

# Zastosowanie opoki i pochodnych do usuwania fosforu ze ścieków – przegląd literatury

Application of opoka and derivatives for removal of phosphorus from wastewater – review

BEATA ZAWADZKA, TADEUSZ SIWIEC, MICHAŁ MARZEC

DOI 10.36119/15.2023.7-8.8

W publikacji dokonano charakterystyki metod usuwania związków fosforu ze ścieków komunalnych opracowanych w wybranych ośrodkach badawczych. W części analitycznej pracy opisano metody sorpcji fosforu z zastosowaniem skały węglanowo-krzemionkowej (opoki) i jej pochodnych oraz materiału Rockfos<sup>®</sup>. Materiał ten został poddany analizie w kilku laboratoriach oraz w kilku oczyszczalniach ścieków, jako złożo służące do eliminacji związków fosforu ze ścieków oczyszczonych odpływających z hybridowych oczyszczalni hydrofitowych. Jak wynika z przeprowadzonej analizy materiał Rockfos<sup>®</sup> wykazuje się dużą skutecznością w zatrzymywaniu związków fosforu ze ścieków, przez co powinien znaleźć zastosowanie praktyczne w małych i przydomowych oczyszczalniach ścieków. *Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków, usuwanie fosforu, skała węglanowo-krzemionkowa (opoka), Rockfos<sup>®</sup>.*

The publication characterizes the methods of removing phosphorus compounds from municipal wastewater developed in selected research centers. The analytical part of the paper describes the methods of phosphorus sorption using carbonate-silica rock (opoka) and its derivatives and the Rockfos<sup>®</sup> material. This material was analyzed in several laboratories and in several wastewater treatment plants as a bed used to eliminate phosphorus compounds from treated wastewater flowing from hybrid constructed wetlands. According to the analysis, the Rockfos<sup>®</sup> material is highly effective in retaining phosphorus compounds from wastewater, which should make it practical in small and household wastewater treatment plants.

*Keywords: wastewater treatment, phosphorus removal, silica carbonate rock (opoka), Rockfos<sup>®</sup>.*

## Wstęp

Fosfor jest specyficznym pierwiastkiem, gdyż z jednej strony jego zasoby kopalne na kuli ziemskiej są małe, a z drugiej sphywa w dużych ilościach razem ze ściekami do środowiska, czyli różnego rodzaju odbiorników, przez co potęguje ich eutrofizację. Jak podaje Wzorek [1] za wcześniejszymi publikacjami, w zakresie głębokości do 16 km w skorupie ziemskiej zawartość fosforu wynosi od 0,1-0,78%. Ze względu na ryzyko ograniczonej dostępności fosforu jako kopaliny w wielu ośrodkach prowadzone są badania nad jego odzyskiem ze ścieków, zbliżając działania do gospodarki obiegu zamkniętego [2,3].

W praktyce odzysk fosforu można zrealizować przy wykorzystaniu wielu różnych metod [4]. Ze ścieków jego odzyskiwanie może być realizowane dwiema drogami, poprzez tworzenie spontaniczne albo celowe struwitu, a następnie jego rolnicze wykorzystanie, albo w wyniku strącania fosforanów

przez zastosowanie soli glinu, żelaza lub wapnia, a także przy wykorzystaniu odpowiednich sorbentów.

Struwit to fosforan magnezowo-amonowy, który w wielu oczyszczalniach ścieków stwarza kłopoty tworząc się samoistnie w rurociągach, zbiornikach, pompach i innych miejscach utrudniając transport ścieków. Dotyczy to szczególnie części osadowej oczyszczalni, w której stabilizowanie osadów odbywa się metodami beztlenowymi w wyniku czego w odciekach znajdują się związki amonowe o dużych stężeniach [5]. Twarde osady, jakie powstają w tej części oczyszczalni nazywane struwitem są właściwie jego mieszaniną z hydroksyapatytem i innymi podobnymi związkami, w których zamiast magnezu może znaleźć się wapń i inne kationy [6,7]. Spontaniczne tworzenie się struwitu w rurociągach w wielu przypadkach stwarza duże kłopoty, ale ze względu na problem rysującego się braku łatwej dostępności fosforu dla produkcji przemysłowej prowadzone są do-

brze rojujące prace nad biologicznymi metodami produkowania struwitu [8,9,10]. Odzysk fosforu można także realizować przy pomocy procesów chemisorpcyjnych przy wykorzystaniu sorpcji z wymianą jonową [11].

W procesach oczyszczania ścieków fosfor pochodzący z fekaliiów, resztek żywnościowych i detergentów usuwany jest przy zastosowaniu zmiennych warunków, początkowo beztlenowych, a następnie tlenowych. Wówczas fosfor wiązany jest biologicznie i oddzielany od ścieków jako osad nadmierne. Stężenia fosforu ogólnego w ściekach surowych są bardzo zróżnicowane. Wg Klimiuk i Łebkowskiej [12] wahają się one w granicach od 6,0 do 13,8 mg/dm<sup>3</sup>, zaś wg Styki [13] – od 1,8 do 10,3 mg/dm<sup>3</sup>, a przykładowo w oczyszczalni ścieków w Żorach 7,5 – 13,3 mg/dm<sup>3</sup> [14]. Łomotowski i Szpindor [15] podają wyższe stężenia, bo w zakresie 6,0-23,0 mg/dm<sup>3</sup>. Skuteczność metod biologicznych zależy od wielu czynników, dlatego w niesprzyjających warunkach,

mgr inż. Beata Zawadzka <https://orcid.org/0000-0001-5822-7732> – Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie; Lublin oraz "Miroslaw Zalewski MONT-SAN", Międzyrzec Podlaski,

prof. dr hab. inż. Tadeusz Siwec <https://orcid.org/0000-0002-4671-4602>, dr hab. inż. Michał Marzec, prof. UP <https://orcid.org/0000-0002-8338-0672> – Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie; Lublin.

