

Andrzej JODŁOWSKI, Ewelina GUTKOWSKA, Maciej DOBRZAŃSKI

Politechnika Łódzka, Instytut Inżynierii Środowiska, al. Politechniki 6, 90-924 Łódź

Kinetyka adsorpcji jonów fosforanowych z wód powierzchniowych z użyciem preparatu Phoslock

Phoslock jest adsorbentem produkowanym na bazie glinki bentonitowej modyfikowanej lantanem, który zgodnie z informacjami literaturowymi skutecznie obniża stężenie fosforanów w wodach powierzchniowych. Mechanizm reakcji polega na wiązaniu anionów fosforanowych z jonami lantanu w stosunku 1:1. W artykule zaprezentowano wyniki badań nad kinetyką adsorpcji jonów fosforanowych przy użyciu preparatu Phoslock, wykorzystując podczas ich interpretacji równanie szybkości reakcji rzędu pseudodrugiego. Przedstawiono wyniki badań dotyczące skuteczności działania preparatu Phoslock prowadzone z wykorzystaniem roztworów wodnych odpowiednio przygotowanych w laboratorium oraz porównawczo wody naturalnej pochodzącej ze sztucznego zbiornika Rochna położonego w odległości około 30 km od Łodzi. Proces adsorpcji jonów fosforanowych zachodził intensywniej w roztworze modelowym niż w wodzie naturalnej.

Słowa kluczowe: Phoslock, adsorpcja fosforanów, kinetyka, metody rekultywacji

Wstęp

Dopływ substancji biogenych, w tym głównie związków fosforu, do ekosystemów wodnych prowadzi do nadmiernej eutrofizacji i zakłócenia ich prawidłowego funkcjonowania. Z badań prowadzonych w latach 2008-2010 przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Łodzi wynika, że problem eutrofizacji przybrał szczególnie niekorzystne rozmiary również w województwie łódzkim. W przypadku wód płynących 89% uznano za eutroficzne spośród wszystkich objętych badaniami jednolitych części wód, a w przypadku zbiorników zaporowych - 50% ocenianych wód [1].

Eutrofizacja i jej szkodliwe następstwa powodują, że poszukuje się metod spowolnienia, zahamowania, a nawet odwrócenia tego procesu i jego skutków. W akwenach, w których zawiodły działania ochronne, stosuje się metody rekultywacji polegające na przywróceniu ich naturalnych cech i prawidłowego funkcjonowania [2]. Do najważniejszych i najczęściej stosowanych metod rekultywacji należy stosowanie związków wiążących fosforany. W tym celu wykorzystywane są środki chemiczne, jak sole glinu lub żelaza, a także adsorbujące, jak gliny. Ostatnio rośnie zainteresowanie wykorzystaniem glinki bentonitowej modyfikowanej jonami lantanu produkowanej pod nazwą handlową Phoslock przez australijską firmę Phoslock Water Solutions Ltd [3, 4].

Celem pracy było sprawdzenie przydatności preparatu Phoslock do usuwania jonów fosforanowych, dokonanie oceny możliwości zastosowania równania szybkości reakcji rzędu pseudodrugiego do opisu kinetyki adsorpcji jonów fosforanowych z wody naturalnej oraz określenie ogólnej efektywności usuwania fosforu z wody przy użyciu preparatu Phoslock. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem roztworów wodnych przygotowanych w laboratorium oraz porównawczo - wody naturalnej pobranej ze zbiornika charakteryzującego się obfitymi zakwitami fitoplanktonu, pełniącego m.in. rolę rekreacyjną.

