

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE  
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

FOSFĀTJONU SORBCIJA, IZMANTOJOT AR DZELZS SAVIENOJUMIEM  
MODIFICĒTU KŪDRU  
BAKALaura DARBS

Autore: Marta Garā

Stud. apl. mg11073

Darba vadītājs: *Mg.dab.zin.* Artis Robalds

RĪGA 2014

## ANOTĀCIJA

Bakalaura darba izstrādes gaitā ar dzelzs savienojumiem modificētas 5 dažādu purvu kūdras un 1 kūdras blakusprodukts, kā arī pētītas to izmantošanas iespējas notekūdeņu attīrīšanā no fosfātiem. Eksperimentos iegūtie rezultāti liecina, ka modificēta kūdra ir efektīvs sorbents, lai saistītu notekūdeņos esošos fosfātus. Darba gaitā secināts, ka modificētas Gāgu purva kūdras fosfātu sorbcijas efektivitāte notekūdeņos ir tik pat augsta, cik attīrīšanas iekārtās pašlaik izmantoto bioloģisko metožu efektivitāte.

**Atslēgas vārdi:** modificēta kūdra, notekūdeņu attīrīšana, fosfāti, biosorbenti

## ABSTRACT

During the development of bachelor`s thesis, options of using modified peat for phosphate removal from waste water were studied. In the research there were used 5 types of different peat samples and 1 peat by-product that were modified with ferric chloride hexahydrate. The results that show that modified peat is effective sorbent and can attach phosphates from waste water with almost maximum efficiency. During the research it was concluded that the modified peat, that was gained from the bog Gāgu, can adsorb phosphates from the waste water as good as the methods that are used in the treatment plants at the moment.

**Key words:** modified peat, waste water purification, phosphates, biosorbents

# SATURS

IEVADS .....	5
1. LITERATŪRAS APSKATS .....	7
1.1. Fosfors un tā savienojumi.....	7
1.2. Eitrofikācija Latvijā un Baltijas jūrā .....	8
1.3. Vides piesārņojums ar fosforu un tā savienojumiem, fosfātjoni notekūdeņos .....	10
1.4. Notekūdeņu attīrīšana .....	11
1.5. Likumdošana un starptautiskie līgumi.....	14
1.6. Zemu izmaksu sorbenti un biosorbenti.....	16
1.7. Kūdras raksturojums, pielietojums .....	19
1.8. Kūdras izmantošanas iespējas .....	20
2. MATERIĀLI UN METODES.....	22
2.1. Izmantotās vielas un aparātūra .....	22
2.2. Kūdras modificēšana .....	24
2.3. Fosfātjonu koncentrācijas noteikšana.....	25
2.3.1. Sorbēto fosfātjonu noteikšana šķīdumā.....	25
2.3.2. Fosfātjonu koncentrācijas noteikšana notekūdeņos.....	26
2.3.3. Gāgu purva kūdras sorbcijas kapacitātes noteikšana.....	27
2.4. Kūdras pH noteikšana.....	27
2.5. Filtrāta elektrovadītspējas noteikšana.....	27
2.6. Modificētas/nemodificētas kūdras salīdzināšana.....	28
2.7. Maksimālās sorbcijas kapacitātes noteikšana.....	28
2.8. Rezultātu iegūšana un apstrāde.....	29
3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA.....	31
3.1. Dažādu modificētu kūdru fosfātjonu sorbcijas kapacitātes salīdzinājums .....	31
3.2. Sorbcijas salīdzinājums Gāgu un Tauresnes purva kūdrām.....	32
3.3. Fosfātjonu sorbcija notekūdeņos .....	33
3.4. Gāgu purva kūdras sorbcijas kapacitātes noteikšana.....	35
3.5. Sorbcijas atkarība no kūdras pH.....	36
3.6. Modificētas un nemodificētas kūdras sorbcijas efektivitātes salīdzinājums .....	36
SECINĀJUMI .....	38
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	39

## IEVADS

Fosfors un tā savienojumi spēlē nozīmīgu lomu mūsdienu lauksaimniecības un rūpniecības attīstībā. Fosfātus saturošo iežu rezerves uz Zemes tiek vērtētas periodam līdz 100 gadiem, bet tajā pašā laikā eitrofikācija ūdenstilpēs var tikt izraisīta ļoti augstu fosfora koncentrāciju ( $>0,02$  mg/L) dēļ (Nguyen et al., 2013). Tas nozīmē, ka fosfors, kas mūsdienu sabiedrībai ir vitāli svarīgs elements, tiek neilgtspējīgi pārtērēts un noglabāts vietās, kur to sarežģīti atgūt. Lai kompensētu fosfora rūdas raktuvēs radušos zudumus, ir svarīgi atgūt notekūdeņos novadītos fosfātus, lai ietekme uz vidi būtu pēc iespējas mazāka (Aryal & Liakopoulou-Kyriakides, 2011), ierobežojot ūdens stāvokļa pasliktināšanos.

Pasaulē pieejamas dažādas tehnoloģijas, kas palīdz samazināt fosfora daudzumu vidē, katrai no tām ir savas priekšrocības un trūkumi. Biosorbcija šajā pētījumā jomā ir jauns un efektīvs veids, kuru izmantojot iespējams atbrīvoties no fosfora savienojumiem ūdenstilpēs, kur to koncentrācija ir neliela. Tāpat tiek uzskatīts, ka biosorbcija var ievērojami samazināt ar notekūdeņu attīrīšanu saistītās izmaksas un pārvērst šo nozari videi draudzīgāku, kā attīrīšanas materiālus izmantojot atjaunojamus, lietošanai gatavus un zemu izmaksu materiālus. Vēl viena biosorbcijas priekšrocība ir tā, ka metode ir videi draudzīga un nozares attīstīšanai ļauj izmantot materiālus, kas radušies kā lauksaimniecības atkritumi vai blakusprodukti (Nguyen et al., 2013).

Vispārīgi biosorbenti neparāda lielu aktivitāti attiecībā uz fosfātjonu sorbēšanu, jo tiem trūkst nepieciešamo saišu, kas atbild par anjonu sorbciju. Šī iemesla dēļ nepieciešama bagātināšana ar metāla vai amonija grupas vielām (Nguyen et al., 2013), šajā konkrētajā gadījumā - dzelzs savienojumiem.

Pētījuma ietvaros tiek izmantota un aplūkotas adsorbcijas metodes, kas kā visefektīvākās ir ieteicams izmantot šķīdumos ar mazu fosfātjonu koncentrāciju. Šī iemesla dēļ ir nepieciešams novērtēt zemu izmaksu sorbentu uzņemšanas kapacitātes (Zhong-liang et al., 2011), lai pēc iespējas efektīvāk un videi draudzīgāk atbrīvotos no fosfātiem.

Kūdras īpatnība ir polārās funkcionālās grupas, kas tai dod lielu adsorbcijas potenciālu izšķīdušu vielu, kā metālu un polāru organisku molekulu, piesaistei. Tiek uzskatīts, ka kūdras fosfora piesaiste ir atkarīga no tajā esošo pelnu, alumīnija un dzelzs satura (Xiong & Mahmood, 2010).

Eitrofikāciju dabas ūdeņos var izraisīt pat maza fosfora koncentrācija (1 mg/L) jau attīrītos notekūdeņos (Aryal & Liakopoulou-Kyriakides, 2011), tāpēc ir tik svarīgi tos maksimāli atbrīvot no organiskajām vielām, kas veicina ūdenstilpju aizaugšanu.

**Darba mērķis:** ar dzelzs savienojumiem modificētas kūdras izmantošanas iespēju izpēte fosfātjonu sorbcijai notekūdeņos.

**Darba uzdevumi:**

1. Iepazīties ar pieejamo literatūru par kūdras un citu biosorbentu izmantošanas iespējām.
2. Salīdzināt ar dzelzs savienojumiem modificētu dažādu kūdru ar atšķirīgām fizikālķīmiskajām īpašībām spēju saistīt fosfātjonus.
3. Noskaidrot, kura no modificētajām kūdrām spēj visefektīvāk saistīt notekūdeņos esošos fosfātjonus.
4. Izpētīt atšķirības starp modificētas un nemodificētas kūdras fosfātjonu saistīšanas spējām.
5. Apkopot un analizēt iegūtos rezultātus.

Darbs satur 42 lapaspuses, 11 attēlus, 3 tabulas un atsaucis uz 40 literatūras avotiem.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1. 1. Fosfors un tā savienojumi

Gandrīz katram ķīmiskajam elementam uz Zemes ir sava nozīme dzīvības uzturēšanā, taču aptuveni 20 elementi veido lielāko daļu no dzīvības sistēmas, tāpēc tos sauc par biogēnajiem elementiem. Seši galvenie biogēnie elementi ir ogleklis, ūdeņradis, skābeklis, slāpeklis, sērs un fosfors (Jankēvica, 2012).

Ūdeņos fosfors var atrasties daudzu savienojumu formā. Fosfātjoni ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) palielinātā daudzumā ūdeņos nokļūst galvenokārt cilvēka saimnieciskās darbības rezultātā (Kļaviņš, 2009).

Fosfora savienojumi vidē var nokļūt gan dabisko, gan antropogēno procesu rezultātā. Zemes garozā fosfors galvenokārt ir sastopams apatītu minerālu veidā, alumīnija un kalcija fosfātu veidā, kā arī saistīts ar dzelzi, mangāna un alumīnija oksīdiem vai hidroksīdiem. Dzīvajos organismos fosfors ir sastopams kā enerģijas nesējs, piemēram, adenozintrifosfāta (ATF) veidā, kā arī sastopams DNS (Jankēvica, 2012).

Fosfora savienojumi ir nozīmīgi ūdens vidē, jo ir iesaistīti hidrobiontu metabolisma reakcijās, bet hidrosfērā pieejams tikai relatīvi neliels fosfora daudzums. Salīdzinājumā ar citiem elementiem, kuru klātbūtne nepieciešama dzīvo organismu attīstībai, fosfors ir daudz mazāk izplatīts, un bieži vien tā pieejamība limitē dzīvo organismu attīstību (Kļaviņš, 2009).

Antropogēnā piesārņojuma dēļ fosfors ūdenī var atrasties arī polifosfātu veidā. Tomēr nereti vairāk kā 90% no kopējā fosfora savienojumu daudzuma var atrasties organisku savienojumu veidā vai suspensijas veidā. Nozīmīgākie fosfora organiskie savienojumi dabas ūdeņos ir nukleīnskābju, olbaltumvielu un to degradācijas produktu, ogļhidrātu un to fosforskābes esteri, vitamīnu, ATF, ADF, fosfolipīdu sastāvā. Neorganiskie fosfora savienojumi, kas visnozīmīgāk ietekmē ūdeņus ir hidroksiapatīta un fosfora savienojumu, kas sorbējušies uz mālu, karbonātu, dzelzs hidroksīdu daļiņām, sastāvā. Liela daļa fosfora savienojumu, kas atrodami ūdeņos, tur var atrasties arī koloīdu veidā (Kļaviņš, 2009).

## 1.2. Eitrofikācija Latvijā un Baltijas jūrā

Fosfors ir galvenais biogēnais elements aļģu un citu bioloģisko organismu augšanai, kas ūdeņos izraisa eitrofikāciju. Fosfātu plašais pielietojums ikdienas dzīvē ir novedis pie nopietnām vides problēmām (Ali et al., 2012).

Pārmērīga ūdenstilpju aizaugšana jeb antropogēnā eitrofikācija ir galvenā Latvijas ūdeņu problēma. To izraisa fosfora uzkrāšanās ezera ekosistēmā. Ūdensaugiem augšanai vajag gaismu, ūdeni un barības elementus. Gaismas virsmā ir pietiekami, ūdens - tāpat, izšķīdušais CO<sub>2</sub> - pietiekami. Pietrūkst slāpekļa, bet vislielākais ir fosfora deficīts (Sprūds, 2010).

Ja ūdens tiek piesārņots ar bioloģiski labilām vielām, tipiski izmainās ūdens biocenozes struktūra – vispirms krasi samazinās bioloģiskā daudzveidība, pieaug dzīvo organismu kopējā biomasa (Kļaviņš, 2009). Ja ekosistēmā nokļūst pārāk daudz fosfora, iespējami trīs eitrofikācijas scenāriji:

1) makrofitu scenārijs, kas norisinās reti; tas ir iespējams seklos, dzidros ūdeņos ar pietiekami lielu ūdens cietību, un arī ar nosacījumu, ka fosfora pieplūde nav strauja; pastiprināti aug grunts veģetācija (bentiskās mieturaļģes) un niedres; šis ir vēlamākais scenārijs;

2) planktona zaļāļģu scenārijs, kad vispirms savairojas zaļāļģes, tad tās patērējošais zooplanktons, pēc tam zooplanktonu ēdošās zivis (piemēram, plauži, raudas), tad plēsīgās zivis (līdakas), visbeidzot makšķernieki. Minētā barības ķēde uztur konkurenci ekosistēmā un savstarpējo līdzsvaru, tāpēc vides kvalitāte būtiski nepasliktinās;

