

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNES NODAĻA



Artis Robalds

**TALLIJA(I), VARA(II), HROMA(III) UN
FOSFĀTJONU SORBCIJA UZ KŪDRAS
BIOSORBENTIEM**

PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS

Doktora grāda iegūšanai ģeogrāfijā, vides zinātnes nozarē,
dabas aizsardzības apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs:
Profesors, *Dr. habil. chem.* Māris Kļaviņš

Rīga, 2016

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Vides zinātnes nodaļā. Šis darbs ir izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē” (Nr.2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09/IPIA/VIAA/004) un projektā „Starpdisciplināra jauno zinātnieku grupa Latvijas purvu un to resursu izpētei, ilgtspējīgai izmantošanai un aizsardzībai (PuReST)” (1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044).



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Darba zinātniskais vadītājs:

Profesors, *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**, LU ĢZZF

Promocijas padomes sastāvs:

Profesors, *Dr. biol.* **Viesturs Melecis**, padomes priekšsēdētājs, LU ĢZZF

Profesors, *Dr. geogr.* **Olģerts Nikodemus**, priekšsēdētāja vietnieks, LU ĢZZF

Asociētā profesore, *Dr. biol.* **Gunta Sprinģe**, padomes sekretāre, LU ĢZZF

Profesors, *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**, LU ĢZZF

Asociētā profesore, *Dr. geogr.* **Laimdota Kalniņa**, LU ĢZZF

Dr. geogr. **Juris Burlakovs**, Linneja Universitāte, Zviedrija

Recenzenti:

Profesors, *Dr.sc.ing.* **Ritvars Sudārs**, LLU

Docents, *Dr. geogr.* **Raimonds Kasparinskis**, LU ĢZZF

Vadošā pētniece, *Dr.chem.* **Sarma Valtere**, RTU

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Vides zinātnes nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2016.gada 22.janvārī plkst. 10:00 Latvijas Universitātes Dabaszinātņu akadēmiskajā centrā, Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē (Jelgavas ielā 1, Rīgā).

© Latvijas Universitāte, 2016

© Artis Robalds, 2016

ANOTĀCIJA

Promocijas darbā pētītas iespējas izmantot kūdras biosorbentus piesārņotu ūdeņu attīrīšanai no tallija(I), vara(II), hroma(III) joniem, kā arī no fosfātajoniem. Pētījuma ietvaros tika noteikta kūdras biosorbentu sorbcijas efektivitāte atkarībā no kūdras fizikālķīmiskajām īpašībām, kā arī no vairākiem vides parametriem, piemēram, šķīduma temperatūras, pH un iestatītā jonu spēka. Rezultāti apstiprina, ka Latvijā iegūtā kūdra var tikt izmantota kā efektīvs sorbents, lai saistītu tallija(I), vara(II) un hroma(III) jonus. Nemodificētas kūdras sorbcijas efektivitāte attiecībā pret fosfātajoniem ir salīdzinoši zema, tāpēc, sorbcijas kapacitātes palielināšanai tika veikta kūdras modificēšana ar dzelzs savienojumiem. Modificētā kūdra ar augstu efektivitāti saistīja fosfātjonus ne tikai izmantojot modeļsavienojumus, bet arī sadzīves notekūdeņu paraugus.

Atslēgas vārdi: adsorbcija, biosorbcija, fosfātjoni, kūdra, smagie metāli

SATURS

IEVADS	5
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	9
1.1. Kūdra kā biosorbents	9
1.2. Kūdra kā biosorbents smago metālu saistīšanai un sorbcijā iesaistītie mehānismi	9
1.3. Kūdras biosorbentu praktiskās izmantošanas iespējas	10
2. MATERIĀLI UN METODES.....	12
2.1. Izmantotie materiāli	12
2.2. Sorbcijas eksperimenti	13
3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA	14
3.1. Tallija(I) jonu sorbcija, izmantojot kūdru	14
3.1.1. Izmantotās kūdras raksturojums	14
3.1.2. Sorbcijas kapacitāti ietekmējošie parametri	15
3.1.3. Dažādu kūdras tipu sorbcijas kapacitāte attiecībā pret tallija(I) joniem.....	17
3.2. Vara(II) un hroma(III) jonu sorbcija, izmantojot augstā tipa kūdru	18
3.2.1. Vara(II) un hroma(III) jonu sorbcijas izotermas	18
3.2.2. Vides parametru ietekme uz sorbcijas raksturu	21
3.3. Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu kūdru	22
3.3.1. Sorbentu raksturojums	22
3.3.2. Fosfātjonu sorbcija no sintezētiem šķīdumiem.....	24
3.3.3. Fosfātjonu saistīšana no notekūdeņiem	28
3.3.4. Izmantotā sorbenta reciklēšanas iespējas.....	29
SECINĀJUMI.....	31
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	32

IEVADS

Mūsdienās aizvien tiek meklēti jauni risinājumi piesārņotu ūdeņu attīrīšanā, jo tradicionālajām notekūdeņu attīrīšanas metodēm piemīt vairāki būtiski trūkumi, piemēram, tās nav pietiekami efektīvas, ja šķīdumā ir zema piesārņojošo vielu koncentrācija, ir nepieciešams liels reaģentu un enerģijas patēriņš, veidojas toksiskas dūņas vai citi atkritumi (Volesky and Naja, 2005; Cochrane et al., 2006; Sen Gupta et al., 2009), līdz ar to ir nepieciešams izmantot jaunus tehnoloģiskos paņēmienus, kuri būtu lēti, bet tajā pašā laikā efektīvi un videi draudzīgi.

Biosorbentu izmantošana piesārņoto vielu saistīšanai jeb sorbcijai atbilst minētajiem nosacījumiem, tāpēc likumsakarīgi, ka biosorbcijas pētījumi mūsdienās ieņem nozīmīgu vietu zinātnes nozarēs, kurās tiek meklēti risinājumi ne tikai piesārņotu ūdeņu attīrīšanā, bet arī vides rekultivācijā. Lielais pētījumu skaits (apmēram 3500 publikāciju, kuru nosaukumā parādās termins „*biosorbcija*” vai „*biosorbents*”; laika posms no 2004. līdz 2014.gada beigām; Scopus datu bāze) apstiprina problēmas nozīmīgumu un parāda plašo zinātnieku loku, kas ir iesaistīti efektīvāko risinājumu meklēšanā.

Daudzi pētījumi tiek veltīti, lai atrastu piemērotus biosorbentus smago metālu jonu sorbcijai, jo ir zināms, ka daudzi no šo metālu joniem ir toksiski jau zemā koncentrācijā, nav biodegradējami un ir kancerogēni (Volesky and Naja, 2005; Cojocar et al., 2009). Savukārt kūdra ir viens no piemērotākajiem biosorbentiem smago metālu jonu saistīšanai, jo kūdra ir materiāls ar unikālām īpašībām: lielu īpatnējo virsmas platību, lielu ūdens saturēšanas spēju un porozitāti, to ir viegli apstrādāt un izmantot, tā ir pieejama daudzos pasaules reģionos, kā arī tiek uzskatīta par salīdzinoši lētu materiālu (Ho et al., 1995; Dean and Tobin, 1999; Joosten and Clarke, 2002; Rasmussen et al., 2002; Ringqvist et al., 2002).

Nozīmīga piesārņojošo vielu grupa ir fosforu savienojumi, kuru nokļūšana virszemes ūdeņos var radīt eutrofikāciju, kas ir nopietna vides problēma daudzās pasaules valstīs. Eutrofikācijas rezultātā ūdenī samazinās skābekļa koncentrācija, savairojas toksiskās aļģes, kā arī notiek ūdens kvalitātes degradācija (Zeng et al., 2004; Song et al., 2011), tāpēc aktuālāki kļūst pētījumi, lai atrastu labākos risinājumus minēto vides problēmu samazināšanā. Viens no nozīmīgākajiem pētījumu virzieniem ir (bio)sorbentu izmantošanas iespēju izpēte fosforu savienojumu saistīšanā. Kūdra ir viens no biosorbentiem, kuru var izmantot fosfātu jonu saistīšanā, tomēr tās sorbcijas kapacitāte ir salīdzinoši zema (Xiong and Mahmood, 2010), līdz ar to ir nepieciešams atrast veidu, kā palielināt kūdras spēju saistīt fosfātjonus.

Promocijas darba mērķis ir noskaidrot iespējas izmantot kūdras un tās modifikācijas produktus tallija(I), vara(II), hroma(III) un fosfātu jonu sorbcijai.

Promocijas darba galvenie uzdevumi

1. Apkopot un izvērtēt informāciju par kūdras biosorbentu izmantošanas iespējām piesārņotu ūdeņu attīrīšanā.
2. Apkopot un izvērtēt informāciju par biosorbciju noteicošajiem mehānismiem un to iedalījumu.
3. Pētīt tallija(I), vara(II) un hroma(III) jonu sorbciju uz kūdras, raksturojot sorbcijas procesa kinētiku, sorbciju ietekmējošos faktorus, kā arī aprakstīt sorbcijas mehānismu.

4. Izpētīt fosfātjonu sorbciju uz kūdras, kas modificēta ar dzelzs hidroksīdu, noteikt sorbciju ietekmējošos faktorus, kā arī veikt iegūtā sorbenta raksturošanu un īpašību izpēti.
5. Novērtēt ar fosfātiem piesātinātā sorbenta (ar dzelzs hidroksīdu modificētās kūdras) fitotoksiskumu.

Promocijas darbā aizstāvējamās tēzes

- Kūdras spēju saistīt tallija(I), vara(II) un hroma(III) jonus ietekmē šķīduma pH un temperatūra, kontakta laiks starp sorbentu un sorbātu.
- Kūdras modificējot ar dzelzs hidroksīdu, ir iespējams būtiski palielināt kūdras sorbcijas kapacitāti attiecībā pret fosfātiem.

Promocijas darba novitāte

- Pirmo reizi pasaulē veikts pētījums, kurā kūdra ir izmantota kā biosorbents tallija(I) jonu sorbcijā.
- Pētītas iespējas izmantot augstā tipa purva kūdras, lai saistītu hroma(III) un vara(II) jonus. Raksturots sorbcijas mehānisms un sorbciju limitējošie procesi.
- Modificējot augstā tipa kūdras ar dzelzs hidroksīdu, iegūts jauns sorbents, kuram pierādīta augsta spēja saistīt fosfātjonus, kā arī parādītas iespējas iegūto sorbentu utilizēt pēc tā izmantošanas.

Promocijas darba rezultātu teorētiskā un praktiskā nozīme

- 1) Pierādīts, ka smago metālu jonu saistīšanā kā efektīvu biosorbentu var izmantot Latvijā iegūtu augstā un zemā tipa kūdras.
- 2) Promocijas darba ietvaros izstrādāts sorbents, kuru var izmantot fosfātjonu koncentrācijas samazināšanai sadzīves notekūdeņos.
- 3) Pirmo reizi apkopota informācija par biosorbciju noteicošo mehānismu iedalījumu.

Pētījuma rezultātu aprobācija

Promocijas darba rezultāti ir apspriesti un atspoguļoti 7 zinātniskajās publikācijās, 8 starptautiskās zinātniskajās konferencēs un 7 vietējās konferencēs. Darba autors kopā ar citiem pētniekiem ir izstrādājis patentu.

Zinātniskās publikācijas

1. **Robalds, A.,** Gaja, G.M., Klavins, M. (2016) Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 553-556.
2. **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*, raksts publicēts tiešsaistē (*published online*).
3. Krumins, J., **Robalds, A.** (2014) Biosorption of metallic elements onto fen peat. *Environmental and Climate Technologies*, 14, 12-17.
4. **Robalds, A.,** Klavins, M., Dreijalte, L. (2013) Sorption of thallium(I) ions by peat. *Water Science and Technology*, 68(10), 2208-2213.
5. Krūmiņš, J., **Robalds, A.,** Purmalis, O., Ansone, L., Poršņovs, D., Kļaviņš, M., Segliņš, V. (2013). Kūdras resursi un to izmantošanas iespējas. *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 29(1), 82-94.

6. Klavins, M., Porshnov, D., Ansone, L., **Robalds, A.**, Dreijalte L. (2012) Peat as natural and industrial sorbent. In: R.A.R. Ramos, I. Straupe, T. Panagopoulos (Eds.), *Recent Researches in Environment, Energy Systems & Sustainability* (pp. 146-151). Faro, Portugal: WSEAS Press.
7. **Robalds, A.**, Klavins, M., Zicmanis, A. (2011) Peat as sorbent for Cu^{2+} and Cr^{3+} ions. *Latvian Journal of Chemistry*, 50(1/2), 149-158

Patents

Robalds A., Dreijalte L., Ansone L., Kļaviņš M. (2012) Sorbents ūdeņu attīrīšanai no fosfora savienojumiem. Latvijas patents uz izgudrojumu LV 14518 B, 20.07.2012

Ziņojumi starptautiskajos kongresos un konferencēs, publicētās tēzes

1. **Robalds, A.**, Klavins, M., Dreijalte, L. (2012) Removal of phosphate from aqueous solution by iron modified peat. In: *Proceedings of the 13th international conference "Wetland Systems for Water Pollution Control" (Volume II)* (pp. 264-271). Perth, Australia: International Water Association.
2. **Robalds, A.**, Klavins, M., Dreijalte, L. (2012) Sorption of thallium(I) ions from aqueous solution by peat. In: *Book of abstracts of the 17th international scientific conference „Ecobalt 2012”* (p. 70). Riga, Latvia: University of Latvia Press.
3. **Robalds, A.**, Dreijalte L., Klavins M. (2012) Peat as sorbent for the removal of phosphate ions from aqueous solution. In: *Proceedings of the 14th International Peat Congress (Volume IV)* (pp. 140-143). Stockholm, Sweden: International Peat Society.
4. Kļaviņš, M., Porshnov, D., Ansone, L., **Robalds, A.**, Dreijalte, L. (2011) Innovative use of peat: peat as sorbent. In: *Program and abstract book of "Baltic Countries Peat Producers Forum"* (pp. 20-22). Riga, Latvia: Latvian Peat Producers Association.
5. **Robalds, A.**, Klavins, M., Purmalis, O. (2011) Sorption of copper and chromium onto peat. In: *Abstract book and field session guide of the 9th international conference "Humic Substances in Ecosystems (HSE9)"* (p. 87). Karpacz, Poland: International Humic Substances Society.
6. Klavins M., Purmalis O., Porshnov D., Ansone L., **Robalds A.**, Silamikele I. (2011) Peat and their humic matter properties and new areas of application. In: *Proceedings of workshop "Peat and Humic Substances. Current Research in Chemical, Physical and Biological Characterization of Peat"* (pp. 5-8). Zittau, Germany: International Peat Society.
7. Eglīte, L., Kļaviņš, M., **Robalds, A.**, Purmalis, O., Zicmanis, A. (2009) Peat collected from Latvia peat bogs as sorbents for trace elements. In: *Abstract book of SETAC Europe annual meeting "Protecting Ecosystem health: facing the challenge of a globally changing environment"* (p. 94). Göteborg, Sweden: SETAC Europe Office.
8. Kļaviņš, M., Eglīte, L., **Robalds, A.**, Frisk, T. (2008) Peat and its modification products as sorbents for trace elements. In: C. Farrell, J. Feehan (Eds.), *Proceedings of the 13th International Peat Congress (Volume II)* (pp. 121-123). Tullamore, Ireland: International Peat Society.

