



**POLITECHNIKA
RZESZOWSKA**
im. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA

POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA
DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH
DYSCYPLINA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA, GÓRNICTWO I ENEGRETYKA

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Sylwia Gubernat

**ZASTOSOWANIE NATURALNYCH MATERIAŁÓW
MINERALNYCH I ICH MODYFIKACJI
W PROCESACH SORPCJI I WYTRĄCANIA
ZWIĄZKÓW FOSFORU ZE ŚCIEKÓW**

Promotor: prof. dr hab. inż. Piotr Koszelnik

Promotor pomocniczy: dr inż. Joanna Czarnota

Rzeszów 2023



**WYDZIAŁ
BUDOWNICTWA,
INŻYNIERII ŚRODOWISKA
I ARCHITEKTURY**
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ



**SZKOŁA
DOKTORSKA**
POLITECHNIKI RZESZOWSKIEJ

Pragnę serdecznie podziękować mojemu Promotorowi prof. dr hab. inż. Piotrowi Koszelnikowi za daną mi szansę w spełnianiu naukowych i zawodowych marzeń, za poświęcony czas i wyrozumiałość, okazane wsparcie i cenne uwagi merytoryczne.

Szczególne podziękowania pragnę złożyć mojemu Promotorowi Pomocniczemu dr inż. Joannie Czarnocie za bezgraniczne zaangażowanie i profesjonalizm zarówno podczas prowadzenia badań jak i realizacji rozprawy doktorskiej. Dziękuję za przeznaczony czas, wsparcie naukowe, współpracę i stworzenie serdecznej atmosfery.

Podziękowania składam również dr inż. Adamowi Masłoniowi za ukierunkowanie i motywację w osiągnięciu założonych celów, jak również za pomoc merytoryczną i naukową.

Dodatkowe podziękowania pragnę złożyć wszystkim Osobom, które w znacznej mierze przyczyniły się do powstania niniejszej pracy, a w szczególności:

- prof. dr hab. inż. Renacie Grucy-Rokosz za możliwość prowadzenia badań oraz wyrozumiałość podczas kilkuletniej współpracy,
- dr inż. Marcinowi Chutkowskiemu za nieocenione konsultacje naukowe w podjętej tematyce,
- Koleżankom i Kolegom z Katedry Inżynierii i Chemii Środowiska za życzliwość i pomoc w badaniach laboratoryjnych,
- firmie Inżynierii Rzeszów S.A. za pełne wsparcie i zrozumienie, a także możliwość wykorzystywania zdobytej wiedzy naukowej podczas pracy przy realizacji technologii oczyszczania ścieków i wód.

Dziękuję także mojemu mężowi Piotrowi za stworzenie wspaniałych warunków do przygotowania pracy, bezcenną pomoc, pozytywną energię i wyrozumiałość.

SPIS TREŚCI

1.	WYKAZ PUBLIKACJI NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ	12
2.	WPROWADZENIE I UZASADNIENIE PODJĘCIA TEMATU	13
3.	CEL, ZAKRES I TEZY PRACY	18
	3.1. Cel pracy	18
	3.2. Tezy pracy	18
	3.3. Zakres pracy	19
4.	ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW W PROCESACH SORPCJI I USUWANIA FOSFORU – PRZEGLĄD AKTUALNEGO STANU WIEDZY	20
5.	BADANE MATERIAŁY SORPCYJNE	24
6.	METODYKA BADAŃ	27
	6.1. Przebieg badań	27
	6.2. Analiza właściwości fizykochemicznych badanych materiałów	33
	6.2.1. Mikroskopia skaningowa SEM i SEM-EDS	33
	6.2.2. Gęstość rzeczywista	33
	6.2.3. Powierzchnia właściwa BET, objętość i średnia wielkość porów	34
	6.2.4. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR	34
	6.2.5. Metoda dyfrakcji rentgenowskiej XRD	35
	6.2.6. Wymywanie pierwiastków z materiałów	35
	6.3. Metodyka obliczeń	35
	6.3.1. Pojemność sorpcyjna	35
	6.3.2. Efektywność usuwania fosforu	35
	6.3.3. Modele izoterm adsorpcji	36
	6.3.4. Równania modeli kinetycznych	37
	6.4. Analiza wybranych parametrów ścieków	38
7.	WYNIKI I DYSKUSJA	39

8.	PODSUMOWANIE, WNIOSKI I KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ	99
	8.1. Podsumowanie	99
	8.2. Wnioski	102
	8.3. Kierunki dalszych badań	105
9.	LITERATURA (WYBRANE POZYCJE)	106
10.	SPIS RYSUNKÓW	116
11.	SPIS TABEL	120
12.	SPIS ZAŁĄCZNIKÓW	121
13.	STRESZCZENIE	122
14.	ABSTRACT	123

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

Parametr	Opis	Jednostka
PR [%]	efektywność redukcji fosforu	[%]
q_{e,calc}	równowagowe stężenie adsorbowanej substancji, obliczone według modelu izotermicznego	[mg P/g]
q_e	równowagowe stężenie zaadsorbowanej substancji	[mg P/g]
q_m	maksymalna pojemność sorpcyjna	[mg P/g]
q_t	pojemność sorpcyjna po czasie t	[mg P/g]
C_e	stężenie równowagowe substancji sorbowanej	[mg P/dm ³]
K	stała równowagi	[-]
n, m	parametry heterogeniczności	[-]
t	czas	[s]
C_p	początkowe stężenie fosforu	[mg P/dm ³]
C_t	stężenie fosforu po czasie t	[mg P/dm ³]
V	objętość roztworu	[dm ³]
M	masa materiału	[g]
k₁	stała szybkości	[1/min], [g/(mg P·min)]
R²	współczynnik determinacji	[-]
Adj R²	skorygowany współczynnik determinacji	[-]
z	zmienna	[-]
C₀	stężenie początkowe fosforu w doświadczeniach kolumnowych	[mg P/dm ³]
C_k	stężenie końcowe fosforu w doświadczeniach kolumnowych	[mg P/dm ³]
C_k/C₀	stosunek stężenia końcowego do stężenia początkowego fosforu	[-]

Skrót	Opis
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
SEM-EDS	skaningowa mikroskopia elektronowa – spektroskopia z dyspersją energii
BET	powierzchnia właściwa określona przy użyciu izotermy BET (Brunauera, Emmetta i Tellera)
FT-IR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
XRD	dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
TXRF	fluorescencja rentgenowska całkowitego odbicia
OH	obciążenie hydrauliczne
HTR	hydrauliczny czas retencji
L	model izotermy Langmuira
LF	model izotermy Langmuira-Freundlicha
T	model izotermy Tótha
RP	modelu izotermy Radke-Prausnitza
F	model izotermy Freundlicha
MJ	model izotermy Marczewskiego-Jarońca
MS	margiel surowy
MP	margiel prażony
P	Polonite®
STRB	Sludge Treatment Reed Bed – złożo trzcinowe do obróbki osadów
PRB	przepuszczalne bariery reaktywne
IF	Impact Factor
MEiN	Ministerstwo Edukacji i Nauki

1. WYKAZ PUBLIKACJI NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ

Wyniki badań stanowiące podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej, zostały opublikowane w czasopismach przypisanych do dziedziny nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, dla których sumaryczny Impact Factor (IF) liczony według roku publikacji pracy wyniósł 15,98, natomiast wartość łącznej liczby punktów ministerialnych (MEiN), obowiązujących w dniu wydania publikacji to 550.

Tabela 1. Zestawienie publikacji stanowiących rozprawę doktorską

L-p	Autorzy (udział procentowy)	Tytuł publikacji	Czasopismo, Wydawnictwo	Liczba punktów wg (MEiN)	Impact Factor
1	S. Gubernat (60%) A. Masłoń (15%) J. Czarnota (15%) P. Koszelnik (10%)	Reactive Materials in the Removal of Phosphorus Compounds from Wastewater—A Review	<i>Materials</i> , MDPI	140	3,62
2	S. Gubernat (60%) A. Masłoń (15%) J. Czarnota (15%) P. Koszelnik (10%)	Phosphorus removal from wastewater using marl and travertine and their thermal modifications	<i>Desalination and Water Treatment</i> , Desalination Publications	100	1,27
3	S. Gubernat (60%) J. Czarnota (15%) A. Masłoń (15%) P. Koszelnik (10%)	Physicochemical properties of marl and travertine and their thermally modified forms in the perspective of phosphorus removal from wastewater	<i>Journal of Ecological Engineering</i> , Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej	70	-
4	S. Gubernat (60%) A. Masłoń (5%) J. Czarnota (5%) P. Koszelnik (5%) M. Chutkowski (5%) M. Tupaj (5%) J. Gumieniak (5%) A. Kramek (5%) T. Galek (5%)	Removal of Phosphorus with the Use of Marl and Travertine and Their Thermally Modified Forms—Factors Affecting the Sorption Capacity of Materials and the Kinetics of the Sorption Process	<i>Materials</i> , MDPI	140	3,75
5	S. Gubernat (50%) J. Czarnota (30%) A. Masłoń (5%) P. Koszelnik (5%) A. Pękala (5%) A. Skwarczyńska-Wojśa (5%)	Efficiency of phosphorus removal and recovery from wastewater using marl and travertine and their thermally treated forms	<i>Journal of Water Process Engineering</i> , Elsevier	100	7,34
Suma				550	15,98

2. WPROWADZENIE I UZASADNIENIE PODJĘCIA TEMATU

Fosfor jest niezbędnym składnikiem odżywczym dla wzrostu i funkcjonowania form życia w większości ekosystemów. Stanowi podstawowy składnik białek oraz uczestniczy w przemianach cukrów i tłuszczu. Obieg tego pierwiastka jest uznawany za typ sedymentacyjny, pozbawiony fazy gazowej, co wyróżnia go spośród najważniejszych biogenów, jednocześnie utrudniając jego cyrkulację w środowisku [1]. W środowisku alkalicznym wtrąca się w postaci trudno rozpuszczalnych związków, natomiast wyłącznie w środowisku kwaśnym ulega rozpuszczeniu. Fosfor wykorzystywany jest w przemyśle farmaceutycznym, metalurgicznym, spożywczym, a także do produkcji pasz i karm dla zwierząt. Fosfor jako główny składnik nawozów mineralnych, stanowi fundament nowoczesnej chemii rolnej i rozwoju rolnictwa bazującego na stymulowaniu wzrostu roślin. Źródłem fosforu dla roślin są sole kwasu fosforowego takie jak fosforany wapnia, potasu, magnezu, których dostępność jest uzależniona od ich rozpuszczalności i szybkości hydrolizy w glebie [2, 3]. Z uwagi na szereg funkcji jakie pełni fosfor jako substancja biogenna, stanowi on krytyczny składnik nawozów, jednocześnie będąc zasobem nieodnawialnym bez sztucznego substytutu.

Nawozy ponadnormatywnie stosowane w rolnictwie i brak regulacji w tym zakresie, powodują spływ powierzchniowy azotu i fosforu do akwenów wodnych powodując ich eutrofizację, którą dodatkowo intensyfikuje odprowadzanie ścieków do odbiorników wodnych [4]. Spływy rolnicze zaliczane są do rozproszonych źródeł składników pokarmowych, natomiast ścieki stanowią źródła punktowe [5], które razem, w konsekwencji nadmiernego wzbogacania w składniki odżywcze zbiorników wodnych, mogą poważnie zaburzyć równowagę organizmów występujących w wodzie i negatywnie wpływać na jakość wody, głównie poprzez zubożenie poziomu rozpuszczonego tlenu w wyniku zakwitów wód, doprowadzając do zagrożenia zachowania bioróżnorodności ekosystemów wodnych [6]. Retencja fosforu w akwenach wodnych jest wynikiem sedymentacji cząstek stałych dostarczonych wraz z dopływami oraz form przyswajalnych fosforu, które zostały wbudowane w biomasę fitoplanktonu [7, 8]. Eliminacja wskazanego problemu jest trudna i długotrwała ponieważ fosfor w zbiornikach wodnych staje się częścią osadów dennych, z których może być uwalniany w określonych warunkach, na przykład w wyniku resuspencji tych osadów, czego efektem jest wzmożone uwalnianie biogenu do wody nadosadowej i zwiększone zużycie tlenu podczas procesów rozkładu, co powoduje wznowienie procesu eutrofizacji [9, 10]. Długofalowym skutkiem tego procesu

jest ryzyko obniżenia jakości i dostępności wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, na które wpływ mają związki fosforu pochodzące ze ścieków, terenów rolniczych, a także z odcieków ze składowisk odpadów [11-15]. Kontrola procesu eutrofizacji jest konieczna do utrzymania prawidłowych parametrów wody, co stanowi jedno z krytycznych wyzwań środowiskowych [16].

Z drugiej strony, obecnie występuje stałe zwiększenie zapotrzebowania na fosfor celem zaspokojenia potrzeb żywnościowych świata. Biorąc pod uwagę nieodnawialne źródła fosforu, które występują wyłącznie w postaci kopaliny, takich jak apatyty (skały magmowe) i fosforyty (skały osadowe), których zasoby naturalne na świecie są bogate, to jednak rezerwy, które można eksploatować w obecnych warunkach ekonomicznych i technicznych, mogą się wyczerpać w ciągu kolejnych 50–130 lat [17, 18].

Wobec powyższego, na szczególną uwagę zasługuje kierunek zrównoważonego wykorzystania fosforu w przemyśle i rolnictwie, co w globalnym znaczeniu wpisuje się w politykę efektywnego gospodarowania zasobami, celem zagwarantowania rezerw na potrzeby przyszłych pokoleń [19-21]. Osiągnięcie kompromisu pomiędzy współczesnym zapotrzebowaniem na fosfor, a jego ograniczonymi zasobami i oddziaływaniem na środowisko, stwarza konieczność poszukiwania wysokoefektywnych technologii oczyszczania ścieków i wód, szczególnie biorąc pod uwagę fakt, że głównym źródłem fosforu są ścieki komunalne, zapewniając 50–90% jego związków dostarczanych do odbiorników wraz z odprowadzanymi ściekami oczyszczonymi [4, 20].

Celem skutecznego zminimalizowania wpływu ścieków komunalnych na proces eutrofizacji, względem oczyszczalni ścieków stawiane są coraz bardziej rygorystyczne wymagania w kwestii redukcji fosforu. Pomimo tego, obecnie powszechnie stosowane biologiczne metody oczyszczania ścieków powodują, że „potencjał eutrofizujący” oczyszczonych ścieków jest wysoki, z uwagi na dużą ilość przyswajalnych dla roślin form fosforu w ściekach zrzucanych do odbiorników, co w konsekwencji będzie powodować dalsze redukcje dopuszczalnych stężeń tego pierwiastka [4, 22, 23].

Poza metodami biologicznymi, z uwagi że nie są one wystarczająco skuteczne, na oczyszczalniach ścieków stosuje się dodatkowo lub zamiennie metody polegające na chemicznym strąceniu fosforu za pomocą soli glinu i żelaza lub wapna, którego to skuteczność redukcji fosforu wynosi nawet 99,9% [24]. Inną metodą mogą być systemy hydrofitowe, jednak długookresowe badania przeprowadzone na jednostopniowej hydrofitowej oczyszczalni ścieków z podpowierzchniowym poziomym przepływem ścieków, wykazały, że średnia redukcja fosforu ogólnego w takim systemie wyniosła 73%,

natomiast jego stężenia nie przekraczały dopuszczalnych wartości tylko w 37,5% przypadków [25, 26]. Konsolidacja metod biologicznych i chemicznych lub samych chemicznych powoduje, że ich stosowanie może być ekonomicznie nieuzasadnione, szczególnie biorąc pod uwagę coraz częstsze zwiększanie przepustowości oczyszczalni ścieków i coraz wyższe wymagania w aspekcie usuwania fosforu. Dodatkowo należy wskazać, że oprócz niewystarczającej skuteczności obecnie stosowanych metod, nie umożliwiają one odzysku fosforu, wobec czego nie odpowiadają współczesnej, zrównoważonej koncepcji gospodarowania tym pierwiastkiem.