1. Charakterystyka preparatu Phoslock

Działanie preparatu Phoslock polega na wiązaniu jonów fosforanowych przez jony lantanu w czasie opadania preparatu na dno zbiornika oraz na tworzeniu cienkiej warstwy osadów dennych, która skutecznie zatrzymuje związane jony [3-5]. Właściwości fizyczne preparatu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Właściwości fizyczne preparatu Phoslock [6]

Właściwości fizyczne	Wartość
Powierzchnia właściwa, m ² /g	39,3
Łączna objętość porów, cm ³ /g	0,171
Przeciętna wielkość cząstki, μg	22
Wilgotność, %	7÷9
pH	7÷7,5
Gęstość nasypowa, kg/m ³	910÷960

Lantan, zaadsorbowany na powierzchni bentonitu, jest elementem aktywnie wiążącym fosfor, co przebiega zgodnie z reakcją



Stosunek molowy lantanu do fosforu wynosi 1:1. W wyniku reakcji anionów fosforanowych z kationami lantanu powstaje fosforan lantanu (rabdofan), który jest związkem występującym jako minerał naturalnie w przyrodzie. Cechą charakterystyczną reakcji jest to, że rabdofan może powstawać już przy niskich stężeniach La^{3+} i PO_4^{3-} . Jest to związek o bardzo niskiej rozpuszczalności, malejącej wraz ze wzrostem temperatury [4].

Stosunkowo niewielkie wymiary cząstek preparatu Phoslock w połączeniu ze znaczną powierzchnią właściwą i dużą objętością porów umożliwiają maksymalną

ekspozycję obszaru adsorpcji jonów lantanu na jony fosforanowe. Masa lantanu przypadająca na jeden gram preparatu Phoslock wynosi ok. 50 mg. Wobec tego, teoretyczna maksymalna masa fosforu możliwa do adsorpcji w sytuacji, gdy wszystkie miejsca adsorpcji są wolne, wynosi 11 mg na gram preparatu. W pracy [4] podano, że maksymalna eksperymentalna zdolność adsorpcji preparatu uzyskana w temp. 35°C wyniosła 10,5 mgP/g Phoslock.

Badania nad wykorzystaniem preparatu Phoslock w procesie usuwania fosforanów wykazały, że kompleks lantanu i fosforanów może powstawać przy pH w zakresie 5,0÷9,0. Największą wydajność adsorpcyjną stwierdzono przy pH w granicach 5÷7. Wydajność adsorpcyjna preparatu zmniejsza się przy pH 9 o 29% w porównaniu z jej wartością przy pH 5 [4, 6]. W pracy [4] podano, że może to wynikać z utraty miejsc aktywnie wiążących fosforany na skutek hydroksylowania jonów lantanu oraz zmniejszania stężenia jonów H_2PO_4^- , które wykazują największe powinowactwo z jonami lantanu. Proces adsorpcji jonów fosforanowych przez jony lantanu ma charakter chemiczny [4]. Na podstawie wyników badań kinetycznych stwierdzono, że energia aktywacji adsorpcji jest znacznie większa niż wartości charakterystyczne dla procesów adsorpcji fizycznej.

