

## WYBÓR MATERIAŁU REAKTYWNEGO DO USUWANIA FOSFORU Z WÓD I ŚCIEKÓW NA PRZYKŁADZIE KRUSZYWA POPIOŁOPORYTOWEGO POLLYTAG®

Agnieszka Bus<sup>1</sup>, Agnieszka Karczmarczyk<sup>1</sup>, Anna Baryła<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Katedra Kształtowania Środowiska, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa, e-maili: agnieszka\_bus@sggw.pl; agnieszka\_karczmarczyk@sggw.pl; anna\_baryla@sggw.pl

### STRESZCZENIE

Nadmiar związków fosforu w wodach powierzchniowych prowadzi do wzrostu żyzności wód, a co z tym związane wykluczenia ich z użytkowania gospodarczego, rekreacyjnego czy przyrodniczego. Wykorzystanie materiałów reaktywnych, czyli materiałów posiadających zdolność do selektywnego usuwania określonych substancji na drodze sorpcji lub wytrącania, daje możliwość usuwania fosforu ze ścieków i innych źródeł a także zanieczyszczonych wód stojących i płynących. Celem pracy jest charakterystyka procesu decyzyjnego przy wyborze materiału reaktywnego służącego do usuwania fosforu z wody i ścieków, na przykładzie kruszywa Pollytag®. Lekkie kruszywo popiołoporytowe Pollytag® powstaje przez granulowanie i spiekanie popiołu lotnego w temperaturze 1000–1350 °C. Badania laboratoryjne wykazały, że materiał ten charakteryzuje się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi (32,24 mgP-PO<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>) i może być zastosowany do usuwania fosforu z roztworów o wysokich stężeniach (powyżej 10 mgP-PO<sub>4</sub>·dm<sup>-3</sup>). Zdolności sorpcyjne materiału muszą być potwierdzone w testach kolumnowych i terenowych.

**Słowa kluczowe:** fosfor, Pollytag®, wody powierzchniowe, ścieki.

### CHOOSING OF REACTIVE MATERIAL FOR PHOSPHOROUS REMOVAL FROM WATER AND WASTEWATER ON THE EXAMPLE OF LIGHTWEIGHT AGGREGATE POLLYTAG®

#### SUMMARY

The surplus of phosphorous in surface water leads to increasing its productivity, and makes the water unable for economic, recreational and natural use. One of the method for removing phosphorus from water bodies is to use reactive materials, which are referred as adsorbents or sorbents and specially interact with targeted chemical species such as phosphate ions. The aim of this study is to characterize the decision-making process of selection of reactive material for removing phosphorus from water and wastewater, on the example of lightweight aggregate Pollytag®. The lightweight aggregate Pollytag® is made by granulation and sintering of fly ash in temperature of 1000–1350 °C. Laboratory tests showed that Pollytag® is characterized by good sorption (32,24 mgP-PO<sub>4</sub>·g<sup>-1</sup>) and can be used as a phosphorous

reactive material for high concentration of phosphorous (above  $10 \text{ mgP-PO}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ ). Sorption capacity of reactive material should be verified by column and full-scale experiment.

**Keywords:** phosphorous, Pollytag<sup>®</sup>, surface water, wastewater.

## WPROWADZENIE

Nadmierne stężenie fosforu zarówno w wodach stojących (jeziora, zbiorniki retencyjne, Morze Bałtyckie) lub wolno płynących (drobne ciekły, rowy melioracyjne) prowadzi do degradacji i zaburzenia funkcjonowania ekosystemów wodnych, a co z tym związane wykluczenia ich z użytkowania gospodarczego, rekreacyjnego czy przyrodniczego.

Jednym ze sposobów usuwania fosforu z wód powierzchniowych jest wykorzystanie materiałów reaktywnych, czyli materiałów posiadających zdolność do selektywnego usuwania określonych substancji na drodze sorpcji lub wytrącania [Cucarella, Renman 2009]. Ze względu na pochodzenie, materiały reaktywne możemy podzielić na naturalne lub antropogeniczne, które z kolei mogą być podzielone na materiały dedykowane do usuwania fosforu (Filtra P, Filtralite P, Polonite), a także odpady i materiały budowlane, które ze względu na skład chemiczny posiadają właściwości sorpcyjne względem fosforu (beton komórkowy, keramzyt, żużle).