Fosfor można odzyskać ze ścieków, z osadów ściekowych (np. jako nawozy organiczne i organiczno-mineralne [27]), z odcieków z odwadniania osadów [24], jak również z popiołów uzyskiwanych w wyniku termicznego przekształcania osadów ściekowych [20, 28]. Bogatym źródłem fosforu bezpośrednio przyswajalnego przez rośliny są także osady denne z systemów półnaturalnych, stanowiących III etap konwencjonalnej mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków [29, 30]. Odzysk fosforu z osadów ściekowych pochodzących z oczyszczania ścieków, poprzez nawożenie ich na powierzchnię gruntu, wymaga wcześniejszej ich przeróbki poprzez biologiczne lub mechaniczne przetwarzanie, wapnowanie lub kompostowanie [31, 32]. Niekonwencjonalną metodą obróbki osadu jest system STRB (Sludge Treatment Reed Bed), czyli zintegrowana metoda odwadniania i stabilizacji osadów w basenach trzcinowych, gdzie zawartości fosforu w tak ustabilizowanych osadach na terytorium Polski, osiągały wartości 0,55; 2,09 i 3,54% suchej masy [33-35].

Z kolei odzysk fosforu ze ścieków lub z popiołów pochodzących z termicznego przekształcania osadów ściekowych, z wykorzystaniem metod ekstrakcji kwasami mineralnymi (m. in. kwasem fosforowym), wciąż jest przedmiotem dyskusji pod względem ekologicznym i ekonomicznym, z uwagi na skomplikowane warunki prowadzenia procesu i ilość wymaganych reagentów chemicznych. Pomimo że potencjał i możliwości odzysku fosforu z tych źródeł są wysokie, to z uwagi na brak regulacji prawnych w zakresie recyklingu tego pierwiastka, szczególnie w gospodarce wodno-ściekowej, obecnie stosowane technologie w oczyszczalniach ścieków komunalnych nie są do tego celu dostosowane, a modernizacja ciągów technologicznych w tym aspekcie jest ekonomicznie nieuzasadniona [14, 21].

Wobec powyżej poruszanej problematyki, obecnie trwają badania nad ekotechnologiami, które oprócz skutecznego usuwania fosforu, będą również umożliwiały jego ponowne wykorzystanie.

Metody eliminacji z możliwością odzysku fosforu dzieli się na fizyczne, chemiczne oraz biologiczne. Metody fizyczne to głównie proces filtracji tradycyjnej, a także wykorzystujący techniki membranowe takie jak mikrofiltracja i ultrafiltracja, przeznaczone dla fosforu w postaci cząstek oraz bezpośrednia/odwrotna osmoza i nanofiltracja do oddzielenia rozpuszczonego fosforu. Zatężony odciek z tych metod lub ich kombinacji, może stanowić źródło fosforu. Metody fizyczne są metodami skutecznymi, pozwalającymi na otrzymanie zawartości fosforu w oczyszczonym medium na poziomie $0,01 \text{ mg P/dm}^3$ [36]. Niemniej jednak są to metody drogie, przeznaczone do ścieków o małych stężeniach fosforu oraz wrażliwe na skład oczyszczanego medium i jego pH, wobec czego proces odzysku może być finansowo nieopłacalny [37].

Do metod fizykochemicznych zaliczamy sorpcję oraz wymianę jonową. Proces adsorpcji, czyli zagęszczenia substancji adsorbowanej na powierzchni sorbentu, dzieli się na dwa zasadnicze mechanizmy jego zachodzenia: adsorpcję fizyczną i adsorpcję chemiczną. Mechanizm wiązania cząsteczek lub jonów zależy od energii oddziaływania adsorbent – adsorbat, która zdeterminowana jest poprzez charakter powierzchni adsorbentu, jak i budowy strukturalnej cząsteczek adsorbentu [38]. Proces „wychwytu” jonów czy cząsteczek przez powierzchnię adsorbentu może być wynikiem, oprócz adsorpcji fizycznej lub chemicznej, także wiązań wodorowych, wymiany jonowej, mikrostrącenia lub kondensacji w porach adsorbentu [39-41]. W określonych warunkach, proces adsorpcji trwa do momentu ustalenia się równowagi dynamicznej, stężenia adsorbentu pozostającego w roztworze i znajdującego się na powierzchni sorbentu. Parametry równowagowe adsorpcji na granicy ciało stałe-ciecz określa się poprzez analizę procesu w warunkach statycznych lub dynamicznych. Rozdział adsorbentu między roztworem i adsorbentem opisują równania izotermy adsorpcji, które określają stosunek pomiędzy ilością substancji zaadsorbowanej, a stężeniem równowagowym roztworu. Parametry równowagowe, wyznaczone poprzez użycie równania teoretycznego lub wartości empirycznej [39, 40], pozwalają na poznanie charakteru adsorpcji, rodzaju oddziaływań, określenie przebiegu procesu na poziomie molekularnym a także opisanie adsorbentu pod względem jednorodności strukturalnej lub energetycznej [38, 42, 43].

Równania empiryczne stosowane do opisu równowagi sorpcji w układzie ciecz-ciało stałe, opierają się głównie o model izotermy Langmuira, który zakłada sorpcję na homogenicznej energetycznie powierzchni, oraz model Freundlicha, gdzie głównym założeniem jest wiązanie adsorbentu na powierzchni heterogenicznej o różnej energii jego wiązania, bez osiągnięcia maksymalnej pojemności sorpcyjnej.

Ze względu na wskazane zachodzące mechanizmy adsorpcji, które zależą od parametrów fizykochemicznych adsorbentu, poszczególne materiały reaktywne posiadają różne czasy osiągnięcia równowagi. Kluczowym czynnikiem oceny wydajności materiału adsorbującego jest szybkość adsorpcji, którą ustala się na podstawie wyznaczonych modeli kinetycznych, opisujących proces sorpcji w czasie. Do najczęściej stosowanych modeli kinetycznych adsorpcji zalicza się model pseudopierwszego rzędu zaproponowany przez Lagergrena [44] oraz pseudodrugiego rzędu wyznaczony przez Ho [45].

Proces wiązania fosforu ze ścieków lub wód, polega na osadzeniu go w fazie stałej na powierzchni sorbentu z fazy osadowo-wodnej, poprzez strącenie chemiczne lub adsorpcję chemiczną, tworząc wiązanie chemiczne między adsorbentem i adsorbatem lub adsorpcję fizyczną jako wynik oddziaływania sił van der Waalsa. Materiał reaktywny przeznaczony do usuwania fosforu na drodze sorpcji, powinien zawierać w swoim składzie chemicznym pierwiastki posiadające zdolność wiązania tego pierwiastka, czyli Ca, Mg, Fe i Al.

Zastosowanie adsorbentów fosforu jest możliwe w różnych technologiach usuwania fosforu ze ścieków lub wód, takich jak kolumny filtracyjne, oczyszczalnie hydrofitowe (na przykład jako wypełnienie przepuszczalnych barier reaktywnych (PRB) [46]), lub wykorzystanie w wspomaganie procesów biologicznych [47]. Materiały z zaadsorbowanym fosforem mogą stanowić gotowy produkt nawozowy, jeżeli wykluczone jest wymywanie z ich powierzchni niebezpiecznych substancji. W przypadku braku możliwości wykorzystania sorbentu z zaadsorbowanym fosforem, jest możliwość uzyskania czystego produktu, poprzez kontrolowane wytrącenie tego pierwiastka z odcieku, po desorpcji fosforu z powierzchni materiału sorbującego [48].

Z uwagi na to, że sorbenty fosforu mogą być materiałami naturalnymi lub odpadowymi, to koszt takiej technologii, która umożliwia również odzysk tego pierwiastka, w porównaniu do pozostałych metod jest niski, a sam proces adsorpcji, umożliwia najłatwiejszy jego odzysk [36]. Ponadto, wykorzystanie sorbentów naturalnych w usuwaniu i odzysku fosforu, może ograniczyć jego straty w środowisku i dać znaczne korzyści w zakresie wykorzystania zasobów, co również wpłynie na stabilizację światowych cen tego surowca, które ulegają ciągłym wahaniom [49-53].

W związku z powyżej omówionymi wyzwaniem, uzasadnione jest podjęcie tematyki obejmującej poszukiwanie i rozpoznawanie nowych potencjalnych sorbentów fosforu, jako tematu rozprawy doktorskiej.

3. CEL, ZAKRES I TEZY PRACY

3.1. Cel pracy

Głównym celem pracy jest ocena zdolności wiązania fosforu ze ścieków w procesach sorpcji i wytrącania przez wybrane materiały naturalne, tj. margiel i trawertyn oraz ich formy poddane obróbce termicznej.

Cele szczegółowe obejmują rozpoznanie:

- efektywności wybranych materiałów w procesach sorpcji i wytrącania fosforu ze ścieków syntetycznych w warunkach statycznych,
- wpływu poszczególnych czynników na skuteczność usuwania fosforu,
- charakteru wiązania fosforu i maksymalnych pojemności sorpcyjnych badanych materiałów poprzez wyznaczenie izoterm adsorpcji i ocenę kinetyki procesu sorpcji,
- efektywności wiązania fosforu oraz jego desorpcji przez badane materiały w doświadczeniach kolumnowych przeprowadzonych z zastosowaniem ścieków rzeczywistych,
- możliwości wykorzystania badanych materiałów w procesie odzysku fosforu ze ścieków oraz w rolnictwie.

3.2. Tezy pracy

Przyjęty w niniejszej dysertacji cel główny oraz wyodrębnione cele szczegółowe, stanowiły podstawę do sformułowania następujących tez:

- I. Margiel i trawertyn oraz ich modyfikacje termiczne są efektywnymi sorbentami do usuwania fosforu ze ścieków.
- II. Obróbka termiczna margla i trawertynu zwiększa ich maksymalną pojemność sorpcyjną względem fosforu, a także stabilizuje je w kierunku bardziej jednorodnych energetycznie lub strukturalnie sorbentów.
- III. Właściwości fizykochemiczne badanych materiałów determinują proces sorpcji fosforu na ich powierzchni.

3.3. Zakres pracy

Osiągnięcie założonych celów oraz udowodnienie postawionych tez wymagało realizacji następujących zadań:

- badania rozpoznawcze margla i trawertynu, tj. ocena efektywności usuwania fosforu przy jego różnych stężeniach początkowych, dobór optymalnych temperatur modyfikacji materiałów oraz warunków prowadzenia procesu sorpcji fosforu (czas i prędkość wytrąsania, rozmiar frakcji),
- analiza wybranych materiałów w zakresie właściwości fizykochemicznych w aspekcie wiązania fosforu,
- określenie wpływu dawki materiałów, pH roztworu początkowego, temperatury prowadzenia procesu, struktury i morfologii powierzchni sorbentów na skuteczność wiązania fosforu w warunkach statycznych,
- analiza procesu sorpcji fosforu przez badane materiały w warunkach statycznych poprzez wyznaczenie izoterm adsorpcji,
- określenie charakterystyki kinetyki sorpcji fosforu przez wybrane sorbenty poprzez dopasowanie modeli kinetycznych,
- ocena efektywności wiązania fosforu przez badane materiały w warunkach dynamicznych (w doświadczeniach kolumnowych); dobór optymalnego obciążenia hydraulicznego,
- badania desorpcji fosforu z wybranych sorbentów przy zastosowaniu różnych roztworów desorbujących w warunkach dynamicznych (w eksperymentach kolumnowych),
- ocena możliwości wykorzystania materiałów z zaadsorbowanym fosforem jako produktu nawozowego w rolnictwie.

4. ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW W PROCESACH SORPCJI I USUWANIA FOSFORU – PRZEGLĄD AKTUALNEGO STANU WIEDZY

Podjętą się realizacji założonych celów badawczych, w pierwszej kolejności wykonano przegląd literatury, który pozwolił na rozpoznanie informacji o dotychczas zbadanych materiałach w zakresie sorpcji i wytrącania fosforu ze ścieków. Wyniki przeprowadzonego rozpoznania zostały opublikowane jako praca przeglądowa pod tytułem „**Reactive Materials in the Removal of Phosphorus Compounds from Wastewater—A Review**” (Gubernat i in. 2020, zał. A1).

Celem zrealizowanego przeglądu było przedstawienie i omówienie poszczególnych materiałów, które wykazują zdolność zatrzymywania fosforu na swojej powierzchni, którego źródłem mogą być ścieki syntetyczne, ścieki komunalne czy wody powierzchniowe. Dotychczas zbadane materiały podzielono na następujące grupy: naturalne i ich modyfikacje, odpadowe, syntetyzowane i ich modyfikacje oraz skomercjalizowane. Materiały naturalne, z uwagi na możliwy charakter wiązania fosforu, dodatkowo rozdzielono ze względu na dominację grupy sorpcyjnej (Al/Fe i Ca/Mg). Materiały scharakteryzowano i porównano poprzez określenie ich pojemności sorpcyjnych i efektywności usuwania fosforu ze ścieków, które oznaczono poprzez przeprowadzenie eksperymentów statycznych i/lub kolumnowych, a także oceniono wpływ parametrów fizykochemicznych i warunków prowadzenia procesu na ich skuteczność.

W grupie materiałów naturalnych z przeważającą grupą sorpcyjną Al/Fe znajdują się następujące surowce mineralne: boksyt, diatomit, getyt, glina, lateryt, łupek ilasty, zeolit, bentonit. Na szczególną uwagę zasługują diatomit i getyt o maksymalnych pojemnościach sorpcyjnych, wyznaczonych według modelu Langmuira, na poziomie odpowiednio 10,70 mg P/g [54] i 27,00 mg P/g [55]. Z kolei japońska glina wykazywała maksymalną pojemność sorpcyjną wynoszącą 5,88 mg P/g [56]. Najnowsze badania wykonane przez Yahya i in. (2022) z wykorzystaniem tunezyjskich glin Jebel Haidoudi i Douiret, wykazały, że maksymalne pojemności sorpcyjne takich materiałów są na poziomie 133,88 mg P/g i 129,30 mg P/g [57].

Materiały z dominacją grupy sorpcyjnej Ca/Mg w aspekcie zatrzymywania na swojej powierzchni fosforu reprezentują: kalcyt, dolomit, sepiolit, marmur, opoka, piaski, wapień, wollastonit, żwir, materiały morskie takie jak sproszkowany piasek muszlowy czy sproszkowane muszle. Najwyższe pojemności sorpcyjne zostały zaobserwowane dla

naturalnych form marmuru – 103,20 mg P/g [58], dolomitu – 52,02 mg P/g [59], muszli małż w postaci proszku – 26,04 mg P/g [60] i opoki – 19,60 mg P/g [61]. Zauważyć można, że wartości pojemności sorpcyjnych dla materiałów tej grupy, są większe niż dla sorbentów z dominacją grupy sorpcyjnej Al/Fe.