Ziņojumi konferencēs Latvijā un publicētās tēzes

1. **Robalds A.** (2015) Kūdras un citu biosorbentu izmantošanas iespējas piesārņotu ūdeņu attīrīšanā. Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Referātu tēzes. Rīga: Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes 73.zinātniskā konference. Rīga. Latvijas Universitāte, 377.

2. **Robalds A.** (2014) Kūdra kā smago metālu un fosfātjonu sorbents. Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Referātu tēzes. Rīga: Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes 72.zinātniskā konference. Rīga. Latvijas Universitāte, 392.
3. Kļaviņš M., Ansone L., **Robalds A.**, Poršņovs D. (2013) Kūdra kā sorbents dabā un tehnoloģijās. Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Referātu tēzes. Rīga: Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes 71.zinātniskā konference. Rīga. Latvijas Universitāte, 318-319.
4. **Robalds, A.**, Kļaviņš M. (2013) Kūdras izmantošana notekūdeņu attīrīšanai no smagajiem metāliem. Tallija(I) piemērs. Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Referātu tēzes. Rīga: Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes 71.zinātniskā konference. Rīga. Latvijas Universitāte, 392.
5. Dreijalte, L., **Robalds, A.**, Kļaviņš M. (2013) Biosorbentu un to modifikācijas produktu izmantošanas iespējas piesārņotu ūdeņu attīrīšanā no fosfātiem. Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Referātu tēzes. Rīga: Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes 71.zinātniskā konference. Rīga. Latvijas Universitāte, 427.
6. **Robalds, A.**, Dreijalte L., Kļaviņš M. (2012) Kūdras izmantošana notekūdeņu attīrīšanai no fosfora savienojumiem. Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Referātu tēzes. Rīga: Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes 70.zinātniskā konference. Rīga. Latvijas Universitāte, 367-369.
7. **Robalds, A.** (2011) Dažādu purvu kūdras izmantošana hroma un vara savienojumu sorbcijai. Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Referātu tēzes. Rīga: Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes 69.zinātniskā konference. Rīga. Latvijas Universitāte, 479-481.

Pateicības

Izsaku pateicību promocijas darba zinātniskajam vadītājam - Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes profesoram, *Dr. habil. chem.* Mārim Kļaviņam par sniegtajām konsultācijām, padomiem, atbalstu jaunajām idejām, ka arī sirsnīgo attieksmi darba izstrādes laikā. Vēlos pateikties visiem kolēģiem, īpaši Lindai Ansonei-Bērtiņai un Līgai Dreijaltei, ar kurām kopā aizvadītas vērtīgas diskusijas, kā arī Jānim Krūmiņam par vērtīgu komentāru sniegšanu darba rakstīšanas laikā. Paldies SIA „Silu kūdra” par iespēju iegūt kūdras paraugus pētījumu veikšanai.

Īpaši sirsnīgu pateicību izsaku savai ģimenei, īpaši Ievai, Adrianam un Hannai Amandai par sniegto mīlestību, atbalstu, iedrošināšanu, kā arī par sapratni brīžos, kad nebija iespēja būtu kopā ar viņiem tik daudz, cik viņi to vēlētos. Īpašs paldies Niārai Robaldei, kuras rūpes, audzināšana un atbalsts ir veidojis stipru pamatu sasniegto rezultātu tapšanai.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Kūdra kā biosorbents

Piesārņotu ūdeņu attīrīšanā plaši tiek izmantots adsorbcijas process, kurā par adsorbentu tiek izmantota aktivētā ogle. Tomēr pētījumi parāda, ka aktivētā ogle var tikt aizstāta ar dažāda veida bioloģiskas izcelsmes sorbentiem jeb biosorbentiem, kuru izmantošanas izmaksas ir būtiski zemākas. Kūdra ir viens no visbiežāk pētītajiem biosorbentiem (Gupta et al., 2009; Wang and Chen, 2009), kas biosorbcijas pētījumos ir izmantota vismaz no 20.gadsimta 60.gadu beigām (Ho and McKay, 2004). Pētnieks Kuziols un līdzautori uzskata, ka kūdra ir piemērotākais materiāls, lai pētītu faktorus, kas ietekmē organiskas izcelsmes materiālu spēju saistīt metālu jonus, kā arī, lai pētītu, kāds ir sorbcijas mehānisms (Kyziol et al., 2006). Kūdra ir izmantota, lai attīrītu notekūdeņus no smago metālu joniem, piemēram, vara, cinka, kadmija, hroma (Ringqvist and Öborn, 2002; Qin et al., 2006), krāsvielām (Ho un McKay, 1998), fosfora un slāpekļa savienojumiem (Xiong un Mahmood, 2010), kā arī dažādām organiskajām vielām, piemēram, poliaromātiskajiem ogļūdeņražiem (Rasmussen et al., 2002; Ringqvist et al., 2002). Lielo pētījumu skaitu ir nodrošinājis tas, ka kūdra ir materiāls ar unikālām īpašībām un tās izmantošanai ir daudzas priekšrocības - liela īpatnējā virsmas platība, liela ūdens saturēšanas spēja un porozitāte. Kūdras ir viegli apstrādāt un izmantot, tā ir pieejama daudzos pasaules reģionos, kā arī tiek uzskatīta par salīdzinoši lētu materiālu (Ho et al., 1995; Dean and Tobin, 1999; Joosten and Clarke, 2002; Rasmussen et al., 2002; Ringqvist et al., 2002).

1.2. Kūdra kā biosorbents smago metālu saistīšanai un sorbcijā iesaistītie mehānismi

Tradicionālās attīrīšanas metodes jeb visbiežāk izmantotās metodes, lai samazinātu metāla jonu koncentrāciju ūdens šķīdumos, ir: ķīmiskā izgulsnēšana, jonu apmaiņa, oksidēšanās un reducēšanās, reversā osmoze un šķīdinātāju ekstrakcija. Jonu apmaiņa un ķīmiskā izgulsnēšana tiek pielietota industriālā līmenī un šie procesi ir paredzami un labi izprasti (Gadd, 2009). Tradicionālajām attīrīšanas metodēm tiek norādītas šādas nepilnības: 1) tās nav iespējams izmantot, ja šķīdumā ir zemas metālu koncentrācijas, t.i., to darīt nav rentabli vai arī konkrētā metode nav pietiekami efektīva pie zemas metālu koncentrācijas; 2) liels reaģentu un enerģijas patēriņš; 3) toksisko dūņu vai citu atkritumu veidošanās (McKay and Porter, 1997; Volesky and Naja, 2005; Cochrane et al., 2006; Sen-Gupta et al., 2009). Minētās nepilnības bieži tiek izmantots kā pamats argumentiem, kāpēc būtu nepieciešams izmantot biosorbentus jeb biosorbcijas process tiek piedāvāts kā alternatīva vai papildinājums tradicionālajām attīrīšanas metodēm (Gadd, 2009). Lielākā daļa biosorbcijas pētījumu, kuros ir izmantota kūdra, ir veltīti sorbcijas spēju noteikšanai attiecībā pret smago metālu joniem (piemēram, Dean and Tobin, 1999; Ho and McKay, 2003; Gündoğan et al., 2004; Cochrane et al., 2006; Kalmykova et al., 2008; Batista et al., 2009; Cerqueira et al., 2012). Kūdras fizikālās un ķīmiskās īpašības (piemēram, augstā katjonu apmaiņas kapacitāte) nodrošina kūdras augsto efektivitāti smago metālu jonu sorbcijā (Ringqvist and Öborn, 2002).

Ir plaši diskutēts par mehānismiem, kādā veidā tiek nodrošināta metālu sorbcija kūdrā, kā arī jāuzsver tas, ka dažādi pētījumi ir snieguši atšķirīgus rezultātus. Jonu apmaiņa, komplekso savienojumu veidošanās, kā arī fizikāla adsorbcija tiek uzskatīti par svarīgākajiem mehānismiem (Brown et al., 2000). Ņemot vērā to, ka ir iesaistīti vairāki mehānismi, ir autori, kas kā kopēju terminu šo procesu apzīmēšanai lieto vārdu „sorbcija” (piemēram, Ho and McKay, 2004). Pētījumi parāda, ka arī kūdras veidojošās sūnu sugas, piemēram, *Sphagnum fuscum* un *Sphagnum balticum* var saistīt metālus ar fizikālas adsorbcijas, jonu apmaiņas un helātu veidošanās palīdzību (Onianwa, 2001). Vairāki mehānismi var nodrošināt kūdras spēju saistīt smagos metālus, tomēr šie procesi paralēli var norisināties dažādās kombinācijās, līdz ar to iesaistīto mehānismu identificēšana ne vienmēr ir vienkārša (Chong and Volesky, 1995). Piemēram, Asapo (Asapo, 2011), izmantojot kūdras smago metālu sorbcijā, konstatēja, ka pie zemākām pH vērtībām norisinās kompleksu veidošanās, savukārt pie augstākām vērtībām - jonu apmaiņas reakcijas. Ja piesārņotu ūdeņu attīrīšana notiek mitrzemēs, kuras veido kūdra, tad jāņem vērā, ka ne tikai iepriekš minētie procesi, bet arī citi bioloģiskie, ķīmiskie un fizikālie procesi nodrošina piesārņoto ūdeņu attīrīšanu. Šie procesi ir suspendēto metālu filtrācija, metālu bioakumulācija un metālu aizvākšana sulfīdu izgulsnēšanās rezultātā (Frostman, 1993). Lai gan literatūrā ir salīdzinoši plaši atrodamā informācija par sorbciju noteicošajiem faktoriem, tomēr ir autori, kuri norāda, ka nav pilnībā izprasts mehānisms kā tiek saistīti smago metālu joni biosorbentos, t.sk., arī kūdrā (piemēram, McKay and Porter, 1997; Ringqvist et al., 2002; Kyziol et al., 2006), tāpēc var teikt, ka ir plašas iespējas, lai turpinātu pētījumus, kuros kūdra ir izmantota kā smago metālu sorbents.

1.3. Kūdras biosorbentu praktiskās izmantošanas iespējas

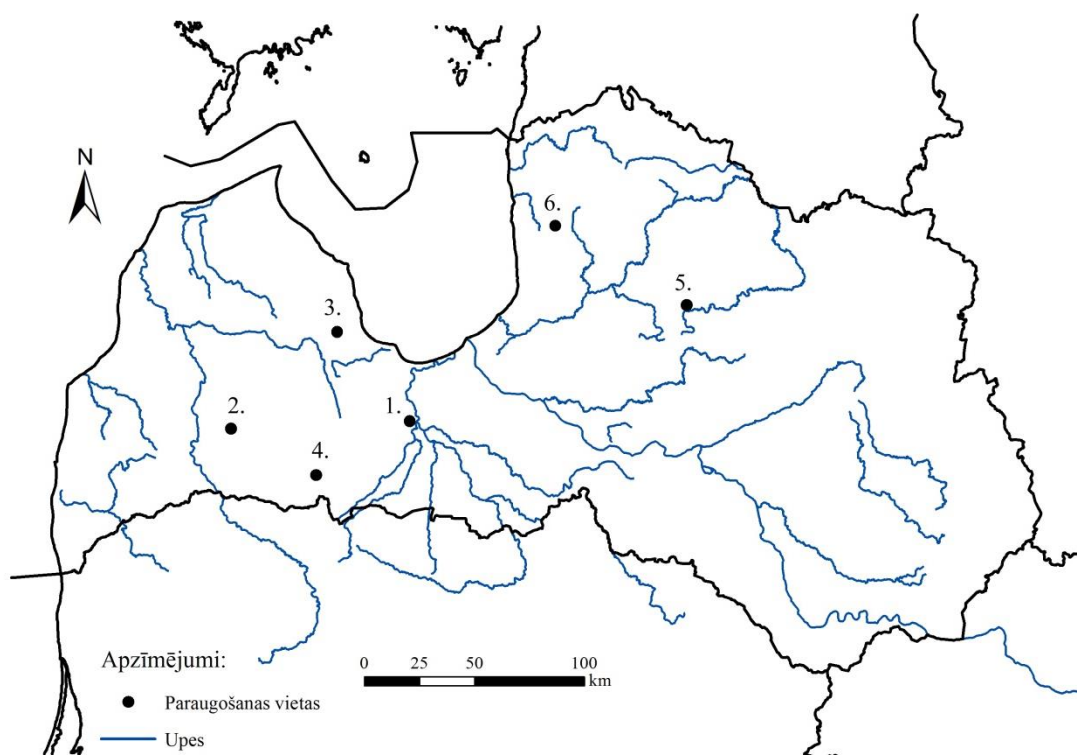
Lielākā daļa pētījumu, kuros tiek novērtētas kūdras izmantošanas iespējas piesārņotu ūdeņu attīrīšanā, tiek veikti laboratorijas apstākļos, izmantojot pieeju, kura angļu valodā tiek saukta par „*batch sorption experiments*”, (arī „*batch-type tests*”, „*batch tests*” vai arī par „*batch studies*”). Izmantojot minēto pieeju, kūdra noteiktu laiku (parasti 24 h) tiek maisīta ar piesārņojošās vielas saturošu šķīdumu, pēc tam tā tiek atdalīta no šķīduma, suspensiju filtrējot vai centrifugējot. Pēc filtrēšanas, lai aprēķinātu kūdras sorbcijas kapacitāti, filtrātā un izejas šķīdumā tiek nomērīta piesārņojošās vielas koncentrācija. Šāda pieeja ir ātra un vienkārša, tomēr tā sniedz tikai aptuvenu priekšstatu par to, vai pētītais sorbents varētu tikt izmantots reālās notekūdeņu attīrīšanas sistēmās, līdz ar to ir nepieciešams veikt pētījumus, kuros kūdra ir izmantota „*pilna izmēra sistēmās*”. Viens no iespējamajiem risinājumiem, kā kūdras praktiski varētu izmantot piesārņotu ūdeņu attīrīšanā, ir tās izmantošana par materiālu mākslīgajās mitrzemēs (jeb mitrājos). Piemēram, kāda pētījumā (Svensson et al., 2011) tika izveidots kūdras un oglekli saturošu pelnu maisījums, kurš tika izmantots, lai attīrītu piesārņotos ūdeņus no automazgātuvēm, atkritumu izgāztuvju infiltrātu un lietus ūdeņus. Pētījumā tika norādīts, ka šāds materiāla maisījums ir piemērots, lai vienlaicīgi attīrītu gan organiskos, gan neorganiskos piesārņotājus. Kādā citā pētījumā (Mayes et al., 2009) tika norādīts, ka stipri mineralizētas kūdras izmantošana mākslīgajās mitrzemēs nodrošina pH samazināšanos sārmajos ūdeņos. Paaugstināts pH veidojās, jo notekūdeņu attīrīšanas pirmajā posmā tika izmantots degslānekļis, kuram ir paaugstināta pH reakcija. Ja mākslīgo mitrzemju izveide nav nepieciešama vai iespējama, tad kūdras var izmantot arī vienkāršākā