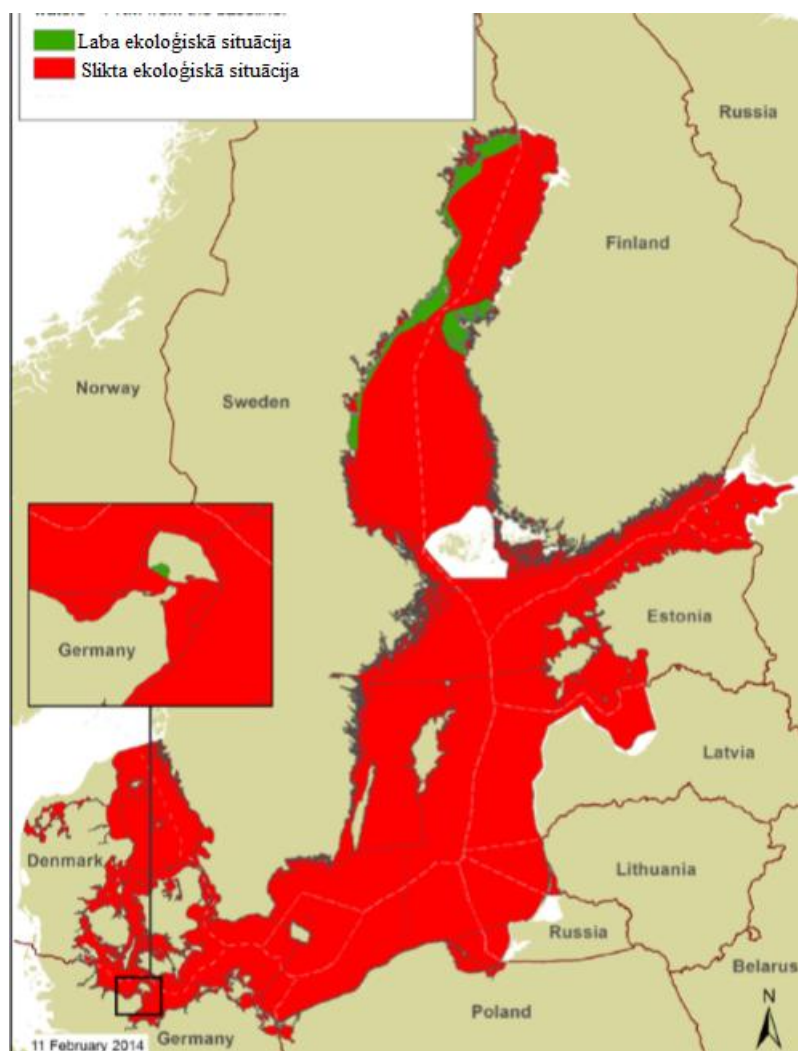
3) planktona zilaļģu scenārijs (sliktākais variants - ekoloģiskais strupceļš), kad barības ķēde neizveidojas, jo zilaļģes ir sliktā barība zooplanktonam - tām ir zema barības vērtība, bez tam tās veido zooplanktonam grūti pieejamas kolonijas vai pavedienus. Zooplanktons apēd nevis savairojušās zilaļģes, bet atlikušās zaļāļģes. Zilaļģes savairojas vēl lielākā daudzumā un samazina ūdens caurredzamību, ar to nomācot grunts veģetāciju. Zilaļģu sadalīšanās produkti nogrimst un sadaloties patērē skābekli. Bezskābekļa apstākļos no grunts nogulumiem atbrīvojas papildu fosfors, kas situāciju pasliktina vēl vairāk. Daļa zilaļģu izdala citiem organismiem, tai skaitā cilvēkiem, indīgus toksīnus. Ūdeni ir bīstami dzert, tajā kaitīgi peldēties, notiek zivju slāpšana (Sprūds, 2010).

Scenārija veidu nosaka slāpekļa/fosfora atomu skaita attiecība ūdenī. Ja attiecība N:P ir mazāka par 25 (rēķinot kopējo slāpekli pret kopējo fosforu), savairojas zilaļģes.

Komunālajos notekūdeņos attiecība ir no 1:3 līdz 1:10. Jārēķinās arī ar to, ka fosfors

atšķirībā no slāpekļa ezeros uzkrājas. Lai nepieļautu zilaļģu scenāriju, nepieciešams no notekūdeņiem atdalīt fosforu vai ūdenstilpē pievienot slāpekli. Vēlamākais ir atdalīt fosforu - izmaksas ir mazākas, kā arī ar fosforu bagātinātas notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņas ir labs mēslojums (Sprūds, 2010).

1.2. attēlā redzama eutrofikācijas situācija Baltijas jūrā laika periodā no 2007. līdz 2011. gadam. Zaļā krāsa kartē nozīmē labu ekoloģisko situāciju (*angl. saīs. GES - good ecological situation*), sarkanā - sliktu (*angl. saīs. subGES - status less than good*) (HELCOM, 2014). Kā jau minēts, šī karte sastādīta periodam, tā kā secināt, ka 4 gadu laikā situācija reģionā ir uzlabojies, nevar. Jau sen zināms, ka Baltijas jūra ir viena no piesārņotākajām pasaulē, tāpēc eutrofikācija ir viens no rādītājiem, ka tas ir fakts.



1.2. attēls. Eutrofikācija Baltijas jūras baseinā (HELCOM, 2014, 24.lpp.)

### 1.3. Vides piesārņojums ar fosforu un tā savienojumiem, fosfāti notekūdeņos

Upju piesārņojumu ar organiskajām vielām izraisa to krastos esošie rūpniecības uzņēmumi (pārtikas un kokapstrādes kombināti, papīrfabrikas un tekstilfabrikas), iepludinot neattīrītus vai nepilnīgi attīrītus notekūdeņus (Kļaviņš, 2009).

Viens no lielākajiem piesārņojuma avotiem ir minerālmēsli un organiskais mēslojums, ko lieto lauksaimniecībā, vircas notece no fermām un aplokiem. Parasti uz lauka uzkausa vairāk slāpekļa un fosfora, nekā tiek aizvākts ar ražu. Pārējais uzkrājas augsnē vai arī ar lietus un palu ūdeņiem nonāk ezeros un upēs. Laikā no 1950. līdz 1995. gadam visā pasaulē izlietots 600 miljoni tonnu fosfora minerālmēsļu veidā, bet tikai aptuveni 250 miljoni tonnu fosfora aizvākts no lauka ražas veidā (Jankēvica, 2012).

Fosfors dabā neeksistē brīvā formā, tāpēc, ka elementārais fosfors ir ļoti reaģētspējīgs un nonākot aerobā vidē nekavējoties izveido savienojumu ar skābekli, veidojot fosfātus (Lusk et al., 2013).

Jebkuri notekūdeņi atšķiras no dabā esošajiem, cilvēku darbības rezultātā neietekmētiem ūdeņiem. Neattīrītu notekūdeņu nokļūšana atklātos ūdeņos vai gruntī var nodarīt lielu kaitējumu videi un arī cilvēku veselībai, tāpēc ir svarīgi censties attīrīt notekūdeņus līdz iespējami tīrākam, tuvu dabiskam kvalitatīvam stāvoklim visās centralizētajās un arī individuālajās notekūdeņu attīrīšanas iekārtās (Notekūdeņi, 2013).

Potenciālais kaitējums videi, kas varētu rasties no neattīrītu notekūdeņu nonākšanas vidē, ir atkarīgs no notekūdeņu apjoma, piesārņojošo vielu sastāva un koncentrācijas, kā arī no vietas un vides, kur notekūdeņi tiek novadīti (Notekūdeņi, 2013).

Fosfātu daudzums saimnieciskos notekūdeņos var sasniegt lielas vērtības, turklāt, lai atbrīvotos no tā, nepieciešama īpašu tehnoloģiju izmantošana. Fosfora savienojumi, tiem nonākot ūdenstilpju ūdeņos, asimilējas hidrobiontos, bet, tiem sadaloties, lielā mērā akumulējas nogulumos (Kļaviņš, 2009).

Fosfors notekūdeņos nonāk kopā ar vannasistabas, netīrās veļas mazgāšanas, virtuves ūdeņiem. Vannasistabas noteku saturā ir 30% - 70% fosfora, nukleoskābju un adenozintrifosfāra formā. Mazgāšanas līdzekļi, kas izmantoti mājsaimniecībās sastāda vēl 30% - 70% fosfora (Lusk et al., 2013).

Notekūdeņos fosfors var atrasties vienā no vairākām iespējamām fosfātu savienojuma formām.

1. Neorganiskie fosfāti notekūdeņos nonāk, mājsaimniecībā izmantojamo līdzekļu dēļ. Šie savienojumi var būt:

- ortofosfāti (var atrasties  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , and  $\text{PO}_4^{3-}$  formās);
- polifosfāti. Vairākas kopā savienoties ortofosfātu molekulas. Pie šiem pieskaitāms pirofosfāts ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) un trifosfāts ( $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ). Ūdenī šie savienojumi nav stabili un pēc noteikta laika pārvēršas ortofosfātos.

2. Fosfāti notekūdeņos nonāk cilvēka izdalījumu un ēdiena pārpalikumu dēļ. Tie sastopami cukuros, fosfolipīdos un nukleotīdos (Lusk et al., 2013).

#### 1.4. Notekūdeņu attīrīšana

Notekūdeņu attīrīšanai no fosfātiem visbiežāk tiek izmantoti ķīmiskie līdzekļi, kas satur kaļķi, alumīniju, dzelzs hlorīdu, tomēr šo izejvielu izmaksas un dūņas, kas rodas pēc procesa, nav izdevīgas ekonomikai, kā arī rada papildu slogu videi (Mezenner & Bensmaili, 2009).

Gan Latvijā, gan pasaulē tiek izmantotas dažādas notekūdeņu attīrīšanas metodes, kuras tiek iedalītas:

1. parastā jeb viestadijas bioloģiskā attīrīšana atdala tikai 10 - 20% fosfora un slāpekļa. Attīrītais ūdens ir dzidrs un tam nav smakas;

2. viestadijas bioloģiskā attīrīšana plus ķīmiskā fosfora izgulsnēšana nodrošina būtisku fosfora atdalīšanas pakāpi - līdz 98%. Slāpekli papildus neatdala, tāpēc ūdenstilpē slāpekļa/fosfora attiecība uzlabojas. Papildu izmaksas ir galvenokārt reaģentu cena;

3. trīsstadiju bioloģiskā attīrīšana atdala gan fosforu, gan slāpekli. Lai fosfora atdalīšanas pakāpe būtu pietiekama, fosfora atlikums jāizgulsnē ķīmiski. Papildu izmaksas ir ievērojami lielāki attīrīšanas iekārtu tvertņu tilpumi un sarežģītāka ekspluatācija (Sprūds, 2010).

Sadzīves un komunālo notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģiju pamatā ir bioloģiskie procesi, kuros, ar baktēriju un mikroorganismu palīdzību, izšķīdušos un suspendētos organiskos piemaisījumus, pietiekama skābekļa daudzuma klātbūtnē, mineralizē līdz  $\text{CO}_2$  un  $\text{H}_2\text{O}$ . Baktērijas un mikroorganismi, kuri mineralizē organiskos piemaisījumus, veido aktīvo dūņu pamatsastāvu. Bioloģiskās notekūdeņu attīrīšanas iekārtas var saturēt dažādus tehniskos risinājumus un ir

vispiemērotākās tehnoloģijas saimniecisko un komunālo notekūdeņu attīrīšanai (Latvijas Vides..., 2010).

Aerotenki ar suspendētā stāvoklī esošām aktīvajām dūņām ir visplašāk pielietotā notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģija Latvijā.

Nākamā lielākā izmantoto līdzekļu grupa no bioloģiskajām attīrīšanas tehnoloģijām ir biofiltri ar fiksētu bioplēvi. Biofiltri atšķiras no aerotekiem ar to, ka aktīvās dūņas nav suspendētā veidā, bet ir bioplēves veidā uzraudzētas uz substrāta ar attīstītu virsmu (Latvijas Vides..., 2010).

Trešo grupu veido tehnoloģijas, kuras bāzējas uz notekūdeņu attīrīšanu dabīgos apstākļos (dīķi, mitrāji). Notekūdeņu apstrādei izmanto dažādus biodīķu veidus, kuros ar mikroorganismu palīdzību notiek bioloģiski un bioķīmiski ūdens attīrīšanas procesi:

- nogulsnešanas dīķi, notekūdeņu mehāniskai attīrīšanai pirms tālākas apstrādes cita veida biodīķos;
- dabiski aerējami biodīķi, kuri bioloģiski attīra notekūdeņus (pirms šiem dīķiem var būt arī nogulsnešanas dīķi);
- mehāniski aerējami biodīķi, kuros skābeklis nokļūst galvenokārt caur aerēšanas ierīcēm un tādejādi notekūdeņi tiek attīrīti daudz intensīvāk nekā dabiski aerējamās dīķos;
- pēctīrīšanas dīķi, kuros ievada bioloģiski tīrītu ūdeni tālākejošai, dziļai tīrīšanai, pēc biofiltriem vai aerotekiem (Latvijas Vides..., 2010).

Cits veids kā tīrīt notekūdeņus dabīgos apstākļos ir speciālu ūdensaugu pielietošana. Mākslīgie mitrāji ar speciāliem ūdensaugiem ir notekūdeņu attīrīšanas ietaise, kuras gultnē aug izvēlētie ūdensaugi. Mitrāju varianti var būt dažādi, atkarībā no gultnes konstrukcijas. Piemērotākie ūdensaugi ir niedres, meldri, ūdenslilijas, vilkvālītes, kārkli (Sprūds, 2010).

Notekūdeņu attīrīšanas iekārtas ar terciāro apstrādi spēj notekūdeņus attīrīt no fosfātiem. Tomēr pašvaldību notekūdeņu attīrīšanas iekārtām pieslēgta tikai daļa no ES iedzīvotāju mājsaimniecībām, un ne visas pastāvošās iekārtas ir aprīkotas ar terciāro apstrādi. Fosfātu attīrīšanu lielākoties veic ar dzelzs sāļiem ķīmiskās nogulsnešanas procesā, kas rada kapitālieguldījumu izmaksas (terciārās apstrādes uzstādīšanai) un darbības izmaksas, kuras atkarīgas no nogulsnēto fosfātu daudzuma (Eiropas Komisija, 2010).

Gada izmaksas par notekūdeņu attīrīšanu no mazgāšanas līdzekļu fosfātiem lēš no 10 līdz 693 miljoni eiro apmērā (Eiropas Komisija, 2010).

Divi faktori, kas apgrūtina atbrīvošanos no fosfora ūdeņos, ir:

1) ar fosfora atbrīvošanu saistītais mehānisms, kura rezultātā izmantoto substrātu nepieciešams vai nu skalot vai pilnībā nomainīt;

2) materiālu, kas saista fosforu, pieejamība, izmaksas un atkārtotas izmantošanas/otrrreizējas pārstrādes iespējas (Xiong & Mahmood, 2010).

