

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ГЛИНИСТОГО СОРБЕНТУ

Сакалова Г.В., Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, д.т.н., професор, Україна

Василінич Т.М., Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, к.т.н., доцент, Україна

Петрук Г.Д., Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, к.т.н., доцент, Україна

Трач І.А., Вінницький національний технічний університет, к.т.н, доцент кафедри екології та екологічної безпеки, Україна

Abstract

In the work main methods of nutrient removal from wastewater are discussed, perspective technologies and techniques are presented.

The contains recommendations for optimal conditions for the deposition of ammonia nitrogen from an ion exchange regenerator for further use as an ammonium fertilizer.

In the course of research, the ion-exchange material of the natural zeolite of the Sokyrnytsia deposit reached a breakthrough, after which the ion-exchange material was regenerated by pumping 30 g/l NaCl through it. The maximum saturation of the ion exchange material was determined by increasing the electrical conductivity of the solution at the outlet of the column.

The studies were performed at different molar ratios of magnesium and phosphate ions and at different pH values. The obtained data were compared with the initial concentrations in the model solution of the corresponding ions to determine the deposition efficiency. The maximum efficiency of nitrogen ammonium removal has been established.

According to the results of the best variants, the deposition of real ion exchange concentrates was carried out.

The moisture level was set during the drying of mineral fertilizers. Based on the moisture values, we determined the sediment content, which is close to the number of water molecules to the formula of the fertilizer $MgNH_4PO_4 \cdot 5H_2O$.

Complex phosphorus fertilizer struvite is characterized. It was performed a comparative agronomic evaluation of synthetic struvite. The influence of struvite on the processes of germination of cultivated plants has been conducted. The results show that the method of obtaining struvite does not significantly affect the processes of germination of wheat, and the determining factor for the effectiveness of fertilizers is the way of its application and dosage.

Вступ

Надходження біогенних елементів до поверхневих вод відбувається через природні чинники (вимиванням з верхнього шару ґрунту, атмосферними опадами, промисловими та господарсько - побутовими стічними водами, стоками сільськогосподарських угідь та тваринних комплексів). Внаслідок цього відбувається евтрофікація таких водойм, підвищується їх некорисна продуктивність, відбувається посилений розвиток фітопланктону, водоростей тощо. Коли вміст фосфору та азоту у воді перевищує критичний рівень, прискорюються життєві процеси водних організмів. Як наслідок, починається масовий розвиток планктонних водоростей («цвітіння» води). Вода набуває неприємного запаху і присмаку, її прозорість знижується, збільшується кольоровість, підвищується вміст розчинених і завислих органічних речовин. В глибинній зоні посилюється анаеробний обмін, нагромаджується сірководень, аміак тощо. Порушуються окислювально-відновлювальні процеси і виникає дефіцит кисню. Це призводить до загибелі цінних видів риб і рослин, вода стає непридатною не тільки для пиття, але й для купання. Така евтрофікована водойма втрачає господарське і біогеоценотичне значення. При розкладанні

водоростей у великих кількостях виділяється метан, аміак, сірководень. Біомаса фітопланктону під час «цвітіння» збільшується до $2,5 \div 10,0$ г/см³, тоді як в оліготрофних водоймах вона в нормі складає $0,1 \div 0,4$ мг/дм³.

Розкладання солей амонію веде до вивільнення аміаку, який є токсичним для флори і фауни. Крім того, в результаті окиснення амонійного азоту знижується вміст кисню до 22 – 44% від загальної кількості кисню, розчиненого у воді. Як наслідок взаємодії аміаку з активним хлором в процесі знезараження води на станціях підготовки питної води відбувається утворення хлорамінів. Ці сполуки є токсичними та мутагенними. В цілому при застосуванні у водопідготовці вод з підвищеним вмістом амонію спостерігається підвищення поглинання хлору у воді та зниженню ступеня її знезараженості, що є неприпустимим для господарсько-побутових цілей.

