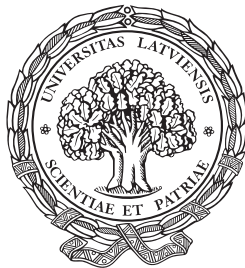


LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNES NODAĻA



Artis Robalds

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

PROMOCIJAS DARBS

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.* **Oļģerts 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 atklātajā 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

ISBN 978-9934-18-089-7

SATURS

IEVADS	5
1. LITERATŪRAS APSKATS	10
1.1. Kūdra un purvi	10
1.1.1. Kūdras veidošanās, īpašības un izmantošana	10
1.1.2. Purvi, to izplatība Latvijā un pasaulē, un to ilgtspējīga izmantošana ...	11
1.2. Biosorbenti un biosorbcija	12
1.2.1. Jēdziena „biosorbcija” koncepcija un definīcijas	12
1.2.2. Izmantotie biosorbentu veidi un galvenie faktori to izvēlē	13
1.2.3. Biosorbciju noteicošie mehānismi	13
1.3. Kūdras izmantošanas iespējas biosorbcijā	17
1.3.1. Kūdra kā smago metālu sorbents un sorbcijā iesaistītie mehānismi	17
1.3.2. Kūdras modificēšana	22
1.3.3. Kūdras atkārtota izmantošana un sorbēto elementu atgūšana pēc piesātinājuma sasniegšanas	23
1.3.4. Kūdras biosorbentu praktiskās izmantošanas iespējas	25
1.4. Dzelzs savienojumus saturoši sorbenti piesārņotu ūdeņu attīrīšanai no fosfora savienojumiem	26
1.5. Darbā pētīto smago metālu raksturojums	27
2. MATERIĀLI UN METODEDES	29
2.1. Izmantotie reaģenti	29
2.2. Izmantotā aparatūra	29
2.3. Kūdras paraugu ievākšana	30
2.4. Kūdras paraugu fizikāli ķīmisko īpašību noteikšana un raksturošanas metodes	31
2.5. Sorbcijas pētījumos izmantotie kūdras paraugi un to sagatavošana	35
2.6. Kūdras un tās modificēšanas produktu sorbcijas rakstura izpēte	36
2.6.1. Vispārējs sorbcijas pētījumu apraksts	36
2.6.2. Tallija(I), vara(II), hroma(III) sorbcija, izmantojot kūdras biosorbentus	37
2.6.3. Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu kūdru	38
2.7. Ar fosfātjoniem piesātinātās kūdras fitotoksiskuma pārbaude	39

2.8. Matemātisko sorbcijas modeļu izmantošana sorbcijas procesa raksturošanai	40
2.8.1. Freindliha un Lengmīra matemātiskie sorbcijas modeļi	40
2.8.2. Sorbcijas kinētikas matemātiskie modeļi	40
3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA	42
3.1. Tallija(I) jonu sorbcija, izmantojot kūdru	42
3.1.1. Pētījumā izmantotās kūdras raksturojums	42
3.1.2. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no šķīduma koncentrācijas un temperatūras	42
3.1.3. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no kontakta laika starp sorbentu un sorbātu	43
3.1.4. Tallija(I) jonu sorbcija atkarībā no šķīduma pH	45
3.1.5. Sorbcija atkarībā no konkurējošo jonu ietekmes	45
3.1.6. Dažādu kūdras tipu sorbcijas kapacitāte attiecībā pret tallija(I) joniem	47
3.2. Vara(II) un hroma(III) jonu sorbcija, izmantojot augstā tipa kūdru	48
3.2.1. Vara(II) jonu maksimālās sorbcijas kapacitātes noteikšana	48
3.2.2. Hroma(III) jonu maksimālās sorbcijas kapacitātes noteikšana	50
3.2.3. Kontakta laika (starp sorbentu un sorbātu) ietekme uz sorbcijas raksturu	52
3.2.4. Šķīduma pH ietekme uz sorbcijas raksturu	55
3.3. Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu augstā tipa kūdru	58
3.3.1. Sorbentu raksturojums	58
3.3.2. Fosfātjonu maksimālās sorbcijas kapacitātes noteikšana un temperatūras ietekme	61
3.3.3. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no kontakta laika starp sorbentu un sorbātu	63
3.3.4. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no šķīduma pH	64
3.3.5. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no traucējošo jonu ietekmes	65
3.3.6. Fosfātjonu saistīšana no notekūdeņiem	66
3.3.7. Izmantotā sorbenta reciklēšanas iespējas	66
SECINĀJUMI	69
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	70
SUMMARY	81

IEVADS

Darba aktualitāte

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 pētījumu 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 fosfora savienojumi, kuru nokļūšana virszemes ūdeņos var radīt eitrofikāciju, kas ir nopietna vides problēma daudzās pasaules valstīs. Eitrofikācijas 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 fosfora savienojumu saistīšanā. Kūdra ir viens no biosorbentiem, kuru var izmantot fosfātjonu 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 kūdru un tās modifikācijas produktus tallija(I), vara(II), hroma(III) un fosfātjonu 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(III) un hroma(III) jonu sorbciju uz kūdras, raksturot 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 fosfātjoniem piesātinātā sorbenta (ar dzelzs hidroksīdu modificētās kūdras) fitotoksiskumu.

Promocijas darbā aizstāvamās tēzes

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

Promocijas darba novitāte

- Pirmo reizi pasaulē veikts pētījums, kurā kūdra ir izmantota kā biosorbents tallija(I) jonu sorbcijā.
- Pētītas iespējas izmantot augstā tipa purva kūdru, lai saistītu hroma(III) un vara(II) jonus. Raksturots sorbcijas mehānisms un sorbciju limitējošie procesi.
- Modificējot augstā tipa kūdru 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 kūdru.
- 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. (Žurnāls ir indeksēts: Web of Science, Scopus; 1. kvartiles¹ žurnāls kategorijās "Health",

¹ SCImago Journal Rank (SJR) indicator

- “Toxicology and Mutagenesis”, “Environmental Chemistry”, “Environmental Engineering”, “Waste Management and Disposal” un “Pollution”; žurnāla impakt-faktors 2014. gadā (IF₂₀₁₄) = 4,529).
2. **Robalds, A.**, Dreijalte, L., Bikovens, O., Klavins, M. (2015) A novel peat-based bio-sorbent 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*). (Žurnāls ir indeksēts: Web of Science, Scopus; 2. kvartiles¹ žurnāls kategorijās “Pollution” un “Water Science and Technology”; IF₂₀₁₄ = 1,173).
 3. Krumins, J., **Robalds, A.** (2014) Biosorption of metallic elements onto fen peat. *Environmental and Climate Technologies*, 14, 12-17. (Žurnāls ir indeksēts: Scopus).
 4. **Robalds, A.**, Klavins, M., Dreijalte, L. (2013) Sorption of thallium(I) ions by peat. *Water Science and Technology*, 68(10), 2208-2213. (Žurnāls ir indeksēts: Web of Science, Scopus; 2. kvartiles¹ žurnāls kategorijās “Environmental Engineering” un “Water Science and Technology”; IF₂₀₁₄ = 1,106).
 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 Cu²⁺ and Cr³⁺ 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.

¹ SCImago Journal Rank (SJR) indicator

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., Ansonē 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., Ansonē 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 atieksmi darba izstrādes laikā. Velos pateikties visiem kolēģiem, īpaši Lindai Ansoni-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 iespējas būt 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 un purvi

1.1.1. Kūdras veidošanās, īpašības un izmantošana

Literatūrā ir atrodamas dažādas definīcijas un skaidrojumi terminam „kūdra”, piemēram:

- „Par kūdru sauc gaišbrūnu vai tumšbrūnu (dažreiz pat melnu) vairāk vai mazāk sadalījušos organisko masu, kas sastāv no purvu augu un koku atliekām” (Eiduks un Kalniņš, 1961).
- Kūdra ir organiskas izcelsmes nogulumi gaiši brūnā līdz melnā krāsā, kas veidojušies paaugstināta mitruma apstākļos, daļēji sadaloties sūnām un citiem briofītiem, zālaugiem, krūmiem vai kokiem (Shotyk, 1988, citēts Bozkurt et al., 2001). Latvijā kūdru veido galvenokārt sfagni, dzegužlini, spilves, šeihcērijas, virši, niedres, grīšļi, priedes un hipnu sūnas (Brakšs, 1961).

Atšķiras viedokļi par to, kāds materiāls var tikt uzskatīts par kūdru. Latvijā ir pieņemts, ka augsni var saukt par kūdraugsnī, ja tajā organisko vielu saturs ir vismaz 50 %, tātad par kritēriju kalpo organisko vielu saturs augsnē (Nikodemus u.c., 2008). Ir klasifikācijas sistēmas, kurās tiek pieņemts, ka materiāls var tikt saukts par kūdru, ja organisko vielu saturs nav mazāks par 30 % (Huang et al., 2009).

Kūdra ir veidojusies visā holocēnā, bet īpaši intensīvi pēdējos 3000 gados, kā arī ir zināms, ka kūdra atsevišķās vietās ir veidojusies starpledu laikmetos (Segliņš u.c., 2013). Kūdra veidojas, purvu augiem atmirstot un nepilnīgi sadaloties, purvos, kā arī vietās, kur notiek pārpurvošanās – reljefa pazeminājumos, aizaugošās ūdenstilpēs, vietās ar traucētu virszemes ūdeņu noteci vai augstu gruntsūdens līmeni. Paaugstināta mitruma un skābekļa trūkuma dēļ augu atlieku sadalīšanās norisinās galvenokārt anaerobo mikroorganismu ietekmē (Eiduks un Kalniņš, 1961; Bozkurt et al., 2001; Sedmalis u.c., 2002; Nikodemus u.c., 2008).

Kūdras veidošanās un transformācijas apstākļi, kā arī augu sastāvs ir galvenie faktori, kas nosaka kūdras ķīmisko sastāvu, kūdras fizikālās un tehniskās īpašības. Kūdru veidojošie augi satur galvenokārt olbaltumvielas, ogļhidrātus, lipīdus un polifenolus, piemēram, lignīnu, mazākos daudzumos – nukleīnskābes, pigmentus, alkaloidus, vitamīnus un citas organiskās un neorganiskās vielas (Fuchsman, 1980; Kuršs un Stinkule, 1997). Kūdra satur minerālvielas (pelnus) un organiskās sastāvdaļas, kuras sastāv no oglekļa (50–60 %), ūdeņraža (4,5–6,5 %), slāpekļa (0,8–2,9 %), skābekļa (31–40 %), sēra (0,1–1,5 %), 2–14 % bituma, kā arī 11–47 % viegli hidrolizējamo vielu (hemielulozes, humīnskābēm un fulvoskābēm) un nehidrolizējamo sastāvdaļu (celulozes un lignīna). Sadalīšanās pakāpei pieaugot, samazinās ūdenī šķīstošo un viegli hidrolizējamo sastāvdaļu īpatsvars, bet palielinās nehidrolizējamo komponentu un humīnskābju daudzums (Kuršs un Stinkule, 1997).

Ņemot vērā, ka kūdra Latvijā ir nozīmīgs vietējais derīgais izrakteņš, ir nepieciešams veikt šī resursa izmantošanas potenciāla izvērtējumu. Latvijā kūdru galvenokārt tiek izmantota lauksaimniecībā un dārzkopībā. Kūdru var tikt izmantota arī celtniecībā,

ārstniecībā, ūdenssaimniecībā (piemēram, ūdens filtrēšanai), tekstilrūpniecībā, lopkopībā par pakaišiem, ķīmiskajā pārstrādē (Kļaviņš, 2010; Krūmiņš u.c., 2013). Vairākās Eiropas valstīs kūdra tiek izmantota enerģētikā, galvenokārt tādēļ, lai izmantotu priekšrocības, kuras sniedz vietējo resursu izmantošana (piemēram, jaunu darba vietu izveide), gan arī, lai palielinātu enerģijas diversifikāciju (O'Mahoney, 2013). Lai gan kūdra ir nozīmīgāks Latvijas degošais izrakteņš, tomēr pēc atsevišķu pētnieku domām, ir nepieciešams izstrādāt pamatojumu kūdras izmantošanai enerģētikā, jo nav skaidrs, vai kūdras ieguves, transportēšanas un apstrādes (piemēram, žāvēšanas) izmaksas nav lielākas par ekonomisko ieguvumu (Segliņš u.c., 2013). Kūdra ļoti plaši tiek izmantota par substrātu podiņos (un arī cita veida konteineros), kuros tiek audzēti dažāda veida augi. Literatūrā ir norādīts, ka, piemēram, Apvienotajā Karalistē šāda veida izmantošana ir notikusi sākot no 20. gadsimta trīsdesmitajiem gadiem (Bunt, 1988, citēts Alexander et al., 2008). Ņemot vērā aizvien pieaugošo vēlmi aizsargāt purvus, tiek intensīvi meklēti aizstājēji kūdrai šāda veida izmantošanai. Kūdras aizstājēji varētu būt komposts vai kokapstrādes atkritumi (Alexander et al., 2008).

1.1.2. Purvi, to izplatība Latvijā un pasaulē, un to ilgtspējīga izmantošana

Purvi ir platības (arī teritorijas, kuras klāj meži), kuras ir vismaz 1 ha lielas, un ar kūdras slāni lielāku par 30 cm (Šnore, 2004). Kādā no citiem termina „*purva*” skaidrojumiem tiek norādīts, ka purvs ir ekosistēma, kurā uzkrājas kūdra (Bozkurt et al., 2001). Pēc barošanās veida purvus iedala minerotrofajos (zemie jeb zāļu purvi un pārejas purvi) un ombrotrofajos (augstie jeb sūnu purvi) purvos. Pēc rašanās veida izšķir šādus purvus un tiem atbilstošus kūdras tipus: 1) zāļu jeb zemos purvus; 2) sūnu jeb augstos purvus un 3) pārejas tipa purvus (Eiduks un Kalniņš, 1961).

Pasaulē purvu kopplatība sasniedz 3 % no sauszemes platības (Maltby and Proctor, 1996) jeb 2,76 milj. km², un lielākā daļa no purviem atrodas Ziemeļu puslodē (Spedding, 1988). Literatūrā ir atrodami nedaudz atšķirīgi dati par purvu kopplatību Latvijā, piemēram:

- Purvi Latvijā aizņem 10,7 % no teritorijas un ir apzināti 6,8 tūkstoši purvu, kuros kūdras krājumi ir 1,5 miljardi tonnu (Šnore, 2004).
- Purvu kopplatība Latvijā sasniedz 6400 km² jeb 9,9 % no valsts teritorijas. Kūdras resursi, nepilnīgās purvu izpētes dēļ, nav precīzi noteikti, bet tie varētu būt ap 10,8 miljardiem m³ jeb 410 miljoni tonnu dabīgi mitras kūdras (Kuršs un Stinkule, 1997).
- Kūdras purvi aizņem apmēram 10 % no Latvijas teritorijas (Eiduks un Kalniņš, 1961).

Lielākā daļa no Latvijas purviem atrodas valsts centrālajā un austrumu daļā. Teiču purvs (19587 ha), Cenas tīrelis (8983 ha) un Ķemeru–Smārdes tīrelis (6192 ha) ir Latvijas lielākie purvu masīvi (Silamiķele, 2010).

Purvi ir dzīvesvieta daudzām dzīvnieku un augu sugām, kā arī ir pierādīts, ka purviem ir nozīmīga loma oglekļa uzglabāšanā, līdz ar to, par aktuālu ir uzskatāms jautājums, kā sabalansēt purvu izmantošanu (t.sk. arī kūdras iegūšanu) ar to aizsardzību. Visas kūdras iegūšanas metodes ietver purva veģetācijas aizvākšanu un purva nosusināšanu, līdz ar to kūdras ievākšana rada negatīvu ietekmi uz ekosistēmu, tomēr lielākā iespēja purvam ir atjaunoties (vai to ir vieglāk atjaunot), ja kūdra tiek iegūta bloku veidā. Lai purva ekosistēma pēc iespējas veiksmīgāk varētu atjaunoties, pēc purva izstrādes ir nepieciešams

atstāt noteikta biezuma kūdras slāni, piemēram, Lielbritānijā purvu izstrādes vadlīnijas nosaka, ka tam būtu jābūt vismaz 50 cm biezumā, tomēr ir autori, kas iesaka, ka jāatstāj vismaz 1,0–1,5 m biezs kūdras slānis (Alexander, 1998).

Ir jānorāda, ka ir ļoti plaši diskutēts par to, vai kūdras purvu izstrāde un kūdras iegūšana var tikt uzskatīta par ilgtspējīgu procesu. Speciālisti, kuri atbalsta purvu izstrādi un kūdras iegūšanu norāda, ka kūdras iegūšanas apjomi globāli ir daudz mazāki kā kūdras atjaunošanās apjomi. Savukārt cilvēki ar pretēju viedokli norāda, ka purvi glabā ļoti lielus oglekļa krājumus, kuri tiek atbrīvoti purvu izstrādes laikā (Schilstra, 2001). Ļoti iespējams, ka sabiedrības nostāja pret purvu izstrādi ir negatīvāka tajās valstīs, kurās ir būtiski samazinājušās dabiskās purvu platības – tiek norādīts, ka purvu vides un sociālā vērtība palielinās, samazinoties purvu platībām. Piemēram, Īrijā ir saglabājušies tikai 30 % no dabiskajiem purviem, līdz ar to plašas diskusijas tiek veltītas jautājumiem, kas saistīti ar purvu izstrādi un to aizsardzību. Kūdra Īrijā tika/ tiek izmantota māju apkurē un ēdiena sagatavošanā, elektroenerģijas ieguvē, savukārt purvi tika/ tiek apmežoti, kā arī izmantoti lauksaimniecībā (ganības mājlopiem) (Bullock et al., 2012).

1.2. Biosorbenti un biosorbcija

1.2.1. Jēdziena „biosorbcija” koncepcija un definīcijas

Lai apzīmētu kūdras un citu dabiskas izcelsmes sorbentu spēju ūdens vidē samazināt piesārņojošās vielas koncentrāciju, viens no lietotajiem terminiem ir „*biosorbcija*”. Izvērtējot literatūras avotus, redzams, ka atšķiras ne tikai šī termina definīcijas, bet arī izpratne par tiem – var teikt, ka šis termins tiek lietots ar plašāku un šaurāku nozīmi. Plašākā nozīmē – tā ir spēja bioloģiskas izcelsmes materiāliem saistīt ķīmiskās vielas (Salman et al., 2015). Šaurākā nozīmē – šī termina lietošana ietver tikai mikroorganismu (gan dzīvu, gan nedzīvu) izmantošanu piesārņotu ūdeņu attīrīšanā. Turpmāk tekstā sniegtas dažas no literatūras avotos norādītajām definīcijām.

Plašākā nozīmē:

- Biosorbcija ir pasīva metālu jonu vai radioaktīvo elementu saistīšana, izmantojot nedzīvu biomasu (Naja et al., 2010).
- Termins „*biosorbcija*” ir pasīva metālu jonu sorbcija un/ vai komplekso savienojumu veidošanās, izmantojot biomasu (Mack et al., 2007).

Šaurākā nozīmē:

- Biosorbciju var definēt kā šķīstošu un nešķīstošu metālu formu uzņemšanu mikroorganismos, notiekot fizikāli ķīmiskām reakcijām, piemēram, sorbcijai (Violante et al., 2010).
- Mikroorganismi, piemēram, baktērijas, sēnes, raugi un aļģes var aizvākt (angļu valodā – „*remove*”) piesārņotājus no ūdens šķīdumiem, un šāda parādība tiek saukta par biosorbciju (Lin and Juang, 2009).
- Biosorbcija ir process, kura laikā metālu joni šķīdumā tiek „aizvākti”, izmantojot atmirušu biomasu, piemēram, jūras zāles, raugus, baktērijas un sēnes (Diniz and Volesky, 2005).

Terminu „*biosorbcija*” ir nepieciešams nošķirt no termina „*bioakumulācija*”. Bioakumulācija ir aktīvs process, kura laikā dzīvie organismi uzņem piesārņojošās vielas (Davis et al., 2003; Naja et al., 2010). Neskatoties un minēto, literatūrā tomēr parādās definīcijas, kad termins „*biosorbcija*” apzīmē arī dzīvas biomasas izmantošanu, piemēram:

- Metālisku un nemetālisku elementu uzņemšana, izmantojot dzīvu vai nedzīvu biomasu, tiek saukta par biosorbciju (Ma and Tobin, 2004).
- Biosorbcija ir spēja aizvākt smagos metālus no šķīdumiem, izmantojot dzīvas sistēmas (angļu valodā – „*living systems*”). Var tikt izmantota arī nedzīva biomasa. No biomasas iegūti metālu sorbenti, ir, piemēram, aļģes, sēnes un baktērijas (Mohan and Pittman, 2006).

Ņemot vērā lielo definīciju un skaidrojumu skaitu terminam „*biosorbcija*”, ir skaidrs, ka ir nepieciešams izveidot vienotu definīciju minētajam terminam. Autorprāt, vienu no veiksmīgākajiem skaidrojumiem ir piedāvājis pētnieks Gads (Gadd, 2009), – biosorbcija ir process, kura laikā no šķīduma tiek „aizvāktas” vielas, izmantojot bioloģisku materiālu (angļu valodā – „*Biosorption may be simply defined as the removal of substances from solution by biological material*”), un šis skaidrojums varētu būt definīcijas pamatā.

1.2.2. Izmantotie biosorbentu veidi un galvenie faktori to izvēlē

Tiek uzskatīts, ka praktiski jebkurš bioloģiskas izcelsmes materiāls ir spējīgs kaut kādā mērā uzņemt piesārņojošās vielas, tomēr izvēlētajiem biosorbentiem jābūt ar lielu sorbcijas kapacitāti un selektivitāti (t.i., sorbē tikai „*interesējošo vielu*”), atbilstošām mehāniskajām īpašībām (Davis et al., 2003; Dhankhar and Hooda, 2011), kā arī salīdzinoši lētiem, līdz ar to notekūdeņu attīrīšanas sistēmās tiek izmantoti tie biosorbenti, kuri ir pieejami lielā daudzumā dabā vai arī tiek uzskatīti par ražošanas vai lauksaimniecības atkritumiem (Vieira and Volesky, 2000; Fiol et al., 2003). Biosorbenti var tikt iedalīti vairākās grupās: 1) aļģes; 2) baktērijas; 3) sēnes; 4) lauksaimniecības atkritumi; 5) pārtikas ražošanas atkritumi (Asgher, 2012; He and Chen, 2014). Tabulā 1.2.1. tiek sniegti piemēri, kādi bioloģiskas izcelsmes materiāli ir tikuši izmantoti biosorbcijas pētījumos.

Konkrētu biosorbentu augstā sorbcijas kapacitāte tiek saistīta ar to fizikālķīmiskajām īpašībām, piemēram brūno aļģu augsto sorbcijas kapacitāti nodrošina šūnās esošie algināti, kas veicina metālu helātu veidošanos (Davis et al., 2003).

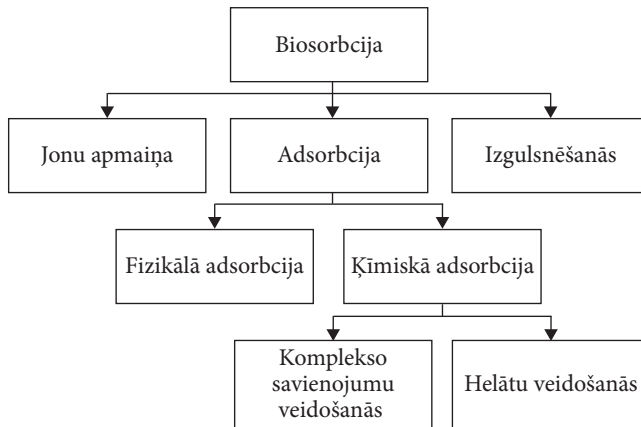
1.2.3. Biosorbciju noteicošie mehānismi

Termins „*biosorbcija*” ietver dažādus mehānismus jeb procesus, kādā veidā tiek nodrošināta piesārņojošās vielas uzņemšana biosorbentos. Lielākā daļa pētnieku izdala šādus mehānismus: 1) jonu apmaiņa; 2) komplekso savienojumu veidošanās; 3) helātu veidošanās; 4) fizikālā adsorbcija; 5) hemisorbcija jeb ķīmiskā adsorbcija; 6) piesārņojošās vielas izgulsnēšanās uz sorbenta virsmas.

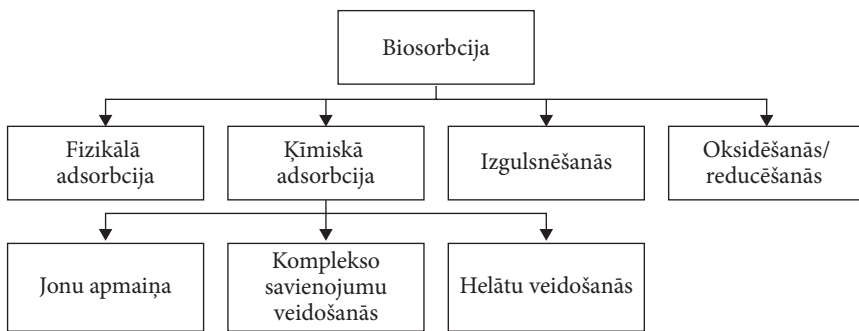
Lai gan šo procesu iedalījums zinātniskajās publikācijās parādās ļoti reti, pēc rūpīgas literatūras izvērtēšanas, ir atrasti vismaz trīs veidi, kā šie mehānismi var tikt iedalīti (1.2.1., 1.2.2., 1.2.3. attēli).

Pētījumos izmantoto biosorbentu piemēri (izstrādājis autors)

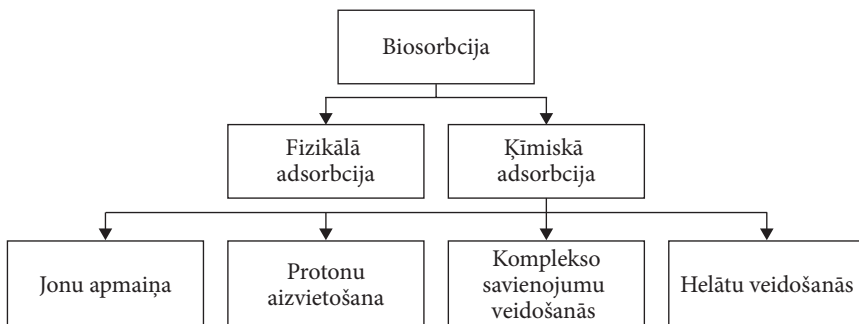
Biosorbentu grupa	Biosorbents	Sorbāts	Atsauce
Alģes	<i>Cystoseira baccata</i>	Kadmija(II) un svina(II) joni	Lodeiro et al., 2006
	<i>Pelvetia canaliculata</i>	Niķeļa(II) joni	Bhatnagar et al., 2012
	<i>Sargassum fluitans</i>	Urāna(IV) joni	Yang and Volesky, 1999
Baktērijas	<i>Bacillus subtilis</i>	Urānijoni	Fowle et al., 2000
	<i>Bacillus licheniformis</i>	Hroma(IV) joni	Zhou et al., 2007
Sēnes	<i>Cladosporium cladosporioides</i>	Zelta(III) joni	Pethkar and Paknikar, 1998
	<i>Rhizopus oryzae</i>	Hlorfenoli	Mki-Arvela et al., 2002
Lauksaimniecības atkritumi	Rīsu sēnālas	Svina(II) joni	Abdel-Ghani et al., 2007
	Rīsu salmi	Kadmija(II) joni	Ding et al., 2012
	Kviešu salmi	Kadmija(II) un vara(II) joni	Dang and Lohi, 2008
		Niķeļa(II) un cinka(II) joni	Baig et al., 2009
	Miežu salmi	Niķeļa(II) joni	Thevannan et al., 2010
	Saules puķu salmi (biomasa)	Urāna(VI) joni	Ai et al., 2013
Pārtikas ražošanas atkritumi	Krabju čaulas	Vara(II) un kobalta(II) joni	Vijayaraghavan et al., 2006
	Lazdu riekstu čaulas	Hroma(VI) joni	Cimino et al., 2000
	Apelsīnu mizas	Metilēnzilais	Annadurai et al., 2002
	Tilapijas zvīņas	Cinka(II) un svina(II) joni	Othman and Zayadi, 2013
	Atlantijas mencas zvīņas	Arsēna(III) un arsēna(V) joni	Rahaman et al., 2008
	Dzīvnieku kauli	4-nitrofenols	Daifullah et al., 1997
		Safranīns	El-Haddad et al., 2013
	Vistu spalvas	Zelta(III) un cianīda joni	Ishikawa and Suyama, 1998
	Olu čaumalas	Malahītzālais	Podstawczyk et al., 2014
		Vara(II) joni	Vijayaraghavan et al., 2005
		Humīnskābes	Djajanti and Novita, 2013
Hroma(III) joni		Chojnacka, 2005	



1.2.1. attēls. Biosorbciju noteicošo mehānismu iedalījums (Naja and Volesky 2011)



1.2.2. attēls. Biosorbciju noteicošo mehānismu iedalījums (Srivastava and Goyal, 2010)



1.2.3. attēls. Biosorbciju noteicošo mehānismu iedalījums (Michalak et al., 2013)

Redzams, ka būtiskākās atšķirības pastāv viedokļos par to, kādus mehānismus jeb procesus ietver termins „*biosorbcija*”. Atšķiras arī viedoklis par to, vai jonu apmaiņas process ir viens no hemisorbcijas veidiem vai tomēr atsevišķs process. Ir vērts norādīt, ka minētie iedalījumi neietver terminu „*absorbcija*”, lai gan daži autori uzskata, ka absorbcija ir viens no biosorbciju noteicošajiem mehānismiem (piemēram, Gadd, 2009). Šāda termina lietošana ar biosorbciju saistītās zinātniskajās publikācijās parādās ļoti reti, piemēram, kādā darbā mikroaļģes tika nosauktas par bioabsorbentiem (Chan et al., 1991), savukārt kādā citā darbā (Gautam et al., 2012) tiek lietots vārdu salikums „*bioabsorbcijas kapacitāte*” ierastā „*biosorbcijas kapacitāte*” vietā. Latviešu zinātnieks Jānis Čakste norāda, ka absorbcija ir viens no sorbcijas veidiem, pārējie trīs ir fizikālā adsorbcija, hemo-sorbcija un kapilārā kondensācija (Čakste, 1984). Lai apzīmētu adsorbciju un absorbciju, tiek lietots vienojošais termins „*sorbcija*” (Gadd, 2009; Michalak et al., 2013; Fomina and Gadd, 2014), kuru pirmais ieteica lietot pētnieks Makbeins 1909. gadā (McBain, 1909, citēts Dąbrowski, 2001).

Ir skaidri redzams, ka daudzi pētnieki nav informēti par iepriekš norādīto iedalījumu, tāpēc bieži rodas kļūdas, skaidrojot terminu „*biosorbcija*”. Piemēram, nav skaidrs, kas tiek domāts ar vārdu „*hemisorbcija*” atsevišķās definīcijās:

- Termins „*biosorbcija*” ietver vairākus procesus – fizikālu adsorbciju un hemisorbciju, jonu apmaiņu, komplekso savienojumu veidošanos, helātu veidošanos un izgulsnēšanos (Lin and Juang, 2009).
- Kūdra spēj samazināt smago metālu jonu koncentrāciju ūdenī, notiekot jonu apmaiņas, komplekso savienojumu veidošanās, adsorbcijas un hemisorbcijas reakcijām (Zhi-rong et al., 2008).

Pēc autora domām, termins „*biosorbcija*” ir jālieto tā, kā to ir darijuši zinātnieki Srivastava un Gojals (Srivastava and Goyal; 2010; 1.2.2. attēls), jo pētījumi parāda, ka biosorbentu spēju samazināt metālu jonu koncentrāciju piesārņotos ūdeņos nodrošina ne tikai fizikālā adsorbcija un hemisorbcija, bet arī izgulsnēšanās (piemēram, Alvarez-Puebla et al., 2004; Cojocararu et al., 2009) un oksidēšanas vai reducēšanas reakcijas (piemēram, Balan et al., 2009b; Cerqueira et al., 2012).

Ja termina „*biosorbcija*” lietošana iekļauj tikai hemisorbciju un fizikālu adsorbciju, tad atklāts paliek jautājums par to, kāds varētu būt cits vienojošais termins, kuru lietot lai apzīmētu procesu, kura laikā biosorbents no šķīduma saista sorbātu. Literatūrā tiek lietoti šādi termini: „*aizvākšana*” (angļu valodā – „*removal*”), (piemēram, Cochrane et al., 2006; Abdel-Ghani et al., 2007), „*uzņemšana*” (angļu valodā – „*uptake*”), (piemēram, Dean and Tobin, 1999; Cochrane et al., 2006), „*saistīšana*” (angļu valodā – „*binding*”), (piemēram, Twardowska and Kyziol, 1996).

