

## АМОРФНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ ИЗ НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ В ДЕФОСФОТАЦИИ КОММУНАЛЬНЫХ СТОКОВ

Фокина Н. В., Майоров Д. В., Горбачева Т. Т.

## AMORPHOUS SILICA OBTAINED FROM NEPHELINE RAW MATERIALS IN THE DEPHOSPHORIZATION OF MUNICIPAL WASTEWATER

Fokina N. V., Mayorov D. V., Gorbacheva T. T.

### Аннотация

**Введение.** Рассматривается важность извлечения лабильной формы фосфора из сточных вод с возможностью его дальнейшего использования. Выделяются преимущества сорбционных методов, перспективы использования аморфного кремнезема в качестве мелиоранта, обладающего пролонгированным удобрительным эффектом. **Методы.** В работе проведено экспериментальное моделирование извлечения фосфатов из модельных растворов и иловой смеси региональных канализационных очистных сооружений. В качестве сорбентов использован аморфный кремнезем, полученный из местного нефелинового сырья методом кислотной переработки по запатентованной технологии. **Результаты.** Получен сорбент на основе аморфного кремнезема с диаметром пор 8,41 нм. Сорбционная емкость сорбента превышает 29 мгР/г по фосфатной форме, что соответствует среднему уровню извлечения фосфора, отмеченному для ряда сорбентов, применяемых в международной практике дефосфотации сточных вод при получении нетрадиционных мелиорантов. **Заключение.** Для эффективного извлечения фосфора из коммунальных стоков с получением нетрадиционного мелиоранта с удобрительным эффектом по Si и P достаточен расход сорбента 1 г/л.

**Ключевые слова:** аморфный кремнезем, сорбция, дефосфотация, коммунальные стоки.

### Abstract

**Introduction.** The paper addresses the importance of extracting the labile form of phosphorus from wastewater with the possibility of its further use. The advantages of sorption methods and the prospects of using amorphous silica as an ameliorant with a prolonged fertilizing effect are considered. **Methods.** We performed experimental modeling of phosphates extraction from model solutions and a sludge mixture from regional sewage treatment plants. Amorphous silica obtained from local nepheline raw materials in acid treatment using a patented technology was used as sorbents. **Results.** A sorbent based on amorphous silica with a pore diameter of 8.41 nm was obtained. Its sorption capacity exceeds 29 mgP/g in the phosphate form, which corresponds to the average level of phosphorus removal, noted for a number of sorbents used in the international practice of wastewater dephosphorization when producing unconventional ameliorants. **Conclusion.** For effective phosphorus removal from municipal wastewater to obtain an unconventional ameliorant with a fertilizing effect in terms of Si and P, sorbent consumption of 1 g/l is sufficient.

**Keywords:** amorphous silica, sorption, dephosphorization, municipal wastewater.

### Введение

Пристальное внимание к проблеме извлечения фосфора из сточных вод на глобальном уровне обусловлено двумя причинами: эвтрофикацией водоемов, являющихся источниками питьевого водоснабжения, и истощением мировых запасов фосфора, признаваемых невозобновляемыми [15]. Фактором риска нарушения экологического равновесия в поверхностных водах считается превышение концентрации 100 мкг/л наиболее лабильной формы фосфора — фосфатной [16].

На большинстве канализационных очистных сооружений Арктической зоны РФ средней производительности (20–50 тыс. м<sup>3</sup> в сутки) очистка вод от незначительной части биогенных элементов (N, P) происходит в аэротенках и вторичных отстойниках как побочный процесс — под влиянием микробиоты активного ила и/или соосаждения со взвешенными частицами. Например, среднегодовое содержание фосфора фосфатов (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) в осветленных коммунальных стоках города Апатиты (Мурманская область) с численностью населения 54,7 тыс. чел. составляет

2,4 мгР- $\text{PO}_4^{3-}$ /л и слабо меняется на последующих стадиях очистки. В настоящее время норматив сброса очищенных сточных вод в олиготрофные водоемы Крайнего Севера РФ снижен до 0,05 мг/л по  $\text{PO}_4^{3-}$  (или 0,0163 мг/л по Р- $\text{PO}_4^{3-}$ ). В международной практике для достижения необходимой в таком случае степени очистки (> 99 %) в технологическую схему включают третичную очистку с применением адсорбционных методов [6, 16, 18, 25].