Działanie preparatu Phoslock oceniano nie tylko w warunkach laboratoryjnych, ale także podczas badań prowadzonych w środowisku naturalnym. Pozytywne wyniki immobilizacji jonów fosforanowych z zastosowaniem glinki bentonitowej uzyskano w wielu krajach Europy, m.in. w Holandii, w Niemczech, w Wielkiej Brytanii i we Włoszech. Badania przeprowadzone w Polsce, mające na celu ocenę skuteczności rekultywacji Jeziora Klasztornego Małego, wykazały, że po aplikacji preparatu Phoslock nastąpiło zmniejszenie stężenia fosforu zarówno w wodach powierzchniowych, jak i w wodach naddennych i interstycjalnych. Stężenie fosforu ogólnego przed aplikacją preparatu Phoslock wynosiło 0,615 mg/dm³. Po wprowadzeniu preparatu stwierdzono, że w warstwie powierzchniowej najniższe stężenie fosforu ogólnego wynosiło 0,129 mg/dm³, a fosforu fosforanowego 0,049 mg/dm³ [3]. W pracach Douglasa i in. [7] oraz Haghsereshta i in. [4] opisano wysoką skuteczność wiązania jonów fosforanowych umożliwiającą zmniejszenie stężenia fosforu ogólnego oraz stężenia reaktywnego fosforu rozpuszczonego, odpowiednio od 83 do 96% i od 94 do 100%. Przy wykorzystaniu preparatu Phoslock uzyskano zmniejszenie stężenia rozpuszczonego przyswajalnego fosforu do poziomu 5 µg/dm³ [8]. Należy zwrócić uwagę, że Phoslock okazał się przydatny również w sytuacji ponownego dopływu ścieków do zbiornika poddanego rekultywacji. Początkowo zanotowano powolny wzrost stężenia fosforu ogólnego i rozpuszczonego reaktywnego, ale po 30 dniach stwierdzono, że stężenie zaczęło się zmniejszać, co potwierdza aktywne działanie preparatu Phoslock [4]. W dotychczasowych badaniach dotyczących czasu wymaganego dla efektywnej adsorpcji jonów fosforanowych stwierdzono, że największy spadek stężenia po zastosowaniu glinki bentonitowej zanotowano w ciągu pierwszych 24 h [7], a zwłaszcza 60 minut [4]. Zaobserwowano także, że wydajność adsorpcyjna rosła wraz ze wzrostem temperatury [4].

2. Model kinetyczny adsorpcji jonów fosforanowych z użyciem preparatu Phoslock

Kinetykę adsorpcji fosforu z użyciem preparatu Phoslock można określić, wykorzystując równanie szybkości reakcji rzędu pseudodrugiego [4, 6]. Taki sposób interpretacji przebiegu procesu adsorpcji różnych układów adsorbent-adsorbat zaproponowali Ho i McKay [9], zakładając, że wydajność adsorpcyjna jest proporcjonalna do liczby miejsc aktywnych w obrębie adsorbentu. Równanie kinetyczne zaproponowane przez Ho i McKay [9] ma postać:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

w którym q_t oznacza wydajność adsorpcyjną w czasie t (mg/g), q_e określa masę zaadsorbowanego adsorbentu w warunkach równowagi (mg/g), k jest stałą szybkości reakcji rzędu pseudodrugiego (g/(mg·min)), a t to czas przebiegu procesu (min). Rozdzielając zmienne, otrzymuje się:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (3)$$

Równanie (3) dla warunków brzegowych $q_t = 0$ przy $t = 0$ oraz $q_t = q_t$ przy $t = t$ przyjmuje postać:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (4)$$

W celu określenia parametrów równania wykorzystuje się zlinearyzowaną formę równania (4):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Liniowy wykres zależności t/q_t od czasu umożliwi obliczenie wartości parametrów równania szybkości reakcji w postaci stałej szybkości reakcji (k) i wydajności adsorpcyjnej (q_e). Stopień dopasowania równania (5) do uzyskanych danych eksperymentalnych określono, wyznaczając wartość współczynnika determinacji R^2 .

3. Metodyka badań

3.1. Woda wykorzystana w badaniach

W badaniach wstępnych wykorzystano roztwór KH_2PO_4 ($1 \text{ cm}^3 - 1 \text{ mg PO}_4^{3-}$) w wodzie wodociągowej, w której stężenie jonów fosforanowych wynosiło

2,9 mgPO₄³⁻/dm³. Stężenie wyjściowe jonów fosforanowych w roztworze modelowym wybrano na podstawie danych literaturowych [4, 6].