Bieži termina „*biosorbcija*” vietā lieto arī terminu „*adsorbcija*”. Tomēr, ņemot vērā to, ka termins „*biosorbcija*” ietver arī izgulsnēšanos un, pēc vienas no klasifikācijām (1.2.1. attēls), termins „*adsorbcija*” neietver jonu apmaiņu, pēc autora domām, šo terminu tomēr nevajadzētu lietot biosorbcijas pētījumos, ja vien nav zināms, ka konkrētajā gadījumā sorbciju nodrošina tikai komplekso savienojumu veidošanās, helātu veidošanās, kā arī fizikālā adsorbcija. Arī pēc citu autoru domām (Davis et al., 2003; Naja and Volesky 2011), terminu „*adsorbcija*” nevajadzētu izmantot, jo šī termina izpratne ļoti bieži tiek saistīta tikai/ vairāk ar fizikālu adsorbciju, t.i., termins „*adsorbcija*” tiek lietots kā sinonīms

terminam „*fizikāla adsorbcija*”. Tas ir skaidri redzams arī vairāku autoru darbos, kuros ir sniegts termina „*biosorbcija*” skaidrojums. Piemēram:

- „*Biosorbcija*” ir kopīgs termins vairākiem pasīviem akumulācijas procesiem, kas var ietvert jonu apmaiņu, koordinatīvo savienojumu veidošanos, helātu veidošanos, komplekso savienojumu veidošanos, adsorbciju un izgulsnēšanos (Febrianto et al., 2009).
- Balstoties uz konkrētām ķīmiskām un fizikālām reakcijām starp piesārņotāju un kūdras funkcionālajām grupām, dažādi mehānismi, piemēram, helātu veidošanās, komplekso savienojumu veidošanās un adsorbcija, ļauj kūdrai darboties kā filtram vai adsorbentam, lai „aizvāktu” smagos metālus un citas piesārņojošas vielas no piesārņota ūdens (Cohen et al., 1991).

Pirmā no definīcijām ir piemērs arī citai nepilnībai, kas bieži parādās literatūrā – termini „*koordinatīvie savienojumi*” un „*kompleksie savienojumi*” tiek lietoti paralēli, lai gan pēc būtības ir sinonīmi, kā tas ir norādīts, piemēram, Deivisa un līdzautoru darbā (Davis et al., 2003).

1.3. Kūdras izmantošanas iespējas biosorbcijā

Piesārņotu ūdeņu attīrīšanā plaši tiek izmantots adsorbcijas process, kurā par sorbentu 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 faktoros, 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 oglūdeņražiem (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).

1.3.1. Kūdra kā smago metālu sorbents 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, sadalījums starp šķīdro un cietao fāzi, reversā osmoze un šķīdinātāju ekstrakcija. Metožu izvēli nosaka metālu jonu esošā un potenciāli sasniedzamā

koncentrācija notekūdeņos. Jonu apmaiņa un ķīmiskā izgulsnēšana tiek pielietota industriālā limenī un šie procesi ir paredzami un labi izprasti (Gadd, 2009). Ķīmiskā izgulsnēšana ir lētākais un vienkāršākais risinājums, kas tajā pašā laikā var būt ļoti efektīvs. Šī procesa laikā tiek panākta metālu izgulsnēšanās nešķīstošā formā, palielinot šķīduma pH un/vai šķīdumam pievienojot koagulantus, piemēram, alaunu, kaļķus, dzelzs sāļus vai organiskus polimērus, tomēr rezultātā rodas liels daudzums toksisku dūņu, kuru utilizēšana var sagādāt grūtības (Mohan and Pittman, 2006; Gadd, 2009). Savukārt jonu apmaiņas laikā metāla joni no šķīduma apmainās ar joniem, kuri atrodas jonu apmaiņas sveķos. Šī ir bieži pielietota metode un tiek uzskatīta par labāku alternatīvu kā ķīmiskās izgulsnēšanās process, tomēr metodes trūkums ir tās dārdzība un tas, ka atsevišķu metālu joni var netikt pilnībā „aizvākti” no šķīduma. Tomēr atšķirībā no biosorbcijas sistēmām, jonu apmaiņa var būt ar augstu selektivitāti (Mohan and Pittman, 2006; Gadd, 2009).

Bez iepriekš minētajiem trūkumiem, tradicionālajām attīrīšanas metodēm tiek norādītas vēl 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. Kūdras fizikālās un ķīmiskās īpašības (piemēram, augstā katjonu apmaiņas kapacitāte) nodrošina kūdras augsto efektivitāti smago metālu jonu sorbcijā (Ringqvist and Öborn, 2002). Tabulā 1.3.1. sniegts pārskats par pētījumiem, kūdra kuros ir izmantota smago metālu jonu sorbcijā.

Ir plaši diskutēts par procesiem jeb 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 kūdru veidojošās sūnu sugas, piemēram, *Sphagnum fuscum* un *Sphagnum balticum* var saistīt metālus ar fizikālas adsorbcijas, jonu apmaiņas un helātu veidošanās palīdzību (Onianwa, 2001). Literatūrā tiek norādīts, ka ikviens no biosorbciju noteicošajiem mehānismiem (norādīti šī darba 1.2.3. nodaļā) 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 kūdru smago metālu sorbcijā, konstatēja, ka pie zemākām pH vērtībām norisinās komplekso veidošanās, savukārt pie augstākām vērtībām – jonu apmaiņas reakcijas.

Parasti uzskata, ka jonu apmaiņa ir svarīgākais mehānisms, jo kūdras humifikācijas procesa laikā rodas humusvielas, kas satur karboksilgrupas, fenolu grupas un hidroksilgrupas, kuras reakcijā ar metāliem atbrīvo protonus (Batista et al., 2009; Cojocar et al., 2009). Atbrīvojoties H⁺ joniem, samazinās šķīduma pH vērtība, kuru ir iespējams konstatēt sorbcijas laikā vai pēc tās (Sun et al., 2004). Jāņem vērā, ka jonu apmaiņas rezultātā

1.3.1. tabula

Pārskats par pētījumiem, kuros kūdra izmantota smago metālu jonu sorbcijā (izstrādājis autors)

Kūdras tips/ veids	Sorbāts	Paraugu skaits	Noteiktas kūdras īpašības	Kūdras priekšapstrāde pirms sorbcijas eksperimentu veikšanas	Žāvēšanas temperatūra	Izmantotais kūdras daļiņu izmērs, mm	Literatūras avots
Sfagnu kūdra	Cr(III)	1	Jā	Žāvēšana gaisā → malšana → sijašana	Gaisā	1-2	Balan et al., 2009a
Sfagnu kūdra	Cr(VI)	2	Jā	Žāvēšana gaisā → malšana → sijašana	Gaisā	1-2	Balan et al., 2009b
Nav norādīts	Cr(III)	3	Jā	Žāvēšana → sijašana	Istabas temperatūrā	< 2,2	Batista et al., 2009
„Tropu” kūdra*	Cr(VI)	1	Nē	Žāvēšana → sijašana	Gaisā	< 3,0	Cerqueira et al., 2012
Nav norādīts	Cu(II)	1	Nē	Žāvēšana gaisā → homogenizēšana → žāvēšana	60 °C	0,25–0,80	Cochrane et al., 2006
Nav norādīts	Cr(III), Cr(VI)	1	Nē	Sijašana	Nav norādīts	2–4	Dean and Tobin, 1999
Sfagnu kūdra	Cu(II)	1	Nē	Žāvēšana → malšana → sijašana	Nav norādīts	< 0,177	Gardea-Torresdey et al., 1996
Nav norādīts	Cu(II)	1	Jā	Žāvēšana → sijašana	105 °C	< 0,149	Gündoğan et al., 2004
Sfagnu kūdra	Cu(II)	1	Nē	Žāvēšana → sijašana	105 °C	< 1,41	Ho and Mckay, 2003
Nav norādīts	Cu(II)	1	Nē	Žāvēšana → sijašana	105±5 °C	0,50–0,71	Ho and Mckay, 2004
Nav norādīts	Pb(II)	1	Nē	Žāvēšana → sijašana	100 °C	< 1,41	Ho, 2006a
Sfagnu kūdra	Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)	1	Jā	Žāvēšana → malšana → sijašana → skalošana ar destilētu H ₂ O	60 °C	0,25–0,50	Kalmykova et al., 2008
Nav norādīts	Pb(II), Cr(III), Cu(II), As(III)	1	Jā	Nav norādīts	Nav norādīts	Nav norādīts	Koivula et al., 2009

* Angļu valodā – “tropical peat”

Pārskats par pētījumiem, kuros kūdra izmantota smago metālu sorbcijā (izstrādājamais autors)

Kūdras tips/ veids	Sorbāts	Paraugu skaits	Noteiktas kūdras īpašības	Kūdras priekšapstrāde pirms sorbcijas eksperimentu veikšanas	Žāvēšanas temperatūra	Izmantotais kūdras daļiņu izmērs, mm	Literatūras avots
Zemā tipa	Cr(III)	4	Jā	Izturēšana destilētā ūdenī → mitrā sijāšana → žāvēšana	Žāvēšana izsaldējot	1-2, 0,20-0,63, 0,02-0,63	Kyziol et al., 2006
Zemā tipa	Cr(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II)	4	Jā	Žāvēšana → Homogenizēšana → malšana → sijāšana	Gaisā	< 1,0	Kyziol, 2002
Nav norādīts	Cd(II), Cr(III)	1	Jā	Žāvēšana gaisā → homogenizēšana → sijāšana	Gaisā	< 0,5	Kyziol-Komosinska et al., 2010
Nav norādīts	Cr(III) Cu(II), Cd(II)	1	Nē	Žāvēšana → malšana → sijāšana	Nav norādīts	2-4	Ma and Tobin, 2004
Nav norādīts	Pb(II), Cu(II), Cd(II)	2	Jā	Žāvēšana → sijāšana → homogenizēšana	105 °C	< 0,149	Qin et al., 2006
Sfagnu un grišļu kūdra	Cu(II), Zn(II)	2	Jā	Nav norādīts	Nav norādīts	Nav norādīts	Ringqvist and Öborn, 2002
Sfagnu un grišļu kūdra	Noteiktādi (Cu, Zn, Cd, Pb, Cr)	3	Jā	Nav norādīts	Nav norādīts	Nav norādīts	Ringqvist et al., 2002
Sūnu kūdra	Cu(II), Ni(II)	1	Nē	Izturēšana HCl šķīdumā → skalošana ar destilētu H ₂ O → žāvēšana → malšana	60 °C	Nesijāta	Sen Gupta et al., 2009
Sfagnu kūdra	Cr(VI), kopējais hroms	1	Nē	Žāvēšana → sijāšana	110 °C	< 1,41	Sharma and Forster, 1995
Zemā tipa	Cr(III), Cu(II), Cd(II), Zn(II)	26	Jā	Homogenizēšana → žāvēšana → malšana	Gaisā	Nesijāta	Twardowska and Kyziol, 1996

smago metālu joni var apmainīties ne tikai ar H^+ joniem, bet arī ar Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ un Na^+ (Cochrane et al., 2006). Tāpat tiek norādīts, ka iepriekš minētās funkcionālās grupas spēlē būtisku lomu kompleksu savienojumu veidošanās procesā (Brown et al., 2000). Čens un līdzautori (Chen et al., 1990) norāda, ka līdz pat 50 % vara(II) jonu kūdrā saistījās, notiekot kompleksu veidošanās procesam, savukārt pārējie vara joni tika saistīti, notiekot jonu apmaiņas reakcijai. Ir veikti daudzi pētījumi, kuros tika novērtēta kūdrā esošo funkcionālo grupu spēja saistīties ar smagajiem metāliem. Piemēram, Gao un līdzautori (Gao, 1999) norāda, ka humīnskābes un fulvoskābes nodrošina Zn(II) jonu kompleksēšanos, kā arī tiek norādīts, ka karboksilgrupas šajā procesā nav iesaistītas.

Daži autori norāda, ka tieši helātu un citu kompleksu savienojumu veidošanās, rodoties ķīmiskajai saitei, ir nozīmīgākais veids, kādā mijiedarbojas funkcionālās grupas kūdrā un polārās grupas. Kūdras helātu veidošanās kapacitāte attiecībā pret metāliskajiem katjoniem ir atkarīga ne tikai no metāla īpašībām, bet arī daļēji pozitīvi lādēto grupu, piemēram, spirtu un ketogrupu, klātbūtnes, kuras tiek sauktas par helātu veidojošiem aģentiem (Dissanayake and Weerasooriya, 1981, citēts Couillard, 1994). Ho un Makkeijs (Ho and McKay, 2004) norāda, ka pētījumi ir apstiprinājuši to, ka starp kūdru un metālu joniem dažos gadījumos notiek helātu veidošanās reakcija, bet citos tā nenotiek.

Tā kā kompleksu veidošanās procesā var atbrīvoties H^+ joni, rodas pamatots jautājums, vai var pilnībā nošķirt jonu apmaiņas mehānismu no kompleksu savienojumu veidošanās mehānisma. Ir autori, kuri ir norādījuši sekojošo „*varš vai niķelis var veidot kompleksos savienojumus ar kūdrā esošajām funkcionālajām grupām, notiekot jonu apmaiņas reakcijai*” (Sen Gupta, 2009). Citi autori (Naja and Volesky, 2011) tieši uzsver, ka, saskaņā ar atsevišķu autoru domām, termins „*jonu apmaiņa*” var tikt lietots tikai tad, ja apmaiņas ar jonu saitēm saistīti joni, tomēr paši autori norāda, ka šis termins viņu darba ietvaros tiks lietots neatkarīgi no tā vai joni ir saistīti pateicoties elektrostatiskai mijiedarbībai vai tie apmaiņās, notiekot kompleksu savienojumu veidošanās reakcijai.

Vairākos pētījumos ir pētīts, cik būtisku lomu sorbcijas procesā nosaka jonu apmaiņa – to ir iespējams novērtēt, nosakot Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ un H^+ koncentrācijas palielināšanos šķīdumā pēc sorbcijas. Kohreins un līdzautori (Cochrane et al., 2006) savā pētījumā konstatēja, ka 44 % no kūdras sorbcijas spējas saistīt Cu^{2+} jonus, ir nodrošinājusi jonu apmaiņa. Tas tika konstatēts, nosakot Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ un Na^+ jonu koncentrāciju šķīdumā pēc sorbcijas, un tika pieņemts, ka šo jonu vietā ir saistījušies Cu^{2+} joni. Tā kā šo jonu koncentrācija destilētā ūdenī bija mazāka, tika secināts, ka jonu apmaiņa spēlē būtisku lomu. Līdzīga pieeja ir izmantota arī pētījumos, kuros aļģes ir izmantotas smago metālu sorbcijā (Davis et al., 2003).

Pirmajā no minētajiem pētījumiem gan netika ņemts vērā, vai arī H^+ joni neapmaiņās ar Cu^{2+} . Piemēram, poļu un spāņu pētnieki (Kyziol-Komosinska et al., 2010), nosakot katjonu apmaiņas kapacitāti kūdrā un māliem, konstatēja, ka kūdrā 12,40 % no apmaiņas katjoniem veido H^+ joni, savukārt māliem tie bija tikai 0,55 %. Interesanti, ka šis īpatsvars var mainīties atkarībā no kūdras daļiņu izmēra. Kuziola un līdzautori (Kyziol et al., 2006) konstatēja, ka kūdras 1–2 mm frakcijai 6,65 % no apmaiņas katjoniem veidoja H^+ joni, savukārt kūdras 20–63 μm frakcijai tie bija 59,9 %. Tāpat šie autori ir konstatējuši, ka kūdras parauga bāzu apmaiņas kapacitāte (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ un Na^+) bija 2 līdz 3 reizes zemāka nekā sorbcijas kapacitāte, līdz ar to tika secināts, ka jonu apmaiņa nav ne tikai vienīgais, bet pat ne galvenais sorbciju noteicošais mehānisms.

Tātad pēc H^+ koncentrācijas palielināšanās (izmērot šķīduma pH) var spriest par jonu apmaiņas procesu, tomēr tiek norādīts, ka, divvērtīgo metālu joniem saistoties ar biosorbentā esošajām funkcionālajām grupām, stehiometrija var būt no 1:3 $[Me]:[H^+]$ pie zemākām metālu koncentrācijām līdz apmēram 1:1,7 pie augstākām metālu koncentrācijām (Davis et al., 2003). Tātad stehiometrija nav 1:1 un nav iespējams precīzi aprēķināt, kāds ir šī procesa īpatsvars no kopējā saistīšanās procesa, līdz ar to būtu nepareizi teikt, ka, piemēram, 50 % no sorbcijas procesa ir nodrošinājusi jonu apmaiņa starp H^+ joniem un konkrētā smagā metāla joniem.

Ja piesārņoto 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, kuru izraisa sulfātu mikrobiālā reducēšanās (Frostman, 1993).

Lai gan literatūrā ir salīdzinoši plaši atrodama 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; Kyzioł et al., 2006), tāpēc var teikt, ka ir plašas iespējas, lai turpinātu pētījumus, kuros kūdra ir izmantota kā smago metālu sorbents.

1.3.2. Kūdras modificēšana

Lai palielinātu kūdras sorbcijas kapacitāti un novērstu vai samazinātu vairākus trūkumus, kas rodas kūdras praktiski izmantojot piesārņoto ūdeņu attīrīšanā, to ir iespējams modificēt. Literatūrā norādītie trūkumi ir šādi – kūdras zemā mehāniskā izturība, zemā ķīmiskā stabilitāte un kūdras daļiņu tieksme izplesties vai sarauties to izmantošanas laikā (Sun et al., 2004; Bingol et al., 2009).

Angļu valodā tiek lietots ne tikai termins „*modification*” (latviski – „*modificēšana*”), bet arī „*pretreatment*” (latviski – „*priekšapstrāde*”), kas ietver procesus, kurus dažī autori sauc arī par modificēšanu. Piemēram, biosorbenta žāvēšana un samalšana var tikt piešķaitīta pie fizikālās modificēšanas metodēm (Park et al., 2010). Citas visbiežāk literatūrā norādītās fizikālās modificēšanas metodes ir karsēšana, autoklavēšana, liofilizācija, sasaldēšana, vārīšana un apstrāde ar tvaiku (Bingol et al., 2009; Park et al., 2010). Savukārt ķīmiskās modificēšanas metodes var tikt iedalītas šādās grupās: 1) apstrāde ar skābēm, sārmjiem vai citām vielām, kas sekmē sorbcijas centru aktivēšanu; 2) sorbciju kavējošo struktūru eliminācija; 3) graftpolymerizācija (Park et al., 2010). Ķīmiskās modificēšanas metodes var palielināt vai aktivizēt adsorbcijas centrus uz biosorbenta virsmas, kā arī ietvert biosorbentā jaunas funkcionālās grupas (Wang and Chen, 2009), tādējādi palielinot materiāla sorbcijas kapacitāti. Retos gadījumos kūdras ķīmiskā modificēšana tiek saukta arī par kūdras aktivāciju (angļu valodā – „*activation*”). Piemēram, Faina un līdzautoru (Fine et al., 2005) pētījumā tika veikta kūdras aktivācija, kuras laikā kūdras apstrādāja ar 1 N HCl, 1 N NaOH vai 0,1 N Na-pirofosfāta šķīdumiem, un tad šķīdums tika dializēts caur kokvilnas audumu.

Ja biosorbents ir pulvera formā, to ir iespējams sagatavot granulā veidā, tādā veidā nodrošinot labāku piesārņoto ūdeņu caurplūdi, kā arī samazinot iespējas sistēmai aizsērēt biosorbenta daļiņu mazā izmēra dēļ. Angļu valodā tiek lietoti termini „*granulation*”

un „immobilization”. Pirmā termina lietošana parāda, ka no biosorbenta tiek izveidotas granulas (t.i. mazās biosorbenta daļiņas savā starpā tiek saistītas, izmantojot fizikālu iedarbību), savukārt otrs termins ir ar plašāku nozīmi. Tas var ietvert gan granulu izveidi, gan arī daļiņu „uzsēdināšanu” uz cita materiāla, piemēram, kvarca, kā arī virsmas daļiņu ietveršanu kapsulā vai sintētiskā polimēru matricā, izmantojot, piemēram, gelveida vielas (Volesky, 2001). Veidojot biosorbenta matricu, ir svarīgi izvēlēties atbilstošas vielas, ja tas nodrošinās to, ka izveidojusies daļiņa būs mehāniski un ķīmiski noturīga (Kratochvil and Volesky, 1998; Wang and Chen, 2009).

Ja biosorbents tiek granulēts, tad iesaka granulas izveidot ar izmēru no 0,7 līdz 1,5 mm, jo jonu apmaiņas sveķi, kas tiek izmantoti piesārņotu ūdeņu attīrīšanā, ir ar tādu pašu izmēru (Volesky, 2001). Jāuzsver, ka granulu izveidošana nodrošina ne tikai optimālu daļiņu izmēru, bet arī nodrošina mehānisko izturību, stingrību un porainību (Wang and Chen, 2009).

Lai gan šī darba autors ir apkopojis salīdzinoši plašu publikāciju skaitu, tomēr ir at-
 rastas tikai divas publikācijas, kur smago metālu saistīšanai ir izmantota granulēta kūd-
 ra. Pirmajā gadījumā granulēta kūdra tika apstrādāta ar mikroaļģēm, lai sorbētu smagos
 metālus no kompleksa sastāva notekūdeņiem (Lourie and Gjengedal, 2011). Pētnieki no-
 rādīja, ka atšķirībā no negranulētas kūdras, granulēta kūdra nepiebrieda pēc kontakta ar
 ūdeni. Granulas saglabāja savu formu un tika nodrošināta kūdras vieglāka savākšana pēc
 tās izmantošanas. Otra pētījuma mērķis bija noteikt metālu sorbciju no reāliem notek-
 ūdeņiem, izmantojot grīšļu un sfagnu kūdru, kā arī veikt sorbcijas efektivitātes salīdzinā-
 jumu ar granulētu kūdru (Ringqvist et al., 2002). Lai gan tika veikts sorbcijas efektivitātes
 salīdzinājums, tomēr netika norādīts, vai granulu izmantošanai statiskā vai dinamiskā re-
 žīmā ir bijušas kādas priekšrocības. Kā granulu izmantošanas trūkums tika norādīts tas,
 kā tās eksperimenta gaitā sadalījās mazākās daļiņās. Minētajā pētījumā vārda „granulas”
 (angļu valodā – „granules”) vietā kā sinonīms tika lietots arī vārds „tabletes”, līdz ar to
 var pieņemt, ka šāda termina lietošana var parādīties arī citos pētījumos. Iespējams, ka
 kūdras šķiedras varētu arī „ieaust matraci”, jo ir zināms, ka kūdras šķiedras tiek izmanto-
 tas tekstilmateriālu izveidei (Krūmiņš u.c., 2013), kā arī ir zināms, ka biosorbenti var tik
 izmantoti šādā veidā (Eberhardt et al., 2006).

Veicot kūdras modificēšanu, ir jāņem vērā, ka modificēšanā izmantoto reaģentu vai
 iekārtu izmantošana rada papildu izmaksas, un tās var līdzināties pat jonu apmaiņas sve-
 ķu izmantošanas izmaksām (Park et al., 2010; Kikuchi and Tanaka, 2012). Piemēram,
 lielākas kapitāla izmaksas ir iemesls, kāpēc plaši izmantotais sorbents aktivētā ogle ne
 vienmēr tiek izmantota granulu veidā, bet gan pulvera veidā (Gupta et al., 2009).

1.3.3. Kūdras atkārtota izmantošana un sorbēto elementu atgūšana pēc piesātinājuma sasniegšanas

Jebkurš sorbents agrāk vai vēlāk ir jāaizstāj ar jaunu materiālu, jo ir izsmelta materiāla
 sorbcijas kapacitāte vai arī ir būtiski samazinājies ātrums, ar kādu piesārņotie ūdeņi ir
 spējīgi filtrēties cauri šim materiālam, tāpēc ir svarīgi, ka piesātināto sorbentu var utilizēt
 vai reģenerēt ar zemām izmaksām (Svensson et al., 2011).

Lai apzīmētu procesu, kura laikā tiek atjaunota materiāla sorbcijas spēja pēc piesātinā-
 juma sasniegšanas, tiek izmantots termins „reģenerācija” (angļu valodā – „regeneration”).

Tiek izmantots šķīdums, kas desorbē saistīto elementu vai elementus, un biosorbents var tikt izmantots atkārtoti. Tiek lietots arī termins „desorbcija”. Šajā gadījumā konkrētais metāls no biosorbenta tiek desorbēts, bet atkārtota biosorbenta izmantošana var arī notikt. Tas visbiežāk ir saistīts ar to, ka materiāla sorbcijas spēja pēc desorbcijas ir būtiski samazinājusies, līdz ar to biosorbents vairs nav piemērots atkārtotai izmantošanai. Savukārt termins „atgūšana” (angļu valodā – „recovery”) var tikt lietots gan kā sinonīms terminam „desorbcija”, gan arī nozīmēt to, ka konkrētais metāls no biosorbenta „tiek atgūts”, izmantojot metodes, kas pilnībā pārveido konkrēto biosorbentu, piemēram, tas tiek sadedzināts. Tomēr, ņemot vērā vides un ekonomiskos aspektus, ir vēlams izmantot tādus biosorbentus, no kuriem ir viegli desorbēt saistītos metālus, un pašus biosorbentus var izmantot vairākus sorbcijas/ desorbcijas ciklus (Kikuchi and Tanaka, 2012).

Desorbcijas pētījumi tiek veikti galvenokārt divu iemeslu dēļ. Pirmkārt, lai noteiktu, vai ir iespējams sorbentu atkārtoti izmantot pēc piesātinājuma sasniegšanas. Otrkārt, lai varētu atgūt un atkārtoti izmantot sorbēto vielu, kas ir īpaši svarīgi gadījumos, kad sorbētā viela ir salīdzinoši dārga. Savukārt augu minerālās barošanās pētījumos desorbcijas aģenti tiek pielietoti, lai novērtētu, cik stipri mikroelementi ir saistījušies ar augsni (t.sk. arī kūdraugsni), līdz ar to tiek noteikta mikroelementu pieejamība augiem (piemēram, Abat et al., 2012). Minētais fakts ir labs piemērs tam, ka sorbcijas pētījumi var tikt uzskatīti par interdisciplināru pētījumu jomu. Pētniekiem, kas pēta dažādu biosorbentu izmantošanas iespējas piesārņotu ūdeņu attīrīšanā, jāņem vērā, ka vērtīga informācija ir atrodamā arī tajos ar sorbcijas procesiem saistītos pētījumos, kuros primārais mērķis nav bijis novērtēt materiāla spēju attīrīt piesārņotus ūdeņus.

Tvardovska un līdzautori (Twardowska et al., 1999) norāda, ka, pielietojot vairāpkāpju desorbciju (t.i., no viena un tā paša materiāla saistītie metāli tiek desorbēti vairākos posmos – pirmajā posmā tiek izmantots visvājākais desorbcijas aģents, savukārt pēdējā posmā tiek izmantots visstiprākais), ir iespējams novērtēt, cik stipri un kādā veidā konkrētais metāls ir saistīts biosorbentā. Piemēram, smagie metāli var saistīties ar biosorbentā esošajiem karbonātiem, viegli reducējamiem oksīdiem, vidēji reducējamiem oksīdiem vai organisko daļu. Šāda pieeja palīdz ne tikai noskaidrot iespējamās sorbcijā iesaistītos mehānismus, bet arī to, cik stipri konkrētais elements ir saistīts biosorbentā un pie kādiem apstākļiem varētu notikt tā izskalošanās. To ir nepieciešams zināt, piemēram, gadījumos, kad biosorbents tiek izmantots kā materiāls ģeokīmisko barjeru veidošanā. Tātad šajā gadījumā, pētījumā tikai sekundārais mērķis ir noskaidrot, vai ir iespējams atgūt sorbētos smagos metālus, vai arī sorbentu izmantot atkārtoti.

Tāpat kā sorbcijas pētījumos, arī desorbcijas pētījumos būtisks parametrs ir kontakta laiks starp sorbentu un desorbcijas aģentu – palielinoties kontakta laikam, palielinās arī desorbcijas efektivitāte (Sen Gupta et al., 2009). Japāņu zinātnieki Kikuči un Tanaka (Kikuchi and Tanaka, 2012) norāda, ka metālu desorbcijā būtu jāizmanto pēc iespējas mazāks šķīduma daudzums, lai metāla joni tiktu koncentrēti pēc iespējas mazākā tilpumā, tādā veidā nodrošinot vieglāku metālu atgūšanu. Kā viens no metālu atgūšanas paņēmieniem tiek minēts elektrolīzes pielietošana (Kikuchi and Tanaka, 2012).

Biosorbcijas pētījumos visbiežāk kā desorbcijas aģenti tiek izmantotas neorganiskas skābes, piemēram, HCl, H₂SO₄ un HNO₃. Tiek izmantoti arī sārmu šķīdumi (visbiežāk NaOH), kā arī destilēts ūdens, sāļu šķīdumi, piemēram, CaCl₂, un helātus veidojošie aģenti, piemēram, EDTA (etilēndiamintetraetiķskābe). Parks un līdzautori (Park et al.,

2010) norāda to, ka šķīduma pH ir būtiska ietekme uz sorbcijas procesu, līdz ar to vienkāršai šķīduma pH vērtības samazināšanai, teorētiski vajadzētu būt labai metodei, kā reģenerēt biosorbentu un atgūt piesārņojošo vielu. Neorganisko skābju izmantošanas gadījumā, skābes nodrošina protonu apmaiņu (Balan et al., 2009a), jeb tiek veikta kūdrā esošo karboksilgrupu protonēšana (Gardea-Torresdey, 1996). Saistītie metāla joni biosorbentā tiek aizvietoti ar H^+ joniem. Tomēr tiek norādīts, ka šāda veida pieejai var būt arī trūkumi. Metāli ar salīdzinoši zemu spēju saistīties pie biosorbentā esošajām karboksilgrupām var nespēt aizvietot H^+ jonus, līdz ar to ir nepieciešama daļēja vai pilnīga šo grupu neitralizēšana (Kratochvil and Volesky, 1998).

Ja par desorbcijas aģentu tiek izmantots šķīdums ar zemu pH vērtību, tad smago metālu desorbcija no biosorbenta, t.sk. arī kūdras, sastāv no trim posmiem: 1) metālu jonu desorbcija no biosorbenta saistīšanas centra; 2) metālu jonu difūzija no sorbenta iekšienes uz sorbenta virsmu; 3) metāla jonu difūzija caur Nernsta slānim, kas izveidojies apkārt sorbenta daļiņām, uz šķīdumu. Kopumā ņemot, masas pārnese process kontrolē metālu desorbcijas kinētiku. Masas pārnese process caur jonogēni un difūzi saistītajam slānim uz sorbenta virsmas ir atkarīgs no šī slāņa biezuma, un sekojoši desorbciju var paātrināt intensīva maisīšana, šķīdumā esošo jonu koncentrācijas samazināšana un citi risinājumi (Sen Gupta et al., 2009).

Pētījumi parāda, ka, izmantojot biosorbentus, ir iespējams pielietot vairākus sorbcijas/desorbcijas ciklus. Sorbcijas kapacitāte parasti samazinās ar katru no cikliem, bet literatūrā ir norādīts, ka sorbciju/desorbciju var pielietot līdz pat 5 reizēm, nezaudējot kūdras sorbcijas kapacitāti (Balan et al., 2009a). Visbiežāk pētījumos tiek izmantots viens un noteiktas koncentrācijas desorbcijas aģents ar konkrētu saskares laiku starp aģentu un sorbentu. Tomēr ir pētījumi, kuros ir salīdzināti dažādi desorbcijas aģenti (piemēram, (Sen Gupta et al., 2009), noteikta desorbcijas efektivitāte atkarībā no laika (piemēram, Sun et al., 2004), salīdzinātas viena desorbcijas aģenta, bet dažādu koncentrāciju desorbcijas efektivitāte (piemēram, Sun et al., 2004). Lai gan kā desorbcijas aģenti var tikt izmantotas dažādas vielas, tomēr pētījumos trūkst pamatojuma ne tikai tam, kāpēc ir izvēlēts konkrētais desorbcijas aģents un tā koncentrācija, bet arī tam, kāpēc ir izvēlēti konkrētie eksperimenta apstākļi, piemēram, desorbcijas laiks.

1.3.4. 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 mode*”, „*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 pētitais 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 kūdru praktiski varētu izmantot piesārņotu ūdeņu attīrīšanā, ir tās izmantošana par materiālu maksliģajās 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 sārmainos ūdeņos. Paaugstināts pH veidojas, jo notekūdeņu attīrīšanas pirmajā posmā tika izmantots degslānekļis, kuram ir paaugstināta pH reakcija.

Ja mākslīgo mitrzemju izvide 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.

1.4. Dzelzs savienojumus saturoši sorbenti piesārņotu ūdeņu attīrīšanai no fosfora savienojumiem

Ir zināms, ka palielināta fosfora savienojumu koncentrācija virszemes ūdeņos var izraisīt eutrofikāciju, kas ir nopietna vides problēma daudzās pasaules valstīs. Eutrofikācija izraisa skābekļa koncentrācijas samazināšanos, toksisko aļģu savairošanos un ziedēšanu, kā arī ūdens kvalitātes degradāciju (Zeng et al., 2004; Song et al., 2011). Neattīrītu vai daļēji attīrītu notekūdeņu novadīšana vidē ir viens no galvenajiem eutrofikācijas cēloņiem (De-Bashan un Bashan, 2004), tādēļ ir nepieciešams izmantot efektīvas notekūdeņu attīrīšanas metodes. Kad tradicionālās notekūdeņu apstrādes metodes, piemēram, bioloģiskā attīrīšana vai ķīmiskā izgulsnēšana, nevar tikt izmantotas augstu izmaksu, liela ķīmisko vielu patēriņa vai arī citu trūkumu dēļ, sorbentu izmantošana ir viena no alternatīvām, kā attīrīt piesārņotos ūdeņus (Khadhraoui et al., 2002).