veidā - kūdra tiek ievietota konteineros, caur kuru filtrējas notekūdeņi (Rentz et al., 2009). Kūdra notekūdeņu attīrīšanā var tikt izmantota arī vidē, kur tā atrodas dabiski, tātad purvos. Neattīrīti vai daļēji attīrīti notekūdeņi tiek ievadīti purvos, kuri darbojas kā biofiltrs. Šāda veida prakse gan tiek uzskatīta par videi nedraudzīgu, tāpēc tiek izmantota aizvien retāk.

2. MATERIĀLI UN METODES

2.1. Izmantotie materiāli

Tallija(I), vara(III), hroma(III) jonu vai fosfātjonu sorbcija, izmantojot kūdru vai modificētu kūdru, tika veikta, izmantojot kūdras paraugus no vairākiem purviem Latvijā (2.1.1. attēls). Pēc kūdras paraugu ievākšanas, tie tika ietīti polietilēna plēvē un nogādāti laboratorijā turpmāko pētījumu veikšanai.



2.1.1. attēls. Paraugošanas vietas: 1. Kaigu purvs; 2. Mazais Veikēnieku purvs; 3. Sīļu purvs; 4. Viķu purvs; 5. Taurenas purvs; 6. Svētupes purvs

Pirms sorbcijas pētījumiem kūdras paraugs tiek homogenizēts, žāvēts gaisā, tad žāvēts Gallenkamp Plus II Oven žāvskapī pie 105 °C līdz nemainīgai masai. Pēc žāvēšanas kūdras paraugi tiek izsijāti, izmantojot 2 mm sietu, tad tie tika ievietoti aiztaisāmos polietilēna maisiņos turpmākai izmantošanai. Fosfātjonu sorbcijai kūdras paraugs tika modificēts, izmantojot pieeju, kas līdzīga literatūrā (Harvey and Rhue, 2008): 0,25 molus dzelzs(III) hlorīda heksahidrāta izšķīdina 250 mL dejonizēta ūdens, pievieno 3,00 molus NaOH. Izveidojušās nogulsnes iztur 4 stundas. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dispersijā ieauc 100 gramus kūdras (Sīļu 12,5-25 cm). Kūdras samaisa, iztur pa nakti (16 h), filtrē, skalo ar dejonizētu ūdeni, žāvē gaisā, tad žāvskapī 4 stundas pie 60 °C.

Darbā izmantotajiem kūdras paraugiem tika noteikti šādi parametri: kūdras veids un tips, botāniskais sastāvs, sadalīšanās pakāpe (Silamiķele, 2010); sausās masas un mitruma saturs (atbilstoši ISO 11465 standartam); pH vērtība (atbilstoši ISO 10390 standartam);

elementsastāvs; organisko vielu saturs (atbilstoši Heiri et al., 2001); nulles lādiņa punkts (pH_{zpc}) (atbilstoši Fiol et al., 2009); katjonu apmaiņas kapacitāte (atbilstoši ISO 11260 standartam); makroelementu un mikroelementu koncentrācija (atbilstoši EPA 3050B). Sorbentu (kūdras un modificētas kūdras) elementsastāva analīze veikta ar elementsastāva analizatoru (Elemental Analyzer EA-1108, Carlo Erba Instruments). Kūdras paraugu raksturošanai tika izmantotas šādas metodes: Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektroskopija (Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR), skenējošā elektronmikroskopija, īpatnējās virsmas analīzes (Ansone-Bērtiņa, 2015), rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes (XRD).

2.2. Sorbcijas eksperimenti

Tallija(I), vara(II), hroma(III) jonu vai fosfātjonu sorbcija, izmantojot kūdru vai modificētu kūdru, tika pētīta statiskā režīmā, mainot izejas šķīduma koncentrāciju, pH, kontakta laiku starp sorbentu un sorbātu, jonu spēku un temperatūru. Aizskrūvējamā 100 mL stikla burciņā iesver 1,0 g sorbenta (kūdra vai modificēta kūdra) un aplej ar 80 mL šķīduma, kas satur Tl(I), Cu(II), Cr(III) jonus vai fosfātjonus. Burciņas saskalina un krata noteiktā temperatūrā un noteiktu laiku, izmantojot BioSan PSU-20 kratītāju (140 apgriezieni minūtē). Suspensiju nofiltrē, izmantojot papīra filtru. Tallija(I), vara(II) un hroma(III) jonu koncentrācija izejas šķīdumos un filtrātos tika noteikta, izmantojot atomu absorbcijas spektrometriju (PerkinElmer AAnalyst 200 atomu absorbcijas spektrometrs). Fosfātjonu koncentrācija izejas šķīdumos, filtrātos, kā arī notekūdeņos tika noteikta spektrofotometriski (Hach Lange DR 2800), izmantojot askorbīnskābes metodi pie viļņa garuma $\lambda = 880 \text{ nm}$ (Murphy and Riley, 1962). Pētījumā, kurā tika novērtēta šķīduma pH ietekme uz sorbcijas raksturu, pH vērtības tika iestatītas robežās no 2 līdz 10, izmantojot 1,0; 0,5 un 0,1 M HCl vai NaOH un pH metru (HANNA instruments pH 213), pirms kūdras pievienošanas šķīdumam.

3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

3.1. Tallija(I) jonu sorbcija, izmantojot kūdrū

3.1.1. Izmantotās kūdras raksturojums

Pētījumā izmantota zemā tipa purva kūdra no Tauresnes purva un tās raksturlielumi ir sniegti 3.1.1. tabulā. Kūdrū raksturo salīdzinoši zems organisko vielu saturs, kā arī augsta sadalīšanās pakāpe, pH vērtība un apmaiņas katjonu koncentrācija. Izmantota zemā tipa kūdras paraugs, jo priekšmēģinājumos iegūtie rezultāti parādīja, ka minētajam paraugam sorbcijas kapacitāte ir būtiski lielākā kā augstā tipa kūdras paraugiem.

3.1.1. tabula

Pētījumā izmantotā biosorbenta raksturlielumi

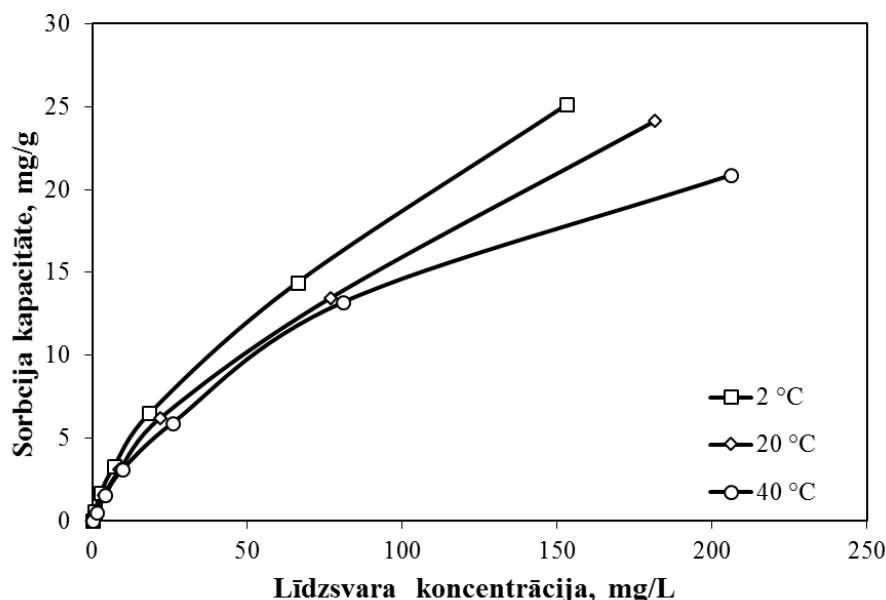
Parametrs							Metālu koncentrācija, mg/kg	
Vērtība								
Kūdras veids							Na	57
pH (H ₂ O)							Mg	2098
Organisko vielu saturs, %							K	633
Sadalīšanās pakāpe, %							Ca	13386
Nulles lādiņa punkts (pH _{ZPC})							Fe	7942
C, %							Cr	13,8
H, %							Mn	207
N, %							Ni	9,9
Apmāiņas joni, cmol/kg							Cu	12,4
							Zn	10,1
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Cd	0,440
56	13,3	0,099	0,107	0,009	0,007	0,029	Pb	9,6

Pētījumā izmantotā sorbenta fizikālķīmisko parametru noteikšana ir nepieciešama, jo tas var palīdzēt izskaidrot sorbcijas raksturu attiecībā pret konkrēto sorbātu. Piemēram, pētījumi parāda, ka augsne tallija(I) jonu sorbciju lielā mērā nodrošina jonu apmaiņas reakcijas (Jacobson et al., 2005).

3.1.2. Sorbcijas kapacitāti ietekmējošie parametri

Tallija(I) izejas šķīduma koncentrācijas un temperatūras ietekme

Izejas šķīduma koncentrācijas un temperatūras ietekme uz sorbcijas kapacitāti ir parādīta 3.1.1. attēlā: sorbcijas kapacitāte palielinājās, palielinoties izejas šķīduma koncentrācijai. Sorbcijas līdzsvars netika sasniegts, līdz ar to sorbcijas kapacitāte palielinātos, ja pētījumā tiktu palielināta izejas šķīduma koncentrācija. Pie 20 °C, sorbcijas kapacitāte palielinājās no 0,04 mg/g līdz 24,14 mg/g, mainoties tallija(I) jonu izejas šķīduma koncentrācijai no 1 līdz 500 mg/L. Sorbcijas efektivitāte, izteikta procentos, samazinājās no 84,3 līdz 62,3 %. Tika novērots, ka temperatūrai ir būtiska ietekme uz sorbcijas kapacitāti, jo tai samazinoties no 40 °C līdz 2 °C, sorbcijas kapacitāte palielinājās no 20,87 mg/g (55,9 %) līdz 25,18 mg/g (67,2 %). Sorbcijas efektivitātes samazināšanās, palielinoties temperatūrai, liecina par sorbcijas procesa eksotermisko dabu (Zhao et al., 2011).



3.1.1. attēls. Tallija(I) jonu sorbcijas kapacitāte atkarībā no izejas šķīduma koncentrācijas un temperatūras ($m = 1,0$; $V = 80$ mL; $t = 24$ h; attēlota vidējā koncentrācija no 3 atkārtojumiem; relatīvā standartnovirze $\leq 1,9$ %)

Ir vērts norādīt, ka sorbcijas kapacitāte nav vienīgais parametrs, kas nosaka sorbenta piemērotību tā izmantošanai notekūdeņu attīrīšanas sistēmās, piemēram, mākslīgajos mitrājos. Ir jāņem vērā arī smago metālu koncentrācija biosorbentā, biosorbenta pieejamība konkrētajā vietā, ūdens caurlaidība, kā arī citu faktoru ietekme (Vohla et al., 2011).

