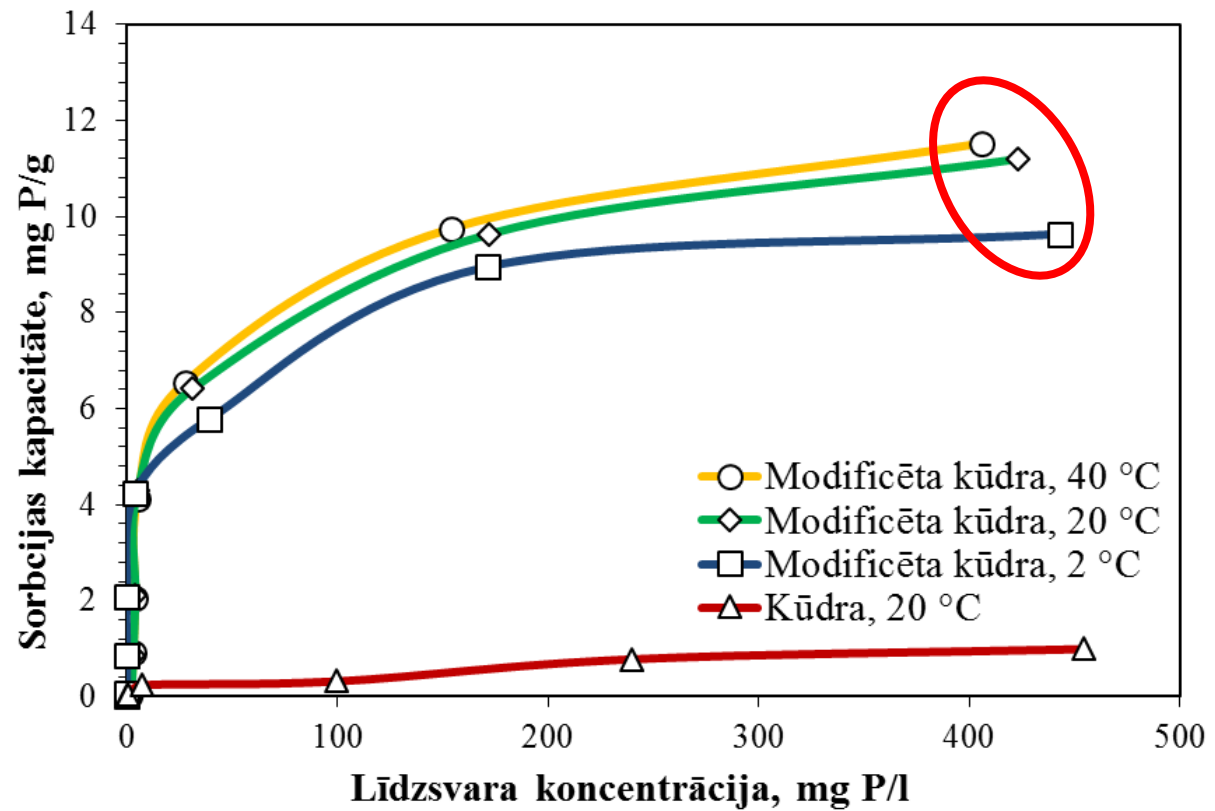
Fosfātu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu augstā tipa kūdru

Galvenie rezultāti:

Modificēšana
palielinājusi
kapacitāti

būtiski
sorbcijas

Sorbcija ir endotermiska



Fosfātjonu sorbcijas kapacitātes salīdzinājums dažādiem sorbentiem

Materiāls	Sorbcijas kapacitāte, mg P/g	Atsauce
Nemodificēta kūdra	0,92	Šis pētījums
Ar dzelzs hidroksīdu modificēta kūdra	11,53	Šis pētījums
Tērauda ražošanā radušies izdedži no elektriskā loka krāsnīm	0,13 - 0,28	Barca et al., 2012
Tērauda ražošanā radušies izdedži	1,14 - 2,49	Barca et al., 2012
Apatīts	~0,30	Bellier et al., 2006
Ķīmiski modificētas priežu skaidas	0,90	Benyoucef and Amrani, 2011
Ar dzelzs oksīdiem pārklātas smiltis	1,5	Boujelben et al., 2008
Degslāneklis	0,50	Cyrus and Reddy, 2010
Nogulsnes, kas radušas dzeramā ūdens attīrīšanas procesā	28,4	Wang et al., 2011
Dažādas smiltis	0,13 - 0,29	Xu et al., 2006
Industriālo kurtuvju izdedži	8,89	Xu et al., 2006
Dzelzs rūdas iegūšanas procesā radušies atkritumi	~9,00	Zeng et al., 2004