Z kolei rozpoznanie modyfikowanych materiałów naturalnych wykazało, że materiały z dominującą grupą Ca/Mg otrzymywane poprzez obróbkę termiczną naturalnych surowców, bezwzględnie charakteryzują się zwiększoną pojemnością sorpcyjną. Przykładowe pojemności sorpcyjne zmodyfikowanych termicznie materiałów to 181,82 mg P/g dla opoki [62], 181,20 mg P/g dla marmuru [58], 58,23 mg P/g dla sproszkowanych muszli małż [60]. Materiały z przewagą grupy sorpcyjnej Al/Fe, zgodnie z dostępną literaturą, są głównie modyfikowane poprzez chemiczną reakcję syntezy lub aktywacji, które również mogą zwiększać pojemność sorpcyjną materiałów. W przypadku diatomitu modyfikacja ferrihydrytem była powodem uzyskania maksymalnej pojemności sorpcyjnej (według modelu Langmuira) wynoszącej 37,30 mg P/g [54]. Zeolit wykazujący naturalną zdolność do zatrzymywania fosforu na swojej powierzchni na poziomie 2,19 mg P/g, jako forma syntetyzowana z popiołu lotnego charakteryzuje się pojemnością sorpcyjną wynoszącą 35,31 mg P/g, podczas gdy dodatkowa modyfikacja jonami wapnia zwiększa ten parametr do wartości 54,17 mg P/g [63]. Obróbka termiczna w przypadku boksytu również zwiększyła efektywność usuwania ortofosforanów przez ten materiał, z wartości 67,30% dla formy surowej, do 97,90% dla postaci modyfikowanej termicznie [64].

Materiały opadowe, które zostały poddane badaniom w zakresie wiązania fosforu to odpady z oczyszczania kwaśnych wód kopalnianych w celu zubożenia ich kwasowości i usunięcia rozpuszczonego Fe. Spośród dwóch form o różnym składzie chemicznym, odpad o zawartości CaO (30,10%) i Fe₂O₃ (8,81%), charakteryzuje się maksymalną pojemnością sorpcyjną na poziomie 40,00 mg P/g, podczas gdy odpad o zawartości CaO (2,26%) i Fe₂O₃ (10,28%) uzyskuje wartość 29,00 mg P/g [65]. Innymi przykładami materiałów odpadowych wykazujących wysokie zdolności adsorpcyjne fosforu, są osady z uzdatniania wody zawierające wysokie stężenie glinu (32,00 mg P/g) [65], odpady z odsiarczania splin w formie gipsu (14,00 mg P/g) [65], popiół lotny (63,22 mg P/g) [66].

Red mud to czerwony szlam stanowiący produkt uboczny powstający podczas ługowania boksytu w procesie Bayera. W pierwotnej formie charakteryzuje się maksymalną pojemnością sorpcyjną (wyznaczoną według modelu Langmuira),

na poziomie 113,87 mg P/g, podczas gdy modyfikacja roztworem HCl zwiększa wartość tego parametru do 161,61 mg P/g, a kalcynacja termiczna w 700°C do 345,50 mg P/g [66].

Żużel jako odpad, w zależności od procesu przemysłowego, występuje pod różnymi postaciami, które zgodnie z danymi literaturowymi charakteryzują wartości sorpcji fosforu: żużel piecowy (8,89 mg P/g) [67], stalowy (21,70 mg P/g) [68], węglowy (21,63 mg P/g) [69] i wielkopiecowy (6,37 mg P/g) [70], z którego to uzyskany udowodniony krzemian wapnia wykazuje pojemność sorpcyjną na poziomie 75,70 mg P/g [71].

W grupie materiałów odpadowych budowlanych, które mogą być wykorzystane w procesie usuwania fosforu, znajduje się beton autoklawizowany (70,90 mg P/g) [72], cement portlandzki (83,00 mg P/g) [73], pył ceglany (0,46 mg P/g) i sproszkowany keramzyt (0,46 mg P/g) [53].

Biowęgle otrzymywane w wyniku pirolizy biomasy, w zależności od sposobu ich przygotowania, wykazują się pojemnością sorpcyjną w zakresie 2,39–3,20 mg P/g [11]. Biowęgle modyfikowane poprzez nanoszenie nanocząstek tlenku magnezu, charakteryzują się maksymalną pojemnością sorpcyjną (według modelu Langmura) wynoszącą 60,95 mg P/g [74], podczas gdy modyfikacja dolomitem cechuje się wartością tego parametru na poziomie 29,18 mg P/g [75]. Najnowsze badania w zakresie biowęgla wskazują na kolejne możliwości ich wykorzystania w usuwaniu fosforu ze ścieków [76]. Jednakże formy biowęgla poddane takim modyfikacjom wpisują się w grono materiałów syntetyzowanych, stanowiących nieorganiczną grupę sorbentów pod względem możliwości kombinacji w aspekcie wykorzystania substratów do ich produkcji. Za przykład można wskazać magnetyczny kompozyt $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /biowęgiel lub jego formę sprzężoną z nadtlenomonosiarczanem, wykazującą zdolność adsorpcji fosforu na poziomie 71,94 mg P/g [77]. Kolejnym zsyntetyzowanym sorbentem jest materiał hybrydowy składający się z dwuwarstwowego wodorotlenku Mg/Al i biowęgla z łupin migdałów o maksymalnej pojemności wynoszącej 133,13 mg P/g [78], a także kompozyt $\text{NaLa}(\text{CO}_3)_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ wykazujący zdolność sorpcji fosforu na poziomie 77,85 mg P/g [79].

Grupę materiałów skomercjalizowanych stanowią sorbenty, które mają potwierdzone właściwości sorpcyjne i filtracyjne oraz mogą być z powodzeniem wykorzystywane w warunkach technicznych. Do najszerzej rozpowszechnionych i najbardziej efektywnych materiałów komercyjnych kwalifikuje się Polonite® i Rockfos®, które produkuje się poprzez prażenie opoki, w rezultacie uzyskując maksymalne pojemności sorpcyjne na poziomie odpowiednio 40,90 mg P/g [80] i 256,40 mg P/g [81].

Kolejnymi przykładami mogą być Pollytag[®] (kruszywo popiołoporytowe) wykazujący pojemność sorpcyjną 32,24 mg P/g [82]), Filtralite[®] (nowa generacja LWA – Lightweight Aggregate) mający niską pojemność sorpcyjną (2,50 mg P/g), ale wysokie efektywności przy niższych stężeniach fosforu [83], lub Leca[®] (kruszywo keramzytowe), którego oszacowana zdolność adsorpcji fosforu wynosi 5,10 mg P/g [80].

Podsumowując przeprowadzone rozpoznanie, szczegółowo opisane w publikacji stanowiącej załącznik nr A1, należy wskazać, że nie jest możliwe jednoznaczne porównanie materiałów ujętych w przeglądzie, ponieważ oprócz konieczności posiadania w swoim składzie pierwiastków wykazujących naturalną zdolność wiązania fosforu, najbardziej oddziałujący wpływ na pojemności sorpcyjne lub efektywności danych sorbentów mają warunki prowadzenia procesu. Pojemność sorpcyjna po danym czasie jest zdeterminowana stężeniem początkowym i końcowym fosforu, podczas gdy efektywność może dodatkowo zależeć od prędkości lub czasu wytrąsania, a także dawki sorbentu, wobec czego każdy materiał należy rozpatrywać indywidualnie. Niemniej jednak, na podstawie przedstawionych danych można zauważyć, że materiały zawierające w swoim składzie dużą zawartość wapnia, wykazują się wysokimi pojemnościami sorpcyjnymi w porównaniu do materiałów z dominacją grupy sorpcyjnej Al/Fe, gdzie nawet modyfikacje termiczne lub chemiczne nie powodują zwiększenia wartości tego parametru do wielkości zaobserwowanych przy materiałach z przewagą grupy Ca/Mg i ich modyfikacji termicznych. Ponadto, nawiązując do założeń gospodarki o obiegu zamkniętym, należy zauważyć, że materiał wzbogacony w fosfor może być stosowany w rolnictwie, pod warunkiem, że jego postać jest dostępna dla roślin. Formy fosforu związane z Ca są bardziej dostępne dla roślin niż formy fosforu związane z Al lub Fe [48]. Jednakże, w poszukiwaniu nowych sorbentów do usuwania fosforu ze ścieków i wód, należy brać pod uwagę, oprócz zdolności sorpcyjnych, także ich cechy i właściwości fizyczne, potencjalne zanieczyszczenia, jak również koszt i dostępność, aby wykorzystanie danego materiału było ekonomicznie uzasadnione.

5. BADANE MATERIAŁY SORPCYJNE

Do badań wybrano margiel i trawertyn, jako dotychczas nierozpoznane sorbenty w aspekcie wiązania fosforu, reprezentujące grupę materiałów naturalnych z przeważającą zawartością wapnia.

Dla celów porównawczych równoległe badano także skomercjalizowany materiał filtracyjny Polonite[®], który produkuje się w rozmiarze frakcji 2–6 mm ze skały osadowej opoki, poprzez jej termiczną obróbkę w temperaturze 900°C. Materiał ten stosuje się do oczyszczania ścieków i spływu powierzchniowego z pól uprawnych, na których może być ponownie wykorzystany w formie z zaadsorbowanym fosforem.

Badane materiały sorpcyjne oraz ich formy poddane obróbce termicznej przedstawiają Rysunki 1–3.

Trawertyn to prążkowana skała osadowa (Rysunek 1a), składająca się głównie z kalcytu i aragonitu, stanowiąca zwarte odmiany martwicy wapiennej, która tworzy się na progach skalnych w korytach rzecznych i w sąsiedztwie źródeł krasowych, w wyniku uwolnienia ze skał dwutlenku węgla i wytrącaniu węglanu wapnia. Trawertyn występuje w barwach białych, jasnobrązowych, kremowych i rdzawych. Powstaje także w wyniku szybkiego wytrącania się węglanu wapnia u ujścia gorącego źródła lub w krasowych jaskiniach, przyjmując postać stalaktytów lub stalagmitów [84, 85]. Trawertyn, stanowiący formę wapienia osadzanego przez źródła mineralne, wykorzystywany jest głównie jako materiał budowlany lub dekoracyjny. Skład fazowy trawertynu ujęto w Tabeli 2.

Źródłem trawertynu do niniejszych badań była kopalnia tego surowca w Raciszynie w Polsce, gdzie przyjmuje on postać przekrystalizowanych wapieni skalistych o charakterystycznej, nieregularnej kawernistości.

Tabela 2. Skład fazowy trawertynu [86, 87]

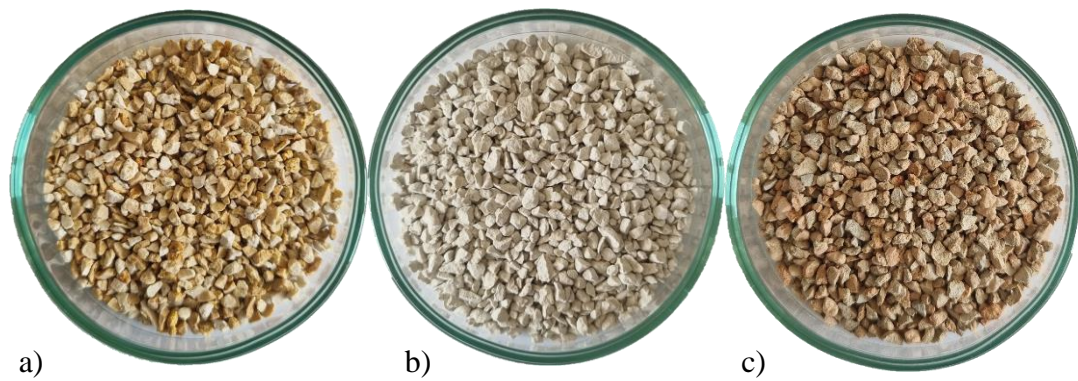
Składnik	Zawartość [%]
CaO	44,50–56,10
SiO ₂	0,10–9,50
Fe ₂ O ₃	0,20–3,50
Al ₂ O ₃	0,40–1,70
MgO	0,30–1,50

Margiel to węglanowo-ilasta skała osadowa (Rysunek 1b), stanowiąca skałę przejściową pomiędzy iłami i wapieniami. Powstaje w środowisku morskim lub słodkowodnym, często w wyniku działania glonów. Dominującym minerałem węglanowym jest kalcyt, aragonit, dolomit i syderyt. Skały margla mogą być pochodzenia zarówno chemiczno-biogenicznego, jak i klastycznego. Margiel jest powszechnym osadem w jeziorach polodowcowych, często spotykanych pod torfowiskami. Skały przyjmują barwę biało-szarą lub brązową, ale mogą być również szare, zielone i czerwone. Margle zielonopiaskowe zawierają zielony mineralny glaukonit, a margle czerwone tlenki żelaza. Skała ta jest znacznie trudniejsza do łupania niż łupek i ma tendencję do łamania się w blokach [88]. Margiel wykorzystuje się do produkcji cementu, jako materiał budowlany, a także środek poprawiający właściwości gleby. Skład fazowy margla przedstawia Tabela 3.

Materiał do badań, scharakteryzowany przez geologów jako margiel kredowy, został pobrany z terenów Wyżyny Lubelskiej w mieście Kraśnik.

Tabela 3. Skład fazowy margla [86, 87]

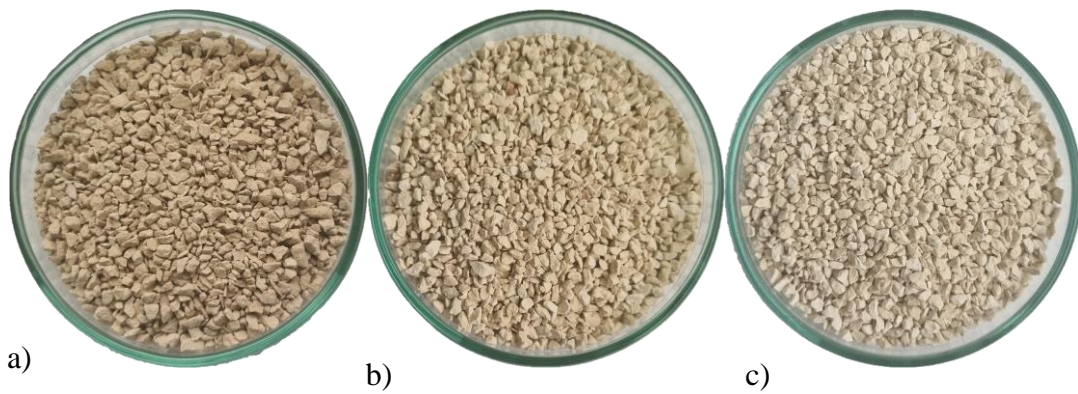
Składnik	Zawartość [%]
CaO	25,84–43,40
SiO ₂	12,74–36,10
Fe ₂ O ₃	0,85–5,24
Al ₂ O ₃	3,32–6,55
MgO	0,62–2,10
S	0,07–0,30



Rysunek 1. Materiały wykorzystane do badań a) trawertyn b) margiel c) Polonite®



Rysunek 2. Trawertyn prażony w temperaturze a) 500°C b) 650°C c) 700°C



Rysunek 3. Margiel prażony w temperaturze a) 700°C b) 900°C c) 1000°C

6. METODYKA BADAŃ

6.1. Przebieg badań

Badania wybranych materiałów w aspekcie wiązania fosforu podzielono na sześć etapów. Zestawienie poszczególnych etapów przedstawiono w Tabelach 4 i 5.

Etap I – Badania rozpoznawcze wybranych materiałów w aspekcie wiązania fosforu. Dobór temperatur modyfikacji badanych materiałów i optymalnych parametrów prowadzenia procesu sorpcji fosforu.