Присутність сполук азоту в стічних водах викликає в водоймах масовий розвиток планктону, водоростей, появу присмаків і запахів води, порушення кисневого режиму і норм життєдіяльності гідробіонтів, створює додаткові труднощі при очищенні води водойм, що використовується для господарсько-питних і виробничих цілей. Присутність іону амонію у водоймі надає сильний токсичний вплив на рибу, наявність нітритів у питній воді викликає онкологічні захворювання, нітратів - метгемоглобінемію у дітей. Присутність сполук азоту в оборотній воді призводить до біологічного обростання трубопроводів і технологічного обладнання. Сполуки азоту, що містяться в стічних водах великої кількості галузей промисловості, а саме: хімічної, нафтохімічної, медичної, мікробіологічної, металургічної, коксо-хімічної, харчової, агрохімічної, а також в господарсько-побутових і підземних водах. Очищення води від сполук азоту класичними методами вимагає дорогих реагентів і обладнання, ці методи складні в експлуатації і малоефективні. Стічні води зазначених галузей промисловості очищаються звичайними біологічними методами (в аеротенках), проте сполуки азоту практично не вилучаються.

Мета дослідження – на основі експериментальних даних розробити рекомендації щодо оптимальних умов осадження амонійного азоту з регенерату іонного обміну та встановлення його придатності для використання в органічному виробництві продукції рослинництва.

Розробка нових високоефективних технологічних схем очистки води на існуючих очисних спорудах, а також удосконалення існуючих схем регенерації та утилізації адсорбентів і видалених поллютантів дозволить вирішити проблеми скиду недостатньо очищених стічних вод у водні об'єкти. Вдосконалення реагентної очистки стоків з застосування технології нітриденітрифікації в поєднанні з дефосфатизацією за вимагає детального вивчення процесу утворення осаду магнійамонійфосфату, що відповідає за властивостями і хімічним складом біогенному мінералу струвіту - $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Осадження амонію з міських стоків

Можливість концентрування іонів амонію зі стоків з використанням іонного обміну попередньо досліджувались рядом авторів (Мальований А.М., Мальований М.С., Ятчишин і Плаза, 2011; Tulaydan, Malovanyu & Kochubei, 2017; Sakalova, Vasylynych, Shevchuk & Tkachuk, 2018). У цих дослідженнях іонообмінні матеріали КУ-2-8 або природний цеоліт Сокирницького родовища (Закарпаття) насичували іонами амонію з модельних стоків у колонному апараті

Вихідний модельний розчин містив $40 \text{ мг/дм}^3 \text{ NH}_4^+ - \text{N}$ рН = 6 при загальному вмісті катіонів $2,46 \text{ мекв/дм}^3$. Результати насичення катіоніту КУ-2-8 та природного цеоліту модельним розчином та подальшої регенерації представлені у таблиці 1. Максимальне насичення іонообмінного матеріалу визначали за зростанням електропровідності розчину на виході з колони.

Результати насичення іонообмінного матеріалу
амонієм його подальшої регенерації

Показник	Використання катіоніту КУ-2-8	Використання природного цеоліту
Об'ємна витрата модельного р-ну, 10^{-3} ОК/с	11,4	9
Перші сліди NH_4^+ в очищеній воді, ОК	92	70
Динамічна обмінна ємність, мг NH_4^+ -N/г	10,1	4
Об'ємна витрата р-ну для регенерації, 10^{-3} ОК/с	1,9	2
Об'єм розчину для регенерації, ОК	13	120
Ступінь регенерації, %	98	90

Було визначено, що найбільш оптимальними умови процесу реагентного осадження амонійного азоту при початковій концентрації NH_4^+ в перерехунку на азот – 550 мг/л є рН 9 та стехіометричне співвідношення $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1,5 : 1 : 1,5$. При цьому частка адсорбованих іонів NH_4^+ -N – 52,69%, PO_4^{3-} – 96,6%. При початковій концентрації NH_4^+ -N – 470 мг/л оптимальними умови процесу реагентного осадження амонійного азоту є рН 8,5 та стехіометричне співвідношення $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1,5 : 1 : 1,5$. При максимальній ефективності видалення амонійного азоту ступінь вилучення PO_4^{3-} також максимальна при рН 8,5 та при співвідношенні $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1,5 : 1 : 1,5$.