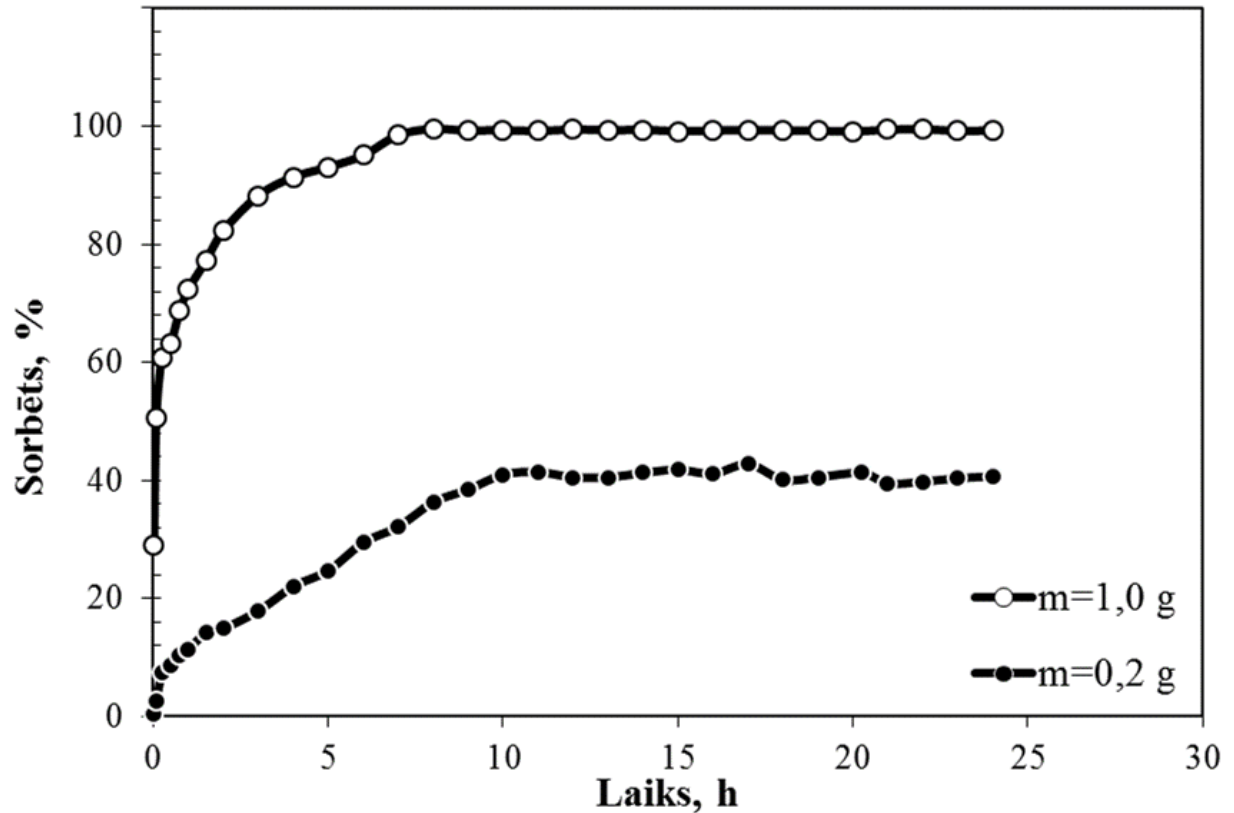
Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu augstā tipa kūdru

Galvenie rezultāti:

Modificēšana būtiski palielinājusi sorbcijas kapacitāti

Sorbcija ir endotermiska

Sorbcijas process notiek salīdzinoši strauji



Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu augstā tipa kūdru

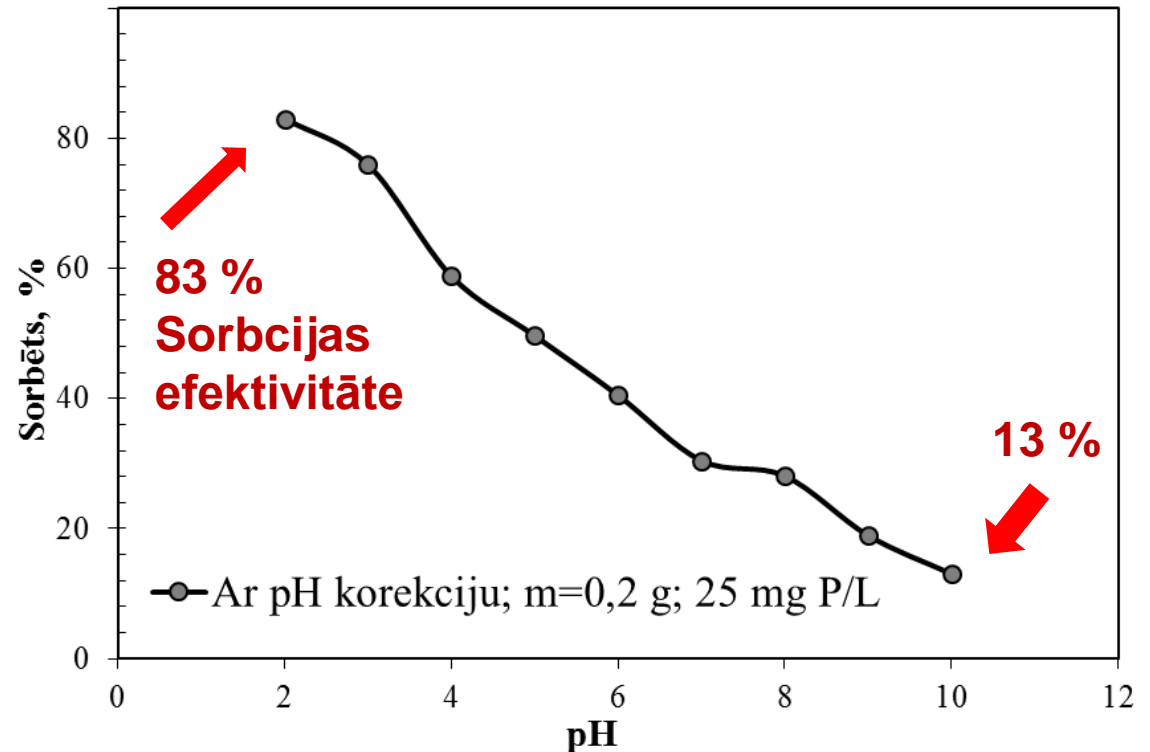
Galvenie rezultāti:

Modificēšana būtiski palielinājusi sorbcijas kapacitāti

Sorbcija ir endotermiska

Sorbcijas process notiek salīdzinoši strauji

Šķīduma ietekmē kapacitāti pH būtiski sorbcijas



Fosfātu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu augstā tipa kūdru

Galvenie rezultāti:

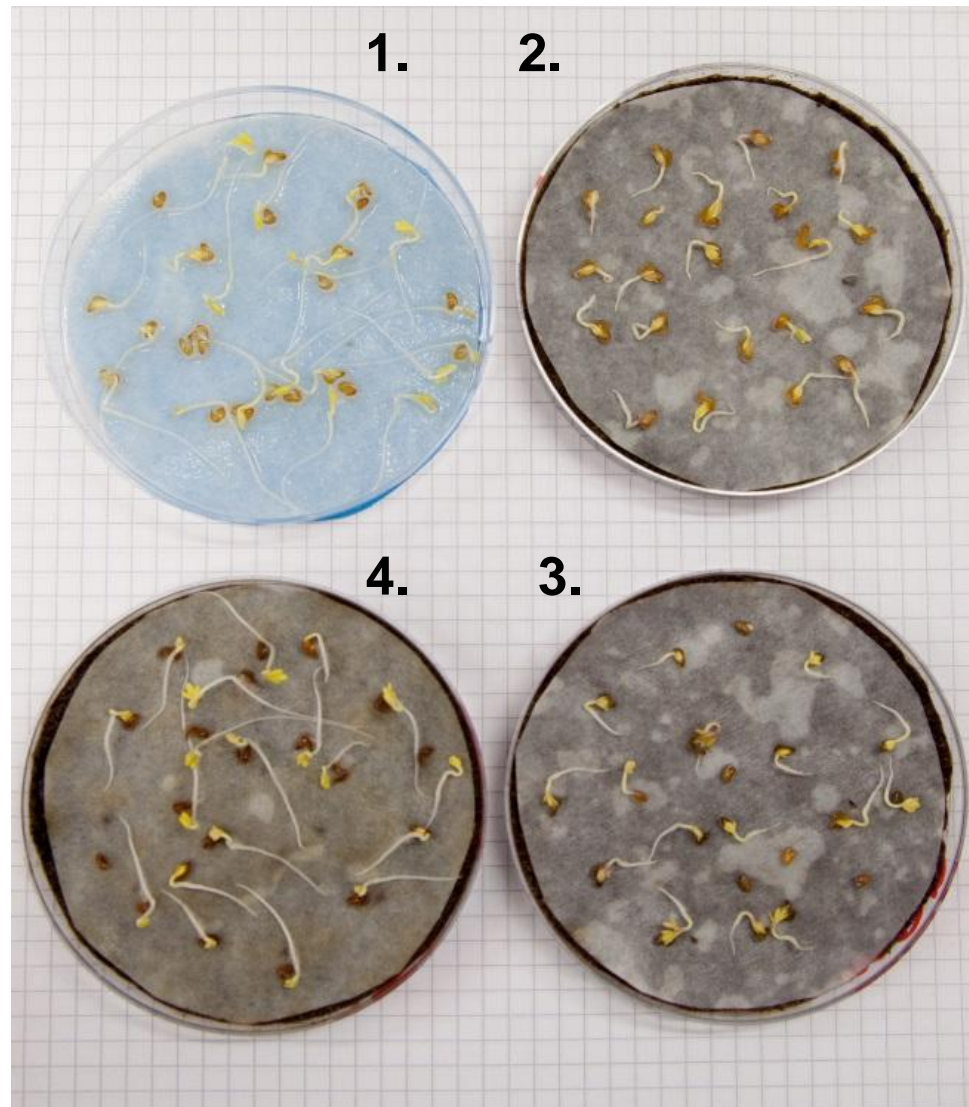
Modificēšana būtiski palielinājusi sorbcijas kapacitāti

