

## ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 622.5:628.477.7

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.5.1/49>

**Іванченко А.В.**

Дніпровський державний технічний університет

**Воронов В.В.**

Дніпровський державний технічний університет

### АДСОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ФОСФАТІВ ТА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН З РІДКИХ ВІДХОДІВ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИМ ЦЕОЛІТОМ

Стаття присвячена розв'язанню важливої науково-технічної задачі встановлення особливостей процесу вилучення неорганічних фосфатів та поверхнево-активних речовин (ПАР) хімічно модифікованим цеолітом в області високих концентрацій. На основі аналізу науково-технічної літератури з'ясовано, що у зв'язку з інтенсивним зростанням і розвитком господарської діяльності, за останні роки значно збільшилось надходження в навколишнє середовище з рідкими відходами та стічними водами фосфатів та поверхнево-активних речовин. Наголошено, що дані політанти попадають у стоки з мийними засобами і чинять негативний вплив на довкілля, викликають евтрофікацію водойм, яка характеризується надмірним ростом водоростей. Охарактеризовано сучасні сорбенти для очищення стічних вод фосфатів та поверхнево-активних речовин. Зазначено, що у світовій практиці для вилучення техногенних політантів, використовують природні та неорганічні сорбенти, глинисті матеріали, цеоліти, а також модифіковані матеріали на основі рослинної лігноцелюлозної сировини. Наведено відомі способи модифікування цеоліту розчинами мінеральних кислот та йонами Аргентуму для підвищення антибактеріальних властивостей. У даній роботі запропоновано модифікування цеоліту Сокирницького родовища Закарпатської області 10-% розчином кальцінованої соди. Встановлено особливості вилучення неорганічних фосфатів та поверхнево-активних речовин хімічно модифікованим цеолітом при підвищеному їх вмісті, а саме аніонів  $PO_4^{3-}$  – 100 г/дм<sup>3</sup>, ПАР – 450 мг/дм<sup>3</sup>. Отримано значення концентрації фосфатів та поверхнево-активних речовин та кожній стадії адсорбції. Виявлено, що максимальний ступінь очищення рідких відходів від поверхнево-активних речовин складає 93,33 %, фосфатів – 97,25 % при витраті сорбенту 3 г/дм<sup>3</sup> за протиточно-ступінчастою схемою в каскаді з трьох лабораторних адсорберів. Експериментально доведено вміст фосфатів до рівня гранично допустимої концентрації України – 0,035 г/дм<sup>3</sup>. Зроблено хімічний аналіз відпрацьованого цеолітового сорбенту після вилучення аніонів  $PO_4^{3-}$  та поверхнево-активних речовин, який містить 9,4 % фосфору та 3,11 % калію у перерахунку на оксиди. Запропоновано утилізувати відпрацьований цеоліт як добавку до добрив пролонгованої дії. Створено технологічну схему очищення фосфоровмісних стічних вод з одержанням добрив.

**Ключові слова:** хімічно модифікований цеоліт, фосфати, поверхнево-активні речовини, кальцінована сода, адсорбер, добрива.

**Постановка проблеми.** Неорганічні фосфати та поверхнево-активні речовини (ПАР) широко застосовуються у господарській діяльності та побуті як мийні засоби, антикорозійні речовини, емульгатори і суспензатори пестицидів, у виробництві мінеральних добрив і кормових добавок, компонентів лікарських препаратів і косметики. Населення планети кожного дня контактує з фосфатами та ПАР, кількість яких у навколишньому середовищі зростає з кожним роком.

Потрапляючи у водойми, фосфати та ПАР перешкоджають процесам біологічного окиснення і запобігають їхньому самоочищенню. В результаті погіршуються санітарно-хімічні показники якості води: збільшується сухий залишок, зростає споживання кисню, що призводить до евтрофікації водойм, яка характеризується надмірним ростом водоростей, особливо синьо-зелених (здебільшого ціанобактерій) [1]. Деякі автори вказують, що концентрація ПАР та фосфору у водосховищі на рівні

0,02 мг/дм<sup>3</sup> є достатньою для стимуляції росту водоростей [2–4]. Евтрофікація може призвести до різкого зменшення розчиненого кисню за відсутності сонячного світла і, як наслідок, до депопуляції водних видів, створення "мертвих зон" [5]. Уникнення цього явища є вкрай важливим, оскільки відомо, що відновлення водойми, яка зазнала евтрофікації, є дуже повільним процесом [6].