Kā jau iepriekš darbā tika minēts, viena no iespējām ir izmantot sorbentus mākslīgajās mitrzemēs, kuras tiek salīdzinoši plaši izmantotas kā alternatīva tradicionālajām attīrīšanas metodēm, jo to izmantošana ir lētāka, kā arī to uzturēšana ir vienkāršāka. Tiek uzskatīts, ka fosfora savienojumu koncentrācijas samazināšana mākslīgajās mitrzemēs ir nepilnīga (Cyrus and Reddy, 2010), tāpēc ir nepieciešamība pēc īpašiem materiāliem jeb sorbentiem ar augstu fosfāciju sorbcijas kapacitāti un zemām izmaksām. Ir jāņem vērā arī fakts, ka fosfora minerālu krājumi var tikt izsmelti mazāk kā 100 gadu laikā (Vance et al., 2003), tāpēc ir nepieciešamība atrast veidus, kā efektīvi izmantot notekūdeņos esošos fosfora savienojumus un tieši sorbentu izmantošana varētu būt viens no iespējamajiem risinājumiem. Kā viens no iespējamajiem sorbentiem notekūdeņu attīrīšanā no fosfora savienojumiem ir kūdra, tomēr sorbcijas kapacitāte ir salīdzinoši zema (Xiong and Mahmood, 2010), līdz ar to ir nepieciešams to palielināt. Lai palielinātu kūdras sorbcijas kapacitāti, tā var tikt apstrādāta ar dzelzs savienojumiem, jo ir zināms, ka dabiskas izcelsmes materiāli un atkritumi ar lielu dzelzs koncentrāciju spēj efektīvi saistīt fosfora savienojumus. Šie materiāli ir: zemas kvalitātes dzelzsrūda (Yuan et al., 2015), tērauda ražošanā radušies izdedži (Barca et al., 2012), sarkanie dubļi (alumīnija ražošanā radušies

atkritumi) (Yi et al., 2013), dzeramā ūdens attīrīšanas procesā radušās dūņas (Song et al., 2011; Wang et al., 2011), dzelzs oksīdi (Lyngsie et al., 2014), augsnes ar augstu dzelzs saturu (Wang and Tzou, 1995; Giesler et al., 2005), getīts (McLaughlin et al., 1981). Bez minētajiem sorbentiem pētījumos un lauku apstākļos ir tikuši izmantoti arī sorbenti, kuri ir modificēti, izmantojot dzelzs savienojumus, piemēram, ar dzelzs oksīdiem pārklātas smiltis un sasmalcināti ķieģeļi (Boujelben et al., 2008) vai ar dzelzs savienojumiem modificēts ģipsis (Bastin et al., 1999).

1.5. Darbā pētīto smago metālu raksturojums

Smago metālu joni, kuri ūdens vidē nokļūst metālu ieguves un apstrādes, kā arī daudzu ražošanas procesu laikā, var radīt apdraudējumu ne tikai ekosistēmām, bet arī cilvēka veselībai un dzīvībai, jo daudzi no tiem ir toksiski jau zemās koncentrācijā, nav biodegradējami un ir kancerogēni (Volesky and Naja, 2005; Cojocar et al., 2009). Tiek pieņemts, ka, minētās bīstamības dēļ smagos metālus saturošu notekūdeņu attīrīšana ir prioritāra vides problēma. Ņemot vērā, ka biosorbentu izmantošana ir viens no iespējamajiem risinājumiem minētā piesārņojuma samazināšanai, darba ietvaros tika pētītas kūdras izmantošanas iespējas tallija(I), vara(II) un hroma(III) jonu sorbcijai. Šajā nodaļā sniegts īss minēto metālu raksturojums.

Tallijs

Tallijs tika atklāts 1861. gadā un tas var atrasties divās oksidēšanās pakāpēs: +3 un biežāk +1, un ir toksiskāks par kadmiju, varu, cinku, svinu un dzīvsudrabu (Galvan-Arzate and Santamaria, 1998; Twidwell un Williams-Beam, 2002). Tallijs rada draudus apkārtējai videi un cilvēku veselībai, jo tas viegli uzsūcas augos, kā arī cilvēku un dzīvnieku organismos. Tallijs iepriekš tika izmantots kā sastāvdaļa žurku indēs, insekticīdos un pesticīdos, kā arī medicīniskos nolūkos, lai ārstētu sifilisu, malāriju un tuberkulozi, bet pašlaik tā izmantošana ir aizliegta daudzās valstīs. Talliju lieto arī elektronikā, medicīnas diagnostikā, korozijas izturīgos sakausējumos un īpašu stiklu ražošanā (Kazantzis, 2000). Tallijs var nokļūt vidē metālu ieguves un kausēšanas rezultātā, rūdas pārstrādes un ogļu sadedzināšanas laikā, kā arī kā blakus produkts no cementa ražošanas, kuras laikā tiek izmantots pirīts (Johnpeter and Viraraghavan, 2008).

Varš

Tiek uzskatīts, ka varš ir maztoksisks, līdz ar to vara un tā savienojumu nokļūšana apkārtējā vidē rada salīdzinoši nelielus draudus. Neskatoties uz minēto, šajā darbā varš tika izmantots par sorbātu, jo tas ir tautsaimniecībā viens no visvairāk izmantotajiem metāliem, līdz ar to tas salīdzinoši biežāk nokļūst apkārtējā vidē (piemēram, ražošanas procesu laikā, kā arī vietās, kur notiek varu saturošu sulfidrūdu ieguve). Varš galvenokārt tiek izmantots metālisko izstrādājumu ražošanā – no vara taisa elektrības kabelus, monētas, ūdens caurules un munīcijas čaulītes. Vara sakausējumi (bronza un misiņš) tiek samērā plaši izmantoti, piemēram, ražojot mūzikas instruments un dekoratīvos elementus. Vara savienojumi tiek izmantoti salīdzinoši daudz mazākos apjomos – tie tiek pielietoti ūdens apstrādē, lai apkarotu kultūraugu slimības, kā arī izmantoti kā konservanti koksnes un

ādas izstrādājumu apstrādē. Vara savienojumi vidē var nokļūt gan dabisko (vulkānu izvirdumi un mežu ugunsgrēki), gan antropogēno procesu laikā – tie var atrasties mājsaimniecības notekūdeņos, kā arī atkritumu izgāztuvju infiltrātā. Vara savienojumi vidē nokļūst arī ražojot fosfātus, kā arī sadedzinot fosilo kurināmo un atkritumus (ATSDR, 2004; Stoecker, 2004). Varš cilvēka organismā ir nepieciešams nelielos daudzumos (1–3 mg/ diennakti), kurš galvenokārt tiek uzņemts ar pārtikas palīdzību. Vislielākā iespējamība uzņemt vara daudzumu, kas var būt toksisks, ir lietojot uzturā dzeramo ūdeni, jo dzeramā ūdens cauruļes un to savienojumi satur varu (Committee on Copper in Drinking Water, 2004).

Hroms

Hroms vidē var atrasties valences stāvoklī no +2 līdz +6, bet virszemes ūdeņos hroms galvenokārt ir sastopams Cr(III) un Cr(VI) formā. Sešvērtīgā hroma savienojumi vidē nokļūst rūpniecisko procesu laikā, tāpēc tie ir retāk sastopami kā hroma(III) savienojumi. Hroms ir toksisks metāls, kas tiek plaši izmantots vairākās rūpniecības sfērās – metalurģijā (piemēram, tērauda un citu sakausējumu ražošanā), krāsvielu, pigmentu un celulozes ražošanā, ādas mīcēšanā, metāla rūdu un naftas produktu attīrīšanā, kā arī koksnes konservēšanā. Arī sadzīves un fosilā kurināmā sadedzināšanas rezultātā vidē var nokļūt hroma savienojumi (Zelicoff, 1998; Stoecker, 2004). Hroms(VI) salīdzinājumā ar hromu(III) ir toksiskāks (hroms(VI) ir mutagēns un kancerogēns), mobilāks, kā arī biopieejamāks. Visbiežāk hroma kaitīgajai iedarbībai ir pakļauti cilvēki, kuri strādā vidē, kurā tiek ražoti vai izmantoti hroma savienojumi (Balan et al., 2009a; ATSDR, 2012). Hroms(III) vidē nemigrē, jo hroma(III) savienojumi salīdzinoši viegli izgulsnējas neitrālā un bāziskā vidē. Atkarība no ūdens pH vērtības, hroms(VI) vidē var atrasties kā HCrO_4^- , CrO_4^{2-} vai $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

2. MATERIĀLI UN METODEDES

2.1. Izmantotie reaģenti

Darba izstrādes gaitā tika izmantoti šādi reaģenti:

- Bārija hlorīda dihidrāts, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lachema, analītiski tīrs)
- Dzelzs(III) hlorīda heksahidrāts, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Stanchem, tīrs)
- Hroma(III) hlorīda heksahidrāts, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ražots ES, analītiski tīrs)
- Kalcija hlorīda dihidrāts, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ražots ES, tīrs)
- Kālija bromīds, KBr (Spectrasol, analītiski tīrs)
- Kālija dihidrogēnfosfāts, KH_2PO_4 (ROTH, tīrība $\geq 99\%$)
- Nātrija hidroksīds, NaOH (Lachema, analītiski tīrs)
- Nātrija hlorīds, NaCl (ražots ES, analītiski tīrs)
- Sālsskābe, HCl, 36 % (Penta, analītiski tīra)
- Slāpekļskābe, HNO_3 , 65 % (Penta, analītiski tīra)
- Tallija(I) sulfāts, Tl_2SO_4 (ražots ES, analītiski tīrs)
- Ūdeņraža peroksīds, H_2O_2 , 30 % (ražots ES, analītiski tīrs)
- Vara(II) nitrāta trihidrāts, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Lachema, analītiski tīrs)

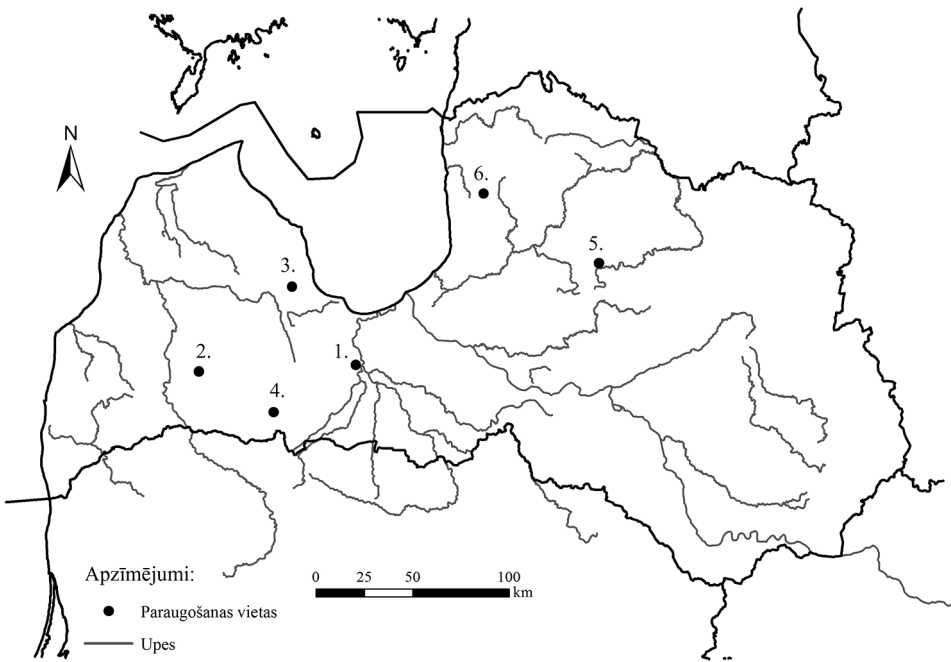
2.2. Izmantotā aparatūra

Darba izstrādes gaitā tika izmantota šāda aparatūra:

- Analītiskie svāri (KERN ALJ 220-4) ar precizitāti $\pm 0,1$ mg
- Atomu absorbcijas spektrofotometrs ar liesmas atomizāciju (PerkinElmer AAnalyst 200)
- Elementu analizators (Carlo Erba Elemental Analyser EA-1108)
- Infrasarkanā starojuma spektrofotometrs (Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR), spektru apstrāde veikta ar programmu Spectrum v 5.3.1, izšķirtspēja 4 cm^{-1}
- Kratītājs (Biosan PSU-20)
- Mufelkrāsns ar Omron E5CK vadības paneli
- pH metrs (HANNA instruments pH 213) ar precizitāti $\pm 0,01$; elektrods (HANNA instruments, kods – HI 1131B)
- Plītiņa/ maisītājs (Biosan Magnetic stirrer MSH 300)
- Rentģendifraktometrs (Bruker D8 Advance, Sēr. Nr. 202880)
- Sieti ar acs diametru 2,00; 1,00; 0,50; 0,25; 0,125; 0,05 mm (Retsch)
- Sietu kratītājs (Retsch AS 200)
- Spektrofotometrs (HACH Lange, DR 2800) ar viļņa garuma diapazonu 340–900 nm un precizitāti $\pm 1,5$ nm
- Skenējošais elektronmikroskops (JOEL ISM T-200)
- Virsmas laukuma un poru izmēru analizators (Gemini 2360)
- Žāvskapis (Gallenkamp Plus II Oven)

2.3. Kūdras paraugu ievākšana

Kūdras paraugi tika ievākti ar kameras tipa urbi, kā arī ievākti no izveidoto kūdraugšņu pētbedrēm. Izmantojot pirmo metodi, paraugi tika ievākti ar kameras tipa urbi, kas sastāv no 0,5 m garas griežamās lāpsta un 1,0 m garām nerūsējošā tērauda caurulēm, kuras nepieciešamības gadījumā var savienot savā starpā. Izmantojot šo metodi, ir iespējams iegūt kūdras paraugu, kuru veido kolonna 7 cm diametrā. Pēc kūdras paraugu noņemšanas, tie tika ietīti polietilēna plēvē un nogādāti laboratorijā turpmāko pētījumu veikšanai. Kūdras paraugošanas vietas ir parādītas 2.3.1. attēlā, savukārt kūdras paraugu ievākšanas apstākļi tiek sniegti 2.3.1. tabulā.



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

Kūdru, kas iegūta minētajos purvos, savos pētījumos ir izmantojuši vairāki latviešu pētnieki – paraugus no Dižā Veikēnieku, Mazā Veikēnieku un Kaigu purva ir izmantojis Jānis Šire (2010), lai novērtētu humīnskābju sastāvu un īpašības. Kūdras nogulumu paraugus, kas ievākti Viķu purvā analizējis Jānis Krūmiņš (Krūmiņš un Kušķe, 2011), ar mērķi analizēt kūdras fizikālo un ķīmisko īpašību izmaiņas zemā tipa purva attīstības gaitā. Savukārt kūdru, kas iegūta Taurenas purvā, izmantojusi Inese Silamiķele (2010), lai raksturotu humifikācijas un ķīmisko elementu akumulācijas raksturu kūdrā.

Kūdras paraugu ievākšanas apstākļi

Kūdras parauga ievākšanas vieta	Purva tips/ kūdras veids	Purvā notiek kūdras izstrāde, jā/nē	Kūdras paraugu ievākšanas veids	Kūdras paraugu ievākšanas dziļums, cm
Kaigu purvs	Augstā tipa/ augstā tipa	Jā	No izveidotās pētbedres	0–25; 45–70; 95–125; 125–145
Mazais Veikšņu purvs	Augstā tipa/ augstā tipa	Jā	No izveidotās pētbedres	0–30; 30–60;
	Augstā tipa/ pārejas tipa			60–90
Siļu purvs	Augstā tipa/ augstā tipa	Jā	No izveidotās pētbedres	12,5–25
Viķu purvs	Zemā tipa/ augstā tipa	Nē	Ar kameras tipa urbi	75–100
Taurenes purvs	Pārejas tipa/ zemā tipa	Nē	Ar kameras tipa urbi	375–400
Svētupes purvs	Zemā tipa/ zemā tipa	Nē	Ar kameras tipa urbi	130–150

2.4. Kūdras paraugu fizikāli ķīmisko īpašību noteikšana un raksturošanas metodes

Darbā izmantotajiem kūdras paraugiem tika noteikti šādi parametri: kūdras veids, tips un botāniskais sastāvs, sadalīšanās pakāpe, sausās masas un mitruma saturs, pH vērtība, elementsastāvs, organisko vielu saturs, nulles lādiņa punkts (pH_{zpc}), katjonu apmaiņas kapacitāte, makroelementu un mikroelementu koncentrācija.

Kūdras paraugu raksturošanai tika izmantotas šādas metodes: Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektroskopija, skenējošā elektronmikroskopija, īpatnējās virsmas analīzes, rentgenstaru pulverdifrakcijas analīzes (XRD).

Kūdras organisko vielu noteikšana

Kūdras organisko vielu saturs noteikts, izmantojot karsēšanas zudumu analīzi, kas ir plaši izmantota metode organisko vielu noteikšanai (Heiri et al., 2001). Otrā visbiežāk izmantotā metode ir ūdeņraža peroksīda metode, tomēr tai piemīt vairāki trūkumi, piemēram, var nenotikt pilnīga organisko vielu oksidēšana, un oksidēšanās pakāpe ir atkarīga no augsnes/kūdras fizikālķīmiskajām īpašībām (Schumacher, 2002). Visbiežāk izmantotā temperatūra ir 550 °C. Arī Heiri un līdzautori (Heiri et al., 2001) iesaka karsēšanu veikt pie 550 °C ne mazāk kā 4 h, kā arī jāņem vērā, ka karsēšanas temperatūra un ilgums var būtiski ietekmēt analīzes rezultātus.

Princips: kūdrā esošās trūdvielas oksidē mufelkrāsnī 550 °C temperatūrā.

Iekārtas: 1) porcelāna tīģeļi; 2) analītiskie svāri; 3) mufeļkrāsns.

Procedūra: analizēm izmanto gaissausus kūdras ($D < 2$ mm) paraugus. 1,0 grams kūdras tiek iesvērts porcelāna tīģeļi, kas iepriekš karsēts 1 h mufeļkrāsni pie 550 °C. Tīģeļi tiek ievietoti mufeļkrāsni, 4 h laikā tiek veikta mufeļkrāsns uzsildīšana līdz 550 °C (lai ne-notiktu aizdegšanās), 4 h tiek veikta karsēšana pie 550 °C, atdzesē mufeļkrāsni līdz 50 °C, pēc izņemšanas no mufeļkrāsns nosver uz analītiskajiem svāriem.

Aprēķini: pieņemot, ka pelnu noteikšanai izmantoti pirms tam mitruma noteikšanai žāvētie paraugi, pelnu saturu kūdrā aprēķina:

$$P(\%) = \frac{a \cdot 100}{b}, \text{ kur} \quad (1)$$

a – pelnu masa, g;

b – absolūti sausas kūdras svārs, g;

100 – koeficients pārrēķinam uz %.

Kūdras sausās masas un mitruma saturs noteikšana

Sausās masas un mitruma saturs noteikts gravimetriski, atbilstoši ISO 11465 standartam.

Princips: rezultāti tiek aprēķināti un attēloti, izmantojot absolūti sausu kūdru, tāpēc mitruma saturu kūdrā nosaka pirms analīžu veikšanas.

Iekārtas: 1) vārglāzes (100 mL); 2) žāvkapis; 3) analītiskie svāri.

Procedūra: 10 g kūdru ($D < 2$ mm) ieber vārglāzē ar zināmu svāru un nosver uz analītiskajiem svāriem. Kūdras paraugus liek žāvkapī un žāvē līdz nemainīgai masai 105 °C temperatūrā. Vārglāzes ar sausu kūdru izņem no žāvkapja un nosver uz analītiskajiem svāriem.

Aprēķins: Aprēķina mitruma daudzumu pēc formulas:

$$M = \frac{a-b}{a-c} * 100, \text{ kur} \quad (2)$$

M – absolūtais mitruma saturs kūdrā, %;

a – vārglāzes un mitras kūdras svārs, g;

b – vārglāzes un absolūti sausas kūdras svārs, g;

c – vārglāzes svārs, g.

Kūdras pH vērtības noteikšana

Aktīvais skābums noteikts potenciometriski, atbilstoši ISO 10390 standartam.

Princips: kūdras pH nosaka potenciometriski kūdras – ekstrakta suspensijā (tilpuma attiecība 1:5). Kā ekstrahents izmantots 0,01 mol/L CaCl_2 šķīdums vai destilēts ūdens.

Iekārtas: 1) kratītājs; 2) pH metrs; 3) stikla pudeles (100 mL) ar korķi; 4) mērāmā karote.

Reāģenti: 1) dejonizēts ūdens; 2) CaCl_2 šķīdums (0,01 mol/L); 3) pH buferšķīdumi.

Procedūra: Suspensijas pagatavošana. 100 mL stikla pudelē ieber 5 mL gaissausa augšnes parauga ($D < 2$ mm). Pielej 25 mL CaCl_2 šķīduma vai dejonizēta ūdens. Suspensija tiek sajaukta 1 stundu, izmantojot kratītāju, tad pārtrauc kratīšanu un gaida 1 stundu.

pH metra kalibrēšana. Pirms mērījumu veikšanas, pH metru kalibrē atbilstoši iekārtas ražotāja rekomendācijām, izmantojot buferšķīdumus (pH 4 un 7).

Kūdras pH noteikšana. Sagatavo pH metru darbam atbilstoši iekārtas ražotāja rekomendācijām. Saskalo suspensiju tieši pirms pH noteikšanas. Nosaka pH suspensijā pirms kūdras daļiņas paspējušas nosēsties, pH nolasa pēc tam, kad iekārtas rādījums ir nostabilizējies.

Kūdras apmaiņas katjonu koncentrācijas noteikšana

Apmaiņas katjonu (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}) koncentrācija (cmol/kg) noteikta atbilstoši ISO 11260 standartam, izmantojot 0,1 M BaCl_2 šķīdumu.

Iekārtas: Analītiskie svāri.

Reāģenti: BaCl_2 .

Procedūra: 100 mL koniskajā kolbā, izmantojot analītiskos svarus, iesver $2,5 \pm 0,01$ g gaissausas kūdras, kura izsijāta caur 2 mm sietu. Pielej 30 mL 0,1 M BaCl_2 šķīduma, kratītājā maisa 2 h, filtrē caur papīra filtru, ~15 mL no filtrāta pārnes stikla mēģenē. Ca, Mg, K, Na, Al, Fe un Mn koncentrācijas šķīdumā nosaka ar AAS.

Aprēķins:

$$IE = \frac{c \cdot V}{m \cdot EQ \cdot 10} \quad (3)$$

IE – jona ekvivalents, cmol/kg;

c – ar AAS noteiktā katjona koncentrācija, mg/L;

V – ņemtais BaCl_2 tilpums, mL;

m – kūdras iesvars, g;

EQ – gramekvivalents (katjona molmasa/ katjona lādiņš), g/mol;

CEC = Σ apmaiņas Ca, Mg, K, Na, Al, Fe, Mn.

Kūdras elementsastāva analīze

Sorbentu (kūdras un modificētas kūdras) elementsastāva analīze veikta ar elementsastāva analizatoru (Elemental Analyzer EA-1108, Carlo Erba Instruments) un parauga sadedzināšanas gāzes hromatogrāfijas metodi. Aparatūra kalibrēta, izmantojot cistīnu (Sigma-Aldrich). Analīzes veicis Organiskās sintēzes institūta personāls.

Kūdras makroelementu un mikroelementu satura analīze

Iekārtas: karsēšanas bloki, 100 mL vārglāzes, stikla piltuves, 50 mL mērkolbas, atomu absorbcijas spektrofotometrs (AAS).

Reāģenti: dejonizēts ūdens, HNO_3 un H_2O_2 .

Procedūra: Trauku sagatavošana. Izmantojamie trauki pirms paraugu apstrādes uzsākšanas izturēti koncentrētā HNO_3 10 minūtes un tad skaloti ar dejonizētu ūdeni.

Šķīdināšanas procedūra. 1) Stikla vārglāzēs iesver 0,5 g materiāla. Paraugus aplej ar 20 mL koncentrētu HNO_3 un 5 mL H_2O_2 , karsējot ietvaicē līdz 12,5 mL, pielej 10 mL HNO_3 , tad uzkarsē līdz viršanas temperatūrai, karsē 20 minūtes, atdzesē, filtrē un atšķaida līdz 50 mL tilpumam ar dejonizētu ūdeni. Metālu (Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd un Pb) koncentrācija noteikta ar atomabsorbcijas spektrometru ar liesmas atomizāciju.

Aprēķins: Rezultātu aprēķinos ņemti vērā veiktie elementu mērījumi tukšajos paraugos, lai novērtētu kādu piesārņojumu rada filtrpapīrs un izmantotie reāģenti.

Sorbentu nulles lādiņa punkta noteikšana

Iekārtas: 1) kratītājs (Bio San PSU-20); 2) pH metrs (HANNA instruments pH 213, ar precizitāti $\pm 0,01$ pH; elektrods – HANNA instruments, kods HI 1131B); 3) stikla pudele (100 mL) ar korķi.

Reāģenti: 1) NaCl; 2) dejonizēts ūdens.

Procedūra: 100 mL koniskajās kolbā ielej 50 mL 0,01 M NaCl šķīduma. Iestata pH (2-10), izmantojot 0,1 M NaOH vai 0,1 M HCl. Katrā no burciņām pieber 0,15 g gaissausa sorbenta (nemodificētas vai modificētas kūdras), kura izsijāta caur 2 mm sietu. Kratītājā maisa 48 h, tad mēra pH.

Aprēķins: pH_{zpc} ir vērtība, kurā likne ($pH_{sākuma}$ pret pH_{beigu}) krusto taisni, kurā $pH_{sākuma} = pH_{beigu}$.

Kūdras veida, botāniskā sastāva, sadalīšanās pakāpes noteikšana un īpatnējās virsmas laukuma analīze

Kūdras īpatnējās virsmas laukuma analīze, kā arī kūdras veida, botāniskā sastāva un sadalīšanās pakāpes noteikšana veikta atbilstoši procedūrām, kuru apraksts sniegts literatūrā (Silamiķele, 2010, Ansonē-Bertiņa, 2015). Kūdras veidu, botānisko sastāvu un sadalīšanās kārtas noteikšanu veikusi Anete Diņķīte. Īpatnējās virsmas analīze veikta Polijā, uzņēmumā „J.S. Hamilton Poland LTD, Inspection and Laboratory Testing”, izmantojot Gemini 2360 laukuma un poru izmēru analizatoru (BET metode).

Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektru uzņemšana

Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektroskopija ir ātra un nedestruktīva metode, kas sniedz informāciju par materiālā esošajām funkcionālajām grupām.

Iekārtas: Infrasarkanā starojuma spektrofotometrs (Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR), spektru apstrāde veikta ar programmu Spectrum v 5.3.1. Spektus uzņēma viļņu skaitļa intervālā no 400 līdz 4000 cm^{-1} , izšķirtspēja 4 cm^{-1} .

Reāģenti: Analītiski tīrs (99,999 %) KBr.

Procedūra: Kūdras paraugu saberž ahāta piestā, tad to izsijā caur 0,025 mm sietu. 0,025 g izsijātā parauga rūpīgi sajauc ar 0,2 g analītiski tīru KBr, kas saberzts ahāta piestā. Paraugu ievieto paraugu turētājā un ar rokas presi saspiež, veidojot caurspīdīgu slānīti. Saspiesto paraugu, izmantojot paraugu turētāju, ievieto infrasarkanā starojuma spektrofotometrā un uzņem tā IS spektru.

Skenējošā elektronmikroskopija

Paraugu sagatavošana un skenējošā elektronmikroskopa (SEM) attēlu uzņemšana veikta LU Bioloģijas fakultātē.

Iekārtas: Izmantots JOEL ISM T-200 skenējošais elektronmikroskops, kura darba spriegums ir 25000 V. Paraugi skatīti sekundāro elektronu režīmā.

Procedūra: Konkrēto paraugu pārklāj ar zelta slānīti, ievieto paraugu turētājā, pēta, izmantojot skenējošo elektronmikroskopu.

Rentgenstaru difrakcijas (XRD) analīze

Difraktogrammas uzņemtas ar Bruker D8 Advance difraktometru. Izmantots CuK_α starojums pie 40 kV un 40 mA. K_β filtrs – 0,02 mm bieža niķeļa folija. Spraugas:

diverģences 0,6 mm, pretizklīdes 8,0 mm. Uzņemšanas diapazons: $2\Theta = 3^\circ - 40^\circ$, solis $0,02^\circ$, skaitīšanas laiks uz soli 0,5 sekundes. Impulsu skaitīšanas pozīciju jutīgais detektors „Lynx Eye”. Difraktogrammas uzņēma LU Ķīmijas fakultātes pētnieks Juris Kostjukovs.

2.5. Sorbcijas pētījumos izmantotie kūdras paraugi un to sagatavošana

Pēc kūdras paraugu ievākšanas un nogādāšanas laboratorijā, tie pēc iespējas īsākā laikā tiek sagatavoti turpmāko analīžu un pētījumu veikšanai. Kūdras paraugs tiek homogenizēts, žāvēts gaisā, tad žāvēts Gallenkamp Plus II Oven žāvkapī 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. 2.5.1. tabulā norādīts, kādi kūdras paraugi izmantoti konkrētos pētījumos. Lai noteiktu kūdras daļiņu sadalījumu pa izmēra frakcijām, izmantoti sieti ar acs diametru 2,00; 1,00; 0,50; 0,25; 0,125; 0,05 mm, kā arī sietu kratītājs Retsch AS 200.

2.5.1. tabula

Izmantotie kūdras paraugi atkarībā no pētījuma virziena

Pētījumu sadaļa	Izmantotais kūdras veids
1. Tallija(I) jonu sorbcija	
1.1. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no izejas šķīduma koncentrācijas, temperatūras, pH, kontakta laika starp sorbentu un sorbātu, traucējošo jonu ietekmes.	<u>Zemā tipa:</u> Taurenes 375–400 cm
1.2. Sorbcijas kapacitātes salīdzinājums vairākiem kūdras paraugiem	<u>Zemā tipa:</u> Taurenes 375–400 cm, Viķu 75–100 cm, Svētupes 130–150 cm <u>Augstā tipa:</u> Siļu 12,5–25 cm, Kaigu 45–70 cm
2. Vara(II) jonu sorbcija	
2.1. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no izejas šķīduma koncentrācijas, pH, kontakta laika starp sorbentu un sorbātu, traucējošo jonu ietekmes.	<u>Augstā tipa:</u> Kaigu 125–145 cm
2.2. Sorbcijas kapacitātes salīdzinājums vairākiem kūdras paraugiem	<u>Augstā tipa:</u> Kaigu 0–25 cm, Kaigu 45–70 cm, Kaigu 125–145 cm, Mazais Veikeniņeks 0–30 cm, Mazais Veikeniņeks 30–60 cm <u>Pārejas tipa:</u> Mazais Veikeniņeks 60–90 cm
3. Hroma(III) jonu sorbcija	
3.1. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no izejas šķīduma koncentrācijas, pH, kontakta laika starp sorbentu un sorbātu, traucējošo jonu ietekmes.	<u>Augstā tipa:</u> Kaigu 125–145 cm
3.2. Sorbcijas kapacitātes salīdzinājums vairākiem kūdras paraugiem.	<u>Zemā tipa:</u> Taurenes 375–400 cm <u>Augstā tipa:</u> Mazais Veikeniņeks 0–30 cm, Kaigu 125–145 cm
4. Fosfātjonu sorbcija	
4.1. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no izejas šķīduma koncentrācijas, temperatūras, pH, kontakta laika starp sorbentu un sorbātu, traucējošo jonu ietekmes.	<u>Augstā tipa:</u> Ar dzelzs hidroksīdu modificēta Siļu 12,5–25 cm kūdra

Fosfātjonu sorbcijai kūdras paraugs tika modificēts šādā veidā: 0,25 molus dzelzs(III) hlorīda heksahidrāta izšķīdina 250 mL dejonizēta ūdens, pievieno 3,00 molus NaOH. Izveidojušās nogulsnes iztur 4 stundas. Virsējo ūdeni nolej, tad skalo dekantējot 1000 mL vārglāzē ar dejonizētu ūdeni (1000 mL). $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dispersijā ieauc 100 gramus kūdras (Siļu 12,5–25 cm). Kūdru samaisa, iztur pa nakti (16 h), filtrē, skalo ar dejonizētu ūdeni, žāvē gaisā, tad žāvskapī 4 stundas pie 60 °C.

2.6. Kūdras un tās modificēšanas produktu sorbcijas rakstura izpēte

2.6.1. Vispārējs sorbcijas pētījumu apraksts

Pētījumu apstākļi tiek sniegti tabulu veidā (2.6.1., 2.6.2., 2.6.3. un 2.6.4. tabulas), savukārt turpmāk tekstā sniegts pētījumu daļu apraksts, kas visiem pētījumiem ir nemainīgs.

Pētījuma apraksts.

Sagatavo zināmas koncentrācijas šķīdumu, kuru nepieciešamības gadījumā atšķaida līdz nepieciešamajai koncentrācijai. Aizskrūvējamā 100 mL stikla burciņā iesver 1 g sorbenta (kūdra vai modificēta kūdra) un aplej ar 80 mL šķīduma. Nepieciešamības gadījumā šķīdumam, pirms tā uzliešanas kūdrai, iestata pH, izmantojot 1,0; 0,5 un 0,1 M HCl vai NaOH. Burciņas saskalina un krata noteiktā temperatūrā un noteiktu laiku, izmantojot BioSan PSU-20 kratītāju (140 apgriezieni minūtē). Suspensiju nofiltrē, izmantojot papīra filtru.

Rezultātu apstrāde.