Sorbcija ir endotermiska

Sorbcijas process notiek salīdzinoši strauji

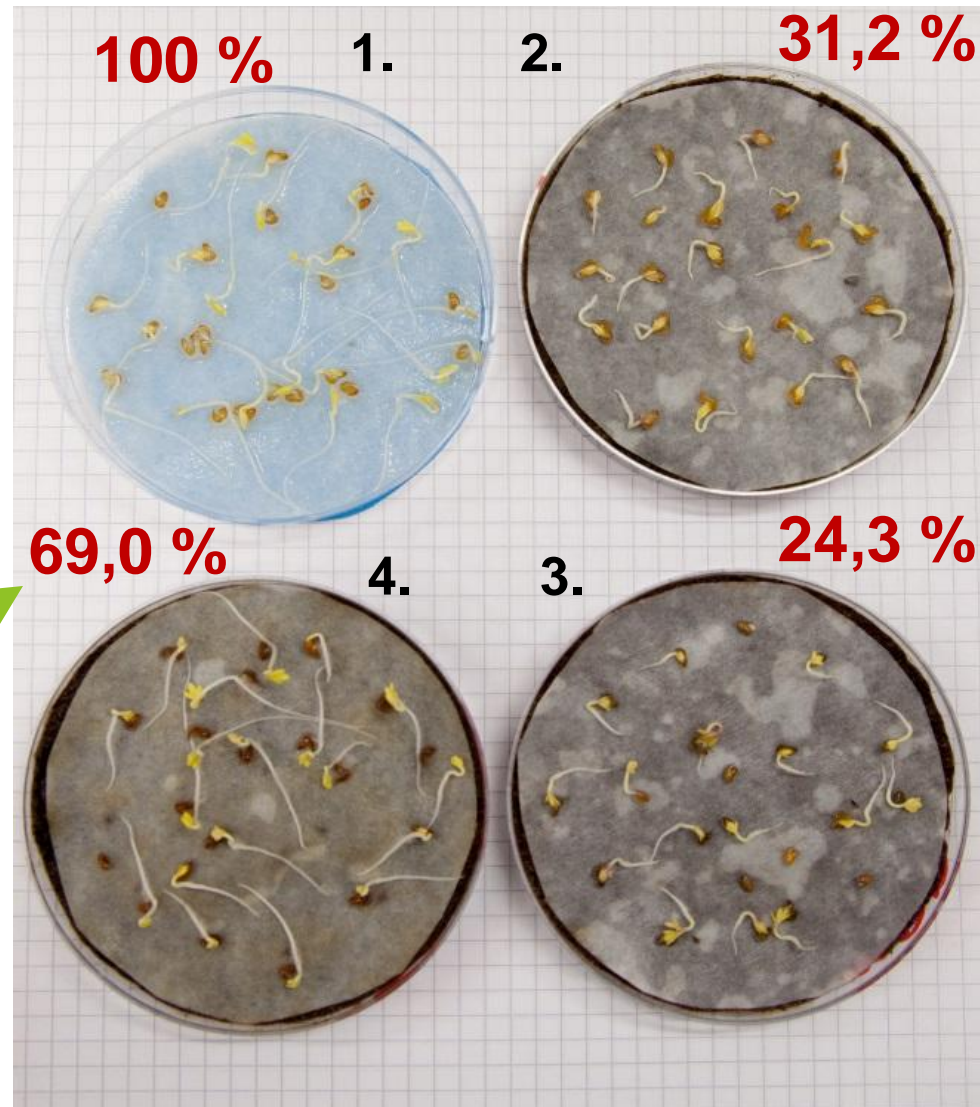
Šķīduma pH būtiski ietekmē sorbcijas kapacitāti

Piesātinātais sorbents nav fitotoksisks!



Fosfātu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu augstā tipa kūdru

1. - tukšais paraugs
2. - nemodificēta kūdra
3. - modificēta kūdra
4. - modificētā kūdra pēc piesātinājuma sasniegšanas



Dīgšanas indekss

Piesātinātais sorbents nav fitotoksisks!