Ocenę skuteczności preparatu Phoslock w usuwaniu jonów fosforanowych w środowisku naturalnym przeprowadzono, wykorzystując próbki wody pobrane ze Zbiornika Rochna położonego w gminie Brzeziny w województwie łódzkim. Akwen ten jest sztucznie utworzonym zbiornikiem zaporowym na rzece Mrodze. Powierzchnia tego akwenu wynosi około 61,5 km², a jego średnia głębokość to 1,56 m. Przeciętny czas retencji wody w zbiorniku przy przepływie 0,13 m³/s można szacować na 6,7 d. Rzeką Mroga i jej dolina stwarzają doskonałe warunki dla rozwoju bogatej szaty roślinnej. Dolina jest w znacznej części zabagniona z uwagi na występujące źródłiska, sączenia i małą głębokość rzeki. W Zbiorniku Rochna obserwuje się intensywne zakwity fitoplanktonu. Akwen ten pełni funkcję rekreacyjną oraz jest wykorzystywany do celów sportowego połowu ryb przez członków Polskiego Związku Wędkarskiego. Stężenie fosforanów w próbkach wody pobranych w sierpniu 2012 roku wynosiło ok. 0,5 mg PO₄³⁻/dm³.

3.2. Metodyka analityczna

Przed przystąpieniem do badań nad efektywnością adsorpcji jonów fosforanowych scharakteryzowano jakość roztworu modelowego oraz wody naturalnej za pomocą następujących wskaźników: stężenie fosforanów, barwa, mętność, twardość ogólna, OWO, zasadowość ogólna i pH (tab. 2).

Tabela 2

Podstawowe wskaźniki jakości wody wykorzystanej w badaniach

Wskaźnik	Roztwór modelowy przygotowany w laboratorium	Woda pobrana ze Zbiornika Rochna 02.08.2012
Barwa, mgPt/dm ³	12,7	40,2
Mętność, NTU	1,28	0,83
Stężenie fosforanów, mgPO ₄ ³⁻ /dm ³	2,90	0,51
pH	7,90	8,10
Twardość og., mgCaCO ₃ /dm ³	210	176
OWO, mgC/dm ³	1,36	6,02
Zasadowość og., mgCaCO ₃ /dm ³	195	140

Oznaczenia stężenia ortofosforanów wykonywano metodą molibdenianową zgodnie z PN-EN ISO 6878:2006. Barwę wody oznaczono spektrofotometrycznie zgodnie z PN EN ISO 6271-2:2006. W oznaczeniach barwy i stężenia orto-

fosforanów wykorzystano spektrofotometr UV-Vis Hitachi 2001 z kuetą o długości drogi optycznej 1 cm. Mętność oznaczono, wykorzystując mętnościomierz Hach 2001 zgodnie z PN EN ISO 7027:2003. Twardość ogólną oznaczono zgodnie z PN-71/C-04554/02. Stężenie ogólnego węgla organicznego (OWO) określono przy użyciu analizatora Hach-Lange TOC-TN IL 550. Zasadowość ogólną oznaczono zgodnie z wytycznymi zawartymi w PN-90/C-04540/03. Pomiaru pH dokonano za pomocą pH-metru CP-505. Doświadczenia z wykorzystaniem preparatu Phoslock prowadzono w temperaturze pokojowej $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