Тому пошук ефективних методів вилучення фосфатів та ПАР з рідких відходів є перспективним науковим напрямком, що потребує постановки експериментальних досліджень.

У світовій практиці використання сорбентів визнано перспективним для низки природоохоронних заходів та вилучення техногенних поллютантів [7–9]. Мінеральні та природні сорбенти можна використовувати для очищення або доочищення стічних вод різних промислових підприємств та міських стоків.

#### **Аналіз останніх досліджень та публікацій.**

Глинисті матеріали широко вивчаються як адсорбенти для багатьох забруднювачів, у тому числі і фосфатів та ПАР, завдяки таким фізико-хімічним властивостям, як реакційна здатність і велика питома поверхня. Глини мають різну структуру, вони несуть сумарний негативний заряд, що робить їх ефективними адсорбентами для катіонів металів, органічних речовин [10–12]. Повідомляється, що поглинання фосфатів глинистими матеріалами відбувається відносно швидко, причому адсорбційна рівновага досягається за 1–2 год для модифікованих палигорськіту і монтморилоніту [11, 12].

Широке поширення в останні роки набуло використання модифікованих сорбентів на основі лушпиння соняшника, пшениці, стебел кукурудзи. В цілях підвищення сорбційних властивостей ці матеріали модифікувалися обробкою розчинами формальдегіду, натрій гідроксиду та мінеральних кислот. Механізм сорбції поллютантів даними сорбентами можна пояснити таким чином: основний склад пшеничного лушпиння становлять клітковина і целюлоза. Целюлоза – довголанцюговий полісахарид, що складається з глікозидних залишків, пов'язаних між собою ефірними містками (1,4 β-глюкозидними містками). Елементарні ланки целюлози –C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>– з'єднуються в довгі лінійні макромолекули за допомогою глюкозидного зв'язку або кисневого містка –O–. Характерною особливістю целюлози є наявність у кожній елементарній ланці трьох гідроксильних груп –OH–. Функціональна гідроксильна група здатна взаємодіяти з поллютантами, утримуючи їх у порах та на поверхні

сорбенту. Отже, механізм очищення даними природними сорбентами відбувається не тільки за рахунок фізичної сорбції, а й хемосорбції. Макромолекули полімеру взаємодіють між собою за допомогою Ван-дер-ваальсових сил та водневих зв'язків, обумовлених наявністю гідроксильних груп. Після термічної обробки відбувається окислення та карбонізація полімеру, що підвищує фізичну адсорбцію поллютантів.

Цеоліти – це алюмосилікатні мінерали, які зазвичай використовуються як адсорбенти. Нещодавні дослідження показали, що цеоліти мають обмежену здатність поглинати фосфати з розбавлених синтетичних розчинів [13]. Однак вони діють на видалення фосфатів та ПАР з високомісних реальних стічних вод шляхом адсорбції на цеолітах за допомогою іонного обміну, викликаючи вивільнення іонів кальцію, які осаджуються разом з фосфатами [14, 15].

Адсорбційна ємність модифікованих форм цеоліту в 1,5–5 разів вища, ніж у природних і синтетичних без обробки. Оптимальний рН для поглинання становить 5–6 [16, 17].

Досліджено кінетику вилучення катіонів Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> та Al<sup>3+</sup> природним цеолітом, хімічно модифікованого 5 %-ою сульфатною кислотою [18].

Проаналізовано області використання природного цеоліту – клиноптилоліту – як сорбенту для очищення природних і стічних вод. Зазначено перспективність модифікування цеоліту йонами Аргентуму, які надають йому антибактеріальних властивостей. Подано опис лабораторної установки та методики проведення досліджень з модифікування цеоліту. Наведено результати дегідратування природного клиноптилоліту за температур 100–400°С під дією електромагнітних випромінювань надвисокочастотного діапазону [19].

У даній роботі досліджено можливість очищення рідких відходів від фосфатів поверхнево-активних речовин хімічно модифікованим цеолітом 10-% розчином кальцинованої соди.

