



OCENA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA BETONU KOMÓRKOWEGO JAKO MATERIAŁU REAKTYWNEGO DO USUWANIA FOSFORU Z ROZTWORÓW WODNYCH

Agnieszka Bus

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

THE ASSESSMENT OF APPLICATION AUTOCLAVED AERATED CONCRETE AS A REACTIVE MATERIALS FOR PHOSPHORUS REMOVAL FROM AQUATIC SOLUTIONS

Streszczenie

Celem pracy jest ocena możliwości wykorzystania betonu komórkowego jako materiału reaktywnego do usuwania fosforu z roztworów wodnych. Do badań użyto betonu komórkowego wyprodukowanego według technologii piaskowej. Na podstawie krótkich testów kontaktowych oszacowano optymalny czas kontaktu materiału reaktywnego z roztworem wynoszący 60 min podczas których 82% fosforu jest usuwane z roztworu. Badania laboratoryjne wykazały, że materiał ten charakteryzuje się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi ($6,03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Na podstawie izotermy Langmuira oszacowano wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej S_{max} , która wynosi $16,87 \text{ mg P-PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$. Z tych powodów, beton kosmówkowy może znaleźć zastosowanie jako medium filtracyjne do usuwania fosforu z zanieczyszczonych wód powierzchniowych jak i ścieków.

Słowa kluczowe: fosfor, materiał reaktywny, ścieki, woda

Abstract

The aim of the paper is to evaluate the possibility of using autoclaved aerated concrete as a reactive material to remove phosphorus from

water and wastewater. To this study autoclaved aerated concrete produced by sand technology was used. During 60 minutes contact time batch test the reactive material reduced 82% of P from the solution. Laboratory tests have shown that the material has a good sorption capacity (6.03 mg g^{-1}). The estimated maximum value of sorption capacity S_{\max} based on the Langmuir isotherm is $16.87 \text{ mg P-PO}_4 \text{ g}^{-1}$. Autoclaved aerated concrete may be used as a filter medium for removing phosphorus from contaminated surface water, rain water and also in small sewage treatment plants as a further step of removing phosphorus from waste water.

Key words: *phosphorus, reactive material, water, wastewaters*

WPROWADZENIE

Autoklawizowany beton komórkowy został wynaleziony w Szwecji w 1923 r. i jest to materiał budowlany, otrzymywany poprzez reakcję chemiczną. Produkuje się go z cementu, wapna i gipsu jako spoiwa oraz wypełniaczy w postaci materiałów krzemionkowych (piasek kwarcowy, popiół lotny), a także niewielkich ilości proszku aluminiowego, który działa jako środek poprotrwórczy (Małecki i in. 2012). Proszek aluminiowy wprowadzony jest do plastycznej mieszanki cementowej w temperaturze $180\text{-}220 \text{ }^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem około 1 MPa. Proces trwa około 10 godzin, w wyniku czego powstają w cemencie jednorodne pory (Hellers i Schmidt 2011). Podczas procesu wytwarzania betonu komórkowego nie wydzielają się substancje szkodliwe dla organizmów żywych, a technologia wytwarzania betonu komórkowego jest bezodpadowa i charakteryzuje się małym zużyciem surowców i energii w porównaniu do innych materiałów budowlanych (Górska i Gębarowski 2011). Wyroby powstałe w ten sposób są niepalne, charakteryzują się dobrą izolacyjnością cieplną i korzystną wytrzymałością przy małej gęstości. W Polsce beton komórkowy najczęściej produkuje się według technologii popiołowych i piaszkowych (Górska i Gębarowski 2011). Ze względu na masową produkcję wyrobu, beton komórkowy charakteryzuje się jednorodnym i stałym składem chemicznym.