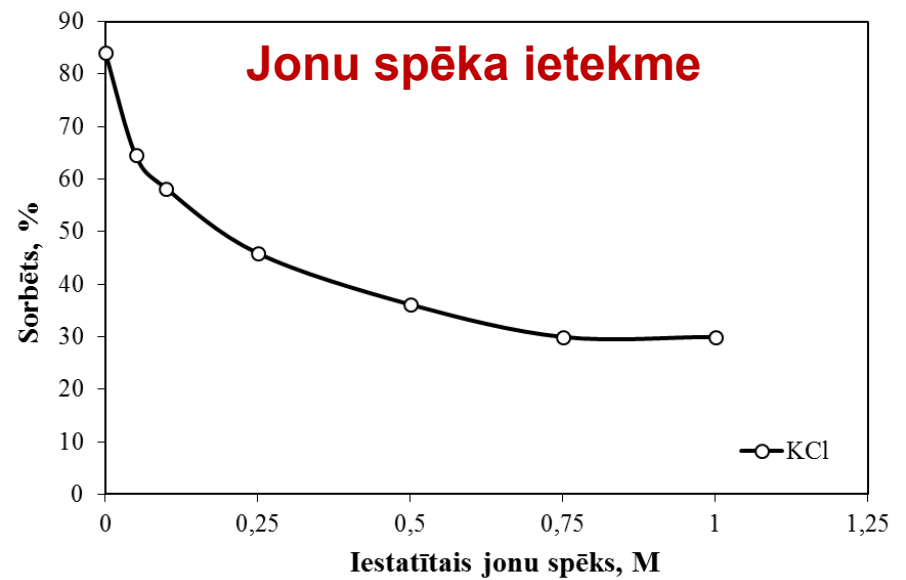
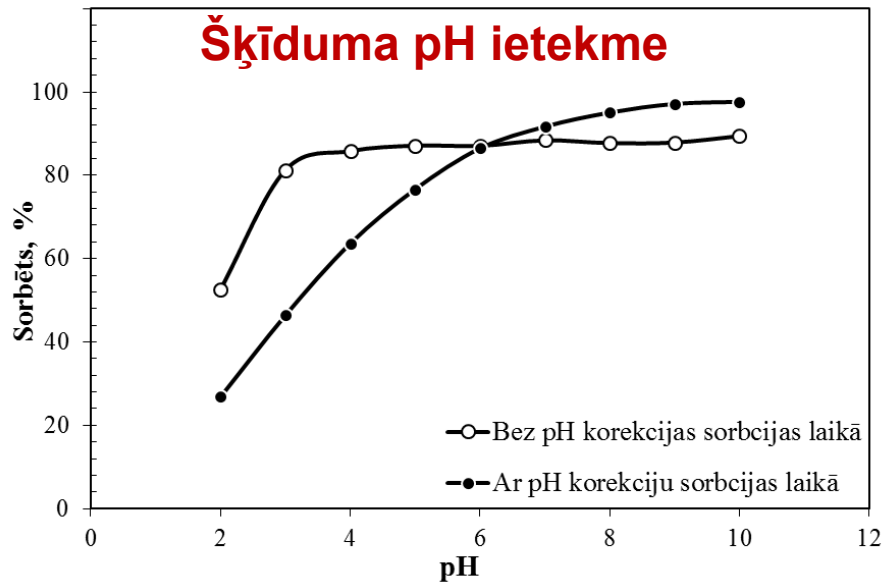
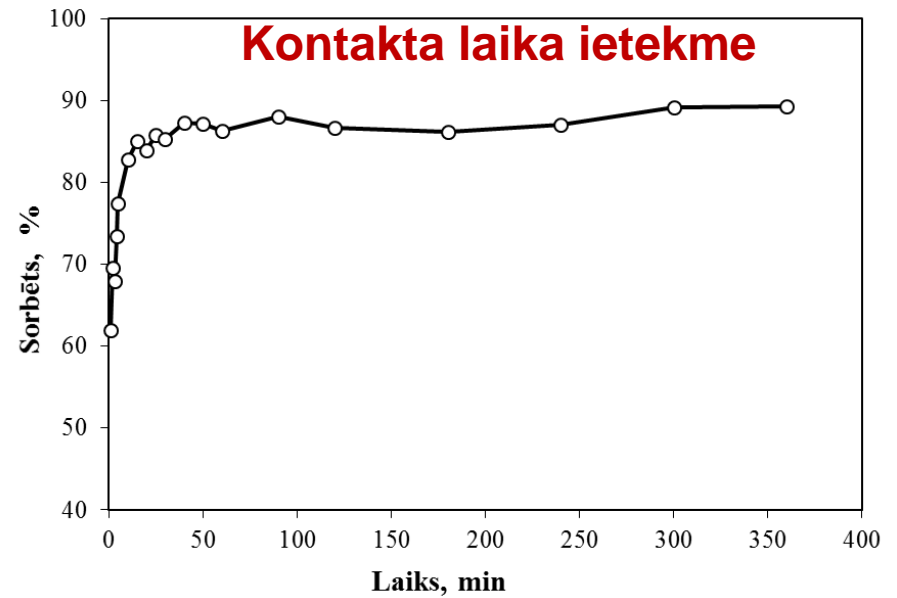
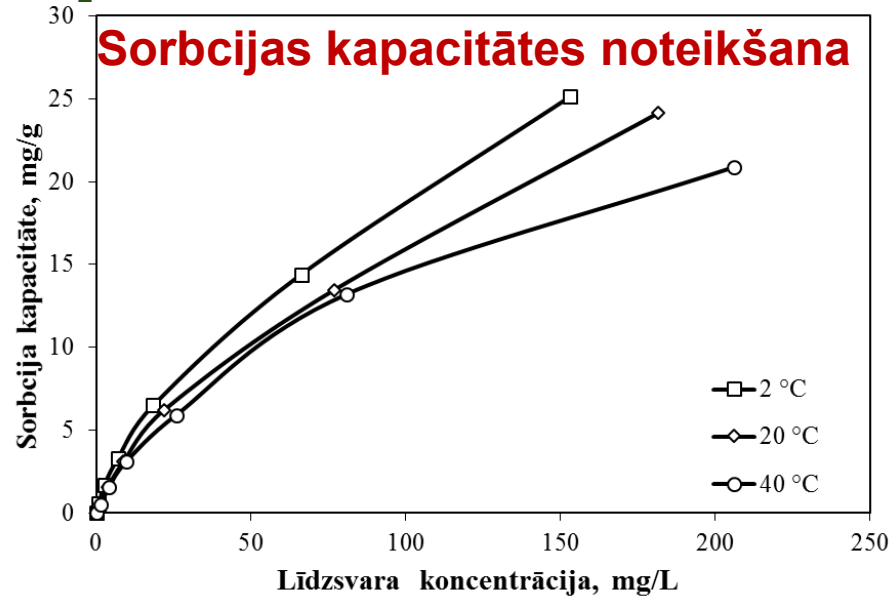
Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu augstā tipa kūdru

		Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Smago metālu koncentrācija, mg/kg	Piesātinātais sorbents	160,91	72,83	80,01	< 0,10	13,99
Robežvērtības, mg/kg	Francija	200	1000	3000	20	800
	Vācija	200	800	2500	10	900
	Spānija (augšnes pH < 7)	300	1000	2500	20	750
	Spānija (augšnes pH > 7)	400	1750	4000	40	1200
	Polija	100	800	2500	10	500
	Latvija	300	1000	2500	20	750

Smago metālu konc. piesātinātajā sorbentā ir zemāka par robežvērtībām

European Commission (2001) *Disposal and recycling routes for sewage sludge, Part 2 - regulatory report*. Luxembourg: Office for Official Publications of European Communities.