Sorbcijas kapacitāte atkarībā no kontakta laika starp sorbentu un sorbātu

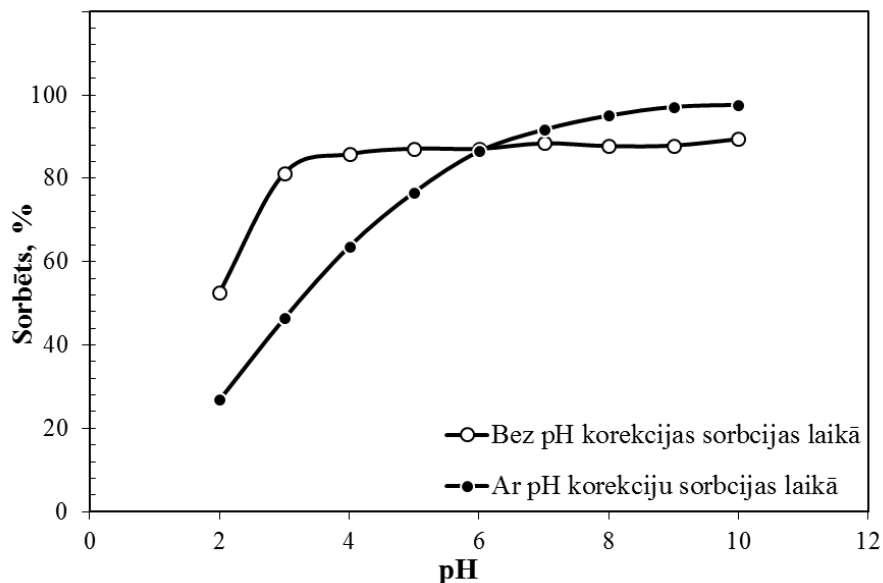
Pārbaudot materiāla izmantošanas iespējas notekūdeņu attīrīšanā, rezultāti no kinētikas pētījumiem ir svarīgākie, kurus nepieciešams aplūkot un izvērtēt (Qiu et al., 2009). Minētie pētījumi tiek veikti, lai noteiktu kontakta laiku, kas nepieciešams, lai sistēma sasniegtu līdzsvaru, t.i., brīdi, kad šķīdumā vairs nemainās sorbāta koncentrācija. Tallija(I) jonu

sorbcija pie izvēlētajā izejas šķīduma koncentrācijas 10 mg/L notiek divās fāzēs. Pirmo fāzi raksturo strauja sorbcija - jau pirmajās desmit minūtēs tiek sorbēti 82,8 % no šķīdumā esošajiem tallija(I) joniem. Otrā fāzi raksturo pakāpeniska līdzsvara iestāšanās - līdzsvara koncentrācija tiek sasniegta 25 minūšu laikā, kad tiek sorbēti 86,3 % no šķīdumā esošajiem tallija(I) joniem, un sorbcijas kapacitāte šajā punktā ir 0,69 mg/g. Straujo sorbciju pirmajā fāzē, iespējams, nodrošina metālu jonu difūzija no šķīduma un ārējās sorbenta virsmas, savukārt sorbcijas ātruma samazināšanās otrajā fāzē varētu būt saistīta ar metālu jonu difūziju sorbenta iekšējā struktūrā (Aringhieri et al., 1985; Qin et al., 2006). Iegūtie rezultāti ir līdzīgi kādam citam pētījumam (Memon et al., 2008), kur zāģu skaidas tika izmantotas, lai sorbētu tallija(I) jonus. Šajā pētījumā līdzsvars tika sasniegts mazāk kā 10 minūšu laikā.

Šajā darbā rezultāti no kinētikas pētījuma tika analizēti, izmantojot pseido-pirmās un pseido-otrās kārtas vienādojumus (Lagergren, 1898; Ho and McKay, 1998; Ho and McKay, 2004). Abi šie modeļi ir izmantoti vairākos pētījumos, kuros pētītas kūdras spēja saistīt smagos metālus, lai raksturotu sorbcijas mehānismu (piemēram, Cochrane et al., 2006; Qin et al., 2006; Kalmykova et al., 2008). Aprēķinātie determinācijas koeficienti (r^2) pseido-pirmās un pseido-otrās kārtas vienādojumiem attiecīgi bija 0,819 un 0,999, norādot, ka pseido-otrās kārtas vienādojums ir piemērotāks, lai raksturotu sorbcijas procesu. Šāda atbilstība norāda, ka sorbcijas procesā dominē ķīmiskā adsorbcija, kas ietver kovalento saišu veidošanos (Ho and McKay, 2000). Kūdras sastāvdaļas (galvenokārt lignīns) satur spirtu, aldehīdu, skābju, fenolkarbonskābju un ēteru funkcionālās grupas, kas nodrošina metālu jonu saistīšanu (Ho and McKay, 2004).

Tallija(I) jonu sorbcija atkarībā no šķīduma pH

Sorbcijas laikā pH vērtības būtiski mainījās no iestatītajām pH vērtībām, norādot uz kūdras salīdzinoši lielo buferkapacitāti. Sākotnēji iestatītās pH vērtības bija 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 un 9,0, savukārt pēc sorbcijas (pēc 24 h) tās attiecīgi bija 4,08; 5,56; 5,89; 6,08; 6,16; 6,21; 6,25; 6,28 un 6,33. Šķīduma pH samazināšanās var tikt saistīta ar protonu (H^+) apmaiņu kūdrā ar smago metālu joniem (Twardowska et al., 1999; Sun et al., 2004) un ar kūdras buferkapacitāti. Kūdra satur humīnskābes, kuras ir viena no kūdras galvenajām sastāvdaļām (Ho and McKay, 1998) un var pieņemt, ka tieši humīnskābes ir nodrošinājušas kūdras buferkapacitāti. Pētnieki Pertusatti un Prado (2007) savā darbā norādīja, ka humīnskābēm piemīt nozīmīga buferkapacitāte plašā pH diapazonā. Ņemot vērā, ka izmantotais biosorbents būtiski mainīja šķīduma pH vērtības, nākamajā pētījumā sērijā pH tika koriģēts sorbcijas laikā (pH pēc sorbcijas = iestatītais pH). Šāda pieeja ir izmantota arī citos pētījumos (piemēram, Qin et al., 2006), kā arī ir norādīts, ka sorbcijas pētījumos ir nepieciešams ne tikai iestatīt pH vērtības, bet arī uzturēt konstantu pH visu sorbcijas laiku (Kratochvil and Volesky, 1998). Rezultāti parāda, ka tallija(I) jonu sorbcijas kapacitāte palielinājās, palielinoties pH no 2 līdz 10. Maksimālā sorbcijas kapacitāte tika novērota pie pH 10, un tā sasniedz 0,82 mg/g (97,6 % sorbcijas efektivitāte) (3.1.2. attēls).



3.1.2. attēls. Tallija(I) jonu sorbcija atkarībā no šķīduma pH ($m = 1,0$; $V = 80$ mL; $C_i = 10$ mg/L; $T = 20$ °C; $t = 24$ h; attēlota vidējā koncentrācija no 3 atkārtojumiem; relatīvā standartnovirze $\leq 2,8$ %)

Šāda pH ietekme ir saistīta ar konkurenci starp ūdeņraža joniem un metāla joniem šķīdumā - pie zemākām pH vērtībām ūdeņraža joni konkurē ar tallija(I) joniem par sorbcijas vietām biosorbentā. Palielinoties pH vērtībām, samazinās H^+ jonu koncentrācija šķīdumā, līdz ar to samazinās konkurence par sorbcijas vietām, rezultātā tiek nodrošināta sorbcijas kapacitātes palielināšanās.

Sorbcija atkarībā no jonu spēka ietekmes

Palielinoties jonu spēkam, samazinājās sorbcijas kapacitāte, norādot, ka K^+ un Cl^- jonu klātbūtne šķīdumā būtiski ietekmē tallija(I) jonu sorbciju. Kad iestatītais jonu spēks bija 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 un 1,0 mol/L, sorbcijas efektivitāte attiecīgi bija 84,1 % (sorbcijas kapacitāte - 0,54 mg/g), 64,5 % (0,49 mg/g), 58,2 % (0,38 mg/g), 45,9 % (0,30 mg/g), 36,1 % (0,25 mg/g) un 30 % (0,20 mg/g). Saskaņā ar literatūrā norādīto, vienvērtīgie pirmās grupas katjoni var konkurēt ar tallija(I) joniem par sorbcijas vietām sorbentā (Sangvanich et al., 2010), līdz ar to sorbcijas kapacitāte samazinājās, palielinoties traucējošo jonu ietekmei. Tas varētu būt saistīts ar to, ka Tl^+ un K^+ ir ar līdzīgu jonu rādiusu (Å) - attiecīgi 1,49 un 1,33.

3.1.3. Dažādu kūdras tipu sorbcijas kapacitāte attiecībā pret tallija(I) joniem

Lai parādītu, ka kūdra ar atšķirīgu botānisko sastāvu un fizikāli ķīmiskajām īpašībām, kas iegūta dažādos purvos, var tikt izmantota kā efektīvs tallija(I) jonu sorbents, tika noteikta sorbcijas kapacitāte vairākiem kūdras paraugiem (3.1.2. tabula).

Tallija(I) jonu sorbcijas kapacitāte, izmantojot dažādus kūdras veidus

	Taurenes purvs 375-400 cm	Vīķu purvs 75-100 cm	Svētupes purvs 130-150 cm	Kaigu 45-70 cm	Sīļu purvs 12,5-25 cm
Kūdras veids	Koku-zāļu kūdra		Grīšļu kūdra	<i>Sfagnum fuscum</i> kūdra	<i>Spilvju-sfagnum</i> 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

Rezultāti parāda, ka sorbcijas kapacitāte ir salīdzinoši augsta neatkarīgi no izmantotā kūdras tipa un veida, līdz ar to var pieņemt, ka kūdra neatkarīgi no tās īpašībām, var tikt izmantota kā efektīvs tallija(I) jonu biosorbents.

3.2. Vara(II) un hroma(III) jonu sorbcija, izmantojot augstā tipa kūdras**3.2.1. Vara(II) un hroma(III) jonu sorbcijas izoterms**

Lai noteiktu kūdras spēju sorbēt vara(II) jonus, pētījuma ietvaros tika izmantoti kūdras paraugi ar atšķirīgām fizikālķīmiskajām īpašībām (3.2.1.tabula). Tika izmantoti 7 kūdras paraugi, kas iegūti no diviem purviem - Kaigu purva (4 paraugi) un Mazā Veikēnieka purva (3 paraugi). Kūdras paraugu raksturlielumi sniegti 3.2.1.tabulā.

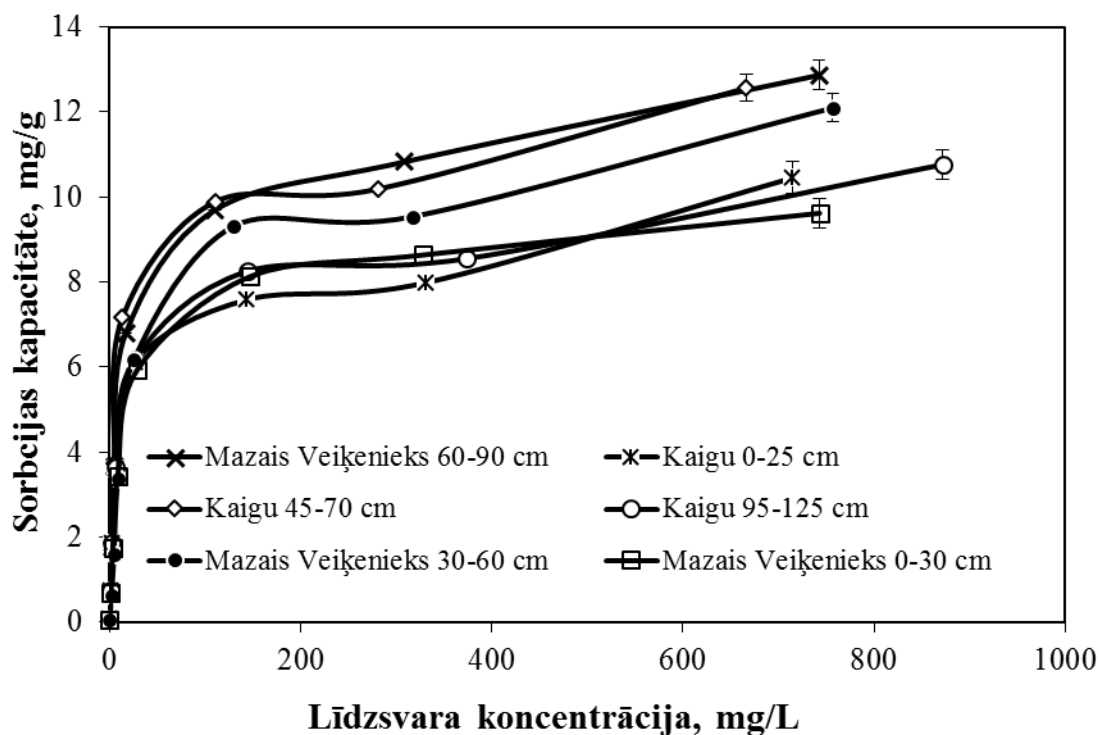
Izvērtējot sorbcijas izoterms (3.2.1. attēls), redzams, ka kūdras paraugu maksimālā sorbcijas kapacitāte attiecībā pret vara(II) joniem ir salīdzinoši līdzīga. Pētījumā izmantotos kūdras paraugus var iedalīt divās grupās. Pirmajā grupā ir kūdras paraugi ar zemāko sorbcijas kapacitāti: Kaigu 0-25 cm, Kaigu 95-125 cm un Mazā Veikēnieka purva kūdra 0-30 cm dziļumā. Kūdras paraugiem, kas iegūti Mazā Veikēnieka purvā 30-60 cm dziļumā, 60-90 cm dziļumā, kā arī Kaigu 45-70 cm sorbcijas kapacitāte nav statistiski atšķirīga – tā ir apmēram 12 mg/g. Vara(II) jonu koncentrācija notekūdeņos var sasniegt 25 mg/L, tāpēc ir nepieciešams noteikt sorbcijas efektivitāti pie šādas šķīduma koncentrācijas (Cojocar et al., 2009). Visi kūdras paraugi pie minētās koncentrācijas uzrādīja augstu sorbcijas efektivitāti - tika sorbēti no 81,7 % (Mazais Veikēnieks 30-60 cm) līdz 95,3 % (Kaigu 125-145 cm) no šķīdumā esošajiem vara(II) joniem.

3.2.1. tabula

Pētījumos izmantoto kūdras paraugu raksturojums

Kūdras paraugs	M.V.* 0 - 30 cm	M.V.* 30 - 60 cm	M.V.* 60 - 90 cm	Kaigu purvs 0 - 25 cm	Kaigu purvs 45 - 70 cm	Kaigu purvs 95 - 125 cm	Kaigu purvs 125 - 145 cm
Kūdras veids	Augstā tipa fuskuma kūdra	Augstā tipa magelān- sfagnu kūdra	Pārejas tipa koku- zāļu kūdra	Augstā tipa spilvju- sfagnu kūdra	Augstā tipa fuskuma kūdra	Augstā tipa šaurlapu sfagnu kūdra	Augstā tipa fuskuma kūdra
Sadalīšanās pakāpe, %	12	15	19	9	10	22	24
Pelnu saturs, %	1,08	1,30	2,32	3,26	0,77	0,66	0,86
Sērs, %	0,69	0,54	1,08	0,69	0,77	0,72	0,67
Ogleklis, %	45,67	46,49	52,46	48,26	49,56	48,54	41,75
Ūdeņradis, %	5,65	5,80	6,15	5,76	5,71	5,59	4,96
Skābeklis, %	46,87	45,87	37,19	41,57	43,16	44,44	51,73
Slāpeklis, %	0,73	0,53	1,88	1,15	0,80	0,78	0,70
pH _{KCl}	3,01	3,14	3,66	3,02	3,11	3,26	3,31

* Mazais Veikēnieku purvs

3.2.1. attēls. Vara(II) jonu sorbcijas izoterms dažādiem kūdras paraugiem ($m = 1,0$ g; $V = 80$ mL; $T = 20$ °C; $t = 24$ h; attēlota vidējā koncentrācija no 3 atkārtojumiem; relatīvā standartnovirze $\leq 3,6$ %)

Lai noteiktu paraugu maksimālo sorbcijas kapacitāti, tika pielietots Lengmīra teorētiskais sorbcijas modelis jeb vienādojums (Mohan and Pittman, 2006). Tabulā 3.2.2. norādīta pētījumā noteiktā sorbcijas kapacitāte, ar modeļa palīdzību aprēķinātā maksimālā sorbcijas kapacitāte (q_m), kā arī konstante b , kas parāda mijiedarbības spēku starp sorbentu un sorbātu - jo tā ir lielāka, jo mijiedarbības spēks ir mazāks (Kratochvil and Volesky, 1998).