Nadmierna koncentracja związków fosforu w wodach powierzchniowych prowadzi do procesu eutrofizacji wód, czyli wykluczenia ich z użytkowania gospodarczego, rekreacyjnego i przyrodniczego. Według polskiego prawodawstwa wody zagrożone procesem eutrofizacji to te, w których stężenie fosforu ogólnego wynosi powyżej $0,25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Rozporządzenie ... 2002), natomiast według niemieckich zaleceń procesem eutrofizacji zagrożone są wody w których stężenie fosforu ogólnego przekracza już $0,01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (FLL 2011). Z tych powodów, istotne jest zarówno stosowanie technik prewencyjnych (zrównoważone i racjonalne stosowanie nawozów mineralnych i naturalnych, wysokosprawne

oczyszczanie ścieków, stosowanie stref buforowych w bezpośrednim sąsiedztwie wody) jak i usuwanie fosforu z wód i ścieków właśnie za pomocą odpowiednio dobranych materiałów reaktywnych (Ulén i in. 2013).

Ze względu na relatywnie wysoką zawartość wapna w swoim składzie waha jąca się od 20% do 40% (Różycka i in. 2013), beton komórkowy stosowany może być jako materiał reaktywny do usuwania fosforu, zarówno z wody jaki i ze ścieków (Berg U. i in. 2006, Renman R. i Renman A. 2012, Jia i in. 2013, Malavipathirana i in. 2013, Buriánek i in. 2014, Karczmarczyk i in. 2014). Porównanie właściwości sorpcyjnych różnych betonów komórkowych stosowanych do usuwania fosforu z roztworów wodnych przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Właściwości sorpcyjne betonu komórkowego względem fosforu
Table 1. Sorption properties of autoclaved aerated concrete in terms of phosphorus

Frakcja [mm]	Stężenie początkowe [mg·dm ⁻³]	Czas kontaktu [h]	Redukcja [%]	Pojemność sorpcyjna [mg·g ⁻¹]	Referencje
0,6-1,3 ¹	10	1	70	(bd)	Berg i in. 2006
0,5-1,3 ¹	10	2	80	(bd)	
2,0-4,0 ²	10	(bd)	(bd)	57 (O) 70,9 (L)	Renman R. i Renman A. 2012
2,0-4,0 ³	7,4	(bd)	92,4	3,85	
2,0-4,0 ²	10-100	4	(bd)	14,29 (L)	Malavipathirana i in. 2013
0,125-0,250 ¹	0,2-3,0	1	65,2-86,66	(bd)	Buriánek i in. 2014
Frakcja pylasta ¹	25	8	94	7,93	Jia i in. 2013

¹ badanie szybkości reakcji chemicznej

² badanie procesu adsorpcji

³ doświadczenie kuwetowe z ściekami

(O) wartość sorpcji obserwowana w testach kontaktowych

(L) wartość wymodelowana za pomocą izotermi Langmuira

(bd) brak danych

Celem pracy jest ocena możliwości wykorzystania betonu komórkowego jako materiału reaktywnego do usuwania fosforu z roztworów wodnych.

MATERIAŁ I METODY

Materiałem użytym do badań jest beton komórkowy, który został wyprodukowany według technologii piaskowej (rysunek 1). Przeznaczony do badań materiał został wcześniej pokruszony i przesiany na frakcje od 2 do 5 mm.



Rysunek 1. Beton komórkowy użyty do badań
Figure 1. Autoclaved aerated concrete used in study

W tabeli 2 przedstawiono wybrane właściwości fizyczne oraz skład tlenkowy materiału użytego do badań.

Szybkość reakcji chemicznej jest to zmiana stężenia reagujących substancji w jednostce czasu (Zgierski i Gondko 1998). Badanie szybkości reakcji przeprowadzono mieszając jednogramowe naważki użytego materiału w trzech powtórzeniach z roztworem o stężeniu $4,540 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Każdą próbkę mieszano na wytrząsarce laboratoryjnej przy rosnącym czasie od 5 do 120 min.

Badanie procesu adsorpcji przeprowadzono metodą statyczną, polegającą na określeniu stężeń roztworu wyjściowego i roztworu będącego w równowadze z adsorbentem (Anielak 2002). Jednogramowe naważki betonu komórkowego w trzech powtórzeniach mieszano na wytrząsarce laboratoryjnej z roztworem fosforu o rosnącym stężeniu od $4,874 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $1108,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ przez 30 min.