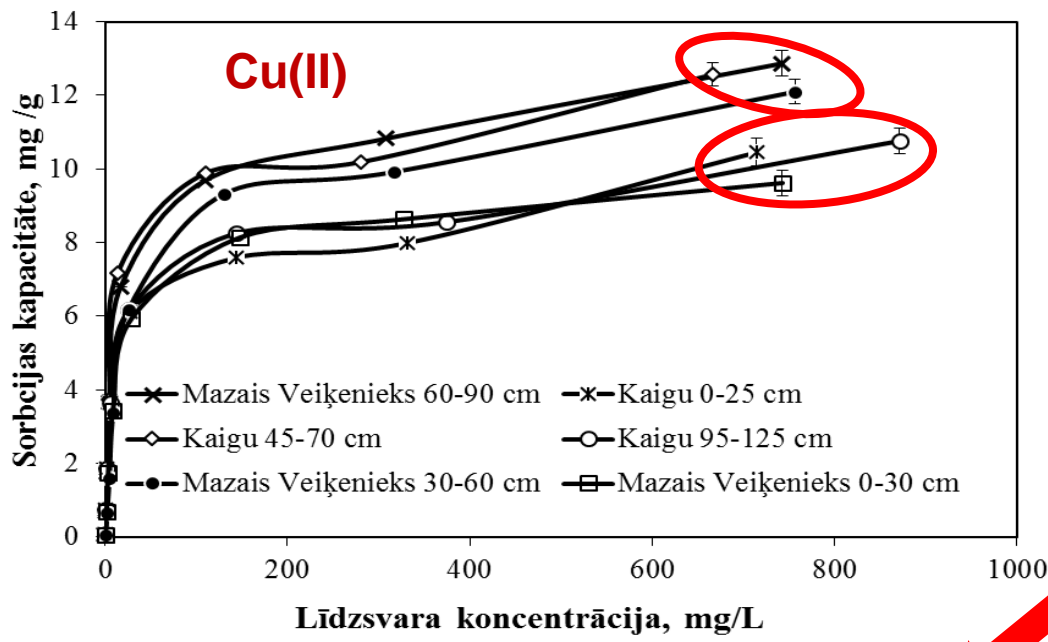
Tallija(I) jonu sorbcija, izmantojot zemā tipa kūdru (1/2)



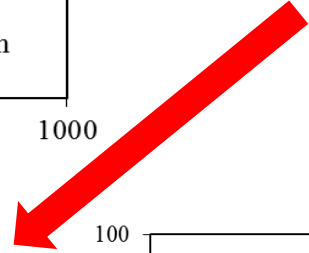
Tallija(I) jonu sorbcija, izmantojot zemā tipa kūdru (2/2). Maksimālā sorbcija kapacitāte salīdzinājumā ar citiem kūdras paraugiem.

	Taurenes purvs	Vīķu purvs	Svētupes purvs	Kaigu 45- 70 cm	Sīļu purvs
Kūdras veids	Koku-zāļu kūdra		Grīšļu kūdra	Sfagnu fuskuma kūdra	Spilvju-sfagnu kūdra
Sadalīšanās pakāpe, %	53	38	34	10	27
pH (H ₂ O)	6,35	5,78	5,68	3,91	3,31
Organisko vielu saturs, %	81	91	88	99	97
Tallija(I) jonu sorbcijas kapacitāte, mg/g					
	15,1	11,9	14,0	10,4	8,5

