

УДК 661.842.628.316.12

А. С. Василевский, И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОСФАТОВ

Увеличение количества фосфора, поступающего в окружающую водную среду от антропогенных источников, – важная экологическая проблема, решению которой необходимо уделять все больше внимания. Избыток количества фосфора приводит к необратимым процессам эвтрофирования водных объектов. Данный процесс ведет к ухудшению качества водных ресурсов, а следовательно, к непригодности их использования для большинства вариантов природопользования с точки зрения народного хозяйства.

В работе проведено исследование и дана оценка возможности получения кальций-силикатсодержащих сорбционных материалов для очистки сточных вод от фосфатов из природного сырья Республики Беларусь. Разработан и испытан ряд соотношений составов трепела и доломита. Установлена кинетическая зависимость очистки полученными материалами растворов фосфатов.

Среди полученных материалов наибольшей сорбционной емкостью характеризуются составы, полученные при температуре 800–900°C, максимальная сорбционная емкость для них составляет 48,6–71,0 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{г}$, удельная поверхность полученных материалов – 48–86 м²/г, удельный объем – 0,069–0,121 см³/г. Соотношение трепел/доломит (70 : 30), для которого наблюдается соотношение максимальной сорбционной емкости по фосфатам и удельной поверхности, является наиболее перспективным материалом из полученных в работе.

Ключевые слова: эвтрофикация, фосфаты, трепел, доломит, сточные воды.

A. S. Vasileuski, I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

OBTAINING MATERIALS FOR WASTE WATER TREATMENT FROM PHOSPHATES

An increase for phosphorus entering the environment from man-made sources, an important environmental problem, the solution of which needs to be given more attention. Excess phosphorus leads to irreversible processes of eutrophication of water objects. This process leads to a deterioration in the quality of water resources, which leads to the inappropriateness of their use for most environmental management options from the point of view of the national economy.

The study conducted and assessed the possibility of obtaining calcium-silicate-containing sorption materials for wastewater treatment from phosphates from natural raw materials of the Republic of Belarus. A number of ratios of tripoli and dolomite compositions have been developed and tested. The kinetic dependence of purification of phosphate solutions by the materials obtained is established.

Among the obtained materials, the compositions with the highest sorption capacity are those obtained at a temperature of 800–900°C, the maximum sorption capacity for them is 48,6–71,0 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$, and the specific surface area of the obtained materials is 48–86 м²/g, Specific volume 0,069–0,121 cm³/g Tripoli / dolomite ratio (70:30), for which the ratio of the maximum sorption capacity for phosphates and specific surface area is observed, is the most promising material obtained in this work.

Key words: eutrophication, phosphates, tripoli, dolomite, wastewater.

Введение. Поступление избыточного количества фосфорсодержащих сточных вод – всемирная проблема, угрожающая как пресноводным водоемам, так и морским водам эвтрофика-

цией. Эвтрофикация характеризуется повышенной доступностью фосфора для первичной продукции (водорослей), которая представляет собой основной субстрат для водных экосистем.

Даже умеренное антропогенное увеличение доступности фосфора влияет на конкуренцию между видами, что приводит к изменениям в водной экосистеме. За пределами определенных порогов выброса фосфора экосистемы переходят в совершенно другой статус с неуклонно возрастающим ухудшением качества воды. С точки зрения народнохозяйственных целей водоем в дальнейшем является неблагоприятным, т. к. не пригоден для большинства вариантов природопользования [1, 2].

Вместе с тем фосфор также является ключевым компонентом удобрений в современной системе производства и потребления продуктов питания. Основным источником фосфора являются апатитовые руды, главным минералом в рудах является фторапатит – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, невозобновляемый ресурс [3], который быстро истощается. Рост численности населения в мире приводит к росту спроса на производство продуктов питания и, как следствие, к увеличению потребности в минеральных удобрениях, обеспечивающих повышение плодородия почв, а вместе с осаднением в ходе естественного цикла фосфора это приводит к истощению фосфорсодержащих ресурсов.