**Постановка завдання.** Мета дослідження – встановити особливості процесу вилучення неорганічних фосфатів та ПАР хімічно модифікованим цеолітом в області високих концентрацій.

**Виклад основного матеріалу.** Як адсорбент для очищення промислових стічних вод, забруднених неорганічними фосфатами та ПАР, використовували цеоліт Сокириницького родовища Закарпатської області витратою 3 г/дм<sup>3</sup>, попередньо активованій 10-% розчином кальцинованої соди. Рідкі відходи

вихідною концентрацією неорганічних фосфатів 100 мг/дм<sup>3</sup> та ПАР 450 мг/дм<sup>3</sup> очищали за протиточно-ступінчастою схемою адсорбції хімічно модифікованим цеолітом в каскаді з трьох лабораторних адсорберів. Результати експериментальних досліджень наведено на рисунках 1 та 2.

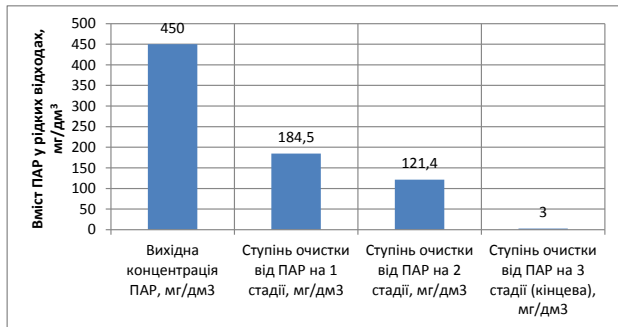


Рис. 1. Результати вилучення ПАР з рідких відходів хімічно модифікованим цеолітом

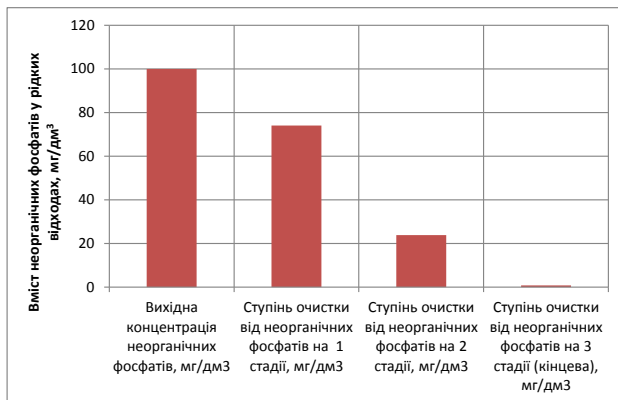


Рис. 2. Результати вилучення неорганічних фосфатів з рідких відходів хімічно модифікованим цеолітом

В результатів експериментальних досліджень встановлено, що максимальний ступінь очищення рідких відходів від ПАР складає 93,33 %. Ефективність вилучення фосфатів із використанням хімічно модифікованого цеоліту в області високих концентрацій  $\approx 100$  мг/дм<sup>3</sup>, становить 97,25 % і досягає рівня гранично допустимої концентрації по Україні, що складає 0,035 мг/дм<sup>3</sup>, а низька собівартість сорбенту дозволяє широко застосовувати цеоліт в системах очищення стічних вод на підприємствах хімічної промисловості, а також у комунальному господарстві.

На наступному етапі експериментальних досліджень визначено хімічний склад мінеральної частини відпрацьованого цеоліту після вилучення фосфатів із використанням спектрометра рентгенівського випромінювання «ElvaX», (похибка не перевищує 0,1%). Якісний склад

мінеральної частини відпрацьованого сорбенту показано у таблиці 1. Вміст мінеральної частини відпрацьованого сорбенту становив 98,97 %, органічної – 1,03 %.

Таблиця 1

**Якісний склад мінеральної частини відпрацьованого сорбенту**

№ п/п	Елемент	Вміст, %
1	SiO <sub>2</sub>	69,27
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,40
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,33
3	K <sub>2</sub> O	3,11
4	CaO	2,31
5	Na <sub>2</sub> O	2,18
6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,40

З таблиці 1 видно, що відпрацьований сорбент після вилучення аніонів PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> та ПАР містить фосфор (9,4 %) та калій (3,11 %), що дає підстави рекомендувати його як добавку до добрив пролонгованої дії. Тобто запропонований метод адсорбції забезпечить ефективне вилучення фосфоровмісних поллютантів з одночасним отриманням цінних компонентів для виробництва мінеральних та органо-мінеральних добрив.