Tabela 2. Charakterystyka betonu komórkowego
Table 2. Characteristic of autoclaved aerated concrete

Skład tlenkowy	[%]
SiO ₂	57,24
CaO	24,62
Al ₂ O ₃	1,96
SO ₃	1,35
Fe ₂ O ₃	1,03
MgO	0,52
K ₂ O	0,48
Skład fazowy	[%]
tobermoryt	39
kwarc	38
kalcyt	20
anhydryt	3
Frakcja [mm]	2,0-5,0
pH	10,0
Porowatość [%]	38

Otrzymane wyniki dla procesu adsorpcji wymodelowano za pomocą izoterm Langmuira (1) oraz Freundlicha (2) (McKay 1996).

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

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

gdzie:

K_L – stała odzwierciedlająca adsorpcje substancji rozpuszczonych [$\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$];

a_L – stała odnosząca się do energii wiązania [$\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$];

K_L/a_L – pozorna zdolność sorpcyjna materiału [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$];

q_s – ładunek fosforu związany przez materiał [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$];

C_s – stężenie z stanie równowagi [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$];

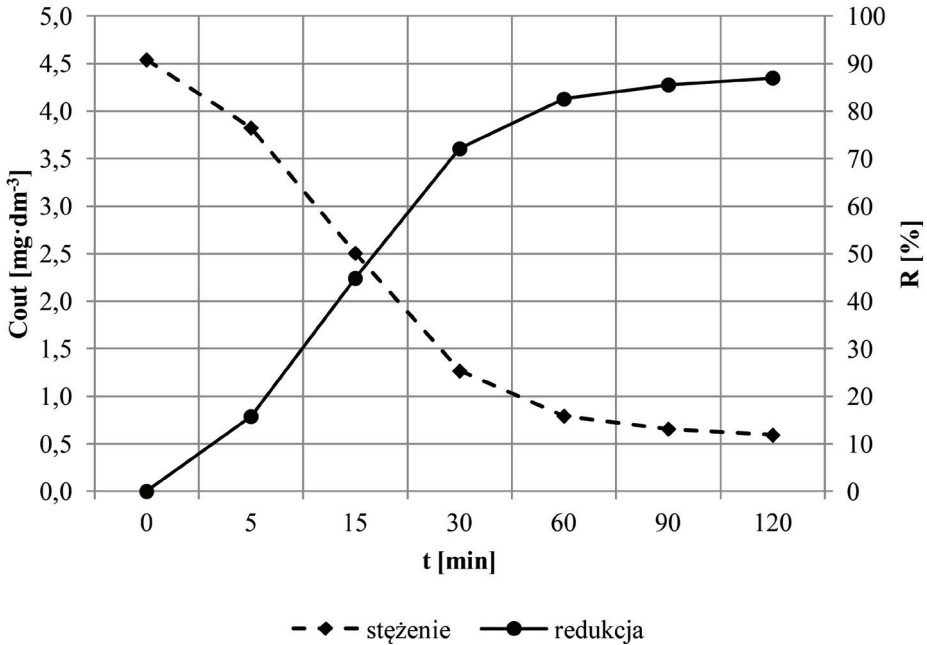
a_F – stała odnosząca się do pojemności sorpcyjnej materiału (im wyższa jej wartość tym wyższa pojemność sorpcyjna materiału) [$\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$];

b_F – współczynnik niejednorodności [-].

Przed oznaczeniem, wszystkie próbki filtrowano i następnie oznaczano stężenia fosforanów za pomocą analizatora FiaStar 5000 metodą molibdenianowo-wanadową. Zatrzymaną na materiale ilość fosforu obliczono jako różnicę pomiędzy początkowym (C_{in}) a końcowym stężeniem (C_{out}).