Badania rozpoznawcze rozpoczęto od określenia efektywności wiązania fosforu z wykorzystaniem procesu sorpcji prowadzonej metodą statyczną. W tym celu poddawano wytrząsaniu na wytrząsarce laboratoryjnej w czasie 24 godzin i przy prędkości obrotowej 350 obr./min, dwugramowe naważki materiałów o frakcjach od 1 do 2 mm z 100 ml roztworami KH_2PO_4 o stężeniach 1,95; 20,26 i 188,72 mg P/dm³. Uzyskane po procesie wytrząsania roztwory zbadano w zakresie stężenia fosforu ogólnego, pH i przewodności.

Na podstawie otrzymanych wyników zdecydowano o modyfikacji sorbetów poprzez poddanie ich procesowi prażenia. Celem doboru optymalnej temperatury modyfikacji, materiały naturalne margiel i trawertyn, wyprażano w laboratoryjnym piecu muflowym (typ FCF22SH firmy Czylok) w temperaturach 500; 600; 650; 700; 800; 900 i 1000°C przez 1 godzinę. Skuteczność wiązania fosforu, dla tak obrobionych termicznie sorbentów, również analizowano w warunkach statycznych tj. wytrząsając przez 24 godziny, przy prędkości obrotowej 350 obr./min, 2,0 g materiałów o frakcji od 1 do 2 mm ze 100 ml roztworem KH_2PO_4 o stężeniu 19,86 mg P/dm³.

W ostatniej części tego etapu, naturalny margiel i trawertyn, ich formy poddane obróbce cieplnej oraz Polonite[®] zostały poddane badaniom mającym na celu określenie optymalnych warunków prowadzenia procesu sorpcji w warunkach statycznych, poprzez:

- rozpoznanie najkorzystniejszej wielkości frakcji materiałów (< 1 mm; 1–2 mm i 2–5 mm) z zastosowaniem stężenia początkowego fosforu wynoszącego 19,63 mg P/dm³,
- analizę wpływu prędkości obrotowej wytrząsania poprzez zastosowanie następujących wielkości: 150; 250 i 350 obr./min, przy stężeniu początkowym fosforu równym 20,16 mg P/dm³,
- wybór optymalnego czasu wytrząsania spośród 12 i 24 godzin, przy stężeniu początkowym roztworu 19,95 mg P/dm³.

Etap II – Określenie właściwości fizykochemicznych badanych materiałów w perspektywie usuwania fosforu

Margiel i trawertyn poddano obróbce termicznej w laboratoryjnym piecu muflowym przez 1 godzinę, w następujących temperaturach: 700; 900 i 1000°C w przypadku margla oraz 500; 650 i 700°C dla trawertynu. Fotografie prażonych materiałów zostały przedstawione na Rysunkach 2 i 3. Następnie wszystkie formy, surowe i prażone wraz z materiałem Polonite[®], poddano analizie pod względem właściwości fizykochemicznych w aspekcie wiązania fosforu. Zakres badań obejmował oznaczenia:

- składu pierwiastkowego,
- składu fazowego,
- powierzchni właściwej BET,
- objętości i średniej wielkości porów,
- gęstości rzeczywistej,
- strat przy prażeniu,
- analizy morfologicznej,
- wymywania pierwiastków.

Etap III – Określenie wpływu wybranych czynników na pojemność sorpcyjną materiałów

Ten etap badań rozpoczęto od analizy wpływu dawki materiałów na ich pojemność sorpcyjną i efektywność wiązania fosforu. W tym celu zastosowano następujące ilości sorbentów: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 g oraz stężenie początkowe fosforu wynoszące 20,04 mg P/dm³. Następnie wyznaczono zależności pomiędzy pH roztworu początkowego a efektywnością wiązania fosforu, poprzez wykorzystanie jednogramowych naważek materiałów oraz roztworów początkowych KH₂PO₄ o stężeniu 19,87 mg P/dm³ i wartościach pH równych odpowiednio 11,76; 6,67 i 3,00. Biorąc pod uwagę występowanie zmiennych wydajności materiałów naturalnych w podobnych warunkach, wszystkie materiały poddano badaniom w zakresie wpływu dawki i pH na proces wiązania fosforu w temperaturach 18°C i 25°C. Oznaczenia wykonywano w warunkach statycznych z zastosowaniem dobranych, optymalnych warunków prowadzenia procesu z Etapu I – odpowiednią naważkę poszczególnych materiałów (o uziarnieniu 1–2 mm) wytrząsano przez 24 godziny i przy prędkości obrotowej 350 obr./min z 50 ml roztworu KH₂PO₄.

Analiza struktury i morfologii materiałów przed i po procesie sorpcji, z zastosowaniem techniki SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy) oraz FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), miała na celu udowodnienie obecności fosforu na powierzchni sorbentów oraz potwierdzenie pozostałych wyników badań dotyczących mechanizmu wiązania fosforu przez materiały.

Etap IV – Wyznaczenie izoterm procesu sorpcji

W celu określenia mechanizmu wiązania fosforu i wyznaczenia maksymalnej pojemności sorpcyjnej materiałów, na podstawie wyników z wytrząsania (czas wytrząsania: 24 godziny, prędkość obrotowa: 350 obr./min, temperatura: 25°C) 50 ml roztworów o stężeniach 1,95; 9,54; 20,26; 45,65; 91,31; 188,72; 381,75; 577,20; 865,45 i 1610,00 mg P/dm³ z jednogramowymi naważkami materiałów, wykreślono izotermy równowagi adsorpcji, które zostały dopasowane do następujących modeli:

- Langmuira,
- Freundlicha,
- Langmuira-Freundlicha,
- Tótha,
- Radke-Prausnitza,
- Marczewskiego-Jarońca.

Etap V – Wyznaczenie kinetyk procesu sorpcji

Ocena kinetyki procesu adsorpcji, oprócz scharakteryzowania procesu zatrzymywania fosforu, pozwoliła także na określenie wpływu czasu kontaktu na adsorpcyjne usuwanie fosforu przez badane materiały. W tym celu wytrząsano przy prędkości 350 obr./min jednogramowe naważki poszczególnych materiałów z 50 ml roztworami KH₂PO₄ o stężeniach 19,48; 19,26; 19,52; 19,26 i 19,79 mg P/dm³. Próbkę pobierano w odstępach 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 5; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 16; 18; 20; 21; 22; 23 i 24 godziny od rozpoczęcia wytrząsania. Badania prowadzono w temperaturze 25°C. Uzyskane wyniki skorelowano zgodnie z równaniami kinetyki modeli pseudopierwszego rzędu (odwracalnego i nieodwracalnego), pseudodrugiego rzędu (odwracalnego i nieodwracalnego), mieszanego odwracalnego 2-1 (proces sorpcji rzędu drugiego, proces desorpcji rzędu pierwszego), mieszanego odwracalnego 1-2 (proces sorpcji rzędu pierwszego, proces desorpcji rzędu drugiego) odniesionych do stężenia adsorbentu w fazie stałej.

Etap VI – Doświadczenia kolumnowe

Doświadczenia kolumnowe w warunkach dynamicznych miały na celu potwierdzenie wyników badań w warunkach statycznych oraz skuteczności materiałów w aspekcie wiązania fosforu ze ścieków rzeczywistych. Etap doświadczeń kolumnowych obejmował analizę procesu sorpcji fosforu ze ścieków oraz ocenę procesu desorpcji tego pierwiastka w obecności roztworów desorbujących.

Kolumny filtracyjne wykorzystane do badań zostały wykonane ze szkła organicznego o średnicy 36 mm i długości 400 mm. Kolumny zostały napełnione sorbentami na wysokość 200 mm oraz były zasilane ściekami rzeczywistymi o stężeniu fosforu ogólnego w zakresie 8,18–9,19 mg P/dm³ przy obciążeniach hydraulicznych (OH) równych:

- 118,13 dm³/(m²·h),
- 312,56 dm³/(m²·h),
- 640,45 dm³/(m²·h),

dla których, wartości hydraulicznego czasu retencji (HTR) wyniosły odpowiednio:

- 1,69 h,
- 0,64 h,
- 0,31 h.

Ścieki rzeczywiste, pozyskane z komunalnej oczyszczalni ścieków w Rzeszowie, charakteryzowały się pH w zakresie 7,73–8,12 i przewodnością 1,47–1,65 mS/cm. W przefiltrowanych ściekach oznaczano stężenia fosforu ogólnego, pH i przewodność. Przepływ ścieków przez kolumny prowadzono aż do osiągnięcia stosunku stężenia fosforu w odcieku (C_k) do stężenia fosforu wpływającego do kolumny (C_0) wynoszącego 0,97.

Doświadczenia kolumnowe procesu desorpcji prowadzono z wykorzystaniem materiałów z zaadsorbowanym fosforem, którymi wypełniono kolumny filtracyjne do wysokości 200 mm i poddano procesowi desorpcji przy użyciu:

- wody destylowanej,
- roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm³,
- roztworu HCl o stężeniu 0,1 mol/dm³.

Zastosowane obciążenie hydrauliczne dla procesu desorpcji w warunkach dynamicznych wyniosło 312,56 dm³/(m²·h). Przez każdą kolumnę przepuszczono po 225 ml każdego roztworu desorbującego.

Tabela 4. Cele i metodyka badań dla etapów I i II

Etap pracy	Cele i metodyka badań	Badane materiały
I	<p><i>1. Badania rozpoznawcze wybranych materiałów w aspekcie wiązania fosforu przy stężeniach początkowych fosforu 1,95; 20,26 i 188,72 mg P/dm³.</i></p> <p>Metoda badania procesu sorpcji: statyczna. Czas wytrząsania 24 godziny. Prędkość obrotowa 350 obr./min. Dawka i frakcja materiału: 2,0 g, 1–2 mm. Medium oczyszczane: 100 ml roztworu KH₂PO₄. Oznaczenia: fosfor ogólny, pH i przewodność.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • margiel, • trawertyn, • Polonite®.
	<p><i>2. Wybór optymalnej temperatury modyfikacji na podstawie skuteczności usuwania fosforu przez materiały prażone w czasie 1 godziny, w temperaturach 500; 600; 650; 700; 800; 900 i 1000°C.</i></p> <p>Metoda badania procesu sorpcji: statyczna. Czas wytrząsania 24 godziny. Prędkość obrotowa 350 obr./min. Dawka i frakcja materiału: 2,0 g, 1–2 mm. Medium oczyszczane: 100 ml roztworu KH₂PO₄. Oznaczenia: fosfor ogólny, pH i przewodność.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • margiel i jego modyfikacje termiczne (500; 600; 650; 700; 800; 900 i 1000°C), • trawertyn i jego modyfikacje termiczne (500; 600; 650; 700; 800; 900 i 1000°C), • Polonite®.
	<p><i>3. Dobór optymalnych parametrów prowadzenia procesu sorpcji fosforu:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • prędkości obrotowej (150; 250 i 350 obr./min.), • czasu wytrząsania (12 i 24 godziny), • wielkości frakcji materiałów (< 1; 1–2 i 2–5 mm). <p>Metoda badania procesu sorpcji: statyczna. Czas wytrząsania 24 godziny. Prędkość obrotowa 350 obr./min. Dawka i frakcja materiału: 2,0 g, 1–2 mm. Medium oczyszczane: 100 ml roztworu KH₂PO₄. Oznaczenia: fosfor ogólny, pH i przewodność.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • margiel, • trawertyn, • margiel prażony (1000°C), • trawertyn prażony (700°C), • Polonite®.
II	<p>Określenie właściwości fizykochemicznych badanych materiałów w perspektywie usuwania fosforu w zakresie następujących parametrów: skład pierwiastkowy, analiza morfologiczna, skład fazowy, powierzchnia właściwa BET, objętość i średnia wielkość porów, gęstość rzeczywista, straty przy prażeniu, wmywanie pierwiastków.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • margiel i jego modyfikacje termiczne (700; 900 i 1000°C), • trawertyn i jego modyfikacje termiczne (500; 650 i 700°C), • Polonite®.

Tabela 5. Cele i metodyka badań dla etapów III–V

Etap pracy	Cele i metodyka badań		Badane materiały
III	Ocena wpływu następujących czynników na pojemność sorpcyjną materiałów: <ul style="list-style-type: none"> • dawki materiału (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 g przy stężeniu początkowym 20,04 mg P/dm³), • temperatury procesu (18°C i 25°C przy stężeniu początkowym 19,87 mg P/dm³), • wartości pH (11,76; 6,67 i 3,00 przy stężeniu początkowym 19,87 mg P/dm³), • struktury i morfologii materiałów przed i po procesie sorpcji z wykorzystaniem FT-IR i SEM-EDS. 	Metoda badania procesu sorpcji: statyczna. Czas: 24 godziny. Prędkość obrotowa: 350 obr./min.	
IV	Wyznaczenie izoterm procesu sorpcji według modeli: <ul style="list-style-type: none"> • Langmuira, • Freundlicha, • Langmuira-Freundlicha, • Tótha, • Radke-Prausnitza, • Marczewskiego-Jarońca. Stężenia początkowe: 1,95; 9,54; 20,26; 45,65; 91,31; 188,72; 381,75; 577,20; 865,45 i 1610,00 mg P/dm ³ .	Medium oczyszczane: 50 ml roztworu KH ₂ PO ₄ . Frakcja materiału: 1–2 mm.	
V	Wyznaczenie kinetyk procesu sorpcji według modeli: <ul style="list-style-type: none"> • pseudopierwszego rzędu (odwrotnego i nieodwrotnego), • pseudodrugiego rzędu (odwrotnego i nieodwrotnego), • mieszanego odwrotnego 2-1 (proces sorpcji rzędu drugiego, proces desorpcji rzędu pierwszego), • mieszanego odwrotnego 1-2 (proces sorpcji rzędu pierwszego, proces desorpcji rzędu drugiego). Stężenia początkowe: 19,48; 19,26; 19,52; 19,26 i 19,79 mg P/dm ³ . Czasy wytrząsania: 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 5; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 16; 18; 20; 21; 22; 23 i 24 godziny.	Dawka materiału: 1,0 g. Oznaczenia: fosfor ogólny, pH, przewodność.	<ul style="list-style-type: none"> • margiel, • trawertyn, • margiel prażony (1000°C), • trawertyn prażony (700°C), • Polonite®.
VI	<p><i>1. Ocena skuteczności badanych materiałów w doświadczeniach kolumnowych.</i></p> Metoda badania procesu sorpcji: dynamiczna. Obciążenia hydrauliczne: <ul style="list-style-type: none"> • 118,13 dm³/(m²·h), • 312,56 dm³/(m²·h), • 640,45 dm³/(m²·h). Medium oczyszczane: ścieki rzeczywiste o stężeniu 8,18–9,19 mg P/dm ³ . Oznaczenia: fosfor ogólny, pH i przewodność.		
	<p><i>2. Rozpoznanie zdolności desorpcyjnej materiałów z wykorzystaniem roztworów desorbujących:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • woda destylowana, • roztwór NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm³, • roztwór HCl o stężeniu 0,1 mol/dm³. Obciążenie hydrauliczne: 312,56 dm ³ /(m ² ·h). Oznaczenia: fosfor ogólny, pH i przewodność.		

6.2. Analiza właściwości fizykochemicznych badanych materiałów

Wszystkie materiały zostały przebadane pod względem właściwości fizykochemicznych. Dodatkowo sorbenty z zaadsorbowanym fosforem zostały przeanalizowane z zastosowaniem mikroskopii elektronowej SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy) i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR (Fourier Transform – Infrared Spectroscopy).

6.2.1. Mikroskopia skaningowa SEM i SEM-EDS

Analiza morfologiczna i skład pierwiastkowy zostały wykonane z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego MIRA3 firmy TESCAN. W tym celu badaną próbkę materiału napyłano złotem po uprzednim przyklejeniu jej do stolika mikroskopowego za pomocą taśmy węglowej. Napyłanie próbek miało na celu osiągnięcie właściwego poglądu na próbkę i odpowiedniego przewodnictwa powierzchni. Na podstawie analizy SEM zobrazowano i zidentyfikowano kształty ziaren materiałów w powiększeniach 1000, 5000, 10000 - krotnych, a także określono ich składy pierwiastkowe.