Фосфор, содержащийся в сточных водах, практически безвозвратно выводится из хозяйственного оборота, тем самым создавая дефицит фосфорсодержащих ресурсов. Ежесуточно деятельность одного человека приводит к поступлению до 1,2 г фосфора в сточные воды. Хозяйственно-бытовые сточные воды являются скрытым источником фосфора, и извлечение его из хозяйственно-бытовых сточных вод может удовлетворить 15–20% мирового спроса на фосфор [4]. Фосфор может быть извлечен из самих сточных вод, а также из промежуточных продуктов очистки, например таких, как избыточный активный ил, зола от сжигания осадков сточных вод, возвратных потоков очистных сооружений (фугат и иловая вода), образующихся в процессе обработки осадков сточных вод и оказывающих значительный вклад в нагрузку на очистные сооружения поступлением биогенных элементов.

Для снижения содержания фосфора в сбрасываемой воде хорошо изучен ряд методов, включая биологическую дефосфатацию фосфораккумулирующими организмами, химическое осаждение, также физические и физико-химические методы [5]. Применение наиболее широко используемого метода коагуляционной очистки солями алюминия и железа решает проблему очистки, однако фосфор извлекается в форме, непригодной для его дальнейшего повторного использования.

Перспективным направлением очистки сточных вод фосфатов является процесс адсорбции. За-

грязняющие вещества могут быть удалены в широком диапазоне pH и концентраций, при относительно низких капитальных и эксплуатационных затратах. Разделить сорбционные материалы можно на три группы: природные материалы, отходы производства и промышленные сорбенты.

На сегодняшний день наиболее эффективными промышленными сорбентами для очистки сточных вод от фосфатов являются Polonite [6], Sorbulite [7], FiltraP [8]. Механизм действия данных сорбентов основан на сорбции фосфатов соединениями кальция и кремния. Данные сорбенты получают путем высокотемпературной обработки (750–1000°C), при которой протекают межфазовые взаимодействия с образованием силикатов кальция различных модификаций [9]. Гранулированные материалы после взаимодействия с очищаемыми водами используются в сельском хозяйстве. Отработанный сорбент медленно разрушается в почве, улучшая ее состояние в отношении фосфора, pH, кремния и нескольких других микроэлементов [10].

Цель данной работы – исследование и оценка возможности получения кальций-силикатсодержащих сорбционных материалов для очистки сточных вод от фосфатов из природного сырья Республики Беларусь.

Основная часть. В качестве объектов исследования в работе использовались трепел месторождения Стальное и доломит месторождения Руба.

Трепел – рыхлая или слабосцементированная, тонкопористая опаловая осадочная порода, по физико-химическим свойствам аналогичная диатомиту, но содержит мало или почти лишена органических остатков. Сложена преимущественно мелкими сферическими опаловыми, иногда халцедоновыми тельцами размером от 0,0025 до 0,0050 мм. Обычно содержит в небольшом количестве глинистое вещество, зерна глауконита, кварца, полевых шпатов [11]. Плотность трепела изменяется от 1200 до 2500 кг/м³. Объемная масса в монолите колеблется от 700 до 1250 кг/м³, пористость 50–70%, прочность 30–35 кг/см² [12]. Используется в качестве добавки в цементной промышленности, а также в сельском хозяйстве.

Доломит – карбонатный минерал, карбонат кальция и магния ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Доломит обычно бесцветный или белого цвета. Кристаллы доломита призматические, ромбоэдрического типа, напоминающие кальцит. Содержит 30,4% CaO; 21,8% MgO. Соотношение по массе CaO : MgO = 1,39. Твердость 3,5–4,0. Плотность 2850 кг/м³ [12]. Используется в стекольной промышленности как компонент шихты.

Предварительно высушенный материал смешивали в соотношениях, приведенных в

табл. 1, согласно разработанным составам. Подготовленные составы проходили совместный помол в вибромельнице. Составы гранулировали в гранулы размером 1,5 см. Гранулированный материал высушивали при температуре 100–110°C в течение 1 ч. Подготовленные гранулы обжигали при температурах 650, 700, 750, 800, 850 и 900°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 30 мин.