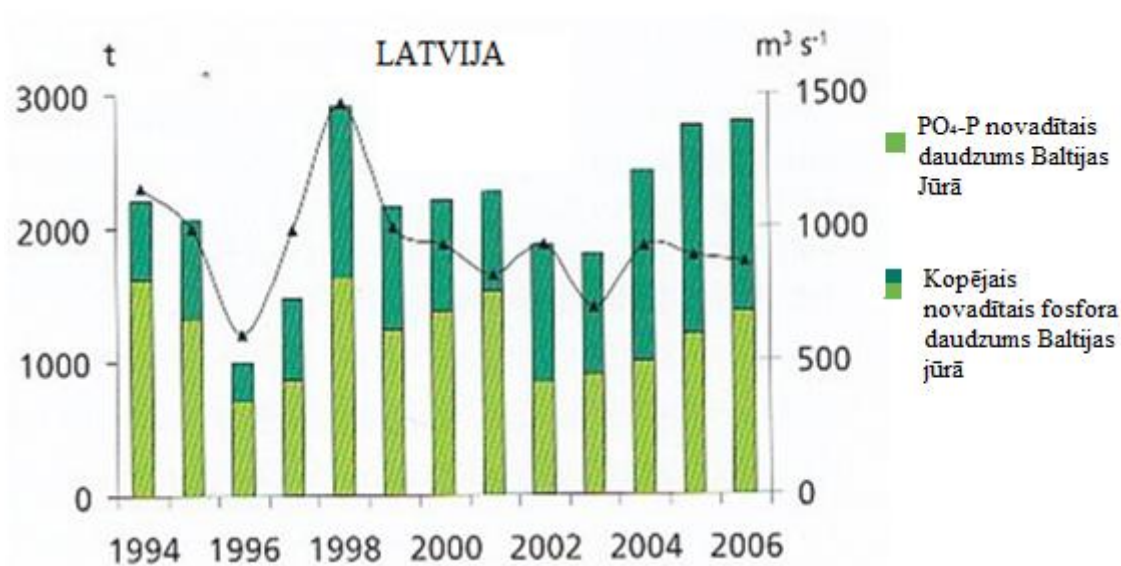
Rīgas pašvaldības kapitālsabiedrība SIA "Rīgas ūdens" atbild par galvaspilsētas notekūdeņiem un to attīrīšanu un novadīšanu atpakaļ vidē. Notekūdeņi, kas nonāk bioloģiskās attīrīšanas stacijā "Daugavgrīva", pirmkārt tiek mehāniski attīrīti no smiltīm un citiem fizikāliem piemaisījumiem. Pēc tam attīrīšanas process turpinās bioloģiski - izmantojot aktīvās dūņas. Pēc procesa ūdeņi tiek novadīti Rīgas jūras līcī – aptuveni 2,4 km attālumā no krasta līnijas un 15 m dziļumā (Rīgas ūdens, 2012).

Šobrīd attīrīšanas iekārtas tiek noslogotas aptuveni par 45% no projektētās hidrauliskās diennakts veiktspējas. Lai arī notekūdeņu attīrīšanas kvalitāte ar katru gadu pieaug, pagaidām netiek nodrošināta slāpekļa un fosfora atdalīšana nepieciešamajā daudzumā (Rīgas ūdens, 2012).

Lūk arī rodas nepieciešamība pēc jauniem un inovatīviem produktiem, kas nodrošinātu kvalitatīvi attīrītu ūdeņu nonākšanu Baltijas jūrā.

Attēlā 1.5. redzams kopējais no Latvijas novadītā fosfora daudzums Baltijas jūrā (gaiši zaļais apakšējais + zaļais augšējais stabiņš) un  $PO_4\text{-P}$  novadītais daudzums (gaiši zaļais, apakšējā daļa) laika periodā no 1994. līdz 2006. gadam (HELCOM, 2009). Diemžēl jaunāki dati par šiem procesiem nav pieejami, bet, kā redzams grafikā, kopš 2003. gada abiem minētajiem rādītājiem ir tendence palielināties. Tas redzams arī dabā, jo katru vasaru Baltijas jūrā un Rīgas jūras līcī aļģu daudzums tikai palielinās.

Lielākā daļa piesārņojošo vielu gan ir tā saucamais pārrobežu piesārņojums, jo Daugava tek cauri Krievijai, Baltkrievijai un Latvijai, tāpēc viennozīmīgi datus nevar attiecināt tikai uz Latviju.



1.5. attēls. Fosfora daudzums no upju un punktveida avotiem, kas tiek novadīts Baltijas jūrā no Latvijas teritorijas (HELCOM, 2009, 79.lpp.)

### 1.5. Likumdošana un starptautiskie līgumi

ES direktīvas (Eiropas Parlamenta..., 1991) par pilsētu notekūdeņu attīrīšanu II pielikuma A daļā noteikts - saldūdeņos novadītos notekūdeņus jāattīra vispirms no fosfora, jūrā ieplūstošos - gan no fosfora, gan no slāpekļa (Sprūds, 2010). Tāpat HELCOM (HELCOM, 2014) vienošanās sadaļā par notekūdeņiem rakstīts praktiski tas pats, jo dokuments balstīts uz iepriekšminēto direktīvu, - prasīts Rīgas līcī samazināt fosfora emisiju par 750 tonnām gadā.

2002. gada 22. janvāra MK noteikumi Nr.34 "Par piesārņojošo vielu emisiju ūdenī" nosaka - visās apdzīvotajās vietās, kurās vairāk par 10 000 iedzīvotājiem, notekūdeņus jāattīra ne tikai no fosfora, bet arī no slāpekļa (jābūt ierīkotai vairākstadiju bioloģiskās attīrīšanas iekārtai). Apdzīvotajās vietās, kurās mazāk par 10 000 iedzīvotājiem, ne fosfora, ne slāpekļa atdalīšana nav prasīta (Sprūds, 2010).

Dārgākajā slāpekļa atdalīšanā tiek izdarītas nevajadzīgas investīcijas. Rezultātā:

- 1) pietrūkst naudas lētākajai fosfora atdalīšanai mazākās apdzīvotās vietās;
- 2) kopā ar fosforu vienmēr atdalot arī slāpekli, saglabājas zilaļģu attīstību veicinošā, pārāk zemā slāpekļa/fosfora attiecība;
- 3) papildus izdevumi slāpekļa atdalīšanai (~ 6 - 10 miljoni EUR gadā);

4) savairojas zilaļģes Rīgas līcī un daudzos ezeros (Sprūds, 2010).

Latvijas likumdošana nosaka, ka "prioritārās vielas, arī ūdens videi īpaši bīstamās vielas ir ķīmiskas vielas, kas rada būtisku risku ūdens videi (turpmāk – prioritārās vielas). Īpaši bīstamas ir vielas, kas ir toksiskas, stabilas ūdens vidē un spēj uzkrāties dzīvajos organismos".

Prioritārās vielas iedalās:

8.1. halogēnus saturošajos organiskajos savienojumos un vielās, kuras ūdens vidē var veidot šādus savienojumus;

8.2. fosforu saturošie organiskie savienojumi;

8.3. alvu saturošie organiskie savienojumi;

8.4. vielas, kurām ūdens vidē piemīt kancerogēnas īpašības;

8.5. dzīvsudrabs un tā savienojumi;

8.6. kadmiji un tā savienojumi;

8.7. noturīgas minerāleļļas un naftas izcelsmes ogļūdeņraži;

8.8. noturīgas sintētiskas vielas, kuras var peldēt ūdens virspusē, veidot suspensijas vai nogrimt un kuras traucē ūdens lietošanu.

Bīstamās vielas pēc Latvijas likumdošanas iedalās šādi:

12.1. metāli, metalloīdi un to savienojumi, to skaitā cinks, varš, niķelis, hroms, svins, selēns, arsēns, antimons, molibdēns, titāns, alva, bārijs, berilijs, bors, urāns, vanādijs, kobalts, tallijs, telūrs un sudrabs;

12.2. bioīdi un no tiem reakcijās iegūtās vielas un produkti;

12.3. vielas, kuras kaitīgi ietekmē ūdens vidē iegūto patēriņam paredzēto produktu garšu vai smaržu, kā arī ķīmiskās vielas un ķīmiskie produkti, no kuriem ūdenī veidojas šādas vielas;

12.4. toksiski vai noturīgi (stabili) organiskie silīcija savienojumi un vielas, kuras ūdenī var veidot šādus savienojumus, izņemot bioloģiski nekaitīgas vielas un vielas, kuras ūdenī ātri pārvēršas bioloģiski nekaitīgās vielās;

12.5. fosfors un neorganiskie fosfora savienojumi;

nenoturīgās (nestabilās) minerāleļļas un naftas izcelsmes ogļūdeņraži;

12.7. cianīdi un fluorīdi;

12.8. vielas, kuras kaitīgi ietekmē sābekļa saturu ūdenī, to skaitā amonjaks un nitrīti (Noteikumi par piesārņojošo..., 2002).

## 1.6. Zemu izmaksu sorbenti un biosorbenti

Vides problēmu, kas saistītas ar antropogēnā fosfora klātesamību vidē, risināšanai rodas nepieciešamība izvērtēt zemas izmaksas sorbentu izmantošanu piesārņojuma novēršanai, tāpēc pēdējo gadu laikā ir attīstījušās dažādas metodes, starp kurām ir ķīmiskā izgulsnēšanās (ar alumīnija, dzelzs un kalcija sāļiem), bioloģiskie procesi, biomasas (baktērijas, aļģes, augi) vai starpšūnu bakteriālā polifosfātu akumulācija un sorbcija (apatīts, aktivētā ogle, u.c.) (Ali et al., 2012). Metode, kad kā līdzeklis, lai atbrīvotos no fosfora ūdens vidē, tiek izmantoti sorbenti, salīdzinot ar iepriekšminētajām, ir noderīgāka un ekonomiski izdevīgāka. Pēdējos gados tiek meklēti jauni veidi, kā cīnīties ar šo problēmu un ir atrasti vairāki zemu izmaksu sorbenti, kas spēj nodrošināt vienlīdz efektīvu rezultātu.

Adsorbcija (no latīņu val. *Ad* 'pie' un *sorbere* 'uzsūkt') – process, kurā cietvielas vai šķidrums virsma no gāzes vai šķidrums uzsūc kādu vielu. Izšķir divu veidu adsorbciju:

- 1) fizikālo – sorbcija bez sorbējamās vielas un sorbenta ķīmiskas mijiedarbības;
- 2) ķīmisko jeb hemosorbciju – sorbējamā viela un sorbents ķīmiski savstarpēji iedarbojas (Kļaviņš, 2010).

Adsorbcija ir efektīvs atdalīšanas process dažādos pielietojumos. Pēdējā laikā process tiek plaši izmantots notekūdeņu attīrīšanā kā efektīva un ekonomiska metode. Visvairāk izmantotais adsorbents ir aktivētā ogle, bet pēdējo trīs dekāžu laikā vairāk uzmanības tiek pievērsts zemas izmaksas biosorbentiem, jo aktivētā ogle ir dārgs izejmateriāls un līdzīgas iedarbības alternatīva varētu būtiski samazināt adsorbcijas izmaksas (Ho, 2008).

Zemu izmaksu biosorbentu attīstības un izmantošanas iespējas ir atkarīgas no daudziem faktoriem. Tiem vajadzētu būt brīvi pieejamiem, lētiem un nekaitīgiem videi. Vēl vairāk, lai biosorbcijas rezultāti būtu atbilstoši prasībām, sorbentā jābūt augstam oglekļa un skābekļa saturam. Ir arī citas ļoti vēlamas īpašības, kā piemēram augsta abrazīvā pretestība, termālā stabilitāte un mazs poru izmērs, kas nozīmē lielāku eksponētās vietas laukumu un adsorbcijas kapacitāti (Ali, et al., 2012).

Lai izvēlētos atbilstošāko sorbcijas materiālu, vispirms ir svarīgi noteikt tā fizikālās un ķīmiskās īpašības, kā Fe, Al, Ca saturu, virsmas laukumu, porainību, daļiņu izmēru, hidraulisko vadītspēju u.c. (Seo et al., 2005)

Pietiekami daudz bioloģisko materiālu, īpaši baktērijas, aļģes, raugi un sēnes, ir uzskatāmi par potenciāli komerciāli izmantojamiem materiāliem, jo efektīvi spēj atbrīvot notekūdeņus no

smagajiem metāliem, kā arī ir zemas izmaksas un pieejami lielos daudzumos. Biosorbenti, atšķirībā no monofunkcionālajiem jonu apmaiņas sorbentiem, sastāv no daudzfunkcionālām karboksil-, amino-, fosfāt-, sulfāt-, fenol-, karbonil-, amīd- un hidroksil- daļām. Tie ir lēta, efektīva alternatīva ūdeņu attīrīšanai no dažāda veida ķīmiskajiem elementiem (Wang & Chen, 2009).

Pašlaik interese par lētu materiālu izmantošanu tikai pieaug, kā vieni no potenciāli veiksmīgākajiem biosorbentiem ir uzskatāmi lignocelulozes materiāli, piemēram, zāģu skaidas, (dabīgas izcelsmes vai lauksaimniecības atkritumi un blakusprodukti) gan ekonomiskā, gan videi draudzīgā ziņā. Vispārīgi runājot, biosorbcijas procesā iespējams būtiski samazināt kapitāla, iekārtu un kopējās attīrīšanas izmaksas, salīdzinot ar parastajām sistēmām (Yasemin & Zeki, 2007).

Izmantojot zāģu skaidas un iepriekš optimāli noteikto pH – 8, tika noteikts, ka piesārņotāja (amonija) katjoni saistās ar negatīvi lādētajām lignīna un celulozes ķēdēm. Līdzsvara stāvoklis tika sasniegts divdesmit minūšu laikā (Wahab et al., 2010).

Tomēr lignocelulozes materiāliem ir arī negatīvās iezīmes, kā zema uzņemšanas kapacitāte neapstrādātā veidā un augsts ķīmiskā un bioloģiskā skābekļa patēriņš, kā arī palielināta kopējā organiskā oglekļa vērtība. Tajā pašā laikā šie materiāli var izraisīt sekundāro piesārņojumu un skābekļa daudzuma samazināšanos ūdenī (Nghah & Hanafiah, 2008). Visefektīvāk gan tie sorbē tad, kad lignocelulozes materiāls tiek katjonizēts ar neorganiskām ķīmiskām vielām, kas saista ūdenī esošos anjonus (Han & Hur, 2003).

