ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ АЗОТНО-ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДОЛОМИТОТВЫМИ И ЦЕОЛИТОВЫМИ СОРБЕНАМИ

А.М. Опарина[1], Н.А. Политаева[1], Ш.Р. Поздняков[2], М.А. Масалова[1],
[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
[2] «Российский государственный гидрометеорологический университет», annaoparina93@gmail.com

В статье приводятся результаты по оценке эффективности использования сорбентов на основе цеолита и доломита для поглощения PO_4^{3-} и NO_2^-. Результаты лабораторных экспериментов на модельных смесях показали высокую эффективность поглощения PO_3^{4-} сорбентами на основе цеолита (≈ 74%) и высокую эффективность поглощения NO_2^- сорбентами на

основе доломита (≈ 65%). Максимальная эффективность сорбции наблюдалась через две недели от начала эксперимента как для сорбентов на основе цеолита, так и для сорбентов на основе доломита.

Ключевые слова: сорбенты, доломит, цеолит, фосфор, азот, цианобактерии, цианобактериальное цветение

Одним из ключевых факторов эвтрофикации и, как следствие, массового цианобактериального цветения водоёмов является биогенная нагрузка избыточными количествами фосфора (P) и азота (N) — ключевых элементов для роста и размножения цианобактерий [1-3]. Совместное влияние положительных температур и увеличение уровня трофии водоемов аддитивно воздействует на увеличение темпов роста токсичных видов цианобактерий [4].

Доломиты — осадочные карбонатные горные породы, преимущественно состоящие из породообразующего минерала класса карбонатов — доломита $CaCO_3$*$MgCO_3$. Из природного доломита производят фильтрующие вещества, способные регулировать кислотно-щелочной баланс (pH) воды в процессе её очистки. Благодаря богатому составу — высокому содержанию кальция и магния — доломит не только нейтрализует кислотность, повышая pH, но и активно связывает фосфаты, что препятствует вымыванию фосфора из донных отложений в водную среду [5, 6].

Цеолиты — группа минералов, представляющих собой гидратированные каркасные алюмосиликаты щелочных и щёлочноземельных металлов. Их уникальная структурная прочность и устойчивость обусловлены каркасной решёткой, построенной из тетраэдров, в которых атомы кремния и алюминия связаны с кислородом. Этот каркас несёт отрицательный заряд, который компенсируется находящимися в его полостях катионами металлов и молекулами воды. Благодаря подвижности этих катионов цеолиты способны к ионообменным реакциям с окружающей средой. По происхождению цеолиты делятся на природные (вулканического или осадочного происхождения) и искусственные (синтетические) [7]. Природный цеолит — это полезное ископаемое нерудного происхождения, представляющее собой пористый минерал с широким спектром полезных свойств: он эффективно поглощает вещества (сорбция), обменивается ионами, проявляет каталитическую активность, обладает пуццолановыми, буферными и теплоизоляционными характеристиками. Этот материал безопасен для окружающей среды и человека, не токсичен и доступен по цене. Особенно выделяется его способность к ионообмену — в частности, цеолит отлично удерживает аммонийные соединения, что делает его ценным для очистки воды от аммонийного азота (NH_4^+) [5, 8].

В исследовании Назаренко О.Б. (2013) был рассмотрен альтернативный подход к удалению фосфатов — фильтрация загрязнённого раствора через слой цеолита. Удаление фосфат-ионов происходит за счёт химического осаждения малорастворимых соединений, в первую очередь ортофосфата кальция, который образуется при взаимодействии фосфатных анионов с ионами кальция, поступающими из сорбента. В ходе экспериментов были

определены оптимальные параметры: при скорости фильтрации 0,7 мл/мин степень удаления фосфатов достигала 78%. Тем не менее, наибольшую эффективность демонстрирует совместное применение цеолита и доломита. Такое сочетание позволяет достичь почти полного (95–100%) удаления как фосфатов, так и аммонийного азота — доломит связывает фосфор, а цеолит активно поглощает азот [5, 8].

Основной целью данного исследования является оценка эффективности поглощения азотно-фосфорных соединений сорбентами на основе доломита и цеолита. Для достижения цели был определён ряд задач:

1) провести лабораторные испытания сорбентов на основе доломита и цеолита на модельных растворах;

2) установить эффективности поглощения азотно-фосфорных соединений сорбентами на основе доломита и цеолита из модельных растворов;

3) оценить наиболее эффективное время выдержки сорбентов в модельных растворах для эффективного поглощения азотно-фосфорных соединений.