Отже встановлено, що максимальна ефективність видалення амонійного азоту досягається в межах рН 8,5 – 9 та при співвідношенні $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1,5 : 1 : 1,5$. Зміна співвідношення $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$ при даних рН призводить до зменшення ефективності видалення NH_4^+ . Подальше зростання рН призводить до різкого зменшення ефективності видалення іонів амонію.

Результати лабораторних досліджень зведені у комбіновану діаграму, яка показує ефективність осадження NH_4^+ -N в залежності від рН при співвідношенні $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1,5 : 1 : 1,5$ (Рис.1).

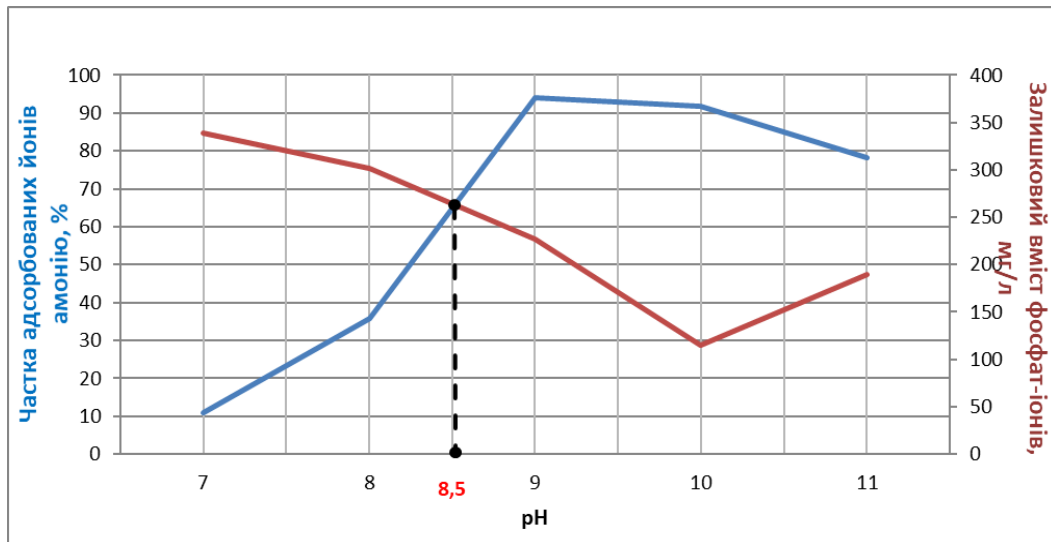


Рис. 1. Оптимальні умови одночасного вилучення іонів амонійного азоту та фосфат-іонів у розчині $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1,5:1:1,5$

Також проводилось осадження реальних концентратів іонного обміну. При цьому ступінь осадження іонів NH_4^+ для концентрату вилученого з катіоніту складав 94,5%, а для концентрату, вилученого з цеоліту 93,91%, тобто результати мало різняться від значень модельних концентратів, в яких частка адсорбованих іонів NH_4^+ – 93,91%

Розрахунок вологості осаду дав можливість встановити формулу кристалогідрату $MgNH_4PO_4 \cdot 5H_2O$, яка близька до формули мінерального добрива струвіт $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Встановлення ефективності струвіту за впливом на врожайність сільськогосподарських культур.

Для проведення досліджень обирають два види рослин, які відносяться до однієї з категорій. Категорія 1 – однодольні рослини: жито, рис, овес, пшениця, ячмінь, сорго звичайне, кукурудза. Категорія 2 – дводольні: гірчиця біла, ріпак, редька, редис та ріпа дика, китайська капуста, крес-салат садовий, томат, біб.