Adres do korespondencji/ Corresponding author: [beata.zawadzka@up.lublin.pl](mailto:beata.zawadzka@up.lublin.pl)

na przykład zimą, gdy efektywność usuwania fosforu metodami biologicznymi mocno się obniża pomocne jest chemiczne strącanie fosforu, które polega na wiązaniu fosforanów z kationami, takimi jak: glin, żelazo lub wapń. Sprzyjającą okolicznością jest tu duży udział fosforanów w fosforze ogólnym sięgający nawet 50-70% [16]. Wytrącający się osad fosforanów oddzielany jest od ścieków w osadnikach. Metoda chemiczna z powodzeniem stosowana jest w bardzo wielu dużych i średnich oczyszczalniach ścieków, jako proces wspomagający usuwanie fosforu metodami biologicznymi. Przy prawidłowo działających oczyszczalniach efektywność usuwania fosforu bywa dość wysoka i fosfor w odpływie nie stanowi istotnego zagrożenia dla środowiska. Czasem dochodzi do podwyższenia stężenia fosforu w ściekach surowych, który pochodzi z chemicznego usuwania złogów osadowych z rurociągów wodociągowych [17].

Kluczowym źródłem związków fosforu w wodach powierzchniowych są małe oczyszczalnie ścieków, w tym systemy przydomowe. Ze względu na rosnące zainteresowanie ich liczbą, szczególnie na terenach wiejskich oraz w obszarach nieurbanizowanych, ciągle wzrasta. Warto nadmienić, że zgodnie z obowiązującymi przepisami w odpływie z takich obiektów fosfor nie jest składnikiem limitowanym. Wyjątkiem są przypadki, gdy ścieki odprowadzane są do jezior i ich dopływów oraz bezpośrednio do sztucznych zbiorników wodnych usytuowanych na wodach płynących [18]. Bilans ładunków fosforu ogólnego zawartego w ściekach pochodzących z rozproszonej zabudowy lokalnej w roku 2012 oszacowano na 1 900 000 kg P/rok. [19]. Jest to dużo, dlatego przy dużej liczbie małych i przydomowych oczyszczalni ścieków konieczne jest i będzie w przyszłości stosowanie metod pozwalających na obniżenie stężenia fosforu odprowadzanego do środowiska przy zachowaniu możliwości jego odzysku i wtórnego wykorzystania.

Jednym ze sposobów usuwania fosforu ze ścieków oraz wód powierzchniowych jest stosowanie materiałów reaktywnych, charakteryzujących się wysoką zdolnością jego wiązania na drodze adsorpcji [20,21]. Adsorpcja jest jednym z najskuteczniejszych procesów usuwania związków fosforu z wody i ścieków, nawet przy stosunkowo niskim ich stężeniu [21]. Stosowanie tego sposobu zatrzymywania fosforu jest dość wygodne i nie generuje wysokich kosztów eksploatacyjnych, wymaga jedynie zainstalowania na końcu ciągu technologicznego oczyszczania ścieków filtra wypełnionego odpowiednim materiałem [23,24,25,26,27,28,29, 30].

Zainteresowanie metodami sorpcyjnymi wynika nie tylko ze skuteczności i łatwości ich stosowania, ale również z możliwości odzysku

zaadsorbowanego fosforu [20,31]. Według danych literaturowych około 82% wydobywanego fosforu ma swoje zastosowanie w rolnictwie. W związku ze zwiększonym zapotrzebowaniem na żywność oraz rozwojem przemysłu zapotrzebowanie na fosfor wzrasta, podczas gdy jego zasoby globalne ulegają szybkiemu wyczerpywaniu. W celu zaspokojenia zapotrzebowania, do 2050 roku w krajach szybko rozwijających się szacowany jest wzrost wydobywania fosforu nawet o 100% [30]. W tym świetle rozwijanie sorpcyjnych metod usuwania fosforu ze ścieków połączonych z jego odzyskiem może być istotnym elementem gospodarki obiegu zamkniętego [3].

Jako materiały reaktywne wykorzystywane są materiały pochodzenia naturalnego lub ich zmodyfikowane formy, a także materiały antropogeniczne, w tym przemysłowe produkty uboczne [20, 21, 22, 26, 27, 33].

Celem niniejszego opracowania jest analiza opisowa sposobów wykorzystania wybranych sorbentów do usuwania fosforu ze ścieków w małych oczyszczalniach w oparciu o dotychczasowe badania naukowe. Szczególną uwagę zwrócono na materiały oparte na skale węglanowo-krzemionkowej (opoce).