С целью исследования возможности использования цеолитовых и доломитовых сорбентов для снижения цианобактериального цветения водоёмов первоначально проведён лабораторный эксперимент для оценки эффективности поглощения азотно-фосфорных соединений из модельных растворов была проведена серия экспериментов со следующими сорбентами:

1) доломитовая мука от ООО «Торгово-Производственная Компания «НОВ-АГРО» ($CaCO_3$*$MgCO_3 \geq 85\%$);

2) цеолит природный вулканический по ТУ 08.11.12-003-27325428-2019 от ООО «ЦЕО ГРУПП» с размером частиц 1–3 мм.

Для постановки лабораторного эксперимента использовали 3 стеклянных цилиндра объёмом 1 литр каждый. Для исследования готовили модельный раствор воды, содержащий фосфат-ионы в концентрации 1 мг/л и нитрит-ионы в концентрации 1 мг/л. Один цилиндр с модельным раствором воды использовался в качестве контроля. Были изготовлены мини-сорбционные модули, один из которых заполнили доломитовой мукой в количестве 20 г на 1 литр модельного раствора, другой – цеолитовой крошкой в том же количестве. Оба модуля погрузили в модельную среду для проведения эксперимента. Все измерения были проведены в троекратном повторении. Длительность каждого эксперимента составила 21 сутки.

Для количественного определения динамики изменения концентраций биогенов использовали спектрофотометрический метод на основе закона Ламберта–Бугера–Бера [9, 10]. Это ПНД Ф. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрит–ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса. И ПНД Ф. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом.

Измерения оптической плотности производили с помощью спектрофотометра ПЭ-5400. Определение концентрации осуществлялось по градуировочному графику, полученному в данном исследовании для раствора с известной концентрацией. Измерение величины pH проводили с использованием иономера И-160МИ.

На рисунке 1 представлена динамика изменения концентрации фосфат-ионов (PO_3^{4-}) при использовании сорбентов на основе доломита и цеолита.

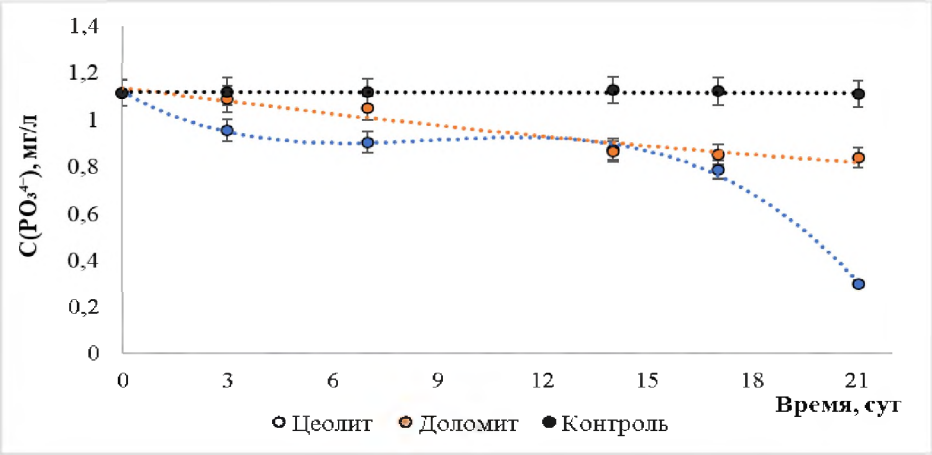

Рис. 1. Динамика изменения концентрации PO_3^{4-} при раздельном использовании сорбентов

Таким образом, концентрация PO_3^{4-} при поглощении сорбентом на основе доломита снизилась с 1,15 мг/л до 0,84 мг/л. Соответственно, эффективность поглощения PO_3^{4-} сорбентом на основе доломита составила 26,96%. Эффективность поглощения PO_3^{4-} сорбентом на основе цеолита при этом составила 73,91% (снижение концентрации PO_3^{4-} с 1,15 мг/л до 0,30 мг/л). Также было установлено, что наиболее интенсивное поглощение фосфат-ионов как сорбентами на основе доломита, так и сорбентами на основе цеолита начинается с 14-е сутки от начала эксперимента.