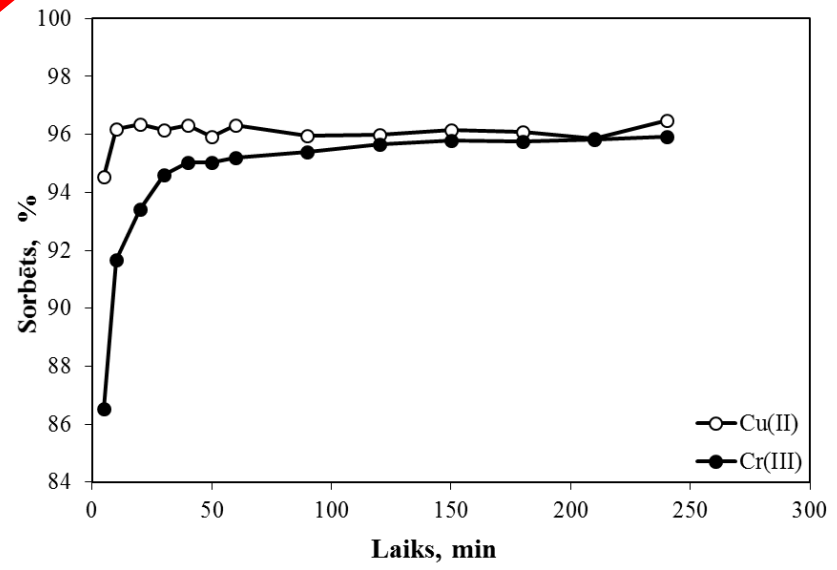
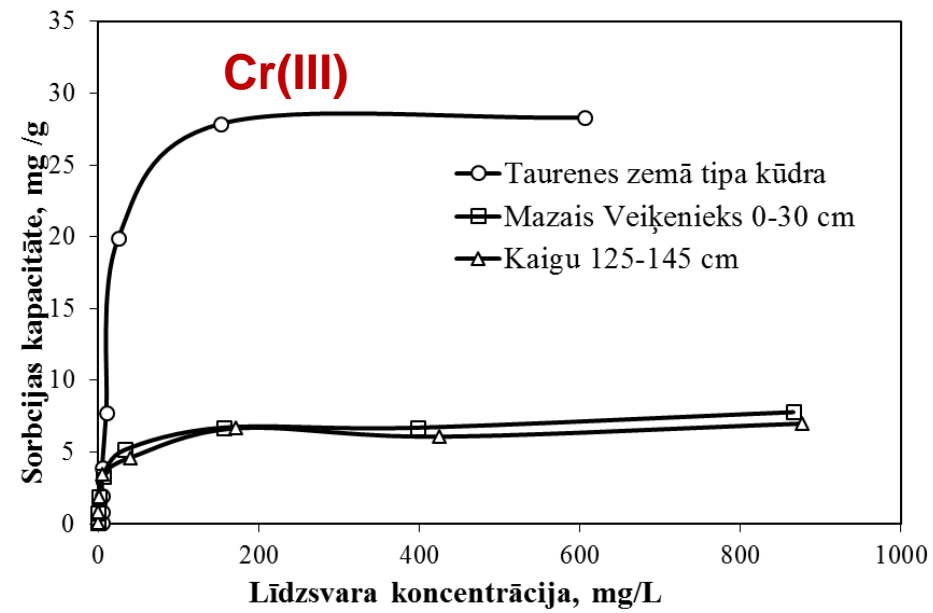
Vara(II) un hroma(III) jonu sorbcija