Materiały reaktywne są przedmiotem badań prowadzonych na świecie w ostatnich dekadach, jednakże brak jest jednoznacznych procedur według których należy przeprowadzić testy zdolności sorpcyjnych materiałów. Z tego powodu, otrzymywane wyniki nie są porównywalne, najczęściej w przypadku określania zdolności sorpcyjnych materiału, gdzie różni autorzy stosują różne czasy kontaktu (od 5 min do 7 dni). Z tego powodu istnieje potrzeba standaryzacji badań zdolności sorpcyjnych materiałów.

Porównanie wartości pojemności sorpcyjnych materiałów reaktywnych stosowanych do usuwania fosforu przedstawia tabela 1.

**Tabela 1.** Pojemności sorpcyjne wybranych materiałów reaktywnych względem fosforu

Materiał	Frakcja [mm]	Sorpcja [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ]	Referencje
Keramzyt	–	0,42	Drizo i in. 1999
Żużel amforyczny	0,24–4,00	0,15	Johansson 1999
Żużel krystaliczny	0,24–4,00	0,65	Johansson 1999
Beton komórkowy	2,00–5,00	0,50	Karczmarczyk i Bus 2014
Cegła	2,00–5,00	3,76	Dungang i in. 2013
Popiół lotny	–	3,08	Cheug i in. 1994
Pozostałości po odsiarczeniu gazów	–	14,00	Penn i in. 2011
Olej łupkowy	–	0,58	Drizo i in. 1999
Filtra P <sup>®</sup>	2,00–13,00	4,30	Hermann i in. 2012

Problem zagospodarowania odpadów powstających podczas rozbiórek i remontów obiektów budowlanych do ochrony i poprawy jakości wód jest rzadko podejmowany w literaturze krajowej. Ze względu na coraz większe zainteresowanie ochroną środowiska i ograniczonymi zasobami materiałów pochodzenia naturalnego, wykorzystanie materiałów pochodzących z recyklingu przynosi korzyści tj. oszczędność miejsca na składowiskach, mniej intensywna eksploatacja zasobów naturalnych a także oszczędności w transporcie, ze względu na wykorzystanie materiałów lokalnych [Sybilski (red). 2004].

Celem pracy jest charakterystyka procesu decyzyjnego przy wyborze materiału reaktywnego służącego do usuwania fosforu z wody i ścieków, na przykładzie kruszywa popiołoporytowego Pollytag®.

## MATERIAŁ I METODYKA

Materiałem użytym do badań jest Pollytag® (rys. 1). Podstawowym surowcem, z którego jest on wytwarzany, jest popiół lotny, uboczny produkt powstający w procesie spalania węgla kamiennego w elektrowniach i elektrociepłowniach. Lekkie kruszywo popiołoporytowe Pollytag® powstaje przez granulowanie i spiekanie popiołu lotnego w temperaturze 1000–1350 °C [pollytag.com.pl]. Właściwości fizyczne oraz skład tlenkowy materiału przedstawia tabela 2.

Badanie procesu adsorpcji przeprowadzono metodą statyczną, polegającą na określeniu stężeń roztworu wyjściowego i roztworu będącego w równowadze z adsorbentem [Anielak 2002]. Jednogramowe naważki Pollytagu® w trzech powtórzeniach mieszano na mieszadle magnetycznym z roztworem fosforu o rosnącym stężeniu od 1,28 mg·dm<sup>-3</sup> do 949 mg·dm<sup>-3</sup> przez 15 min.

Wszystkie próbki filtrowano i następnie oznaczano stężenia fosforanów za pomocą analizatora FiaStar 5000 metodą molibdenianowo-wanadową.



Rys. 1. Lekkie kruszywo popiołoporytowe Pollytag®

**Tabela 2.** Charakterystyka kruszywa Pollytag®

Skład chemiczny	Zawartość [g·kg <sup>-1</sup> ]	Metoda oznaczania
SiO <sub>2</sub>	528	wg danych producenta pollytag.com.pl
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	243	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	
CaO	45	
MgO	32	
SO <sub>3</sub>	4,3	
S	2	
Cl <sup>-</sup>	0,02	
Frakcja [mm]	8–11	PN EN 933-1:2012
pH	7,40	–
Porowatość [%]	62,32	PN-EN 1936:2001
Gęstość objętościowa [kg m <sup>-3</sup> ]	660,00	PN EN 1097-3:2002
Nasiąkliwość [%]	29,60	PN EN 1097-6:2002