Розроблено технологічну схему очищення фосфоровмісних стічних вод з одержанням добрив в умовах міських очисних споруд, що представлена на рисунку 3. Схема працює наступним чином. Після завершення процесу механічного очищення стічна вода направляється в аеротенк 1, в якому відбувається біологічне окислення забруднюючих речовин мікроорганізмами активного мулу. Аеротенки повинні забезпечувати необхідний ефект окислювання і мінералізації органічних речовин, що містяться в стічних водах. Робота аеротенків заснована на використанні процесу біологічного окислювання органічних речовин стічних вод. Суміш активного мулу в стічних водах, які очищуються, повільно протікає уздовж коридорів аеротенків.

Для забезпечення життєдіяльності мікроорганізмів-мінералізаторів в аеротенк повинен безупинно надходити кисень. Вміст розчиненого кисню має бути не менше 4 мг/дм<sup>3</sup>. Після аеротенків мулова суміш направляється по трубопроводу для відстоювання у вторинні радіальні відстійники 3. Вторинні відстійники повинні забезпечувати необхідну ступінь видалення води з пластівців активного мулу (до 10–20 мг/дм<sup>3</sup>).

По залізобетонному трубопроводу суміш мулу поступає в розподільну чашу, обладнану водозливами з широкими порогами, які забезпечують роз-

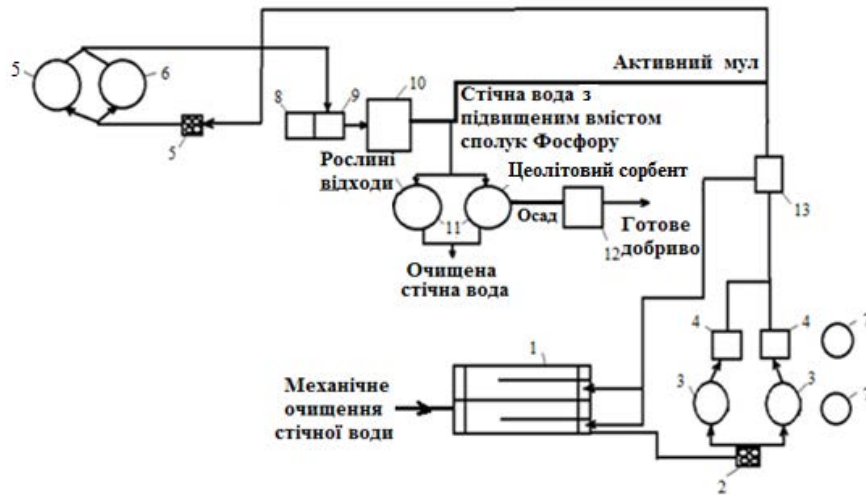


Рис. 3. Технологічна схема очищення фосфоромісних стічних вод з одержанням добрив

1 – аеротенки двокоридорні; 2 – розподільна чаша вторинних відстійників; 3 – вторинні радіальні відстійники; 4 – мулові камери при вторинних відстійниках; 5 – розподільна чаша при мулоуцільнювачах; 6 – мулоуцільнювачі; 7 – метантенки; 8 – резервуар технічної води; 9 – резервуар ущільненого мулу; 10 – аноксидний дефосфатизатор; 11 – апарат для адсорбційної обробки; 12 – сушарка; 13 – резервуар активного мулу

ділення потоку на дві рівні частини, кожна з яких по самотійному трубопроводу прямує в центральний розподільний пристрій відстійника.

Активний мул, що осідає на дно відстійника, віддаляється саомпливом під гідравлічним тиском за допомогою мулососу в мулову камеру 4, з якої по трубопроводу направляється в резервуар активного мулу 13. Кількість зворотного мулу приймають рівною 50 % від середньої витрати стічної води.