Таблица 1
Соотношение исходных компонентов смеси

Состав	Соотношение компонентов (трепел/доломит), %
1	100/00
2	85/15
3	70/30

Химический состав исходных компонентов и обожженных материалов определяли на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Фазовый состав материалов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 AdvanceBruker AXS.

Порометрический анализ удельной поверхности и удельного объема пор выполняли на приборе NOVA 2200 методом капиллярной конденсации азота.

Химический состав исходных компонентов и полученных материалов приведен в табл. 2.

Таблица 2
Химический состав исходных компонентов и полученных материалов, мас. %

Наименование оксидов	Трепел	Доломит	Материал 1	Материал 2	Материал 3
SiO ₂	54,97	1,8	69,62	61,11	54,32
Al ₂ O ₃	5,9	0,6	6,3	5,26	5,01
Fe ₂ O ₃	1,73	0,9	1,89	2,09	1,76
Na ₂ O	0,12	1,2	0,17	0,33	0,45
K ₂ O	1,36	0,5	1,25	1,25	1,11
MgO	0,82	27,3	0,98	5,30	9,43
CaO	14,03	38,4	17,31	22,21	25,45
TiO ₂	0,16	–	0,12	0,11	0,11
CuO	1,3-	0,7	1,43	1,23	1,12
ZnO	0,8	1,1	0,93	1,11	1,23
п. п. п	18,81	26,5	–	–	–

Модельные растворы фосфатов готовили путем растворения навески KН₂РO₄ в дистиллированной воде.

Определение кинетики сорбции фосфатов полученными материалами проводили на модельных растворах фосфатов концентрацией 100 мг РO₄³⁻/дм³. Высушенный материал (размером не более 0,25 мм) дозировали в раствор, выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1 ч, при этом отбирались пробы через 15, 30 и 60 мин. Отобранные пробы пропускали через фильтр «белая лента». В фильтрате определяли остаточное содержание фосфатов.

Содержание фосфатов в исходных и очищенных растворах определяли фотоколориметрическим методом, основанным на взаимодействии фосфора с молибдатом аммония с последующим восстановлением полученного комплекса аскорбиновой кислотой согласно ISO 6878 [13].

Для определения эффективности полученных материалов рассчитывали емкость по фосфатам. За емкость в работе принимаем массу фосфатов, удаляемых из раствора на единицу массы материала. В растворы с концентрацией фосфатов 50–1000 мг РO₄³⁻/дм³ помещали материалы дозой в 10 кг/м³ и выдерживали в течение 2 ч при постоянном перемешивании. В фильтрате определяли остаточное содержание фосфатов. Экспериментальные данные аппроксимировали с помощью уравнения Ленгмюра, оно хорошо описывает экспериментальные данные, если адсорбция вызывается силами, близкими по своей природе к химическим силам, и если адсорбция не осложняется рядом побочных явлений, например диссоциацией молекул, адсорбированных на поверхности [14]:

$$A = A_{\max} \frac{K_L \cdot C_p}{1 + K_L \cdot C_p},$$

где A – значение емкости по фосфатам, мг РO₄³⁻/дм³; A_{\max} – значение максимальной емкости по фосфатам, мг РO₄³⁻/дм³; K_L – константа равновесия адсорбционного процесса; C_p – равновесная концентрация фосфатов в растворе, мг РO₄³⁻/дм³.

Значение емкости по фосфатам определяли по формуле

$$A = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}) \cdot V}{m},$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация фосфатов, мг РO₄³⁻/дм³; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация фосфатов, мг РO₄³⁻/дм³; V – объем пробы, дм³; m – масса навески материала, г.