## Metody sorpcyjne usuwania fosforu ze ścieków

Adsorpcja jest skutecznym, niezawodnym i przyjaznym dla środowiska procesem oczyszczania, służącym do usuwania fosforu ze ścieków. Zrozumienie jej mechanizmów może dostarczyć przydatnych informacji na temat optymalizacji procesu sorpcji i stosowania procesu desorpcji/regeneracji [20,34].

Adsorpcja, czyli wiązanie i zatrzymywanie zanieczyszczeń z roztworów wodnych jest wynikiem działania nie zrównoważonych sił międzycząsteczkowych występujących na powierzchni każdego ciała stałego, skierowanych w głąb tego ciała. Z uwagi na rodzaj występujących sił, adsorpcję dzieli się na fizyczną, powodowaną siłami oddziaływań międzycząsteczkowych oraz chemiczną, w której występują siły warunkujące powstanie na powierzchni ciała stałego nowego związku chemicznego [35]. Adsorpcja przebiega do momentu ustalenia się równowagi pomiędzy potencjałem adsorpcyjnym cząstek w roztworze (adsorptywem) i potencjałem chemicznym cząstek zaadsorbowanych na powierzchni (adsorbacie) [35]. Ze względów praktycznych zamiast potencjału do modelowania procesu wykorzystuje się stężenia substancji rozpuszczonej w roztworze i stężenia tej substancji na powierzchni ciała stałego. W warunkach równowagi adsorpcja opisywana jest za pomocą izoterm adsorpcji, czyli zależności ilości substancji zaadsorbowanej przez jednostkę masy lub objętości adsorbentu w funkcji stężenia

równowagowego, w stałej temperaturze. Do opisu usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych najczęściej stosuje się równania izotermi Freundlicha i izotermi Langmuira i wiele innych [36,37,38,39].

Dla usuwania fosforu ze ścieków ważny jest skład chemiczny adsorbentu. Materiały reaktywne to takie, które są w stanie usuwać substancje selektywnie przez sorpcję lub wiązanie w związkach chemicznych. Do usuwania fosforu ze ścieków lub innych wód potencjalny materiał powinien zawierać związki zdolne do wiązania fosforanów, takie jak związki wapnia, magnezu, żelaza, glinu itp. Mechanizm adsorpcji fosforanów przez Fe i Al może zachodzić poprzez wymianę ligandów. Natomiast w przypadku Ca i Mg usuwanie fosforanów odbywa się poprzez wytrącanie trudno rozpuszczalnego fosforanu trójwapniowego lub struwitu [21,40].

Z praktycznego punktu widzenia kluczowymi parametrami procesów usuwania fosforu ze ścieków metodami sorpcyjnymi jest chłonność złoża oraz szybkość wiązania i zatrzymywania fosforu. Chłonność złoża, uzyskiwana z badań izotermi, odpowiada na pytanie, ile fosforu może być zaadsorbowane przez jednostkę masy materiału sorpcyjnego. Pozwala ona określić czas, w którym można eksploatować złożo filtracyjne, uzyskując na odpływie pożądane stężenia fosforu, a po upływie którego należy złożo wymienić lub regenerować. Drugi parametr – szybkość wiązania fosforu, uzyskiwana z badań kinetyki – odpowiada na pytanie z jaką prędkością można filtrować ścieki przez dane złożo, co przy znanej natężeniu przepływu ścieków pozwala na określenie pola przekroju poprzecznego filtra, a stąd sumaryczną objętość złoża.

## Charakterystyka wybranych materiałów sorpcyjnych

W ostatnim czasie można spotkać bardzo wiele publikacji, w których opisywane są badania dotyczące poszukiwań materiałów reaktywnych o jak najlepszych zdolnościach sorpcyjnych. Testowaniu podlega wiele materiałów, począwszy od naturalnych minerałów, skał, gleb, osadów morskich, poprzez ich zmodyfikowane formy, a kończąc na odpadach i produktach ubocznych [23,26,27,3 3,41,42,43,44,45,46].

W literaturze można znaleźć wiele sorbentów stosowanych do usuwania fosforu z wód i ścieków, jak: opokę, siarczan wapnia, magnezu i żelaza, materiał z dominacją tlenku wapnia oraz Leca® Keramzyt [47], materiał węglowy z chlorkiem magnezu modyfikowany humatem potasu [48], zeolity syntetyzowane z popiołami [49], piaski wapienne [50], materiał Phoslock® [51,52], glinę bentonitową modyfikowaną lantanem

[2,3,53,54], opokę wypalaną w różnych temperaturach [55], materiał Rockfos® [2,3,30], mieszaniny materiału Rockfos® i Leca® w różnych proporcjach objętościowych [56], opokę wypalaną w temp. 700°C [2]. W przypadku niektórych z wymienionych materiałów analizowano zdolności sorpcyjne w zależności od granulacji [57,58].

Proces sorpcyjnego zatrzymywania fosforu jest możliwy i efektywny dzięki znacznemu udziałowi w ściekach fosforanów, które łatwo wchodzi w reakcje z sorbentami [16]. W związku z brakiem konkretnych procedur określania zdolności sorpcyjnej materiałów ich porównywanie pod tym względem jest często trudne i nie zawsze prowadzi do wiarygodnych wniosków [59].