Технологии применения сорбентов характеризуются низкими эксплуатационными затратами, простотой освоения и аппаратного оформления. Активно ведутся поиски сорбентов, использование которых в процессах дефосфатации сточных вод допустимо без их последующей регенерации [6]. При этом отработанный сорбент, как правило, пригоден к применению для почвенного размещения в качестве нетрадиционного фосфорсодержащего удобрения [9, 24, 25, 28].

В ряде работ сделан обзор наиболее перспективных сорбентов, применяемых в мировой практике для извлечения фосфора из муниципальных сточных вод, а также наиболее значимых факторов, влияющих на процесс дефосфатации [6, 9, 12, 18]. В перечень сорбентов, применяемых для получения фосфорных удобрений пролонгированного действия, включены оксиды и гидроксиды La, Zr, Fe, Al, Mn, Ti, Nb и Ce, графит, биоуголь, активированный уголь, ионообменные смолы, биополимеры (целлюлоза, хитозан), альгинат, коллагеновые волокна, модифицированные бентониты, золы уноса ТЭЦ, красный шлам.

Одним из перспективных направлений рационального использования вторичных ресурсов — фосфора и отработанного сорбента — для почвенного размещения является глубокая очистка сточных вод канализационных очистных сооружений. В целом применение коммунальных стоков для выращивания растений (заготовка и переработка кормовых и технических культур, овощеводство, садоводство) давно признано мировой практикой рациональным подходом. Это обусловлено многокомпонентным составом стоков с соотношением макро- и микроэлементов, благоприятным для получения мелиоративного эффекта [29]. При этом особый акцент делает-

ся на пригодность таких стоков как источников фосфора, легкодоступного для растений [21].

Большие перспективы в процессах дефосфатации стоков имеют материалы, обладающие мезопористой структурой [10, 11, 13], в частности, аморфный кремнезем (АК), его модификации [14, 22, 26, 27] и композиции [23]. В качестве сорбента для извлечения фосфора из коммунальных стоков в данной работе предлагается АК, полученный в ИХТРЭМС КНЦ РАН методом кислотного разложения нефелина [1]. Полученный АК является аналогом или входит в состав природных соединений, обнаруживаемых в нативных почвах, поэтому его применение в процессах доочистки соответствует принципам современного направления «зеленая химия» [5].

В этом случае композиция АК и сорбата может являться мелиорантом с пролонгированным удобрительным эффектом не только по фосфору, но и по кремнию. Просматривается перспектива применения такой композиции и как основы или составной части насыпного грунта при рекультивации техногенно нарушенных территорий Крайнего Севера. Такой подход целесообразен для исключения изъятия почвенных ресурсов, медленно возобновляемых в северных широтах. Не менее важным фактором является использование местного минерального сырья — нефелина  $((\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ , а также наличие производственных площадей для организации производства сорбента. Следует упомянуть, что нефелин является сырьем для получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта, успешно опробованного в промышленных масштабах для вторичной очистки сточных вод от фосфора в северных условиях [2].

Таким образом, полный технологический цикл переработки нефелина может способствовать разработке комплексной схемы очистки коммунальных стоков, включающей и реагентное удаление фосфора на стадии вторичной очистки, и их сорбционную доочистку на стадии третичной обработки.

Цель данной работы — оценка эффективности применения аморфного кремнезема, полученного методом кислотной переработки нефелина, для извлечения фосфора из коммунальных стоков с перспективой почвенного размещения отработанного сорбента.

### Методы и материалы

Аморфный диоксид кремния (образец АК) получен путем постепенного дозирования кремнеземсодержащего раствора в нагретую до 110–120 °С 40 %-ную  $H_2SO_4$  [1]. По завершении процесса суспензию фильтровали, осадок промывали на фильтре до отсутствия в промывных водах  $SO_4^{2-}$ -иона (контроль по  $Ba^{2+}$ ). Промытый осадок высушивали при  $t = 105$  °С до постоянной массы и анализировали.

Химический состав образцов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400, анализаторе «Eltra» CS-2000 методом ИК-спектроскопии, а также масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN-9000 DRC-е.

Структурно-поверхностные характеристики аморфного кремнезема определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и ВЖН. Морфологию образцов изучали с использованием цифрового сканирующего электронного микроскопа SEMLEO-420.

Полученный диоксид кремния (образец АК) представляет собой рентгеноаморфный продукт, поэтому рентгенограмма не приводится.