WYNIKI I DYSKUSJA

Materiał reaktywny stosowany 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 i fazowego użytego do badań betonu komórkowego (tabela 2) można stwierdzić, że największy wpływ na usuwanie fosforu ma obecność wapnia oraz tobermorytu (Berg i in. 2006) w materiale. Badany beton komórkowy zawiera w swoim składzie tlenkowym około 25% wapnia oraz 39% tobermorytu w swym składzie fazowym.



Rysunek 2. Stężenie końcowe (C_{out}) oraz redukcja (R) dla betonu komórkowego przy rosnącym czasie kontaktu

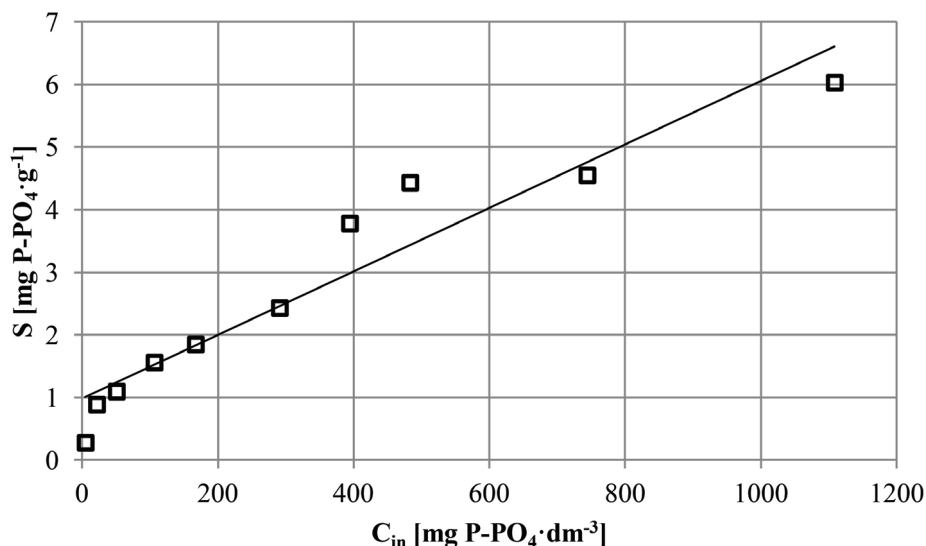
Figure 2. The final concentration (C_{out}) and reduction (R) for autoclaved aerated concrete vs. increasing contact time

Vohla i in. (2011) na podstawie przeprowadzonego przeglądu 79 materiałów reaktywnych do usuwania fosforu uważają, że nie ma znaczącego związku pomiędzy czasem kontaktu materiału z roztworem a sorpcją fosforu. W przypadku betonu komórkowego, zauważalny jest jednak wzrost redukcji fosforu wraz z wydłużeniem czasu kontaktu materiału z roztworem P-PO₄ od 16% po 5 minutach do 87% po 2 godzinach (rysunek 2). Najbardziej efektywnie fosfor wiązany

jest w pierwszych 60 minutach (82%). Stopniowe zwiększanie czasu kontaktu powyżej 60 min nie przynosi znaczącego wzrostu redukcji fosforu. Przy wydłużeniu czasu kontaktu z 60 do 90 minut, następuje wzrost redukcji o 3,1%, a z 90 do 120 minut zaledwie 1,4%, natomiast sorpcja wynosi odpowiednio: 3,7; 3,9 i 3,9 mg P-PO₄ g⁻¹ dla 60, 90 i 120 minut. Podobną zależność zaobserwowali Jia i in. (2013) przy czasie kontaktu betonu komórkowego z roztworem fosforu wynoszącym 8 godzin, otrzymano redukcję fosforu wynoszącą 94%. Zwiększenie czasu kontaktu materiału z roztworem do 48 godzin nie przyniosło wzrostu redukcji fosforu mimo iż, stosowany materiał charakteryzowała się wyższą zawartością wapnia (53,5%), wyższym stężeniem początkowym roztworu (25 mg·dm⁻³) oraz frakcją pylistą, która charakteryzuje się większą powierzchnią kontaktu materiału z roztworem.