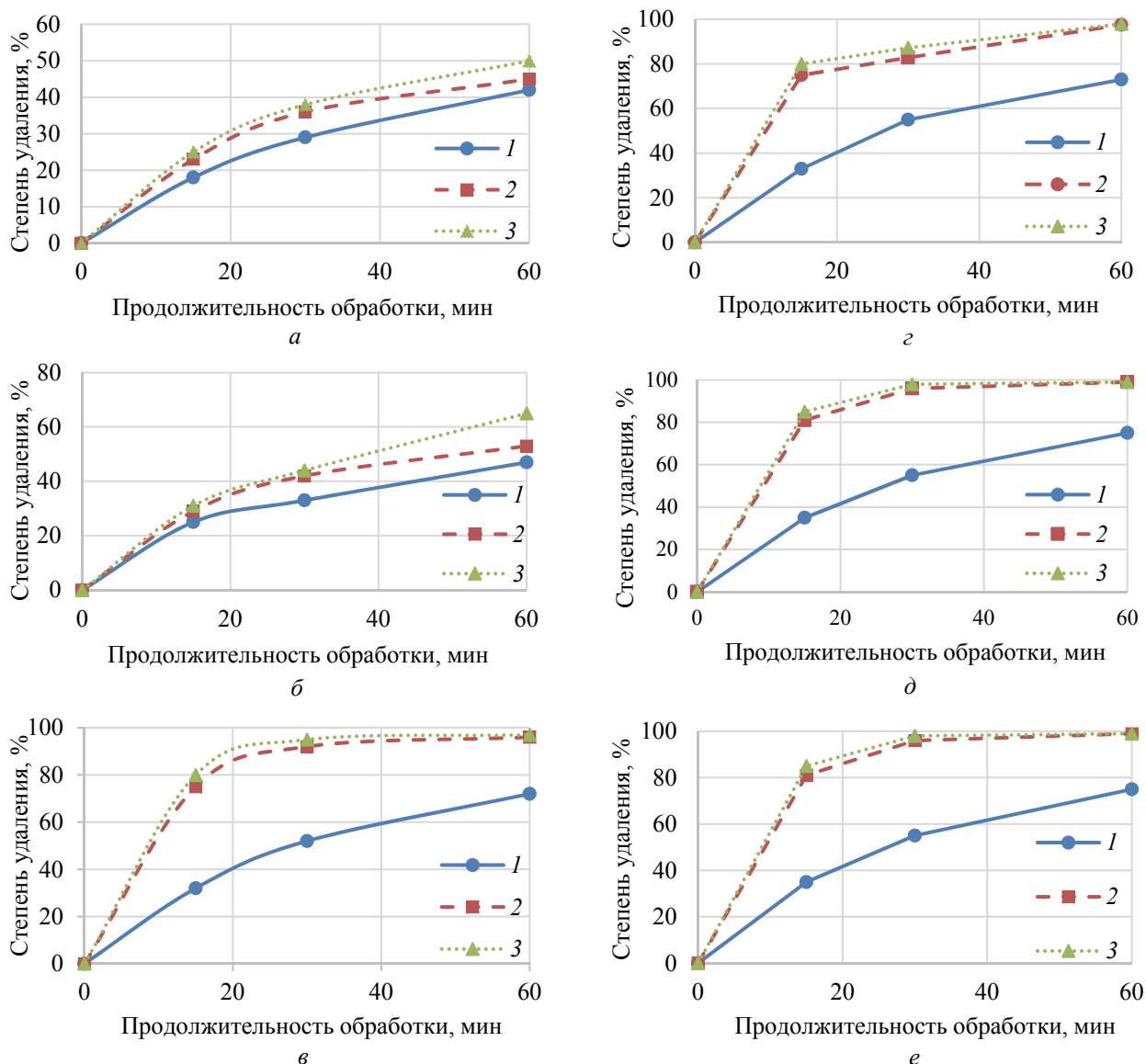


Рис. 1. Кинетика сорбции фосфатов полученными материалами 1, 2, 3 при температуре: а – 650°C; б – 700°C; в – 750°C; г – 800°C; д – 850°C; е – 900°C

Наименьшей эффективностью удаления фосфатов из растворов характеризуются материалы, полученные при температурах 650°C, 700°C, 40–50% материалов получено при температуре 650°C (рис. 1, а) и 45–65% – при температуре 700°C (рис. 1, б). В данном температурном интервале лишь начинается деструкция кальцита и доломита, что сопровождается увеличением рентгеноаморфной фазы, которая достигает в данном интервале своего максимального значения, при этом процесс разложения доломита может начинаться еще раньше, при 600°C [15].