Otrzymane wyniki dla procesu adsorpcji wymodelowano za pomocą izoterm Langmuira oraz Freundlicha [McKay 1996].

$$1/q_s = 1/C_s \cdot 1/K_L + a_L/K_L \quad (1)$$

gdzie:

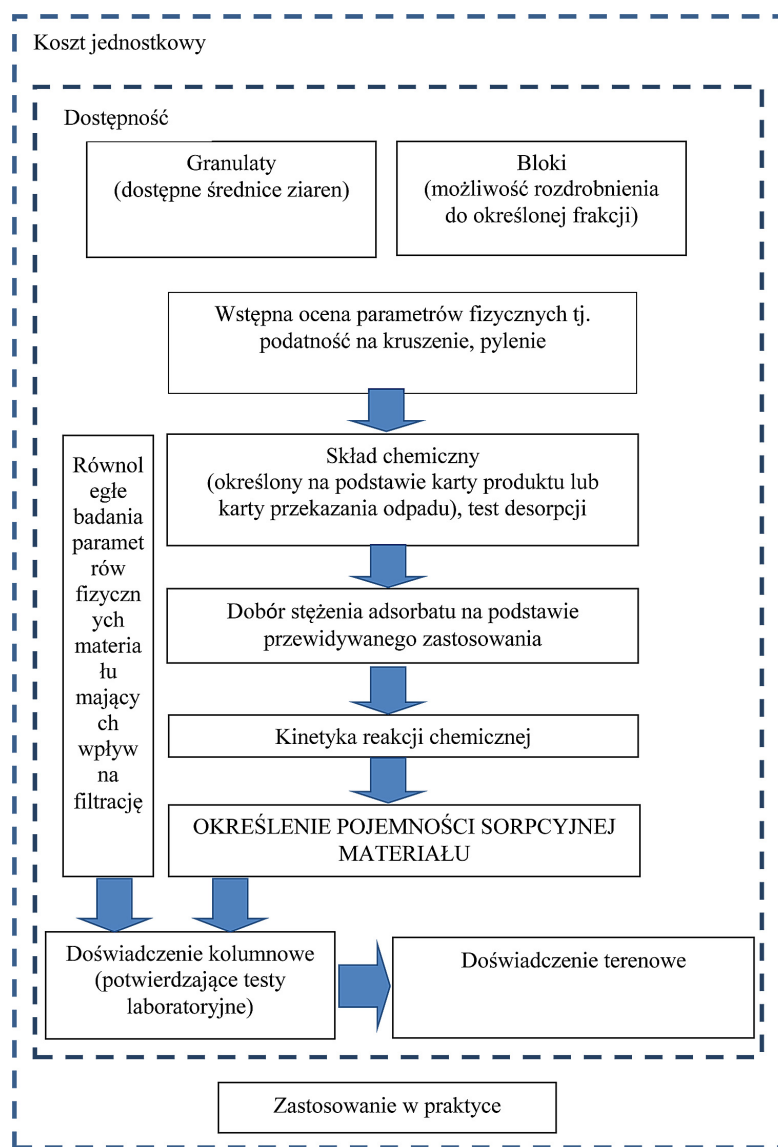
- $K_L$  – stała odzwierciedlająca adsorpcje substancji rozpuszczonych [dm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>],
- $a_L$  – stała odnosząca się do energii wiązania [dm<sup>3</sup>·mg<sup>-1</sup>],
- $K_L/a_L$  – pozorna zdolność sorpcyjna materiału [mg·g<sup>-1</sup>],
- $q_s$  – ładunek fosforu związany przez materiał [mg·g<sup>-1</sup>],
- $C_s$  – stężenie z stanie równowagi [mg·dm<sup>-3</sup>].

$$\log q_s = b_F \cdot \log C_s + \log a_F \quad (2)$$

gdzie:

- $a_F$  – stała odnosząca się do pojemności sorpcyjnej materiału (im wyższa jej wartość tym wyższa pojemność sorpcyjna materiału) [dm<sup>-3</sup>·g<sup>-1</sup>],
- $b_F$  – współczynnik niejednorodności [-],
- $q_s$  – ładunek fosforu związany przez materiał [mg·g<sup>-1</sup>],
- $C_s$  – stężenie w stanie równowagi [mg·dm<sup>-3</sup>].