С аморфным кремнеземом проведены лабораторные опыты по извлечению фосфат-ионов иловой смеси на выходе из аэротенков регионального предприятия ВКХ (КОС-3 г. Апатиты). Для повышения содержания фосфатной формы фосфора ( $P-PO_4^{3-}$ ) иловая смесь в течение двух недель выдерживалась без аэрации при +4 °С, что способствовало повышению концентрации в ней фосфат-ионов до 16 мг  $P-PO_4^{3-}$ /л. Такой прием целесообразен для максимального извлечения фосфора не только из биологически очищенных сточных вод, но и из волютиновых гранул бактерий, входящих в состав избыточного ила.

Отобранную пробу иловой смеси объемом 300 мл пропускали через фильтр «белая лента»

для отделения взвешенных частиц ила от биологически очищенной воды. В ходе экспериментального моделирования к аликвоте 50 мл фильтра добавляли 0,01 г сорбента (доза АК 0,2 г/л), время взаимодействия варьировали от 15 мин до 2 часов. Параллельно проводились опыты в статических условиях и с интенсивным перемешиванием. По окончании опытов суспензию центрифугировали, содержание фосфатов в фугате определяли фотоколориметрическим методом согласно ПНДФ 14.1:2.112–97<sup>1</sup>.

Для определения оптимальной дозы сорбента использовали модельный раствор состава, г/л: пептон из мяса — 0,27;  $KH_2PO_4$  — 0,028; NaCl — 0,007;  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  — 0,004;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  — 0,002;  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  — 0,1;  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  — 0,2;  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  — 0,1;  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  — 0,02;  $NaMoO_4 \cdot 2H_2O$  — 0,0026 [3]. Такой раствор обычно применяется при экспериментальном моделировании процессов биологической дефосфотации модельных сред с использованием фосфатаккумулирующих бактерий. В пересчете на фосфор фосфатов концентрация модельного раствора составляет 6,37 мг  $P-PO_4^{3-}$ /л. Определение остаточного содержания фосфатов в модельном растворе по окончании опытов проводилось по аналогии с их определением в фильтрате иловой смеси.

### Результаты исследования и обсуждение

Химический состав аморфного диоксида кремния по данным трех определений представлен в табл. 1. Кислотонерастворимый остаток представляет собой механическую смесь аморфного диоксида кремния и кислотостойких примесных минералов (полевой шпат, сфен и др.).

На рисунке приведены СЭМ-изображения синтезированного аморфного кремнезема, из которых видно, что его частицы представляют собой агломераты частиц округлой формы размером 100–400 нм.

В табл. 2 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства полученного образца АК, имеющие большое значение при оценке применимости нетрадиционных удобрений на основе аморфного кремнезема в агротехнике. Эти показатели в значительной мере определяют

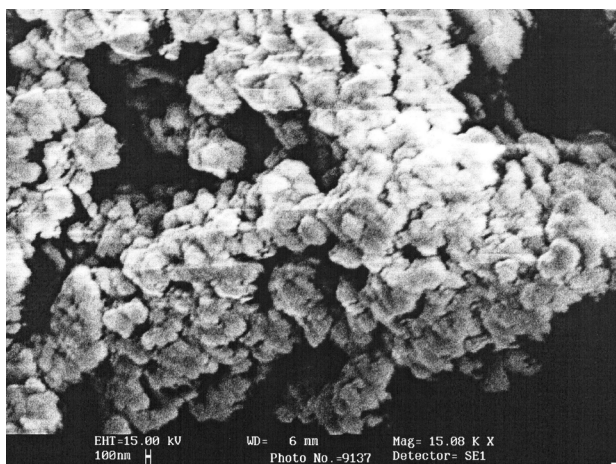
<sup>1</sup> ПНДФ 14.1:2.112–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановления аскорбиновой кислотой.

Таблица 1

### Химический состав аморфного кремнезема (n = 3)

Содержание, мас. %*				
$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	$Fe_2O_3$
0,02÷0,03	91,42÷92,12	0,02÷0,03	0,01÷0,02	<0,01

\* Другие примеси и п.п.п. — до 100 %.



Морфология аморфного кремнезема

водоудерживающую способность и фильтрационные свойства кремнеземсодержащих мелиорантов. Для сопоставления приведены характеристики аморфных кремнезёмов торговых марок MCM-48, MCM-41 и SBA-15 производства ACS Material (USA) [4].

Из приведенных в таблице данных видно, что аморфный кремнезем, использованный в данной работе, уступает коммерческим продуктам по такому параметру, как удельная поверхность. Однако в работе некоторых исследователей [22] показано, что в процессах извлечения фосфора определяющим фактором является размер пор, а не удельная поверхность. По этому показателю АК, примененный в данной работе, соответствует марке аморфного кремнезема SBA-15 (ACS Material, USA).