Увеличение температуры обжига до 750°C сопровождается увеличением степени удаления фосфатов составами 2 и 3 до 95% (рис. 1, в). Предположительно, при этой температуре заканчивается разложение доломита и достигает максимальной интенсивности разделение карбоната

кальция, что приводит к высвобождению большого количества оксидов Ca и Mg. С повышением температуры обжига доля аморфной фазы существенно снижается, что связано с синтезом диопсида ($\text{CaMg} \cdot (\text{Si}_2\text{O}_6)$), ларнита (CaSiO_4) и аккерманита ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$). При температуре обжига 800°C фиксируются результаты синтеза в результате диссоциации оксидов кальция и магния с оксидом кремния в виде пироксенов $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})\text{Si}_2\text{O}_6$. Поднятие температуры обжига сопровождается увеличением степени очистки до 99%, при этом степени удаления фосфатов в 90% можно достичь уже после 30-минутной обработки раствора (рис. 1, г, д, е). Степень очистки состава 1 возрастает не так стремительно, следовательно, можно предположить, что при данной температуре разложился практически весь присутствующий в составе

трепела карбонат кальция, по этой причине повышение температуры не влечет за собой увеличения эффективности сорбции фосфатов составом и приводит лишь к изменению модификации кварца.

Предположения подтверждаются результатами рентгенофазового анализа полученных материалов.

Сорбционную емкость определяли для составов, обожженных при температуре 800–900°C, использование которых позволяет достичь наибольшей степени удаления фосфатов. Максимальную емкость по фосфатам рассчитывали на основе изотерм сорбции. Некоторые из них представлены на рис. 2.

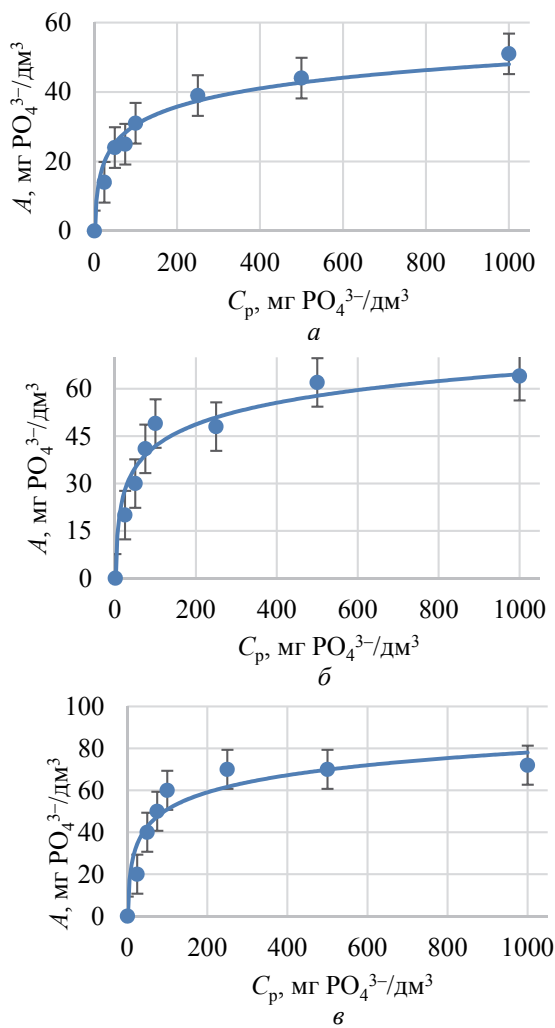


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости от равновесной концентрации в растворе: а – материал 1; б – материал 2; в – материал 3

Результаты исследования удельной поверхности, удельного объема пор, а также максимальной емкости материалов по фосфатам представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры исследованных материалов

Материал	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Максимальная сорбционная емкость мг PO ₄ ³⁻ /г
1 (800°C)	86	0,121	48,6
2 (800°C)	80	0,142	64,1
3 (800°C)	70	0,089	68,8
1 (850°C)	75	0,094	49,3
2 (850°C)	72	0,087	65,0
3 (850°C)	72	0,07	71,0
1 (900°C)	51	0,071	48,9
2 (900°C)	55	0,084	64,3
3 (900°C)	48	0,069	70,2