Ефективність дії синтетичного струвіту визначали за такими показниками: за динамікою пророщування насіння редьки посівної та насіння

пшениці м'якої озимої. Схожість і енергію проростання насіння пшениці м'якої озимої, відповідно у трьох і п'ятикратній повторюваності із чистої фракції насіння по 10 штук визначали, використовуючи наступні схеми дозування магній-амоній фосфату (МАФ):

1. Контроль (дистильована вода);
 - 1.1. Норма внесення МАФ 0,025 г/мл дистильованої води;
 - 1.2. Норма внесення МАФ 0,068 г/мл дистильованої води;
- 2.1. Норма внесення МАФ 0,025 г/мл 1%-вого розчину лимонної кислоти;
- 2.2. Норма внесення МАФ 0,068 г/мл 1%-вого розчину лимонної кислоти;
- 3.1. Норма внесення МАФ 0,025 г/мл 2%-вого розчину лимонної кислоти;
- 3.2. Норма внесення МАФ 0,068 г/мл 2%-вого розчину лимонної кислоти.

Результати досліджень проростання насіння редьки посівної (*Raphanus sativus* L.) сорту Сакса представлені у таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив струвіту на проростання насіння редьки
посівної (*Raphanus sativus* L.) сорту Сакса

№ дослідю	Схожість насіння, %	Відхилення від контролю, %	Тривалість пророщування, діб	Енергія проростання, %
1. Контроль	90,0	-	1	90,0
1.1.	93,3	3,3	2	93,3
1.2.	93,3	3,3	2	93,3
2.1.	90,0	0	2	90,0
2.2.	86,7	-3,3	3	86,7
3.1.	86,7	-3,3	3	86,7
3.2.	80,0	-10	4	76,7

В результаті п'ятиденного пророщування насіння редьки посівної встановили, що у контрольному варіанті, на дистильованій воді, насіння проросло уже на другий день експерименту. У варіантах з розчином лимонної кислоти схожість насіння складала в середньому 88,35% для варіантів другої групи і 83,35% для варіантів третьої групи. У варіантах з розчинами МАФ вищі показники проростання були характерні для водних розчинів, однак

імовірно, що струвіт сповільнював проростання насіння дослідної культури. Однозначно можна стверджувати, що розчин лимонної кислоти сповільнює проростання насіння редьки посівної і знижує показники проростання в більшій мірі за рахунок підкислення середовища. Значення показників вологості насіння редьки посівної підтверджують, що лимоннокисле середовище зменшує вологість пророщеного насіння, а це вказує на зниження ефективності його проростання.

Результати пророщування насіння пшениці представлені у таблиці 3. Пророщення насіння відбувалось впродовж 2 діб

Таблиця 3

Вплив струвіту на проростання насіння пшениці

№ дослідю	Схожість насіння, %	Відхилення від контролю, %
1. Контроль	93,3	-
1.1.	93,3	0,0
1.2.	93,0	-0,3
2.1.	83,3	-10,0
2.2	76,7	-16,6
3.2	77,7	-15,7
3.3	80,0	-13,3

Результати досліджень вказують, що у лимоннокислому середовищі застосування струвіту зменшує схожість і збільшує час проростання насіння пшениці. При цьому водний розчин струвіту, не змінює суттєво динаміку процесів пророщування. Отже, використання струвіту на стадії пророщування насіння є малоефективне.

Дослідження по пророщенню насіння пшениці на водній культурі проводили, визначаючи приріст кореневої системи для розчинів, що містили відповідно струвіт (0,068 г/мл) одержаний реагентним методом (Sr) і добриво з концентрату іонного обміну при його осадженні (Sk). Результати досліджень представлені у таблиці 4.