3.3. Metodyka badań technologicznych

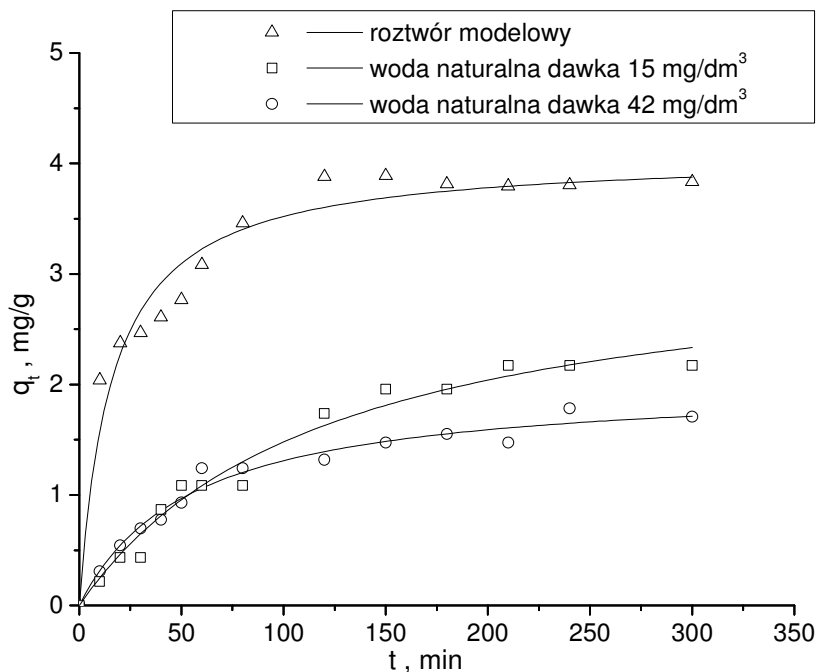
Do szeregu kolb stożkowych zawierających po 200 cm^3 roztworu modelowego przygotowanego w laboratorium dodano preparatu Phoslock w dawkach 50 i 70 mg/dm^3 . W przypadku wody naturalnej zastosowano dawki 15 mg/dm^3 (wartość wyznaczona na podstawie zależności stechiometrycznych z wykorzystaniem danych podanych przez producenta) oraz 42 mg/dm^3 (wartość wyznaczona na podstawie wydajności adsorpcyjnej q_e uzyskanej w stanie równowagi podczas badań wstępnych z użyciem roztworu przygotowanego w oparciu o wodę wodociągową).

Kolby napełnione badaną wodą wraz z odpowiednią dawką preparatu umieszczono we wstrząsarce laboratoryjnej (WU-4) i poddano mieszaniu, zachowując czas kontaktu od 10 do 300 minut. Po określonym czasie kontaktu (co 10 min w początkowej fazie doświadczenia - do 60 min, a następnie średnio co 30 min) usuwano poszczególne kolby z urządzenia mieszającego i pobierano próbki do badań analitycznych (stężenie fosforanów, pH) po uprzednim ich przefiltrowaniu przez sączki twarde (3 h).

4. Wyniki badań i dyskusja

Podczas badań nad immobilizacją jonów fosforanowych w wodzie przygotowanej w laboratorium stwierdzono, że po zastosowaniu preparatu Phoslock ich stężenie malało wraz z wydłużaniem czasu kontaktu. W przypadku wody wodociągowej zanieczyszczonej związkami fosforu o stężeniu wyjściowym $2,9\text{ mg PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$, po zastosowaniu dawki 50 mg/dm^3 preparatu Phoslock, osiągnięto minimalną wartość równą $0,74\text{ mgP-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ po 120 minutach kontaktu. Natomiast dla dawki 70 mg/dm^3 preparatu Phoslock stężenie obniżyło się do poziomu $0,65\text{ mgP-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ po czasie kontaktu równym 150 minut. Stężenie fosforu fosforanowego zmniejszono zatem odpowiednio o 22 i 31% w stosunku do stężenia wyjściowego. Na rysunku 1 przedstawiono zależność średniej wartości q_t odpowiadającej obu zastosowanym dawkom preparatu Phoslock od czasu kontaktu podczas immobilizacji jonów fosforanowych w wodzie przygotowanej w laboratorium. Uśrednienie wartości q_t podyktowane było zbliżonymi wartościami wy-

dajności adsorpcyjnej jonów fosforanowych dla obu dawek Phoslock. Po czasie kontaktu 120 minut zaobserwowano stabilizację układu. Przy uzyskanym stanie równowagi wartość q_t wynosiła $3,80 \div 3,89$ mgP/g.