Полученные материалы характеризуются показателем удельной поверхности от 48 до 86 м²/г. Поднятие температуры обжига до 900°C приводит к уменьшению удельной поверхности. Предположительно, это связано с протеканием процесса спекания частиц. Также на величину удельной поверхности оказывает влияние ввод в состав доломита, обладающего более аморфной структурой. Удельный объем пор варьируется в диапазоне 0,069–0,121 см³/г.

В соответствии с классификацией [16], материалы 1, полученные при температурах 800, 850, 900°C, относятся к материалам с высокой емкостью по фосфатам (3,1–30,6 мг PO₄³⁻/г), а материалы 2 и 3, полученные при температурах 800, 850, 900°C, к материалам с очень высокой емкостью по фосфатам (более 30,6 мг PO₄³⁻/г).

Полученные материалы обладают высокой сорбционной емкостью по фосфатам, сравнимой с промышленным сорбентом Polonite, его сорбционная емкость составляет 119 мг/г, емкость полученных материалов достигает 71 мг/г.

Выводы. Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о возможности использования полученных материалов для очистки сточных вод. Наилучшие показатели достигаются материалами с соотношением исходных компонентов трепел/доломит (70 : 30%).

Список литературы

1. Даценко Ю. В. Эвтрофирование водохранилищ. Гидролого-гидрохимические аспекты. М.: ГЕОС, 2007. 251 с.
2. Сапунов В. Б. Динамика биогенов, биомассы и биоразнообразия в ходе процесса эвтрофикации: материалы Междунар. конф., посвященной 100-летию со дня рождения Ф. Д. Мордухай-Болтовского. Ярославль, 2010. С. 277–282.

3. Воробьев Н. И., Новик Д. М. Обогащение полезных ископаемых: пособие для студентов. Минск: БГТУ, 2008. 174 с.
4. Van Vuuren D. P., Bouwman A. F., Beusen A. H. W. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: scenario analysis of resource depletion // *Global environmental change*, 2010. Vol. 20, no. 3. P. 428–439.
5. Долина Л. Ф. Очистка сточных вод от биогенных элементов: монография. Днепропетровск: Континент, 2011. 198 с.
6. Renman A. On-site wastewater treatment – Polonite and other filter materials for removal of metals, nitrogen and phosphorus // *Doctoral Thesis in Land and Water Resources Engineering, KTH Architecture and the Built Environment*. 2008. 48 p.
7. Renman, A. Sustainable use of crushed autoclaved aerated concrete as filter media in wastewater purification // *The 8th International Conference on the Environmental and Technical Implication of Construction with Alternative Materials*. Wascon, 2012. P. 1–4.
8. Herrmann I. Phosphorus binding to Filtra P in batch tests // *Environmental technology*. 2012. Vol. 33, no. 9. P. 1013–1019.
9. Brogowski Z., Renman G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment // *Polish Journal of Environmental Studies*. 2004. Vol. 13, no. 1. P. 15–20.
10. Cucarella, V., Renman, G., Zaleski, T., Mazurek, R. Recycling of calcium-silicate material after wastewater filtration to agriculture e soil condition impact // *Ecological Chemistry and Engineering*. 2012. Vol. 19 (3). P. 373–382.
11. Геологический словарь: в 2 т. / под ред. К. Н. Паффенгольца [и др.]. М.: Недра, 1978. Т. 1. 486 с.
12. Горная энциклопедия / под ред. Е. А. Козловского. М.: Сов. энциклопедия, 1984–1991.
13. Качество воды. Определение фосфора. Спектрометрический метод с молибдатом аммония: СТБ ISO 6878-2005. Минск: БелГИМ, 2005. 20 с.
14. Фадеева В. И. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учеб. пособие для вузов / под ред. Ю. А. Золотова М.: Высш. шк., 2001. 463 с.
15. Салахов А. М. Современные керамические материалы: учеб. пособие. Казань: КФУ, 2016. 407 с.
16. Cucarella V., Renman G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments. A comparative study // *Environ. Qual.* 2009. No. 38. P. 381–392.