Do spektroskopii rentgenowskiej (SEM-EDS) wykorzystano przystawkę firmy Panalytical. Wykorzystanie detektora energodispersyjnego pozwoliło na porównanie próbek przed i po procesie sorpcji, w aspekcie analizy struktury materiałów i potwierdzenia zaadsorbowanego fosforu na ich powierzchni.

6.2.2. Gęstość rzeczywista

Badane materiały zostały poddane pomiarowi gęstości rzeczywistej z wykorzystaniem piknomietru ULTRAPYC 1200e firmy Quantachrome Instruments. Celem przygotowania reprezentatywnej próbki materiał suszono w temperaturze 100°C przez 24 godziny, a następnie po ostudzeniu próbki do 20°C, odważono na wadze laboratoryjnej odpowiednie porcje materiału, tak aby celka pomiarowa urządzenia została wypełniona w 2/3 jej wysokości. Bezpośrednio przed wykonaniem analizy próbki kondycjonowano w próżni w temperaturze 80°C w czasie 3 godzin. Objętość badanego materiału, umieszczonego w komorze pomiarowej, oznaczono w wyniku sprężania helu o ultra wysokiej czystości pod ciśnieniem 20 psi, którego atomy mogą wnikać w pory i szczeliny o rozmiarach do 0,2 nm, umożliwiając wysoką dokładność pomiaru objętości. Pomiar dla każdego materiału powtórzono pięciokrotnie. Urządzenie wraz z celką pomiarową zostało wykalibrowane przed oznaczeniem za pomocą kuli wzorcowych ze stali nierdzewnej.

6.2.3. Powierzchnia właściwa BET, objętość i średnia wielkość porów

Powierzchnia właściwa BET, objętość i średnia wielkość porów badanych materiałów zostały oznaczone metodą porozymetryczną z zastosowaniem aparatu NOVA 1200e firmy Quantachrome Instruments w obecności ciekłego azotu. Pomiar powierzchni właściwej BET opiera się na wykorzystaniu przebiegu izotermy adsorpcji wielowarstwowej Brunauera-Emmetta-Tellera. Całkowita objętość porów i ich średnica wyznaczona jest na podstawie ilości par adsorbowanych przy ciśnieniu względnym bliskim jedności, przy założeniu, że pory są wypełnione przez ciekły adsorbat. Urządzenie wraz z całą pomiarową wykalibrowano przed rozpoczęciem oznaczenia. Każda próbka materiału została odgazowana w próżni w temperaturze 80°C w czasie 3 godzin. Po schłodzeniu odgazowanej próbki i ponownym zważeniu, umieszczono próbkę w porcie pomiarowym i rozpoczęto pomiar ilości gazu zaadsorbowanego, który stanowił podstawę do wykreślenia izotermy i następnie pojemności monowarstwy adsorpcyjnej. Wyniki opracowano przy pomocy oprogramowania Quantachrome NovaWin.

6.2.4. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR

Analizę obecnych grup funkcyjnych na materiałach, przed i po procesie sorpcji, wykonano z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR. Badania przeprowadzono przy użyciu spektrometru Nicolet 6700 FT-IR. Zastosowano przystawkę do metody transmisyjnej. Widma transmisyjne rejestrowano w zakresie 400 – 4000 cm^{-1} , z rozdzielczością 4 cm^{-1} , uśredniając 16 skanów. Próbki materiałów homogenizowano w moździerz agatowym. Następnie za pomocą pastylkarki w kształcie walca o średnicy 13 mm, wykonano pastylkę z użyciem bromku potasu (KBr) jako ośrodka (próbka materiału o masie 2,0 mg w 300 mg KBr). Zastosowano nacisk o wielkości 8 ton. Pasma zinterpretowano na podstawie dostępnych danych literaturowych oraz tablic korelacyjnych. Dopasowanie wieloskładnikowe wykonano w programie Omnic Spectra.

6.2.5. Metoda dyfrakcji rentgenowskiej XRD

Skład fazowy materiałów określono z wykorzystaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej XRD (X-ray Diffraction). Próbki materiałów homogenizowano w młynie kulowo-planetarnym przez 10 minut przy prędkości 200 obr./min. Dyfraktogramy rentgenowskie wykonano przy użyciu dyfraktometru Empyrean firmy Malvern Panalytical. Zastosowano lampę o anodzie miedzianej, z prądem wiązki elektronów o natężeniu 30 mA przy napięciu przyspieszającym 50 kV. Dyfraktogramy rejestrowano tak, aby natężenie linii najsilniejszej mieściło się w zakresie 10 000 – 15 000 impulsów. Do opracowania wyników wykorzystano metodę Rietvelda i oprogramowanie High Score Plus.

6.2.6. Wymywanie pierwiastków z materiałów

Ilość wymywanych pierwiastków została określona w wyciągu wodnym, który przygotowano poprzez 24 godzinne wytrząsanie 4,0 g każdego z badanych materiałów o średnicy 1–2 mm z 40 ml wody destylowanej. Otrzymany wyciąg wodny przefiltrowano przez sącdek membranowy 0,45 µm. Stężenia wymywanych składników określono metodą fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia wiązki padającej (TXRF – Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis) za pomocą spektrometru rentgenowskiego S2 PICOFOXTM firmy Bruker AXS Microanalysis GmbH.

6.3. Metodyka obliczeń

6.3.1. Pojemność sorpcyjna

Pojemność sorpcyjną materiałów q_t [mg P/g] wyznaczano według następującego wzoru:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} \cdot V \quad (1)$$

gdzie: C_0 – stężenie początkowe fosforu [mg P/dm³], C_t – stężenie fosforu po czasie t [mg P/dm³], V – objętość roztworu [dm³], M – masa materiału [g].

6.3.2. Efektywność usuwania fosforu

Efektywność usuwania fosforu PR [%] obliczono według równania:

$$PR = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie: C_0 – stężenie początkowe fosforu [mg P/dm³], C_t – stężenie fosforu po czasie t [mg P/dm³].

6.3.3. Modele izoterm adsorpcji

Otrzymane wyniki badań, stanowiły podstawę do wyznaczenia izoterm adsorpcji, dopasowanych do modeli Langmuira, Freundlicha, Langmuira-Freundlicha, Tótha, Radke-Prausnitza i Marczewskiego-Jarońca według równań 3–8. Optymalizacja zmiennych została przeprowadzona z wykorzystaniem metody Generalized Reduced Gradient Nonlinear Solving według algorytmu Ladsona i Warena.

Model izoterm sorpcji Langumira [89, 90]:

$$q_{e,calc} = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (3)$$

Model izoterm sorpcji Langumira-Freundlicha [89]:

$$q_{e,calc} = \frac{q_m K C_e}{1 + (K C_e)^n} \quad (4)$$

Model izoterm sorpcji Tótha [89]:

$$q_{e,calc} = \frac{q_m K C_e}{(1 + (K C_e)^n)^{1/n}} \quad (5)$$

Model izoterm sorpcji Freundlicha [89, 91]:

$$q_{e,calc} = K C_e^{1/n} \quad (6)$$

Model izoterm sorpcji Radke-Prausnitza [89]:

$$q_{e,calc} = \frac{q_m K C_e}{(1 + K C_e)^n} \quad (7)$$

Model izoterm sorpcji Marczewskiego-Jarońca [89, 92]:

$$q_{e,calc} = \frac{q_m (K C_e)^m}{1 + (K C_e)^n} \quad (8)$$

gdzie: $q_{e,calc}$ – stężenie równowagowe substancji zaadsorbowanej obliczone według modelu izotermicznego [mg P/g], q_m – maksymalna pojemność sorpcyjna [mg P/g], C_e – stężenie równowagowe substancji sorbowanej [mg P/dm³], K – stała równowagi [-], n , m – parametry heterogeniczności powierzchni sorbentu [-].

6.3.4. Równania modeli kinetycznych

Wyniki badań z analizy procesu sorpcji w czasie skorelowano zgodnie z poniższymi równaniami (9–17) kinetyki modeli pseudo-pierwszego rzędu (odwracalnego i nieodwracalnego), pseudo-drugiego rzędu (odwracalnego i nieodwracalnego), mieszanego odwracalnego 2-1 (proces sorpcji rzędu drugiego, proces desorpcji rzędu pierwszego), mieszanego odwracalnego 1-2 (proces sorpcji rzędu pierwszego, proces desorpcji rzędu drugiego) odniesionych do stężenia adsorbentu w fazie stałej.

Model reakcyjny pseudo-pierwszego rzędu, nieodwracalny [93]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

Model reakcyjny pseudo-pierwszego rzędu, odwracalny [93]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 \frac{q_m}{q_t}}) \quad (10)$$

Model reakcyjny pseudo-drugiego rzędu, nieodwracalny [93]:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_1 t}{1 + k_1 q_e t} \quad (11)$$

Model reakcyjny pseudo-drugiego rzędu, odwracalny [93]:

$$q_t = \frac{q_m q_e (e^{z k_1 t} - 1)}{q_m (1 + e^{z k_1 t}) - 2 q_e} \quad (12)$$

$$z = \frac{2 q_m (q_m - q_e)}{q_e} \quad (13)$$

Model odwracalny rzędu mieszanego 2-1 (proces sorpcji rzędu drugiego, proces desorpcji rzędu pierwszego [93]:

$$q_t = \frac{q_m^2 q_e (e^{z k_1 t} - 1)}{q_m^2 e^{z k_1 t} - q_e^2} \quad (14)$$

$$z = \frac{q_m^2 - q_e^2}{q_e} \quad (15)$$

Model odwracalny rzędu mieszanego 1-2 (proces sorpcji rzędu pierwszego, proces desorpcji rzędu drugiego [93]:

$$q_t = \frac{q_m q_e (e^{z k_1 t} - 1)}{q_m (e^{z k_1 t} + 1) - q_e} \quad (16)$$

$$z = \frac{2 q_m - q_e}{q_e} \quad (17)$$

gdzie: q_e – stężenie równowagowe substancji zaadsorbowanej [mg P/g], q_t – pojemność sorpcyjna po czasie t [mg P/g], q_m – maksymalna pojemność sorpcyjna [mg P/g], k_1 – stała szybkości [1/min], [g/(mg P·min)], z – zmienna [-].

6.4. Analiza wybranych parametrów ścieków

Ścieki syntetyczne, rzeczywiste i oczyszczone badano w zakresie stężenia fosforu ogólnego, przewodności i pH.

Wyznaczenie stężeń fosforu ogólnego [mg P/dm^3] wykonywano metodą spektrofotometryczną za pomocą testów Spectroquant[®] po wcześniejszej mineralizacji próbek, którą przeprowadzano przez 1 godzinę w temperaturze 120°C z wykorzystaniem Crack Set 10 Spectroquant[®], którego działanie polega na przekształceniu związków zawierających fosfor w ortofosforany, przy obecności kwasu siarkowego i peroksodisiarczanu.

Testy Spectroquant[®] charakteryzują się zakresem pomiarowym wynoszącym $0,05\text{--}5,00 \text{ mg P/dm}^3$, dokładnością $\pm 0,06 \text{ mg P/dm}^3$, przedziałem ufności $P = 95\% \pm 0,05 \text{ mg P/dm}^3$ i współczynnikiem zmienności $\pm 0,0093 \text{ mg P/dm}^3$. Sposób działania opiera się na reakcji w roztworze siarki, gdzie jony ortofosforanowe reagują z jonami molibdenianowymi tworząc kwas molibdofosforowy, który następnie zredukowany jest kwasem askorbinowym do błękitu fosfomolibdenowego, który oznaczany jest za pomocą spektrofotometru.

Dla każdej próbki wykonywano trzykrotne powtórzenie, wynik końcowy był oznaczany jako średnia arytmetyczna z wyników nie różniących się o więcej niż 5% od wartości mniejszej.

Przewodność i pH roztworów badano metodą potencjometryczną, wykorzystując multimetr cyfrowy dwukanałowy (model HQ40D, firmy HACH).

6.5. Analiza statystyczna

Celem uzyskania ogólnej charakterystyki otrzymanych wyników określono podstawowe statystyki opisowe: wartość maksymalną, wartość minimalną, rozstęp, odchylenie standardowe, średnią arytmetyczną. Obliczenia zostały wykonane w programie MS Excel 2019.

W zakresie modelowania procesu sorpcji wyznaczono parametry izoterm oraz parametry modeli kinetycznych wraz z optymalizacją zmiennych, co zostało przeprowadzone za pomocą metody Generalized Reduced Gradient Nonlinear Solving według algorytmu Ladsona i Warena, zaimplementowaną w dodatku Solver programu MS Excel 2019. Takie podejście umożliwiło wybranie najbardziej dopasowanych modeli, poprzez wyznaczenie współczynników determinacji R^2 , które określają procentowe dopasowanie danego modelu do danych.

7. WYNIKI I DYSKUSJA

Badania wstępne w zakresie efektywności usuwania fosforu przy jego różnych stężeniach początkowych, a następnie dobór optymalnych temperatur modyfikacji margla i trawertynu oraz warunków prowadzenia procesu sorpcji, stanowiły I etap badań, których rezultaty opublikowano w pracy „**Phosphorus removal from wastewater using marl and travertine and their thermal modifications**” (Gubernat i in. 2022, zał. A2).

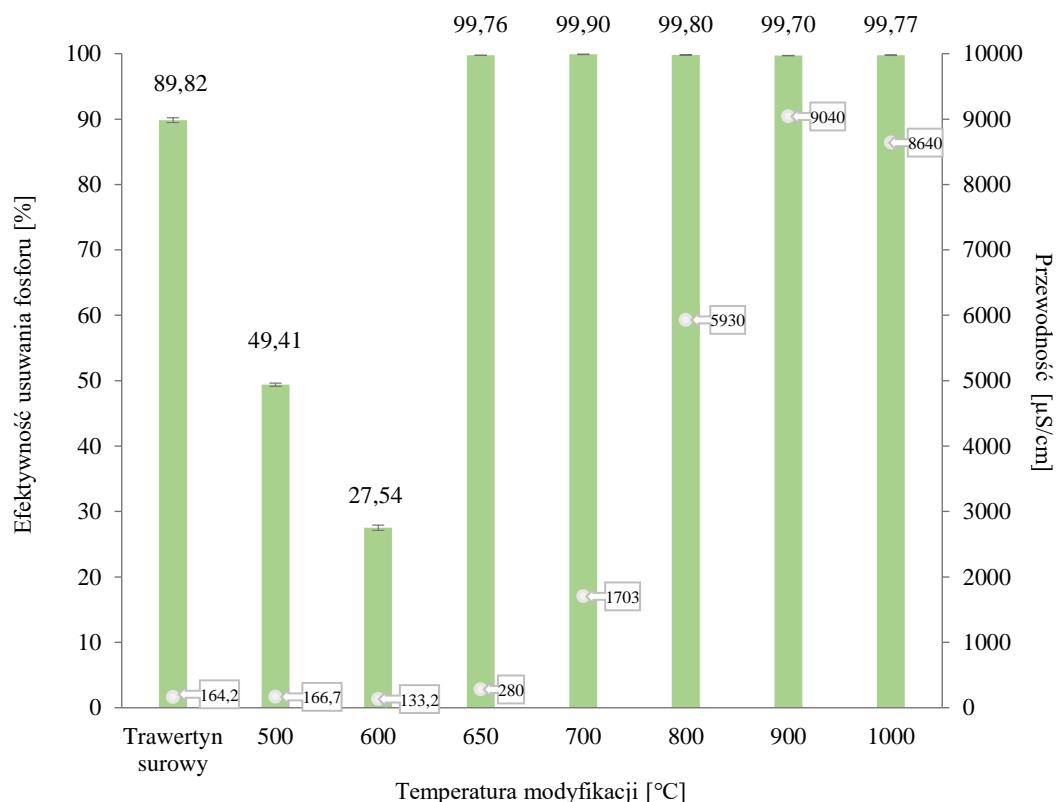
Zestawienie szczegółowych wyników z tego etapu badań przedstawiono w załączniku B (Tabele B.1–B.12) oraz na Rysunkach 4–8.