Проведенное исследование механизма сорбции  $PO_4^{3-}$  различными природными и синтезированными материалами [19] свидетельствует о пяти возможных механизмах сорбции фосфатов:

- (1) — ионный обмен;
- (2) — лигандный обмен;
- (3) — образование водородной связи;
- (4) — осаждение на поверхности с образованием химических связей (хемосорбция);
- (5) — диффузия в объем частиц материала.

В случае применения чистого АК, вероятно, доминирует физическая сорбция за счет образования связей типа водородной. Такой тип сорбции может быть обусловлен наличием как силанольных групп, так и ОН-групп на поверхности кремнезема. Если в образце АК присутствуют примеси Al и Fe, как в полученном образце, то можно предположить возможность хемосорбции [13], т. е. образования на поверхности сорбента нерастворимых соединений (в описываемом случае — фосфатов Al и Fe).

Следующим этапом работы была проверка эффективности использования полученных образцов для очистки от фосфат-ионов иловой смеси регионального предприятия ВКХ (КОС-3 г. Апатиты) на выходе из аэротенков в зависимости от времени и режима проведения процесса (с перемешиванием и без него). Результаты исследований приведены в табл. 3.

В опытах по извлечению фосфора из сточных вод адсорбционными методами доза сорбента, как правило, варьируется в диапазоне от 0,1 до 1,0 г/л. Повышение расхода зачастую оказывает слабое влияние на эффективность процесса [17].

В наших исследованиях при применении аморфного кремнезема в дозе 0,2 г/л (см. табл. 3) отмечен слабый отклик на начальной стадии дефосфотации иловой смеси с достижением максимальной степени удаления фосфора 37 % через 2 часа интенсивного перемешивания. Это может быть связано с конкурирующим влиянием других анионов, поскольку коммунальные стоки

Таблица 2

**Структурно-поверхностные свойства аморфного кремнезема**

Показатель	Марка аморфного кремнезема			
	АК	MCM-48 (Type A)	MCM-41 (Type A)	SBA-15
Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	196,24	> 800	> 850	> 550
Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	181,75	—	—	—
Удельный объем пор (1,7 нм ≤ d ≤ 300 нм), определенный по методу ВЖ (десорбционная ветвь), см <sup>3</sup> /г	0,44	0,6–0,75	> 0,75	1,46
Диаметр пор по методу ВЖ (десорбционная ветвь), нм	8,41	2,7	3,4	6–11
Размер частиц, нм	100–400	200–400	100–1000	1000–4000

Таблица 3

**Извлечение (%) P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> из иловой смеси КОС-3 г. Апатиты аморфным кремнеземом (доза 0,2 г/л)**

15 мин		2 часа	
с перемешиванием	без перемешивания	с перемешиванием	без перемешивания
16	22,5	37	35

имеют многокомпонентный состав. Так, в работе [20] показано, что выраженное конкурирующее влияние на сорбцию фосфатов оказывают силикаты, что обусловлено подобием их молекулярной структуры.

Поскольку на региональном предприятии ВКХ (г. Апатиты) не производится раздельная очистка ливневых стоков с относительно высоким содержанием силикатных форм, процесс дефосфотации сточных вод может потребовать повышенных доз аморфного кремнезема и/или увеличения времени контакта с сорбентом. При сохранении примененной дозы аморфного кремнезема и продолжительности взаимодействия можно прогнозировать получение нетрадиционного мелиоранта с более ярко выраженным удобрительным эффектом по кремнию, чем по фосфору, обусловленным дополнительной сорбцией водорастворимых силикатных форм из состава иловой смеси.

Сорбционная емкость аморфного кремнезема из нефелинового сырья, рассчитанная по степени извлечения фосфора из иловой смеси, составила 29,6 мгP-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/г, что превышает сорбционную емкость образца АК торговой марки SBA-15 (2,018 мгP/г), приведенную в [8]. Вероятно, в нашем случае растворенные формы SiO<sub>2</sub> (и коллоидная, и истинно растворенная) из состава коммунальных стоков осаждаются на АК, частицы которого являются центрами кристаллизации, что способствует осаждению кремнезема из стоков на поверхности АК, увеличивая емкость сорбента по отношению к фосфат-ионам.