Podłoża piaskowe, jako jedne z pierwszych materiałów były badane pod względem możliwości stosowania w usuwaniu fosforu ze ścieków. W ich przypadku fosfor wiąże się głównie w reakcji adsorpcji z wytrąceniem fosforanów wapnia, glinu oraz żelaza [33, 43, 60, 61,62]. Jak wykazali Xie i in. [63] dość skuteczną okazała się koagulacja solami glinu, a następnie filtrowanie przez złożo antracytowo-piaskowe, gdzie zatrzymywany był nie tylko związany fosfor, ale także część fosforu rozpuszczonego. Wykazano, że w środowisku kwasowym, przy pH do 6 w wyniku adsorpcji fizycznej wytrącają się nierozpuszczalne fosforany glinu oraz żelaza i trudno rozpuszczalny fosforan wapnia. W przypadku odczynu zasadowego (pH powyżej 7) fosforan wapnia wytrąca się w postaci nierozpuszczalnej. Badania przeprowadzone przez Ariasa i in. [64] wykazały, że zawartość wapnia w piasku determinuje zmienność usuwania związków fosforu, im jest wyższa tym efektywniejsze jest wytrącanie fosforanów wapnia w ściekach oraz, że maksymalne pojemności sorpcyjne określone za pomocą izoterm Langmuira nie korelują z rzeczywistą ilością fosforu usuniętego w kolumnach. Badania wykazały, że zastosowanie sorbentu o wysokiej zawartości żelaza oraz glinu, jest skuteczne jedynie w pierwszych miesiącach doświadczenia. Ponadto Karczmarczyk i Renman [65] wykazali, że dodatek tlenku bądź wodorotlenku wapnia poprawia zdolność adsorpcji fosforu.

Kolejnym materiałem, powszechnie wykorzystywanym w procesie usuwania fosforu ze ścieków na drodze adsorpcji jest opoka. Jest to skała węglanowo-krzemionkowa, występująca głównie we wschodniej części Europy. Przez Brogowskiego i Renmana [24] materiał ten został uznany za odpowiedni do oczyszczania ścieków. Badaniom poddawano zarówno postać naturalną opoki, jak i opokę modyfikowaną, po obróbce termicznej. Opoka w stanie naturalnym charakteryzuje się dość niską pojemnością sorpcyjną wobec fosforu, jednak dzięki obróbce termicznej – kalcynacji można ją znacząco zwiększyć, nawet do poziomu około 45,6 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/g [2]. Potwierdzają to wyniki innych

**Tabela 1. Charakterystyka wybranych sorbentów naturalnych [28,29]**  
**Table 1. Characteristics of selected natural sorbents [28,29]**

Minerał	Pochodzenie	Zawartość związków Ca	Zdolność wiązania PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	pH
Piasek	Naturalne	4,15 % CaO	0,117 g PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /kg	7,4
Opoka	Naturalne	20,0 % CaO	0,1 g PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /kg	8,3
Opoka modyfikowana (Rockfos®)	Opoka wypalana w temperaturze 900 °C	42,1 % CaO	119,6 g PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /kg	12,1
Opoka modyfikowana (Polonite®)	Kalcynowany granulaty skały opoki	15,47 % Ca	96,7 g PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /kg	9,4

badaczy przedstawione w tabeli 1. Zwiększenie zdolności sorpcyjnej opoki po modyfikacji, wiąże się z jej dekarbonizacją. Opoka naturalna ma wysoką zawartość węglanu wapnia. Podczas ogrzewania przekształca się on w tlenek wapnia, którego wysoka zawartość sprzyja procesom sorpcyjnym [33].

Rockfos® jest materiałem sorpcyjnym wytwarzanym w wyniku obróbki termicznej opoki, wydobywanej w województwie lubelskim. Cechą charakterystyczną materiału handlowego Rockfos® jest jego wypalanie w temperaturze 900°C. Sorbent charakteryzuje się wysoką zawartością tlenku wapnia CaO, tlenku krzemu SiO<sub>2</sub>, a także tlenku glinu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tab. 2) Skład procentowy poszczególnych związków determinuje jego zasadowy odczyn, pH materiału wynosi 11-12. Komercyjnie materiał występuje w granulacji 2-5 mm. Zgodnie z danymi producenta Rockfos® może być stosowany jako materiał sorpcyjny do usuwania związków fosforu w bytowych oczyszczalniach ścieków [30,66].

**Tabela 2. Skład chemiczny materiału Rockfos® [30,66]**

**Table 2. The chemical composition of the material Rockfos® [30,66]**

Składnik	Procent [% wag.]
CaO	43.336
SiO <sub>2</sub>	36.047
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.932
Na <sub>2</sub> O	2.856
Fe	1.340
MgO	0.938
TiO <sub>2</sub>	0.960
S	0.654
K <sub>2</sub> O	0.489
P	0.480
Cl	0.237
MnO	0.117

### Efektywność materiału Rockfos® w zakresie sorpcji fosforu

#### Wpływ pH na efektywność sorpcji

Badania prowadzone w warunkach laboratoryjnych z zastosowaniem Rockfos® o granulacji 0-2 mm, wykazały wzrost pH ścieków z wartości 7,2 do 8,4, już po 5 minutach kontaktu roztworu z masą 0,5 grama materiału sorpcyjnego [54].