Renman R. i Renman A. (2012) na podstawie przeprowadzonych badań uważają, że 100% redukcja fosforanów poprzez beton komórkowy o frakcji 2-4 mm jest możliwa przy czasie kontaktu wynoszącym 24 godziny (przy stężeniu początkowym wynoszącym 5 mg·dm⁻³).

Wykres sorpcji P-PO₄ przez beton komórkowy przy zmiennym stężeniu początkowym przedstawia rysunek 3. Korelacja liniowa pomiędzy sorpcją fosforu na materiale a stężeniem adsorbentu charakteryzuje się dobrym dopasowaniem ($R^2=92\%$).



Rysunek 3. Sorpcja fosforu dla betonu komórkowego
Figure 3. Phosphorous sorption by autoclaved aerated concrete

Otrzymane wyniki sorpcji fosforu dla betonu komórkowego wymodelowano za pomocą izoterm Langmuira i Freundlicha. Wartości charakteryzujące obie izotermie zostały przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości charakteryzujące izotermę Langmuira i Freundlicha
Table 3. Values of Langmuir and Freundlich isotherms constants

Izoterma Langmuira The Langmuir isotherm			Izoterma Freundlicha The Freundlich isotherm		
K_L [L/g]	a_L [L/mg]	R^2 [%]	a_F [L/g]	b_F [-]	R^2 [%]
6,6909	0,3967	96,36	0,5834	0,5416	96,22

Materiał charakteryzuje się dobrym ($R^2=96\%$) dopasowaniem do obu analizowanych modeli izoterm. Wartość sorpcji odnotowana na podstawie przeprowadzonych testów kontaktowych (rysunek 3) wynosi $6,03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Określona na podstawie parametrów równania izoterm Langmuira maksymalna pojemność sorpcyjna dla badanego betonu komórkowego S_{\max} wynosi $16,87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Również, porównywalną wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej ($14,29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) uzyskali Malavipathirana i in. (2013) dla betonu komórkowego o frakcji 2-4 mm, przy czasie kontaktu 240 min i stężeniach początkowych od 1 do $16 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$. Jednakże odczytana z równania izoterm Langmuira maksymalna pojemność sorpcyjna dla gazobetonu badanego przez Buriánek i in. (2014) wynosi $0,28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ przy zawartości wapnia 20,6% i przy czasie kontaktu wynoszącym 60 min.

Obserwowanym niekorzystnym aspektem wynikającym ze stosowania betonu komórkowego jako medium sorpcyjne jest zasadowe pH adsorbentu. Analizowany materiał charakteryzował się odczynem wynoszącym 10,0. Renman R i Renman A. (2012) w przypadku doświadczenia kuwetowego z ściekami zaobserwowali wzrost odczynu z 7,6-8,9 do 8,5-9,3 na odpływie. Buriánek i in. (2014) zaobserwowali odczyn od 10,3 do 11,3. Najwyższe wartości odczynu (12,25) po czasie kontaktu betonu komórkowego z roztworem wynoszącym 24 godzin odnotowali Jia i in. (2013) przy odczynie wejściowym wynoszącym 7,0.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Autoklawizowany beton komórkowy ze względu na swoje właściwości chemiczne (zawartość wapnia) może być stosowany jako materiał reaktywny do usuwania fosforu z wód powierzchniowych.

2. Pojemność sorpcyjna betonu komórkowego względem fosforu wymodelowana za pomocą izotermy Langumira wynosi $16,87 \text{ mg P-PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$.
3. Do usunięcia 87% fosforu o stężeniu początkowym $4,540 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, beton komórkowy potrzebuje 120 min, jednakże najszybsze i najefektywniejsze usuwanie następuje w ciągu pierwszych 60 min kontaktu materiału z roztworem.
4. Beton komórkowy może znaleźć zastosowanie jako medium filtracyjne do usuwania fosforu z zanieczyszczonych wód powierzchniowych jak i w niewielkich oczyszczalniach ścieków jako dodatkowy etap usuwania fosforu ze ścieków.
5. Jednorodny skład materiału wynikający z procesu produkcyjnego stanowi atut materiału, ze względu na stałą zawartość związków chemicznie reaktywnych względem fosforu.
6. Pochodzący z prac rozbiórkowych gazobeton, może zostać wykorzystany jako materiał reaktywny do usuwania fosforu z wód i ścieków zamiast być np. składowany na składowisku odpadów.