В работе [18] приведены данные по сорбционной емкости широкого ряда сорбентов, применяемых в мировой практике извлечения фосфора. Близкие АК значения этого параметра отмечены для наночастиц Zr-Fe оксидной формы (21 мгP/г), природного минерала сепиолита (32 мгP/г), нановолокнистой формы активированного угля, модифицированного Fe-Zr (26,3 мгP/г). По уров-

ню извлечения фосфора аморфный кремнезем имеет явное преимущество перед многими видами природного минерального и органического сырья, а также их модифицированными формами. АК из нефелинового сырья обладает более высокой сорбционной емкостью по отношению к фосфатам, чем почва, например, в опытах [7] она составляла не более 0,11 мгP/г. Это указывает на быстрое выщелачивание фосфатных форм легкорастворимых удобрений из почвы и целесообразность применения в агротехнике удобрений пролонгированного действия, какими могут считаться композиты на основе АК.

Однако неполное извлечение фосфора (максимум 37 %) из иловой смеси при расходе АК 0,2 г/л, даже при относительно высокой отмеченной сорбционной емкости примененного материала, обусловило необходимость проведения дополнительных опытов по определению влияния повышения дозы аморфного кремнезема до 1,0 г/л на процесс дефосфотации модельных растворов с концентрацией 6,37 мгP-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/л. Авторы работы посчитали допустимым применение модельных растворов, поскольку в анализируемых фильтрах стоков, поступающих на региональные очистные сооружения, не отмечается превышения указанного уровня фосфатной формы P. Экспериментальное моделирование проводилось в варианте с постоянным перемешиванием, что должно было способствовать наиболее полному извлечению фосфат-ионов даже в условиях многокомпонентного состава модельного раствора. Результаты приведены в табл. 4.

Полученные результаты показывают, что увеличение расхода АК до 1 г/л достаточно для достижения степени извлечения фосфора >95 %.

Продолжением работ планируется экспериментальное моделирование процессов дефосфотации иловой смеси при расходе сорбента 1 г/л и выше, а также десорбции фосфора и кремния с отработанного сорбента в почвенных условиях.

Таблица 4

**Извлечение ионов  $P-PO_4^{3-}$  из модельных растворов аморфного кремнеземом (доза 1 г/л) при постоянном перемешивании**

Продолжительность перемешивания	15 мин	2 ч	6 ч
Степень извлечения фосфора (%)	24,4	93,3	95,5

### Выводы

1. Аморфный кремнезем, полученный методом кислотного разложения нефелина, является перспективным материалом для извлечения фосфора из коммунальных стоков с последующим получением мелиоранта, обладающего пролонгированным удобрительным эффектом по Р и Si.

2. Сорбционная емкость аморфного кремнезема при извлечении фосфора из коммунальных стоков достигает 29,6 мгР- $PO_4^{3-}$ /г, что соответствует средним величинам, отмеченным в отношении ряда сорбентов, применяемых в международной практике получения нетрадиционных удобрений при дефосфотации сточных вод.

3. При начальной концентрации фосфатной формы ~6 мгР/л для достижения 95 %-ного извлечения фосфора из сточных вод сложного компонентного состава доза аморфного кремнезема не превышает 1 г/л.

*Получение аморфного диоксида кремния проведено в рамках темы НИР № АААА-А18-118021490072-9, опыты по извлечению фосфат-ионов выполнены в рамках темы НИР № АААА-А18-118021490070-5.*

### Литература

1. Захаров, Д. В., Захаров, К. В., Матвеев, В. А. и Майоров, Д. В. (2002). Способ переработки силикатного сырья.

2. Матвеев, В. А., Майоров, Д. В. и Веляев, Ю. О. (2013). Усовершенствование метода выделения чистого диоксида кремния из растворов от серно-кислотного разложения нефелина. *Химическая технология*, Т. 14, № 8, сс. 453–459.

3. Хабибуллина, А. Р., Вдовина, Т. В., Кобелева, Й. В. и Сироткин, А. С. (2017). Исследование процесса биологической дефосфотации модельных сред с использованием фосфатаккумулирующих бактерий. *Вестник технологического университета*, т. 20, № 19, сс. 131–133.

4. ACS Material. Advanced Chemicals Supplier (2021). *Molecular sieves* [online]. Available at: <https://www.acsmaterial.com/materials/molecular-sieves.html> [Date accessed January 21, 2021].

5. Anastas, P. T. and Zimmerman, J. B. (eds.) (2013). *Innovations in Green Chemistry and Green Engineering:*

*Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. New York: Springer, 334 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-5817-3.

6. Bacao, H., Pintor, A. M. A., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R. and Botelho, C. M. S. (2020). Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 381, 122566. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122566.