Terenowe badania prowadzone równoległe w dwóch oczyszczalniach ścieków z zastosowaniem filtrów wypełnionych Rockfos®, zlokalizowanych na terenie Roztoczańskiego Parku Narodowego, wykazały początkowy wzrost wartości pH ścieków na odpływie do maksymalnej wartości 11,28.

Z biegiem czasu wartość pH malała, osiągając po 5 latach wartość 6,54. Zgodnie z wynikami licznych badań istnieje ścisły związek pomiędzy tymi wskaźnikami, a wysokie wartości pH sprzyjają wytrącaniu i sorpcji związków fosforu przez materiał reaktywny [29,57]. Najwyższą skuteczność usuwania związków fosforu (82% i 45%) Pytka-Woszczyło i in. [30]) osiągnęli w pierwszym roku prowadzonych doświadczeń, gdzie wartość pH ścieków odprowadzanych przekraczała wartość 9. Z biegiem czasu nastąpił spadek wartości pH, malała również zdolność usuwania związków fosforu [30]. Wnioski z przeprowadzonych badań terenowych, znajdują również potwierdzenie w wynikach doświadczeń laboratoryjnych [2,29,56,67].

#### Wpływ temperatury na efektywność sorpcji

Według badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych [56] z materiałem Rockfos o zawartości CaO 43,3 % i granulacji 2-5 mm zauważalny jest znaczący wpływ temperatury na efektywność sorpcyjną. Jednak nie jest to szybka zmiana, gdyż korelację zauważono dopiero po około 37 tygodniach od rozpoczęcia eksperymentu. Spadek temperatury powietrza, a w ślad za nim spadek temperatury ścieków wpływał na działanie biologicznej części oczyszczalni, a to pociągało za sobą wzrost stężenia związków fosforu w odprowadzanych ściekach. Według analiz statystycznych określono zależność mówiącą, że spadek temperatury o 1°C powoduje wzrost stężenia związków fosforu w ściekach odprowadzanych aż o około 0,26 mg/dm<sup>3</sup>. Z powyższych danych wynika, że spadek temperatury otoczenia w okresach zimowych powoduje spowolnienie procesów chemicznych i biochemicznych, które są istotne dla efektywnej sorpcji fosforu [56]. Mechanizm zatrzymywania fosforu polega na reakcji związków fosforu zawartych w ściekach z jonami wapnia uwalnianymi z powierzchni sorbentu [68]. Reakcja strącania fosforanu wapnia jest reakcją endotermiczną. W związku z tym wraz ze wzrostem temperatury wzrasta stała równowagi reakcji endotermicznej, dlatego reakcja wytrącania fosforu przebiega szybciej w wyższych temperaturach [69,70].

#### Wpływ granulacji na efektywność sorpcji

W Politechnice Gdańskiej przeprowadzono badania mające na celu porównanie drobnej, proszkowej frakcji skały Rockfos®

oraz skały o granulacji 2-8 mm. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono znaczącą różnicę w efektywności sorpcji pomiędzy stosowanymi granulacjami. Dla materiału o granulacji 0-2 mm efektywność redukcji związków fosforu wzrasta wraz ze wzrostem początkowego stężenia fosforu. Efektywność redukcji fosforu dość dobrze korelowała z pojemnością sorpcyjną, która osiągnęła 9,6 mg/g [3]. W przypadku zastosowanego sorbentu o granulacji 2-5 mm uzyskano znacznie mniejszą skuteczność usuwania fosforu, maleje wraz ze wzrostem początkowego stężenia fosforu. Maksymalna pojemność sorpcyjna dla tej granulacji wyniosła zaledwie 0,3 mg/g [52].

Znacząca zdolność adsorpcji fosforu w tym przypadku tłumaczona jest jego dużą powierzchnią sorpcyjną, wynikającą z niskiej granulacji. Na podstawie izotermy Langmira określono również maksymalną pojemność adsorpcyjną obocznego produktu Rockfos<sup>®</sup>, która wyniosła 256,4 mg/g [3].

## Podsumowanie

W celu minimalizacji zjawiska procesu eutrofizacji środowiska wodnego, konieczne jest maksymalne ograniczenie wprowadzania do wód związków fosforu znajdujących się w ściekach odprowadzanych z każdego rodzaju oczyszczalni.