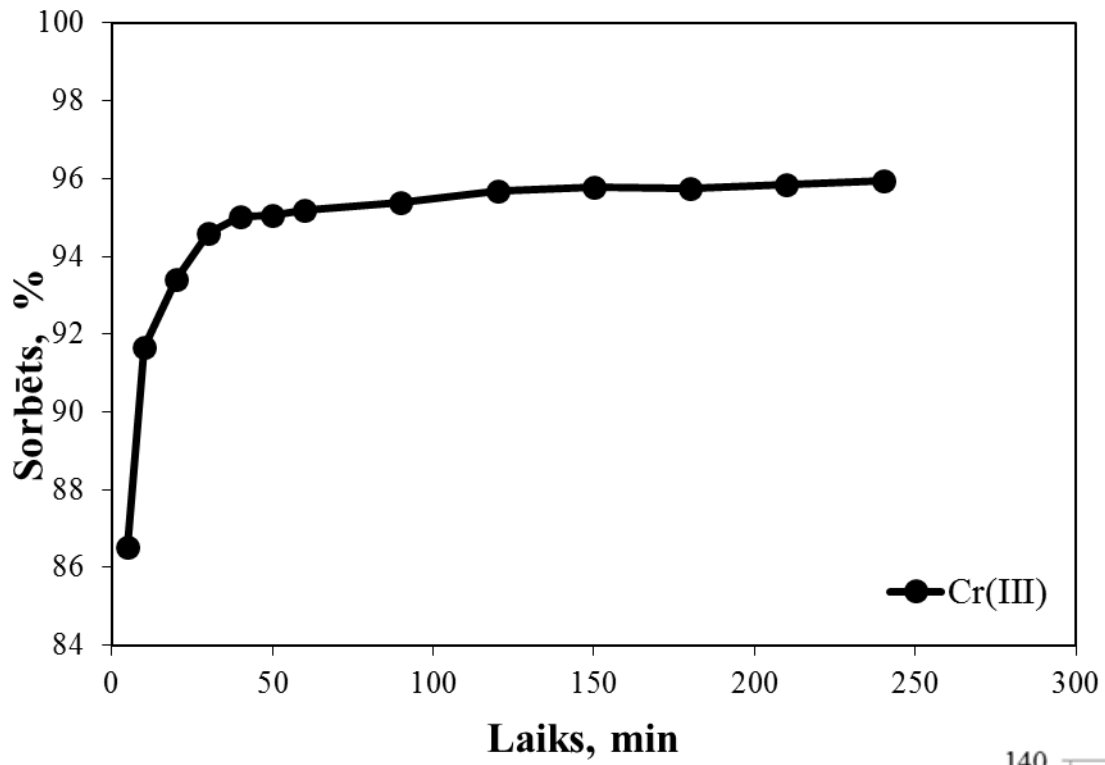
Sorbcijas kapacitātes noteikšana



Kontakta laika ietekme

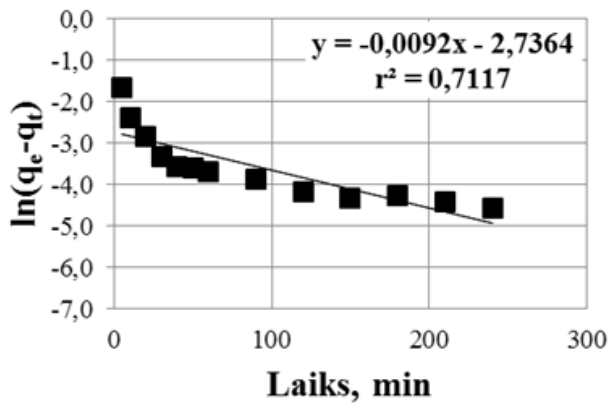


Sorbcijas kinētikas matemātisko modeļu izmantošana. Hroma(III) jonu piemērs.



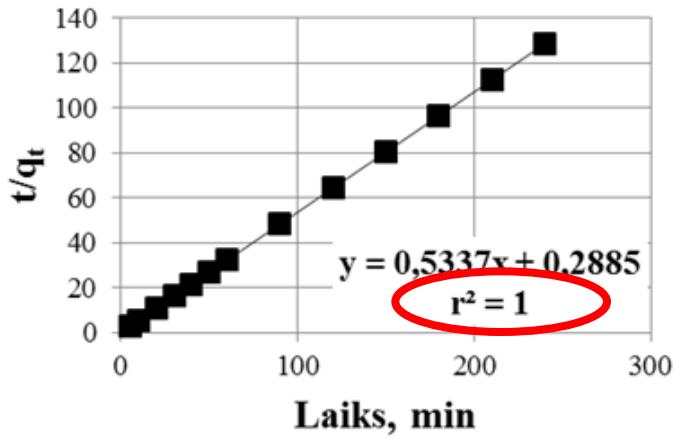
Pseido-pirmās kārtas vienādojums

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t$$



Pseido-otrās kārtas vienādojums

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$



Dažos vārdos par kūdras un citu biosorbentu praktiskām izmantošanas iespējām...

Kūdra (un citi biosorbenti) var tikt izmantoti kā:

- ķīmisko vielu (t.sk. naftas produktu) adsorbenti
- ģeoķīmiskās barjeras
- materiāls notekūdeņu attīrīšanā:

✓ Izgāztuvju infiltrāts

✓ Rūpniecības notekūdeņi

✓ Sadzīves notekūdeņi

✓ Dzeramais ūdens?



Kūdra

Secinājumi (1/2)

Kūdra ir viens no visplašāk izmantotajiem biosorbentiem, un tās priekšrocības nosaka kūdras unikālās fizikālķīmiskās īpašības, kā arī tas, ka kūdra ir salīdzinoši lēts un plaši pieejams materiāls, kuru ir viegli apstrādāt.

Pierādīts, ka smago metālu jonu saistīšanā kā efektīvu biosorbentu var izmantot Latvijā iegūtu augstā un zemā tipa kūdru. Sorbēto tallija(I), vara(II) un hroma(III) jonu daudzums ir atkarīgs no izejas šķīduma koncentrācijas, pH šķīdumā, saskares laika starp kūdru un šķīdumu, kā arī citiem vides parametriem.

Secinājumi (2/2)

Ir izstrādāts sorbents, kas ir izmantojams ar fosfātiem piesārņotu ūdeņu attīrīšanai. Izmantošanas piemērotību nosaka vairāki faktori:

- ar salīdzinoši vienkāršu kūdras modificēšanas metodi ir iegūts materiāls ar augstu fosfātu sorbcijas kapacitāti;
- augstā sorbcijas kapacitāte pierādīta ne tikai izmantojot modeļsavienojumus, bet arī notekūdeņu paraugus;
- fosfāti no šķīduma tiek sorbēti salīdzinoši ātri.

Ņemot vērā, ka ar fosfātiem piesātinātā kūdra neuzrāda fitotoksiskumu un smago metālu koncentrācija šajā materiālā ir zemāka par pieļaujamām robežvērtībām, ir pamats uzskatīt, ka kūdru pēc fosfātu sorbcijas varētu utilizēt, to izmantojot kā augsnes ielabošanas līdzekli.

Rezultātu publicēšana

- ▶ **Robalds, A., Gaja, G.M., Klavins, M. (2015) Mechanisms controlling metal biosorption: where mistakes have been made?** Raksts iesniegts publicēšanai.
- ▶ **Robalds, A., Dreijalte, L., Bikovens, O., Klavins, M. (2015) A novel peat-based biosorbent for the removal of phosphate from synthetic and real wastewater and possible utilization of spent sorbent in land application.** *Desalination and Water Treatment.* Pieņemts publicēšanai.
- ▶ **Krumins, J., Robalds, A. (2014) Biosorption of metallic elements onto fen peat.** *Environmental and Climate Technologies*, 14, 12-17.

**Pētījums veikts ar projekta Nr.
2014/0009/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044
"Starpdisciplināra jauno zinātnieku grupa
Latvijas purvu un to resursu izpētei,
ilgtspējīgai izmantošanai un aizsardzībai -
PuReST" atbalstu.**



Paldies par uzmanību!