Pēdējā laikā tiek veikti daudzi mēģinājumi, lai atrastu pietiekami efektīvu un ekonomiski izdevīgu materiālu, kas veidots no lauksaimniecības blakusproduktiem anjonu/katjonu apmaiņas reakcijām, lai no ūdeņiem atbrīvotu organiskos piesārņotājus un biogēnos elementus. Tā kā viens no parametriem biomasas adsorbcijas potenciāla noteikšanā ir šķīduma pH, tātad tas ietekmē arī biomasas virsmas lādiņu un jonizācijas līmeni uz dažādiem piesārņotājiem. Jo lielāka pH vērtība, jo negatīvi lādēto adsorbentu daļa palielinās, kas palielina pozitīvi lādēto katjonu elektrostātiskā spēka piesaiti (Abdolali et al., 2014).

Pētījums Marokā parādīja, ka banānu mizas var tikt izmantotas kā lēts un efektīvs biosorbents notekūdeņu attīrīšanā no fenolus saturošiem savienojumiem. Pēc trīs stundu eksperimenta no notekūdeņiem tika attīrīti 96% fenola savienojumu (Achak et al., 2009).

Biosorbentu skaitā ir arī alumīnija sulfāta dūņas (notekūdeņu attīrīšanas blakusprodukts), sarkanās dūņas (blakusprodukts boksītu ieguves vietās), pelni, kalcīts, getīts, apatīts, zeolīts un citi produkti, kas paliek kā atkritumi no dažādiem procesiem (Ali et al., 2012).

Okara ir atlikums, kas palicis pāri pēc tam, kad šķidrums ir iztecināts no sojas pupām, gatavojot tofu. Šis baltais blakusprodukts līdzinās zāģu skaidām. Okara, kam ir augsts olbaltumvielu un šķiedrvielu saturs, tiek izmantota dažādu japāņu ēdienu pagatavošanā. Okara satur 50% kokšķiedras, atlikušo daļu sastāda celuloze, hemiceluloze un lignīns. Katros 1000 litros sojas piena ir aptuveni 250 kg okaras. Katru gadu tiek saražots aptuveni 14 miljoni tonnu okaras, kas nekur netiek izmantota, tādējādi radot milzīgu slogu videi, jo kā atkritumprodukts tiek sadedzināta. Pētījumā par okaras sorbcijas spējām (Nguyen et al., 2013), izejmateriāls tika bagātināts ar  $\text{FeCl}_3$ , lai paaugstinātu fosfātu sorbcijas spēju. Tā kā šķiedra daļēji satur materiālus, kas izmantoti jau iepriekšminētajos pētījumos, var izdarīt loģiskus secinājumus, ka turpinot pētījumus un modifikācijas, arī okara ir potenciāli izdevīgs biosorbents.

Mezener un Bensmaili pētījums parādīja, ka olu čaumalas, kas bagātinātas ar dzelzs hidroksīdu, arī ir potenciāli labs sorbents piesārņotu ūdeņu atbrīvošanai no fosfātiem. Pētījums tika uzsākts, balstoties uz iepriekš zināmiem faktiem, ka kalcīts un dzelzs oksīdi ir nozīmīgi fosfora adsorbenti. Olu čaumalas sastāv no kalcija karbonāta, kuram vajadzētu uz fosfātiem reaģēt līdzīgi kā iepriekšminētajiem sorbentiem. Pētījumā pierādījās, ka šīs metodes maksimālā efektivitāte ir 73% adsorbēta fosfora, kas tika sasniegta 30 minūšu laikā (Mezener & Bensmaili, 2009).

Ideālā gadījumā fosforu sorbējošam materiālam būtu jābūt videi draudzīgam, netoksiskam rūpniecības blakusproduktam, kas ir lokāli un plaši pieejams, kā arī pēc lietošanas ir izmantojams kā augsnes bagātinātājs (saistījis fosforu).

Visnozīmīgāk pētījumos šajā jomā ir atrast materiālus, kuriem ir labas sorbcijas spējas un tajā pašā laikā sliktas desorbcijas (visa vai daļēja fosfora atlaišana atpakaļ vidē).

Pētnieka Leader (Leader et al., 2008) vadītajā eksperimentā tika noskaidrots, ka alumīnijs, dzelzs, kalcijs, magnijs un uz kūdras bāzes balstīti materiāli spēj sorbēt tuvu pie 100% fosfora savienojumu, tajā pašā laikā desorbējot ļoti mazu daļu.

## 1.7. Kūdras raksturojums, pielietojums

Kūdra ir organiskas izcelsmes nogulumiezis, kam vairāk kā 50% sausnes satur organiskās vielas. Kūdra veidojas, kad notiek dabiska purva augu atmiršana, kā arī nepilnīga sadalīšanās rezultātā apstākļos, kad ir pārāk liels mitrums un nepietiekama skābekļa apgāde. Kūdras slāņa biezums atkarīgs no dažādiem faktoriem, bet galvenokārt klimata; organisko vielu slānis var svārstīties no dažiem centimetriem līdz pat vairākiem metriem (Nikodemus, u.c., 2008).

Kūdras veidošanās galvenokārt norisinās purvos. Izšķir trīs galvenos kūdras tipus: zemo (zāļu), augsto (sūnu), kā arī pārejas tipa kūdras. Kūdras iedalīšana tipos balstās uz kūdras rašanās apstākļiem (Kļaviņš, 2010).

Purvi Latvijas teritorijā sasniedz kopplatību līdz apmēram 11%. Kopējie resursa krājumi - līdz 860 miljoniem tonnu. Vidēji gadā Latvijā tiek iegūts ap 825 tūkstošiem tonnu kūdras (Šīre, 2010). Kūdra ir viens no nozīmīgākajiem Latvijas dabas resursiem.

Mūsdienās galvenās kūdras pielietojuma jomas ir enerģētika, lauksaimniecība, siltumizolācijas materiālu ražošana. Tomēr kūdras iespējams izmantot arī citur. Materiālu termiski un ķīmiski apstrādājot, no tā iespējams iegūt, piemēram, humusvielas, spirtus, aktivētās ogles, vaskus, u.c. tehnoloģiskiem un ikdienas procesiem izmantojamas vielas (Šīre, 2010). Kūdra un tās pārstrādes produkti pasaulē tiek izmantoti arī tādās jomās kā vides tehnoloģijas, medicīna, pārtikas rūpniecība, krāsvielu un parfimērijas ražošana, kā arī citās tautsaimniecības nozarēs (Kļaviņš, 2010).

Šī dabas resursa krājumi, bioloģiskais un ķīmiskais sastāvs liek pētīt iespējas, kā radīt jaunus, inovatīvus produktus ar lielu pievienoto vērtību. Latvijā iegūtā kūdra pašlaik tiek izmantota dārzkopībā, kur pievienotā vērtība ir neliela. Tomēr tradicionāli pasaulē kūdras izmanto enerģētikā, bet Latvijā tā tiek uzskatīta par fosilo kurināmo un siltuma un elektrības ražošanā tiek izmantota minimāli.

Izmantojot 2009.-2013. gada valsts pētījumu programmas un citu projektu, piemēram, Eiropas Reģionālās attīstības fonda finansiālo atbalstu, Latvijā tiek meklēti jauni kūdras pielietojuma veidi, viens no tiem, sorbenti. Tos izmanto, piemēram, lai likvidētu naftas piesārņojumu vidē. Pašlaik tiek izmantoti sintētiskie sorbenti, tomēr no kūdras izstrādātie ir tikpat efektīvi un daudz lētāki. Modificējot kūdras, iespējams tās sorbcijas spēju palielināt līdz 50 reizēm (Knipše, 2013).

## 1.8. Kūdras izmantošanas iespējas

Pēdējo dekāžu laikā kūdra sevi pierādījusi kā lēts un plaši pieejams sorbents, kam piemīt vajadzīgās īpašības attiecībā uz daudziem piesārņotājiem. Kūdra tiek iegūta un apstrādāta, un izmantota kā kurināmais Īrijā un Ziemeļeiropā un kā augsnes sagatavošanas palīgmateriāls ASV.

Kūdras galvenās satāvdaļas ir lignīns un celuloze. Šie komponenti, īpaši lignīns, satur polārās funkcionālās grupas, kas var tikt izmantotas ķīmisko saišu veidošanā. Šo īpašību dēļ kūdrai mēdz būt augsta katjonu kapacitāte, kas var tikt efektīvi izmantota piesārņotāju piesaistei.

Kūdrai ir ļoti augsta porainība (95%) un tai piemīt liela īpatnējā virsma ( $>200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (Ali et al., 2012).

Kūdra kā zemas izmaksas sorbents tiek izmantota arī cīņā ar izgāztuvju infiltrātu. Arī šajā procesā galveno lomu spēlē kūdras katjonu apmaiņas īpašība, kad amonjaks no nopludinātā šķidruma tiek pārvērsts  $\text{NH}_4^+$  jonos un atbrīvots, pēc tam sekojot nitrifikācijas procesam (Heavey, 2003).

Xiong un Mahmood pētījumā tika noskaidrots, ka visefektīvāk fosfors notekūdeņos tiek sorbēts tad, kad kūdras pH ir 6,5 (Xiong&Mahmood, 2010).

Bieži vien dažādu ūdeņu attīrīšanā izmantojamo materiālu izvēli vērtē pēc to pieejamības un izmaksām, tāpēc kūdrai kā šādi izmantojamai izejvielai ir plašas iespējas valstīs, kur tās krājumi ir lieli, tai skaitā arī Latvija (Dreijalte, 2012).

Viena no nozīmīgākajām jomām, kur iespējams izmantot kūdras sorbcijas spējas, ir notekūdeņu attīrīšana. Valstis kā Kanāda, ASV, Spānija, Īrija un Austrālija jau labu laiku izmanto bioloģiskos attīrīšanas līdzekļus atsevišķu mājāsaimniecību vajadzībām (Robalds, 2010).

Modificētā kūdra, kas ir jau piesātināta ar fosfātiem, var tikt izmantota kā augsnes uzlabošanas un bagātināšanas līdzeklis. Dzelzs ir nozīmīgs elements augsnes veidošanas procesos, un augiem tas ir nepieciešams, lai nodrošinātu vielmaiņu. Ar organiskajām vielām dzelzs labi veido noturīgus fulvātu un mazmolekulārus oglekļa kompleksus. Šo īpašību dēļ dzelzs pat neitrālā vidē saglabā spēju neiesaistīties hidrolīzes procesos (Nikodemus u.c., 2008).

Dzelzs bioloģiskā nozīme saistīta ar fotosintēzes procesu, kurā tas piedalās hlorofila veidošanā, kā arī ietilpst hemoglobīna sastāvā. Skābā vidē, ja augsnē ir relatīvi daudz dzelzs hidroksīda, var būt traucēta fosfora un molibdēna uzņemšana. Dzelzs var nepietikt augsnēs, kas ir vāji bāziskas vai labi aerētas, tajās augi nereti slimo ar hlorozi. No otras puses, ja dzelzs

hidroksīda augsnē ir pārāk daudz, augiem fosfora un molibdēna uzņemšana var būt apgrūtināta (Nikodemus u.c., 2008).

## 2. MATERIĀLI UN METODEDES

### 2.1. Izmantotās vielas un aparatūra

Izstrādājot bakalaura darbu, tika izmantoti šādi reaģenti:

- Amonija molibdāts,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ES, analītiski tīrs)
- Antimona kālija tartrāts,  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (ES, analītiski tīrs)
- Askorbīnskābe (ES, analītiski tīra)
- Dejonizēts ūdens
- Dzelzs (III) hlorīda heksahidrāts,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ES/Centro-chem, attīrītas pakāpes)
- Kālija dihidrogenfosfāts,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (ROTH, tīrība  $\geq 99\%$ )
- Nātrija hidroksīds, NaOH (Penta, analītiski tīrs)
- Sērskābe,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95 – 98 % (ES, analītiski tīra)

Izstrādājot bakalaura darbu, tika izmantota šāda aparatūra:

- Elektrovadīspējas noteicējs HANNA instruments, precizitāte  $\pm 0,001\mu\text{S}$
- Gallenkamp Plus II Oven žāvkapis
- Krafītājs BioSan PSU-20, max 220 rpm
- pH metrs HANNA instruments, pH 213, precizitāte  $\pm 0,01$  pH
- Spektrofotometrs HACH Lange, DR 2800
- Svari KERN, ALJ 220 – 4, max 220 g, precizitāte  $\pm 0,1$  mg
- Svari KERN, EW, max 3000 g, precizitāte  $\pm 0,01$  g
- Vibrotehnik siets ar acs diametru 2 mm

Bakalaura darbā izmantoto kūdru raksturojums sniegts 2.1. tabulā.