7. Baker, M. J., Blowes, D. W. and Ptacek, C. J. (1998). Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems. *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, Issue 15, pp. 2308–2316. DOI: 10.1021/es970934w.

8. Choi, J.-W., Lee, S.-Y., Lee, S.-H., Lee, K.-B., Kim, D.-J. and Hong, S.-W. (2012). Adsorption of phosphate by amino-functionalized and co-condensed SBA-15. *Water, Air & Soil Pollution*, Vol. 223, Issue 5, pp. 2551–2562. DOI: 10.1007/s11270-011-1047-7.

9. De-Bashan, L. E. and Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, Vol. 38, Issue 19, pp. 4222–4246. DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.014.

10. Delaney, P., McManamon, C., Hanrahan, J. P., Copley, M. P., Holmes, J. D. and Morris, M. A. (2011). Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 185, Issue 1, pp. 382–391. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.128.

11. Diagboya, P. N. E. and Dikio, E. D. (2018). Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 266, pp. 252–267. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.03.008.

12. Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J. and Zessner, M. (2016). Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of The Total Environment*, Vol. 571, pp. 522–542. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.019.

13. Huang, W., Zhang, Y. and Li, D. (2017). Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 193, pp. 470–482. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.02.030.

14. Jing, X., Jiang, Y., Wang, Y., Liu, E., Cheng, R., Dai, J., Dai, X., Li, C. and Yan, Y. (2020). Phosphate removal using free-standing functionalized mesoporous silica films with excellent recyclability. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 296, 109953. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109953.

15. Kroiss, H., Rechberger, H. and Egle L. (2011). Phosphorus in water quality and waste management. In: Kumar, S. (ed.). *Integrated Waste Management. Vol. II* [online]. Available at: <https://www.intechopen.com/books/integrated-waste-management-volume-ii/phosphorus-in-water-quality-and-waste-management> [Date accessed 11.03.2021]. DOI: 10.5772/18482.

16. Kumar, P. S., Korving, L., van Loosdrecht, M. C. M. and Witkamp, G.-J. (2019). Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. *Water Research X*, Vol. 4, 100029. DOI: 10.1016/j.wroa.2019.100029.

17. Lin, K.-Y. A., Chen, S.-Y. and Jochems, A. P. (2015). Zirconium-based metal organic frameworks: Highly selective adsorbents for removal of phosphate from water and urine. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 160, pp. 168–176. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.04.021.