Dotychczas opisane w literaturze badania dotyczące zastosowania materiału Rockfos<sup>®</sup>, jako sorbent fosforu ze ścieków nie dają wyczerpujących i jednoznacznych odpowiedzi na jego skuteczność w tym procesie. Najnowsze doniesienia sugerują zoptymalizowanie komór filtracyjnych wypełnionych skałą Rockfos<sup>®</sup> w taki sposób, by zapewnić odpowiedni czas zatrzymania ścieków na materiale sorpcyjnym. Ponadto wskazane jest również zwrócenie uwagi na odpowiednie usytuowanie wlotu ścieków do filtra oraz wylotu. Analizowane rozwiązania jako optymalne traktują wprowadzanie ścieków od dołu komory filtra, zaś odprowadzanie w jej górnej części, przy zapewnieniu przepływu pionowego. Dodatkowo na podstawie przeprowadzonych badań określono optymalną pojemność filtra w zależności od natężenia przepływu ścieków. Stąd w celach projektowych zaleca się stosowanie objętości 1 m<sup>3</sup> materiału filtracyjnego na 1 m<sup>3</sup> dopływających ścieków do filtra w ciągu doby [55]. Jako wymierny przykład, powołując się na doniesienia badań prowadzonych w Niemczech, roczne koszty oczyszczania ścieków poprzez zintegrowanie odzyskiwania fosforu można oszacować od 2 do 6 euro na mieszkańca [71].

Jak wynika z przytoczonych doniesień, odnotowuje się ogromny postęp w poszukiwaniu materiałów o dobrych parametrach w za-

kresie usuwania związków fosforu na drodze chemicznej. Jednak są konieczne dalsze prace, aby znaleźć materiały o takich cechach, jak:

- maksymalna skuteczność,
- długotrwałe działanie,
- minimalny negatywny wpływ na jakość wody w zakresie innych wskaźników, niż fosfor,
- możliwość zagospodarowania, np. rolniczego (po wyczerpaniu zdolności sorpcyjnych).

*Artykuł powstał w ramach pracy doktorskiej przygotowanej przez mgr inż. Beatę Zawadzką w ramach projektu nr DWD/5/0332/2021, pt. „Opracowanie wytycznych do projektowania i eksploatacji oraz wdrożenie chemisorpcyjnego modułowego systemu usuwania fosforu w wybranej oczyszczalni ścieków” finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Wzorek Z.: Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych. Seria Inżynieria i Technologia Chemiczna, Monografia 356, 2008, Politechnika Krakowska
- [2] Kasprzyk M, Gajewska M.: Phosphorus removal by application of natural and semi-natural materials for possible recovery according to assumptions of circular economy and closed circuit of P. *Science of the Total Environment*; 2019, 650:249-56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.034>
- [3] Kasprzyk M, Czerwionka K, Gajewska M.: Waste materials assessment for phosphorus adsorption toward sustainable application in circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021;168:105335. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105335>
- [4] Kasprzyk M., Gajewska M, Molendowska S.: Możliwości odzysku fosforu z odcieków, osadów ściekowych i popiołów po termicznym przekształcaniu osadów ściekowych, *Inżynieria Ekologiczna* 2017A, 18, 4, Aug., 65-78 DOI: 10.12912/2392062974978
- [5] Czajkowska J., Siwiec T.: Krystalizacja struwitu w zmiennych warunkach odczynu i stężeń analizowanych składników. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, PAN, Oddział w Krakowie* 2011, Nr 7, s. 145-154
- [6] Czajkowska J.: Warunki wytrącania osadów z zawartością struwitu. *Rozprawa doktorska. Wydział Inżynierii Łądowej i Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski* 2014
- [7] Zhang C., Guisasaola A., Baeza J.A.: A review on the integration of mainstream P-recovery strategies with enhanced biological phosphorus removal. *Water Research* Volume 212, 1 April 2022, 118102, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118102>
- [8] Leng Y., Soares A.: The mechanisms of struvite biomineralization in municipal wastewater. *Science of the Total Environment* Volume 799, 10 December 2021A, 149261, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149261>
- [9] Leng Y., Soares A.: Understanding the mechanisms of biological struvite biomineralisation, *Chemosphere*, Volume 281, October 2021B, 130986, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130986>
- [10] Leng Y., Soares A.: Microbial phosphorus removal and recovery by struvite biomineralisation in comparison to chemical struvite precipitation in municipal wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2023, 11, 109208, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109208>
- [11] Pinelli D., Bovina S., Rubertelli G., Martinelli A., Guida S., Soares A., Frascari D.: Regeneration and modelling of a phosphorus removal and recovery hybrid ion exchange resin after long term operation with municipal wastewater, 2022, 286, 1, January, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131581>
- [12] Klimiuk E., Łebkowska M.: *Biotechnologia w ochronie środowiska*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003
- [13] Styka W.: Ocena udziału defosfatacji denitryfikacyjnej w usuwaniu fosforu w reaktorach SRB. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2004, 12, s. 436-441
- [14] Kończak B., Zawadzki P., Pieczonka M.: Modelowanie pracy oczyszczalni ścieków w zmiennych warunkach. *Instal*, 2020, 5, 56-62, DOI 10.36119/15.2020.47
- [15] Łomotowski J., Szpindor A.: *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*. Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999
- [16] Wiejak A.: Oznaczenie fosforu w ściekach. *Prace Instytutu Techniki Budowlanej – kwartalnik*, 2012, 2 (162)
- [17] Piechurski F.G.: Ocena poprawy jakości wody przeznaczonej do spożycia z wykorzystaniem fosforanów na przykładzie PWiK. *Instal*, 2020, 7, 24-28, DOI 10.36119/15.2020.7.4
- [18] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadłych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych [Dz. U. z 2019 r. poz. 1311].
- [19] Jagusiewicz A, Dygas-Ciołkowska L. Przyczyny eutrofizacji Morza Bałtyckiego na podstawie danych Państwowego Monitoringu Środowiska. GIOŚ, Warszawa. 2014.
- [20] De Gisi S, Lofrano G, Grassi M, Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*. 2016; 9:10-40.
- [21] Gubernat S, Masłoń A, Czarnota J, Koszelnik P. Reactive materials in the removal of phosphorus compounds from wastewater – A review. *Materials*. 2020; 13(15): 3377.
- [22] Xie J, Lin Y, Li C, Wu D, Kong H. Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide. *Powder Technology*. 2015;269: 351-7.
- [23] Zhou M, Li Y. Phosphorus sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the southern Everglades and adjacent farmlands. *Soil Science Society of America Journal*. 2001;65(5):1404-12.
- [24] Brogowski Z, Renman G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2004;13(1):15-20.
- [25] Cucarella V, Zaleski T, Mazurek R. Phosphorus sorption capacity of different types of opoka. *Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW Land Reclamation*. 2007 (38):11-8.
- [26] Cucarella V, Renman G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on site wastewater treatment determined in batch