Elementa daudzumu, ko kūdra ir sorbējusi, nosaka kā starpību starp elementa sākuma koncentrāciju šķīdumā un elementa koncentrāciju šķīdumā pēc sorbcijas, izmantojot šādu formulu:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m \cdot 1000}, \text{ kur} \quad (4)$$

q_e – elementa daudzums, kas sorbēts uz kūdras, mg/g;

C_0 – sākotnējā elementa koncentrācijas šķīdumā, mg/L;

C_e – elementa koncentrācija šķīdumā pēc sorbcijas, mg/L;

V – parauga tilpums, mL;

m – sorbenta masa, g.

Ja tiek pētīta sorbcijas kapacitāte atkarībā no izejas šķīduma koncentrācijas un temperatūras, tad uz iegūto datu pamata konstruē sorbcijas izoterma, atliekot uz abscisu ass šķīduma koncentrāciju pēc sorbcijas, bet uz ordinātu ass – uz cietās fāzes sorbēto elementa daudzumu izteiktu mg/g (cik viens grams kūdras sorbē miligramus konkrētā elementa). Ja tiek pētīta citu parametru ietekme (piemēram, šķīduma pH vai kontakta laiks starp sorbentu un sorbātu), tad uz abscisu ass tiek atlikta pētītā parametra vērtība, bet uz ordinātu ass – uz cietās fāzes sorbētā elementa daudzums, izteikts procentuāli vai arī mg/g.

Datu statistiskā apstrāde.

Visi sorbcijas eksperimenti veikti trīs atkārtojumos. Attēlojot rezultātus, sniegtas vidējās vērtības un pie attēlu parakstiem norādīta konkrētajā pētījumā aprēķinātā relatīvā standartnovirze.

2.6.2. Tallija(I), vara(II), hroma(III) sorbcija, izmantojot kūdras biosorbentus

Tallija(I) jonu sorbcija

Tallija(I) jonu šķīdumi sagatavoti no tallija sulfāta. Tallija(I) jonu koncentrācija izejas šķīdumos un filtrātos tika noteikta, izmantojot atomu absorbcijas spektrometriju. Pētījuma parametri sniegti 2.6.1. tabulā.

2.6.1. tabula

Eksperimentālie apstākļi tallija(I) jonu sorbcijas pētījumos

Pētītais parametrs	Šķīduma koncentrācija, mg/L	Temperatūra, °C	Kontakta laiks starp sorbentu un sorbātu	Piezīmes
Izejas šķīduma koncentrācija	1; 10; 25; 50; 100; 250; 500	20	24 h	--
Šķīduma pH	10	20	24 h	Iestatītās pH vērtības: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0
Temperatūra	1; 10; 25; 50; 100; 250; 500	2; 20; 40	24 h	---
Sorbcijas kinētika	10	20	1 min – 6 h	---
Traucējošo jonu ietekme	10	20	24 h	Jonu spēka iestatīšanai izmantots KCl
Dažādu kūdras tipu/veidu salīdzinājums	250	20	24 h	---

Iegūtie rezultāti ir attēloti darba 3.1. nodaļā.

Vara(II) jonu sorbcija

Vara(II) šķīdumi sagatavoti no vara nitrāta trihidrāta. Vara(II) jonu koncentrācija izejas šķīdumos un filtrātos tika noteikta, izmantojot atomu absorbcijas spektrometriju. Pētījuma parametri sniegti 2.6.2. tabulā.

2.6.2. tabula

Eksperimentālie apstākļi vara(II) jonu sorbcijas pētījumos

Pētītais parametrs	Šķīduma koncentrācija, mg/L	Temperatūra, °C	Kontakta laiks starp sorbentu un sorbātu, min vai h	Piezīmes
Izejas šķīduma koncentrācija	1; 10; 25; 50; 100; 250; 500; 1000	20	24 h	----
Šķīduma pH	25	20	24 h	Iestatītās pH vērtības: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0
Sorbcijas kinētika	25	20	5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 90; 120; 150; 180; 210; 240 min un 18; 20; 22; 24 h	---
Dažādu kūdras tipu/veidu salīdzinājums	1; 10; 25; 50; 100; 250; 500; 1000	20	24 h	---

Iegūtie rezultāti attēloti darba 3.2. nodaļā.

Hroma(III) jonu sorbcija

Hroma(III) jonu šķīdumi sagatavoti no hroma (III) hlorīda heksahidrāta. Hroma(III) jonu koncentrācija izejas šķīdumos un filtrātos tika noteikta, izmantojot atomu absorbcijas spektrometriju. Pētījuma parametri sniegti 2.6.3. tabulā.

2.6.3. tabula

Ekperimentālie apstākļi hroma(III) jonu sorbcijas pētījumos

Pētītais parametrs	Šķīduma koncentrācija, mg/L	Temperatūra, °C	Kontakta laiks starp sorbentu un sorbātu, min vai h	Piezīmes
Izejas šķīduma koncentrācija	1; 10; 25; 50; 100; 250; 500; 1000	20	24 h	---
Šķīduma pH	25	20	24 h	Iestatītās pH vērtības: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0
Sorbcijas kinētika	25	20	5 min – 24 h	---
Dažādu kūdras tipu/veidu salīdzinājums	1; 10; 25; 50; 100; 250; 500; 1000	20	24 h	---

Piemērs. Sorbcijas kinētika. Sagatavo hroma (III) jonu šķīdumu ar koncentrāciju 25 mg/L (sagatavots atšķaidot šķīdumu ar koncentrāciju 500 mg/L). Aizskrūvējamās 100 mL stikla burciņās iesver 1 g kūdras un aplej ar 80 mL šķīduma. Burciņas saskalina un krata 20 °C temperatūrā noteiktu laiku (5 minūtes ir īsākais laiks, 24 h – lielākais), izmantojot BioSan PSU-20 kratītāju. Suspensiju nofiltrē, izmantojot papīra filtru. Filtrātu analizē, izmantojot AAS. Iegūtie rezultāti ir attēloti darba 3.3. nodaļā.

2.6.3. Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu kūdru

Pētījumā izmantota ar dzelzs savienojumiem modificēta kūdra (modificēšanas apraksts sniegts 2.5. nodaļā). Šķīdums, kas satur fosfātjonus, sagatavots no kālija dihidrogēnfosfāta. Fosfātjonu koncentrācija izejas šķīdumos, filtrātos, kā arī notekūdeņos tika noteikta spektrofotometriski (Hach Lange DR 2800), izmantojot askorbīnskābes metodi pie viļņa garuma $\lambda = 880$ nm (Murphy and Riley, 1962). Pētījuma parametri sniegti 2.6.4. tabulā.

Piemērs. Šķīduma pH ietekmes pētījums. Deviņās aizskrūvējamās stikla burciņās ($V = 100$ mL) ielej 80 mL fosfātjonus saturošu šķīdumu ar koncentrāciju 25 mg P/L. Šķīdums pagatavots atšķaidot šķīdumu ar koncentrāciju 500 mg P/L. Iestata pH vērtības (2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10) ar 0,01; 0,1 M vai 0,5 M HCl vai NaOH, izmantojot magnētisko maisītāju. Tad katrā no burciņām ieber 1,0 g kūdras. Stikla burciņās ievieto kratītājā uz 24 h, tad mēra pH, filtrē, atšķaida 100 reizes, sagatavo analizēm un spektrofotometriski nosaka fosfātjonu koncentrāciju, izmantojot askorbīnskābes metodi pie viļņa garuma $\lambda = 880$ nm (Murphy and Riley, 1962).

Modificētās kūdras sorbcijas efektivitāte (izteikta %) tika noteikta ne tikai izmantojot laboratorijā sagatavotu fosfātjonus saturošu šķīdumu, bet arī notekūdeņos no septiskās tvertnes lauku viensētā. Modificētā kūdra (1,0 g) tika iesvēta aizskrūvējamās stikla

burciņās, tad aplieta ar notekūdeņiem (80 mL). Kūdras un notekūdeņu suspensija tika maisīta 24 h pie 20 °C. Notekūdeņi tika raksturoti, izmantojot metodiku, kas norādīta literatūrā (Standard methods for ..., 2005).

2.6.4. tabula

Ekspierimentālie apstākļi fosfātu sorbcijas pētījumos

Pētītais parametrs	Šķīduma koncentrācija, mg P/L	Temperatūra, °C	Kontakta laiks starp sorbentu un sorbātu	Piezīmes
Izejas šķīduma koncentrācija	0,1; 10; 25; 50; 100; 250; 500	20	24 h	---
Šķīduma pH	25 un 50	20	24 h	Iestatītās pH vērtības: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0
Temperatūra	0,1; 10; 25; 50; 100; 250; 500	2; 20; 40	24 h	---
Sorbcijas kinētika	25	20	1 min – 24 h	---
Jonu spēka ietekme	25	20	24 h	Jonu spēka iestatīšanai izmantots NaCl vai Na ₂ SO ₄
Dažādu kūdras tipu/veidu salīdzinājums	0,1; 10; 25; 50; 100; 250; 500	20	24 h	---

2.7. Ar fosfātiem piesātinātās kūdras fitotoksiskuma pārbaude

Lai noteiktu modificētajai kūdrai maksimālo sorbcijas kapacitāti un pārbaudītu tās fitotoksiskumu pēc piesātinājuma sasniegšanas, 15 g kūdras tika sajaukta ar 15 L notekūdeņu, suspensija izturēta 24 h, filtrēta, tad filtrātā noteikta fosfātu koncentrācija. Šī procedūra tika atkārtota vairākas reizes līdz tika sasniegts sorbenta piesātinājums (fosfātu koncentrācija filtrātā bija tādi pati kā notekūdeņos pirms sorbcijas). Lai pārbaudītu ar fosfātiem piesātinātā sorbenta (izmantotā sorbenta) fitotoksiskumu, tika izmantots dīgšanas tests ar salātu (*Lepidium sativum*) sēklām. Kūdra, modificēta kūdra, kā arī izmantotais sorbents tika iesvērts (10 g) Petri trauciņos. Materiāls tika samitrināts ar dejonizētu ūdeni, tad virsū tika uzlikts filtrpapīrs, uz kura novietotas 20 sēklas. Petri trauciņi tika ievietoti klimatiskajā kamerā uz 48 h pie 25 °C un relatīvā mitruma 70 %. Pēc minētā laika tika noteikta dīgstu attīstība un aprēķināts dīgšanas indekss (DI):

$$DI = \left(\frac{G}{G_0}\right) * \left(\frac{L}{L_0}\right) * 100, \text{ kur} \quad (5)$$

G – izdīgušo sēkļu skaits;

L – kopējais sakņu garums;

G_0 – izdīgušo sēkļu skaits tukšajā paraugā;

L_0 – kopējais sakņu garums tukšajā paraugā (Zucconi et al., 1981).

Dīgšanas indekss tika aprēķināts arī nemodificētai kūdrai, modificētai kūdrai, kā arī tukšajam paraugam (ar destilētu ūdeni samitrināts filtrpapīrs).

2.8. Matemātisko sorbcijas modeļu izmantošana sorbcijas procesa raksturošanai

2.8.1. Freindliha un Lengmīra matemātiskie sorbcijas modeļi

Lengmīra un Freindliha vienādojumi (matemātiskie sorbcijas modeļi) tika izmantoti, lai aprakstītu sorbcijas izoterma jeb mijiedarbības raksturu starp sorbātu un sorbentu (Mohan and Pittman, 2006). Abi minētie modeļi ir visbiežāk pielietotie matemātiskie modeļi biosorbcijas pētījumos (He and Chen, 2014). Pētījumā tika izmantota Lengmīra modeļa lineārā forma (6. vienādojums):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m}, \text{ kur} \quad (6)$$

C_e = sorbāta līdzsvara koncentrācija, mg/L;

q_e = sorbētais daudzums, mg/g;

b = Lengmīra konstante, kas saistīta ar sorbcijas enerģiju;

q_m = maksimālā sorbcijas kapacitāte.

Freindliha vienādojums (7. vienādojums) un tā lineārā forma (8. vienādojums):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$\log(q_e) = \frac{1}{n} \log(C_e) + \log(K_F), \text{ kur} \quad (8)$$

K_F = konstante, kas raksturo sorbcijas kapacitāti;

$\frac{1}{n}$ = konstante, kas raksturo sorbcijas intensitāti.

Lai noteiktu modeļi, kurš vislabāk raksturo eksperimentālā ceļā iegūtos rezultātus, tika izmantota vienādojumu lineārā forma, kā arī salīdzināti aprēķinātie determinācijas koeficienti (r^2), kuri iegūti, izmantojot lineārās regresijas analīzi un konstruējot funkciju grafiku (Nguyen et al., 2013).

2.8.2. Sorbcijas kinētikas matemātiskie modeļi

Eksperimentālā ceļā iegūtie kinētikas dati var tikt analizēti, izmantojot vairākus teorētiskos sorbcijas kinētikas modeļus jeb vienādojumus. Šajā darbā tika izmantots Lagergrēna pirmās kārtas vienādojums (9. vienādojums), saukts arī par pseido-pirmās kārtas vienādojumu (Lagergren, 1898; Ho and McKay, 2004), kā arī pseido-otrās kārtas vienādojums (10. vienādojums).

Visbiežāk izmantotā pseido-pirmās kārtas vienādojuma lineārā forma ir šāda:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

Pseido-otrās kārtas vienādojuma parasti izsaka šādi (Ho and McKay, 1998):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t, \text{ kur} \quad (10)$$

q_e un q_t ir attiecīgi sorbcijas kapacitāte (mg/g) līdzsvara apstākļos un pēc noteikta sorbcijas laika, k_1 (L/min) ir pseido-pirmās kārtas vienādojuma konstante, bet k_2 (g/mg min) ir pseido-otrās kārtas vienādojuma konstante. Lai pārbaudītu, kuram no modeļiem vislabāk atbilst eksperimentālā ceļā iegūtie rezultāti, tiek aprēķināts determinācijas koeficients (r^2), izmantojot lineārās regresijas analīzi. Jo lielāka ir koeficienta vērtība kādam no modeļiem, jo tas labāk raksturo iegūtos rezultātus (Ho and McKay, 2004).

3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

3.1. Tallija(I) jonu sorbcija, izmantojot kūdru

3.1.1. Pētījumā izmantotās kūdras raksturojums

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

3.1.1. tabula

Pētījumā izmantotā kūdras biosorbenta raksturlielumi

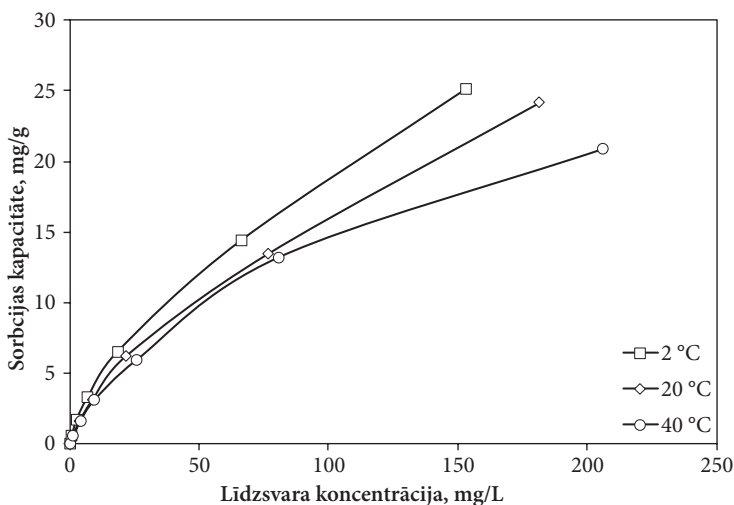
Parametrs		Vērtība					Metālu koncentrācija, mg/kg	
Kūdras veids		Zemā tipa koku-zāļu kūdra					Na	57
pH (H ₂ O)		6,35					Mg	2098
Organisko vielu saturs, %		81					K	633
Sadalīšanās pakāpe, %		53					Ca	13386
Nulles lādiņa punkts (pH _{ZPC})		6,20					Fe	7942
C, %		52,94					Cr	13,8
H, %		4,96					Mn	207
N, %		1,79					Ni	9,9
Apmiņas katjoni, 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 augsnē tallija(I) jonu sorbciju lielā mērā nodrošina jonu apmaiņas reakcijas (Jacobson et al., 2005).

3.1.2. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no šķīduma koncentrācijas un temperatūras

Darba ietvaros pētītas kūdras izmantošanas iespējas tallija(I) jonu sorbcijā, jo tas ir ārkārtīgi toksisks elements, kura nokļūšana vidē var radīt būtisku kaitējumu, līdz ar to ir nepieciešams atrast efektīvu veidu, kā samazināt minētā elementa koncentrāciju piesārņotos ūdeņos (Memon et al., 2008; Sangvanich et al., 2010). Līdz šim pētījumi, kuros tiku izmantota kūdra tallija(I) jonu sorbcijai, nav veikti.

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).



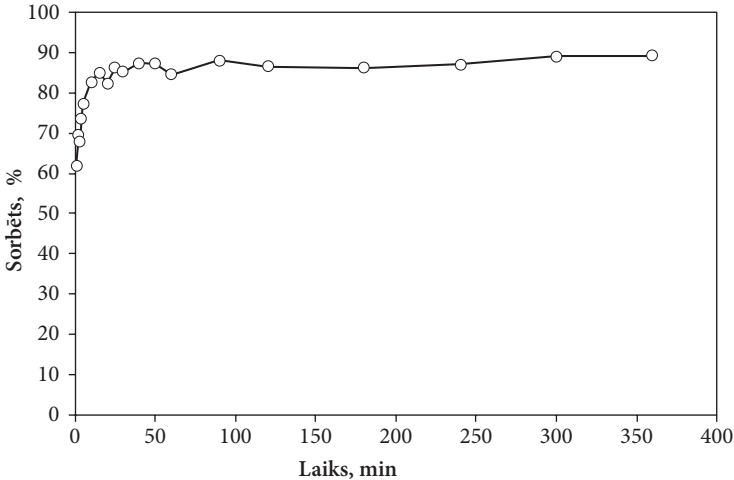
3.1.1. attēls. Tallija(I) jonu sorbcijas kapacitāte atkarībā no izejas šķīduma koncentrācijas un temperatūras ($m = 1,0$; $V = 80$ mL; $t = 24$ h; attēlota vidējā koncentrācija no 3 atkārtojumiem; relatīvā standartnovirze $\leq 1,9$ %)

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, hidrauliskā vadītspēja, kā arī citu faktoru ietekme (Vohla et al., 2011).

3.1.3. 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 izvēlētās izejas šķīduma koncentrācijas 10 mg/L notiek divās fāzēs (3.1.2. attēls). Pirmo fāzi raksturo strauja sorbcija – jau pirmajās desmit minūtēs tiek

sorbēti 82,8 % no šķīdumā esošajiem tallija(I) joniem. Otrā fāzē 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).



3.1.2. attēls. Tallija(I) jonu sorbcija atkarībā no kontakta laika starp sorbentu un sorbātu ($m = 1,0$; $V = 80$ mL; $C_i = 10$ mg/L; $T = 20$ °C; $t = 1$ min – 6 h)

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. Savukārt, ja rezultāti tiek salīdzināti ar literatūras (kūdra kā metālu biosorbents) datiem, var secināt, ka tallija(I) jonu sorbcija notiek ātrāk kā divvērtīgo metālu jonu sorbcija uz kūdras. Literatūra ir norādīts, ka līdzsvars tiek sasniegts 20 minūšu laikā attiecībā pret vara(II), niķeļa(II) un kadmija(II) joniem (Zhi-Rong et al., 2008), 120, 90 un 20 minūtēs attiecībā pret cinka(II), niķeļa(II) un svina(II) joniem (Kalmykova et al., 2008). Tomēr ir grūti salīdzināt rezultātus no dažādiem pētījumiem, jo vairāki faktori, piemēram, kūdras paraugu priekšapstrāde, izvēlētais kūdras veids un sākotnējā metāla koncentrācija šķīdumā var būt būtiski ietekmēt līdzsvara sasniegšanas laiku (Brown et al., 2000).

Lai noteiktu sorbciju noteicošos mehānismus un iespējamās sorbcijas ātrumu limitējošās stadijas (piemēram, vielu masas pārneši šķīdumā vai difūziju), ir iespējams pielietot sorbcijas kinētikas matemātiskos modeļus, kurus apraksta atbilstoši vienādojumi (Ho and McKay, 2002; Balan et al., 2009a; Febrianto, 2009). Šajā darbā rezultāti no kinētikas pētījuma tika analizēti, izmantojot pseido-pirmās un pseido-otrās kārtas vienādojumus (9. un 10. vienādojums, 2.8.2. nodaļa), kuri ir visbiežāk izmantotie modeļi

sorbcijas pētījumos (Liu and Liu 2008). Abi šie modeļi ir izmantoti vairākos pētījumos, kuros pētītas kūdras spēja saistīt smago metālu jonus, 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). Vairāki faktori nosaka biosorbenta spēju saistīt konkrēto vielu, piemēram, izejas šķīduma koncentrācija, temperatūra, šķīduma pH, biosorbenta daļiņu izmērs, tāpēc jāņem vērā, ka konkrētā modeļa atbilstība eksperimentālā ceļā iegūtajiem datiem attiecas tikai uz konkrētajiem eksperimenta apstākļiem (Ho, 2006b, citēts Febrianto, 2009).

3.1.4. 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) vai arī 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.

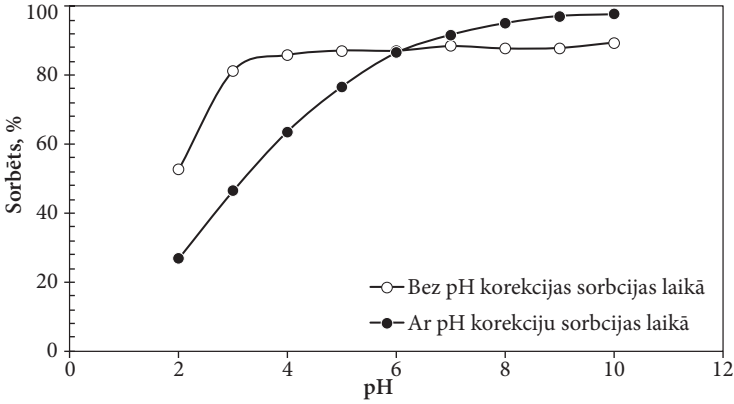
Ņemot vērā, ka izmantotais biosorbents būtiski mainīja šķīduma pH vērtības, nākamajā pētījumu sērijā šķīduma pH tika koriģēts sorbcijas laikā (pH pēc sorbcijas = iestatītais pH). Šāda pieeja ir izmantota arī citos pētījumos (piemēram, Qin et al., 2006), kā arī ir norādīts, ka sorbcijas pētījumos ir nepieciešams 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) (3.1.3. attēls).

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.

3.1.5. Sorbcija atkarībā no konkurējošo jonu ietekmes

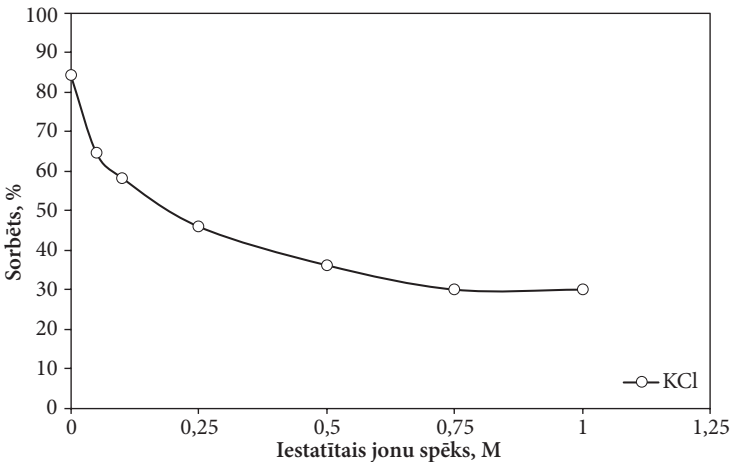
Notekūdeņi var saturēt daudzus jonus, piemēram, SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} un Fe^{2+} , kas var ietekmēt izvēlēta materiāla sorbcijas efektivitāti (Aryal and Liakopoulou-Kyriakides, 2011). Bieži tiek pētīta Na^+ un Cl^- jonu ietekme uz sorbcijas raksturu, ko var pamatot ar to, ka NaCl (vārāmā sāls) tiek lietots, lai samazinātu

apledojumu uz ietvēm un braucamās daļas, līdz ar to tā koncentrācija notekūdeņos var būt paaugstināta (Kalmykova, 2008).



3.1.3. 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 $\leq 2,8$ %)

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) (3.1.4. attēls).



3.1.4. attēls. Tallija(I) jonu sorbcija atkarībā no konkurējošo jonu ietekmes ($m = 1,0$; $V = 80$ mL; $C_i = 10$ mg/L; $T = 20$ °C; $t = 24$ h; attēlota vidējā koncentrācija no 3 atkārtojumiem; relatīvā standartnovirze $\leq 4,2$ %)

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 samazinās, 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.

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

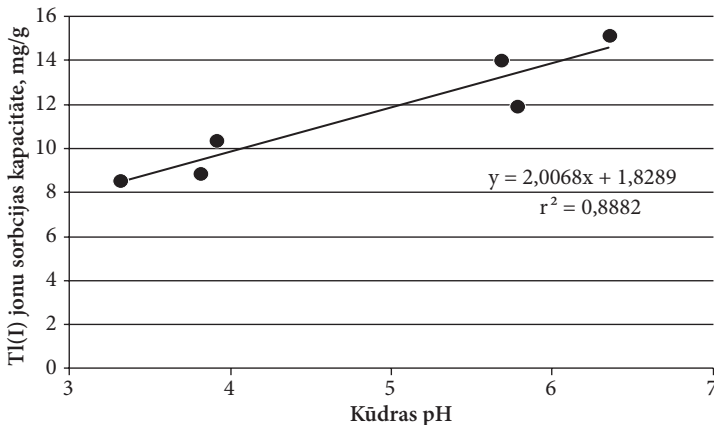
Lai parādītu, ka kūdra ar atšķirīgu botānisko sastāvu un fizikāli ķīmiskajām īpašībām, kas iegūta dažādos purvos, var tikt izmantota kā efektīvs tallija(I) jonu sorbents, tika noteikta sorbcijas kapacitāte vairākiem kūdras paraugiem (3.1.2. tabula). Rezultāti parāda, ka sorbcijas kapacitāte ir salīdzinoši 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. Lielāku sorbcijas kapacitāti uzrāda zemā tipa purva kūdras paraugi, kas varētu liecināt ar minerālās komponentes nozīmību tallija(I) jonu saistīšanā.

3.1.2. tabula

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

	Taurenes 375–400 cm	Viķu 75–100 cm	Svētupes 130–150 cm	Kaigu 45–70 cm	Siļu 12,5–25 cm
Kūdras veids	Koku-zāļu kūdra		Grišļu kūdra	Sfagnu fuskuma kūdra	Spilvju- sfagnu kūdra
Sadalīšanās pakāpe, %	53	38	34	10	27
pH (H ₂ O)	6,35	5,78	5,68	3,91	3,31
Organisko vielu saturs, %	81	91	88	99	97
	Tallija(I) jonu sorbcijas kapacitāte, mg/g				
	15,1	11,9	14,0	10,4	8,5

Lai novērtētu, cik būtiski kūdras pH ietekmē konkrētā kūdras parauga sorbcijas kapacitāti, tika veikta lineārās regresijas analīze un aprēķināts korelācijas koeficients (3.1.5. attēls).



3.1.5. attēls. Korelācija starp kūdras pH un tallija(I) jonu sorbcijas kapacitāti

Aprēķinātais korelācijas koeficients (r) 0,942 ir statistiski nozīmīgs ($\alpha = 0,01$) un tas parāda ciešu un augošu sakarību starp kūdras pH vērtību un sorbcijas kapacitāti, t.i., pieaugot kūdras pH vērtībai, palielinās arī sorbcijas kapacitāte, līdz ar to var secināt, ka, veidojot sistēmu, kurā kūdra tiek izmantota tallija(I) jonu saistīšanai, priekšroka būtu dodama kūdrai ar augstāku pH vērtību.

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

3.2.1. Vara(II) jonu maksimālās sorbcijas kapacitātes noteikšana

Lai noteiktu kūdras spēju sorbēt vara(II) jonus, pētījuma ietvaros tika izmantoti 7 kūdras paraugi ar atšķirīgām fizikālķīmiskajām īpašībām. Tika izmantoti kūdras paraugi, kas iegūti no diviem purviem – Kaigu purva (4 paraugi) un Mazā Veikēnieka purva (3 paraugi), un kūdras paraugu raksturlielumi sniegti 3.2.1. tabulā. Visiem kūdras paraugiem ir zems pelnu saturs un zema pH vērtība, kas ir robežās no 3,01 līdz 3,66. Lielākā daļa no izmantotajiem paraugiem ir mazzsadalījusies kūdra (sadališanās pakāpe līdz 20 %).

3.2.1. tabula

Pētījumos izmantoto kūdras paraugu raksturojums

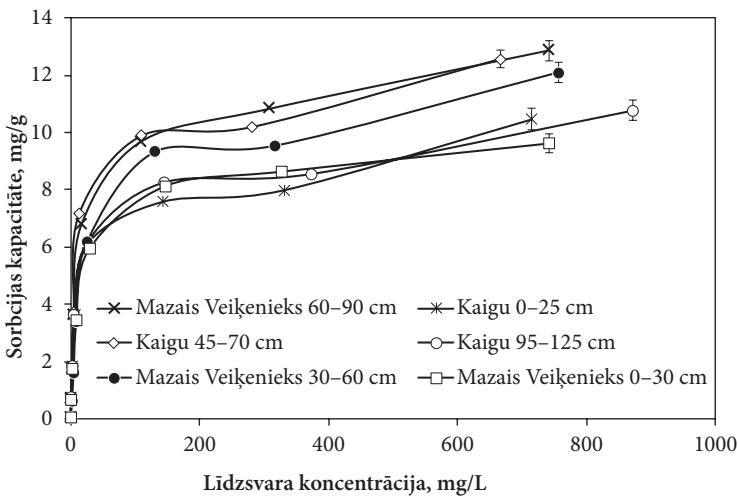
Kūdras paraugs	M.V.* 0–30 cm	M.V.* 30–60 cm	M.V.* 60–90 cm	Kaigu purvs 0–25 cm	Kaigu purvs 45–70 cm	Kaigu purvs 95–125 cm	Kaigu purvs 125–145 cm
Kūdras veids	Augstā tipa fuskuma kūdra	Augstā tipa magelānsfagnu kūdra	Pārejas tipa kokuzāļu kūdra	Augstā tipa spilvju-sfagnu kūdra	Augstā tipa fuskuma kūdra	Augstā tipa šaurlapu sfagnu kūdra	Augstā tipa fuskuma kūdra
Sadališanās 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
Slāpekļis, %	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

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 Veikēnieku 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. 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 (6. vienādojums, 2.8. nodaļa). 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 tās vērtība ir lielāka, jo mijiedarbības spēks ir mazāks (Kratochvil and Volesky, 1998). Tabulā norādīta arī eksperimentālā ceļā iegūto datu atbilstība Lengmīra un Freindliha vienādojumiem. Abi šie vienādojumi ir visbiežāk izmantotie vienādojumi biosorbcijas pētījumos (Brown et al., 2000).

Izvērtējot aprēķinātos determinācijas koeficientus (r^2), redzams, ka dati vislabāk atbilst Lengmīra matemātiskajam sorbcijas modelim. Parasti tiek pieņemts, ka datu atbilstība Lengmīra modelim norāda uz sekojošo: 1) katra no sorbcijas vietām sorbentā saista tikai vienu sorbāta molekulu, atomu vai jonu; 2) sorbcija notiek vienā slānī; 3) visas sorbcijas vietas sorbentā ir viendabīgas; 4) starp sorbētajiem atomiem (vai molekulām) nenotiek mijiedarbība (Febrianto et al., 2009). Tomēr jānorāda, ka biosorbentu izmantošanas

gadījumā vismaz viens no minētajiem pieņēmumiem nav spēkā, līdz ar to eksperimentālā ceļā iegūto datu atbilstība kādam no modeļiem nevar kalpot par pierādījumu tam, kādā veidā ir notikusi sorbāta sorbcija (Davis et al., 2003; Gadd, 2009).

3.2.2. tabula

Pētījumā izmantoto kūdras paraugu sorbcijas kapacitāte un sorbcijas matemātisko modeļu parametri

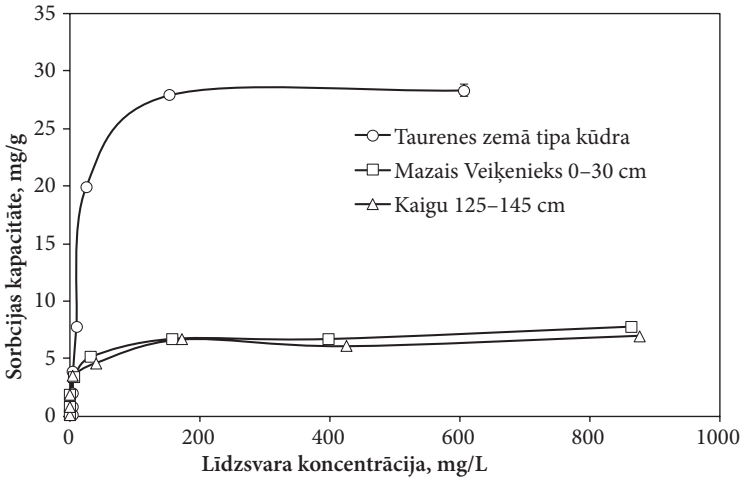
Kūdras paraugs	Pētījumā noteiktā sorbcijas kapacitāte, mg/g	Lengmīra vienādojums			Freindliha vienādojums
		Maksimālā sorbcijas kapacitāte q_m , mg/g	Vienādojuma konstante b	r^2	r^2
M.V.* 0–30 cm	9,61	9,78	0,0434	0,999	0,849
M.V.* 30–60 cm	12,09	12,40	0,0269	0,995	0,881
M.V.* 60–90 cm	12,86	13,04	0,0378	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. Noteiktās sorbcijas kapacitātes ir šādas: 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).