18. Liu, R., Chi, L., Wang, X., Sui, Y., Wang, Y. and Arandiyani, H. (2018). Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, Issue 4, pp. 5269–5286. DOI: 10.1016/j.jece.2018.08.008.
19. Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. and Bolan, N. S. (2014). Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 44, Issue 8, pp. 847–907. DOI: 10.1080/10643389.2012.741311.
20. Lũ, J., Liu, H., Liu, R., Zhao, X., Sun, L. and Qu, J. (2013). Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe–Al–Mn trimetal oxide adsorbent. *Powder Technology*, Vol. 233, pp. 146–154. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.08.024.
21. Norton-Brandão, D., Scherrenberg, S. M. and van Lier, J. B. (2013). Reclamation of used urban waters for irrigation purposes – A review of treatment technologies. *Journal of Environmental Management*, Vol. 122, pp. 85–98. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.03.012.
22. Ou, E., Zhou, J., Mao, S., Wang, J., Xia, F. and Min, L. (2007). Highly efficient removal of phosphate by lanthanum-doped mesoporous SiO<sub>2</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 308, Issues 1–3, pp. 47–53. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.05.027.
23. Seliem, M. K., Komarneni, S. and Abu Khadra, M. R. (2016). Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 224, pp. 51–57. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.11.011.
24. Sengupta, S. and Pandit, A. (2011). Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer. *Water Research*, Vol. 45, Issue 11, pp. 3318–3330. DOI: 10.1016/j.watres.2011.03.044.
25. Shepherd, J. G., Sohi, S. P. and Heal, K. V. (2016). Optimizing the recovery and re-use of phosphorus from wastewater effluent for sustainable fertiliser development. *Water Research*, Vol. 94, pp. 155–165. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.038.
26. Shin, E. W., Han, J. S., Jang, M., Min, S.-H., Park, J. K., and Rowell, R. M. (2004). Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents. *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, Issue 3, pp. 912–917. DOI: 10.1021/es030488e.
27. Wang, W., Zhou, J., Wei, D., Wan, H., Zheng, S., Xu, Z. and Zhu, D. (2013). ZrO<sub>2</sub>-functionalized magnetic mesoporous SiO<sub>2</sub> as effective phosphate adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 407, pp. 442–449. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.06.053.
28. Xia, W.-J., Xu, L.-Z.-J., Yu, L.-Q., Zhang, Q., Zhao, Y.-H., Xiong, J.-R., Zhu, X.-Y., Fan, N.-S., Huang, B.-C. and Jin, R.-C. (2020). Conversion of municipal wastewater-derived waste to an adsorbent for phosphorus recovery from secondary effluent. *Science of The Total Environment*, Vol. 705, 135959. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135959.
29. Zema, D. A., Bombino, G., Andiloro, S. and Zimbone, S. M. (2012). Irrigation of energy crops with urban wastewater: Effects on biomass yields, soils and heating values. *Agricultural Water Management*, Vol. 115, pp. 55–65. DOI: 10.1016/j.agwat.2012.08.009.
30. Matveev, V. A., Mayorov, D. V. and Velyaev, Yu. O. (2013). Improvement of the method for separating pure silicon dioxide from solutions obtained from sulfuric acid decomposition of nepheline. *Chemical Technology*, Vol. 14, Issue 8, pp. 453–459.
31. Chabibullina, A. R., Vdovina, T. V., Kobeleva, J. V. and Sirotkin, A. S. (2017). Investigation of the process of biological dephosphorization of model media using phosphate-accumulating bacteria. *Bulletin of the Technological University*, Vol. 20, No. 19, pp. 131–133.
32. ACS Material. Advanced Chemicals Supplier (2021). *Molecular sieves* [online] Available at: <https://www.acsmaterial.com/materials/molecular-sieves.html> [Date accessed January 21, 2021].
33. Anastas, P. T. and Zimmerman, J. B. (eds.) (2013). *Innovations in Green Chemistry and Green Engineering: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. New York: Springer, 334 p. DOI: 10.1007/978-1-4614-5817-3.
34. Bacelo, H., Pintor, A. M. A., Santos, S. C. R., Boaventura, R. A. R. and Botelho, C. M. S. (2020). Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 381, 122566. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122566.
35. Baker, M. J., Blowes, D. W. and Ptacek, C. J. (1998). Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems. *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, Issue 15, pp. 2308–2316. DOI: 10.1021/es970934w.
36. Choi, J.-W., Lee, S.-Y., Lee, S.-H., Lee, K.-B., Kim, D.-J. and Hong, S.-W. (2012). Adsorption of phosphate by amino-functionalized and co-condensed SBA-15. *Water, Air & Soil Pollution*, Vol. 223, Issue 5, pp. 2551–2562. DOI: 10.1007/s11270-011-1047-7.
37. De-Bashan, L. E. and Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, Vol. 38, Issue 19, pp. 4222–4246. DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.014.
38. Delaney, P., McManamon, C., Hanrahan, J. P., Copley, M. P., Holmes, J. D. and Morris, M. A. (2011). Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 185, Issue 1, pp. 382–391. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.128.
39. Diagboya, P. N. E. and Dikio, E. D. (2018). Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 266, pp. 252–267. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.03.008.
40. Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J. and Zessner, M. (2016). Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of The Total Environment*, Vol. 571, pp. 522–542. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.019.
41. Huang, W., Zhang, Y. and Li, D. (2017). Adsorptive removal of phosphate from water using mesoporous materials: A review. *Journal of Environmental Management*, Vol. 193, pp. 470–482. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.02.030.
42. Jing, X., Jiang, Y., Wang, Y., Liu, E., Cheng, R., Dai, J., Dai, X., Li, C. and Yan, Y. (2020). Phosphate removal using free-standing functionalized mesoporous silica films with excellent recyclability. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 296, 109953. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109953.
43. Kroiss, H., Rechberger, H. and Egle L. (2011). Phosphorus in water quality and waste management. In: Kumar, S. (ed.). *Integrated Waste Management. Vol. II* [online].

## References

1. Zakharov, D. V., Zakharov, K. V., Matveyev, V. A., Mayorov, D. V. (2002). *Method of processing silicate raw material*.

Available at: <https://www.intechopen.com/books/integrated-waste-management-volume-ii/phosphorus-in-water-quality-and-waste-management> [Date accessed 11.03.2021]. DOI: 10.5772/18482.

16. Kumar, P. S., Korving, L., van Loosdrecht, M. C. M. and Witkamp, G.-J. (2019). Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. *Water Research X*, Vol. 4, 100029. DOI: 10.1016/j.wroa.2019.100029.