Margiel, trawertyn i Polonite[®] poddano badaniom sorpcji fosforu w warunkach statycznych przy stężeniach początkowych wynoszących 1,95; 20,26; i 188,72 mg P/dm³. Z zaprezentowanych wyników w załączniku B (Tabela B.1), można zauważyć, iż najwyższy procent redukcji fosforu badane materiały osiągnęły dla stężenia początkowego wynoszącego 20,26 mg P/dm³ – trawertyn 89,82%, margiel 89,98%, Polonite[®] 95,09%. Z kolei dla najwyższego stężenia, wynoszącego 188,72 mg P/dm³, najbardziej efektywny okazał się margiel, osiągając 91,93% skuteczności wiązania fosforu, a zaraz po nim trawertyn (75,27%) i Polonite[®] (74,07%). Dodatkowo dla tych wartości zostały odnotowane największe pojemności sorpcyjne wynoszące 8,67 mg P/g dla margla, 7,10 mg P/g dla trawertynu i 6,99 mg P/g dla materiału komercyjnego Polonite[®].

Wobec najniższego stężenia początkowego, wynoszącego 1,95 mg P/dm³, wysoką skuteczność wiązania fosforu utrzymał materiał filtracyjny Polonite[®] (88,21%), natomiast niższe wartości redukcji tego pierwiastka odnotowano dla trawertynu (na poziomie 30,88%) i margla (7,42%). Podczas prowadzonych analiz oznaczano pH, które dla każdej badanej próbki zwiększyło się po przeprowadzonym procesie wytrząsania (Tabela B.2). Największe zmiany pH zaobserwowano dla najniższego stężenia początkowego, z 6,04 do 9,24 dla margla, z 6,04 do 9,71 dla trawertynu, z 6,04 do 9,92 dla Polonite[®]. Zwiększenie wartości pH prawdopodobnie wynika z obecności w składzie fazowym materiałów węglanu wapnia, który ma właściwości zasadowe.

W dalszej części pracy podjęto decyzję o poddaniu margla i trawertynu obróbce termicznej w temperaturach 500; 600; 650; 700; 800; 900 i 1000°C. Wyniki badań w warunkach statycznych dla form poddanych prażeniu, w odniesieniu do wyników badań surowych ich postaci, zostały zaprezentowane w Tabelach B.3–B.6 i na Rysunkach 4 i 5.

W przypadku trawertynu poddanego obróbce termicznej w temperaturze 500 i 600°C obserwuje się wyraźny spadek efektywności usuwania fosforu w odniesieniu do materiału naturalnego (Rysunek 4). Należy przypuszczać, że jest to spowodowane niską stabilnością materiału surowego, który po niepełnym lub niezrealizowanym procesie kalcynacji, będącym skutkiem zbyt niskiej temperatury, wykazuje nieregularność w określonych warunkach przy wytwarzaniu równowagi adsorbent-roztwór. Z kolei od temperatury 650°C następuje wyraźne zwiększenie skuteczności redukcji fosforu do poziomu ponad 99%, który utrzymuje się przez kolejne, wyższe temperatury 700; 800; 900 i 1000°C. Powodem zaobserwowanych zmian jest proces kalcynacji w wyniku którego CaCO_3 przekształca się w bardziej reaktywny CaO , który charakteryzuje się większą skutecznością w wiązaniu fosforu [94-96]. Proces termiczny i w jego następstwie transformacja CaCO_3 do CaO , po uwolnieniu CO_2 , powoduje także zwiększenie średniej wielkości porów, którą zaobserwowano dla wszystkich form poddanych obróbce termicznej w odniesieniu do formy surowej (Tabela C.5). Należy również podkreślić, że dostępne dane literaturowe, także wskazują wysokie efektywności w usuwaniu fosforu przez materiały węglanowe poddane prażeniu. Przykładem może być kalcynowany marmur, który to wykazał skuteczność na poziomie 99,91% przy stężeniu początkowym 226,34 mg P/dm³ [97]. Z kolei przy stężeniu początkowym wynoszącym 1000 mg P/dm³, sproszkowany marmur kalcynowany w temperaturze 1000°C, może osiągnąć skuteczność redukcji fosforu do 66% [58]. Materiały morskie, będące odnawialnym źródłem węglanu wapnia, po procesie obróbki termicznej w temperaturze 750°C, osiągnęły efektywność na poziomie 99% przy stężeniu początkowym fosforu równym 30 mg P/dm³ [94]. Ponadto, badania prowadzone na proszku z muszli małż dowiodły, iż proces modyfikacji termicznej tego materiału w temperaturze 700°C zwiększa zdolność usuwania fosforu od 25% do 55% [60].



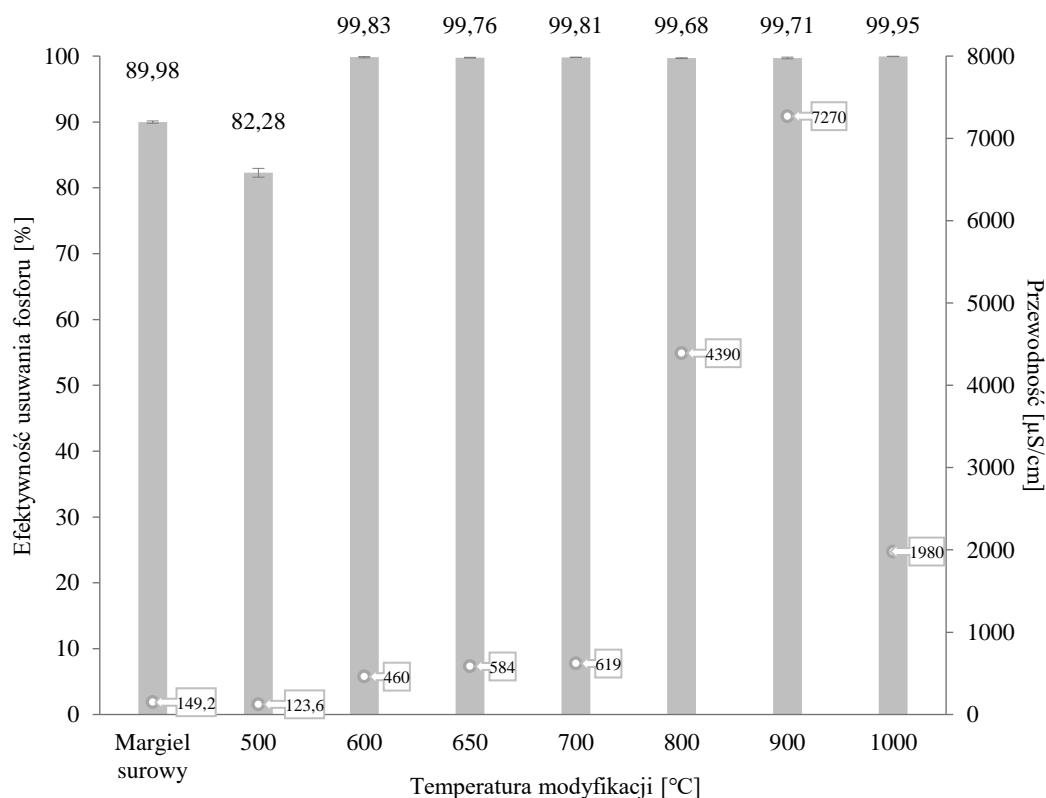
Rysunek 4. Wpływ temperatury prażenia trawertynu na efektywność wiązania fosforu i przewodność roztworu po procesie (Gubernat i in. 2022, zał. A2)

Wraz ze zwiększeniem temperatury obróbki termicznej trawertynu, obserwuje się znaczne zwiększenie przewodności i pH końcowego roztworów (Tabela B.4). Przykładowo, dla form trawertynu poddanych obróbce termicznej w temperaturze 650°C oraz 900°C, wartości pH roztworów po wytrząsaniu wyniosły 11,01 i 12,54. Badania prowadzone na modyfikacjach termicznych (temperatura obróbki 750°C) materiałów morskich, również potwierdzają zmianę pH roztworów i zwiększenie ich wartości do 12, dodatkowo wskazując, że przy usuwaniu fosforu za pomocą surowych materiałów zawierających węglan wapnia, przeważa proces adsorpcji, natomiast przy zastosowaniu materiałów poddanych obróbce termicznej, dominuje proces wytrącania [94]. Należy jeszcze uwzględnić, że wizualna ocena roztworów po zakończonym procesie pozwoliła stwierdzić, iż wraz ze wzrostem temperatury prażenia mętność roztworów zwiększała się, co wynikało ze zmiany struktury materiału. Przy najwyższych temperaturach modyfikacji, trawertyn zmienił swoje właściwości w kierunku bardziej rozpuszczalnego, kruchego materiału w porównaniu do formy surowej, co mogło być powodem zwiększenia przewodności w wyniku wymywania się jonów wapnia do roztworu.

Margiel również poddano modyfikacji poprzez prażenie w szerokim zakresie temperatur. Wyniki badań w warunkach statycznych dla zmodyfikowanych termicznie form tego materiału przedstawia Rysunek 5. Przy temperaturze obróbki 500°C został zaobserwowany spadek efektywności wiązania fosforu z 89,98% do 82,28%, który może wynikać z niskiej stabilności surowego margla w osiągnięciu równowagi adsorpcyjnej przy zmiennych warunkach lub niepełnym procesie kalcynacji. Przy zastosowaniu wyższych temperatur obróbki termicznej materiału, skuteczność utrzymywała się na poziomie ponad 99% redukcji tego pierwiastka. Podobnie jak w przypadku trawertynu, doszło do transformacji CaCO_3 do CaO , który wykazuje się większym powinowactwem do fosforu, co przejawia się większą skutecznością w wiązaniu tego pierwiastka na swojej powierzchni. Dodatkowo w zmodyfikowanym marglu zaobserwowano zwiększenie średniej wielkości porów przy równoczesnym zmniejszeniu się powierzchni właściwej (Tabela C.5). Należy tutaj wskazać, że rozpoznanie właściwości materiałów po modyfikacji termicznej pozwoliło m.in. stwierdzić, iż margiel wraz ze zwiększeniem temperatury obróbki zmienia swoją strukturę fizyczną z kruchej, łupkowej, nietrwalej postaci surowej w kierunku zwartej, nierozpuszczalnego materiału. Przyczyną jest przejście SiO_2 i CaCO_3 w formę CaSiO_3 , CaSiO_4 , które zaobserwowano podczas analizy składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD (Tabela C.5). Wobec czego, zmniejszenie powierzchni właściwej margla przy równoczesnym zwiększeniu wydajności wiązania fosforu, może oznaczać, że proces termiczny wpłynął na właściwości chemiczne pierwiastków wchodzących w skład margla, które w postaci CaSiO_3 , CaSiO_4 wykazują się wysoką i stabilną reaktywnością w stosunku do fosforu. Potwierdzeniem tego mogą być dane literaturowe, które wskazują, że pomimo niskich wartości powierzchni właściwej sorbenty z obecnością charakterystycznych grup funkcyjnych, zdolnych do efektywnego wiązania danej grupy zanieczyszczeń, mogą wykazywać wysokie zdolności sorpcyjne [98].

Zgodnie z wynikami zaprezentowanymi w Tabeli B.6, wraz ze zwiększeniem efektywności usuwania fosforu zaobserwowano zmianę pH roztworu po przeprowadzonym procesie, w zakresie od 5,38 do 10,85 dla temperatury modyfikacji 600°C lub do 12,45 dla temperatury 900°C. Przewodność elektrolityczna gwałtownie wzrosła dopiero od temperatury obróbki wynoszącej 800°C. Przy najwyższej temperaturze prażenia, tj. 1000°C, występuje mniejszy wzrost przewodności roztworu po procesie (z 77,2 do 1980 $\mu\text{S}/\text{cm}$) niż przy temperaturze 900°C, gdzie parametr ten osiągnął końcową wartość 7270 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Należy tutaj również wskazać, że mętność roztworów po przeprowadzonym procesie wiązania fosforu metodą statyczną, była niezauważalna dla temperatur

modyfikacji 900 i 1000°C, gdzie w składzie fazowym wystąpiły krzemiany wapnia, szczególnie w odniesieniu do roztworów końcowych z badań z wykorzystaniem surowego margla i pozostałych zmodyfikowanych termicznie form, które charakteryzowały się bardzo wysokim stopniem zmętnienia.



Rysunek 5. Wpływ temperatury prażenia margla na efektywność wiązania fosforu i przewodność roztworu po procesie (Gubernat i in. 2022, zał. A2)

Zaprezentowane wyniki są zbieżne z badaniami podobnych pod względem składu chemicznego materiałów, np. materiału opoka, która po wyprażeniu stanowi materiał komercyjny Polonite® [61, 62, 80, 81, 96, 99-102]. Analizy prowadzone z wykorzystaniem opoki prażonej w temperaturze 700°C, wykazały redukcje fosforu przez ten materiał na poziomie 99% przy stężeniu początkowym 5–100 mg P/dm³ [81]. Z kolei badania przeprowadzone przez Józwiakowskiego (2006) [99], w modelowej oczyszczalni ze złożem zbudowanym z piasku i opoki prażonej w 900°C, dowiodły redukcję fosforu na poziomie 90,9%, podczas gdy w układzie bez opoki efektywność wyniosła tylko 42,4%. Doświadczenia kolumnowe z zastosowaniem materiału Polonite® wykazały zdolność wiązania fosforu wynoszącą 72,4%, którą to uzyskano przy stężeniu początkowym 4,41 mg P/dm³ [80].

Z kolei efektywność wollastonitu występującego w modyfikowanym termicznie marglu, jest zgodna z danymi literaturowymi odnośnie tego materiału. Badania prowadzone z wykorzystaniem metakrzemianu wapnia wykazały, że jego skuteczność usuwania fosforu przy stężeniu początkowym 14–61 mg P/g jest na poziomie 90–93% [103].