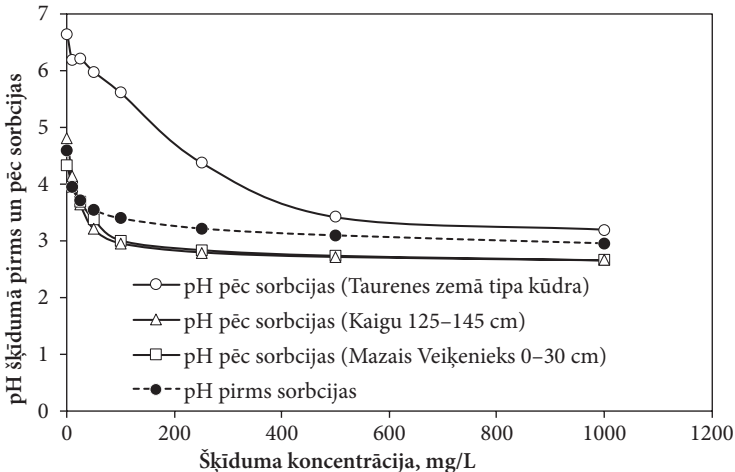
3.2.2. Hroma(III) jonu maksimālās sorbcijas kapacitātes noteikšana

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 Taurenas purva (kūdras raksturojums tiek sniegts šī darba 3.1.1. nodaļā). 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 (3.2.2. attēls). Būtiski augstāku sorbcijas kapacitāti uzrādīja kūdras paraugs, kas ir iegūts no Taurenas purva – maksimālā sorbcijas kapacitāte ir 27,8 mg/g, un tā ir apmēram 3 reizes lielāka nekā 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 sorbcijas kapacitātes atšķirība visdrīzāk ir skaidrojama ar to, ka Taurenes purva kūdras pH vērtība ir būtiski lielāka par pH vērtību pārējiem kūdras paraugiem – Taurenes kūdrai tā ir 6,35 (ūdens izvilkumā), savukārt kūdras paraugiem no Kaigu un Mazā Veikeniņa purva tā nav lielāka par attiecīgi 3,26 un 3,66 (KCl izvilkumā). Augstā pH vērtība ir arī palielinājusi pH vērtību sorbenta/sorbāta sistēmā, t.i., tika novērots, ka šķīduma pH pēc sorbcijas ir palielinājies (3.2.3. attēls).



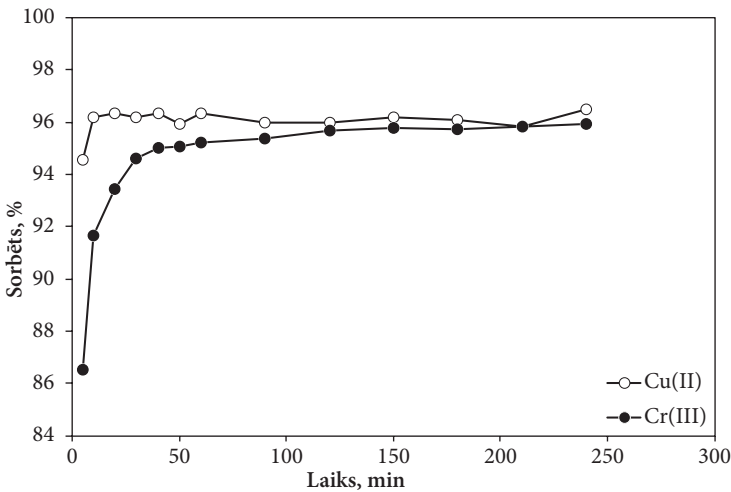
3.2.3. attēls. Šķīduma pH izmaiņas pēc hroma(III) jonu sorbcijas ($m = 1,0$ g; $V = 80$ mL; $T = 20$ °C; $t = 24$ h)

Šķīduma pH vērtības palielināšanās ir viens no iespējamajiem iemesliem augstajai sorbcijas kapacitātei – kā zināms, pieaugot šķīduma pH vērtībai, pieaug arī kūdras sorbcijas kapacitāte attiecībā pret metālu joniem, jo sistēmā samazinās konkurence par sorbcijas vietām biosorbentā. Detalizētāks šķīduma pH ietekmes skaidrojums par tallija(I) jonu sorbcijas raksturu tiek sniegts šī darba 3.2.4. nodaļā.

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

Informācija par ātrumu, kādā notiek piesārņojošās vielas sorbcija biosorbentos, ir ļoti būtiska, izvēloties optimālākos apstākļus reālās notekūdeņu attīrīšanas sistēmās (Balan et al., 2009a), piemēram, to ir svarīgi zināt, lai izvēlētos pareizu kolonnas izmēru un notekūdeņu uzturēšanās laiku tajā (Ho, 2006a). Darba ietvaros tika veikti kinētikas eksperimenti, kuru laikā tika noteikts līdzsvara iestāšanās laiks attiecībā pret hroma(III) un vara(II) joniem, izmantojot Kaigu purva 125–145 cm kūdras paraugu.

Vara(II) un hroma(III) jonu sorbcija pie šķīduma koncentrācijas 25 mg/L notiek divās fāzēs (3.2.4. attēls). 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.



3.2.4. attēls. Hroma(III) un vara(II) jonu sorbcijas efektivitāte atkarībā no kontakta laika ($m = 1,0$; $V = 80$ mL; $C_i = 25$ mg/L; $T = 20$ °C; $t = 1$ min – 4 h)

Apkopojot citos pētījumos iegūtos rezultātus, kuros kūdra ir izmantota kā smago metālu sorbents, redzams, ka sorbciju arī tajos var iedalīt divās fāzēs, t.i., straujākajā un lēnākajā fāzē. Piemēram, pētījumā, kurā tika izmantota zaļu kūdra vara(II) jonu sorbcijai,

pirmajās 15–20 minūtēs gandrīz tika sasniegta maksimālā sorbcijas kapacitāte, savukārt sorbcijas līdzsvars tika sasniegts apmēram 150 minūšu laikā (Gündoğan et al., 2004). Arī citi autori, atsaucoties uz veiktajiem pētījumiem, norāda, ka sorbciju var iedalīt iepriekšminētajās divās fāzēs (piemēram, Zhao et al., 2011).

Literatūra sniedz divus skaidrojumus šādam sorbcijas raksturam – Aringieri un līdzautori (Aringhieri et 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 sorbcija 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 vietu piesātinājums.

Salīdzinot iegūtos rezultātus ar citiem pētījumiem, kuros kūdra tiek izmantota metālu jonu sorbcijai, var secināt, ka līdzsvara iestāšanās ir notikusi ātrāk. Kādā no apskata rakstiem (Brown et al., 2000) tiek norādīts, ka, izmantojot kūdras divvērtīgo metālu jonu sorbcijai, līdzsvars iestājas 20 līdz 60 minūšu laikā. Tomēr literatūrā atrodamie rezultāti parāda, ka ne vienmēr ir tik īss līdzsvara iestāšanās laiks. Pētījumos ir norādīti šādi līdzsvaru sasniegšanas laiki: 20 minūtes (Zhi-rong et al., 2008), 4 stundas (Balan et al., 2009a), 2 stundas (Qin et al., 2006), 90 minūtes (Caramalău et al., 2009). Savukārt, Kohreins un līdzautori (Cochrane et al., 2006) konstatēja, ka viņu pētījumā līdzsvara iestāšanās laiks bija būtiski lielāks kā citos pētījumos – kūdra 12 stundu laikā spēja sorbēt tikai 45 % no šķīdumā esošajiem vara(II) joniem, tomēr tajā pašā laikā viņi norāda, ka sorbcijas efektivitāti varētu uzlabot, ja tiktu izvēlēti citi eksperimenta apstākļi, piemēram, zemāka Cu(II) jonu koncentrācija izejas šķīdumā. Arī citviet ir norādīts, ka eksperimenta apstākļi var ietekmēt sorbcijas ātrumu, piemēram, kūdras sagatavošanas veids vai metāla jonu koncentrācija šķīdumā (Brown et al., 2000). Piemēram, Ho un līdzautori vairākos pētījumos ir konstatējuši, ka palielinoties sorbāta koncentrācijai izejas šķīdumā, palielinās arī līdzsvara iestāšanās laiks:

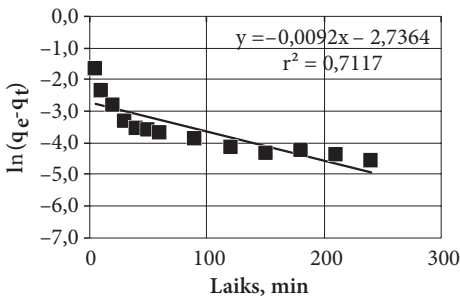
- 1) izmantojot sfagnu kūdru kā Pb²⁺ sorbentu, tika konstatēts, ka sistēma līdzsvaru sasniedza 6 reizes lēnāk pie izejas šķīduma koncentrācijas 210 mg/L kā pie izejas šķīduma koncentrācijas 35 mg/L (Ho et al., 2000).
- 2) Pētot kūdras (daļiņu izmērs: 500–710 μm) spēju sorbēt svina(II) jonus, tika konstatēts, ka pie izejas šķīduma koncentrācijas 100 mg/L līdzsvars sistēmā tika sasniegts 10 minūtēs, savukārt pie koncentrācijas 500 mg/L līdzsvars vēl nebija iestājies 90 minūšu laikā (Ho and McKay, 1999).
- 3) Kad kūdra tika izmantota niķeļa(II) jonu sorbcijai, līdzsvars sistēmā tika sasniegts 25, 40, 60 un 90 minūšu laikā pie izejas šķīduma koncentrācijas attiecīgi 50, 100, 200 un 400 mg/L (Ho et al., 1995).

Pētījumā iegūtie rezultāti tika analizēti, izmantojot pseido-pirmās kārtas un pseido-otrās kārtas vienādojumus (9. un 10. vienādojums, 2.8.2. nodaļa). Tiek norādīts, ka abi šie vienādojumi ir visbiežāk izmantoti biosorbcijas pētījumos, tomēr tiek uzsvērts, ka to izvēle jeb izmantošana bieži vien nav pamatota ar racionāliem apsvērumiem¹ (Liu and Liu 2008). Pētnieki Liu un Liu (Liu and Liu, 2008) atsaucoties ar citiem pētniekiem

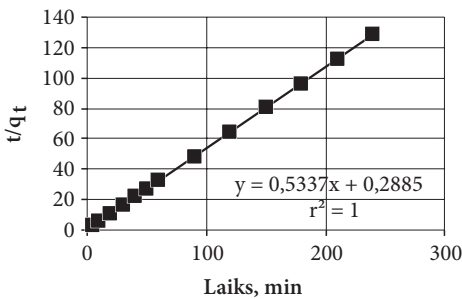
¹ Oriģinālā doma angļiski – “*Ones often choose pseudo-first- and second-order kinetic equations without any rational*”.

(Rudzinski and Plazinski, 2006) norāda, ka pēdējās desmitgadēs neviens nav mēģinājis izskaidrot, kāds ir teorētiskais pamats abiem šiem modeļiem, t.i. pašreizējā izpratne par biosorbcijas kinētiku ir daudz mazākā, kāda ir izpratne par biosorbcijas procesa teorētiski iespējamo mehānismu.

Rezultāti parādīja, ka dati gan attiecībā pret vara(II) joniem, gan pret hroma(III) joniem vislabāk atbilst pseido-otrās kārtas vienādojumam, un šī atbilstība abos gadījumos ir ļoti augsta, jo $r^2 = 1$ (3.2.5. attēls un 3.2.6. attēls). Kinētikas dati, kas iegūti izmantojot kūdras hroma(III) jonu sorbcijai, salīdzinoši labi atbilst arī pseido-pirmās kārtas vienādojumam ($r^2 = 0,71$), savukārt attiecībā pret vara(II) joniem, šī atbilstība ir ārkārtīgi zema, jeb varētu teikt, ka dati neatbilst pseido-pirmās kārtas vienādojumam, jo $r^2 = 0,02$.



3.2.5. attēls. Hroma(III) un vara(II) jonu sorbcijas kinētikas atbilstība pseido-pirmās kārtas vienādojumam; ■ – hroms(III), ● – varš(II)



3.2.6. attēls. Hroma(III) un vara(II) jonu sorbcijas kinētikas atbilstība pseido-otrās kārtas vienādojumam; ■ – hroms(III), ● – varš(II)

Arī citu pētījumu rezultāti parāda, ka pseido-otrās kārtas vienādojumam ir labāka korelācija ar eksperimentālā ceļā iegūtajiem datiem kā pseido-pirmās kārtas vienādojumam (3.2.3. tabula), tomēr pētnieki (Sun et al., 2004), atsaucoties uz vairākiem citiem autoriem, norāda, ka gan pirmās gan otrās kārtas kinētiskie modeļi var tikt izmantoti, lai raksturotu sorbcijas procesu.

Kinētikas pētījumos iegūto rezultātu atbilstība pseido-pirmās un pseido-otrās kārtas modeļiem

Kūdras tips	Sorbāts	Šķīduma koncentrācija	Atbilstība pseido-pirmās kārtas vienādojumam, r^2	Atbilstība pseido-otrās kārtas vienādojumam, r^2	Avots
Nav norādīts	Cu(II)	100 mg/L	0,90	0,994	Cochrane et al., 2006
Zāļu kūdra	Cu(II)	3×10^{-4} M	0,86	1,000	Gündoğan et al., 2004
		$4,5 \times 10^{-4}$ M	0,79	1,000	
		$6,0 \times 10^{-4}$ M	0,76	1,000	
Sfagnu kūdra	Cr(III)	41,6 mg/L	0,87	0,998	Balan et al., 2009a
		83,2 mg/L	0,89	0,999	
Sfagnu kūdra	Cu(II)	25 mg/dm ³	Nav noteikta	1,000	Ho and McKay, 2003
		50 mg/dm ³		0,999	
		100 mg/dm ³		0,998	
		200 mg/dm ³		0,996	
Kūdra no Jaunzēlandes	Cu(II)	0,64 mM/dm ³	Nav noteikta	0,999	Ho and McKay, 2004
		1,33 mM/dm ³		0,998	
		1,56 mM/dm ³		0,997	

Ir gadījumi, kad vairāki modeļi uzrāda vienlīdz augstu r^2 , līdz ar to autori norāda, ka nav iespējams secināt, kurš no mehānismiem ir sorbciju noteicošais (Ho and McKay, 2004). Tāpat tiek norādīts, ka vairākiem kinētikas modeļiem var būt vienlīdz augsts r^2 , tomēr tas nenozīmē, ka eksperimentālā ceļā iegūtie dati atbilst dažādiem kinētikas modeļiem (Zhao et al., 2011). Šādas problēmas definēt sorbcijas modeli, izmantojot sorbcijas kinētikas analīzi, nosaka tas, ka parasti biosorbenti ir heterogēni un vielu sorbciju uz tiem nosaka vairāki mehānismi un līdz ar to pieeja, kas sevi pilnībā attaisno sintētisko sorbentu, vai, piemēram, aktivētās ogles gadījumā, izmantojot biosorbentus „nedarbojas”.

3.2.4. Šķīduma pH ietekme uz sorbcijas raksturu

Šķīduma pH vērtība tiek uzskatīta par būtiskāko biosorbciju ietekmējošo parametru, jo tā ietekmē gan funkcionālās grupas biosorbentā, gan arī metālu atrašanās formas šķīdumā (John Peter and Viraraghavan, 2008; Park et al., 2010). Kūdra ar pH vērtībām virs 8,5–9,0 vairs nav stabila jeb kūdras struktūra tiek degradēta, savukārt zem pH vērtības 3,0 lielākā daļa saistīto metālu tiks izskalota (angļu valodā – „leached”) (Coupal and Lalancette, 1976; Couillard, 1994). Arī citviet tiek norādīts, ka lielākajai daļai divvērtīgo metālu jonu sorbcijai, izmantojot kūdru, būtu jānotiek pH robežās no 3 līdz 8 (Ma and Tobin, 2004), tomēr netiek norādīts, kāds tam ir pamatojums. Pētnieki Lourijs un Gjendegāls (Lourie un Gjendegdal, 2011) norāda, ka kūdra zem pH vērtības 3 kļūst pozitīvi lādēta, kas būtiski apgrūtina spēju sorbēt pozitīvi lādētus metāla jonus. Darba autori arī norāda, ka notekūdeņi bieži vien ir ar zemām pH vērtībām, tādēļ pētījumos ir svarīgi novērtēt pH ietekmi pie šādām „kritiskajām” vērtībām. Jāņem arī vērā, ka optimālais pH, pie kura sorbents sasniedz maksimālo sorbcijas kapacitāti, ir atkarīgs ne tikai no izmantotā metāla un tā koncentrācijas šķīdumā, bet arī no izmantotā biosorbenta veida (Bingol et al., 2009).

Ņemot vērā iepriekš norādīto, šajā darbā tika veikts šķīduma pH vērtības ietekmes novērtējums. Šķīduma pH iestatišanai netika izmantots buferšķīdums, jo nav zināms, vai izmantotās bufervielas neietekmē sorbcijas procesu. Lourijs un Gjendegāls (Lourie and Gjengedal, 2011) norāda, ka viņu veiktajā pētījumā buferšķīdums pH iestatišanai netika izmantots, jo pašai kūdrai piemīt bufera īpašības, un buferu izmantošana var ietekmēt metālu atrašanās formas šķīdumā. Kādā pētījumā tiek minēts, ka izmantotie buferi saistās ar šķīdumā esošajiem vara(II) joniem (Ringqvist and Öborn, 2002). Šķīduma pH vērtību nemainīguma nodrošināšanai ir iespējams izmantot arī tādu pieeju, ka sorbents pirms eksperimentu veikšanas tiek skalots ar destilētu ūdeni līdz neitrālai pH vērtībai (Zhi-rong et al., 2008; Sen Gupta et al., 2009). Tomēr šie pētījumi neparāda, vai šādas pieejas izmantošana kādā veidā neietekmē sorbcijas procesu, līdz ar to šajā darbā tā netika izmantota.

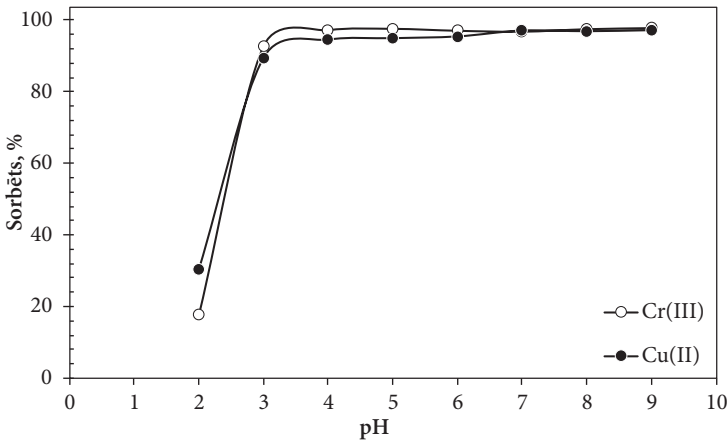
Šķīduma pH ietekme uz kūdras spēju sorbēt hroma(III) un vara(II) jonus tika noteikta 20 °C temperatūrā, izmantojot Kaigu 125–145 cm kūdru un šķīdumu ar koncentrāciju 25 mg/L. Rezultāti parāda (3.2.7. attēls), ka sorbcijas raksturs ir ļoti līdzīgs attiecībā pret abiem pētītajiem metāliem – viszemākā sorbcijas kapacitāte ir pie pH 2,0, kad tika sorbēti 17,6 % (sorbcijas kapacitāte: 0,35 mg/g) un 30,4 % (0,61 mg/g) 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. Mainoties pH vērtībai no 4 līdz 9, sorbcijas kapacitātes paliek nemainīga. Šķīduma pH vērtība pēc sorbcijas bija būtiski mainījies (3.2.4. tabula), kas liecina, ka izmantotais kūdras paraugs ir bijis ar lielu buferkapacitāti.

3.2.4. tabula

Šķīduma pH izmaiņas sorbcijas laikā, izmantojot kūdru kā vara(II) vai hroma(III) jonu biosorbentu

Izejas šķīduma iestatītais pH	Cr(III)		Cu(II)	
	pH šķīdumā pēc sorbcijas	Izmaiņas	pH šķīdumā pēc sorbcijas	Izmaiņas
2,00	2,15	+0,15	2,13	+0,13
3,00	3,21	+0,21	3,34	+0,34
4,00	3,74	-0,26	3,83	-0,17
5,00	3,94	-1,06	3,87	-1,13
6,00	4,36	-1,64	4,03	-1,97
7,00	4,70	-2,30	4,51	-2,49
8,00	4,84	-3,16	4,57	-3,43
9,00	4,91	-4,09	4,61	-4,39

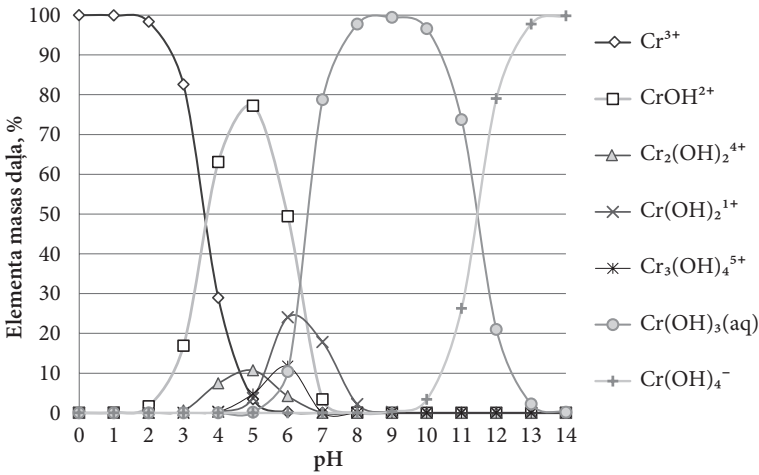
Pētījumā konstatētais sorbcijas raksturs (sorbcijas kapacitātes palielināšanās, palielinoties šķīduma pH vērtībai) salīdzinoši plaši aprakstīts literatūrā (piemēram, Ma and Tobin, 2004; Qin et al., 2006) – tas ir saistīts ar to, ka pieaug „konkurence” starp H⁺ joniem un metāla katjoniem par adsorbcijas vietām sistēmā. Savukārt, palielinot šķīduma pH, samazinās H⁺ jonu daudzumu šķīdumā, rezultātā palielinās sorbcijas kapacitāte (Fiol et al., 2003; Abdel-Ghani et al., 2007).



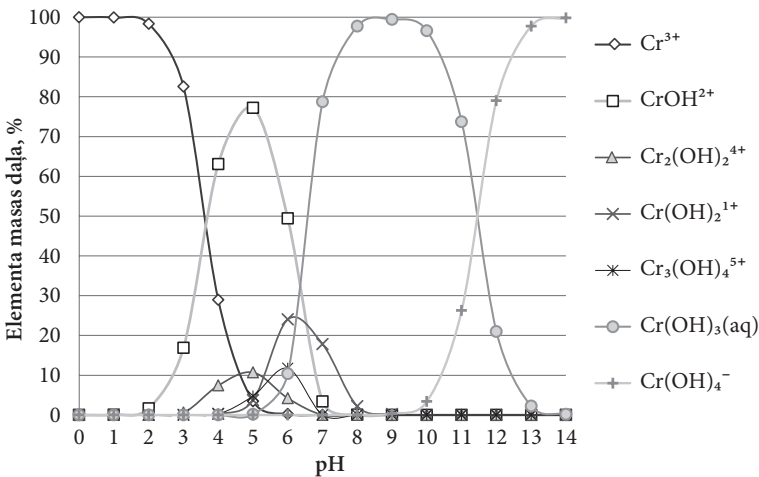
3.2.7. attēls. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no šķīduma pH
 ($m = 1,0$; $V = 80$ mL; $C_i = 25$ mg/L; $T = 20$ °C; $t = 24$ h; attēlota vidējā koncentrācija no 3 atkārtojumiem; relatīvā standartnovirze $\leq 4,7$ %)

Sorbcijas kapacitātes palielināšanās, palielinoties šķīduma pH vērtībai, var būt saistīta ar to, ka metālu joni šķīdumā izgulsnējas jeb veido nešķīstošus savienojumus (Couillard, 1994). Lai gan izgulsnēšanās var būt daļa no mehānisma, kādā veidā metāla joni tiek „aizvākti” no šķīduma, un tāpat var būt vēlama, tas apgrūtina biosorbcijas procesa izpēti, tāpēc tiek rekomendēts biosorbcijas procesus pētīt pie tādām šķīduma vērtībām, pie kurām nenotiek metālu izgulsnēšanās (Naja et al., 2010). Lai novērtētu to, vai nav notikusi metāla savienojumu izgulsnēšanās un kopumā noteiktu metālu atrašanās formas šķīdumā atkarībā no šķīduma pH, temperatūras, sorbāta koncentrācijas un citiem parametriem, pētījumos var tikt izmantotas metālu atrašanās formu diagrammas vai arī datora programmatūra, ar kuru palīdzību ir iespējams aprēķināt konkrēto metālu formu īpatsvaru dotajos apstākļos. Visbiežāk izmantotās programmas ir *MINEQL* (piemēram, Ma and Tobin, 2004) un *VISUAL MINTEQ* (piemēram, Zhou et al., 2005), un pēdējā no minētajām tika pielietota, lai analizētu datus no pH ietekmes pētījuma, izveidojot hroma un vara atrašanās formas diagrammas pie izejas šķīduma koncentrācijas 25 mg/L (Gustafsson, 2013) (3.2.8. attēls un 3.2.9. attēls).

Izvērtējot izveidotās diagrammas, redzams, ka nešķīstošie hroma(III) savienojumi sāk veidoties jau pie pH 3, un var secināt, ka šajā pētījumā pie pH vērtībām, kas ir augstākas par 3,5, tieši izgulsnēšanās (nevis adsorbcija) ir noteikusi to, kas hroma(III) koncentrācija šķīdumā ir samazinājusies. Savukārt nešķīstošie vara savienojumi sāk veidoties pie pH 5, bet pie pH 7 šie savienojumi jau ir pārsvarā, salīdzinot ar vara(II) jonu koncentrāciju hidratētā formā.



3.2.8 attēls. Hroma atrašanās formas atkarībā no šķīduma pH



3.2.9 attēls. Vara atrašanās formas atkarībā no šķīduma pH

3.3. Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs hidroksīdu modificētu augstā tipa kūdru

3.3.1. Sorbentu raksturojums

Pētījumā izmantoto sorbentu raksturlielumi sniegti 3.3.1. tabulā. Kūdru raksturo augsts organisko vielu saturs, kā arī vidēja sadalīšanās pakāpe. 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.

3.3.1. tabula

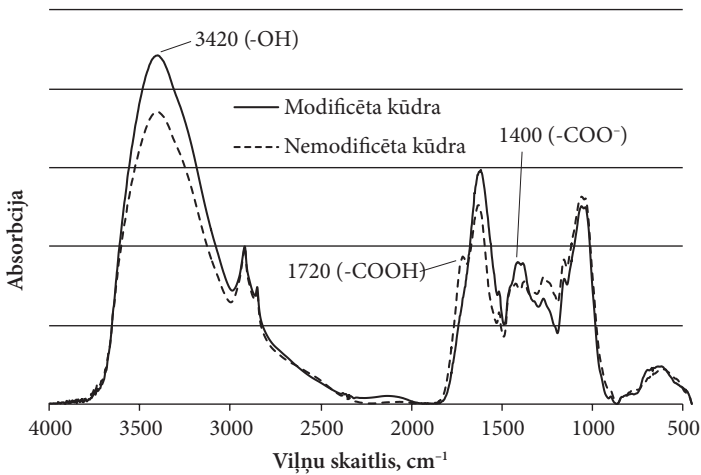
Fosfātu sorbcijā izmantoto sorbentu raksturlielumi

	Nemodificēta kūdra		Modificēta kūdra			
Kūdras tips	Sfagnu fuskuma kūdra					
pH (H₂O)	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), m²/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 %

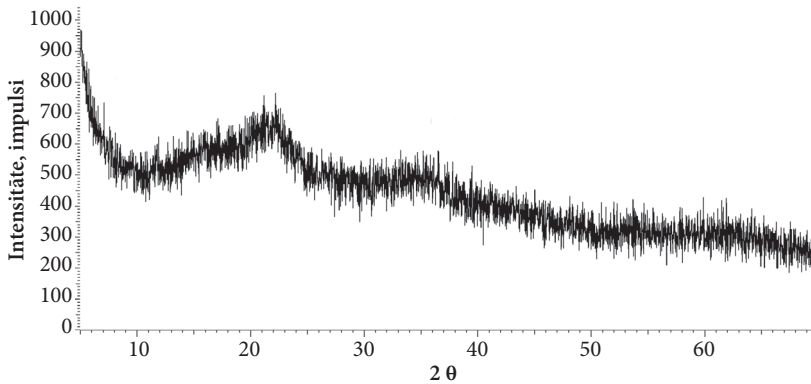
Lai noteiktu pētījumā izmantotās kūdras un modificētās kūdras daļiņu izmērus un to sadalījumu, minētie sorbenti tika sijāti, izmantojot sietus ar atšķirīga izmēra acs diametru. Daļiņu izmēra sadalījums parāda, ka 46,9 % no visām modificētās kūdras daļiņām ir lielākas par 1 mm. Mihalaks un līdzautori (Michalak et al., 2013) atsaucas uz pētījumu (Kuyucak, 1990), kurā norādīts, ka optimālajam sorbenta daļiņu izmēram vajadzētu būt starp 1 un 2 mm, lai konkrēto sorbentu varētu izmantot kā alternatīvu ūdens attīrīšanā izmantotajiem jonu apmaiņas sveķiem.

Kūdra tika modificēta, izmantojot dzelzs(III) hidroksīdu (Fe(OH)₃). 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 karboksilātionam un hidroksil- grupām, ir pastiprinājušies.

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. attēls).



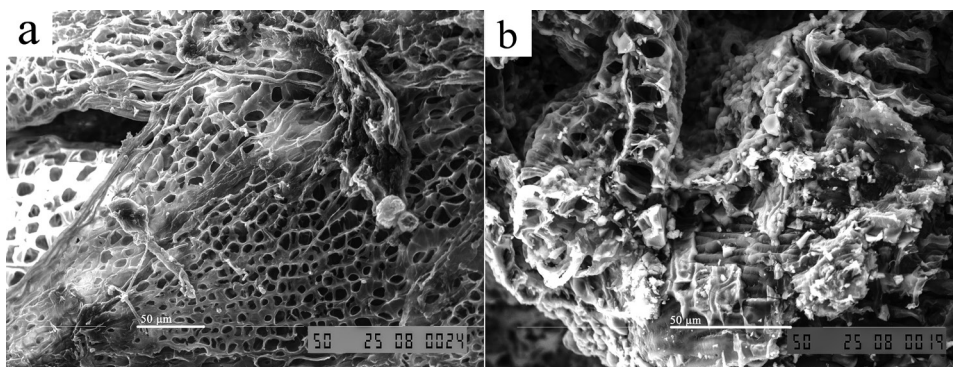
3.3.1. attēls. Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektri nemodificētai un modificētai kūdrai



3.3.2. attēls. Modificētās kūdras rentgenstaru difraktogramma

Lai novērtētu kūdras virsmas morfoloģijas izmaiņas, kuras varētu būt radušās modificēšanas gaitā, tika uzņemti kūdras un modificētās kūdras skenējošā elektronmikroskopa attēli. Nemodificētai kūdrai ir redzama izteikti poraina virsma, savukārt modificētās kūdras virsmu klāj dzelzs savienojumu slānis, tomēr ir arī saglabājušās kūdrai raksturīgās poras (3.3.3. attēls).

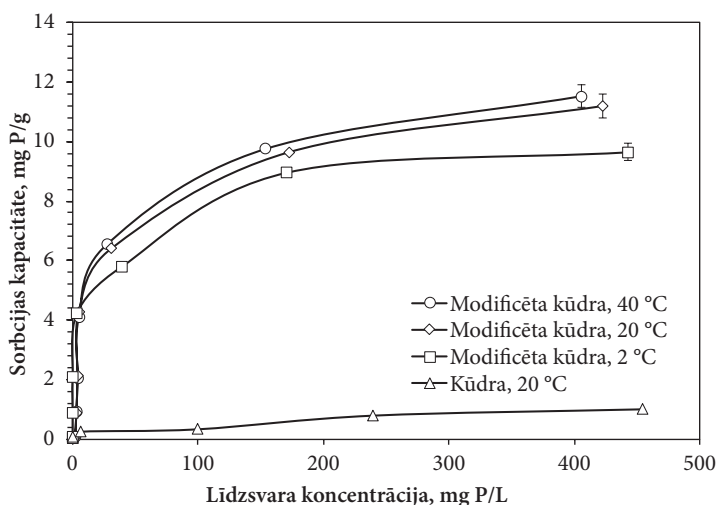
Izstrādātā modificēšanas metode ir uzlabojusi vienu no svarīgākajām sorbenta īpašībām – īpatnējo virsmas laukumu. Īpatnējās virsmas laukums modificētajai kūdrai salīdzinājumā ar nemodificēto kūdru ir pieaudzis par 14,5 reizēm. Literatūrā ir norādīts, ka pieaugot sorbenta īpatnējās virsmas laukumam, pieaug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



3.3.3. attēls. Nemodificētas kūdras (a) un ar dzelzs hidroksīdu modificētas kūdras (b) skenējošā elektronmikroskopa attēls

3.3.2. Fosfātjonu maksimālās sorbcijas kapacitātes noteikšana un temperatūras ietekme

Lai novērtētu nemodificētas kūdras spēju saistīt fosfātjonus, tika veikti priekšmēģinājumi, kuros izmantoti vairāki kūdras paraugi gan no augstā, gan no zemā tipa purviem. Rezultāti parādīja, ka sorbcijas kapacitāti var uzskatīt par zemu – tā ir zemāka par 1 mg P/g, līdz ar to sorbcijas efektivitātes palielināšanai bija nepieciešams veikt kūdras modificēšanu. Modificētās kūdras spēja no šķīduma saistīt fosfātjonus tika novērtēta, konstruējot sorbcijas izotermas (3.3.4. 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.