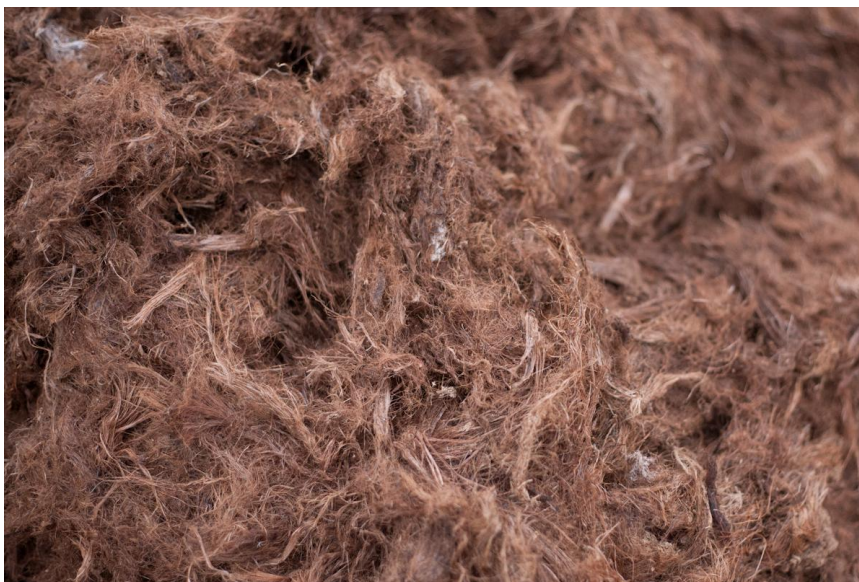
**Pētījumā izmantoto kūdru raksturojums** (izstrādājis autors, izmantojot Robalds, 2014)

Purva nosaukums	Gāgu	Tauresnes	Silu	Vīķu
Horizonta dziļums (cm)	0-20	n.n*	12,5-25	50-100
Purva tips	Augstais	Zemais	Augstais	Zemais
Sadališanās pakāpe, %	29	53	22	34,5
Pelnu saturs, %	3,99	29,8	3,41	7,68
Botāniskais sastāvs	Augstā tipa spilvju-sfagnu kūdra	Koku-zāļu kūdra	Brūno sfagnu kūdra	Koku-zāļu kūdra
pH	2,50 (KCl)	6,35 (H <sub>2</sub> O)	3,31 (H <sub>2</sub> O)	n.n.
Sērs (S), %	0,84	<0,5	<0,5	n.n
Ogleklis (C), %	48,54	32,94	46,57	n.n
Ūdeņradis (H), %	5,54	3,93	5,52	n.n
Slāpeklis (N), %	1,15	1,83	0,96	n.n
Na, mg/kg	59,9	57,0	45,0	65,87
Mg, mg/kg	502	2098,0	593,0	1388,03
K, mg/kg	164,5	633,0	218,0	42,45
Ca, mg/kg	1726	26640,0	2000,0	16753,2
Mn, mg/kg	15,15	207,0	41,44	7,42
Fe, mg/kg	756	18686,0	789,0	925,33
Ni, mg/kg	1,23	9,9	1,14	0,9
Cu, mg/kg	3,37	12,4	2,67	2,86
Zn, mg/kg	29,38	10,1	32,48	3,04
Cd, mg/kg	0,58	0,4	0,387	0,03
Pb, mg/kg	27,74	9,6	21,12	0,35

\*n.n. – nav noteikts

Kūdra ar nosaukumu "Jaukta" ir Silu purva un nezināma purva kūdras sajaukums, kura fizikālķīmiskās īpašības nav noteiktas, jo šī kūdra tika izmantota kā eksperimentāls mēģinājums, lai uzlabotu Silu purva kūdras sorbcijas īpašības.

Kūdras produkts "Mati" ir augu šķiedras, kas iegūstamas, atdalot tās no citām kūdrā esošajām organiskajām sastāvdaļām. Tās veidojas, augu daļām nepilnīgi sadaloties skābās un anaerobās vides ietekmē. Šķiedras no kūdras tiek atdalītas; tikai neliela daļa tiek izmantota tekstilindustrijā, savukārt viss pārējais nokļūst izgāztuvē. "Mati" kā fosfātjonu sorbents tika izmantoti, jo zinātnieka Suni pētījumā Norvēģijā to sorbcijas spējas attiecībā uz naftas produktiem bija daudz labākas nekā pašlaik praksē izmantotajiem sintētiskajiem materiāliem (Sun et al., 2004).



2.5. attēls. Kūdras produkts "Mati" (Robalds, 2014)

Pirms eksperimentu uzsākšanas bija nepieciešams kūdras izberzt cauri sietam, jo tā bija viengabalaina un grūti sadalāma, bet laboratorijas pētījumiem bija vajadzīgs neliels, smalki graudaina un viegli birstoša materiāla apjoms.

## 2.2. Kūdras modificēšana

Lai kūdras varētu modificēt, tā sākumā jāizberž caur sietu, tad jāpagatavo 250 ml 3M NaOH šķīdumu. Lai pagatavotu FeCl<sub>3</sub> šķīdumu, ņem 67,55 g dzelzs (III) hlorīda heksahidrāta un

izšķīdina 250 ml dejonizēta ūdens. Abus reaģentus salej kopā, rezultātā veidojas  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  nogulsnes. Šķīdumu atstāj pa nakti, lai izkrīt visas nogulsnes, pēc tam virsējo šķīdumu nolej. Nogulsnes nosver, sadala 10 vienādās daļās, 10 g no katras kūdras sajauc ar iegūtajām nogulsnēm, žāvē gaisā, tad žāvē 60 °C temperatūrā 4 stundas.

### 2.3. Fosfātjonu koncentrācijas noteikšana

Fosfātjonu noteikšanai šķīdumā tika izmantota askorbīnskābes metode. Metode balstīta uz divu no izmantotajiem reaģentiem (amonija molibdāta un antomina kālija tatrāta) reakciju skābā vidē ar ortofosfātu, kas veido fosformolibdēnskābi, kas reaģējot ar askorbīnskābi reducējas līdz intensīvi krāsotam molibdēnzilajam. Fosfātjonu koncentrāciju nepieciešams mērīt ar spektrofotometru pie viļņa garuma  $\lambda = 880 \text{ nm}$ . Nepieciešamie reaģenti - sērskābe 5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , antimona kālija tatrāta šķīdums  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , askorbīnskābe un dejonizēts ūdens (HACH, 1992).

Modificētās kūdras fosfātjonu sorbcijas kapacitātes noteikšanai izmanto izejas šķīdumus ar zināmām koncentrācijām. Tie tiek pagatavoti, 8,7872 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  izšķīdinot 1000 ml dejonizēta ūdens (šķīduma koncentrācija - 1000 mg/L) un pēc tam attiecīgi atšķaidot līdz nepieciešamajām koncentrācijām - 500 mg/L, 250 mg/L, 100 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L, 10 mg/L, 1 mg/L.

#### 2.3.1. Sorbēto fosfātjonu noteikšana šķīdumā

Katru kūdras paraugu sasver 3 stikla burciņās (kopā 18 paraugi) pa 0,2 g katrā. 3 atkārtojumi nepieciešami, lai beigu rezultāti būtu pēc iespējas precīzāki. Katrā burciņā pievieno 80 ml 0,025 mg/L P šķīduma. Liek kratītājā uz 24 h, lai modificētā produkta darbības kapacitāte būtu maksimāla. Pēc diennakts, katru no sagatavotajiem modificētās kūdras šķīdumiem izfiltrē, lai, izmantojot spektrofotometru, varētu noteikt sorbcijas efektivitāti. Eksperimentālais šķīdums, kurš tika izmantots šajā noteikšanas reizē, bija  $\text{PO}_4$  šķīdums ar koncentrāciju 25 mg/L.

Pēc filtrēšanas, no iegūtā šķīduma tika paņemti 2 ml un tiem pievienoti 198 ml dejonizēta ūdens, lai atšķaidījums būtu lielāks. 50 ml no iegūtajiem 200 ml pārnes jaunā koniskajā kolbā, kur šķīdumam pievieno 8 ml kombinētā reaģenta, gaida vismaz 10 minūtes (krāsojumam būtu jābūt ar zilu nokrāsu), mēra adsorbcijas spektru.

### 2.3.2. Fosfātu koncentrācijas noteikšana notekūdeņos

Pētījumā izmantoto notekūdeņu raksturojums redzams 2.3.2. tabulā.

2.3.2. tabula

**Pētījumā izmantoto notekūdeņu ķīmiskie raksturlielumi** (izstrādājis autors, notekūdeņu rakturojums veikts akreditētā laboratorijā, 2014)

Parametrs (noteikšanai izmantotā metode)	Koncentrācija Rīgas notekūdeņos (mg/L)	Koncentrācija citas apdzīvotas vietas notekūdeņos (mg/L)
Amonija slāpeklis (titrimetrija)	35,3	-
Anjonās virsmas aktīvās vielas	2,0	-
Bioloģiskais skābekļa patēriņš 5 (atšķaidījumā)	290,0	226,0
Ekstrahējamās vielas (svara metode)	52,0	-
Kopējais fosfors	6,78	5,03
Kopējais slāpeklis (Devarda)	52,5	46,1
Ķīmiskais skābekļa patēriņš	583,0	451,0
Naftas produkti (svara metode)	3,0	-
Nitrātu slāpeklis (sulfosalicilskābe)	0,02	-
Nitrītu slāpeklis	0,12	-
Ortofosfātu fosfors	3,62	4,27*
pH	7,6	-
Suspendētās vielas	449,0	248,0

\* noteikusi autore

Lai noteiktu fosfātu sorbciju notekūdeņos, kam pievienota modificēta kūdra, katru paraugu iesver stikla burciņās attiecīgi 0,2 g un 1,0 g, aplej ar divu veidu notekūdeņiem (atsevišķi mēģinājumi). Liek kratītājā uz 24 h. Pēc diennakts, katru no sagatavotajiem modificētās kūdras šķīdumiem izfiltrē. Izmantojot spektrofotometru, nosaka fosfātu adsorbcijas spektru. Atsevišķi

tiek nomērīta arī izejas šķīdumu koncentrācija, kas mērot spektru tiek atšķaidīti attiecībā 1:50. 0,2 g paraugi mērīšanai tiek atšķaidīti attiecībā 1:20, 1,0 g paraugi - 1:2.

### 2.3.3. Gāgu purva kūdras sorbcijas kapacitātes noteikšana

Eksperimenta sākumā koniskajās kolbās iesver Gāgu purva kūdru (dažādi iesvari), kurai pievieno dzelzs nogulsnes. Pēc tam kūdra tika sadalīta 11 polietilēna maisiņos, numurētos no 0 līdz 10. Apzīmējumi norāda kūdras masu, kas tika modificēta. "10" nozīmē, ka 10 g kūdras tika sajaukti ar 46,36 g dzelzs nogulšņu, "9" - 9 g kūdras ar 46,36 g dzelzs nogulšņu, "8" - 8 g kūdras ar 46,36 g dzelzs nogulšņu utt., savukārt "0" - paraugā bija tikai nogulsnes. Katru kūdras paraugu iesver stikla burciņās pa 0,2 g katrā. Pievieno 80 ml dejonizēta ūdens. Liek kratītājā uz 24 h. Pēc diennakts katru no paraugiem izfiltrē un no filtrāta pagatavo atšķaidījumus attiecībā 1:50. Fosfātjonu adsorbcijas noteikšanai tiek izmantots spektrofotometrs ar viļņa garumu  $\lambda = 880$  nm. Eksperimentālais šķīdums, kurš tika izmantots šajā noteikšanas reizē, bija  $\text{PO}_4$  šķīdums ar koncentrāciju 25 mg/L.

### 2.4. Kūdras pH noteikšana

Lai noteiktu kūdras pH, sākumā 100 ml stikla pudelē nepieciešams iebērt 5 ml sausas augsnes parauga. Tam tiek pievienoti 25 ml dejonizēta ūdens. Šķīdums tiek atstāts kratītājā uz 1 stundu, pēc tam noņemts un atstāts uz 1 stundu. Lai noteiktu kūdras pH, izmanto pH metru, kas iepriekš jānokalibrē, izmantojot buferšķīdumus. pH nosaka, tieši pirms elektroda ievietošanas šķīdumā to saskalinot un ievietojot to pirms kūdras daļiņās ir nosēdušās. Mērījums tiek nolasīts, kad rādījums ir nostabilizējies.

### 2.5. Filtrāta elektrovadītspējas noteikšana

Katru kūdras paraugu sasver 3 stikla burciņās (kopā 18 paraugi) pa 0,2 g katrā. Katrā burciņā pievieno 80 ml dejonizēta ūdens. Liek kratītājā uz 24 h. Pēc diennakts, katru no sagatavotajiem modificētās kūdras šķīdumiem izfiltrē. Šķīduma elektrovadītspēju nosaka,

iepriekšminētajos paraugos ieliekot elektrodu un nolasot rādījumu no displeja. Eksperimentālais šķīdums, kurš tika izmantots šajā noteikšanas reizē, bija PO<sub>4</sub> šķīdums ar koncentrāciju 25 mg/L.

## 2.6. Modificētas/nemodificētas kūdras sorbcijas efektivitātes salīdzināšana

Lai noskaidrotu, cik liela nepieciešamība pēc kūdras modifikācijas ar dzelzs savienojumiem vajadzīga, tika salīdzināta modificētas un nemodificētas kūdras fosfātu sorbcijas kapacitāte. Katru kūdras paraugu iesver stikla burciņās pa 0,2 g katrā. Pievieno 80 ml dejonizēta ūdens. Liek kratītājā uz 24 h. Pēc diennakts katru no paraugiem izfiltrē un no filtrāta pagatavo atšķaidījumus attiecībā 1:50. Fosfātu adsorbcijas noteikšanai tiek izmantots spektrofotometrs ar viļņa garumu  $\lambda = 880$  nm. Eksperimentālais šķīdums, kurš tika izmantots šajā noteikšanas reizē, bija PO<sub>4</sub> šķīdums ar koncentrāciju 25 mg/L.

## 2.7. Maksimālās sorbcijas kapacitātes noteikšana

Kad pēc iepriekš minētajiem eksperimentiem tika noskaidrots, kura no kūdrām sorbē vislabāk (Gāgu) un vissliktāk (Tauresnes), tās sasvēra 14 stikla burciņās pa 0,2 g katrā (attiecīgi 7 Gāgu un 7 Tauresnes). Paraugiem tika pievienoti 80 ml fosfātu izejas šķīduma, kuru pagatavošana iepriekš minēta. Katram paraugam pievienots atšķirīgas koncentrācijas šķīdums. Burciņas liek kratītājā, kas ievietots termoskapī ar konstantu temperatūru (20 °C) uz 24 h. Pēc diennakts katru no paraugiem izfiltrē un no filtrāta pagatavo atšķaidījumus, kas kopā ar šķīdumu koncentrācijām attēlotas 2.7. tabulā. Fosfātu adsorbcijas noteikšanai tiek izmantots spektrofotometrs ar viļņa garumu  $\lambda = 880$  nm.