- experiments—a comparative study. *Journal of environmental quality*. 2009;38(2):381-92. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0192>
- [27] Vohla C, Kõiv M, Bavor HJ, Chazarenc F, Mander Ü. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological engineering*. 2011;37(1):70-89. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.08.003>
- [28] Bus A, Karczmarczyk A. Charakterystyka skały wapienno-krzemionkowej opoki w aspekcie jej wykorzystania jako materiału reaktywnego do usuwania fosforu z wód i ścieków. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*. 2014 (II/1).
- [29] Jucherski A, Nastawny M, Walczowski A, Józwiakowski K, Gajewska M. Badania przydatności alkalicznych materiałów filtracyjnych do usuwania fosforanów z biologicznie oczyszczonych ścieków bytowych. *Ochrona Środowiska*. 2017;39(1).
- [30] Pyłka-Woszczyło A, Różańska-Boczula M, Gizińska-Górna M, Marzec M, Listosz A, Józwiakowski K. Efficiency of filters filled with rockfoss for phosphorus removal from domestic sewage. *Advances in Science and Technology Research Journal*. 2022;16(4):176-88.
- [31] De Feo G, De Gisi S. Using MCDA and GIS for hazardous waste landfill siting considering land scarcity for waste disposal. *Waste Manag*. 2014; 34(11):2225-2238.
- [32] Cieślak B, Konieczka P. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*. 2017;142:1728-40.
- [33] Westholm LJ. Substrates for phosphorus removal – Potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water research*. 2006;40(1):23-36 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.006>
- [34] Loganathan P, Vigneswaran S, Kandasamy J, Bolan NS. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2014;44(8):847-907.
- [35] Paderewski M.L.: *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. WNT Warszawa 1999
- [36] Kowal A.L, Świdarska-Bróz M.: *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [37] Nawrocki J. (red.): *Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*. Wydawnictwo Naukowe UAM, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [38] Tran H.N., You S.-J., Hosseini-Bandegharaei A., Chao H.P.: Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants aqueous solutions: a critical review. *Water Research*, 2017, 120, 88-116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- [39] Reczek L., Michel M.M., Siwiec T.: *Procesy technologiczne oczyszczania wody i ścieków*. Laboratorium, Wyd. SGGW Warszawa 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.116>
- [40] Wu D Y, Zhang B H, Li C J, Zhang Z J, Kong H N. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment. *J. Colloid Interface Sci*. 2006; 304: 300-306.
- [41] Hossain N, Bhuiyan MA, Pramanik BK, Nizamuddin S, Griffin G. Waste materials for wastewater treatment and waste adsorbents for biofuel and cement supplement applications: a critical review. *Journal of Cleaner Production*. 2020;255:120261, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120261>
- [42] Izidoro JdC, Kim MC, Bellelli VF, Pane MC, Botelho Junior AB, Espinosa DCR, et al. Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment. *Journal of Sustainable Mining*. 2019;18(4):277-86. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.11.001>
- [43] Zhu T, Janssen P, Maehlum T, Krogstad T. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA)-potential filter media in treatment wetlands. *Water Science and Technology*. 1997;35(5):103-8, <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0175>
- [44] Heistad A, Paruch AM, Vråle L, Adam K, Jenssen PD. A high-performance compact filter system treating domestic wastewater. *Ecological engineering*. 2006;28(4):374-9, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2006.06.011>
- [45] Öövel M, Tooming A, Mauring T, Mander Ü. Schoolhouse wastewater purification in a LWA-filled hybrid constructed wetland in Estonia. *Ecological Engineering*. 2007;29(1):17-26, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2006.07.010>
- [46] Koiv M, Vohla C, Motlep R, Liira M, Kirsimäe K, Mander Ü. The performance of peat-filled subsurface flow filters treating landfill leachate and municipal wastewater. *Ecological Engineering*. 2009;35(2):204-12 <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.04.006>
- [47] Nastawny M, Jucherski A, Walczowski A, Józwiakowski K, Pyłka A, Gizińska-Górna M, et al. Wstępna ocena przydatności wybranych adsorbentów mineralnych do usuwania fosforu ze ścieków bytowych. *Przemysł Chemiczny*. 2015;94(10):1762-6.
- [48] Wang Z, Zhao P, Li X, Sun Q, She D. 2022: Magnesium chloride-modified potassium humate-based carbon material for efficient removal of phosphate from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 140:104540.
- [49] Wu D, Zhang B, Li C, Zhang Z, Kong H. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006; 304(2):300-6. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.011>