Najlepszym sposobem oceny właściwości sorpcyjnych materiałów reaktywnych jest przeprowadzenie doboru materiału według procedury, która jednakże może być odpowiednio dostosowana i modyfikowana do konkretnego materiału reaktywnego, jego właściwości fizycznych i chemicznych [Klimeski i in. 2012]. Schemat doboru materiału reaktywnego do usuwania fosforu z wód i ścieków, według którego przeprowadzono testy przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Schemat wyboru materiału reaktywnego do usuwania fosforu na przykładzie materiałów budowlanych oraz odpadów uzyskanych z rozbiórki

## WYNIKI I DYSKUSJA

Pollytag® charakteryzuje się łatwą dostępnością oraz jest materiałem atrakcyjnym cenowo (koszt 1Mg to około 50 Euro). Dostępny jest w postaci granulatu o średnicach frakcji: 0,5–4 mm, 2–5 mm, 4–8 mm, 6–12 mm oraz jako mieszanki tych frakcji.

Parametry fizyczne materiału oddziałują w znaczący sposób na pracę wypełnionego nim filtra np. wpływają na jego kolmatację, która w konsekwencji prowadzi do skrócenia czasu jego pracy oraz determinują czas kontaktu materiału z roztworem. Pollytag® charakteryzuje się dobrymi właściwościami fizycznymi (wysoką porowatością, niską nasiąkliwością) (tab. 1), które umożliwiają zastosowanie materiału jako medium filtracyjne.

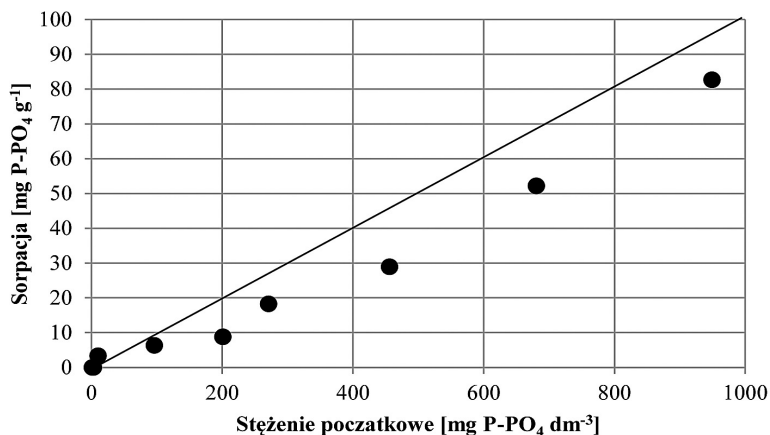
Potencjalny materiał reaktywny do usuwania fosforu powinien w swoim składzie zawierać Ca, Mg, Fe lub Al, które wykazują zdolności do wiązania fosforu [Johansson Westholm 2006]. Na podstawie składu tlenkowego Pollytagu® (tab. 1) można stwierdzić, że największy wpływ na usuwanie fosforu może mieć obecność glinu. Materiał ten charakteryzuje się obojętnym odczynem. Istotne jest też, aby potencjalny materiał reaktywny nie zawierał związków, które mogą zostać wypłukane z filtra i przedostać się do oczyszczanych wód lub ścieków podczas jego pracy. Popiół lotny użyty do produkcji Pollytagu® posiada Certyfikat Zgodności WE 1488-CPD-0013 – Popiół lotny do betonu, zgodny jest także z normą PN-EN 450-1:2005, w której określona jest dopuszczalna zawartość min. siarki, chlorków, wapna oraz promieniowania radioaktywnego [pollytag.com.pl]. W przypadku materiałów budowlanych lub materiałów z rozbiórki w celu określenia właściwości fizycznych i chemicznych można posłużyć się kartą produktu lub kartą przekazania odpadu, która powinna zawierać niezbędne informacje.

Ze względu na użycie materiału do usuwania fosforu z wód i ścieków, niezwykle ważny jest dobór odpowiedniego stężenia fosforu do przeprowadzenia testów kontaktowych typu „batch”. Najniższe stężenia ( $<1 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) odpowiadają zawartości fosforu w wodach opadowych [Karczmarczyk i in. 2012], nieco wyższe ( $1\text{--}2 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w wodach powierzchniowych [Rauba, Rauba 2011], a najwyższe w ściekach ( $>5 \text{ mg P} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) [Pawęska, Kuczewski 2007].