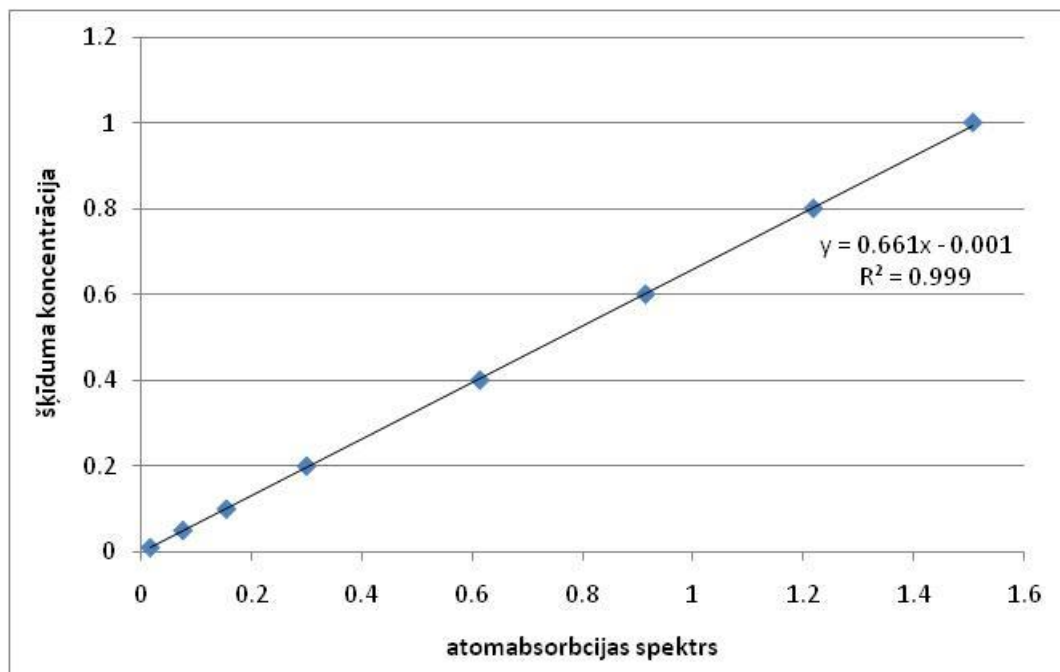
2.7. tabula

**Fosfātu izejas šķīdumu koncentrācijas un attiecīgie atšķaidījumi** (izstrādājis autors)

Šķīduma koncentrācija (mg P/l)	Atšķaidījums (reizes)
1000	4000
500	2000
250	1000
100	400
50	200
25	100
10	50
1	5

## 2.8. Rezultātu iegūšana un apstrāde

Lai iegūtu fosfora masas koncentrāciju šķīdumā pēc sorbcijas, jāizmanto iegūtās fosfora absorbcijas spektra vērtības, kas pareizinātas ar vērtībām no kalibrēšanas grafika (2.8. attēls) un reizinātas ar atšķaidījumu.



2.8. attēls. Kalibrēšanas grafiks

Piemērs. Fosfora absorbcijas spektra vērtība - 0,273, vērtības, kas iegūtas no kalibrēšanas grafika- 0,661 un -0,001, atšķaidījums - 50 reizes.

$$C_e = (0,273 * 0,661 + (-0,001)) * 50 = 8,97 \text{ mg/L}$$

Fosfātjonu koncentrāciju šķīdumos nosaka pēc kalibrēšanas grafika. Lai aprēķinātu rezultātus, izmanto formulu:

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

$q_e$  – fosfora daudzums, kas sorbēts uz kūdras, mg/g,

$C_0$  – sākotnējā fosfora masas koncentrācija šķīdumā, mg/L,

$C_e$  – fosfora masas koncentrācija šķīdumā pēc sorbcijas, mg/L,

V – parauga tilpums, l,

m – sorbenta masa, g (Cucarella, Renman, 2009; Witek-Krowiak et al., 2011).

Piemērs.  $C_0$  - 0,808244 mg/L,  $C_e$  - 0,178952622 mg/L, V - 80 ml = 0,8 l, m - 0,2 g.

$$q_e = (0,808244 - 0,178952622) * 0,8 / 0,2 = 0,251717 \text{ mg/g}$$

Iegūtais rezultāts parāda, ka 0,2 g konkrētās kūdras sorbē 0,251717 mg fosfora.

Lai sorbcijas efektivitāti aprēķinātu procentuāli, jāizmanto formula:

$$q_e \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100, \text{ kur}$$

$C_0$  – sākotnējā fosfora masas koncentrācija šķīdumā, mg/L,

$C_e$  – fosfora masas koncentrācija šķīdumā pēc sorbcijas, mg/L.

Piemērs.  $C_0$  - 0,808244 mg/L,  $C_e$  - 0,178952622 mg/L.

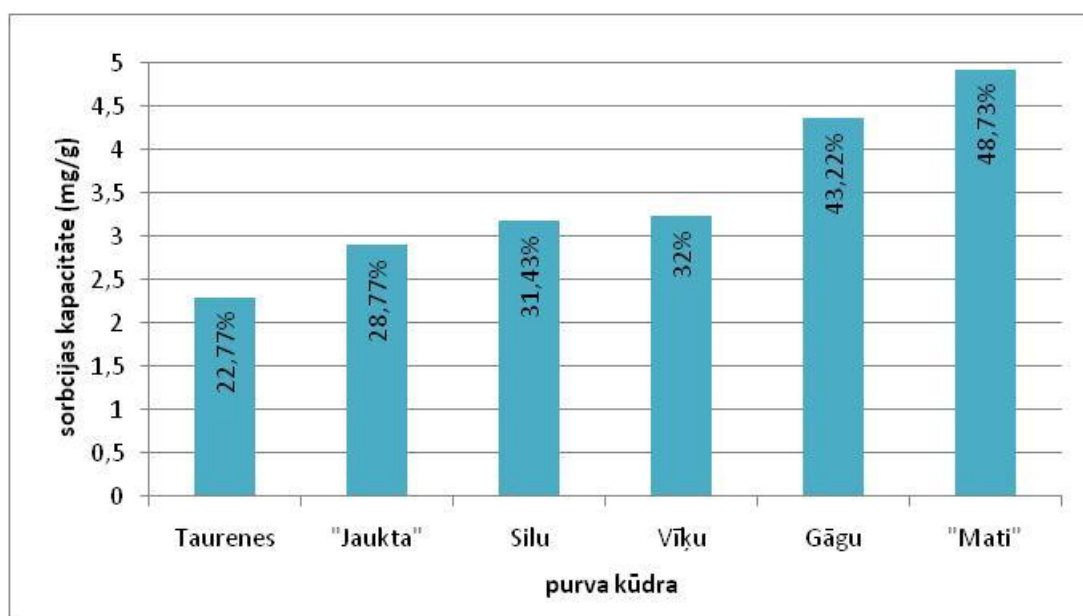
$$q_e \% = (0,808244 - 0,178952622) / 0,808244 * 100 = 77,86\% \text{ (Kūdra ir sorbējusi 77,86\% no šķīdumā esošā fosfora.)}$$

Iegūtie dati tika apstrādāti, izmantojot MS Excel programmu. Visu gala datu iegūšanai tika izmantotas iepriekšējā nodaļā aprakstītās formulas, kas, balstoties uz izejas datiem, tika automātiski aprēķinātas ar precizitāti līdz 6 zīmēm aiz komata, lai iegūtu iespējami precīzākus rezultātus. Iegūtie dati tika sakārtoti atbilstoši grafikos, kas vislabāk reprezentē rezultātus.

### 3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

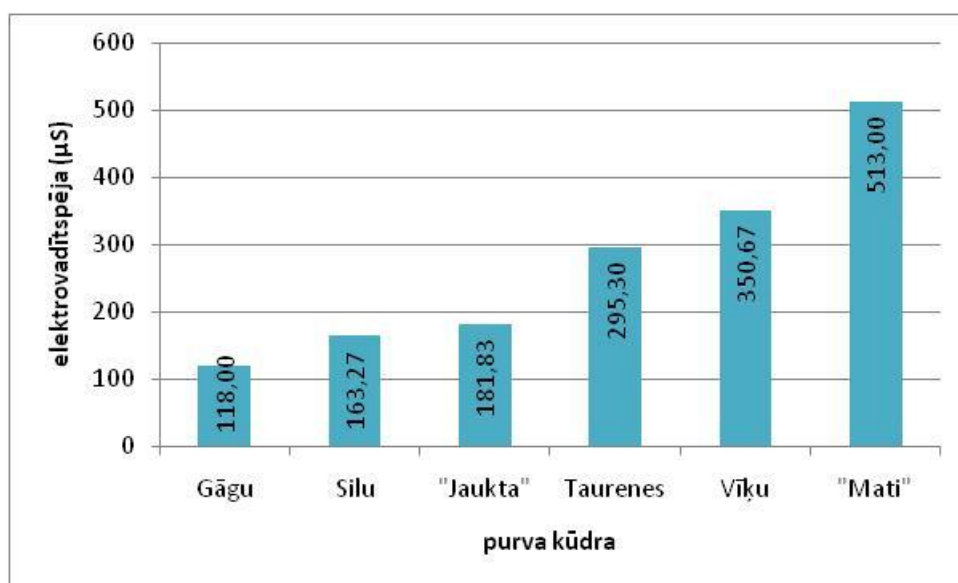
#### 3.1. Dažādu modificētu kūdru fosfātjonu sorbcijas kapacitātes salīdzinājums

Pētījumā izmantotas dažādas kūdras (gan augstā tipa, gan arī zemā tipa), lai noteiktu, vai modificējot kūdras ar atšķirīgām fizikālķīmiskajām īpašībām, tiks panākta atšķirīga spēja sorbēt fosfātus. Vīķu, Taurenēs, Gāgu, Silu, "Jauktā" purvu un kūdras produkta "Mati" sorbētā fosfora daudzuma salīdzinājums redzams 3.1.attēlā. Pie diagrammas pievienotas arī aprēķinātās sorbcijas procentuālās vērtības. Redzams, ka kūdras produkts "Mati" vislabāk sorbējis fosforu 0,025 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$  šķīdumā, tomēr rezultātu ietekmējis apstākļi, ka šim produktam dzelzs savienojumi tika pievienoti divreiz vairāk nekā pārējām kūdrām. Kā jau minēts literatūras apskatā, dzelzs klātesamība un daudzums ir viens no limitējošiem faktoriem, no kā atkarīga sorbcijas efektivitāte. Ņemot vērā šo apstākli, jāsecina, ka Gāgu purva modificētā kūdra vislabāk sorbē fosfātjonus, sasniedzot pat 43,22% efektivitāti ar fosforu relatīvi daudz piesātinātā šķīdumā, tāpēc turpmākajos pētījumus izmantota Gāgu purva kūdra. "Jauktā", Silu un Vīķu purva kūdras uzrādīja līdzīgus sorbcijas rezultātus, savukārt Taurenēs kūdras efektivitāte bija vismazākā (22,77%), attiecīgi divreiz mazāka nekā Gāgu, tāpēc arī tā kā salīdzinošais lielums tika izmantota turpmākajos eksperimentos un aprēķinos.



3.1.1. attēls. Fosfātjonu sorbcijas kapacitātes dažādu purvu modificētām kūdrām

Eksperimentos par dažādu kūdru sorbcijas kapacitātēm tika veikta arī elektrovadītspējas noteikšana. Elektrovadītspēja ir lielums, kas rāda ķermeņa vai materiāla spēju vadīt elektrisko strāvu. Šajā gadījumā gan šis lielums tika noteikts, lai noskaidrotu, no kuras no kūdrām ķīmiskie elementi labāk skalojas ārā, respektīvi, jo lielāka elektrovadītspēja, jo vairāk materiāls desorbē elementus atpakaļ vidē. Kā jau iepriekš minēts, kūdras produktam "Mati" dzelzs nogulsnes tika pievienotas vairāk nekā pārējām kūdrām, tāpēc attēlā 3.1.2. redzams, ka elektrovadītspējas vērtība ir ievērojami augstāka. Savukārt atkal parādās Gāgu purva kūdras izmantošanas izvēle turpmākajiem pētījumiem. No tās elementi mazāk skalojas ārā, gan tie, kas dabiski atrodami kūdrā, gan pievienotie dzelzs savienojumi.

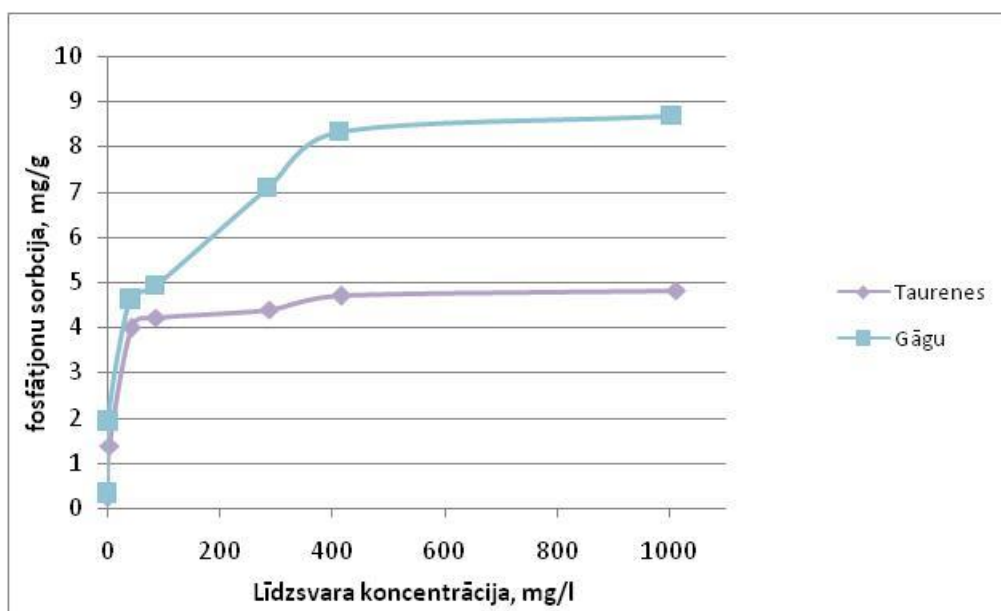


3.1.2. attēls. Filtrātu noteiktās elektrovadītspējas vērtības

### 3.2. Sorbcijas salīdzinājums Gāgu un Tauresnes purva kūdrām

Lai noteiktu maksimālo sorbcijas kapacitāti modificētajai kūdrai, kas iepriekšējā pētījumā uzrādīja augstāko efektivitāti (t.i., Gāgu kūdrai), bija nepieciešamas izveidot sorbcijas izotermas, kuras ir redzamas 3.2. attēlā. Maksimālā sorbcijas kapacitāte (4,81 mg P/g) noteikta arī Tauresnes modificētajai kūdrai, kura uzrādīja viszemāko sorbcijas efektivitāti. Abas kūdras labi sorbēja fosfātjonus šķīdumos, kuru koncentrācijas nebija lielākas par 100  $\text{PO}_4^{3-}$  mg/L, tomēr arī pie šīm, salīdzinoši nelielajām koncentrācijām, Gāgu purva kūdra uzrādīja par 14% augstāku sorbcijas efektivitāti nekā Tauresnes purva kūdra. Kad šķīduma koncentrācija sasniedza 250  $\text{PO}_4^{3-}$  mg/L,

Taurenes purva kūdras sorbcijas kapacitāte vairs būtiski nemainījās (jeb tika saniegts sorbcijas līdzsvars), pie šīs koncentrācijas tās sorbcijas efektivitāte bija par 23,5% zemāka nekā Gāgu purva kūdrai, kurai, savukārt, sorbcijas kapacitāte vairs strauji nepaaugstinājās pie šķīduma koncentrācijas vērtības 400  $\text{PO}_4^{3-}$  mg/L (šāda koncentrācija gan netika izmantota eksperimentos, bet to pietiekami precīzi iespējams nolasīt no 3.2. attēla). Kad šķīdums ar fosfātjoniem bija viskoncentrētākais, respektīvi, 1000  $\text{PO}_4^{3-}$  mg/L, Gāgu purva kūdras sorbcija (sorbēja 8,68 mg P/g) bija gandrīz par 29% augstāka nekā Taurenes purva. Secinājums, ko iespējams izdarīt no šī eksperimenta ir, ka Gāgu purva modificētā kūdra ir daudz labāks sorbents šķīdumos ar augstu fosfātu koncentrāciju nekā Taurenes purva kūdra, kas, savukārt, liecina par kūdras atbilstību domājamam praktiskajam pielietojumam t.i. notekūdeņu attīrīšanai, jo pat ļoti piesārņotos ūdeņos tik augstas fosfātu koncentrācijas, kādas izmantotas eksperimentos, parasti nav sastopamas.