3.2.2. tabula

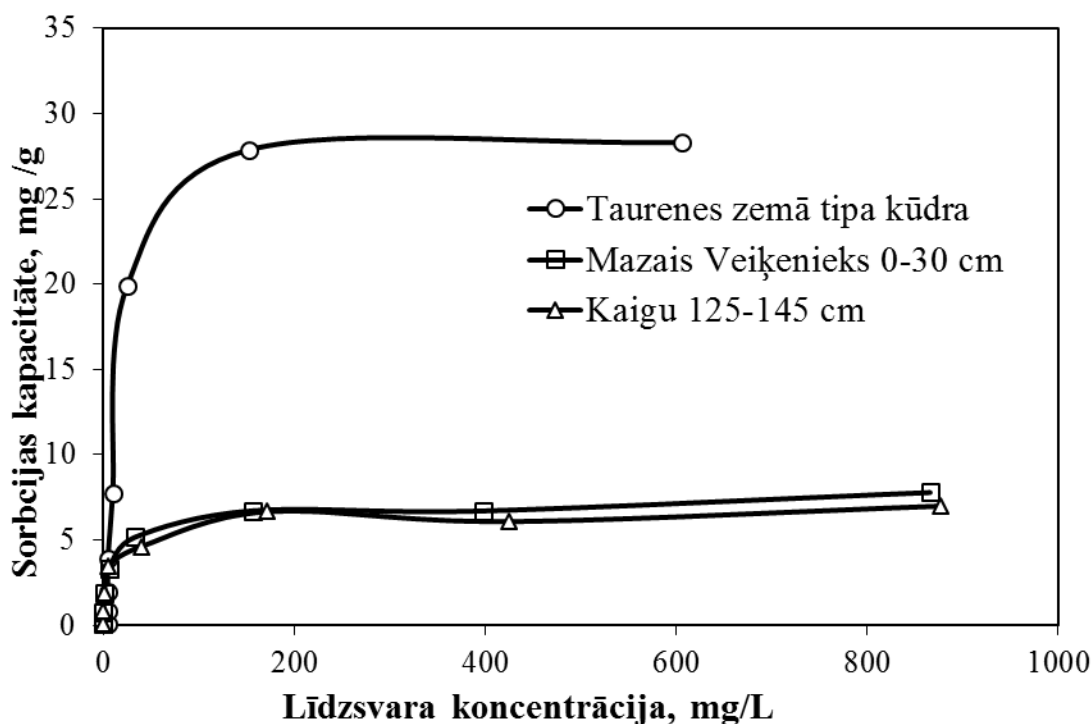
Pētījumā izmantoto kūdras paraugu sorbcijas kapacitāte un sorbcijas matemātisko modeļu parametri

	Pētījumā noteiktā sorbcijas kapacitāte, mg/g	Lengmīra vienādojums			Freindliha vienādojums
		Maksimālā sorbcijas kapacitāte q_m , mg/g	Vienādojuma konstante b	r^2	r^2
M.V.* 0-30 cm	9,61	9,78	0,0434	0,999	0,849
M.V.* 30-60 cm	12,09	12,40	0,0269	0,995	0,881
M.V.* 60-90 cm	12,86	13,04	0,0378	0,996	0,836
Kaigu purvs 0-25 cm	10,45	10,25	0,0416	0,983	0,853
Kaigu purvs 45-70 cm	12,56	12,51	0,0548	0,996	0,855
Kaigu purvs 95-125 cm	10,76	10,67	0,0407	0,990	0,820

* Mazais Veikēnieku purvs

Rezultāti parāda, ka darbā izmantotajiem kūdras paraugiem vara(II) jonu sorbcijas kapacitāte ir salīdzināma ar kūdras paraugiem, kas izmantoti citos pētījumos: sfagnu kūdrai no Kanādas - 16,1 mg/g (Gardea-Torresdey et al., 1996), zāļu kūdrai no Turcijas - 3,53 mg/g (Gündoğan et al., 2004), sfagnu kūdrai no Īrijas - 14,3 mg/g (Ho and Mckay, 2003).

Tie paši kūdras paraugi, kas tika izmantoti vara(II) jonu sorbcijai, tika izmantoti arī hroma(III) jonu sorbcijai. Salīdzināšanai tika izvēlēts arī zemā tipa kūdras paraugs no Taurenies purva. Kūdras paraugi no Kaigu purva un arī no Mazā Veikēnieka purva uzrādīja vienlīdz augstu sorbcijas kapacitāti, tāpēc, attēlojot sorbcijas izotermas, attēlā ir iekļauts tikai viens kūdras paraugs no katra purva - Kaigu 125-145 cm un Mazais Veikēnieks 0-30 cm (3.2.2. attēls). Būtiski augstāku sorbcijas kapacitāti uzrādīja kūdras paraugs, kas ir iegūts no Taurenies purva - maksimālā sorbcijas kapacitāte ir 27,8 mg/g, un tā ir apmēram 3 reizes lielāka kā maksimālā sorbcijas kapacitāte kūdras paraugiem no Kaigu un Mazā Veikēnieku purva.



3.2.2. attēls. Hroma(III) jonu sorbcijas izoterma dažādiem kūdras paraugiem ($m = 1,0$ g; $V = 80$ mL; $T = 20$ °C; $t = 24$ h; attēlota vidējā koncentrācija no 3 atkārtojumiem; relatīvā standartnovirze $\leq 3,2$ %)

Lielā atšķirība visdrīzāk ir skaidrojama ar to, ka Taurenes purva kūdras pH vērtība ir būtiski lielāka par pH vērtību pārējiem kūdras paraugiem - Taurenes purvam tā ir 6,35 (ūdens izvilkumā), savukārt kūdras paraugiem no Kaigu un Mazā Veikenijs purva tā nav lielāka par attiecīgi 3,26 un 3,66 (KCl izvilkumā).

3.2.2. Vides parametru ietekme uz sorbcijas raksturu

Kontakta laika (starp sorbentu un sorbātu) ietekme uz sorbcijas raksturu

Vara(II) un hroma(III) jonu sorbcija notiek divās fāzēs, un šie rezultāti ir saskaņā ar citiem pētījumiem (piemēram, Gündoğan et al., 2004; Zhao et al., 2011). Pirmajā fāzē jeb pirmajās 5 minūtes ir notikusi ļoti strauja sorbātu sorbcija - tiek saistīti 95 % un 86 % no šķīdumā esošajiem vara(II) un hroma(III) joniem. Otrajā fāzē notiek pakāpeniska līdzsvara iestāšanās - attiecībā pret vara(II) joniem līdzsvars iestājas 10 minūšu laikā un tiek sorbēti 96 % no šķīdumā esošajiem vara(II) joniem, savukārt līdzsvars hroma(III)/ kūdras sistēmā tiek sasniegts 30 minūšu laikā, un tiek sorbēti 95 % no šķīdumā esošajiem hroma(III) joniem. Literatūra sniedz divus skaidrojumus šādam sorbcijas raksturam - Aringieri un līdzautori (Aringhierivet al., 1985) pirmo straujo sorbcijas fāzi pamato ar to, ka sorbāta joni tiek sorbēti uz sorbenta ārējās virsmas, savukārt otrajā fāzē notiek metāla jonu difūzija sorbenta tilpumā, līdz ar to sorbcijas notiek lēnāk. Savukārt, saskaņā ar Tingu (Ting et al., 1989), pirmajā fāzē tiek novērota fizikāla sorbcija (vai jonu apmaiņa) uz kūdras daļiņu virsmas, savukārt otrajā fāzē sorbcija notiek lēnāk, jo pakāpeniski palielinās sorbcijas saišu piesātinājums. Pētījumā iegūtie rezultāti tika analizēti, izmantojot pseido-pirmās pakāpes un pseido-otrās pakāpes

vienādojumus (Lagergren, 1898; Ho and McKay, 1998; Ho and McKay, 2004). Rezultāti parādīja, ka dati gan attiecībā pret vara(II) joniem, gan pret hroma(III) joniem vislabāk atbilst pseido-otrās pakāpes vienādojumam, un šī atbilstība abos gadījumos ir ļoti augsta, jo $r^2 = 1$. Kinētikas dati, kas iegūti izmantojot kūdru hroma(III) jonu sorbcijai, salīdzinoši labi atbilst arī pseido-pirmās pakāpes vienādojumam ($r^2 = 0,71$), savukārt attiecībā pret vara(II) joniem, šī atbilstība ir ārkārtīgi zema, jeb varētu teikt, ka dati neatbilst pseido-pirmās pakāpes vienādojumam, jo $r^2 = 0,02$. Arī citu pētījumu rezultāti parāda, ka pseido-otrās pakāpes vienādojumam ir labāka korelācija ar eksperimentālā ceļā iegūtajiem datiem kā pseido-pirmās pakāpes vienādojumam (piemēram, Gündoğan et al., 2004; Cochrane et al., 2006; Balan et al., 2009).

Šķīduma pH ietekme uz sorbcijas raksturu

Šķīduma pH ietekme uz kūdras spēju sorbēt hroma(III) un vara(II) jonus tika noteikta 20 °C temperatūrā, izmantojot Kaigu 125-145 cm kūdru un šķīdumu ar koncentrāciju 25 mg/L. Rezultāti parādīja, ka sorbcijas raksturs ir ļoti līdzīgs attiecībā pret abiem pētītajiem metāliem - viszemākā sorbcijas kapacitāte ir pie pH 2,0, kad tika sorbēti 17,6 % un 30,4 % no šķīdumā esošajiem hroma(III) un vara(II) joniem. Maksimālā sorbcijas kapacitāte tika novērota pie pH 9 - tika sorbēti 97,8 % (1,96 mg/g) un 97,2 % (1,94 mg/g) no šķīdumā esošajiem hroma(III) un vara(II) joniem. Pētījumā konstatētais sorbcijas raksturs (sorbcijas kapacitātes palielināšanās, palielinoties šķīduma pH vērtībai) salīdzinoši plaši aprakstīts literatūrā (piemēram, Ma and Tobin, 2004; Qin et al., 2006) - tas ir saistīts ar to, ka pieaug „konkurence” starp H^+ joniem un metāla katjoniem par adsorbcijas vietām sistēmā (Fiol et al., 2003; Abdel-Ghani et al., 2007).

3.3. Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu kūdru

3.3.1. Sorbentu raksturojums

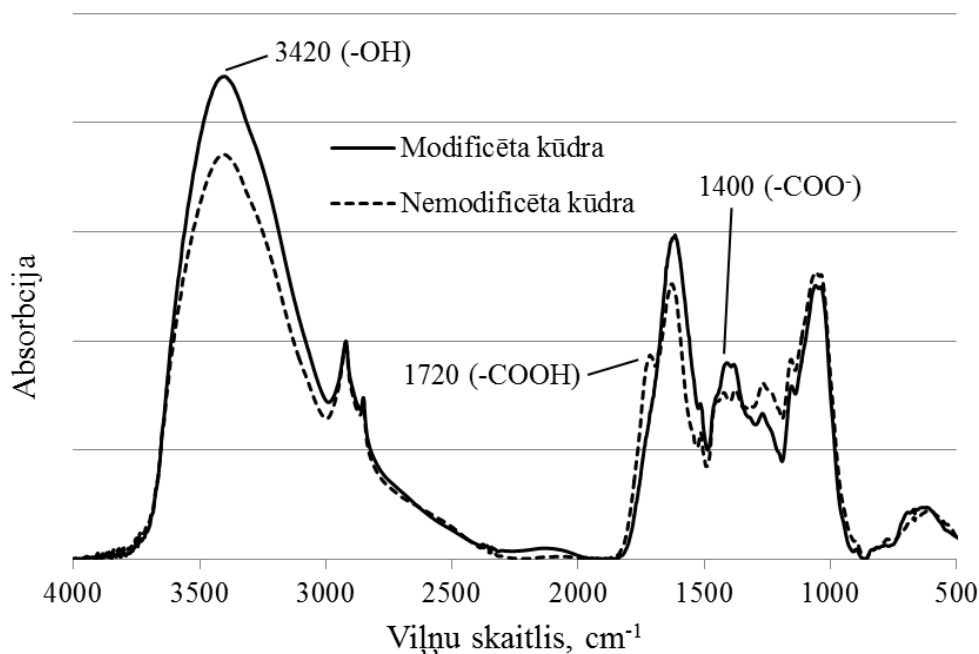
Kūdru raksturo augsts organisko vielu saturs, kā arī vidēja sadalīšanās pakāpe (3.3.1. tabula). Kūdra ar šādu sadalīšanās pakāpi tika izvēlēta, jo tai piemīt labākas hidrauliskās īpašības salīdzinājumā ar kūdru, kurai ir augsta sadalīšanās pakāpe (Couillard, 1994). Ja sorbentu izmanto attīrīšanas iekārtās industriālā mērogā, tad konkrētajam sorbentam ir jābūt pieejamam lielos daudzumos un tam ir jābūt lētam, tāpēc šajā pētījumā izmantotā kūdra tika iegūta purvā, kurā notiek kūdras izstrāde.