Ważnym parametrem jest oszacowanie optymalnego czasu kontaktu materiału z roztworem fosforu. Vohla i in. [2011] na podstawie przeprowadzonego przeglądu 79 materiałów reaktywnych uważają, że nie ma znaczącego związku pomiędzy czasem kontaktu materiału z roztworem a sorpcją fosforu. Jednocześnie uważają oni że, dla każdego materiału indywidualnie powinno określać się optymalny czas kontaktu. Jednakże Gu i in. [2013] zauważają wzrost redukcji fosforu wraz z wydłużeniem czasu kontaktu materiału z roztworem  $\text{P-PO}_4$  od 35% po 0,5 dnia do 90% po 7 dniach. Najczęściej ocenę kinetyki zdolności sorpcyjnych materiałów przeprowadza się równoległe z pomiarem maksymalnej pojemności sorpcyjnej oraz doświadczeniem kolumnowym [Penn i in. 2007].

Najważniejszym etapem przy wyborze materiału reaktywnego jest oszacowanie jego pojemności sorpcyjnej. Sorpcja materiału zależy od wielu czynników – właściwości fizycznych i chemicznych materiału, a także czasu kontaktu oraz stężenia fosforu w roztworze. Za pomocą wartości pojemności sorpcyjnej materiału można obliczyć przewidywany czas pracy filtra, przy zakładanym czasie kontaktu materiału z adsorbentem.

Pollytag<sup>®</sup> charakteryzuje się wyższą skutecznością usuwania fosforu przy wyższych stężeniach początkowych. Przy stężeniach rzędu 1–3 mg P-PO<sub>4</sub>·dm<sup>-3</sup> redukcja fosforu wynosi od 1% do niespełna 2,5%. Przy stężeniu początkowym wynoszącym 10 mg P-PO<sub>4</sub>·dm<sup>-3</sup> skuteczność usuwania fosforu wzrasta do blisko 34%. Z tego względu, Pollytag<sup>®</sup> jest lepszym medium filtracyjnym do usuwania fosforu ze ścieków gdzie stężenia fosforu wahają się w granicach 8–19 mg·dm<sup>-3</sup> [Pawęska, Kuczewski 2007].



Rys. 3. Sorpcja fosforu dla kruszywa Pollytag<sup>®</sup>

Przeprowadzona analiza korelacji liniowej pomiędzy sorpcją fosforu na materiale a stężeniem adsorbentu wskazuje na ścisły związek ( $R^2 = 97\%$ ). Otrzymane wyniki sorpcji fosforu dla Pollytagu<sup>®</sup> wymodelowano za pomocą izoterm Langumira i Freundlicha. Wartości charakteryzujące obie izoterm zostały przedstawione w tabeli 3. Otrzymane wyniki dla kruszywa Pollytag<sup>®</sup> charakteryzują się lepszym dopasowaniem do modelu izoterm Langumira, dla adsorpcji jednorodnej.

Tabela 3. Wartości charakteryzujące izotermę Langmuira i Freundlicha dla Pollytagu<sup>®</sup>

Izoterma Langmuira			Izoterma Freundlicha		
$K_L$ [L/g]	$a_L$ [L/mg]	$R^2$ [%]	$a_F$ [L/g]	$b_F$ [-]	$R^2$ [%]
738,71	22,89	93,00	1,127	5,570	89,00

Określona na podstawie parametrów równania izoterm Langumira maksymalna pojemność sorpcyjna dla Pollytagu<sup>®</sup> wynosi 32,24 mg·g<sup>-1</sup>.

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Metodyka z zakresu doboru materiału reaktywnego do usuwania fosforu może być modyfikowana indywidualnie dla każdego materiału lub grup materiałów



(np. materiałów i odpadów budowlanych). Przedstawiony w pracy schemat postępowania można stosować przy wyborze materiału ze względu na indywidualne właściwości fizyko-chemiczne materiału, jego przeznaczenia (usuwanie fosforu z wód lub ścieków) oraz projektowane parametry hydrauliczne filtrów. Potencjalny materiał reaktywny powinien charakteryzować się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi, dostępnością oraz akceptowalną ceną. W przypadku Pollytagu® warunki te są spełnione.