3.2. attēls. Sorbcijas izoterms Taurenes un Gāgu purva kūdrām

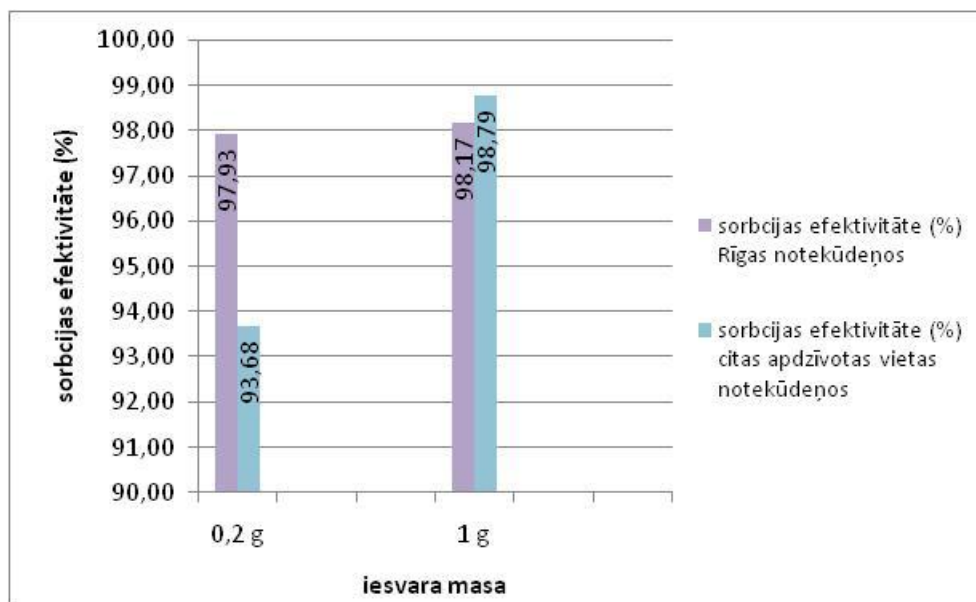
### 3.3. Fosfātjonu sorbcija notekūdeņos

Lai noteiktu, cik labi modificētā kūdra sorbē fosfātjonus notekūdeņos, par izejmateriālu tika izmantota Gāgu purva kūdra, kam iepriekš bija noteikta visaugstākā sorbcijas efektivitāte. 3.3. attēlā redzams salīdzinājums starp abiem izmantotajiem notekūdeņiem un iesvara masām. Sorbcijas efektivitāte Rīgas notekūdeņos ar abām iesvara masām ir gandrīz vienāda, sorbētais

fosfora daudzums attiecīgi 0,2 g un 1,0 g iesvaram - 1,49 mg P/g un 0,30 mg P/g. Sorbcijas efektivitāte iesvara ar lielāko masu palielinājusies tikai par 0,24%, kas nozīmē, ka gandrīz viss Rīgas notekūdeņos esošais fosfors tiek sorbēts jau tad, kad modificētās Gāgu purva kūdras iesvara masa ir 0,2 g. No šī rezultāta izriet secinājums, ka attiecībā uz šiem ūdeņiem, iesvara masa var būt arī mazāka par 1,0 g, piemēram, optimālais lielums iespējams ir 0,5 g.

Pēc grafika var spriest, ka citas apdzīvotas vietas notekūdeņu attīrīšanai optimālais kūdras daudzums vajadzīgs lielāks kā 0,2 g, jo pie šīs iesvara vērtības kūdra sorbē 1,6 mg P/g, savukārt 1 g modificētās kūdras sorbē 0,34 mg P/g. Tā kā, palielinot iesvara daudzumu 5 reizes, efektivitāte ir pieaugusi par 5,11%, jāizdara secinājums, ka lielākā daļa fosfātu tiek sorbēta jau pie iesvara masas, kas nedaudz lielāka par 0,2 g, kas, tāpat kā otrā apskatītajā gadījumā, nozīmē, ka maksimālo efektivitāti, iespējams, var sasniegt arī izmantojot mazāk nekā 1 g modificētās Gāgu purva kūdras. Šajā gadījumā optimālā iesvara vērtība varētu būt 0,7 g.

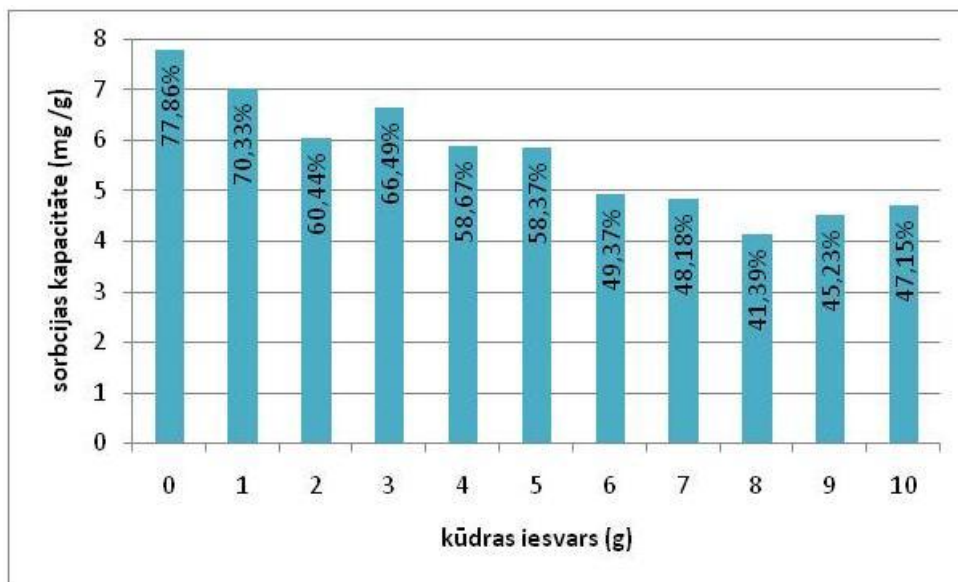
Kā jau minēts literatūras apskatā, izmantojot bioloģiskās un ķīmiskās notekūdeņu attīrīšanas metodes, iespējams atbrīvoties līdz 98% no ūdeņus piesārņojošā fosfora. Iegūtie rezultāti pierāda, ka modificētās kūdras fosfātu sorbcijas efektivitāte ir vienlīdzīga ar minētajām attīrīšanas metodēm, šī metode ir lētāka un ar daudz mazāku ietekmi uz vidi, jo ar fosfātiem piesātināto kūdru iespējams izmantot kā augsnes uzlabošanas produktu un šī resursa iegūšana prasa mazākus ieguldījumus nekā citi ķīmiskie vai bioloģiskie notekūdeņu attīrīšanas mehānismi un metodes, kas tiek izmantotas pašlaik.



3.3. attēls. Sorbcijas efektivitāte notekūdeņos atkarībā no iesvara masas

### 3.4. Gāgu purva kūdras sorbcijas kapacitātes noteikšana

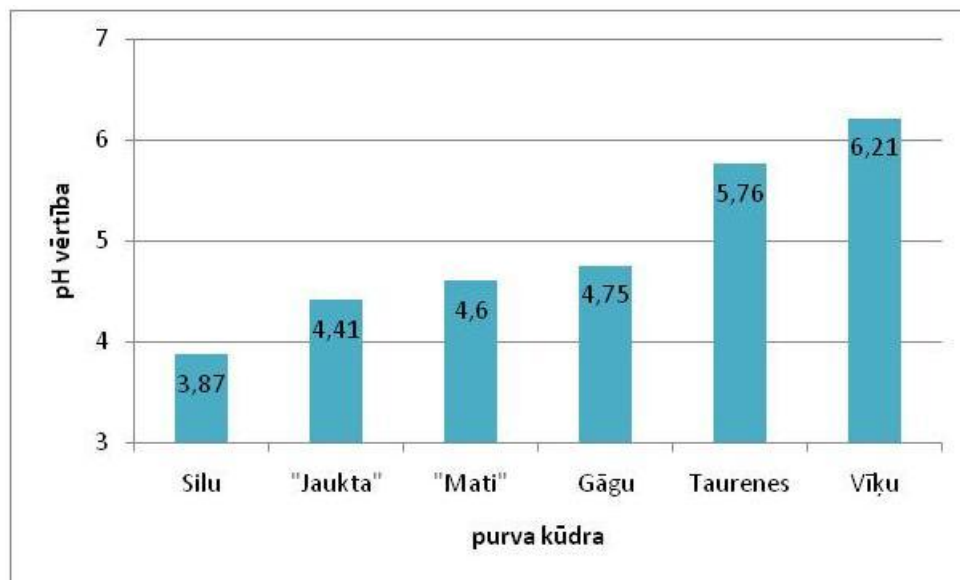
Tā kā modificēta Gāgu purva kūdra uzrādīja augstāko sorbcijas efektivitāti, tā tika izmantota eksperimentā, kurā tika ar dzelzs un kūdras daudzuma attiecībām. Rezultāti attēloti 3.4. attēlā, kur klāt pievienotās vērtības nozīmē sorbcijas efektivitāti. Kā jau iepriekš noskaidrots, dzelzs savienojumi labi sorbē fosfātjonus, tāpēc likumsakarīgi, ka paraugā, kuram klāt nebija kūdras, sorbcijas kapacitāte ir visaugstākā. Pēc iegūtajiem rezultātiem jāsecina, ka pakāpeniski samazinot dzelzs nogulšņu/kūdras attiecību iesvarā, tiek sorbēts mazāks daudzums fosfora. Tomēr redzams, ka gadījumā, kad kūdras iesvars ir 3 g, sorbcija notiek daudz efektīvāk nekā, kad iesvars ir 2 g; šeit acīmredzot radusies kļūda, jo šāds pēkšņs sorbcijas kapacitātes lēciens citādāk nav ne teorētiski, ne praktiski izskaidrojams. Vislabāk fosfātjonus šķīdumā sorbē modificētā kūdra, kuras iesvars bijis 1 g un 2 g. Attēlā pie iesvara vērtībām 9 g un 10 g redzams, ka sāk parādīties efektivitātes palielināšanās tendence. Šeit iespējama neprecizitāte kļūdas robežās. Visticamāk, ka 9 g un 10 g sorbcijas kapacitātes rezultāts ir ļoti līdzīgs 8 g iesvara sorbcijai.



3.4. attēls. Gāgu purva kūdras sorbcijas kapacitātes atkarība no parauga iesvara

### 3.5. Sorbcijas atkarība no kūdras pH

Kā jau iepriekš minēts par Xiong un Mahmood pētījumu (Xiong&Mahmood, 2010), visefektīvāk kūdra fosforu sorbē tad, kad tās pH ir 6,5. Attēlā 3.5. redzamas kūdras pH vērtības. Viķu purva kūdra uzrādīja vislielāko pH vērtību un vistuvāko domājamai efektīvākajai, bet kā pierādījās turpmākajos eksperimentos, šajā gadījumā kūdra ar vāji skābu pH nesorbēja vislielāko daudzumu fosfātjonu. Tā kā jau iepriekš tika izdarīts secinājums, ka Gāgu purva kūdra ir visefektīvākais no izmantotajiem sorbentiem, pēc šī pētījuma rezultātiem tieši skābas reakcijas kūdras izmantošana ir visieteicamākā, lai atbrīvotos no fosfora šķīdumos. Dreijalte (Dreijalte, 2012) savā pētījumā izmantoja modificētu Silu purva kūdras paraugu. Minētajā gadījumā kūdras parauga pH gan tika pakāpeniski palielināts, tāpēc tagad, kad parauga pH bija konstanti stirpi skābs, tā sorbcija bija daudz mazāka, tāpēc iegūtajos rezultātos Silu purva kūdra netiek minēta kā efektīvākais sorbents. Pēc veiktajiem eksperimentiem jāsecina, ka kūdras pH nav vērtība, kas ir limitējoša gadījumā, kad nepieciešama atbrīvošanās no fosfātjonu.