Izstrādātā modificēšanas metode ir uzlabojusi vienu no svarīgākajām sorbenta īpašībām - īpatnējo virsmas laukumu. Īpatnējās virsmas laukums modificētajai kūdrai salīdzinājumā ar nemodificēto kūdru ir pieaudzis par 14,5 reizēm. Literatūrā ir norādīts, ka pieaugot sorbenta īpatnējās virsmas laukumam, pieaug arī fosfātjonu sorbcijas kapacitāte (Onar et al., 1996; Lyngsie et al., 2014).

Nemodificētai un modificētai kūdrai tika uzņemti Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektri (3.3.1. attēls). Salīdzinot iegūtos spektrus, ir redzams, ka ir notikusi dzelzs savienojumu mijiedarbība ar kūdras karboksilgrupām. Pēc modificēšanas signāls pie 1720 cm^{-1} (atbilst karboksilgrupai) ir samazinājies, savukārt signāli pie 1580 un 1400 cm^{-1} , un 3420 cm^{-1} , kas atbilst attiecīgi karboksilātjonam un hidroksil- grupām, ir pastiprinājušies, norādot uz iespējamo kompleksu veidošanos.

Fosfātjonu sorbcijā izmantoto sorbentu raksturlielumi

			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		-	
C, %			46,57		32,98	
H, %			5,52		4,48	
N, %			0,96		0,66	
S, %			< 0,5		0,0	
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	
Daļiņu izmēra sadalījums (nemodificēta kūdra/ modificēta kūdra)						
< 0,05 mm	0,05 - 0,125 mm	0,125 - 0,250 mm	0,25 - 0,50 mm	0,5 - 1,0 mm	1,0 - 2,0 mm	> 2,0 mm
1,0/ 1,1 %	7,0/ 6,5 %	18,2/ 8,6 %	29,7/ 14,6 %	28,6/ 22,3 %	15,5/ 36,1 %	0,0/ 10,8 %



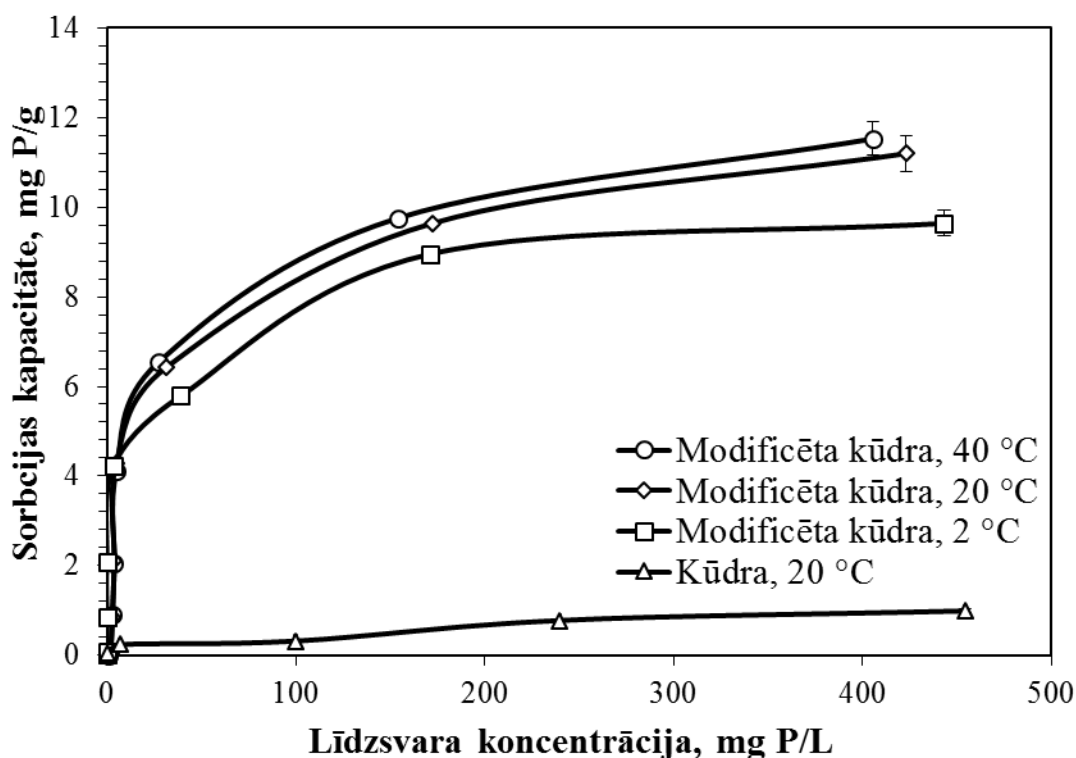
3.3.1.attēls. Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektri nemodificētai un modificētai kūdrai

Modificētās kūdras raksturošanai tika izmantota arī rentgenstaru difraktometriskā analīze, tomēr iegūtie rezultāti parādīja, ka modificētā kūdra ir rentgenamorfa (iegūtajai difraktogrammai ir maza maksimumu intensitāte).

3.3.2. Fosfātjonu sorbcija no sintezētiem šķīdumiem

Fosfātjonu maksimālās sorbcijas kapacitātes noteikšana un temperatūras ietekme

Modificētās kūdras spēja no šķīduma saistīt fosfātjonus tika novērtēta, konstruējot sorbcijas izotermas (3.3.2. attēls). Modificētās kūdras maksimālā sorbcijas kapacitāte pie izejas šķīduma koncentrācijas 500 mg P/L un 20 °C ir 11,20 mg P/g, kas apstiprina modificēšanas efektivitāti, jo sorbcijas kapacitāte ir pieaugusi vairāk kā 10 reizes. Ņemot vērā, ka notekūdeņu temperatūra var mainīties atkarībā no gadalaika, ir svarīgi novērtēt šķīduma temperatūras ietekmi uz sorbcijas efektivitāti. Kad temperatūra tika paaugstināta no 2 °C līdz 40 °C, maksimālā sorbcijas kapacitāte palielinājās par 20 % - no 9,64 mg P/g līdz 11,53 mg P/g. Sorbcijas kapacitātes palielināšanās, palielinoties temperatūrai norāda, ka sorbcijas process ir bijis endotermisks (Mezenner and Bensmaili, 2009).



3.3.2 attēls. Fosfātjonu sorbcijas kapacitāte, izmantojot nemodificētu un modificētu kūdru, atkarībā no izejas šķīduma koncentrācijas un temperatūras ($m = 1,0$ g; $V = 80$ mL; $t = 24$ h; veikti trīs atkārtojumi, relatīvā standartnovirze $\leq 3,6\%$)

Iegūtās sorbcijas izotermas tika aprakstītas, izmantojot Lengmīra vienādojumu (Mohan and Pittman, 2006):

$$q_e = \frac{b C_e q_m}{1 + b C_e} \quad (3.1.)$$

kurā tiek izmantotas divas konstantes - q_m (maksimālā sorbcijas kapacitāte konkrētajos apstākļos) un b (Lengmīra konstante), kura raksturo sorbenta dabu un kura ir noderīga, lai salīdzinātu sorbentu sorbcijas spējas (Holan and Volesky, 1994; Davis et al., 2000). Konstantes q_m vērtības ir noderīgi aprēķināt situācijās, kad sorbcijas pētījumos netiek

sasniegts līdzsvars, līdz ar to nav iespējams noteikt maksimālo sorbcijas kapacitāti (Volesky et al., 1993). Tika pierādīts, ka Lengmīra modelis ļoti labi atbilst eksperimentālā ceļā iegūtajiem rezultātiem, jo iegūtais determinācijas koeficients (r^2) ir lielāks par 0,99. Maksimālā noteiktā sorbcijas kapacitāte, izmantojot Lengmīra vienādojumu, bija 9,65, 11,12 un 11,62 mg P/g attiecīgi pie 2, 20 un 40 °C. Aprēķinātās konstantes b norāda, ka sorbcija ir augtāka pie 40 °C kā 2 °C, jo konstantes vērtība samazinājās palielinoties temperatūrai (2 °C: $b = 0,177$; 20 °C: $b = 0,155$; 40 °C: $b = 0,090$). Zemākas konstantes b vērtības norāda augstāku mijiedarbības tieksmi starp sorbentu un sorbātu (Kratochvil and Volesky, 1998).

Var uzskatīt, ka modificētās kūdras spēja saistīt fosfātjonus ir salīdzinoši augsta, un tā tika salīdzināta ar citu sorbentu sorbcijas kapacitātēm (3.3.2. tabula).

3.3.2. tabula

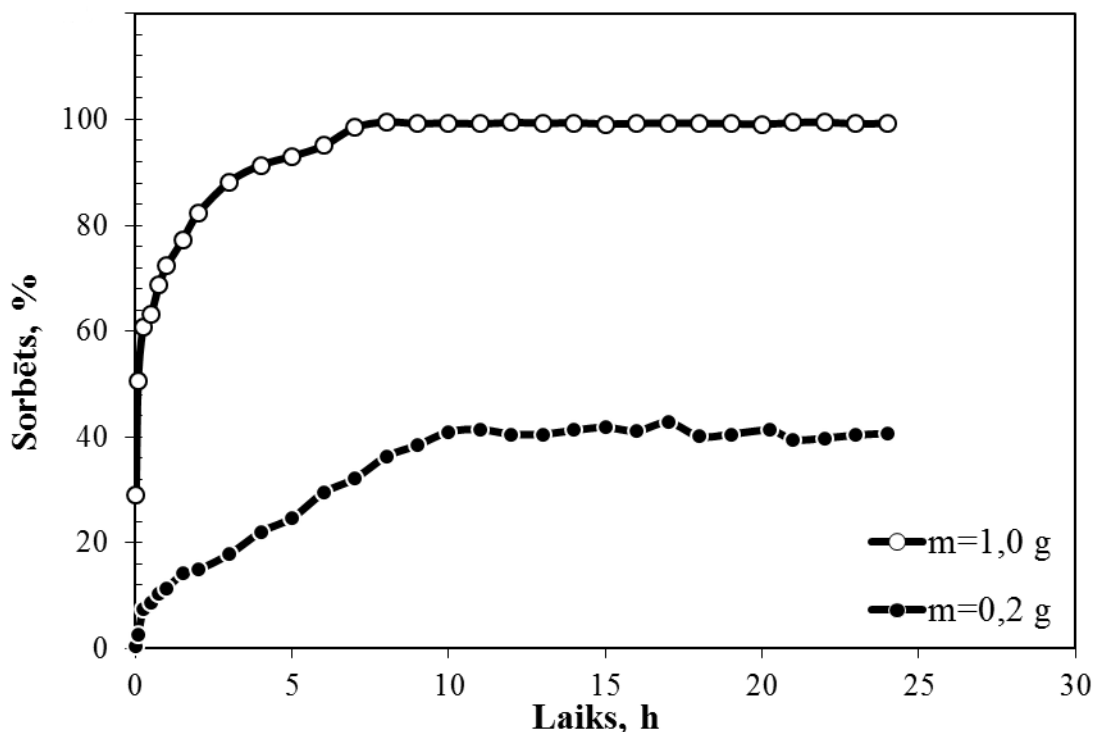
Fosfātjonu sorbcijas kapacitātes salīdzinājums dažādiem sorbentiem

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
Degslāneklis	0,50	Cyrus and Reddy, 2010
Nogulsnes, kas radušas dzeramā ūdens attīrīšanas procesā	28,4	Wang et al., 2011
Aktivētās nogulsnes	53,2	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

Tomēr ir jāņem vērā, ka ir nepieciešams pārbaudīt konkrētā sorbenta efektivitāti arī ilgtermiņa pētījumos lauka apstākļos, jo ir iespēja, ka sorbenta sorbcijas kapacitāte šādos apstākļos būs būtiski zemāka par noteikto sorbcijas kapacitāti laboratorijas pētījumos.

Sorbcijas kapacitāte atkarībā no kontakta laika starp sorbentu un sorbātu

Kontakta laika ietekme pie izejas šķīduma koncentrācijas 25 mg P/L un pie sorbenta iesvara 0,2 g vai 1,0 g ir parādīta 3.3.3. attēlā.



3.3.3. attēls. Fosfātjonu sorbcijas kapacitāte modificētajai kūdrai atkarībā no kontakta laika starp sorbentu un sorbātu ($m = 1,0$ vai $0,2$ g; $V = 80$ ml; $C_i = 25$ mg P/L; $T = 20$ °C; $t = 1$ min - 24 h; veikti trīs atkārtojumi, relatīvā standartnovirze $\leq 4,0\%$)

Rezultāti parāda, ka sorbcija notiek salīdzinoši strauji - pirmajās 15 minūtēs tiek sorbēti 60,7 % fosfātjonu pie iesvara 1,0 g, savukārt pie iesvara 0,2 g tika sorbēti 7,4 % no šķīdumā esošajiem fosfātjoniem. Abos gadījumos otro sorbcijas fāzi raksturo vienmērīga sorbcijas efektivitātes palielināšanās, bet sorbcijas līdzsvars tiek sasniegts 8 stundās, kad tika sorbēti 99,5 % fosfātjonu ($m = 1,0$ g) vai 10 stundās, kad tika sorbēti 40,9 % fosfātjonu ($m = 0,2$ g). Kinētikas pētījumā iegūtie dati tika pārbaudīti, izmantojot pseido-pirmās un pseido-otrās kārtas sorbcijas kinētikas modeļus (Lagergren, 1898; Ho and McKay, 1998; Ho and McKay, 2004). Aprēķinātie modeļu parametri tiek sniegti 3.3.3. tabulā.