3.3.4. 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 $\leq 3,6$ %)

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 (Mezener and Bensmaili, 2009). Rezultāti parāda, ka sorbcijas efektivitāte pie pētītajām temperatūrām ir ļoti augsta, it īpaši fosfātjonu koncentrāciju diapazonā, kas ir raksturīgs notekūdeņiem. Pie izejas šķīduma koncentrācijas 0,1–25,0 mg P/L tika sorbēti 99 % no šķīdumā esošajiem fosfātjoniem.

Iegūtās sorbcijas izoterms tika aprakstītas, izmantojot Lengmīra vienādojumu (vienādojuma apraksts tiek sniegts darba 2.7.1. nodaļā), 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,

3.3.2. tabula

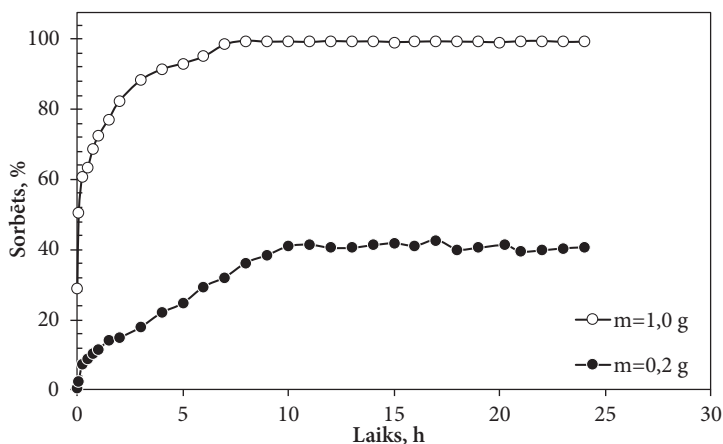
Fosfātjonu sorbcijas kapacitātes salīdzinājums dažādiem sorbentiem

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
Ķīmiski modificētas priežu skaidas	0,90	Benyoucef and Amrani, 2011
Ar dzelzs oksīdiem pārklātas smiltis	1,5	Boujelben et al., 2008
Ar dzelzs oksīdiem pārklāti sasmalcināti ķieģeļi	1,8	Boujelben et al., 2008
Degslānekļis	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

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 augstāka 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). 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.

3.3.3. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no kontakta laika starp sorbentu un sorbātu

Ātrums, ar kādu sorbents spēj saistīt sorbātu, ir viens no svarīgākajiem parametriem, lai noteikti konkrētā sorbenta piemērotību izmantošanai lauka apstākļos (Moelants et al., 2011). Kinētikas pētījumi tika veikti, lai noteiktu līdzsvara punktu, t.i., punktu kurā sorbcija ir līdzsvarā ar desorbciju un kurā vairs nenotiek sorbāta koncentrācijas šķīdumā izmaiņas. Kontakta laika ietekme pie izejas šķīduma koncentrācijas 25 mg P/L un pie sorbenta iesvara 0,2 g vai 1,0 g ir parādīta 3.3.5. attēlā.



3.3.5. 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 $\leq 4,0$ %)

Kinētikas pētījumā iegūtie dati tika pārbaudīti, izmantojot pseido-pirmās un pseido-otrās kārtas sorbcijas kinētikas modeļus. Aprēķinātie modeļu parametri tiek sniegti 3.3.3. tabulā.

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

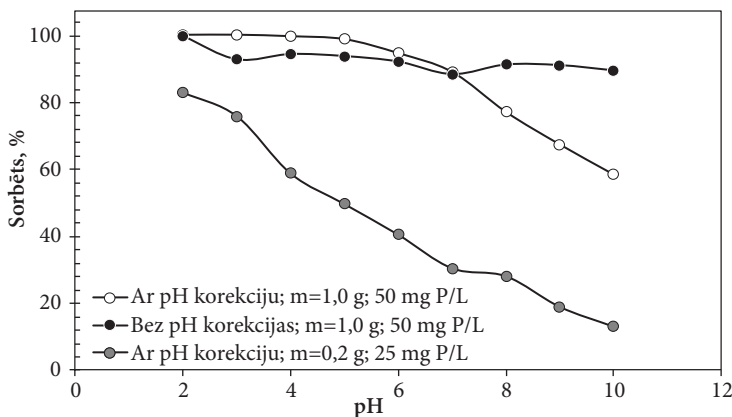
Pamatojoties uz determinācijas koeficientu (r^2) vērtībām, var secināt, ka pētījumā iegūtie eksperimentālie dati vislabāk atbilst pseido-otrās kārtas sorbcijas kinētikas modelim. Arī aprēķinātā maksimālā sorbcijas kapacitāte, izmantojot pseido-otrās kārtas kinētikas modeli, bija tuvāka vērtībai, kas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

3.3.4. Sorbcijas kapacitāte atkarībā no šķīduma pH

Vides faktori var ietekmēt dažādu sorbentu spēju saistīt piesārņojošās vielas, un šķīduma pH dažkārt tiek uzskatīts par būtiskāko faktoru. Arī iepriekšējie pētījumi parāda, ka sorbentu spēju sorbēt fosfātjonus ietekmē šķīduma pH (Zeng et al., 2004; Boujelben et al., 2008). 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 = 5 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 (3.3.6. 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 %.

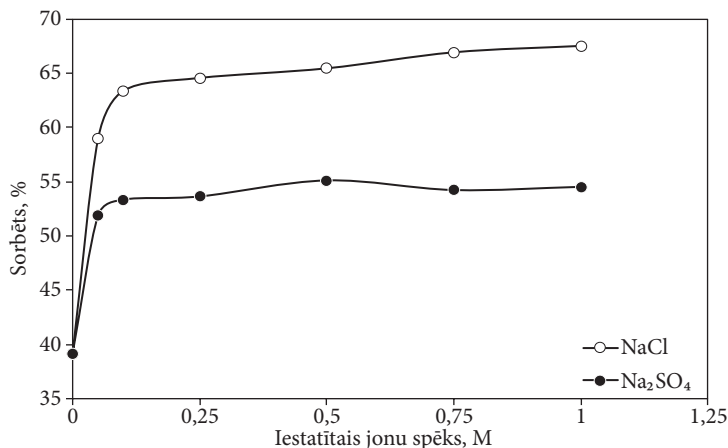
Literatūrā ir atrodami vairāki skaidrojumi, kāpēc sorbcijas kapacitāte ir augstāka pie zemām pH vērtībām un samazinās pieaugot pH. Zemāka sorbcijas kapacitāte tiek novērota pie augstākam pH vērtībām, jo tad ir lielāka konkurence par sorbcijas saitēm starp fosfātjoniem un OH⁻ joniem (Boujelben et al., 2008). Pie augstākām pH vērtībām dzelzs oksīdiem biosorbentā ir negatīvāks lādiņš, kas atgrūž negatīvi lādētos PO₄³⁻ jonus (Zeng et al., 2004).



3.3.6. attēls. Fosfātu 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 atkārtējumi, relatīvā standartnovirze $\leq 4,0\%$)

3.3.5. 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 šķīdumā (3.3.7. attēls).



3.3.7. attēls. Fosfātu sorbcija atkarībā no traucējošo jonu ietekmes ($m = 0,2$ g; $V = 80$ mL; $C_i = 25$ mg P/L; $T = 20$ °C; $t = 24$ h; veikti trīs atkārtējumi, relatīvā standartnovirze $\leq 2,2\%$)

Bez NaCl vai Na₂SO₄ 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 Na₂SO₄ 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 palielināšanās 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.

Rezultāti apstiprina, ka iegūtais sorbents ir maz jutīgs pret jonu ietekmi (t.i., sorbcijas kapacitāte nesamazinās, palielinoties jonu spēkam), līdz ar to var pieņemt, ka konkrēto sorbentu var izmantot plaša sastāva notekūdeņu attīrīšanā.

3.3.6. 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 tiek novadīti notekūdeņi no lauku mājas, kurā pastāvīgi dzīvo 2 cilvēki. Otrais notekūdeņu paraugs (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 fosfātjonus saturošu šķīdumu.

3.3.7. Izmantotā sorbenta reciklēšanas iespējas

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 fosfātajoniem, izmantojot notekūdeņus no lauku viensētas (pirmais notekūdeņu paraugs, kura raksturojums sniegts iepriekšējā nodaļā). Smago metālu koncentrācijas nemodificētajā un modificētajā kūdrā, kā arī izmantotajā sorbentā tika salīdzinātas ar robežvērtībām, kas attiecas uz notekūdeņu attīrīšanas dūņām (3.3.4. tabula).

3.3.4. 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)

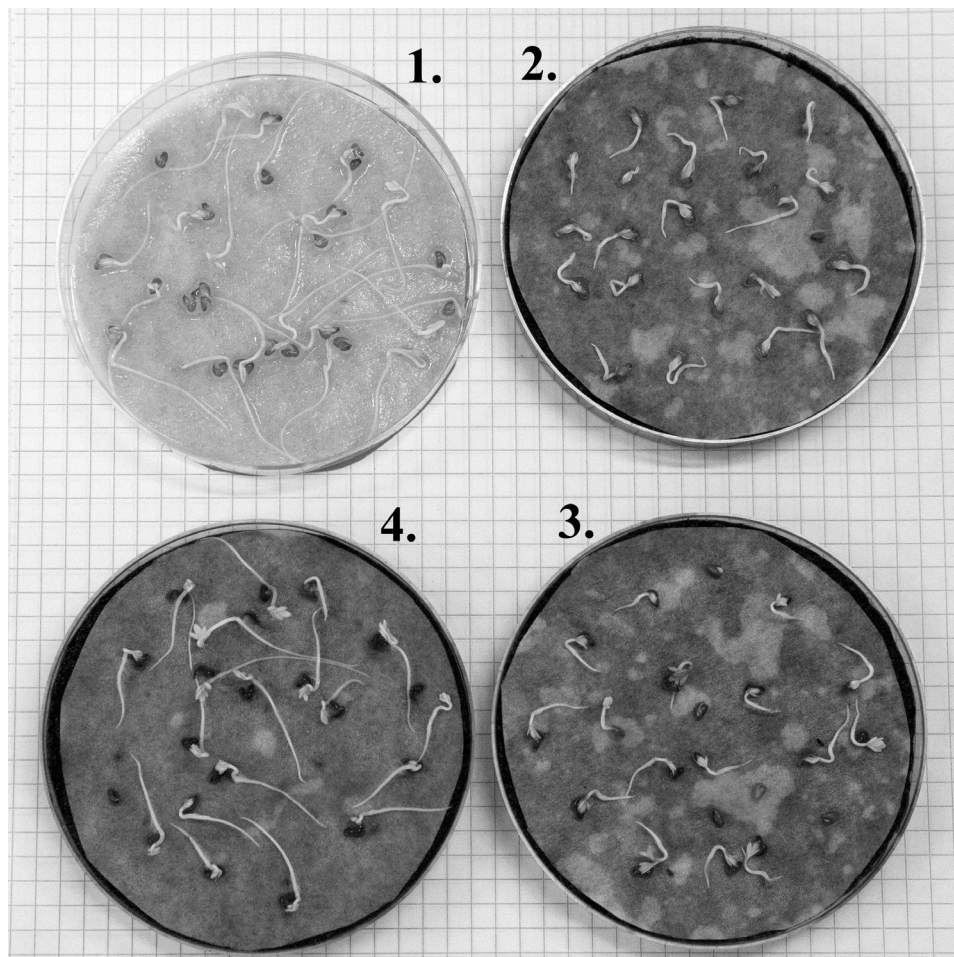
		Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Smago metālu koncentrācija, mg/kg	Nemodificēta kūdra	< 0,50	0,51	2,49	< 0,10	7,91
	Modificēta kūdra	234,54	70,80	10,68	< 0,10	17,62
	Izmantotais sorbents	160,91	72,83	80,01	< 0,10	13,99
Robežvērtības, mg/kg	Francija	200	1000	3000	20	800
	Vācija	200	800	2500	10	900
	Spānija (augšnes pH < 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 zemāka nekā robežvērtības, līdz ar to var pieņemt, ka ar fosfātajoniem piesātināto sorbentu var izmantot augšnes 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.

Lai pārbaudītu izmantotā sorbenta fitotoksiskumu, tika veikts dīgšanas tests ar salātu (*Lepidium sativum*) sēklām (3.3.8. attēls). Šis tests integrē visus potenciāli nelabvēlīgos faktorus (piemēram, paaugstināta smago metālu koncentrācija), kas varētu ietekmēt sēklu dīgšanu un asnu augšanu, 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 %, parādot, ka konkrētie substrāti kavē sēklu dīgšanu un asnu attīstību. Modificētās kūdras gadījumā zems dīgšanas indekss varētu būt saistīts ar palielināto nātrija koncentrāciju, kura koncentrācija 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 augšnes 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 iela-
bošanas līdzeklis, jo tā uzlabo augsnes struktūru un ūdens aiztures kapacitāti.



3.3.8. attēls. Piesātinātā kūdras sorbenta fitotoksiskuma pārbaude (salātu sēklu dīgšanas tests):
1. – tukšais paraugs; 2. – nemodificēta kūdra; 3. – modificēta kūdra;
4. – modificēta kūdra pēc piesātinājuma sasniegšanas

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 fosfātajiem 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 fosfātajiem 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. Abat, M., Michael, J.M., Kirby, J.K., Stacey, S.P. (2012) Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia. *Geoderma*, 175/176, 58-63.
2. Abdel-Ghani, N.T., Hefny, M., El-Chaghaby, 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.
3. Ai, L., Lin, X., Luo, X., Zhang, S., Ai, L., Lin, X., Luo, X., Zhang, S. (2013) Biosorption behaviors of uranium(VI) from aqueous solution by sunflower straw and insights of binding mechanism. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(3), 1823-1834.
4. 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.
5. Alexander, P.D., Bragg, N.C., Meade, R., Padelopoulos, G., Watts, O. (2008) Peat in horticulture and conservation: the UK response to a changing world. *Mires and Peat*, 3, 1-10.
6. Alvarez-Puebla, R., Valenzuela-Calahorra, C., Garrido, J. (2004) Cu(II) retention on a humic substance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270(1), 47-55.
7. Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J. (2002) Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 92, 263-274.
8. Ansone-Bērīņa, L. (2015) *V un VI grupas metaloīdu sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem*. Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 119.
9. 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.
10. Asapo, E.S. (2011) *An adsorption study of nickel and cobalt on saprist Newfoundland peat*. St. John's: Memorial University of Newfoundland, 242.
11. Asgher, M. (2012) Biosorption of reactive dyes: a review. *Air, & Soil Pollution*, 223, 2417-2435.
12. ATSDR, 2012. *Toxicological profile for chromium*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, 592.
13. ATSDR, (2004) *Toxicological profile for copper*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, 272.
14. Baig, K.S., Doan, H.D., Wu, J. (2009) Multicomponent isotherms for biosorption of Ni^{2+} and Zn^{2+} . *Desalination*, 249(1), 429-439.
15. Balan, C., Bilba, D., Macoveanu, M. (2009a) Studies on chromium(III) removal from aqueous solutions by sorption on *Sphagnum* moss peat. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74, 953-964.
16. Balan, C., Bilba, D., Macoveanu, M. (2009b) *Sphagnum* moss peat as a potential sorbent and reductant for chromium(VI) removal from aqueous solutions. *Cellulose Chemistry and Technology*, 43(1-3), 99-104.
17. 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.
18. Bastin, O., Janssens, F., Dufey, J., Peeters, A. (1999) Phosphorus removal by a synthetic iron oxide-gypsum compound. *Ecological Engineering*, 12, 339-351.

19. Batista, A.P.S., Romco, 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.
20. Bellier, N., Chazarenc, F., Comeau, Y. (2006) Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Research*, 40, 2965-2971.
21. Benyoucef, S., Amrani, M. (2011) Adsorption of phosphate ions onto low cost Aleppo pine adsorbent. *Desalination*, 275(1-3), 231-236.
22. Bhatnagar, A., Vilar, V.J.P., Ferreira, C., Botelho, C.M.S., Boaventura, R.A.R. (2012) Optimization of nickel biosorption by chemically modified brown macroalgae (*Pelvetia canaliculata*). *Chemical Engineering Journal*, 193/194, 256-266.
23. Bingol, A., Aslan, A., Cakici, A. (2009) Biosorption of chromate anions from aqueous solution by a cationic surfactant-modified lichen (*Cladonia rangiformis* (L.)). *Journal of Hazardous Materials*, 161, 747-752.
24. Bozkurt, S., Lucisano, M., Moreno, L., Neretnieks, I. (2001) Peat as a potential analogue for the long-term evolution in landfills. *Earth Science Reviews*, 53, 95-147.
25. Bullock, C.H., Collier, J.M., Convery, F. (2012) Peatlands, their economic value and priorities for their future management – the example of Ireland. *Land Use Policy*, 29, 921-928.
26. Bunt, A.C. (1988) *Media and mixes for container-grown plants: a manual on the preparation and use of growing media for pot plants*. Unwin Hyman: London, 309.
27. 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.
28. Brakšs, N. (1961) *Purvi un kūdra*. Rīga: LPSR ZA izdevniecība, 90.
29. Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J. (2000) Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*, 34(16), 3907-3916.
30. Caramalău, C., Bulgariu, L., Macoveanu, M. (2009) Cobalt(II) removal from aqueous solutions by adsorption on modified peat moss. *Scientific Bulletin of "Politehnica" University of Timișoara*, 54(68), 13-17.
31. 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.
32. Cimino, G., Passerini, A., Toscano, G. (2000) Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*, 34(11), 2955-2962.
33. Chan, S.S., Chow, H., Wong, M.H. (1991) Microalgae as bioabsorbents for treating mixture of electroplating and sewage effluent. *Biomedical and Environmental Sciences*, 4, 250-261.
34. Chen, X.H., Gosset, T., Thevenot, D.R. (1990) Batch copper ion binding and exchange properties of peat. *Water Research*, 24, 1463-1471.
35. Chojnacka, K. (2005) Biosorption of Cr(III) ions by eggshells. *Journal of Hazardous Materials*, 121(1-3), 167-173.
36. Chong, K.H., Volesky, B. (1995) Description of two-metal biosorption equilibrium by Langmuir-type models. *Biotechnology and Bioengineering*, 47, 451-460.
37. 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.
38. Cohen, D., Rollins, M.S., Zunic, W.M. (1991) Effects of chemical and physical differences in peats on their ability to extract hydrocarbons from water. *Water Resources*, 25(9), 1047-1060.
39. Cojocar, 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.

40. Committee on Copper in Drinking Water (2000) *Copper in drinking water*. Washington, DC: National Academies Press, 161.
41. Couillard, D. (1994) The use of peat in wastewater treatment. *Water Research*, 28(6), 1261-1274.
42. Coupal, B., Lalancette, J.M. (1976) The treatment of waste waters with peat moss. *Water Research*, 10, 1071-1076.
43. 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.
44. Čakste, J. (1984) *Fizikālā ķīmija. Sorbcija*. Rīga: P. Stučkas Latvijas Valsts universitāte, 84.
45. Dąbrowski, A. (2001) Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
46. Daifullah, A.E.H., El-Reefy, S., Gad, H. (1997) Adsorption of p-nitrophenol on inshas incinerator ash and on the pyrolysis residue of animal bones. *Adsorption Science and Technology*, 15, 485-505.
47. Dang, D., Lohi, D.V. (2008) Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology*, 100(1), 211-219.
48. Davis, T.A., Volesky, B., Vieira, R.H.S.F. (2000) *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. *Water Research*, 34, 4270-4278.
49. Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A. (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 37, 4311-4330.
50. Dean, S.A., Tobin, J.M. (1999) Uptake of chromium cations and anions by milled peat. *Resources, Conservation and Recycling*, 27, 151-156.
51. 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.
52. Dhankhar, R., Hooda, A. (2011) Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental Technology*, 32(5), 467-491.
53. Ding, Y., Jing, D., Gong, H., Zhou, L., Yang, X. (2012) Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Bioresource Technology*, 114, 20-25.
54. Diniz, V., Volesky, B. (2005) Effect of counterions on lanthanum biosorption by *Sargassum polycystum*. *Water Research*, 39, 2229-2236.
55. Dissanayake, C.B., Weerasooriya, S.V.R. (1981) Peat as a metal-trapping material in the purification of industrial effluents. *International Journal of Environmental Studies*, 17, 233-238.
56. Djajanti, Z., Novita, H. (2013) Removal of humic acid from peat water using untreated powdered eggshell as a low cost adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(6), 1357-1366.
57. Eberhardt, E.L., Min, S.H., Han, J.S. (2006) Phosphate removal by refined aspen wood fiber treated with carboxymethyl cellulose and ferrous chloride. *Bioresource Technology*, 97, 2371-2376.
58. Eiduks, J., Kalniņš, M. (1996) *Latvijas PSRS derīgie izrakteņi un to izmantošana*. Rīga: Latvijas Valsts izdevniecība, 431.
59. El-Haddad, M., Slimani, R., Mamouni, R., Laamari, R., Rafqah, S., Lazar, S. (2013) Evaluation of potential capability of calcined bones on the biosorption removal efficiency of safranin as cationic dye from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1), 13-18.
60. European Commission (2001) *Disposal and recycling routes for sewage sludge, Part 2 – regulatory report*. Luxembourg: Office for Official Publications of European Communities, 138.
61. Fine, P., Scagnossi, A., Chen, Y., Mingelgrin, U. (2005) Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat. *Environmental Pollution*, 138, 358-367.
62. Febrianto, J., Kosasiha, A.N., Sunarsob, J., Jua, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. (2009) Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645.

63. 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.
64. Fomina, M., Gadd, G.M. (2014) Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3-14.
65. Fowle, D.A., Fein, J.B., Martin, A.M. (2000) Experimental study of uranyl adsorption onto *Bacillus subtilis*. *Environmental Science and Technology*, 34, 3737-3741.
66. 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.
67. Fuchsman, C.H. (1980) *Peat industrial chemistry and technology*. New York: Academic press, 279.
68. 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.
69. Galvan-Arzate, S., Santamaria, A. (1998) Thallium toxicity. *Toxicology Letters*, 99, 1-13.
70. Gao, K.Z., Pearce, J., Jones, J., Taylor, C. (1999) Interaction between peat, humic acid and aqueous metal ions. *Environmental Geochemistry and Health*, 21, 13-26.
71. 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.
72. Gautam, R.K., Deveshwari, S., Seema, B. (2012) Biosorption of lead(II) from aqueous solution by *Agaricus bisporus*. *Nature Environment and Pollution Technology*, 11(3), 493-496.
73. Giesler, R., Andersson, T., Lövgren, L., Persson, P. (2005) Phosphate sorption in aluminum- and iron-rich humus soils. *Soil Science Society of America Journal*, 69, 77-86.
74. 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.
75. 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.
76. Gustafsson, J.P. (2013) Visual MINTEQ (Version 3.00) [computer software]. Available from: <http://vminteq.lwr.kth.se>
77. He, J., Chen, J.P. (2014) A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modelling simulation tools. *Bioresource Technology*, 160, 67-78.
78. 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.
79. 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.
80. Ho, Y.S., McKay, G. (1998) Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124.
81. Ho, Y.S., McKay, G. (1999) The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Research*, 33, 578-584.
82. Ho, Y.S., McKay, G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto *Sphagnum* moss peat. *Water Research*, 34(3), 735-742.
83. Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.A.J., Forster, C.F. (2000) Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 18(7), 639-650.
84. Ho, Y.S., McKay, G. (2002) Application of kinetic models to the sorption of copper(II) on to peat. *Adsorption Science & Technology*, 20(8), 797-815.

85. Ho, Y.S., McKay, G. (2003) Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, 38(7), 1047-1061.
86. Ho, Y.S., McKay, G. (2004) Sorption of copper(II) from aqueous solution by peat. *Water, Air, and Soil Pollution*, 158, 77-97.
87. Ho, Y.S. (2006a) Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 681-689.
88. Ho, Y.S. (2006b) Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40, 119-125.
89. Holan, Z.R., Volesky, B. (1994) Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 1001-1009.
90. Huang, P., Patel, M., Santagata, M.C., Bobet, A. (2009) *Classification of organic soils*. West Lafayette, Indiana: Indiana Department of Transportation and Purdue University, 170.
91. Ishikawa, S.I., Suyama, K. (1998) Recovery and refining of Au by gold-cyanide ion biosorption using animal fibrous proteins. *Applied Biochemistry and Biotechnology – Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 70-72, 719-728.
92. 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.
93. Johnpeter, A.L., Viraraghavan, T. (2008) Removal of thallium from aqueous solutions by modified *Aspergillus niger* biomass. *Bioresource Technology*, 99, 618-625.
94. Joosten, H., Clarke, D. (2002) *Wise Use of Mires and Peatlands*. Saarijärvi: International Mire Conservation Group and International Peat Society, 303.
95. 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.
96. Kazantzis, G. (2000) Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 22, 275-280.
97. Khadhraoui, M., Watanabe, T., Kuroda, M. (2002) The effect of the physical structure of a porous Ca-based sorbent on its phosphorus removal capacity. *Water Research*, 36, 3711-3718.
98. Kikuchi, T., Tanaka, S. (2012) Biological removal and recovery of toxic heavy metals in water environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 1007-1057.
99. Kļaviņš, M. (2010) *Mires and Peat*. Rīga: University of Latvia Press, 214.
100. Koivula, M.P., Kujala, K., Rönkkömäki, H., Mäkelä, M. (2009) Sorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), As(III) to peat, and utilization of the sorption properties in industrial waste landfill hydraulic barrier layers. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 345-352.
101. Kratochvil, D., Volesky, B. (1998) Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 16, 291-300.
102. 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.
103. Krūmiņš, J., Kuške E. (2011) Zemā tipa kūdras fizikālo un ķīmisko īpašību izmaiņas purva attīstības gaitā. Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides Zinātne. Referātu tēzes. Rīga: Latvijas Universitātes 69. zinātniskā konference. Rīga: Latvijas Universitāte, 448-450.
104. Kuršs, V., Stinkule A. (1997) *Latvijas derīgie izrakteņi*. Rīga: LU Ģeogrāfijas institūts, 200.
105. Kuyucak, N. (1990) Feasibility of biosorbents application. In: *Biosorption of heavy metals* (pp. 371-377). Boca Raton, Florida: CRC Press.
106. Kyzioł, J. (2002) Effect of physical properties and cation exchange capacity on sorption of heavy metals onto peat. *Polish Journal of Environmental Studies*, 11, 713-718.
107. Kyzioł, J., Twardowska, I., Schmitt-Kopplin, P. (2006) The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). *Chemosphere*, 63, 1974-1982.

108. Kyziol-Komosinska, J., Barba, F., Callejas, P., Rosik-Dulewska, C. (2010) Beidellite and other natural low-cost sorbents to remove chromium and cadmium from water and wastewater. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 49(2), 121-128.
109. Lagergren, S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.
110. Lin, S.H., Juang, R.S. (2009) Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. *Journal of Environmental Management*, 90(3), 1336-1349.
111. 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.
112. Liu, Y., Liu, Y.J. (2008) Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61, 229-242.
113. Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. (2006) The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium(II) and lead(II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution*, 142, 264-273.
114. Lourie, E., Gjengedal, E. (2011) Metal sorption by peat and algae treated peat: kinetics and factors affecting the process. *Chemosphere*, 85, 759-764.
115. 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.
116. Mack, C., Wilhelmi, B., Duncan, J.R., Burgess, J.E. (2007) Biosorption of precious metals. *Biotechnology Advances*, 25(3), 264-271.
117. Maltby, E., Proctor, M.C.F. (1996) Peatlands: their nature and role in the biosphere. In: *Global Peat Resources* (pp. 11-19). Jyväskylä, Finland: International Peat Society.
118. Mayes, W.M., Batty, L.C., Younger, P.L., Jarvis, A.P., Köiv, M., Vohla, C., Mander, U. (2009) Wetland treatment at extremes of pH: a review. *Science of the Total Environment*, 407, 3944-3957.
119. McBain, J.W. (1909) The mechanism of the adsorption sorption of hydrogen by carbon. *Philosophical Magazine*, 18, 916-935.
120. McBride, M.B. (1997) A critique of diffuse double layer models applied to colloid and surface chemistry. *Clays and Clay Minerals*, 45, 598-608.
121. 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.
122. McLaughlin, J.R., Ryden, J.C., Syers, J.K. (1981) Sorption of inorganic phosphate by iron- and aluminium- containing components. *Journal of Soil Science*, 32, 365-377.
123. 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.
124. Mezenner, N.Y., Bensmaili, A. (2009) Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, 147, 87-96.
125. Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A. (2013) State of the art for the biosorption process – a review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 170, 1389-1416.
126. Mki-Arvela, P., Rantakyl, T.K., Salmi, T. (2002) Biosorption from aqueous solutions by eggshell membranes and *Rhizopus oryzae*: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(5) 539-545.
127. Moelants, N., Smets, I.Y., Van Impe, J.F. (2011) The potential of an iron rich substrate for phosphorus removal in decentralized wastewater treatment systems. *Separation and Purification Technology*, 77, 40-45.
128. Murphy, J., Riley, J. (1962) A modified single solution for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31-36.

129. 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.
130. Naja, G.M., Murphy, V., Volesky, B. (2010) Biosorption, Metals. In: *Encyclopedia of Industrial Biotechnology: Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology* (pp. 1-29). New York, NY: John Wiley and Sons.
131. Naja, G., Volesky, B. (2011) The mechanism of metal cation and anion biosorption. In: P. Kotrba, M. Mackova, T. Macek (Eds.), *Microbial Biosorption of Metals* (pp. 19-58). Dordrecht, Netherlands: Springer.
132. Nikodemus, O., Kārklīņš, A., Kļaviņš, M., Melecis, V. (2008) *Augsnes ilgtspējīga izmantošana un aizsardzība*. Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 254.
133. Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Tung, K.L. (2013) Feasibility of iron loaded 'okara' for biosorption of phosphorous in aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 150, 42-49.
134. O'Mahoney, A., Thorne, F., Denny, E. (2013) A cost-benefit analysis of generating electricity from biomass. *Energy Policy*, 57, 347-354.
135. Onar, N.A., Nilgum, B., Tanil, A. (1996) Phosphate removal by adsorption. *Environmental Technology*, 17, 207-213.
136. Onianwa, P.C. (2001) Monitoring atmospheric metal pollution: a review of the use of mosses as indicators. *Environmental Monitoring and Assessment*, 71, 13-50.
137. Othman, N., Zayadi, N. (2013) Characterization and optimization of heavy metals biosorption by fish scales. *Advanced Materials Research*, 795, 260-265.
138. Park, D., Yun, Y.S., Park, J.M. (2010) The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15, 86-102.
139. Pertusatti, J., Prado, A.G.S. (2007) Buffer capacity of humic acid: thermodynamic approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2), 484-489.
140. Pethkar, A.V., Paknikar, K.M. (1998) Recovery of gold from solutions using *Cladosporium cladosporioides* biomass beads. *Journal of Biotechnology*, 63, 121-136.
141. Podstawczyk, D., Witek-Krowiak, A., Chojnacka, K., Sadowski, Z. (2014) Biosorption of malachite green by eggshells: mechanism identification and process optimization. *Bioresource Technology*, 160, 161-165.
142. 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.
143. 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.
144. Rahaman, M.S., Basu, A., Islam, M.R. (2008) The removal of As(III) and As(V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresource Technology*, 99, 2815-2823.
145. 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.
146. Rentz, J.A., Turner, I.P., Ullman, J.L. (2009) Removal of phosphorus from solution using biogenic iron oxides. *Water Research*, 43, 2029-2035.
147. Ringqvist, L., Öborn, I. (2002) Copper and zinc adsorption onto poorly humified *Sphagnum* and *Carex* peat. *Water Research*, 36, 2233-2242.
148. Ringqvist, L., Holmgren, A., Öborn, I. (2002) Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater. *Water Research*, 36, 2394-2404.
149. Rudzinski, W., Plazinski, W. (2006) Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. *Journal of Physical Chemistry*, 110, 16514-16525.