На рисунке 2 представлена динамика изменения концентрации нитрит-ионов (NO_2^-) при использовании сорбентов.

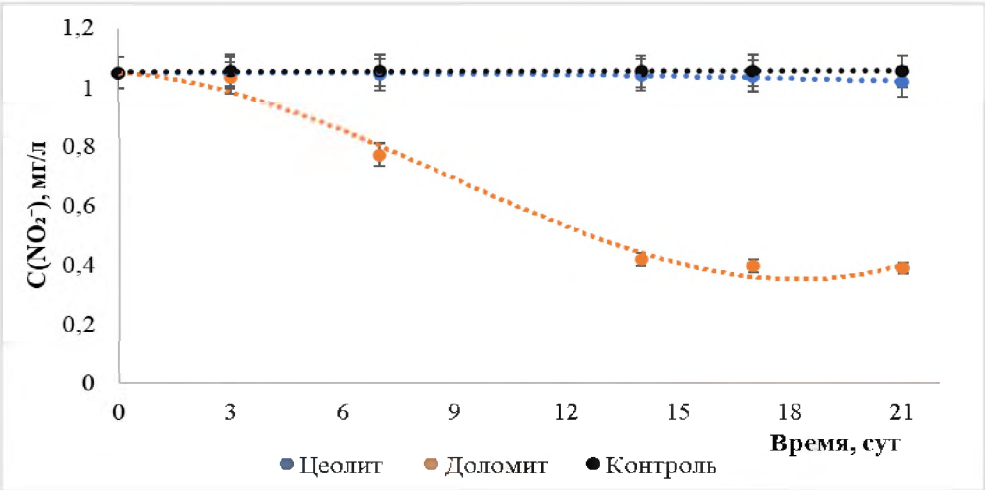

Рис. 2. Динамика изменения концентрации NO_2^- при раздельном использовании сорбентов

При анализе полученных данных было установлено, что эффективность поглощения NO_2^- сорбентом на основе доломита составила 64,55% (снижение концентрации NO_2^- с 1,11 мг/л до 0,38 мг/л), а эффективность поглощения NO_2^- сорбентом на основе цеолита составила 8,11% (снижение концентрации NO_2^- с 1,11 мг/л до 1,02 мг/л). Было установлено, что наиболее интенсивное поглощение NO_2^- сорбентом на основе доломита начинается на 15-е сутки от начала эксперимента.

Обобщённые данные по эффективности удаления азотно-фосфорных соединений сорбентами приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Общая эффективность удаления азотно-фосфорных соединений сорбентами

Название сорбента	PO_3^{4-}, мг/л		NO_2^-, мг/л		Эффективность, %	
	$C_{нач}$	$C_{кон}$	$C_{нач}$	$C_{кон}$	PO_3^{4-}	NO_2^-
Цеолит	1,15	0,30	1,11	1,02	73,91	8,11
Доломит	1,15	0,84	1,11	0,39	26,96	64,55

На рисунке 3 показана общая эффективность удаления азотно-фосфорных соединений при применении сорбентов.

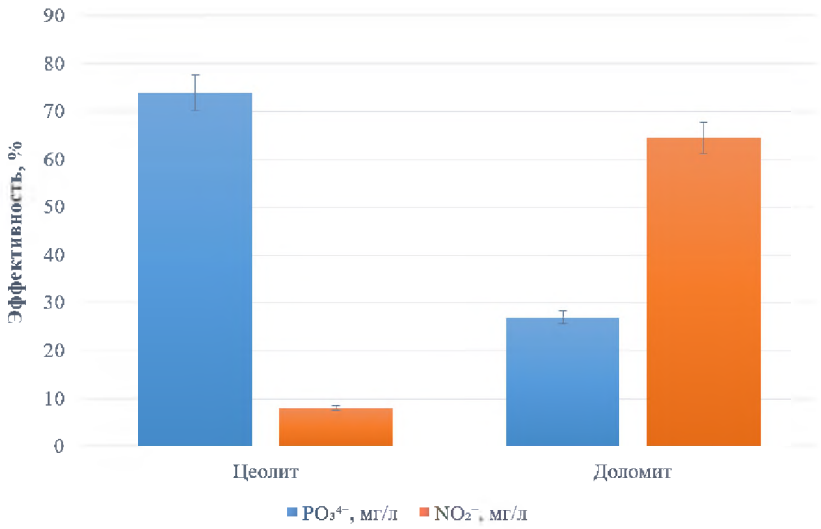

Рис. 3. Общая эффективность удаления азотно-фосфорных соединений сорбентами на основе цеолита и доломита