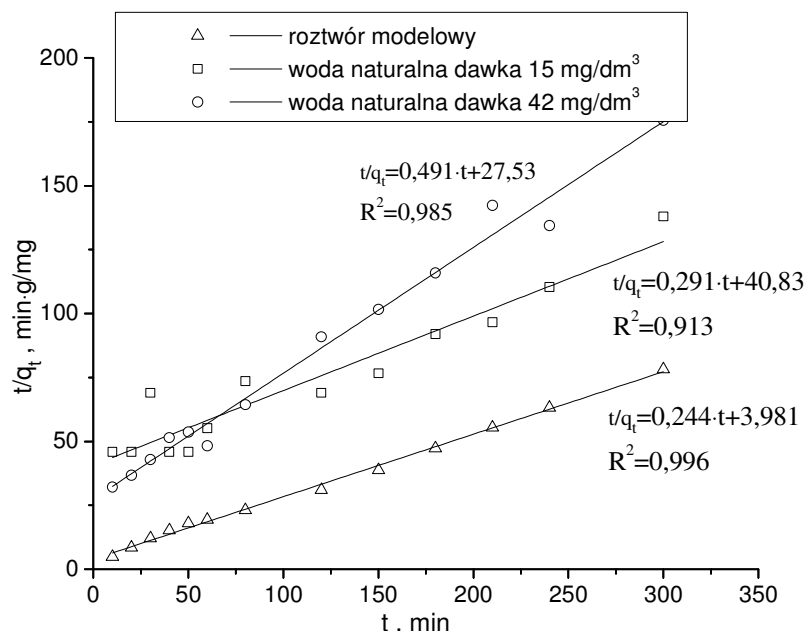


Rys. 1. Porównanie wydajności adsorpcji jonów fosforanowych z użyciem preparatu Phoslock dla roztworu modelowego i wody naturalnej

Na rysunku 1 przedstawiono również wyniki testu adsorpcyjnego przeprowadzonego z wykorzystaniem wody naturalnej. Wydajność adsorpcji jonów fosforanowych q_t przy zastosowaniu preparatu Phoslock z wody naturalnej w zależności od czasu kontaktu określano dla dwóch dawek: 15 i 42 mg/dm³. Najniższe stężenie fosforu w przypadku dawki 15 mg/dm³ stwierdzono po 210 minutach (0,13 mgP-PO₄³⁻/dm³). Zatem obniżenie stężenia jonów fosforanowych sięgnęło 20% w stosunku do wartości wyjściowej. Wraz z przyrostem czasu kontaktu obserwowano stabilizację układu. Wartość parametru q_t osiągnęła stały poziom równy 2,17 mgP/g. Wyższą skuteczność usuwania jonów fosforanowych uzyskano po aplikacji dawki preparatu Phoslock wynoszącej 42 mg/dm³, która pozwoliła zmniejszyć zawartość fosforanów o 44% w stosunku do stężenia początkowego. Najniższe stężenie fosforu zaobserwowano po 240 minutach (0,09 mgP-PO₄³⁻/dm³).

Liniowy wykres zależności $t/q_t = f(t)$, która pozwoliła wyznaczyć wartości parametrów kinetyki procesu, przedstawiono na rysunku 2. Wartości k i q_e obliczone przy pomocy równania (5) umieszczono w tabeli 3. Stosunkowo wysoki współ-

czynnik determinacji R^2 uzyskany w przypadku roztworu modelowego (0,996) i wody naturalnej (0,985; 0,913) dowiódł możliwości wykorzystania równania szybkości reakcji rzędu pseudodrugiego w interpretacji kinetyki adsorpcji jonów fosforanowych przy użyciu preparatu Phoslock.



Rys. 2. Kinetyka adsorpcji jonów fosforanowych z użyciem preparatu Phoslock dla roztworu modelowego i wody naturalnej z wykorzystaniem równania szybkości reakcji rzędu pseudodrugiego

Liniowy wykres zależności $t/q_t = f(t)$, która pozwoliła wyznaczyć wartości parametrów kinetyki procesu, przedstawiono na rysunku 2. Wartości k i q_e obliczone przy pomocy równania (5) umieszczono w tabeli 3. Stosunkowo wysoki współczynnik determinacji R^2 uzyskany w przypadku roztworu modelowego (0,996) i wody naturalnej (0,985; 0,913) dowiódł możliwości wykorzystania równania szybkości reakcji rzędu pseudodrugiego w interpretacji kinetyki adsorpcji jonów fosforanowych przy użyciu preparatu Phoslock.