150. 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.
151. Salman, M., Athar, M., Farooq, U. (2015). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14, 211-228.
152. 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.
153. Schilstra, A.J. (2001) How sustainable is the use of peat for commercial energy production? *Ecological Economics*, 39, 285-293.
154. Schumacher, B.A. 2002. *Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soils and Sediments*. Las Vegas, NV: USEPA, 23.
155. Sedmalis, U., Šperberga, I., Sedmale, G. (2002) *Latvijas minerālas izejvielas un to izmantošana ar ievadu mineraloģijā un petrogrāfijā*. Rīga: RTU Izdevniecība, 195.
156. Segliņš, V., Stinkule, A., Stinkulis, Ģ. (2013) *Derīgie izrakteņi Latvijā*. Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 184.
157. 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.
158. Sharma, D.C., Forster, C.F. (1995) Column studies into the adsorption of chromium (VI) using *Sphagnum* moss peat. *Bioresource Technology*, 52, 261-267.
159. Shotyk, W. (1988) Review of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. *Earth Science Review*, 25, 95-176.
160. Silamiķele, I. (2010) *Humifikācijas un ķīmisko elementu akumulācijas raksturs augsto purvu kūdrā atkarībā no tās sastāva un veidošanās*. Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 172.
161. 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.
162. Spedding, P.L. (1988) Peat. *Fuel*, 67, 883-899.
163. Srivastava, S., Goyal, P. (2010) Biosorption: mechanistic aspects. In: *Novel Biomaterials: decontamination of toxic metals from wastewater* (pp. 47-50). New York, NY: Springer.
164. *Standard methods for the examination of water and wastewater* (2005) Washington, D.C.: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF).
165. Stoecker, B. (2004) Metals and Their Compounds. In: M. Stoeppler, M. Anke, M. Ihnat, E. Merian (Eds.), *Elements and Their Compounds in the Environment* (pp. 731-750) Harlow: Wiley-VCH, Pearson Education.
166. 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.
167. 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.
168. 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.
169. Šīre, J. (2010) *Composition and properties of rised bog peat humic acids*. Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 105.
170. Šnore, A. (2004) *Kūdra Latvijā*. Rīga: Latvijas Kūdras ražotāju asociācija, 64.
171. Thevannan, A., Mungroo, R., Niu, H.C. (2010) Biosorption of nickel with barley straw. *Bioresource Technology*, 101(6), 1776-1780.

172. 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.
173. Twardowska, I., Kyzioł, J. (1996) Binding and chemical fractionation of heavy metals in typical peat matter. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 28, 580-586.
174. 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.
175. Twidwell, L.G., Williams-Beam, C.W. (2002) Potential technologies for removing thallium from mine and process wastewater: an annotation of the literature. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 2(1), 1-10.
176. Vance, C.P., Uhde-Stone, C., Allan, D.L. (2003) Phosphorus acquisition and use: critical adaptations by plants for securing a nonrenewable resource. *New Phytologist*, 157, 423-447.
177. Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., Velan, M. (2005) Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column. *Minerals Engineering*, 18, 545-547.
178. Vijayaraghavan, K., Palanivelu, K., Velan, M. (2006) Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource Technology*, 97, 1411-1419.
179. Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A.G., Pigna, M. (2010) Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(3), 268-292.
180. 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.
181. Volesky, B., May, H., Holan, Z.R. (1993) Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 826-829.
182. Volesky, B. (2001) Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59, 203-216.
183. 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.
184. Wang, J., Chen, C. (2009) Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 195-226.
185. 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.
186. Wang, M.K., Tzou, Y.M. (1995) Phosphate sorption by calcite, and iron-rich calcareous soils. *Geoderma*, 65, 249-261.
187. Xiong, J.B., Mahmood, Q. (2010) Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat. *Desalination*, 259(1-3), 59-64.
188. 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.
189. Yang, J., Volesky, B. (1999) Biosorption of uranium on *Sargassum* biomass. *Water Research*, 33(15), 3357-3363.
190. Yi, Z., Shubin, X., Dandan, K., Dong, X., Lingwei, K., Feng, H., Zhenbin, W. (2013) Phosphorus removal from domestic sewage by adsorption combined photocatalytic reduction with red mud. *Desalination and Water Treatment*, 51, 7130-7136.
191. Yuan, X., Bai, C., Xia, W., Xie, B., An., J. (2015) Phosphate adsorption characteristics of wasted low-grade iron ore with phosphorus used as natural adsorbent for aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, article in press.

-
192. Zhao, G., Wu, X., Tan, X., Wang, X. (2011) Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review. *The Open Colloid Science Journal*, 4, 19-31.
 193. Zelicoff, J.T., Thomas, P.T. (1998) *Immunotoxicology of Environmental and Occupational Metals*. Florida: CRC Press, 385.
 194. Zeng, L., Li, X., Liu, J. (2004) Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Research*, 38, 1318-1326.
 195. Zhi-rong, L., Li-Min, Z., Peng, W., Kai, Z., Chuan-Xi, W., Hui-Hua, L. (2008) Competitive adsorption of heavy metal ions on peat. *Journal of China University of Mining and Technology*, 18, 255-260.
 196. Zhou, P., Yan, H., Gu, B. (2005) Competitive complexation of metal ions with humic substances. *Chemosphere*, 58, 1327-1337.
 197. Zhou, M., Liu, Y.G., Zeng, G.M., Li, X., Xu, W.H., Fan, T. (2007) Kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) biosorption by dead *Bacillus licheniformis* biomass. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23, 43-58.
 198. Zucconi, F., Forte, M., Monac, A., De Bertoldi, M. (1981) Biological evaluation of compost maturity. *Biocycle*, 22, 27-29.

UNIVERSITY OF LATVIA
FACULTY OF GEOGRAPHY AND EARTH SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SCIENCE



Artis Robalds

**SORPTION OF THALLIUM(I), COPPER(II),
CHROMIUM(III) AND PHOSPHATE
BY PEAT BASED BIOSORBENTS**

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

Submitted for the degree of Doctor of Geography in Environmental Science,
Subfield of Environmental Protection

Scientific supervisor:
Professor, *Dr. habil. chem.* Māris Kļaviņš

Rīga, 2016

The research for doctoral thesis was carried out at the Department of Environmental Science, Faculty of Geography and Earth Sciences, University of Latvia, and it has been supported by the European Social Fund within the project “Support for Doctoral Studies at University of Latvia”, No. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09/IPIA/VIAA/004. Also support from ESF project “Interdisciplinary team of young scientists for research of bog resources, sustainable use and protection in Latvia (PuReST)”, No. 2014/0009/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044 is acknowledged.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Supervisor: Prof., *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**, University of Latvia

Reviewers:

Prof., *Dr. sc. ing.* **Ritvars Sudārs**, Latvia University of Agriculture
Docent, *Dr. geogr.* **Raimonds Kasparinskis**, University of Latvia
Leading researcher, *Dr. chem.* **Sarma Valtere**, Riga Technical University

The thesis will be defended at a public session of the Doctoral Committee of Environmental Science, University of Latvia, at the Faculty of Geography and Earth Sciences of the University of Latvia (1 Jelgavas Street, Riga, Latvia) on January 22, 2016 at 10:00.

The thesis is available at the Library of the University of Latvia (19 Raiņa Blvd, Riga, Latvia).

Chairman of the Doctoral Committee:

Prof., *Dr. biol.* **Viesturs Melecis**, University of Latvia

Promotion Council:

Prof., *Dr. geogr.* **Oļģerts Nikodemus**, University of Latvia
Assoc. prof., *Dr. biol.* **Gunta Sprinģe**, University of Latvia
Prof., *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**, University of Latvia
Assoc. prof., *Dr. geogr.* **Laimdota Kalniņa**, University of Latvia
Dr. geogr. **Juris Burlakovs**, Linnaeus University, Sweden

© University of Latvia, 2016

© Artis Robalds, 2016

ANNOTATION

The possibilities to use peat biosorbents for the treatment of waters polluted with thallium(I), copper (II), chromium (III) ions, as well as phosphate ions have been studied in doctoral thesis. During the studies, the sorption efficiency of peat biosorbents have been determined depending on the physicochemical properties of peat, as well as on a number of environmental parameters such as, the temperature, pH and ionic strength of the solution. Results shows that peat obtained in Latvia can be used as an effective adsorbent for the binding of thallium(I), copper(II) and chromium(III) ions. The sorption efficiency of raw peat towards phosphates was relatively low, therefore, in order to improve sorption efficiency, peat was modified by iron compounds. Modified peat adsorbed phosphates with high efficiency not only using synthesized solution, but also phosphates from wastewater samples.

Keywords: adsorption, biosorption, phosphates, peat, heavy metals

CONTENT

Introduction	85
1. Literature review	89
1.1. Peat as biosorbent	89
1.2. Peat as biosorbent for the removal of heavy metals and mechanisms controlling metal biosorption	89
1.3. The practical use of peat biosorbents	90
2. MATERIALS AND METHODS	92
2.1. Materials	92
2.2. Sorption experiments	93
3. RESULTS AND DISCUSSION	94
3.1. Sorption of thallium(I) ions by peat	94
3.1.1. Characteristics of the peat	94
3.1.2. The effect of experimental parameters	95
3.1.3. Sorption performance of different peat types	97
3.2. Sorption of copper(II) and chromium(III) ions by peat	98
3.2.1. Sorption isotherms of Cu(II) ions	98
3.2.2. The impact of environmental parameters on the sorption character ...	101
3.3. Removal of phosphates by peat modified with iron hydroxide	102
3.3.1. Characteristics of the sorbents	102
3.3.2. Removal of phosphate from synthetic solutions	104
3.3.3. Removal of phosphate from wastewater	108
3.3.4. Recycling of spent sorbent	109
CONCLUSIONS	111
REFERENCES	112

INTRODUCTION

New solutions for the treatment of wastewater should be proposed, as traditional wastewater treatment methods have a number of serious shortcomings. For example, they are not sufficiently effective if there is a low concentration of the pollutant in the solution, there is a need for a large reagent and energy consumption, and toxic sludge and other wastes are formed (Volesky and Naja, 2005; Cochrane et al., 2006; Sen Gupta et al., 2009). Therefore there is a need to use new methods that would be inexpensive, but at the same time efficient and environmentally friendly.

The use of biosorbents to bind or adsorb pollutants meets the mentioned conditions, therefore the research of biosorption is an integral part in research areas, which are focused on how to find the best solutions to treat polluted waters as well as in other areas for the recultivation of the environment. The large number of studies (about 3500 publications with a word "*biosorption*" or "*biosorbent*" in the title; 2004–2014; the Scopus database) confirms the importance of the problem and shows that a wide range of scientists are involved in the search for the most efficient solution.

Many studies are devoted to finding suitable biosorbents for the removal of heavy metal ions since it is known that many of these metal ions are toxic in low concentrations, are not biodegradable, and are carcinogenic (Volesky and Naja, 2005; Cojocaru et al., 2009). In turn, peat is one of the most appropriate biosorbent for the biosorption of heavy metals because peat is a material with unique properties: large specific surface area; high water-holding capacity and high porosity; it is easy to handle, process, grade and blend; it is widely available in many parts of the world and is a relatively cheap material (Ho et al., 1995; Dean and Tobin, 1999; Joosten and Clarke, 2002; Rasmussen et al., 2002; Ringqvist et al., 2002).

A significant group of pollutants are phosphorus compounds and excessive amounts of these compounds in surface waters can lead to the eutrophication; a serious environmental problem in many countries around the world. Eutrophication causes depletion of oxygen, blooms of toxic algae, and degradation of water quality (Zeng et al., 2004; Song et al., 2011). Many studies have been devoted to finding the best solution in order to reduce the mentioned problems. Studies show that the use of biosorbents could be one of the best options to treat phosphate rich waters. While peat can be used for the removal of phosphate ions from aqueous solutions (Xiong and Mahmood, 2010), the sorption capacity of raw peat is low. Therefore, we need to find a way to increase the sorption capacity of peat towards phosphate ions.

The aim of the thesis is to investigate the possibilities of using peat and its modification products for the sorption of thallium(I), copper(II), chromium(III) and phosphate ions.

The main tasks of the thesis:

1. To collect and evaluate information about the use of peat biosorbents in the treatment of polluted waters.
2. To collect and evaluate information about mechanisms controlling biosorption and approaches for grouping these mechanisms.
3. To study thallium(I), copper (II) and chromium(III) ion sorption on peat samples; to characterize sorption kinetics, factors influencing sorption, and to describe sorption mechanisms.
4. To investigate the sorption of phosphates on peat modified with iron hydroxide; to determine the factors influencing sorption capacity; to characterize the developed sorbent.
5. To evaluate the phytotoxicity of the spent sorbent (peat modified with iron hydroxide).

Theses to be defended:

- The peats ability to bind thallium(I), copper(II) and chromium(III) ions is influenced by pH and temperature of the solution, contact time between the sorbent and the sorbate.
- By modifying peat with iron hydroxide, it is possible to substantially increase the peats sorption capacity towards phosphate ions.

Scientific novelty of the study:

- For the first time, study where peat has been used as a biosorbent for the removal of thallium(I) ions has been conducted.
- The possibilities to use the bog peat to bind chromium(III) and copper(II) ions have been investigated. The sorption mechanisms, as well as the limiting factors have been described.
- By modifying bog peat with iron hydroxide, a new sorbent has been developed, which demonstrates a high ability to bind phosphates. Possibilities to utilize the phosphate saturated peat have been proposed.

The theoretical and practical importance of the work

- It has been proved that bog and fen peat obtained in Latvia can be used as effective biosorbents to bind heavy metal ions.
- A new sorbent has been developed, which can be used to reduce the concentration of phosphates in municipal wastewater.
- For the first time, information on mechanism controlling biosorption has been summarized.

Approbation of the results

The results of the doctoral thesis have been discussed and summarized in 7 scientific publications, 8 international scientific conferences and 7 local scientific conferences in Latvia.

Scientific publications:

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*. 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., Ansonē, 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., Ansonē, 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 Cu²⁺ and Cr³⁺ Ions. *Latvian Journal of Chemistry*, 50(1/2), 149-158

Patent:

Robalds, A., Dreijalte, L., Ansonē, L., Kļaviņš, M. (2012) Sorbent for purifying water from phosphorous compounds. Latvian Patent No. 14518 A. SPK kl. B01J20/06; C02F1/28. 20.05.2012.

Reports presented at the international conferences:

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., Ansonē, 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., Ansonē 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.

Acknowledgements

I express my gratitude to the scientific supervisor of my thesis – professor *Dr. habil. chem.* Māris Kļaviņš for the consultation, advice, support of new ideas, as well as the warm attitude during the research work. I would like to thank all my colleagues, especially Linda Ansonē-Bērtiņa and Līga Dreijalte for the fruitful discussions, as well as Jānis Krūmiņš for the valuable comments on the thesis. I would like to thank *Silu kudra Ltd.* (Latvia) for the possibility to obtain peat samples for my studies.

I would like to express my sincere gratitude to all of my family especially Ieva, Adrians and Hanna Amanda for the love, support, encouragement, and understanding in the times when there was no opportunity to be with them as much as they would like. Special thanks to Niāra Robalde whose care, upbringing and support has created a strong base for the results I have achieved.

1. LITERATURE REVIEW

1.1. Peat as biosorbent

Activated carbon is widely used in the treatment of polluted waters. However, studies have shown that activated carbon can be replaced by adsorbents of biological origin or so-called biosorbents whose usage costs are significantly lower. Peat is one of the most studied biosorbent (Gupta et al., 2009; Wang and Chen, 2009), which has been used in the biosorption studies at least from the 1960s (Ho and McKay, 2004). According to Kuziol and coworkers, peat is the most appropriate material to study factors affecting the organic material's ability to bind metal ions, as well as to study what is the sorption mechanism (Kuziol et al., 2006). Peat is used to clean wastewater from heavy metal ions, such as copper, zinc, cadmium, and chromium (Ringqvist and Osborne, 2002; Qin et al., 2006), dyes (Ho and McKay, 1998), phosphorus and nitrogen compounds (Xiong and Mahmood, 2010), and various organic substances, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (Rasmussen et al., 2002; Ringqvist et al., 2002). The large number of studies have been conducted because peat has unique characteristics: large specific surface area; high water-holding capacity, and high porosity; it is easy to handle, process, grade and blend; it is widely available in many parts of the world and is relatively cheap (Ho et al., 1995; Dean and Tobin, 1999; Joosten and Clarke, 2002; Rasmussen et al., 2002; Ringqvist et al., 2002).

1.2. Peat as biosorbent for the removal of heavy metals and mechanisms controlling metal biosorption

Traditional wastewater treatment methods or some of the most commonly used methods to reduce the concentration of metal ions in aqueous solutions are: chemical precipitation, ion exchange, oxidation/ reduction methods, reverse osmosis, and solvent extraction. Ion exchange and chemical precipitation are used at the industrial level as these processes are predictable and well understood (Gadd, 2009). The main disadvantages of the traditional treatment methods are that they: 1) can not be used if there is a low concentration of metal ions in the solution, i.e., they are not cost-effective enough as other methods when there is a low concentration of metal ions in the solution; 2) have high consumption of energy and reagents; 3) have a high production of toxic sludge and other waste (McKay and Porter, 1997; Volesky and Naja, 2005; Cochrane et al., 2006; Sen Gupta et al., 2009). These shortcomings are often used as a basis for the arguments of why it is necessary to use biosorbents, and why biosorption should be offered as an alternative or complement to traditional treatment methods (Gadd, 2009). Most of the biosorption studies (where peat is used as a biosorbent) are devoted to study the sorption of the heavy

metal ions (for example, Dean and Tobin, 1999; Ho and McKay, 2003; Gundogan et al., 2004; Cochrane et al., 2006; Kalmykova et al., 2008; Batista et al., 2009; Cerqueira et al., 2012). Physical and chemical properties of peat (for example, a high cation exchange capacity) provides a high sorption capacity of peat towards heavy metal ions (Ringqvist and Osborne, 2002).

It is widely discussed what the mechanisms controlling metal sorption on peat are, and it should be emphasized that various studies have given different results. Ion exchange, complexation, as well as physical adsorption are considered to be the most important mechanisms (Brown et al., 2000). Since several mechanisms can be involved as well as it being difficult to determine the exact removal mechanism, the general term “*sorption*” is often used (Ho and McKay, 2004). Research shows that the peat forming moss species such as *Sphagnum fuscum* and *Sphagnum balticum* can bind metals by physical adsorption, ion exchange and chelation (Onianwa, 2001). Several mechanisms may provide peat the ability to bind heavy metals, but these processes can take place in parallel in different combinations, therefore the identification of the biosorption mechanisms are not always simple (Chong and Volesky, 1995). For example, Asapo (2011) found that at lower pH values complexation predominantly takes place while at higher pH values ion exchange reactions were favored. If the wastewater treatment takes place in constructed wetlands then not only do the above mentioned processes take place, but also other biological, chemical and physical processes ensure wastewater treatment. These processes are suspended metal filtration, bioaccumulation of metals and metal sulphide precipitation (Frostman, 1993). Although information about factors influencing metal sorption can be found in previous studies, there are authors who point out that it is not fully understood what the mechanisms controlling sorption of metal ions by biosorbents are, including peat (McKay and Porter, 1997; Ringqvist et al., 2002; Kyziol et al., 2006). Therefore one could conclude additional studies are needed to determine peats effectiveness as a heavy metal biosorbent.

1.3. The practical use of peat biosorbents

Most of the experiments where peat sorption properties have been evaluated are carried out in laboratory conditions using an approach called “*batch sorption experiments*” (also called “*batch-type tests*”, “*batch tests*” or “*batch studies*”). When this approach is used, peat is mixed (usually for 24 h) with a solution containing a pollutant, which is followed by separating peat from the solution by filtration or centrifugation. After filtration, in order to calculate the sorption capacity of peat, the concentration of the adsorbate is calculated in the initial solution, as well as in the filtrate. This approach is fast and simple, but it gives only a rough idea of whether the studied adsorbent could be used in real wastewater treatment systems. Thus it is necessary to carry out studies where peat has been used in “*full-scale systems*”. One of the possible solutions to use peat practically in wastewater treatment could be its use as a material in constructed wetlands. For example, in a study by Svensson et al., in 2011, peat was mixed with carbon-containing ash, and the mixture was used to treat wastewater from professional car washes, landfill leachate and stormwater. This mixture was capable to simultaneously remove both inorganic and

organic pollutants. Another study (Mayes et al., 2009) indicated that strongly mineralized peat used in constructed wetland provided a pH decrease of alkaline waters. Increased pH of the solution formed in the first stage of the wastewater treatment as oil shale (alkaline material) was used. If a construction of constructed wetland is not necessary or possible, then the peat can also be used in more simple way – peat is inserted into the container through which the wastewater is filtered (Rentz et al., 2009). Peat in the treatment of wastewater can also be used in environments where peat is found naturally – in bogs and fens. Untreated or partially treated wastewater is entered into the peatlands, which act as a biofilter. However, such practice is considered to be environmentally unfriendly, so it is used less often.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Sorption of Tl(I), Cu(II), Cr(III) or phosphate ions on peat and modified peat was studied by using peat samples collected from several bogs and fens in Latvia (Figure 2.1.1.). After the sampling, peat samples were wrapped in polyethylene film and delivered to the laboratory.

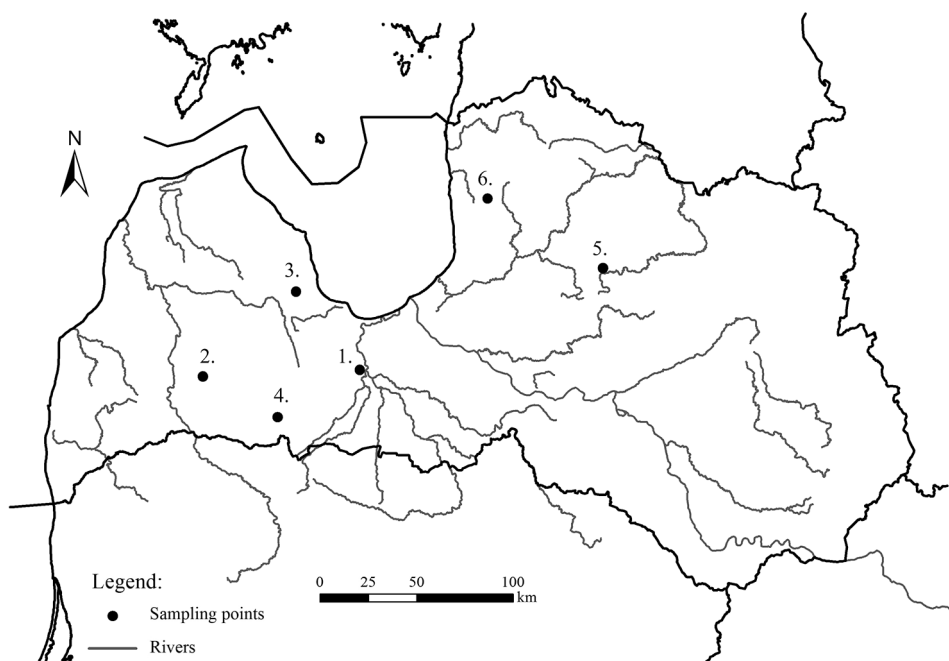


Figure 2.1.1. Sampling points: 1. Kaigu bog; 2. Mazais Veikēnieku bog; 3. Siļu bog; 4. Viķu mire; 5. Taurenē mīre; 6. Svētupes mire

Prior to the sorption experiments, peat samples were homogenized, air dried, then dried at 105 °C for 24 h (using Gallenkamp Plus II Oven), sieved through a 2 mm sieve to remove large particles, and finally placed in sealed polythene bags for future use. The modified peat for the removal of phosphates was prepared using an approach similar to that of Harvey and Rhue (2008): 67.55 g of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 250 mL of distilled water, then 250 mL of 3.0 M NaOH was added, and the suspension was left for

4 hours. The precipitate was then thoroughly mixed with 100 g of peat (Siřu 12.5–25 cm), left overnight (16 h), filtered, washed with 250 mL deionized water, air-dried and heated for 4 hours at 60 °C.

The following parameters of raw and modified peat were determined: botanical composition, peat type, degree of decomposition (Silamiřele, 2010); dry weight and moisture content (according to the ISO 11465 standard); pH value (according to the ISO 10390 standard); cation exchange capacity (according to the ISO 11260 standard); content of organic matter (according to Heiri et al., 2001). Elemental analysis was performed by using a Carlo Erba EA 1108 Elemental Analyzer. The point of zero charge (pH_{ZPC}) was measured by the pH drift method (according to Fiola and Villaescus, 2009). Total concentrations of metals in the peat, modified peat and spent sorbent were analyzed using an atomic absorption spectrometer (PerkinElmer AAnalyst 200) after nitric acid digestion (according to the EPA Method 3050B). The particle-size distribution of peat and modified peat was analyzed by the conventional dry-sieving technique. The FTIR spectra were acquired in KBr pellets (using a Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR). X-ray diffraction (XRD) analysis of modified peat was conducted with a Bruker D8 Advance X-Ray powder diffractometer employing CuK_α radiation. The specific surface areas of raw and modified peats were estimated by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, using a surface area analyzer (Gemini 2360).

2.2. Sorption experiments

The sorption of Tl(I), Cu(II), Cr(III) or phosphate ions onto peat and modified peat was studied by batch experiments with varying initial Tl(I), Cu(II), Cr(III) or phosphate ion concentration, pH, contact time, ionic strength and temperature. The experiments were conducted as follows: 1.0 g of peat (or modified peat) was mixed with 80 mL of aqueous solution containing Tl(I), Cu(II), Cr(III) or phosphate ions using capped bottles (100 mL). Samples were shaken on a rotary shaker with a constant speed of 140 rpm for 24 h. The suspensions were filtered and the concentration of Tl(I), Cu(II), Cr(III) ions in the filtrates as well as in the initial solutions was determined by PerkinElmer AAnalyst 200 atomic absorption spectrometer (AAS). The phosphate content in the filtrates, initial solutions and wastewater was determined by the molybdenum blue spectrophotometric method at λ_{max} of 880 nm (Murphy and Riley, 1962) using a Hach Lange DR 2800 spectrophotometer. In the pH studies, the initial pH values of metal solutions were in the range 2–10, which were adjusted using 1.0 N, 0.5 N and 0.1 N HCl or NaOH with a pH meter (HANNA instruments pH 213) before the addition of the peat or modified peat.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Sorption of thallium(I) ions by peat

3.1.1. Characteristics of the peat

Fen peat from Taurene transitional mire was used in this study and its characteristics are given in table 3.1.1. Peat is characterized by relatively low concentration of organic matter, high degree of decomposition, high pH value and concentration of the exchange cations. Fen peat was used in this study, as the results of the preliminary study showed that the sorption capacity of this sample is significantly higher than that of bog peat samples.

Table 3.1.1.

Characteristics of studied peat

Parameter				Value			Concentration of metals; mg/kg	
Peat type				Wood-grass peat			Na	57
pH (in H ₂ O)				6,35			Mg	2098
Organic matter, %				81			K	633
Degree of decomposition, %				53			Ca	13386
pH _{ZPC}				6.20			Fe	7942
C, %				52.94			Cr	13,8
H, %				4.96			Mn	207
N, %				1.79			Ni	9.9
Exchangeable ions, 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

The determination of the physicochemical parameters is needed, because it may help to explain the nature of the sorption in relation to the specific sorbate. For example, studies have shown that the sorption capacity of thallium(I) ions in the soil are ensured by ion exchange reactions (Jacobson et al., 2005).

3.1.2. The effect of experimental parameters

Effect of initial Tl(I) concentration and temperature

The effect of initial Tl(I) concentration, as well as the effect of temperature is presented in Figure 3.1.1. The sorption capacity of peat increased with initial Tl(I) concentration for all temperatures studied. However, equilibrium was not reached and thus further increase of the initial Tl(I) concentration would result in increase of sorption capacity. At 20 °C, the absolute amount of Tl(I) ions sorbed per unit of peat increased from 0.04 to 24.14 mg/g with increase of initial Tl(I) ion concentration from 1 to 500 mg/L. However, the percentage removal decreased from 84.3 to 62.3 %. Observed sorption capacity was strongly dependent on temperature. The amount of Tl(I) ions sorbed per unit of sorbent increased from 20.87 mg/g (55.9 % removal) to 25.18 mg/g (67.2 % removal) when temperature decreased from 40 to 2 °C. The decrease of sorption effectiveness caused by increased temperature indicated the exothermic nature of the sorption process.

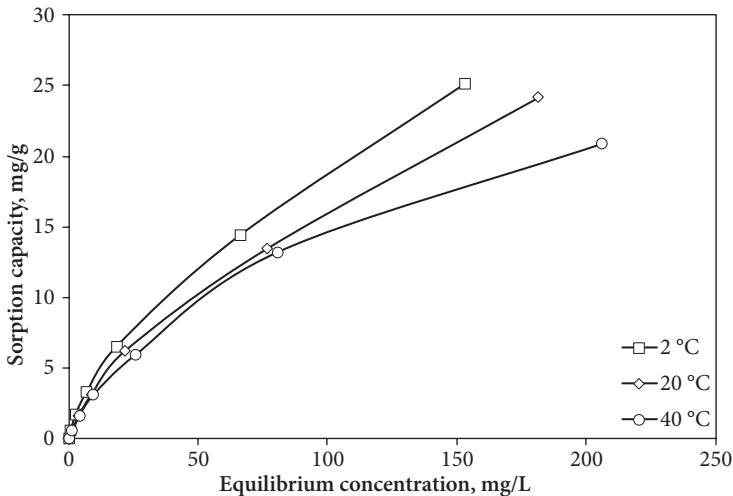


Figure 3.1.1. Effect of initial concentration and temperature on the sorption of Tl(I) ions by peat ($m = 1.0$ g; $V = 80$ mL of 10 mg/L Tl(I); $t = 24$ h)

It must be pointed out that sorption capacity is not the only parameter determining suitability of a sorbent for use in large-scale field systems, such as constructed wetlands. Content of heavy metals, availability of the biosorbent, hydraulic conductivity and other parameters should be taken into consideration as well (Vohla et al., 2011).

Effect of contact time

When tested material is being evaluated as a potential sorbent in a fixed bed or any other type of flow through system, kinetic performance is the most important data to be

considered (Qiu et al., 2009). Sorption kinetics helps to determine the time necessary for the system to reach equilibrium, i.e., the point when there is no change of sorbate concentration in the solution. The kinetics of the sorption process appears to be a two stage process. In the first stage the removal is very rapid – 82.8 % of Tl(I) ions were sorbed within the first 10 minutes. The first stage was followed by a slower uptake of Tl(I) ions. Equilibrium was reached (curve became horizontal) in 25 minutes with 86.3 % (0.69 mg/g) sorbed. Qin and coworkers (2006) reported previous findings from Aringhieri's group (1985), who initially linked the first rapid stage with diffusion of metal ions from solution to the external adsorbent surface. They observed slower uptake in the second stage, which was linked to the diffusion into the porous structure of the sorbent. The results are similar with that of Memon and coworkers (2008) where other biosorbent (sawdust) was used for the sorption of Tl(I) ions. In that study, equilibrium was reached in less than 10 minutes.

Data from the batch kinetic studies on sorption of Tl(I) on peat were analyzed using the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models (Lagergren, 1898; Ho and McKay, 1998; Ho and McKay, 2004). Both of these models have been used in various studies to describe the mechanism of sorption in peat/metal systems (Cochrane et al., 2006; Qin et al., 2006; Kalmykova et al., 2008). Calculated coefficients of determination for the pseudo-first order and pseudo-second order reactions were 0.819 and 0.999, respectively, indicating that the pseudo-second order model is better in terms of describing the sorption process. That suggests that the chemisorption process could be the rate-limiting step, involving valence forces or covalent forces between the sorbent and the sorbate (Ho and McKay, 2000). Peat components, especially lignin, contain functional groups, such as alcohols, aldehydes, ketones, acids, phenolic hydroxyls and ethers, which may serve as potential chemical bonding agents (Ho and McKay, 2004).

Effect of pH

The pH values during the sorption changed significantly from the initial pH of the solution, indicating a strong buffer capacity of peat. In the experiments pH after 24 h changed from initial values of 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, and 10.0 to 4.08, 5.56, 5.89, 6.08, 6.16, 6.21, 6.25, 6.28, and 6.33, respectively. The decrease of pH can be attributed to the displacement of protons (H^+) from peat by heavy metal ions (Twardowska et al., 1999; Sun et al., 2004). The change of pH can also be caused by the buffering behavior of peat. Peat contains humic acids as one of its major components (Ho and McKay, 1998) and it can be assumed these humic acids are responsible for this buffer capacity. Pertusatti and Prado (2007) reported that humic acids have a significant buffer capacity in a wide pH range. In view of the buffering capacity of the peat, in other experiments, pH of the solution was adjusted during the sorption process. The uptake of Tl(I) gradually increased as pH was increased from 2.0 to 10.0. The maximum sorption capacity occurred at pH 10 with sorption capacity of 0.82 mg/g (97.6 % removal) (Figure 3.1.3).

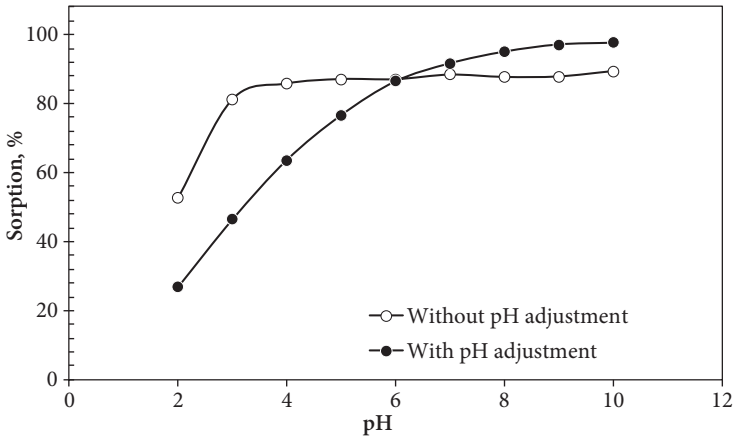


Figure 3.1.3. Effect of pH on the uptake of Tl(I) ions by peat ($m = 1.0$ g; $V = 80$ mL of 10 mg/L Tl(I); $t = 24$ h; $T = 20$ °C)

These results are in good agreement with the well-known explanation of competition between hydrogen ions and ions of metal in the solution. At lower pH values hydrogen ions compete with metal ions for adsorption sites in the sorbent. When the pH of the solution is increased, the hydrogen ion concentration in the solution decreases and as a result an increase of metal uptake is observed.