LITERATURA

- Anielak, A. (2002). *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN: Warszawa
- Berg, U., Donnert, D., Weidler, P.G., Kaschka, E., Knoll, G., Nüesch, R. (2006). *Phosphorous removal and recovery from waste water by tobermorite-seeded crystallization of calcium phosphate*. *Water Sci. Technol.*, 53: 131-138
- Buriánek, P., M. Skalický, Grünwald, A. (2014). *Study of Phosphates Adsorption from Water by Recycled Concrete*, *Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, Proceedings of the ICOEST Conference, Side, Turkey, Part 1*
- FLL 2011. *Recommendations for Planning, Construction, Servicing and Operating of Outdoor Swimming Pools with Biological Water Purification (Swimming and Bathing Ponds)*
- Górska, B., Gębarowski, P. (2011). *Autoklawizowany beton komórkowy – ekologiczny materiał budowlany*. *Materiały Budowlane*, 12 (472): 27-30
- Hellers, B.G., Schmidt, B.R. (2011). *Autoclaved aerated concrete (AAC) – the story of a low-weight material*. 5th International Conference on Autoclaved Aerated Concrete, Bydgoszcz, Poland, <http://www.5icaac.utp.edu.pl> (dostęp:2012)
- Jia, Ch., Dai, Y., Wu, Ch., Wu, Z., Liang, W. (2013). *Adsorption characteristics of used cement for phosphorus removal from wastewater*. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22,10: 2910-2915
- Johansson Westholm, L. (2006). *Substrates for phosphorus removal—Potential benefits for on-site wastewater treatment*. *Water Res.*, 40: 23-36

Karczmarczyk, A., Baryła, A., Bus, A., 2014. *Effect of P-Reactive Drainage Aggregates on Green Roof Runoff Quality*. *Water*, 6, 2575-2589

Malavipathirana, S., Wimalasiri, S., Priyantha, N., Wickramasooriya, S., Welagedara, A., Renman, R. (2013). *Value Addition to Waste Material Supported by Removal of Available Phosphate from Simulated Brackish Water—A Low Cost Approach*. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 1, 2: 7-12

Małecki, M., Buczkowski, R., Cichosz, M. (2012). *Autoklawizowany beton komórkowy proekologiczny wyrób dla budownictwa*. *Materiały Budowlane*, 8 (480): 50-53

McKay, G. (1996). *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. CRC Press: Florida

Renman, G., Renman, A. (2012). *Sustainable use of crushed autoclaved aerated concrete (CAAC) as a filter medium in wastewater purification*. WASCON 2012 Proceedings, http://www2.lwr.kth.se/personal/personer/renman_gunno/Renman_&_Renman.pdf (dostęp 2016)

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenia związkami azotu ze źródeł rolniczych (Dz. U. 241, poz. 2093)

Różycka, A., Petri, M., Łaskawiec, K. (2013). *Ocena możliwości wykorzystania popiołów wapiennych do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego*. *Materiały Budowlane*, 2 (486): 42-43

Zgierski, A., Gondko, R. (1998). *Obliczenia biochemiczne*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa

Ulén, B., Pietrzak, S., Tonderski, K. (red.) 2013. *Samoocena gospodarstw w zakresie zarządzania składnikami nawozowymi i oceny warunków środowiskowych*. Falenty. Wydaw. ITP

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

PODZIĘKOWANIA

W pracy wykorzystano aparaturę będącą na wyposażeniu Pracowni Ekotechnologii Centrum Wodne SGGW.

Dr inż. Agnieszka Bus
Katedra Kształtowania Środowiska
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Ul. Nowoursynowska 166
02-787 Warszawa
agnieszka_bus@sggw.pl

Wpłynęło: 10.04.2016

Akceptowano do druku: 6.06.2016