- [50] Gerritse R. Mobility of phosphate from waste water in calcareous sands of Rottnest Island (WA). *Soil Research*. 1993;31(3):235-44. <https://doi.org/10.1071/SR9930235>
- [51] Kasprzyk M, Gajewska M. 2017: Preliminary results from application phoslock® to remove phosphorus compounds from wastewater, *Journal of Ecological Engineering* Volume 18, Issue 4, July 2017, pages 82-89 DOI: 10.12911/22998993/74275
- [52] Kasprzyk M, Obarska-Pepkowiak H., Masi F., Gajewska M. 2018A: Possibilities of Phoslock® application to remove phosphorus compounds from wastewater treated in hybrid wetlands, *Ecological Engineering*, 15 Oct. 84-90, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.07.020>
- [53] Kasprzyk M, Wojciechowska E., Obarska-Pepkowiak H., Thomas M. 2017B: Preliminary Results from the Removal of Phosphorus Compounds with Selected Sorption Material, “Environmental Engineering” 10th International Conference eISSN 2029-7092 / eISBN 978-609-476-044-0 Vilnius Gediminas Technical University Lithuania, 27-28 April, DOI: <https://doi.org/10.3846/enviro.2017.080>
- [54] Kasprzyk M. 2019: Treatment Wetland effluent quality improvement by usage sorbents of various origin, *E3S Web of Conferences* 86, 00035, *Ecological and Environmental Engineering* 2018, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20198600035>
- [55] Pyłka-Woszczyło A. 2019. Efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w filtrach ze skały węglanowo-krzemionkowej. *Rozprawa doktorska, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Lublin*.
- [56] Jucherski A, Walczowski A, Bugajski P, Józwiakowski K, Rodziejewicz J, Janczukowicz W, et al. 2022: Long-term operating conditions for different sorption materials to capture phosphate from domestic wastewater. *Sustainable Materials and Technologies*. 31:e00385, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00385>
- [57] Józwiakowski K., Gajewska M., Pyłka A., Marzec M. Gizińska-Górna M., Jucherski A., Walczowski A., Nastawny M., Kaminska A., Baran S. : Influence of the particle size of carbonate-siliceous rock on the efficiency of phosphorous removal from domestic wastewater. *Ecological Engineering* 2017, 98, 290-296, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.006>
- [58] Kasprzyk M, Węglar J, Gajewska M., Analysis of efficiency of phosphates sorption by different granulation of selected reactive material. *E3S Web of Conferences*; 2018B: EDP Sciences.
- [59] Bus A, Karczmarczyk A, Baryła A.: Wybór materiału reaktywnego do usuwania fosforu z wód i ścieków na przykładzie kruszywa popiołoporytowego Pollytag®. *Inżynieria Ekologiczna*, 2014, (39), 33-41.
- [60] Drizo A, Frost C, Grace J, Smith K. Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems. *Water Research*. 1999;33(17):3595-602, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00082-2)
- [61] Richardson C, Craft C. Effective phosphorus retention in wetlands: fact or fiction. *Constructed wetlands for water quality improvement*. 1993:271-82, DOI:10.1201/9781003069997-33
- [62] Mann R. Phosphorus adsorption and desorption characteristics of constructed wetland gravels and steelworks by-products. *Soil Research*. 1997;35(2):375-84, <https://doi.org/10.1071/S96041>
- [63] Xie W, Wang Q, Ma H, Ohsumi Y, Ogawa H. Study on phosphorus removal using a coagulation system. *Process Biochemistry*. 2005;40(8):2623-7. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.056>
- [64] Arias C, Del Bubba M, Brix H. 2003: Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm. *Water Res*. Aug;37(14):3390-400. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00231-8
- [65] Karczmarczyk A, Renman G. Phosphorus accumulation pattern in a subsurface constructed wetland treating residential wastewater. *Water*. 2011;3(1):146 – 56, <https://doi.org/10.3390/w3010146>
- [66] <http://www.ceramika-kufel.pl/rockfoss/>
- [67] Nilsson C, Renman G, Westholm LJ, Renman A, Drizo A. Effect of organic load on phosphorus and bacteria removal from wastewater using alkaline filter materials. *Water research*. 2013;47(16):6289-97 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.001>
- [68] Johansson L, Gustafsson JP. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms. *Water research*. 2000;34(1):259-65 [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00135-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00135-9)
- [69] Wajima T, Rakovan JF. Removal behavior of phosphate from aqueous solution by calcined paper sludge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013;435:132-8
- [70] Appelo CAJ, Postma D. *Geochemistry, groundwater and pollution*: CRC press; 2004
- [71] Cornel P. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science and Technology*. 2009;59(6):1069-76, <https://doi.org/10.2166/wst.2009.045>