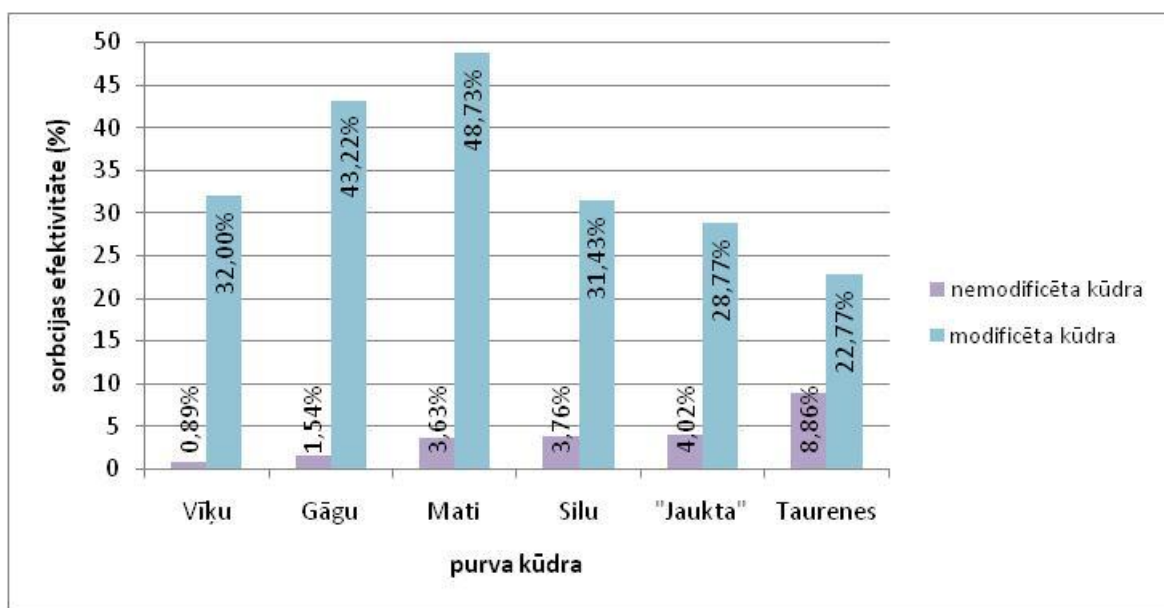


3.5. attēls. Kūdras noteiktās pH vērtības

### 3.6. Modificētas un nemodificētas kūdras sorbcijas efektivitātes salīdzinājums

Attēlā 3.6. redzams salīdzinājums starp nemodificētu (izejas) un modificētu kūdras paraugu, kas tika izmantota pētījumā. Procentuālās vērtības vislabāk parāda atšķirības. Arī šajā gadījumā

sorbcijas vērtību noteikšanai tika izmantots izejas šķīdums ar  $\text{PO}_4^{3-}$  koncentrāciju 25 mg/L. Kūdras produktam "Mati" ir vislielākā efektivitāte, bet, kā iepriekš minēts, tam tika pievienots visvaiāk dzelzs nogulšņu tā kā rezultātu nevar objektīvi salīdzināt ar pārējiem, tomēr nemodificētajiem "Matiem" procentuālā vērtība ir viena no augstākajām, tā kā, iespējams, pievienojot arī tik pat lielu daudzumu dzelzs kā citām kūdrām, efektivitāte būtu sagaidāma pietiekami augsta. Visu kūdru efektivitāte ir daudzkārt uzlabojusies, pievienojot tām dzelzs savienojumus, tā kā kārtējo reizi iespējams pierādīt, ka Fe savienojumu klātbūtne būtiski uzlabo fosfātanjonu piesaisti. Gāgu purva kūdras efektivitāte, to modificējot, ir pieaugusi par vairāk nekā 28 reizēm. Šajā gadījumā redzams, ka neapstrādātu kūdru visdrīzāk neatmaksātos izmantot ne notekūdeņu, ne citu piesārņotu ūdeņu attīrīšanā (piemēram, Baltijas jūras, eitrofu ezeru), jo izdevumi pārsniegtu ieguvumus un tā būtu lieka un neilgtspējīga resursu izmantošana. Vīķu purva kūdras efektivitāte ir pieaugusi 36 reizes. Tas liecina par to, ka kūdra un dzelzs nogulsnes ir labi saistījušās un bijusi iespējama efektīva sorbcija. Silu un "Jauktās" kūdras efektivitātes pieaugušas attiecīgi 8 un 7 reizes. Modificētā Taurenas purva kūdra fosfātus sorbējusi tikai 2,5 reizes labāk nekā nemodificētā, kas savukārt sorbējusi vairāk nekā 2 reizes labāk nekā pārējās nemodificētās kūdras. No šiem rezultātiem izriet svarīgs secinājums, ka augstākās iespējamās efektivitātes sasniegšanai katrai no kūdrām ir nepieciešams savs daudzums dzelzs nogulšņu un modifikācijas process ir atkarīgs galvenokārt no kūdras spējas saistīties ar Fe savienojumiem.



3.6. attēls. Nemodificētu un modificētu kūdru sorbcijas efektivitātes salīdzinājums

## SECINĀJUMI

1. Iepriekšējie pētījumi parāda, ka plaši tiek pētītas biosorbentu izmantošanas iespējas, jo palielinās nepieciešamība pēc dabiskas izcelsmes sorbentiem, kuru izmantošana ir ekonomiski izdevīga. Ņemot vērā, ka Latvijā kūdra ir plaši pieejams dabas resurss, ir svarīgi pētīt jaunas un inovatīvas iespējas, kā to izmantot, t.sk., kā sorbentu piesārņotu ūdeņu attīrīšanā.
2. Nemodificētas kūdras fosfātjonu sorbcijas efektivitāte ir salīdzinoši zema, savukārt to modificējot ar dzelzs hlorīdu, tā tika palielināta līdz pat 36 reizēm. Rezultāti parāda, ka modificēšanas efektivitāti (līdz ar to tās spēju saistīt fosfātjonus) ietekmē kūdras fizikālķīmiskās īpašības.
3. Modificēta augstā tipa spilvju - sfagnu kūdras paraugs, kas ievākts Gāgu purvā, ir efektīvākais no izmantoto kūdru veidiem, sasniedzot 99% fosfātjonu sorbcijas efektivitāti notekūdeņos.
4. Modificēta kūdra ir materiāls, kuram ir liels potenciāls tikt izmantotam notekūdeņu attīrīšanas iekārtās, jo tā spēj efektīvi saistīt notekūdeņos esošos fosfātjonus, un kūdra ir viegli pieejams materiāls, neprasa lielus ieguldījumus un tā ir izmantojama pēc lietošanas, neradot atkritumus un papildu slodzi uz vidi.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- Abdolali, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C. & Tung, K.I. 2014. Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*.
- Achak, M., Hafidi, A., Ouazzani, N., Sayadi, S. & Mandi, L. 2009. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 166, 117-125.
- Ali, I., Asim, M. & Khan, T. 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*. 113, 170-183.
- 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.
- Cucarella, V. & Renman, G. 2009. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments – a comparative study. *Journal of Environmental Quality*. 38, 381-392.
- Dreijalte, L. 2012. Fosfātjonu sorbcija uz kūdras un tās modifikācijas produktiem: bakalaura darbs. Rīga, LU Ģeogrāfijas un zemes zinātņu fakultāte, Latvijas Universitāte.
- HACH, 1992. *Hach Water Analysis Handbook, 2nd edn*. Loveland, Colorado, Hach Company.
- Han, J., Hur, N., Choi, B. & Min, S. 2003. Removal of phosphorus using chemically modified lignocellulosic materials. *6th Inter-Regional Conference on Environment-Water “Land and Water Use Planning and Management”*.
- Heavey, M. 2003. Low-cost treatment of landfill leachate using peat. *Waste Management*. 23, 447-454.
- HELCOM. 2009. *Eutrophication in the Baltic Sea. An integrated thematic assessment of the effects of nutrient enrichment in the Baltic Sea region*. Baltic Sea Environment Proceedings No. 115B
- HELCOM, 2014. *Eutrophication status of the Baltic Sea 2007-2011. A concise thematic assessment*. Baltic Sea Environment Proceedings No. 143
- Ho, Y.S. 2008. Application of biosorbents on wastewater treatment. *International Journal of Environment and Pollution*, 34, 14-27.
- Jankēvica, M. 2012. Fosfors Latvijas ezeros - mīts vai realitāte? *Vides Vēstis*, Nr. 3. (140), 32 - 48.
- Kļaviņš, M. 2009. *Vides piesārņojums un tā iedarbība*. Rīga. LU Akadēmiskais apgāds.

- Leader, J. W., Dunne, E. J. & Reddy, K. R. 2008. Phosphorus sorbing materials: sorption dynamics and physicochemical characteristics. *Journal of environmental quality*, 37(1), 174-81.
- Lusk, M., Toor, G.S. & Obreza, T. 2013. *Onsite Sewage Treatment and Disposal Systems: Phosphorus*. Florida, University of Florida.
- Mezenner, N. Y. & Bensmaili, A. 2009. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*. 147(2-3), 87-96.
- Nikodemus, O., Kārklīņš, A., Kļaviņš, M. un Melecis, V., 2008. *Augsnes ilgtspējīga izmantošana un aizsardzība*. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds.
- Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S. & Tung, K.I. 2013. Feasibility of iron loaded "okara" for biosorption of phosphorous in aqueous solutions. *Bioresource Technology*. 150, 42-49.
- Robalds, A. 2010. Mikroelemenu sorbenti uz kūdras bāzes: maģistra darbs. Rīga, LU Ģeogrāfijas un zemes zinātņu fakultāte, Latvijas Universitāte.
- Seo, D. C., Cho, J. S., Lee, H. J. & Heo, J. S. 2005. Phosphorous retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. *Water research*. 39(11), 2445-7.
- Suni, S., Kosunen, A.L., Hautala, M., Pasila, A., Romantshkuk, M. 2004. Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil-spills. *Marine Pollution Bulletin*. 49, 916-921.
- Šīre, J. 2010. Composition and properties of humic acids in raised bog peat. Thesis for doctor's degree in environmental science. Rīga. LU Akadēmiskais apgāds.
- Zhong-liang, S. H. I., Fu-mei, L. I. U., & Shu-hua, Y. A. O. 2011. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe ( III ) oxide. *New carbon materials*. 26 (4), 299-306.
- Wahab, M.A., Jelladi, S. & Jedidi, N. 2010. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. *Bioresource Technology*. 101, 5070-5075.
- Ngah, W.S. & Hanafiah, M.A.H.M. 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology*. 99, 3935-3948.
- Wang, J. & Chen, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*. 27, 195-226.
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R.G. & Modelski, S. 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*. 265, 126-134.
- Xiong, J. B., & Mahmood, Q. 2010. Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat. *Desalination*. 259(1-3), 59-64.

Yasemin, B. & Zeki, T. 2007. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorbtion. *Journal of Environmental Sciences*. 19, 160-166.

### Normatīvie akti

EIROPAS KOMISIJA, 2010. EIROPAS PARLAMENTA UN PADOMES REGULA (ES) Nr. .../..., ar kuru groza Regulu (EK) Nr. 648/2004 attiecībā uz fosfātu un citu fosfora savienojumu izmantošanu mājsaimniecības veļas mazgāšanas līdzekļos IETEKMES NOVĒRTĒJUMA KOPSAVILKUMS. Komisijas dienestu darba dokuments.

EIROPAS PARLAMENTA UN PADOMES DIREKTĪVA (EK) Nr. 91/271/EEC par pilsētu notekūdeņu attīrīšanu. Pieņemta 21.05.1991.

Noteikumi par piesārņojošo vielu emisiju ūdenī, 34, noteikumi. Pieņemts 22.01.2002. Latvijas Republikas Ministru kabinets.

### Interneta resursi

HELCOM, 2014. Waste water. *Baltic sea action plan*. Sk. 14.04.2014. Pieejams: <http://helcom.fi/action-areas/waste-water>

Kļaviņš, M. 2010. *Kas ir kūdra*. Sk. 24.02.2014. Pieejams: <http://www.lu.lv/vpp/zeme/kudra/parkudru/>

Knipše, S. 2013. *Pievienot kūdrai vērtību, lai mazāk ir vairāk*. Sk. 24.02.2014. Pieejams: <http://www.db.lv/laikraksta-arhivs/zala-ekonomika/pievienot-kudrai-vertibu-lai-mazak-ir-vairak-386317>

Latvijas Vides Investīciju Fonds, 2010. *Notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģiju priekšrocības un trūkumi*. Sk. 23.02.2014. Pieejams: [http://www.lvif.gov.lv/?object\\_id=990%20\(salidzinajums\)](http://www.lvif.gov.lv/?object_id=990%20(salidzinajums))

*Notekūdeņi*. 2013. Latvijas Vides, Ģeoloģijas un Meteoroloģijas centrs. Sk. 23.02.2014. Pieejams: <http://www.meteo.lv/lapas/vide/udens/notekudeni/notekudeni?id=1198&nid=428>

Rīgas ūdens. 2012. *Kanalizācija*. Rīgas ūdens. Sk. 27.04.2014. Pieejams: <https://www.rigasudens.lv/pakalpojumi/kanalizacija/>

Sprūds, J. 2010. *Notekūdeņu attīrīšana no slāpekļa nav mērķtiecīga*. Sk. 21.01.2014. Pieejams: <http://www.ezeri.lv/blog/law/1695/>

## Pateicība

Izsaku pateicību darba vadītājam *Mg.dab.zin.* Artim Robaldam par palīdzību un ieguldīto laiku bakalaura darba izstrādē.

Bakalaura darbs „Fosfātjonu sorbcija, izmantojot ar dzelzs savienojumiem modificētu kūdru”  
izstrādāts LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie  
informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autore: Marta Garā

\_\_\_\_\_  
paraksts

\_\_\_\_\_  
datums

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Zinātniskais vadītājs: *Mg. dab.zin.* Artis Robalds

\_\_\_\_\_  
paraksts

\_\_\_\_\_  
datums

Recenzents: *Mg.dab.zin.* Linda Ansonē

Darbs iesniegts Vides zinātnes nodaļas lietvedībā:

\_\_\_\_\_  
datums

Nodaļas lietvede: dr. ģeogr. Inese Silamiķele

\_\_\_\_\_  
paraksts

\_\_\_\_\_  
datums

Noslēguma darba aizstāvēšanas rezultāti:

Bakalaura darbs aizstāvēts vides zinātnes bakalaura akadēmisko studiju gala pārbaudījumu  
komisijas sēdē

.....  
gads, datums, mēnesis

protokola nr. ....

vērtējums .....

Sekretārs:

\_\_\_\_\_  
paraksts

\_\_\_\_\_  
datums