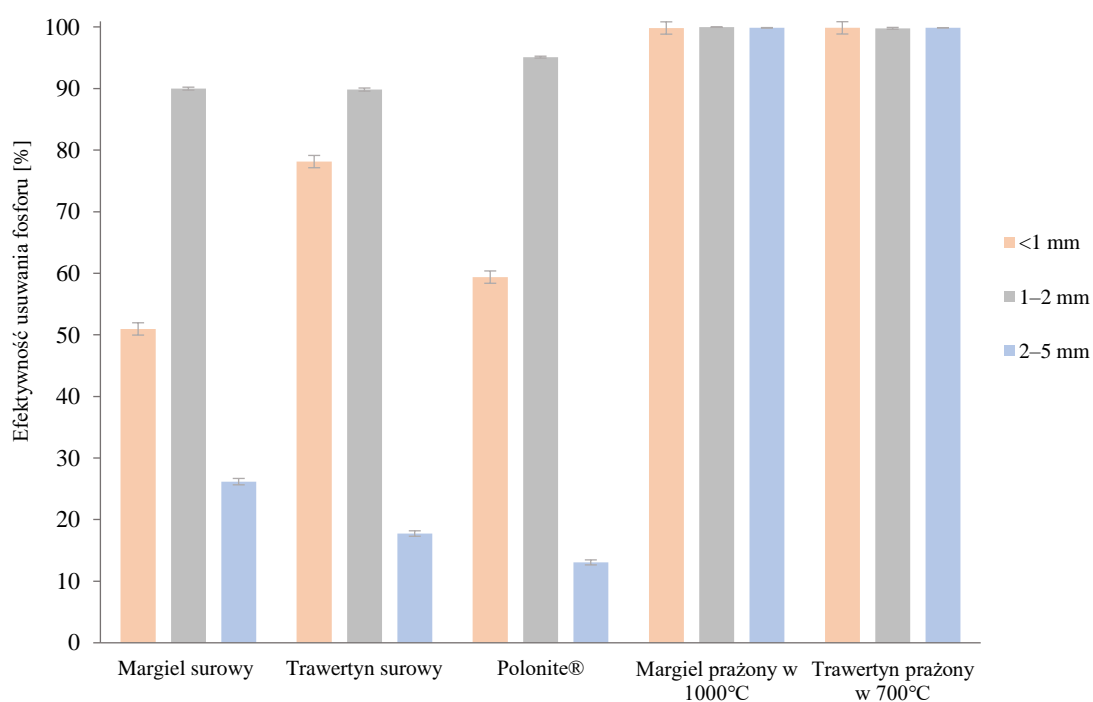
Na podstawie przeprowadzanych badań, dla materiałów obrobionych termicznie wybrano następujące, optymalne, temperatury modyfikacji: 700°C dla trawertynu i 1000°C dla margla. Kolejnym krokiem było dobranie warunków procesu sorpcji w warunkach statycznych.

Materiały w formie surowej i Polonite[®], a także ich formy poddane obróbce termicznej podzielono na następujące frakcje: < 1 mm; 1–2 mm i 2–5 mm oraz przeprowadzono proces wytrząsania dla stężenia początkowego wynoszącego 19,63 mg P/dm³. Wyniki badań przedstawiają Tabele B.7–B.8 i Rysunek 6.

Dla wszystkich materiałów najlepsze efektywności jak i pojemności sorpcyjne osiągnięto dla frakcji 1–2 mm. Materiały wyprażone, niezależnie od wielkości frakcji, utrzymywały bardzo wysoką skuteczność wiązania fosforu, wynoszącą ponad 99% redukcji. Z kolei dla materiałów surowych oraz Polonite[®], najmniej korzystną frakcją w aspekcie zatrzymywania fosforu była frakcja 2–5 mm. Dla margla odnotowano redukcję na poziomie 26,17%, dla trawertynu 17,74%, natomiast dla Polonite[®] 13,05%, co w odniesieniu do wyników dla frakcji 1–2 mm wskazuje na wyraźne pogorszenie zdolności wiązania fosforu przez większe frakcje. Powodem zaobserwowanych różnic jest mniejsza powierzchnia kontaktu sorbentu z usuwanym zanieczyszczeniem obecnym w roztworze. W przypadku frakcji < 1 mm materiały wykazywały zadowalającą skuteczność w usuwaniu fosforu. Margiel osiągnął najmniejszą efektywność na poziomie 50,96% redukcji, następnie Polonite[®] 59,38% i trawertyn 78,13%. Niemniej jednak, w aspekcie technologii oczyszczania ścieków, po przeprowadzonym procesie z wykorzystaniem drobnej frakcji, konieczne będzie zastosowanie procesu separacji sorbentu i filtracji z uwagi na wysoką mętność roztworów.

Badania prowadzone z wykorzystaniem wapienia wykazały, że wraz z obniżeniem wielkości frakcji efektywność procesu wzrasta – od 70% do 78% przy zmniejszeniu rozmiaru cząstek z 2 mm do 0,09 mm. Niemniej jednak, autorzy wskazują również na konieczność wyboru większej frakcji z uwagi na możliwość zatykania się filtra [104].

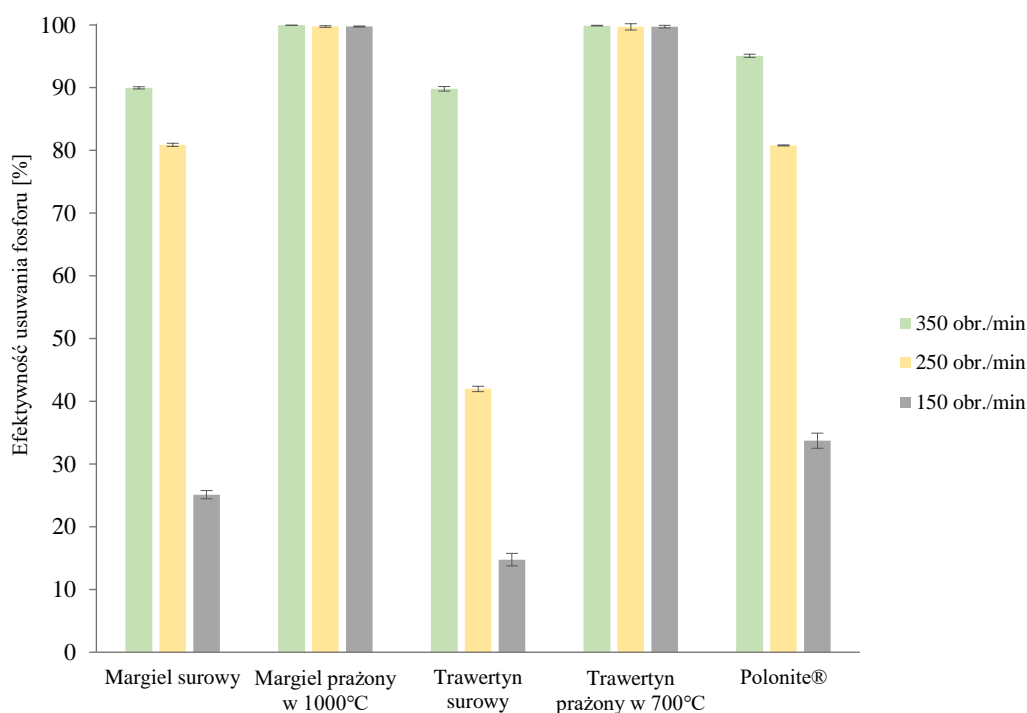
Przewodność i pH roztworów po przeprowadzonym procesie wyraźnie uległy zwiększeniu, podobnie jak w poprzednio przedstawionych wynikach – tylko w zakresie materiałów poddanych prażeniu (Tabela B.8). Dla trawertynu modyfikowanego pH roztworu wzrosło z 6,14 do 11,97 dla frakcji < 1 mm, natomiast przy uziarnieniu materiału 2–5 mm pH końcowe wyniosło 12,08. Przewodność końcowa roztworów była odpowiednio na poziomie 2020 i 1780 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dla margla prażonego wartości pH końcowe wzrosły do 12,08 dla najmniejszej frakcji i 12,03 dla największego uziarnienia. W przypadku przewodności odnotowano zwiększenie tego parametru z 67,7 do 2670 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla frakcji < 1 mm oraz z 67,7 do 2090 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla wielkości cząstek 2–5 mm.



Rysunek 6. Wpływ wielkości frakcji na zdolność wiązania fosforu przez badane materiały (Gubernat i in. 2022, zał. A2)

Kolejnym elementem tego etapu badań było poddanie materiałów wytrząsaniu przy prędkościach obrotowych wynoszących 150; 250 i 350 obr./min w czasie 24 godzin. Wyniki badań zostały zaprezentowane w Tabelach B.9–B.10 i na Rysunku 7. Dla materiałów prażonych, podobnie jak w przypadku wielkości frakcji, prędkość wytrząsania nie miała wpływu na efektywność usuwania fosforu. Materiały zmodyfikowane termicznie, niezależnie od prędkości, zachowują wysokie skuteczności wiązania fosforu, które są na poziomie ponad 99%. W przypadku materiałów w formie naturalnej i materiału komercyjnego, obserwuje się wyraźny spadek efektywności redukcji fosforu dla prędkości wytrząsania 150 obr./min – trawertyn 14,76%, margiel 25,12%, Polonite® 33,72%.

Dla procesu prowadzonego przy prędkości 250 obr./min, margiel surowy zachował zadowalającą skuteczność na poziomie 80,89%, podobnie jak Polonite® 80,79% redukcji fosforu. Wyłącznie w przypadku trawertynu efektywność wiązania fosforu była na niższym poziomie, wynoszącym 41,97%. Najbardziej optymalna prędkość wytrząsania dla tych materiałów to 350 obr./min, ponieważ w takich warunkach sorbenty wykazują najwyższe wydajności w usuwania fosforu.

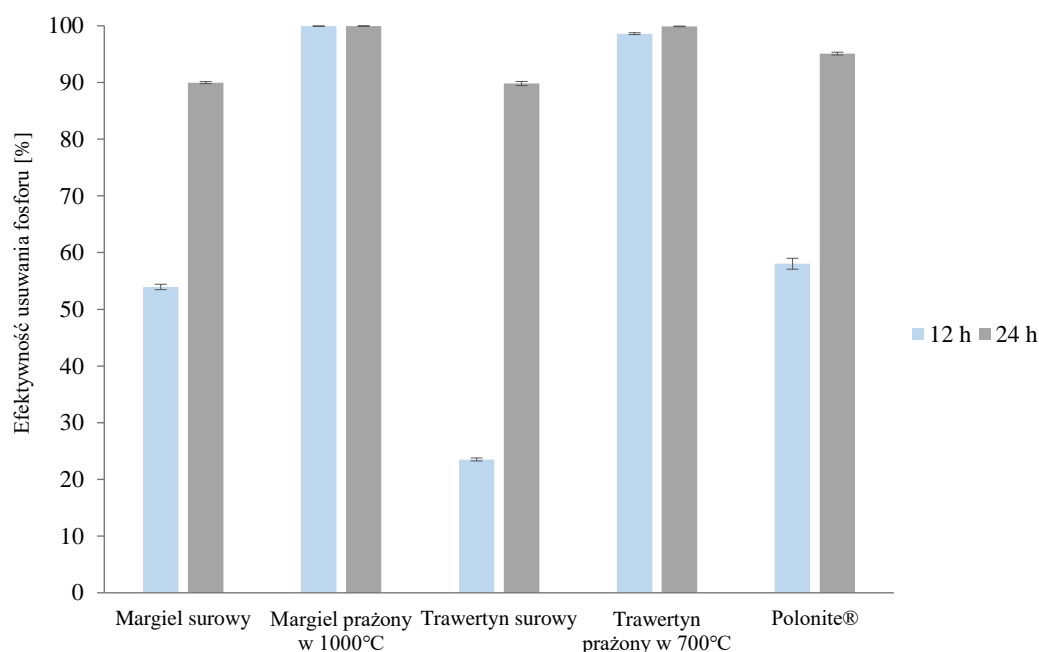


Rysunek 7. Wpływ prędkości wytrząsania na zdolność wiązania fosforu przez badane materiały (Gubernat i in. 2022, zał. A2)

Najwyższa wartość pojemności sorpcyjnej wynosząca 1,01 mg P/g została osiągnięta dla prażonych form margla i trawertynu, niezależnie od prędkości wytrząsania. Margiel surowy osiągnął zdolność sorpcyjną 0,82 mg P/g dla prędkości 250 obr./min, natomiast dla 150 obr./min parametr ten wyniósł tylko 0,25 mg P/g. Polonite® wykazał się sorpcją dla tych prędkości na poziomie odpowiednio 0,81 mg P/g i 0,34 mg P/g. Najmniejsza wartość pojemności sorpcyjnej (0,15 mg P/g) została wykazana przez surowy trawertyn dla najniższej prędkości obrotowej.

Przewodność roztworów uzyskanych po wytrząsaniu przy prędkości 150 i 250 obr./min wyraźnie wzrosła w przypadku materiałów prażonych, jednak nie w tak dużym stopniu jak przy prędkości 350 obr./min. Roztwory charakteryzowały się wysokim pH (ponad 11) po zakończonym procesie, również wyłącznie dla materiałów poddanych obróbce termicznej.

Ostatnim analizowanym parametrem wpływającym na efektywność wiązania fosforu był czas reakcji. Wybrane materiały poddano wytrząsaniu przy prędkości obrotowej 350 obr./min w czasie 12 h i zestawiono z wynikami uzyskanymi dla czasu wytrząsania 24 godzin (Tabele B.11–B.12 i Rysunek 8). Na podstawie zaprezentowanych wyników można zauważyć, że dla materiałów surowych i Polonite® nastąpiło zmniejszenie efektywności wiązania fosforu dla czasu reakcji 12 h. Trawertyn przy zastosowanym czasie wytrząsania wykazał się skutecznością usuwania fosforu na poziomie 23,52%, natomiast margiel 53,94%. Wraz z wydłużeniem czasu kontaktu efektywność procesu zwiększała się, co również zostało potwierdzone przez badania prowadzone z wykorzystaniem wapienia, gdzie odnotowano wzrost efektywności procesu od 16% do 71% dla zakresu czasu kontaktu 1–24 godzin [104].



Rysunek 8. Wpływ czasu wytrząsania na efektywność wiązania fosforu przez badane materiały (Gubernat i in. 2022, zał. A2)

Podobnie jak w przypadku pozostałych analizowanych parametrów, czas wytrząsania nie miał wyraźnego wpływu na skuteczność wiązania fosforu przez materiały prażone, wykazujące pojemności sorpcyjne w zakresie 0,98–1,00 mg P/g. Dla materiałów modyfikowanych termicznie również zaobserwowano gwałtowne zwiększenie pH roztworów z 5,56 do 11,56 (trawertyn) i do 11,76 (margiel). Przewodność roztworów końcowych wzrosła z 43,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla roztworu początkowego do 724 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla trawertynu prażonego i 1385 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dla margla prażonego, jednak należy wskazać, że przyrost tych wartości nie jest tak wysoki jak w przypadku wytrząsania w czasie 24 godzin.

Reasumując, wybrane materiały definitywnie wykazują wysoką zdolność wiązania fosforu w różnych zakresach jego stężenia, szczególnie prażone formy margla i trawertynu, które osiągają efektywności na poziomie 99% redukcji fosforu. Najbardziej korzystną temperaturą modyfikacji jest 1000°C dla margla i 700°C dla trawertynu. Natomiast optymalne warunki prowadzenia procesu sorpcji fosforu w warunkach statycznych to: zastosowanie frakcji materiałów o wielkości 1–2 mm, wytrząsanie przy prędkości 350 obr./min przez 24 godziny.

Równoległe do badań z etapu I, przeprowadzono stanowiące II etap badania fizykochemiczne materiałów naturalnych, materiału Polonite® i 6-ciu form poddanych obróbce termicznej w temperaturach dobranych na podstawie wyników badań z I etapu, tj. w przypadku margla 700; 900; i 1000°C, a trawertynu 500; 650 i 700°C. W przypadku trawertynu wybrane temperatury wynikały z efektywności redukcji fosforu jak również z tego, że dalsze podwyższanie temperatury modyfikacji (800; 900 i 1000°C) powodowało przekształcanie zwięzłego materiału w rozpuszczalny proszek, który powodował zmiany parametrów oczyszczanego medium. Z kolei margiel poddawany niższym temperaturom obróbki (500 i 650°C) nie zmieniał właściwości w kierunku stabilnego, nierozpuszczalnego sorbentu o wysokiej wydajności, jak miało to miejsce w przypadku wyższych temperatur.