Tabela 3

Parametry kinetyczne równania szybkości reakcji rzędu pseudodrugiego przy użyciu preparatu Phoslock

Parametr	Roztwór modelowy	Woda naturalna (dawka: 15 mg/dm ³)	Woda naturalna (dawka: 42 mg/dm ³)
k , g/mg·min	0,015	0,002	0,009
q_e , mg/g	4,093	3,436	2,037

Analiza efektywności adsorpcji jonów fosforanowych q_t przy zastosowaniu Phoslock wykazała, że proces zachodził bardziej intensywnie w przypadku roztworu modelowego niż w wodzie naturalnej. Wskazuje na to krótszy czas, po którym następowała stabilizacja wartości parametru q_t . Stan równowagi adsorpcyjnej w próbce dla roztworu modelowego nastąpił po 120÷150 minutach, natomiast w próbce wody naturalnej po 210÷240 minutach.

Z danych literaturowych dotyczących badań prowadzonych z użyciem wody syntetycznej [4, 6] wynika, że pH roztworu ma wpływ na skuteczność usuwania jonów fosforanowych; pH roztworu modelowego przed zastosowaniem preparatu Phoslock wynosiło 7,9, natomiast woda naturalna charakteryzowała się pH równym 8,1 (tab. 2). Dodanie preparatu Phoslock nie wpłynęło w dużym stopniu na zmianę pH badanych roztworów. Wartości pH w przypadku obydwu roztworów wahały się w granicach 8,0÷8,5. Porównując wartości parametru q_e , określonego w ramach niniejszej pracy na podstawie doświadczenia z roztworem modelowym (tab. 3) z wartościami podanymi w pracy [6] przy pH 8÷9 ($q_e = 3,19\div 3,38$ mg/g), można stwierdzić, że były one zbliżone. Porównanie wyników z wartościami otrzymanymi przy pH 7 i temperaturze 23°C podanymi w pracy [4] ($q_e = 4,99$ mg/g) świadczy, że uzyskano mniejszą efektywność adsorpcji. Prawdopodobnie mogło to wynikać z powstawania w roztworze jonów hydroksylowych zajmujących miejsca przyłączenia jonów PO_4^{3-} na powierzchni lantanu. Według Dibtseva i in. [10], przy pH powyżej 8,35 tworzą się wodorotlenki lantanu znacząco obniżające zdolność adsorpcji jonów fosforanowych. Chcąc zwiększyć wydajność procesu adsorpcji, należałoby zatem obniżyć pH do wartości z przedziału 5÷7. W opisywanych doświadczeniach nie przeprowadzono korekty pH w celu odzwierciedlenia warunków naturalnych, ponieważ korekta pH w środowisku naturalnym jest bardzo trudna ze względów technicznych.

Według Haghsereshta i in. [4], kolejnym czynnikiem wpływającym na efektywność adsorpcji jonów fosforanowych jest temperatura. Wzrost temperatury wpływa na wydajność adsorpcji w wyniku bardziej dynamicznego przebiegu procesu. Niewątpliwie wysoka efektywność adsorpcji uzyskana w przeprowadzonym doświadczeniu wynika z korzystnego wpływu temperatury wody wynoszącej 25°C. Stosując preparat Phoslock w środowisku naturalnym, należy zatem uwzględnić porę roku, podczas której dokonuje się aplikacji preparatu.