Проведены лабораторные эксперименты по использованию сорбентов на основе доломита и цеолита. Результаты показали, что оба материала обладают способностью к удалению азотно-фосфорных соединений, однако максимальная эффективность достигается при их совместном применении. С учётом полученных результатов целесообразным представляется комбинированное использование сорбентов на основе цеолита и доломита для повышения эффективности удаления фосфат- и нитрит-ионов из водной среды.

Выводы:

В ходе проведенного исследования были получены следующие результаты:

1) эффективность поглощения PO_3^{4-} сорбентами на основе цеолита ≈ 74%, сорбентами на основе доломита ≈ 27%;

2) эффективность поглощения NO_2^- сорбентами на основе цеолита ≈ 8%, сорбентами на основе доломита ≈ 65%;

3) наиболее интенсивное поглощение PO_3^{4-} сорбентами на основе доломита и цеолита начинается на 14-е сутки;

4) наиболее интенсивное поглощение NO_2^- сорбентами на основе доломита начинается на 15-е сутки;

Проведены лабораторные эксперименты по использованию сорбентов на основе доломита и цеолита. Показано, что доломит более эффективно поглощает из воды нитрит- (65%), а цеолит фосфат (74%) - ионы. Поэтому необходимо использовать оба сорбционных материала для максимального удаления азотно-фосфорных соединений.

Библиографический список

1. Gobler, C., Burkholder, J., Davis, T., Harke, M., Johengen, T., Stow, C., & Van De Waal, D. The dual role of nitrogen supply in controlling the growth and toxicity of cyanobacterial blooms // Harmful algae. – 2016. – V. 54. – P. 87-97.

2. Heath, M., Wood, S., Young, R., & Ryan, K. The role of nitrogen and phosphorus in regulating Phormidium sp. (cyanobacteria) growth and anatoxin production // FEMS microbiology ecology. – 2016. – V. 92, I. 3. https://doi.org/10.1093/femsec/fiw021

3. Kramer, B., Jankowiak, J., Nanjappa, D., Harke, M., & Gobler, C. Nitrogen and phosphorus significantly alter growth, nitrogen fixation, anatoxin-a content, and the transcriptome of the bloom-forming cyanobacterium, Dolichospermum // Frontiers in Microbiology. – 2022. – V. 13. https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.955032.

4. «Цветение» воды цианобактериями и методы борьбы с их массовым развитием: учебное пособие / Л. Г. Корнева, А. Н. Шаров, С. И. Сиделев, А. А. Зубишина, Н. Г. Медведева, Г. А. Лазарева. — Дубна: Гос. ун-т «Дубна», 2023. — 258, [2] с.

5. Alvarado, J., Hong, S., Lee, C., & Park, S. Comparison of capping and mixing of calcined dolomite and zeolite for interrupting the release of nutrients from contaminated lake sediment // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V. 27. – P. 15045-15056.

6. Łożyńska, J., Bańkowska-Sobczak, A., Popek, Z., & Dunalska, J. Selection of P-reactive materials for treatment of hypolimnetic water withdr

7. Назаренко О. Б. Применение бадинского цеолита для удаления фосфатов из сточных вод / Назаренко О. Б., Зарубина Р. Ф. // Известия ТПУ. 2013. № 322 (3). – С. 11-14.

8. Lin, J., Zhan, Y., & Zhu, Z. Evaluation of sediment capping with active barrier systems (ABS) using calcite/zeolite mixtures to simultaneously manage phosphorus

and ammonium release // The Science of the total environment. – 2011. – V. 409 (3). – P. 638-646.
9. ПНД Ф 14.1:2:4.3–95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрит–ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса. Москва 2011 г. URL: https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808620.pdf
10. ПНД Ф 14.1:2:4.248–07. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом. Москва 2007 г. URL: https://meganorm.ru/Data2/1/4293773/4293773265.pdf