3.3.3. tabula

Aprēķinātās kinētikas modeļu konstantes

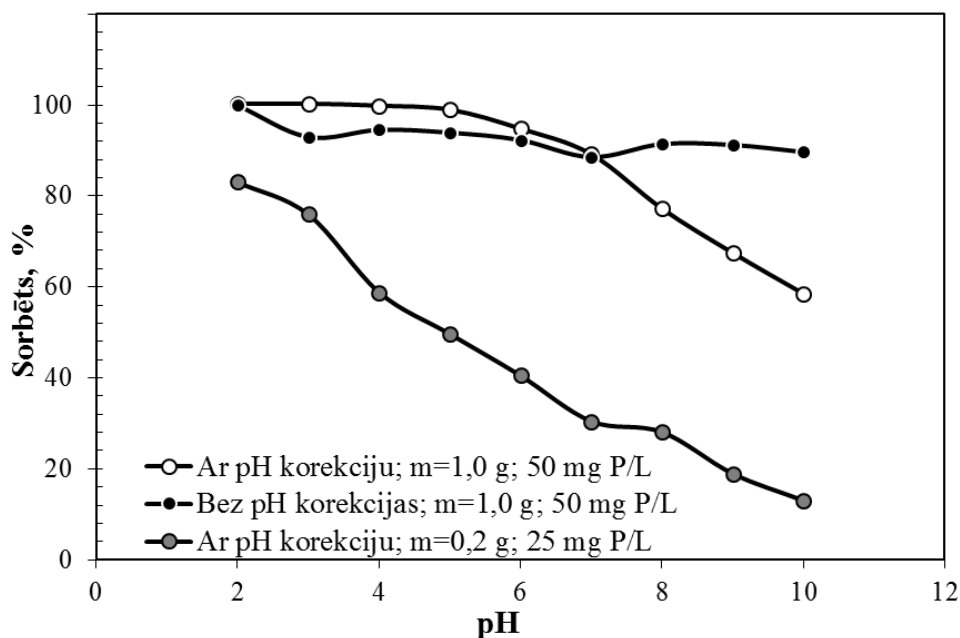
Sorbenta iesvars, g	q_e^* (mg/g)	Pseido-pirmās kārtas modelis			Pseido-otrās kārtas modelis		
		k_1 (L/min)	q_e (mg/g)	r^2	k_2 (g mg min)	q_e (mg/g)	r^2
0,2	4,11	0,012	4,79	0,83	0,001	4,72	0,88
1,0	2,10	0,016	0,96	0,88	0,037	2,02	0,99

* Eksperimentālā ceļā iegūtā sorbcijas kapacitāte pie līdzsvara iestāšanās

Pamatojoties uz determinācijas koeficientu (r^2) vērtībām, var secināt, ka pētījumā iegūtie eksperimentālie dati vislabāk atbilst pseido-otrās kārtas sorbcijas kinētikas modelim. Arī aprēķinātā maksimālā sorbcijas kapacitāte, izmantojot pseido-otrās kārtas kinētikas modeli, bija tuvāka vērtībai, kas iegūta eksperimentālā ceļā.

Sorbcijas kapacitāte atkarībā no šķīduma pH

Šajā pētījumā, lai novērtētu pH ietekmi uz sorbcijas efektivitāti, tika izmantotas trīs pieejas jeb tika veiktas trīs pētījuma sērijas: 1) bez pH korekcijas sorbcijas laikā, izejas šķīduma koncentrācija (C_i) = 50 mg P/L, sorbenta masa (m) = 1,0 g; 2) ar pH korekciju sorbcijas laikā, C_i = 50 mg P/L, m = 1,0 g; 3) ar pH korekciju sorbcijas laikā, C_i = 25 mg P/L, m = 0,2 g. Ja tiek izvērtēti rezultāti, kas iegūti izmantojot pirmo pieeju, var maldīgi secināt, ka šķīduma pH nav būtiskas ietekmes uz sorbcijas efektivitāti (3.3.4. attēls), tomēr jāņem vērā, ka šādu rezultātu ir ietekmējis tas, ka pH šķīdumā pēc sorbcijas bija būtiski mainījies salīdzinājumā ar iestatīto pH. Kad iestatītās pH vērtības bija 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 un 10,0, pH vērtības pēc sorbcijas attiecīgi bija 2,73; 5,61; 6,09; 6,23; 6,29; 6,42; 6,67; 6,74 un 6,81. Otrajā pētījumu sērijā pH tika koriģēts sorbcijas laikā, tomēr pH ietekme nevar tikt pilnībā novērtēta, ja tika novērota ļoti augsta sorbcijas efektivitāte (99-100 %) pie pH vērtībām 2 līdz 5. Lai pilnībā novērtētu pH ietekmi, darba autors iesaka izvēlēties tādu sorbenta/ sorbāta attiecību un izejas šķīduma koncentrāciju, kas nodrošina, ka ne pie vienas no pH vērtībām sorbcijas efektivitāte nav tuvu 100 %. Tāpēc tika veikta trešā pētījumu sērija, kuras rezultāti parādīja, ka sorbcijas kapacitāte ir būtiski atkarīga no iestatītās šķīduma pH vērtības. Kad šķīduma pH bija 2,0, sorbcijas efektivitāte sasniedza 83,0 %, bet pie pH 10 sorbcijas efektivitāte bija tikai 13,0 %



3.3.4. attēls. Fosfātjonu sorbcija atkarībā no šķīduma pH, izejas šķīduma koncentrācija (m = 1,0 g vai 0,2 g; V = 80 ml; C_i = 50 vai 25 mg P/L; T = 20 °C; t = 24 h; veikti trīs atkārtojumi, relatīvā standartnovirze $\leq 4,0\%$)

Literatūrā ir atrodamai vairāki skaidrojumi, kāpēc sorbcijas kapacitāte ir augstāka pie zemām pH vērtībām un samazinās pieaugot pH. Zemāka sorbcijas kapacitāte tiek novērota pie augstākām pH vērtībām, jo tad ir lielāka konkurence par sorbcijas saitēm starp fosfātjoniem un OH^- joniem (Boujelben et al., 2008). Pie augstākām pH vērtībām dzelzs oksīdiem biosorbentā ir negatīvāks lādiņš, kas atgrūž negatīvi lādētos PO_4^{3-} jonus (Zeng et al., 2004).

Sorbcijas kapacitāte atkarībā no traucējošo jonu ietekmes

Notekūdeņos var atrasties dažādi joni, piemēram, SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} un Fe^{2+} , kuru klātbūtne var ietekmēt sorbcijas efektivitāti (Aryal and Liakopoulou-Kyriakides, 2011). Šī darba ietvaros traucējošo jonu ietekme tika novērota, izmantojot NaCl un Na_2SO_4 , un pētījuma rezultāti parāda, ka sorbcijas kapacitāte ir maz atkarīga no minēto vielu klātbūtnes. Bez NaCl vai Na_2SO_4 pievienošanas sorbcijas efektivitāte sasniedza 39,2 % (sorbcijas kapacitāte = 4,06 mg P/g), savukārt palielinoties iestatītajam jonu spēkam, palielinājās arī sorbcijas efektivitāte - izmantojot NaCl tā sasniedza 67,5 % (6,75 mg P/g), un izmantojot Na_2SO_4 tā sasniedza 54,5 % (5,43 mg P/g). Pētnieks Su un līdzautori (2013) savā pētījumā konstatēja, ka pieaugot jonu spēkam, palielinājās cirkonija oksīda nanodaļiņu spēja saistīt fosfātjonus. Tas tika pamatots ar kādu citu pētījumu (McBride, 1997), kurā norādīts, ka sorbcijas kapacitātes palielināšanos nosaka iekšējās sfēras kompleksu veidošanās sorbcijas gaitā. Ja veidotos ārējās sfēras kompleksi, tad palielinoties jonu spēkam, sorbenta sorbcijas spēja samazinātos. Savukārt saskaņā ar citu autoru pētījumu (Ryden and Syers, 1975), jonu spēka palielināšanās palielina sorbcijas kapacitāti, jo samazinās difūzijas slāņa biezums.

3.3.3. Fosfātjonu saistīšana no notekūdeņiem

Konkrētā sorbenta sorbcijas kapacitāte var būt ievērojami zemāka, ja tiek izmantoti notekūdeņi (salīdzinājumā ar laboratorijā sagatavotu fosfātjonu šķīdumu), jo šādā gadījumā var būt konkurence par sorbcijas vietām biosorbentā starp fosfātjoniem un citiem joniem, kas atrodas notekūdeņos. Ņemot vērā šo iespējamību, pētījumā tika izmantoti divi notekūdeņu paraugi Pirmais paraugs (bioķīmiskais skābekļa patēriņš = 160 mg/L; ķīmiskais skābekļa patēriņš = 464 mg/L; kopējais slāpeklis = 168 mg/L; kopējais fosfors = 23 mg/L; fosfātjonu fosfors = 14,9 mg/L; suspendētās vielas = 83 mg/L; pH = 7,70; elektriskā vadītspēja = 7,71 mS/m) tika iegūts no septiskās tvertnes, kurā nokļūst notekūdeņi no lauku mājas, kurā pastāvīgi dzīvo 2 cilvēki. Otrais notekūdeņu paraugs (paraugs B) (bioķīmiskais skābekļa patēriņš = 290 mg/L; ķīmiskais skābekļa patēriņš = 583 mg/L; kopējais slāpeklis = 52,5 mg/L; kopējais fosfors = 6,78 mg/L; fosfātjonu fosfors = 3,62 mg/L; suspendētās vielas = 449 mg/L; pH = 7,60) tika iegūts SIA „Rīgas Ūdens” bioloģiskās attīrīšanas stacijā "Daugavgrīva" (paraugu ievākšanas vietā, kas ir pirms notekūdeņu nostādināšanas). Ar dzelzs hidroksīdu modificēta kūdra spēj saistīt fosfātjonus ar ļoti augstu efektivitāti, t.i., tika sorbēti 98,5 % no pirmajā notekūdeņu paraugā esošajiem fosfātjoniem (fosfātjonu koncentrācija samazinājās no 14,90 līdz 0,22 mg P/L), kā arī 98,2 % no otrajā notekūdeņu paraugā esošajiem fosfātjoniem. Savukārt, izmantojot secīgos sorbcijas eksperimentus (angļu valodā - „*sequential batch studies*”), tika noteikts, ka maksimālā sorbcijas kapacitāte, izmantojot pirmo notekūdeņu paraugu, ir 13,75 mg P/g, kas ir nedaudz augstāka par vērtību, kas iegūta izmantojot laboratorijā sagatavotu fosfātjonu saturošu šķīdumu.

3.3.4. Izmantotā sorbenta reciklēšanas iespējas

Smago metālu koncentrācija ar fosfātjoniem piesātinātajā sorbentā

Kad tiek sasniegts sorbenta piesātinājums, t.i., sorbents vairs nesorbē sorbātu, izmantotajam sorbentam ir nepieciešama atbilstoša utilizācija. Ja izmantotais sorbents tiek izmantots augsnes ielabošanā, tad smago metālu koncentrācijai šajā materiālā ir jābūt pēc iespējas zemākai jeb tai ir jābūt zem likumdošanā noteiktajām vērtībām. Darba ietvaros modificētā kūdra tika piesātināta ar fosfātjoniem, izmantojot notekūdeņus no lauku viensētas. Smago metālu koncentrācijas šajā nemodificētajā un modificētajā kūdrā, kā arī izmantotajā sorbentā tika salīdzinātas ar robežvērtībām, kas attiecas uz notekūdeņu attīrīšanas dūņām (3.3.3. tabula).

3.3.3. tabula

Smago metālu koncentrācija nemodificētajā, ar dzelzs hidroksīdu modificētajā un piesātinātajā sorbentā salīdzinājumā ar robežvērtībām smago metālu koncentrācijai dūņās, ko izmanto lauksaimniecībā (European Commission, 2001).

		Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Smago metālu koncentrācija, mg/kg	Nemodificēta kūdra	< 0,50	0,51	2,49	< 0,10	7,91
	Modificēta kūdra	234,54	70,80	10,68	< 0,10	17,62
	Izmantotais 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

Rezultāti parāda, ka kūdras modificēšana ir būtiski palielinājusi smago metālu koncentrāciju kūdrā, jo modificēšanā tika izmantots $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ar tīrības pakāpi „tīrs”. Tomēr smago metālu koncentrācija izmantotajam sorbentam bija zemākā kā robežvērtības, līdz ar to var pieņemt, ka ar fosfātjoniem piesātināto sorbentu var izmantot augsnes ielabošanā līdzīgi kā tas tiek darīts ar notekūdeņu dūņām. Savukārt, ja būtu nepieciešams smago metālu koncentrāciju sorbentā samazināt, varētu izmantot $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ar augstāku tīrības pakāpi, tomēr jāuzsver, ka tas palielinātu sorbenta ražošanas izmaksas.

Fitotoksiskuma pārbaude

Lai pārbaudītu izmantotā sorbenta fitotoksiskumu, tika veikts dīgšanas tests ar salātu (*Lepidium sativum*) sēklām (Zucconi et al., 1981). Šis tests integrē visus potenciāli nelabvēlīgos faktorus (piemēram, paaugstinātu smago metālu koncentrāciju), kas varētu ietekmēt sēklu dīgšanu un asnu attīstību, un tas īsā laikā ļauj spriest par pārbaudāmā materiāla fitotoksiskumu. Aprēķinātais dīgšanas indekss nemodificētai kūdrai bija 31,2 %, savukārt modificētai kūdrai tas bija 24,3 %, norādot, ka konkrētie substrāti kavē sēklu dīgšanu un asnu attīstību. Modificētās kūdras gadījumā zema dīgšanas indekss varētu būt saistīts ar palielināto nātrija koncentrāciju, kura modificētajā kūdrā sasniedza 76,3 mg/g. Aprēķinātais dīgšanas indekss izmantotajam sorbentam bija 69,0 %, tātad lielāks par 50 %, kas norāda, ka

materiāls nav toksisks augiem (Zucconi et al., 1981) un varētu tikt izmantots kā augsnes ielabošanas līdzeklis. Šāda veida utilizēšanas iespēja ir papildu priekšrocība modificētās kūdras izmantošanai, jo tradicionālo notekūdeņu attīrīšanas metožu izmantošanas (piemēram, ķīmiskās izgulsnēšanas) gadījumā ir grūti vai pat neiespējami atgūt saistīto fosforu ekonomiski izdevīgā veidā (De-Bashan and Bashan, 2004). Salīdzinājumā ar citiem biosorbentiem, kūdra var tikt izmantota kā augsnes ielabošanas līdzeklis, jo tā uzlabo augsnes struktūru un ūdens aiztures kapacitāti.