Вплив струвіту на морфологічні зміни кореневої системи

Варіант	I-день		II-день		III-день		IV-день		V-день		П _б
	D	П _л	d	П _л	D	П _л	d	П _л	d	П _л	
Контроль	1,4	1,4	1,8	0,4	2,3	0,5	2,9	0,5	3,6	0,7	0,72
Sr1	1,6		1,9	0,3	2,7	0,8	3,3	0,6	4,0	0,7	0,8
Sr2	1,8		1,9	0,1	2,4	0,5	3,1	0,6	3,8	0,7	0,76
Sr3	1,7		2,3	0,6	2,7	0,4	3,2	0,5	3,9	0,7	0,78
Sr4	1,8		2,1	0,3	2,6	0,5	3,0	0,4	3,8	0,8	0,76
Sr5	2,1		2,2	0,1	2,8	0,6	3,0	0,2	3,8	0,8	0,76
Середнє значення Sr	1,8	2,08	2,08	0,28	2,64	0,56	3,12	0,48	3,86	0,74	0,77
Sk	1,6		2	0,4	2,7	0,7	3,2	0,5	4,1	0,9	0,82
Sk	1,4		2,4	1,0	3,1	0,7	3,5	0,4	4,1	0,6	0,82
Sk	1,5		2,1	0,6	2,8	0,7	3,0	0,2	3,6	0,6	0,72
Sk	1,8		2,4	0,6	2,9	0,5	3,2	0,3	3,9	0,7	0,78
Sk	2,1		2,4	0,3	3,0	0,6	3,3	0,3	3,9	0,6	0,78
Середнє значення Sk	1,68	1,68	2,06	0,38	2,9	0,84	3,28	0,38	3,92	0,64	0,78

Аналізуючи результати, представлений у таблиці 4, можна стверджувати, що наявність струвіту сприяє видовженню кореневої системи. В середньому щоденний приріст для контрольних варіантів становить 0,72 см та $0,77 \div 0,78$ см для варіантів із струвітом. При цьому середня довжина кореневої системи рослин у варіантах із струвітом на 5-6% більша.

Лінійний приріст кореневої системи у випадку контрольного варіанту спостерігаємо найбільшим на 5 день проростання. Такий же показник маємо при використанні струвіту, отриманого реагентним способом. В той же час, використання струвіту, отриманого з концентрату іонного обміну дає найбільший приріст кореневої системи на 3 день і чисельно це відхилення досить значне, в порівнянні з іншими варіантами – відхилення становить майже 35%. Можливо ця зміна пов'язана із можливими домішками цеоліту, що присутній в такому добриві, адже цеоліт теж використовують як поживне середовище. В цілому можна констатувати, що походження струвіту мало впливає на морфологічні зміни кореневої системи пшениці у водній культурі. Що до змін надземної частини, то вони практично відсутні.

Дослідження по визначенню ефективної кількості струвіту, необхідного для внесення в ґрунт для підвищення врожайності пшениці проводили протягом 10 днів. Попередньо визначено (Макаренко та ін., 2013), що у випадку норми внесення амоній-фосфатного добрива вище 150 кг/га, продукція не може вважатись екологічно безпечною для споживання.

Дослідження проводили за трьома варіантами:

№1 Контроль – пророщення насіння пшениці у ґрунті без дозування добрива.

№2 С80 – внесення сухого добрива у ґрунт разом з насінням у кількості 80 кг/га;

№3 С140 – внесення сухого добрива у ґрунт разом з насінням у кількості 140 кг/га.

Результати 10-ти денного терміну проростання визначали візуально та за морфологічними показниками надземної і кореневої частини (табл. 5).