Надлишковий активний мул за допомогою насосів перекачується з резервуару активного мулу 13 по трубопроводу на розподільну чашу при мулоуцільнювачах 5, звідки по трубопроводу поступає в мулоуцільнювачі 6. Мулоуцільнювачі повинні забезпечувати необхідний ступінь ущільнення осаду і надлишкового активного мулу. Ущільнений мул за допомогою скребків, укріплених на рухомій фермі, направляється в приямок, звідки саомпливом поступає по трубопроводу у резервуар ущільненого мулу 9. З резервуару ущільненого мулу по всмоктуючому трубопроводу він перекачується насосом по трубопроводу і подається в аноксидний дефосфатизатор 10. У аноксидному дефосфатизаторі завдяки тривалому перебуванню активного мулу аноксидних умовах (близько 30 годин) протікає вивільнення фосфатів у водну фазу. Процес дефосфатизації супроводжується виділенням з живих клітин бактерій в навколишнє середовище

іон-фосфатів ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Після аноксидного дефосфатизатора стічна вода відправляється у апарат для адсорбційної обробки 11, де обробляється модифікованим цеолітом витратою 3 г/дм<sup>3</sup>. Після обробки стічної води модифікованим цеолітом відбувається її відділення осаду. Очищена від фосфатів вода скидається у водойму, а осад, що залишився можна використовувати в якості добавки до добрив пролонгованої дії разом з надлишковим активним мулом та рослинними відходами, які гомогенізуються, направляються к метантенки 7, де відбувається біохімічний процес анаеробного зброджування висушуються та відправляються споживачеві.

**Висновки.** Для вилучення фосфатів та поверхнево-активних речовин запропоновано використання хімічно активованого цеоліту 10-% розчином кальцинованої соди. Випробувано рідкі відходи з високим вмістом фосфатів 100 мг/дм<sup>3</sup> та ПАР – 450 мг/дм<sup>3</sup>. Застосування хімічно модифіковано цеоліту витратою 3 г/дм<sup>3</sup> за протиточно-ступінчастою схемою адсорбції дозволяє досягти ступеня очищення стоків більше 93 %. Проаналізовано хімічний склад відпрацьованого цеоліту, який містить фосфор та калій. Даний осад рекомендовано використовувати як добавку до добрив пролонгованої дії. Запропоновано технологічну схему очищення фосфоровмісних стічних вод з одержанням добрив.



Список літератури:

1. Huisman J., Hulot F. D. Population dynamics of harmful cyanobacteria. Harmful Cyanobacteria (Huisman J, Matthijs HCP & Visser PM, eds). 2005. 700 p.
2. Yao Y. et al. Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: characterization and phosphate removal potential. *Bioresource technology*. 2013. V. 138. P. 8–13.
3. Kilpimaa S. et al. Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 21. P. 1354–1364.
4. Li R. et al. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute. *Bioresource technology*. 2016. V. 215. P. 209–214.
5. Diaz R. J., Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*. 2008. V. 321. №. 5891. P. 926–929.
6. Yeoman S. et al. The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review. *Environmental Pollution*. 1988. V. 49. №. 3. P. 183–233.
7. Іванченко А.В., Сорока О.В., Єлатонцев Д.О., Ткаченко Е.Е., Чупринов Є.В., Яцен Т.Г., Рєвак О.А. Дослідження технології вилучення цинку та феруму із водних середовищ сорбентами на основі природної сировини. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. (технічні науки)*. Т. 32 (71) № 6, 2021. С. 167–171.
8. Ivanchenko A.V., Soroka O.V., Sokol O.D. Removal ions of ferrum(III) and zinc from aqueous environments by chemically activated sorbents from natural raw materials. *Journal of Chemistry and Technologies. Oles Honchar Dnipro National University*. 31 (2). 2023. P. 344–352.
9. Іванченко А.В., Сорока О.В., Воронов В.В. Вилучення важких металів із водних середовищ лігноцелюлозним сорбентом із використанням адсорбера з псевдозрідженим шаром. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки)*. Т. 35 (74) № 1. 2024. С. 91–95.
10. Perassi I., Borgnino L. Adsorption and surface precipitation of phosphate onto CaCO<sub>3</sub>-montmorillonite: effect of pH, ionic strength and competition with humic acid. *Geoderma*. 2014. V. 232. P. 600–608.
11. Bouraie M., Masoud A. A. Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide Mg (OH)<sub>2</sub>. *Applied Clay Science*. 2017. V. 140. P. 157–164.
12. Mahadevan H. et al. Optimization of retention of phosphate species onto a novel bentonite–alum adsorbent system. *Environmental Technology & Innovation*. 2018. V. 9. P. 1–15.
13. Mitrogiannis D. et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto Ca(OH)<sub>2</sub> treated natural clinoptilolite. *Chemical Engineering Journal*. 2017. V. 320. P. 510–522.
14. Wan C. et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: Mechanism and application. *Separation and Purification Technology*. 2017. V. 180. P. 1–12.
15. Mitrogiannis D. et al. Phosphate recovery from real fresh urine by Ca(OH)<sub>2</sub> treated natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 347. P. 618–630.
16. Goscianska J. et al. Removal of phosphate from water by lanthanum-modified zeolites obtained from fly ash. *Journal of colloid and interface science*. 2018. V. 513. P. 72–81.
17. Pham T. H. et al. La-modified ZSM-5 zeolite beads for enhancement in removal and recovery of phosphate. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. V. 279. P. 37–44.
18. Ягольник С.Г., Троцький В.І., Ханик Я.М. Кінетика хімічного модифікування цеолітів сульфатною кислотою. *Науковий вісник Національний лісотехнічного університету України*, 2006. вип. № 16. С. 118–122.
19. Знак З.О., Грабаровська А.С., Зінь О.І., Дяденчук А.В. Модифікування термічно активованого природного кліноптилоліту йонами аргентуму *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2019. № 4. С. 79–86.