SECINĀJUMI

1. Biosorbcijas pētījumu mērķis ir atrast videi draudzīgu alternatīvu tradicionālajām attīrīšanas metodēm, kuru izmantošana daudzos gadījumos nav iespējama vai arī nav ekonomiski pamatota. Kūdra ir viens no visplašāk pētītajiem biosorbentiem, un tās izmantošanas priekšrocības nosaka kūdras unikālās fizikālķīmiskās īpašības, kā arī tas, ka kūdra ir salīdzinoši lēts un plaši pieejams materiāls, kuru ir viegli apstrādāt.
2. Pētnieku vidū atšķiras izpratne par to, kas ir biosorbcija, kuri ir biosorbciju noteicošie mehānismi un kāds ir to iedalījums, kā arī nav izstrādāta vienota definīcija minētajam terminam, tāpēc ir nepieciešams skaidri definēt biosorbcijā iesaistītos mehānismus un to lomu biosorbcijas procesa nodrošināšanā.
3. Kūdra ir efektīvs biosorbents, kas saista no ūdens šķīduma hroma(III) un vara(II) jonus. Saistītā vara(II) un hroma(III) jonu daudzums ir atkarīgs no metālu jonu koncentrācijas šķīdumā, šķīduma pH un sorbcijas procesa ilguma. Kinētikas pētījumi parādīja, ka sorbcija notiek ļoti strauji un to vislabāk apraksta pseido-otrās kārtas vienādojums.
4. Pētījuma ietvaros pierādīts, ka kūdru ir iespējams izmantot vienvērtīgo smago metālu jonu, t.i., tallija(I) jonu sorbcijai. Sorbcijas process ir eksotermisks, sorbcijas līdzsvars iestājas salīdzinoši ātri (25 minūtēs pie izejas šķīduma koncentrācijas 10 mg/L), bet kūdras sorbcijas kapacitāti būtiski samazina traucējošo jonu klātbūtne šķīdumā.
5. Modificējot augstā tipa kūdru ar dzelzs hidroksīdu, ir izstrādāts sorbents, kas ir izmantojams ar fosfātjoniem piesārņotu ūdeņu attīrīšanai. Izmantošanas piemērotību nosaka vairāki faktori – ar salīdzinoši vienkāršu kūdras modificēšanas metodi ir iegūts materiāls ar augstu fosfātjonu sorbcijas kapacitāti; augstā sorbcijas kapacitāte pierādīta ne tikai izmantojot modeļsavienojumus, bet arī notekūdeņu paraugus; fosfātjoni no šķīduma tiek sorbēti salīdzinoši ātri.
6. Ar fosfātjoniem piesātinātā kūdra neuzrāda fitotoksiskumu, un smago metālu koncentrācija šajā materiālā ir zemāka par pieļaujamām robežvērtībām, tāpēc ir pamats uzskatīt, ka kūdru pēc fosfātjonu sorbcijas varētu utilizēt, to izmantojot kā augsnes ielabošanas līdzekli.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Abdel-Ghani, N.T., Hefny, M., El-Chaghab, G.A.F. (2007) Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 4, 67-73.
2. Aringhieri, R., Carrai, P., Petruzzelli, G. (1985) Kinetics of Cu^{2+} and Cd^{2+} adsorption by an Italian soil. *Soil Science*, 139(3), 197-204.
3. Ansone-Bērtiņa, L. (2015) *V un VI grupas metaloīdu sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem*. Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 119.
4. Aryal, M., Liakopoulou-Kyriakides, M. (2011) Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies on phosphate biosorption from aqueous solutions by Fe(III)-treated *Staphylococcus xylosus* biomass: Common ion effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 387(1-3), 43-49.
5. Asapo, E.S. (2011) *An adsorption study of nickel and cobalt on saprist Newfoundland peat*. St. John's: Memorial University of Newfoundland, 242.
6. Balan, C., Bilba, D., Macoveanu, M. (2009) Studies on chromium(III) removal from aqueous solutions by sorption on Sphagnum moss peat. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74, 953-964.
7. Barca, C., Gérente, C., Meyer, D., Chazarenc, F., Andrès, Y. (2012) Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe. *Water Research*, 46, 2376-2384.
8. Batista, A.P.S., Roméo, L.P.C., Arguelho, M.L.P.M., Garcia, C.A.B., Alves, J.P.H., Passos, E.A., Rosa, A.H. (2009) Biosorption of Cr(III) using in natura and chemically treated tropical peats. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 517-523.
9. Bellier, N., Chazarenc, F., Comeau, Y. (2006) Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Research*, 40, 2965-2971.
10. Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., Feki, M., Jamoussi, F., Montiel, A. (2008) Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 103-110.
11. Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J. (2000) Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*, 34(16), 3907-3916.
12. Cerqueira, S.C.A., Romão, L.P.C., Lucas, S.C.O., Fraga, L.E., Simões, M.L., Hammer, P., Lead, J.R., Mangoni, A.P., Mangrich, A.S. (2012) Spectroscopic characterization of the reduction and removal of chromium(VI) by tropical peat and humin. *Fuel*, 91(1), 141-146.
13. Chong, K.H., Volesky, B. (1995) Description of two-metal biosorption equilibrium by Langmuir-type models. *Biotechnology and Bioengineering*, 47, 451-460.
14. Cochrane, E.L., Lu, S., Gibb, S.W., Villaescusa, I. (2006) A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 198-206.
15. Cojocaru, C., Diaconu, M., Cretescu, I., Savić, J., Vasić, V. (2009) Biosorption of copper(II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass. *Colloid Surface A*, 335, 181-188.
16. Couillard, D. (1994) The use of peat in wastewater treatment. *Water Research*, 28(6), 1261-1274.
17. Cyrus, J.S., Reddy, G.B. (2010) Sorption and desorption of phosphorus by shale: batch and column studies. *Water Science and Technology*, 61, 599-606.

18. Davis, T.A., Volesky, B., Vieira, R.H.S.F. (2000) *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, 34, 4270-4278.
19. Dean, S.A., Tobin, J.M. (1999) Uptake of chromium cations and anions by milled peat. *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 151-156.
20. De-Bashan, L.E., Bashan, Y. (2004) Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38, 4222-4246.
21. Fiol, N., Villaescusa, I., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J. (2003) Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 1, 135-139.
22. Frostman, T.M. (1993) A peat/wetland treatment approach to acidic mine drainage abatement. In: G.A. Moshiri, *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement* (pp. 197-200). Boca Raton, FL, CRC Press.
23. Gadd, G.M. (2009) Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28.
24. Gardea-Torresdey, J.L., Tang, L., Salvador, J.M. (1996) Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of *Sphagnum* peat moss and its different humic substances. *Journal of Hazardous Materials*, 48, 191-206.
25. Gündoğan, R., Acemioglu, B., Alma, M.H. (2004) Copper(II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269, 303-309.
26. Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro-Carrot, M.M.L. (2009) Low-cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment - a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39, 783-842.
27. Harvey O.R., Rhue, R.D. (2008) Kinetics and energetics of phosphate sorption in a multi-component Al(III)-Fe(III) hydr(oxide) sorbent system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 384-393.
28. Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 25, 101-110.
29. Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F. (1995) Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum peat moss. *Water Research*, 29, 1327-1332.
30. Ho, Y.S., McKay, G. (1998) Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124.
31. Ho, Y.S., McKay, G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto *Sphagnum* moss peat. *Water Research*, 34(3), 735-742.
32. Ho, Y.S., McKay, G. (2003) Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, 38(7), 1047-1061.
33. Ho, Y.S., McKay, G. (2004) Sorption of copper(II) from aqueous solution by peat. *Water, Air, & Soil Pollution*, 158, 77-97.
34. Holan, Z.R., Volesky, B. (1994) Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 1001-1009.
35. Jacobson, A.R., McBride, M.B., Baveye, P., Steenhuis, T.S. (2005) Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Environment*, 345, 191-205.
36. Joosten, H., Clarke, D. (2002) *Wise Use of Mires and Peatlands*. Saarijärvi: International Mire Conservation Group and International Peat Society, 303.
37. Kalmykova, Y., Strömvall, A.M., Steenari, B.M. (2008) Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on *Sphagnum* peat from solutions with low metal concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 885-891.

38. Kratochvil, D., Volesky, B. (1998) Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 16, 291-300.
39. Kyziol, J., Twardowska, I., Schmitt-Kopplin, P. (2006) The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). *Chemosphere*, 63, 1974-1982.
40. Lagergren, S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
41. Lyngsie, G., Borggaard, O.K., Hansen, H.C.B. (2014) A three-step test of phosphate sorption efficiency of potential agricultural drainage filter materials. *Water Research*, 51, 256-265.
42. Ma, W., Tobin, J.M. (2004) Determination and modelling of effects of pH on peat biosorption of chromium, copper and cadmium. *Biochemical Engineering Journal*, 18(1), 33-40.
43. Mayes, W.M., Batty, L.C., Younger, P.L., Jarvis, A.P., Kõiv, M., Vohla, C., Mander, U. (2009) Wetland treatment at extremes of pH: a review. *Science of the Total Environment*, 407, 3944-3957.
44. McBride, M.B. (1997) A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. *Clays and Clay Minerals*, 45, 598-608.
45. McKay, G., Porter, J.F. (1997) Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69, 309-320.
46. Memon, S.Q., Memon, N., Solangi, A.R., Memon, R. (2008) Sawdust: a green and economical sorbent for thallium removal. *Chemical Engineering Journal*, 140, 235-240.
47. Mezenner, N.Y., Bensmaili, A. (2009) Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, 147, 87-96.
48. Murphy, J., Riley, J. (1962) A modified single solution for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36.
49. Mohan, D., Pittman, J.C.U. (2006) Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 762-811.
50. Onar, N.A., Nilgum, B., Tanil, A. (1996) Phosphate removal by adsorption. *Environmental Technology*, 17, 207-213.
51. Onianwa, P.C. (2001) Monitoring atmospheric metal pollution: a review of the use of mosses as indicators. *Environmental Monitoring and Assessment*, 71, 13-50.
52. Pertusatti, J., Prado, A.G.S. (2007) Buffer capacity of humic acid: thermodynamic approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2), 484-489.
53. Qin, F., Wen, B., Shan, X.Q., Xie, Y.N., Liu, T., Zhang, S.Z., Khan, S.U. (2006) Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. *Environmental Pollution*, 144, 669-680.
54. Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., Zhang, Q. (2009) Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(5), 716-724.
55. Rasmussen, G., Fremmersvik, G., Olsen, R.A. (2002) Treatment of creosote-contaminated groundwater in a peat/sand permeable barrier - a column study. *Journal of Hazardous Materials*, 93(3), 285-306.
56. Rentz, J.A., Turner, I.P., Ullman, J.L. (2009) Removal of phosphorus from solution using biogenic iron oxides. *Water Research*, 43, 2029-2035.
57. Ringqvist, L., Öborn, I. (2002) Copper and zinc adsorption onto poorly humified *Sphagnum* and *Carex* peat. *Water Research*, 36, 2233-2242.
58. Ringqvist, L., Holmgren, A., Öborn, I. (2002) Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater. *Water Research*, 36, 2394-2404.

59. Ryden, J.C., Syers, J.K. (1975) Rationalization of ionic strength and cation effects on phosphate sorption by soils. *Journal of Soil Science*, 24(4), 395-406.
60. Sangvanich, T., Sukwarotwat, V., Wiacek, R.J., Grudzien, R.M., Fryxell, G.E., Addleman, R.S., Timchalk, C., Yantasee, W. (2010) Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 225-231.
61. Sen-Gupta, B., Curran, M., Hasan, S., Ghosh, T.K. (2009) Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 954-960.
62. Silamiķele, I. (2010) *Humifikācijas un ķīmisko elementu akumulācijas raksturs augsto purvu kūdrā atkarībā no tās sastāva un veidošanās*. Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 172.
63. Song, X., Pan, Y., Wu, Q., Cheng, Z., Ma, W. (2011) Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption using ferric sludge. *Desalination*, 280 384-390.
64. Su, Y., Cui, H., Li, Q., Gao, S., Shang, J.K. (2013) Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. *Water Research*, 47, 5018-5026.
65. Sun, Q.Y., Lu, P., Yang, L.Z. (2004) The adsorption of lead and copper from aqueous solution on modified peat-resin particles. *Environmental Geochemistry and Health*, 26(2-3), 311-317.
66. Svensson, B.M. Mathiasson, L., Mårtensson, L., Kängsepp, P. (2011) Evaluation of filter material for treatment of different types of wastewater. *Journal of Environmental Protection*, 2, 888-894.
67. Ting, Y.P., Lawson, F., Prince, I.G. (1989) Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion situation. *Biotechnology and Bioengineering*, 37(5), 445-455.
68. Twardowska, I., Kyzioł, J., Goldrath, T., Avnimelech, Y. (1999) Adsorption of zinc onto peat from peatlands of Poland and Israel. *Journal of Geochemical Exploration*, 66(1-2), 387-405.
69. Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H.J., Chazarenc, F., Mander, Ü. (2011) Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands - a review. *Ecological Engineering*, 37(1), 70-89.
70. Volesky, B., May, H., Holan, Z.R. (1993) Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 826-829.
71. Volesky, B., Naja, G. (2005) Biosorption: application strategies. In: S.T.L. Harrison, D.E. Rawlings, J. Petersen (Eds.), *The 16th International Biotechnology Symposium: Book of proceedings* (pp, 531-542). Cape Town, South Africa: IBS - Compress Co.
72. Wang, J., Chen, C. (2009) Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 195-226.
73. Wang, C.H., Gao, S.J., Wang, T.X., Tian, B.H., Pei, Y.S. (2011) Effectiveness of sequential thermal and acid activation on phosphorus removal by ferric and alum water treatment residuals. *Chemical Engineering Journal*, 172, 885-891.
74. Xiong, J.B., Mahmood, Q. (2010) Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat. *Desalination*, 259(1-3), 59-64.
75. Xu, D., Xu, J., Wu, J., Muhammad, A. (2006) Studies on the phosphorus sorption capacity of substrates used in constructed wetland systems. *Chemosphere*, 63, 344-352.
76. Zhao, G., Wu, X., Tan, X., Wang, X. (2011) Sorption of heavy metals from aqueous solutions: a review. *The Open Colloid Science Journal*, 4, 19-31.
77. Zeng, L., Li, X., Liu, J. (2004) Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research*, 38, 1318-1326.
78. Zucconi, F., Forte, M., Monac, A., De Bertoldi, M. (1981) Biological evaluation of compost maturity. *Biocycle*, 22, 27-29.