References

1. Datsenko Yu. V. *Evtrofirovaniye vodokhranilishch. Hidrologo-gidrokhimicheskiye aspekty* [Eutrophication of reservoirs. Hydrological and hydrochemical aspects]. Moscow, GEOS Publ., 2007. 251 p.
2. Sapunov V. B. Dynamics of biogens, biomass and biodiversity during the eutrophication process. *Materialy Mezhdunar. konf., posvyashchennoy 100-letiyu so dnya rozhdeniya F. D. Mordukhai-Boltovskogo* [Materials of Intern. conf., dedicated to the 100th anniversary of the birth of F. D. Mordukhai-Boltovsky]. Yaroslavl, 2010, pp. 277–282 (In Russian).
3. Vorob'yev N. I., Novik D. M. *Obogashcheniye poleznykh iskopayemykh: posobiye dlya studentov* [Mineral processing: student manual]. Minsk, BGTU Publ., 2008. 174 p. (In Russian).
4. Van Vuuren D. P., Bouwman A. F., Beusen A. H. W. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: scenario analysis of resource depletion. *Global environmental change*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 428–439.
5. Dolina L. F. *Ochistka stochnykh vod ot biogennykh elementov* [Wastewater treatment from biogenic elements: monograph]. Dnepropetrovsk, Continent Publ., 2011. 198 p. (In Russian).
6. Renman A. On-site wastewater treatment – Polonite and other filter materials for removal of metals, nitrogen and phosphorus. *Doctoral Thesis in Land and Water Resources Engineering, KTH Architecture and the Built Environment*, 2008. 48 p.
7. Renman, A. Sustainable use of crushed autoclaved aerated concrete as filter media in wastewater purification. *The 8th International Conference on the Environmental and Technical Implication of Construction with Alternative Materials*. Wascon, 2012, pp. 1–4.
8. Herrmann I. Phosphorus binding to Filtra P in batch tests. *Environmental technology*, 2012, vol. 33, no. 9, pp. 1013–1019.
9. Brogowski Z., Renman G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2004, vol. 13, no. 1, pp. 15–20.
10. Cucarella V., Renman G., Zaleski T., Mazurek R. Recycling of calcium-silicate material after wastewater filtration to agriculture e soil condition impact. *Ecological Chemistry and Engineering*, 2012, vol. 19 (3), pp. 373–382.

11. *Geologicheskii slovar': in 2 vol.* [Geological dictionary: in 2 vol.]. Ed. by K. N. Paffengoltz [et al.]. Moscow, Nedra Publ., 1978. 486 p.

12. *Gornaya entsiklopediya* [Mining encyclopedia]. Ed. by E. A. Kozlovsky. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1984–1991 (In Russian).

13. ISO Standart 6878:2005. Water quality. Determination of phosphorus. Spectrometric method with ammonium molybdate. STB dated 11.29.2005 No. 56. Minsk, BelGIM Publ., 2005. 20 p. (In Russian).

14. Fadeeva V. I. *Osnovy analiticheskoy khimii. Prakticheskoye rukovodstvo* [Fundamentals of Analytical Chemistry. Practical guide: textbook for universities]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2001. 463 p.

15. Salakhov A. M. *Sovremennyye keramicheskiye materialy: ucheb. posobiye* [Modern ceramic materials: tutorial]. Kazan, KFU Publ., 2016. 407 p.

16. Cucarella V., Renman G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments. A comparative study. *Environ. Qual.*, 2009, no. 38, pp. 381–392.

Информация об авторах

Василевский Андрей Сергеевич – аспирант кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey-wasilewskiy@mail.ru

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, профессор, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rector@belstu.by

Information about the authors

Vasileuski Andrei Sergeyeovich – PhD student, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey-wasilewskiy@mail.ru

Voitau Ihar Vital'evich – DSc (Engineering), Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rector@belstu.by

Поступила 16.03.2020