17. Lin, K.-Y. A., Chen, S.-Y. and Jochems, A. P. (2015). Zirconium-based metal organic frameworks: Highly selective adsorbents for removal of phosphate from water and urine. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 160, pp. 168–176. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.04.021.

18. Liu, R., Chi, L., Wang, X., Sui, Y., Wang, Y. and Arandiyani, H. (2018). Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, Issue 4, pp. 5269–5286. DOI: 10.1016/j.jece.2018.08.008.

19. Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. and Bolan, N. S. (2014). Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 44, Issue 8, pp. 847–907. DOI: 10.1080/10643389.2012.741311.

20. Lü, J., Liu, H., Liu, R., Zhao, X., Sun, L. and Qu, J. (2013). Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe–Al–Mn trimetal oxide adsorbent. *Powder Technology*, Vol. 233, pp. 146–154. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.08.024.

21. Norton-Brandão, D., Scherrenberg, S. M. and van Lier, J. B. (2013). Reclamation of used urban waters for irrigation purposes – A review of treatment technologies. *Journal of Environmental Management*, Vol. 122, pp. 85–98. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.03.012.

22. Ou, E., Zhou, J., Mao, S., Wang, J., Xia, F. and Min, L. (2007). Highly efficient removal of phosphate by lanthanum-doped mesoporous SiO<sub>2</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 308, Issues 1–3, pp. 47–53. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.05.027.

23. Seliem, M. K., Komarneni, S. and Abu Khadra, M. R. (2016). Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 224, pp. 51–57. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.11.011.

24. Sengupta, S. and Pandit, A. (2011). Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer. *Water Research*, Vol. 45, Issue 11, pp. 3318–3330. DOI: 10.1016/j.watres.2011.03.044.

25. Shepherd, J. G., Sohi, S. P. and Heal, K. V. (2016). Optimizing the recovery and re-use of phosphorus from wastewater effluent for sustainable fertiliser development. *Water Research*, Vol. 94, pp. 155–165. DOI: 10.1016/j.watres.2016.02.038.

26. Shin, E. W., Han, J. S., Jang, M., Min, S.-H., Park, J. K., and Rowell, R. M. (2004). Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents. *Environmental Science & Technology*, Vol. 38, Issue 3, pp. 912–917. DOI: 10.1021/es030488e.

27. Wang, W., Zhou, J., Wei, D., Wan, H., Zheng, S., Xu, Z. and Zhu, D. (2013). ZrO<sub>2</sub>-functionalized magnetic mesoporous SiO<sub>2</sub> as effective phosphate adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 407, pp. 442–449. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.06.053.

28. Xia, W.-J., Xu, L.-Z.-J., Yu, L.-Q., Zhang, Q., Zhao, Y.-H., Xiong, J.-R., Zhu, X.-Y., Fan, N.-S., Huang, B.-C. and Jin, R.-C. (2020). Conversion of municipal wastewater-derived waste to an adsorbent for phosphorus recovery from secondary effluent. *Science of The Total Environment*, Vol. 705, 135959. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135959.

29. Zema, D. A., Bombino, G., Andiloro, S., and Zimbone, S. M. (2012). Irrigation of energy crops with urban waste water: Effects on biomass yields, soils and heating values. *Agricultural Water Management*, Vol. 115, pp. 55–65. DOI: 10.1016/j.agwat.2012.08.009.

#### Авторы

**Фокина Надежда Викторовна**, канд. техн. наук

Институт проблем промышленной экологии Севера — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, Мурманская область, Россия

E-mail: NadezdaVF@yandex.ru

**Майоров Дмитрий Владимирович**, канд. техн. наук

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, Мурманская обл., Россия

E-mail: d.maiorov@ksc.ru

**Горбачева Тамара Тимофеевна**, канд. биол. наук

Институт проблем промышленной экологии Севера — обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, Мурманская область, Россия

E-mail: podzol\_gorby@mail.ru.

#### Authors

**Nadezhda Viktorovna Fokina**, PhD in Engineering

Institute of North Industrial Ecology Problems, Subdivision of the Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Murmansk Region, Russia

E-mail: NadezdaVF@yandex.ru

**Dmitry Vladimirovich Mayorov**, PhD in Engineering

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Subdivision of the Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Murmansk Region, Russia

E-mail: d.maiorov@ksc.ru

**Tamara Timofeyevna Gorbacheva**, PhD in Biology

Institute of North Industrial Ecology Problems, Subdivision of the Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Murmansk Region, Russia

E-mail: t.gorbacheva@ksc.ru