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Pojemność sorpcyjna Pollytagu® względem fosforu wymodelowana za pomocą izotermy Langumira wynosi  $32,24 \text{ mg P-PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ .
2. Lekkie kruszywo popiołoporytowe Pollytag® wykazuje zdolność do usuwania fosforu z roztworów wodnych i jest obiecującym materiałem reaktywnym. Ze względu na lepszą redukcję fosforu (34%) przy wyższych stężeniach fosforu (powyżej  $10 \text{ mg P-PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ ), można go zastosować do usuwania fosforu ze ścieków.
3. Pollytag® charakteryzuje się znaczną porowatością (62%), a granulacja 8–11 mm zapewnia odpowiednią przepuszczalność materiału.
4. Kolejnym etapem testowania Pollytagu® jako materiału reaktywnego względem fosforu powinno być długookresowe doświadczenie kolumnowe, a następnie testowanie materiału w warunkach terenowych w celu oszacowania rzeczywistej zdolności sorpcyjnej materiału.

## LITERATURA

1. Anielak A., 2002. Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. PWN: Warszawa.
2. Cheug K.C., Venkitachalam T.H., Scott W.D., 1994. Selecting soil amendments materials for removal of phosphorous. *Wat. Sci. Tech.*, 30 (6), 247–256.
3. Cucarella V., Renman G. 2009. Phosphorus Sorption Capacity of Filter Materials Used for On-Site Wastewater Treatment Determined in Batch Experiments - A Comparative Study. *J. Environ. Qual.*, 38, 381–392.
4. Drizo A., Frost C.A., Grace J., Smith K.A., 1999. Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. *Wat. Res.* 33, 17, 3595–3602.
5. Gu D., Zhu X., Vongsay T., Minsheng H, Song L., He Y. 2013. Phosphorous and nitrogen removal using novel porous brock incorporated with wastes and minerals. *Pol. J. Environ. Stud.*, 22 (5), 1349–1356.
6. Hermann I., Jourak A., Lundström T.S., Hedström A., Viklander M. 2012. Phosphorous binding to Filtra P in batch tests. *Environ. Tech.*, 33, 9, 1013–1019.
7. Johansson, L., 1999. Industrial by-products and natural substrata as phosphorous sorbents. *Environ. Tech.*, 20, 309–316.
8. Johansson Westholm L. 2006. Substrates for phosphorus removal – Potential benefits for on-site wastewater treatment. *Water Res.*, 40, 23–36.



9. Karczmarczyk A., Bus A. 2014. Testing of reactive materials for phosphorus removal from water and wastewater – comparative study. *Ann. Warsaw Univ. of Life Sci. – SGGW, Land Reclam.* 46 (1), 57–67.
10. Karczmarczyk A., Baryła A., Charazińska P., Bus A., Frąk M. 2012. Wpływ substratu dachu zielonego na jakość wody z niego odpływającej. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, 03 (III), 7–15.
11. Klimeski A., Chardon W. J., Turtola E., Uusitalo R. 2012. Potential and limitations of pphosphate retention media in water protection: A process-based review of laboratory and fiels-scale tests. *Argreul. and Food Sci.*, 21, 206–223.
12. McKay, G., 1996. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. CRC Press: Florida.
13. Pawęska K., Kuczewski K. 2007. Zmiany stężenia fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych odpływających z oczyszczalni roślinno-glebowej po nawodnieniu. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, 7, 2b (21), 121–128.
14. Penn C.J., Bryant R.B., Callahan M.P., McGrath J.M., 2011. Use of industrial by-products to sorb and retain phosphorous. *Commnications in Soil Science and Plant Analysis*, 42, 633–644.
15. Penn C.J., Bryant R.B., Kleinman P.J.A., Allen A.L. 2007. Removing dissolved phosphorous from drainage ditch water with phosphorus sorbing materials. *J. Soil and Wat. Conserv.*, 62, 4, 269–276.
16. Pollytag.com.pl. Informacje udostępnione przez producenta [www.pollytag.com.pl](http://www.pollytag.com.pl) [20.05.2014].
17. Rauba M., Rauba E. 2011. Rolnictwo jako jedno ze źródeł fosforu ogólnego w wodach rzeki Ślina. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 49, 328–337.
18. Sybilski D. (red). 2004. Ocena i badania wybranych odpadów przemysłowych do wykorzystania w konstrukcjach drogowych. Instytut Badawczy Dróg i Mostów w Warszawie.
19. Vohla C., Kõiv M., Bavor H. J., Chazarenc F., Mander Ü. 2011. Filter Materials for Phosphorus Removal from Wastewater in Treatment Wetlands – A Review. *Eco. Eng.* 37(1), 70–89.