Wnioski

1. Potwierdzono przydatność równania szybkości reakcji rzędu pseudodrugiego w interpretacji kinetyki adsorpcji jonów fosforanowych przy użyciu preparatu Phoslock zarówno w przypadku roztworu modelowego, jak i wody naturalnej pochodzącej ze Zbiornika Rochna.
2. Zastosowanie preparatu Phoslock pozwoliło na zmniejszenie stężenia fosforu w roztworze modelowym o 22 i 31% w odniesieniu do stężenia wyjściowego

- odpowiednio po wprowadzeniu dawek 50 i 70 mg/dm³ preparatu po 120÷150 minutach kontaktu.
3. Po zastosowaniu preparatu Phoslock w wodzie pobranej ze Zbiornika Rochna zmniejszono zawartość fosforu o 44% do wartości minimalnej równej 0,09 mgP-PO₄³⁻/dm³ po 240 minutach kontaktu (dawka 42 mg/dm³).
 4. Proces adsorpcji jonów fosforanowych zachodził intensywniej w roztworze modelowym niż w wodzie naturalnej, co wynikało z bardziej złożonej matrycy składu chemicznego wody pochodzącej ze Zbiornika Rochna.

Literatura

- [1] Raport o stanie środowiska w województwie łódzkim w 2010 roku, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Łódź 2011.
- [2] Kajak Z., Hydrobiologia - Limnologia, Ekosystemy wód śródlądowych, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1998.
- [3] Marcinkowski M.J., Kobos J., Wpływ inaktywacji fosforanów w wodzie i osadach dennych zbiorników eutroficznych przy pomocy modyfikowanej gliny bentonitowej na masowe występowanie cyjanobakterii i zmianę parametrów fizykochemicznych, <http://www.ecol-unicon.com> 2007.
- [4] Haghseresht F., Wang S., Do D.D., A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters, *Applied Clay Science* 2009, 46, 369-375.
- [5] Meis S., Spears B.M., Maberly S.C., O'Malley M.B., Perkins R.G., Sediment amendment with Phoslock in Clatto Reservoir (Dundee, UK): Investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation, *Journal of Environmental Management* 2012, 93, 185-193.
- [6] Ross G., Haghseresht F., Cloete T.E., The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock, a phosphorus binding clay, *Harmful Algae* 2008, 7, 545-550.
- [7] Douglas G.B., Adeney J.A., Robb, M., A Novel Technique for Reducing Bioavailable Phosphorus in Water and Sediments, *International Association Water Quality Conference on Diffuse Pollution* 1999, 517-523.
- [8] Robb M., Greenop B., Goss Z., Douglas G., Adeney J., Application of Phoslock (TM), an innovative phosphorus binding clay, to two Western Australian waterways: preliminary findings, *Hydrobiologia* 2003, 494, 237-243.
- [9] Ho Y.S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 1999, 34, 451-465.
- [10] Dibtseva N.M., Kienskaya K.I., Nazarov V.V., Synthesis and some properties of sols prepared by hydrolysis of lanthanum nitrate, *Colloid J.* 2001, 63, 169-172.

Adsorption Kinetics of Phosphate Ions from Surface Waters Using Phoslock

Eutrophication and its harmful effects cause the need for finding methods of slowing, halting or even reversing this process and its consequences. Currently, the most important and most frequently used methods of remediation are these that use compounds that bind/remove phosphorus. Phoslock is an adsorbent based on lanthanum-modified bentonite clay that effectively lowers the phosphate concentration in surface waters. The reaction mechanism involves

binding of phosphate anions with the lanthanum ions in a molar ratio of 1:1 and thus forming lanthanum phosphate (rhabdophane). A characteristic feature of this reaction is that the rhabdophane may be formed when concentrations of La^{3+} and PO_4^{3-} are low. Research on the use of Phoslock in phosphate reduction revealed that the complex of lanthanum and phosphate may occur in the pH range 5 ÷ 9. It was also found that the rate of adsorption rate increased at higher temperatures. This article studied the kinetics of adsorption of phosphate ions with Phoslock described by the equation of reaction rate of pseudo-second order. Article presents results of research on the effectiveness/efficiency of Phoslock when using water properly prepared in laboratory, and comparatively, natural water coming from the artificial lake Rochna which is used for recreational purposes. Lake Rochna is situated about 30 km from the city of Lodz. Results indicate that the process of adsorption of phosphate ions occurred more intensively in the pre-made model water than in natural water.

Keywords: Phoslock, phosphate adsorption, kinetics, remediation methods