Effect of ionic strength

The increase of ionic strength caused a decrease of Tl(I) sorption capacity, indicating that the treatment with K^+ and Cl^- ions had a significant influence on sorption of Tl(I) ions. When the ionic strength was set to 0.05; 0.10; 0.25; 0.50; 0.75 and 1.0 mol/L, the sorption capacity was 0.54; 0.49; 0.38; 0.30; 0.25 and 0.20 mg/g, respectively (data not shown). According to literature, monovalent Group I cations can compete for reactive sites with Tl(I) ions (Sangvanich et al., 2010).

3.1.3. Sorption performance of different peat types

In order to demonstrate that peat samples obtained from other geographical locations could be used as effective Tl(I) biosorbents, sorption capacities of six different peat samples have been determined. Table 3.1.2. shows Tl(I) sorption capacity, as well as major physicochemical properties of the chosen peat samples.

Table 3.1.2.

Sorption performance of different peat samples

	Taurenes transitional mire 375–400 cm	Viķu mire 75–100 cm	Svētupes mire 130–150 cm	Kaigu 45–70 cm	Sīļu bog 12,5–25 cm
Peat type	Wood-grass peat		Sedge peat	<i>Sphagnum fuscum</i> peat	<i>Sphagnum-cotton</i> grass peat
Degree of decomposition, %	53	38	34	10	27
pH (in H ₂ O)	6.35	5.78	5.68	3.91	3.31
Organic matter, %	81	91	88	99	97
	Tl(I) sorption capacity; mg/g				
	15.1	11.9	14.0	10.4	8.5

The results show that sorption capacity is relatively high, regardless of the type of peat used. Further investigation would be recommended to develop a better understanding about peat properties that control the sorption process.

3.2. Sorption of copper(II) and chromium(III) ions by peat

3.2.1. Sorption isotherms of Cu(II) ions

To determine the ability of peat to adsorb copper(II) ions, peat samples with different physical and chemical properties were used (Table 3.2.1.). Altogether 7 peat samples were used, and they were collected from Kaigu bog (4 samples) and Mazais Veikēnieks bog (3 samples).

The sorption isotherms (Figure 3.2.1.) shows that the maximum sorption capacity of copper (II) ions of the studied peat samples are relatively similar. The studied peat samples can be divided into two groups. In the first group, there are peat samples with the lowest sorption capacity: Kaigu 0–25 cm, Kaigu 95–125 cm, Mazais Veikēnieks 0–30 cm. It was observed that the sorption capacity of peat samples collected from Mazais Veikēnieks 30–60 cm, Mazais Veikēnieks 60–90 cm and Kaigu 45–70 cm are not statistically different – about 12 mg/g. The concentration of copper(II) ions in the wastewater can reach 25 mg/L, thus it is necessary to determine the sorption efficiency at this concentration (Cojocar et al., 2009). All the peat samples showed high sorption efficiency – it was observed that the sorption efficiency towards Cu(II) ions reached 81.7 % (Mazais Veikēnieks 30–60 cm) to 95.3 % (Kaigu 125–145 cm).

Table 3.2.1.

Characteristics of studied peat samples

Peat sample	M.V.* 0–30 cm	M.V.* 30–60 cm	M.V.* 60–90 cm	Kaigu bog 0–25 cm	Kaigu bog 45–70 cm	Kaigu bog 95–125 cm	Kaigu bog 125–145 cm
Peat type	<i>Sphagnum fuscum</i> peat	Magellan's <i>Sphagnum</i> peat	Wood-grass peat	Cotton grass- <i>Sphagnum</i> peat	<i>Sphagnum fuscum</i> peat	Narrow-leaf <i>Sphagnum</i> peat	<i>Sphagnum fuscum</i> peat
Decomposition degree, %	15	10	8	9	10	31	24
Ash content, %	1.08	1.30	2.32	3.26	0.77	0.66	0.86
S, %	0.69	0.54	1.08	0.69	0.77	0.72	0.67
C, %	45.67	46.49	52.46	48.26	49.56	48.54	41.75
H, %	5.65	5.80	6.15	5.76	5.71	5.59	4.96
O, %	46.87	45.87	37.19	41.57	43.16	44.44	51.73
N, %	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

* Bog Mazais Veikēnieks

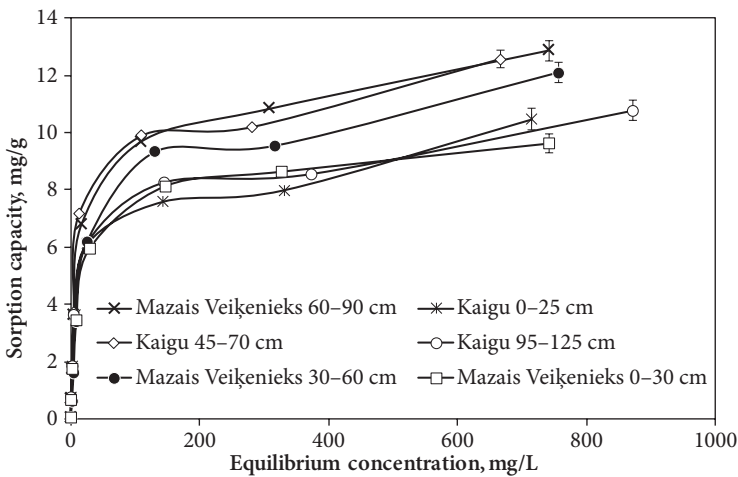


Figure 3.2.1. Sorption isotherms (Cu(II)) of different peat samples ($m = 1.0$ g; $V = 80$ mL; $T = 20$ °C; $t = 24$ h)

In order to determine maximum sorption capacity of peat samples, the Langmuir theoretical sorption model or equation was used (Mohan and Pittman, 2006). Table 3.2.2. shows the sorption capacity determined in this study, the maximum sorption capacity calculated by the model and the constant b , which shows the force between the sorbent and the sorbate – a higher value of b indicates a lower affinity (Kratochvil and Volesky, 1998).

Table 3.2.2.

Sorption capacity of peat samples used in this study and parameters of mathematical models

Peat sample	Actual (experimental) sorption capacity, mg/g	Langmuir equation			Freundlich equation
		Sorption capacity q_m , mg/g	Constant 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 bog 0–25 cm	10.45	10.25	0.0416	0.983	0.853
Kaigu bog 45–70 cm	12.56	12.51	0.0548	0.996	0.855
Kaigu bog 95–125 cm	10.76	10.67	0.0407	0.990	0.820

* Bog Mazais Veikšenieks

Results show that the sorption capacity of peat samples used in this work are comparable to that of peat samples used in other studies: *Sphagnum* peat from Canada – 16.1 mg/g (Gardea-Torresdey et al., 1996), grass peat from Turkey – 3.53 mg/g (Gundogan et al., 2004), *Sphagnum* peat from Ireland – 14.3 mg/g (Ho and McKay, 2003).

The same peat samples used for the removal of copper(II) ions were used for the removal of chromium(III) ions. For comparison, a fen peat from Taurenas mire was used. Peat samples from Kaigu bog and also from Mazais Veikšenieks bog showed equally high sorption capacity, therefore only one sample of each bog is shown (Figure 3.2.2.). Results showed that the peat sample from Taurenas mire had a significantly higher sorption – the maximum sorption capacity reached 27.8 mg/g, approximately 3 times higher than the maximum sorption capacity of the peat samples from Kaigu bog and Mazais Veikšenieks bog.

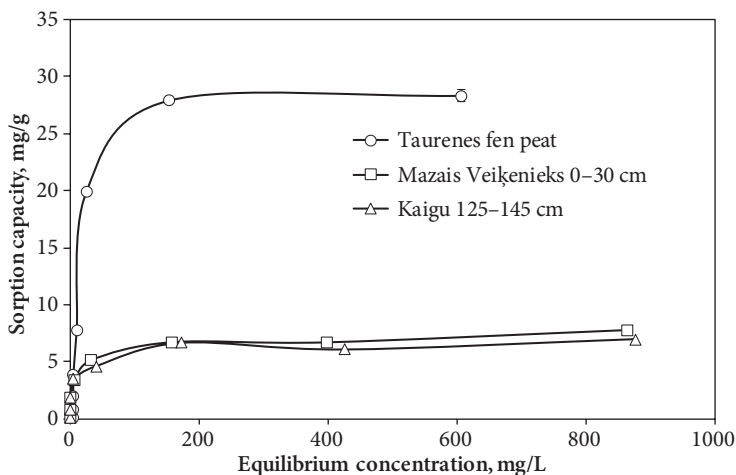


Figure 3.2.2. Sorption isotherms (Cr(III)) of different peat samples ($m = 1,0$ g; $V = 80$ mL; $T = 20$ °C; $t = 24$ h)

The high difference in the sorption capacity is most likely due to the fact that the peat sample from Taurenes mire had a significantly higher pH value compared to other peat samples. The $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ of the peat sample from Taurenes mire was 6.35, but the pH_{KCl} of the peat samples from Kaigu bog and Mazais Veikēnieks bog were 3.26 and 3.66, respectively.

3.2.2. The impact of environmental parameters on the sorption character

The effect of contact time

The adsorption of copper(II) and chromium(III) ions occurs in two stages, and these results are consistent with other studies (for example, Gundogan et al., 2004; Zhao et al., 2011). In the first stage (in the first five minutes) a very rapid adsorption was observed – 95 % and 86 % of copper (II) and chromium (III) ions were adsorbed, respectively. In the second stage, the sorption equilibrium was gradually reached. In the case of copper(II) ions equilibrium was reached in 10 minutes and 96 % of metal ions were adsorbed. The equilibrium towards chromium(III) ions was reached in 30 minutes and 95 % of metal ions were adsorbed. Literature offers two explanations for this sorption character. The first rapid stage of the sorption can be explained by the fact that the ions are adsorbed on the outer surface of the sorbent, while in the second stage, the diffusion of metal ions takes place in the volume of the sorbent, therefore sorption takes place more slowly (Aringhieri, 1985). According to Ting (1989), in the first stage the physical sorption (or ion exchange) is taking place on the peat particle surface, while the sorption takes place more slowly at the second phase, as the saturation of sorption sites are gradually increasing. Results from kinetic studies were analyzed using the pseudo-first order and pseudo-second order equations (Lagergren, 1898; Ho and McKay, 1998; Ho and McKay, 2004). Based on the coefficients of determination (r^2), the sorption of both copper(II) and

chromium(III) ions by bog peat is best described by the pseudo-second order equation, as in both cases $r^2 = 1$. The pseudo-first order equation can be used to describe the kinetic data of chromium(III) sorption, as $r^2 = 0.71$. However, the kinetic data from the study where peat was used for the removal of copper(II) ions, cannot be described by the pseudo-first order equation, as $r^2 = 0.02$. Other studies also show that the pseudo-second order equation has a better correlation with the experimentally obtained data compared to the pseudo-first order equation (for example, Gundogan et al., 2004; Cochrane et al., 2006; Balan et al., 2009a).

The effect of pH

The effect pH has on peats ability to adsorb chromium(III) and copper(II) ions was evaluated at 20 °C using Kaigu 125–145 cm and the peat solution with the metal concentration of 25 mg/L. The results showed that the sorption character is very similar for the both studied metals – the lowest sorption capacity was observed at pH 2.0, where 17.6 % and 30.4 % of chromium (III) and copper (II) ions were adsorbed, respectively. The maximum sorption capacity was observed at pH 9 – the removal of chromium(III) and copper(II) ions reached 97.8 % (sorption capacity – 1.96 mg/g) and 97.2 % (1.94 mg/g), respectively. The observed sorption character (the increase of the sorption capacity with the increase of the pH value) is relatively widely described in the literature (for example, Ma and Tobin, 2004; Qin et al., 2006) – this is due to the increasing competition between the H^+ ions and metal cations for the adsorption sites in the system (Fiol et al., 2003; Abdel-Ghani et al., 2007).

3.3. Removal of phosphates by peat modified with iron hydroxide

3.3.1. Characteristics of the sorbents

Peat sample is characterized by high concentration of organic matter and average degree of decomposition (Table 3.3.1.). Slightly decomposed peat was used, as it exhibits better hydraulic properties (Couillard, 1994). If a sorbent is to be used on an industrial scale, besides having a high sorption capacity, it should be cheap and easily available in large quantities. Therefore, the peat used in this study was obtained from a commercially harvested raised bog.

It was confirmed that the modification has improved one of the most important properties of a sorbent – specific surface area. The specific surface area of the modified peat compared to the unmodified peat increased by 14.5 times. It is indicated that the increase of specific surface area of the sorbent, increases the sorption capacity of phosphate ions (Onar et al., 1996; Lyngsie et al., 2014).

The Fourier transform infrared spectroscopy confirmed the interaction of iron(III) hydroxy ions with peat carboxylic groups (Figure 3.3.1.) The FTIR spectra exhibited the absorption bands typical for peat, whereas after the modification of peat, the carboxylic group bands (at 1720 cm^{-1}) disappeared, and the carboxylic ion (at 1580 and 1400 cm^{-1}) and hydroxyl group (at 3420 cm^{-1}) absorption increased, which clearly indicates complex formation between peat and iron compounds (Anson et al., 2013).

Table 3.3.1.

Characteristics of raw peat and modified peat

Peat type	Raw peat	Modified peat				
	<i>Sphagnum fuscum</i> peat					
pH (in H ₂ O)	3.31	5.15				
Organic matter, %	96.6	83.4				
Decomposition degree, %	22	-				
C, %	46.57	32.98				
H, %	5.52	4.48				
N, %	0.96	0.66				
S, %	< 0.5	0.0				
Specific surface area BET, m ² /g	3.02	43.80				
Zero point of charge	2.43	3.68				
Concentration of iron, mg/kg	789	125000				
Particle size distribution (before modification/ after modification), %						
<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 %

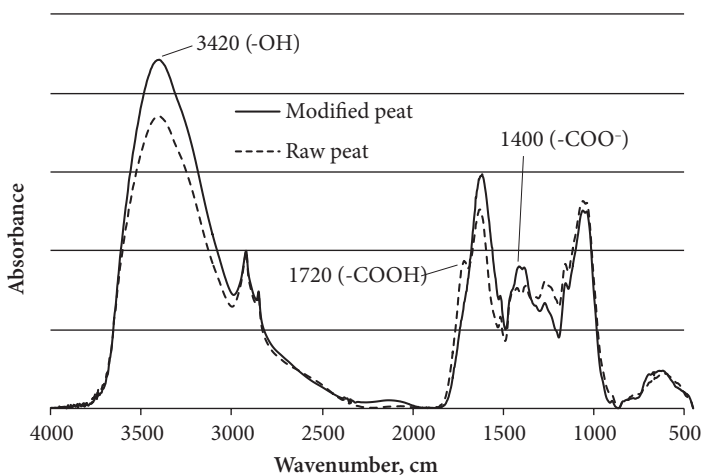


Figure 3.3.1. The FTIR spectra of peat and iron-modified peat

The composition of iron-modified peat was analyzed by XRD, which showed no obvious diffraction peaks (data not shown), indicating that the modified peat was X-ray amorphous.

3.3.2. Removal of phosphate from synthetic solutions

The determination of maximum sorption capacity and effect of temperature

As seen from Figure 3.3.2., the sorption capacity of modified peat increased with the increase of the initial phosphate concentration for all temperatures studied. The steep rise of the isotherm curves close to the origin indicates high uptake values at lower phosphate concentrations. At the initial phosphate concentrations of 0.1–25 mg P/L, 99 % of phosphate ions were removed. The maximum sorption capacity of modified peat reached 11.20 mg P/g at 20 °C and the initial phosphate concentration of 500 mg P/L. As the temperature of wastewater can change significantly depending on the season, it is important to know the effect of temperature on sorption performance. The maximum sorption capacity of peat increased from 9.64 mg P/g to 11.53 mg P/g when the temperature was changed from 2 °C to 40 °C. The increase in the sorption effectiveness caused by the increase in temperature indicates the endothermic nature of sorption (Mezenner and Bensmaili, 2009).

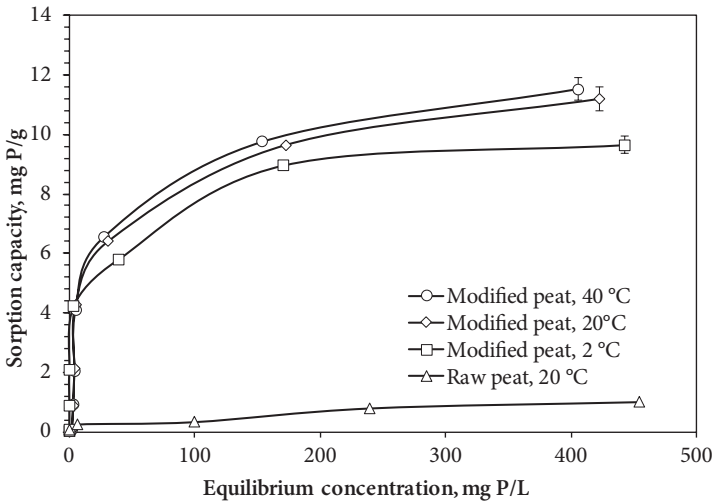


Figure 3.3.2. Effect of initial concentration and temperature on the removal of phosphate ions by raw and modified peat ($m = 1.0$ g; $V = 80$ mL; $t = 24$ h; relative standard deviation $\leq 3,6$ %)

The Langmuir equation was used to describe the experimental data of the isotherms:

$$q_e = \frac{b C_e q_{max}}{1 + b C_e} \quad (\text{Eq. 3.1.})$$

This equation uses two parameters – i.e., q_{max} (the maximum sorbate uptake under the given conditions) and b (the Langmuir constant) – which reflect the nature of the sorbent and is useful to compare the sorption performance quantitatively (Holan and

Volesky, 1994; Davis et al., 2000). The calculation of q_{\max} values is also useful in the situations when equilibrium is not reached in the sorption experiments (Volesky et al., 1993). It was proved that the Langmuir model very well describes the experimental data, as r^2 was > 0.99 at all temperatures applied in the study. The maximum sorption capacities estimated by the Langmuir model were 9.65, 11.12, and 11.62 mg P/g at 2, 20, and 40 °C respectively. The calculated Langmuir constant b indicated a greater affinity between the modified peat and phosphate ions at 40 °C than at 2 °C, as this constant decreased with increasing temperature (2 °C: $b = 0.177$; 20 °C: $b = 0.155$; 40 °C: $b = 0.090$). In general, a lower value of b indicates a higher affinity (Kratochvil and Volesky, 1998).

The sorption capacity of modified peat obtained in this study can be regarded as relatively high and could be compared to other materials reported in literature (Table 3.3.2.).

Table 3.3.2.

Comparison of the sorption capacity of iron-modified peat with the values presented in literature

Material	Sorption capacity, mg P/g	Reference
Raw (unmodified) peat	0.92	This study
Iron-modified peat	11.53	This study
Electric arc furnace steel slag	0.13–0.28	Barca et al., 2012
Basic oxygen furnace steel slag	1.14–2.49	Barca et al., 2012
Mineral apatite	~0.30	Bellier et al., 2006
Shale	0.5	Cyrus and Reddy, 2010
Ferric and alum water treatment residuals (FARs)	28.4	Wang et al., 2011
Activated FARs	53.2	Wang et al., 2011
Different kinds of sand	0.13–0.29	Xu et al., 2006
Furnace slag	8.89	Xu et al., 2006
Iron oxide tailings	~9.00	Zeng et al., 2004

However, materials with a high phosphate sorption capacity should be tested in long-term experiments in full-size systems, because many of the materials showing a very high phosphate removal potential in laboratory experiments do not show similar behavior in full-scale systems.

Effect of contact time

The effect of contact time at the initial phosphate concentration of 25 mg P/L and sorbent mass of 1.0 g or 0.2 g is presented in Figure 3.3.3.

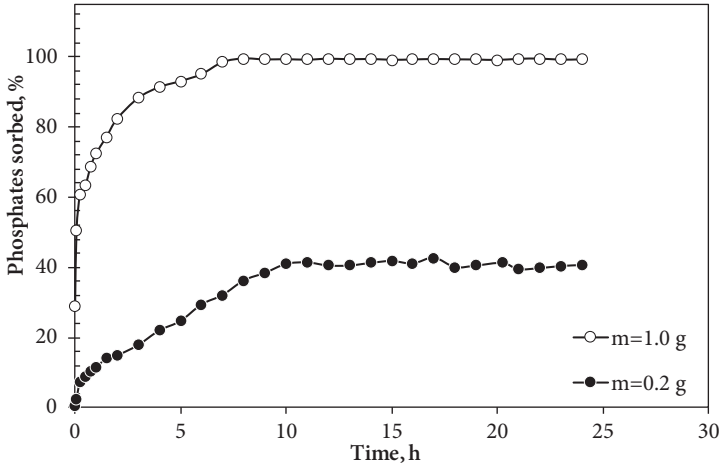


Figure 3.3.3. Effect of contact time on the uptake of phosphate ions by ($m = 1.0$ or 0.2 g; $V = 80$ mL; $C_i = 25$ mg P/L; $T = 20$ °C; $t = 1$ min – 24 h; relative standard deviation ≤ 4.0 %)

The results show that the removal of phosphate is very rapid with 1.0 g of sorbent used: 60.7 % of phosphates were sorbed in the first 15 minutes. In contrast, only 7.4 % of phosphates were sorbed with 0.2 g of sorbent used. In both cases, the first sorption stage was followed by a gradual increase in the amount of phosphate ions sorbed. The equilibrium was reached in 8 hours with 99.5 % phosphates sorbed ($m = 1.0$ g) or 10 hours with 40.9 % phosphates sorbed ($m = 0.2$ g). The data obtained from kinetic studies have been fitted to the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. The results of the kinetic parameters for phosphate sorption are listed in Table 3.3.3.

Table 3.3.3.

Parameters for the kinetic models of phosphate sorption by modified peat

Mass of sorbent, g	q_e^* (mg/g)	Pseudo-first order kinetic model			Pseudo-second order kinetic model		
		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

* Actual (experimental) phosphate sorption capacity at equilibrium

Based on the coefficients of determination (r^2), the sorption of phosphates by modified peat is best described by the pseudo-second order equation. In addition, the equilibrium sorption capacities (q_e) calculated by the pseudo-second order model were closer to the experimental values.

Effect of pH

Environmental factors can influence the uptake of pollutants by different types of sorbents, and the pH of the solution sometimes is regarded as the most important one. Evaluation of the results of the first series (Figure 3.3.4.) can lead to the conclusion that pH has almost no effect. However, these results are caused by the high buffering capacity of peat. When the initial pH values were set to 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, and 10.0, the pH values after the sorption were 2.73, 5.61, 6.09, 6.23, 6.29, 6.42, 6.67, 6.74, and 6.81 respectively. In the second series, the pH was adjusted during the sorption (so that initial pH = final pH). Therefore, the results are more representative in this case. At the same time, the pH of the solution cannot be fully evaluated, as very high sorption effectiveness (99–100 % removal) was observed in the pH range 2–5. In order to evaluate the effect of pH accurately, the chosen sorbent/sorbate ratio and concentration of the initial solution must not lead to sorption effectiveness close to 100 % in any of the pH values. Therefore, a third series was conducted, and the results showed that the sorption capacity is strongly dependent on the pH of the solution. When the pH was set to 2.0, the sorption effectiveness reached 83.0 %, as compared to just 13.0 % at the pH 10.0. The different results obtained in each of the series point to the importance of the study methodology in these types of experiments.

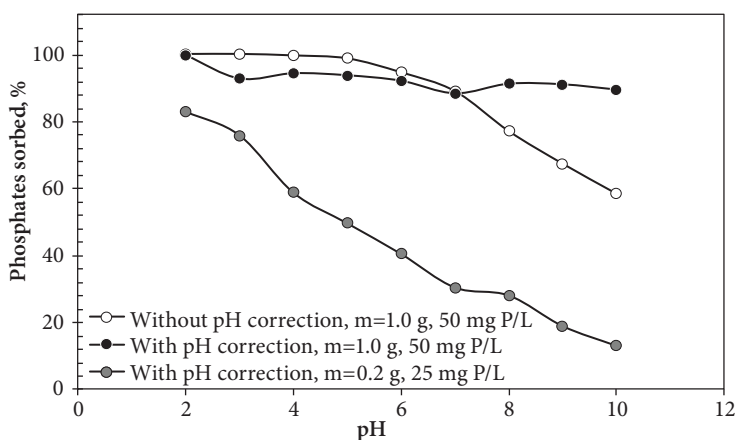


Figure 3.3.4. Effect of pH on the uptake of phosphate ions by modified peat
 ($m = 1.0$ g or 0.2 g; $V = 80$ mL; $C_i = 50$ or 25 mg P/L; $T = 20$ °C; $t = 24$ h;
 relative standard deviation ≤ 4.0 %)

Several explanations can be found in literature as to why the sorption capacity is higher at low pH values and decreases with the increase in pH. Lower sorption capacities are observed at high pH values, because there is competition for the sorption sites between phosphate species and OH^- ions (Boujelben et al., 2008). In addition, at high pH values, the iron oxides present in the material carry more negative charges, which repulse the negatively charged PO_4^{3-} species (Zeng et al., 2004).

Effect of ionic strength

Wastewater can contain all kinds of ions – such as SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Fe^{2+} – which can influence the sorption effectiveness of the selected material (Aryal and Liakopoulou-Kyriakides, 2011). The results show that sorption capacity was strongly affected when NaCl or Na_2SO_4 was added to the solution. Without the addition of NaCl or Na_2SO_4 , the sorption capacity reached 4.06 mg P/g (39.2 % removal). Compared to that, when the ionic strength was set to 0.05 mol/L by NaCl or Na_2SO_4 , the sorption capacity reached 5.90 mg P/g (59.0 % removal) and 5.19 mg P/g (51.9 % removal) respectively. However, the further increase in the ionic strength (from 0.05 to 1.0 mol/L) resulted in a small additional effect on the uptake of phosphate ions, as the removal capacity reached 53–55 % in the case of Na_2SO_4 and 63–67 % in the case of NaCl. The presence of the divalent anion SO_4^{2-} has a lower effect on the phosphate sorption than the monovalent Cl^- anion, which might indicate that the charge density of the chosen anion plays a significant role. Su and coworkers (2013) also have found a higher sorption capacity of zirconium oxide nanoparticles towards phosphates with the increase of the ionic strength. This effect was justified by the findings of McBride (1997), who linked the increase in sorption efficiency with the formation of inner-sphere complexes. In the case of formation of outer-sphere complexes, the decrease in sorption efficiency with the increase in ionic strength would be observed. In addition, according to Ryden and Syers (1975), the increase of ionic strength increases the removal of phosphate ions, as higher ionic strength reduces the thickness of the diffusion layer.

3.3.3. Removal of phosphate from wastewater

The sorption capacity of the sorbent could be significantly lower if a real wastewater is used instead of the synthetic solutions, as phosphate ions may compete for the sorption sites with other ions present in the wastewater. Taking into account this possibility, wastewater samples from two different sources were used to evaluate the sorption performance of the iron modified peat. The “Wastewater A” was obtained from a septic tank serving a household of 2 persons. The “Wastewater B” was taken from a wastewater treatment plant. The plant has a maximum design capacity of 350000 m^3 per day. Characteristics of the “Wastewater A” were as follows: biochemical oxygen demand = 160 mg/L; chemical oxygen demand = 464 mg/L; total nitrogen = 168 mg/L; total phosphorus = 23 mg/L; phosphates = 12.4 mg/L; total suspended solids = 83 mg/L; and pH = 7.70. Characteristics of the “Wastewater B” were as follows: biochemical oxygen demand = 290 mg/L; chemical oxygen demand = 583 mg/L; total nitrogen = 52.2 mg/L; total phosphorus = 6.67 mg/L; phosphates = 3.62 mg/L; total suspended solids = 449 mg/L; and pH = 7.60. Batch tests indicated that iron-modified peat can remove phosphates from wastewater with a very high efficiency: 98.5 % of all phosphate ions were removed from the “Wastewater A”, meaning that the phosphate concentration in the wastewater was reduced from 12.40 to 0.22 mg P/l. The removal efficiency from the “Wastewater B” reached 98.2 %. Based on the sequential batch studies, it was determined that the maximum sorption capacity of iron-modified peat is 13.75 mg P/g, which is even higher than the value determined by isotherm studies using synthetic solutions (11.20 mg P/g).

3.3.4. Recycling of spent sorbent

Concentration of heavy metals in the spent sorbent

When the saturation capacity of the sorbent has been reached, appropriate utilization of the spent sorbent is necessary. If the sorbent is utilized in land application, the concentration of heavy metals should be within safe limits. The modified peat was saturated with phosphates from wastewater obtained from a septic tank serving a household of 2 persons. Accordingly, the concentrations of heavy metals in the spent sorbent were compared to the limit values for wastewater sludge established by some countries in the European Union (Table 3.3.4.).

Table 3.3.4.

Concentration of metals in raw, modified peat and spent sorbent compared with some limits for heavy metal concentrations in sludge for application to soil (European Commission, 2001)

		Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Concentration of heavy metals, mg/kg	Raw peat	<0.50	0.51	2.49	<0.10	7.91
	Iron-modified peat	234.54	70.80	10.68	<0.10	17.62
	Spent sorbent	160.91	72.83	80.01	<0.10	13.99
Limit values, mg/kg	France	200	1000	3000	20	800
	Germany	200	800	2500	10	900
	Spain, – soil pH < 7	300	1000	2500	20	750
	Spain, – soil pH > 7	400	1750	4000	40	1200
	Poland	100	800	2500	10	500
	Latvia	300	1000	2500	20	750

The results showed that modification significantly increased the concentration of heavy metals in peat when the purified grade $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was used. However, the concentrations of these elements in the spent sorbent were below the limit values; therefore, the phosphate-saturated peat could be suitable for dispersion into soil in a similar manner as wastewater sludge is used in agriculture. Moreover, the concentration of heavy metals in the modified peat could be significantly reduced by using a higher grade $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, although this would increase the total costs of the developed sorbent.

Phytotoxicity test

In order to test the phytotoxicity of the spent sorbent, the cress seed germination test (with garden cress (*Lepidium sativum*)) was used (Zucconi et al., 1981). This test integrates all the potentially harmful effects (for example – increased concentration of heavy metals) and is a sensitive parameter for a rapid evaluation of phytotoxicity. The calculated germination indexes for raw peat and modified peat were 31.2 and 24.3 %, respectively. The results showed that a fresh sorbent significantly inhibited the seed germination and growth (unlike the spent sorbent), probably due to the salts precipitated on the surface of the sorbent during the modification – the concentration of Na ions in the sorbent reached 76.3 mg/g. The calculated germination index value for spent sorbent

(69 %) was higher than 50 %, which indicates that the spent sorbent is non-toxic for plants (Zucconi et al., 1981) and can potentially be used as an organic soil amendment. This type of utilization provides an additional benefit for the use of iron-modified peat, as it has been indicated that, in the case of traditional methods (e.g., chemical precipitation), it is very difficult or even impossible to recycle phosphorus in an economical industrial manner (De-Bashan and Bashan, 2004). In general, peat can be used to improve the quality of soil, as it increases the water-holding capacity and content of organic carbon.

CONCLUSIONS

1. The aim of the research of biosorption is to find a more environmentally friendly alternative to traditional treatment methods, which in many cases cannot be used or is not economically feasible. Peat is one of the most widely studied biosorbent, and its benefits are determined by its unique physicochemical properties, as well as the fact that peat is a relatively cheap and widely available material which is easy to handle.
2. There are different understandings among researchers as far as what is biosorption, what are the mechanisms determining biosorption, and a unified definition of the term biosorption has not been developed, therefore making it necessary to clearly define mechanisms involved in the biosorption and their role in the process of biosorption.
3. Peat is an effective biosorbent to bind chromium(III) and copper(II) ions in aqueous solutions. The adsorbed amount of copper(II) and chromium(III) ions depends on the concentrations of the initial solution, pH of the solution, and contact time between the solution and peat. Kinetic studies showed that the sorption takes place very rapidly and sorption kinetic data are best described by the pseudo-second order equation.
4. For the first time it has been demonstrated that it is possible to use peat for the sorption of monovalent heavy metal ions, i.e., thallium(I) ions. Sorption process is exothermic, equilibrium occurs relatively quickly (within 25 minutes, when the concentration of the initial solution is 10 mg/L), and the sorption capacity of peat is significantly reduced with presence of the interfering ions in the solution.
5. By modifying bog peat with iron hydroxide, a new sorbent has been developed, which can be used to treat water polluted with phosphate ions. The suitability of its use has been determined by several factors – by use of a relatively simple modification method a new material with high sorption capacity has been developed; a high sorption capacity has been observed not only by using synthesized wastewater, but also by wastewater samples; the sorption of phosphate ions occurs relatively fast.
6. Taking into account that the peat saturated with phosphate ions does not show phytotoxicity and the concentration of heavy metals in the material is lower than the limit values, it is reasonable to believe that phosphate saturated peat (e.g., spent sorbent) can be utilized by land application.

REFERENCES

1. Abdel-Ghani, N.T., Hefny, M., El-Chaghaby, 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 xylosum* 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. Cojocar, 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, and 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. Kyzioł, 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 metal ions 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.

Latvijas Universitātes Akadēmiskais apgāds
Baznīcas ielā 5, Rīgā, LV-1010
Tālr.: 67034535

Iespiests SIA "Latgales druka"
Baznīcas ielā 28, Rēzeknē, LV-4601
Tālr.: 64607176, fakss: 64625938