**Ivanchenko A.V., Voronov V.V. ADSORPTIVE REMOVAL OF PHOSPHATES AND SURFACTANTS FROM LIQUID WASTE BY CHEMICALLY MODIFIED ZEOLITE**

*The article is devoted to the solution of an important scientific and technical task of establishing the features of the extraction process of inorganic phosphates and surface-active substances (surfactants) by chemically modified zeolite in the area of high concentrations. Based on the analysis of the scientific and technical literature, it was found that in connection with the intensive growth and development of economic activity, the flow of phosphates and surface-active substances into the environment with liquid waste and wastewater has significantly increased in recent years. It is emphasized that these pollutants get into sewage with detergents and have a negative impact on the environment, cause eutrophication of water bodies, which is characterized by excessive growth of algae. Modern sorbents for the purification of waste water of phosphates*

and surface-active substances are characterized. It is noted that in world practice, natural and inorganic sorbents, clay materials, zeolites, as well as modified materials based on plant lignocellulosic raw materials are used to remove man-made pollutants. Known methods of modifying zeolite with solutions of mineral acids and Argentinum ions to increase antibacterial properties are given. In this paper, modification of zeolite from the Sokyrnytsky deposit of Zakarpattia region with a 10% solution of soda ash is proposed. The peculiarities of extraction of inorganic phosphates and surface-active substances by chemically modified zeolite with their increased content, namely  $PO_4^{3-}$  anions –  $100 \text{ g/dm}^3$ , surfactants –  $450 \text{ mg/dm}^3$ , were established. The value of the concentration of phosphates and surface-active substances at each stage of adsorption was obtained. It was found that the maximum degree of purification of liquid waste from surface-active substances is 93,33%, phosphates – 97,25% at a sorbent consumption of  $3 \text{ g/dm}^3$  according to a counter-current-step scheme in a cascade of three laboratory adsorbers. The content of phosphates was experimentally brought to the level of the maximum permissible concentration of Ukraine –  $0,035 \text{ g/dm}^3$ . A chemical analysis of the spent zeolite sorbent after extraction of  $PO_4^{3-}$  anions and surface-active substances was made, which contains 9,4 % phosphorus and 3,11% potassium in terms of oxides. It is proposed to dispose of spent zeolite as an additive to long-acting fertilizers. A technological scheme for the purification of phosphorus-containing wastewater with the production of fertilizers has been created.

**Key words:** chemically modified zeolite, phosphates, surfactants, soda ash, adsorber, fertilizers.