Таблиця 5

Вплив мінерального добрива струвіт на ростові процеси пшениці м'якої озими

Варіант	Кількість листків	Середня довжина надземної частини, см	Середня довжина підземної частини, см	Маса підземної частини, г	Умовна щільність кореневої частини, г/см ³	Співвідношення надземної і підземної частини	
Контроль	1	4	23,85	8,5	0,019	0,0125	2,71:1
	2	5	28,9	10,5	0,01		
	3	6	28,12	7,5	0,015		
	4	5	23,44	9	0,012		
	5	5	25,1	12,3	0,017		
	С.з	5	25,9	9,56	0,015		
№3 С140	6	4	28,5	14,2	0,032	0,0189	2,56:1
	7	6	30,3	12,45	0,02		
	8	5	29,7	11	0,035		
	9	6	29,6	8,8	0,019		
	10	5	32,6	12,33	0,036		
	С.з	5,2	30,14	11,76	0,028		
№2 С80	11	5	29,82	13,12	0,037	0,0171	2,33:1
	12	5	29,2	12,37	0,04		
	13	4	30,3	14,5	0,024		
	14	5	31,7	13,5	0,028		
	15	6	30,9	11,8	0,02		
	С.з	5	30,38	13,06	0,028		

Аналізуючи результати, наведені у таблиці, можна стверджувати, що морфологічна структура при внесенні добрив суттєво не змінюється, оскільки показник співвідношення надземної і підземної частини близький за значенням для всіх варіантів. При внесенні струвіту зростає сира маса коренів при цьому найбільш щільна структура кореневої частини визначена для варіанту №3. Загалом внесення добрива сприяє ростовим процесам, про що свідчить більші значення довжини надземної та підземної частини рослин за варіантами внесення добрив у порівнянні з контролем. В цілому дозування струвіту у кількості 80 кг/га має забезпечити достатню урожайність пшениці оскільки така кількість добрива позитивно впливає на формування кореневої і надземної частин рослини.

Рекомендоване внесення добрива у кількості 80 кг/га потребувало додаткової екологічної перевірки з використанням хімічних методів для встановлення безпечних норм застосування добрива (Malovanyu, Sakalova, Vasylinych & Kryklyvuyi, 2019). Результати свідчать, що використання струвіту у заданій кількості збільшує вміст амоній-іонів в кореневій системі на 0,8%, а фосфатів на 1,15% і такі значення знаходяться в межах похибки експериментів.

Висновки

Реагентний метод дозволяє одночасно вилучати іони амонію до 95% та фосфат-іони – до 98%.

Встановлено, що найбільш оптимальними умовами процесу реагентного осадження амонійного азоту є стехіометричне співвідношення $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} = 1,5:1:1,5$ і при початковій концентрації $NH_4^+-N - 550$ мг/л рН = 9, а при початковій концентрації $NH_4^+ -N - 470$ мг/л рН=8,5.

Визначено формулу кристалогідрату $MgNH_4PO_4 \cdot 5H_2O$, яка близька за до формули мінерального добрива струвіту.

Доведено, що отримане добриво є добривом проголошеної дії і ефективно впливає на процеси проростання насіння та сприяє ростовим процесам, про що

свідчать більші значення довжини надземної та підземної частини рослини пшениці м'якої озимої.

Список літератури

- Malovanyu, M., Sakalova, H., Vasylynych, T., & Kryklyvyi, R. (2019). The Research on the Ammonium Concentrations in City Stocks and Further Sedimentation of Ion-Exchange Concentrate. *Journal of Ecological Engineering*. 20(1), 158–164.
- Sakalova, G., Vasylynych, T., Shevchuk, O., & Tkachuk, O. (2018). Perspectives of integration the technology of ion-exchanging ammonium extraction from the system of municipal drain water purification. *Ukrainian Journal of Ecology*. 8(1), 568-571.
- Tulaydan, Yu., Malovanyu, M., & Kochubei, V. (2017). Treatment of high-strength wastewater from ammonium and phosphate ions with the obtaining of struvite. *Chemistry & Chemical Technology*. 11(4). 463-468.
- Макаренко, Н. А., Мельничук, М. Д. та ін. (2013). Органічна сільськогосподарська продукція: основні вимоги до якості та умов виробництва: науково-методичні рекомендації. К.: НУБіП України.
- Мальований, А. М., Мальований, М. С., Ятчишин, Й. Й., & Плаза Е. (2011). Концентрування амонію зі стічної води з використанням колонних апаратів та іонообмінних матеріалів. *Екологія и промисленность*. № 29(4). 71–78.