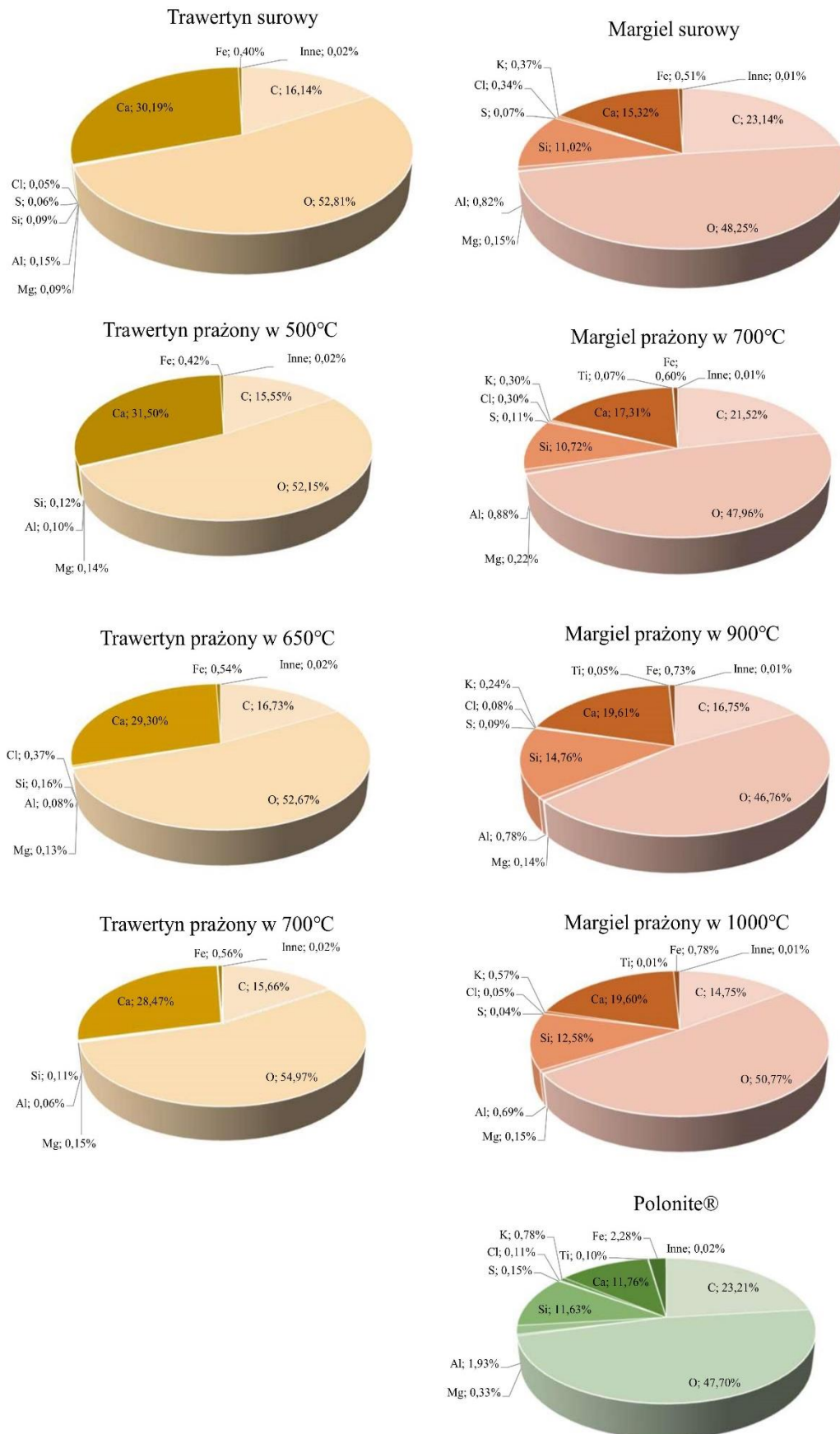
Badania miały na celu określenie czy właściwości fizykochemiczne margla i trawertynu, i ich zmiana w wyniku modyfikacji termicznej, mają wpływ na efektywność wiązania fosforu. Badania zostały zaprezentowane w pracy pod tytułem „**Physicochemical properties of marl and travertine and their thermally modified forms in the perspective of phosphorus removal from wastewater**” (Gubernat i in. 2023, zał. A3). Szczegółowe wyniki badań fizykochemicznych badanych materiałów stanowią załącznik C w postaci Tabel C.1–C.6. i Rysunki 9–13.

Niezbędnym działaniem, w poszukiwaniu nowych sorbentów do usuwania fosforu, jest rozpoznanie składu chemicznego, celem stwierdzenia obecności związków wykazujących naturalną zdolność wiązania fosforu, tj. Al, Fe, Mg, Ca. Wyniki oznaczeń pierwiastków dla badanych sorbentów zostały zaprezentowane w Tabelach C.1–C.4. Rozkład zawartości pierwiastków w poszczególnych materiałach w jednej z próbek przedstawiono na Rysunku 9. Porównując ze sobą wszystkie oznaczenia składów pierwiastkowych można zaobserwować, że w przypadku trawertynu i jego form zmodyfikowanych termicznie, charakteryzują się one zawartością wapnia w zakresie 28,14–35,80%, żelaza 0,09–0,94%, glinu 0,06–0,15%, magnezu 0,09–0,18%, na podstawie czego, można przypuszczać, że

pobrano materiał do badań jest w zadowalającym stopniu jednorodny i obróbka termiczna nie ma znaczącego wpływu na zawartości poszczególnych pierwiastków.

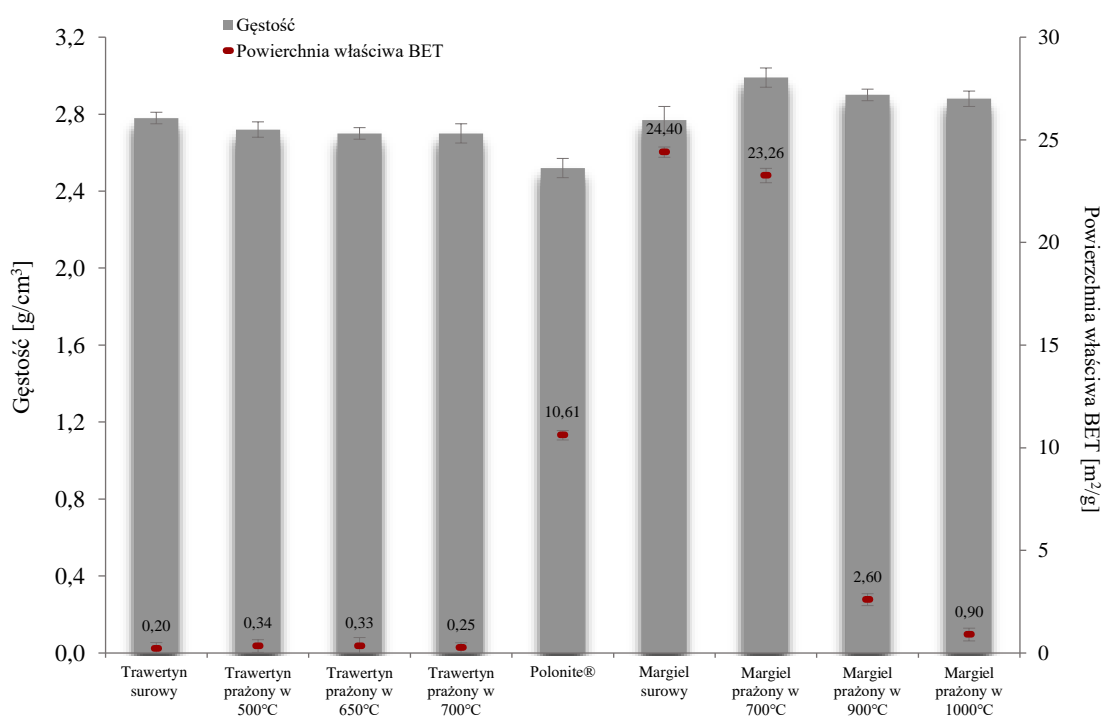
Margiel surowy wykorzystany do badań sklasyfikowano jako margiel kredowy. Ocena składów pierwiastkowych poszczególnych próbek wykazała, że zawartość wapnia w marglu jest mniejsza niż w trawertynie i zawiera się w zakresie 11,61–15,32%, podczas gdy jego formy obrobione termicznie wykazują zawartość tego pierwiastka w przedziale od 17,31 do 30,66%. Z kolei glin stanowi pierwiastek występujący w ilości większej niż w trawertynie, tj. 0,74–1,42%. Żelazo w składzie pierwiastkowym margla i jego form obrobionych termicznie, zwiększa się razem z temperaturą modyfikacji i występuje w zakresie 0,47–0,87%. Natomiast magnez jest obecny w marglu i jego modyfikacjach w ilościach od 0,14 do 0,33%. Polonite[®], również skała węglanowo-ilasta, charakteryzuje się najmniejszą zawartością wapnia ze wszystkich materiałów (8,30–12,07%). Glin, żelazo i magnez występuje w tym materiale w ilościach większych niż w pozostałych sorbentach (zakresy odpowiednio 1,89–5,13%, 2,28–2,47% i 0,25–0,62%). Wyniki badań dla Polonite[®] są zbieżne z wynikami zaprezentowanymi przez Cucarella i in. (2009) [62].

Na podstawie powyższych wyników, stwierdza się, że w składzie wszystkich materiałów, w zakresie pierwiastków wykazujących zdolność zatrzymywania fosforu, to zawartość wapnia jest największa, co oznacza, że proces wiązania tego pierwiastka może odbywać się poprzez wytrącanie [105, 106], niemniej jednak należy to potwierdzić poprzez zaawansowane badania procesu sorpcji. Porównując skład margla i trawertynu oraz ich termicznych modyfikacji, do składu pierwiastkowego materiału Polonite[®], zauważyć można, iż materiał skomercjalizowany charakteryzuje się najmniejszą zawartością wapnia, ale również największą zawartością glinu i żelaza, co może wskazywać, że wiązanie fosforu będzie zachodzić zarówno przez wymianę ligandów jak i strącanie [63]. W składzie margla i trawertynu również znajdują się pewne zawartości magnezu, glinu i żelaza, jednak w zdecydowanie mniejszej ilości, co nie wyklucza, że pierwiastki te biorą również udział w zatrzymywaniu fosforu. W przypadku margla prażonego proces obróbki termicznej wpłynął na zwiększenie się zawartości wapnia i żelaza, co również przełożyło się na większą efektywność wiązania fosforu przez formę zmodyfikowaną termicznie (Tabela B.6).



Rysunek 9. Skład pierwiastkowy badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A3)

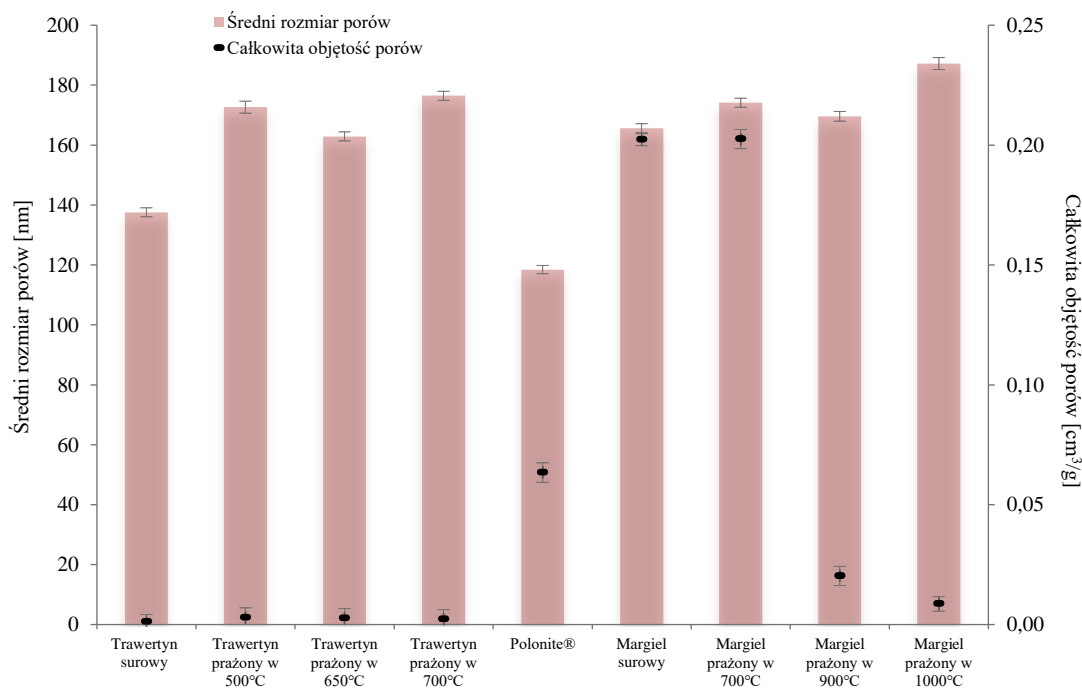
Właściwości fizyczne materiałów, tj. gęstość, powierzchnia właściwa BET, średnica i objętość porów, zostały przedstawione w Tabeli C.5 i na Rysunkach 10–11. W przypadku gęstości, wpływ temperatury obróbki zaobserwowano szczególnie przy marglu, gdzie wartość tego parametru zwiększyła się od $2,77 \text{ g/cm}^3$ dla surowej formy do $2,99 \text{ g/cm}^3$ dla próbki poddanej obróbce termicznej w temperaturze modyfikacji wynoszącej 700°C . Powierzchnia właściwa BET, dla trawertynu i jego modyfikacji, mieściła się w zakresie $0,20\text{--}0,34 \text{ m}^2/\text{g}$, gdzie dla form obrobionych termicznie zaobserwowano zwiększenie tego parametru względem formy surowej, jednak wraz ze zwiększeniem temperatury modyfikacji wartość ta zmniejszała się. Dla margla surowego i jego modyfikacji termicznej w 700°C , wartość powierzchni właściwej BET jest równa odpowiednio $24,40$ i $23,26 \text{ m}^2/\text{g}$, jednakże wraz z dalszym zwiększeniem temperatury prażenia obserwuje się wyraźne zmniejszenie tego parametru, jako skutek przejścia CaCO_3 i SiO_2 w formy CaSiO_3 , CaSiO_4 i CaO . Materiał Polonite[®], który jest materiałem również obrabianym termicznie, w swoim składzie zawiera większą ilość krzemionki niż margiel. Charakteryzuje się gęstością $2,53 \text{ g/cm}^3$ i powierzchnią właściwą na poziomie $10,61 \text{ m}^2/\text{g}$. Uzyskane wyniki odbiegają od wyników badań nad opoką i jej modyfikacjami termicznymi [61, 62], co może być spowodowane niejednorodnością składu naturalnych materiałów mineralnych i różnym miejscem lub głębokością ich pobierania.



Rysunek 10. Gęstość i powierzchnia właściwa BET badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A3)

Dostępne dane literaturowe na temat sorbentów fosforu pozwalają stwierdzić, że powiększanie pojemności sorpcyjnej materiałów, na przykład poprzez modyfikację termiczną boksytu [64] lub biowęgla [107], a także osadzaniem ferrihydroxytu [54] czy lantanu [15] na diatomicie lub modyfikację betonitu hydroksyAl [108] lub lantanem III [109], powoduje zwiększenie powierzchni właściwej tych materiałów. Jednak podobnie jak w przypadku niniejszych badań, pojawiają się przypadki takie jak glina akadama, której modyfikacja zmniejszyła powierzchnię właściwą, równocześnie zwiększając pojemność sorpcyjną [56], co tylko potwierdza konieczność indywidualnego rozpoznawania każdego materiału.

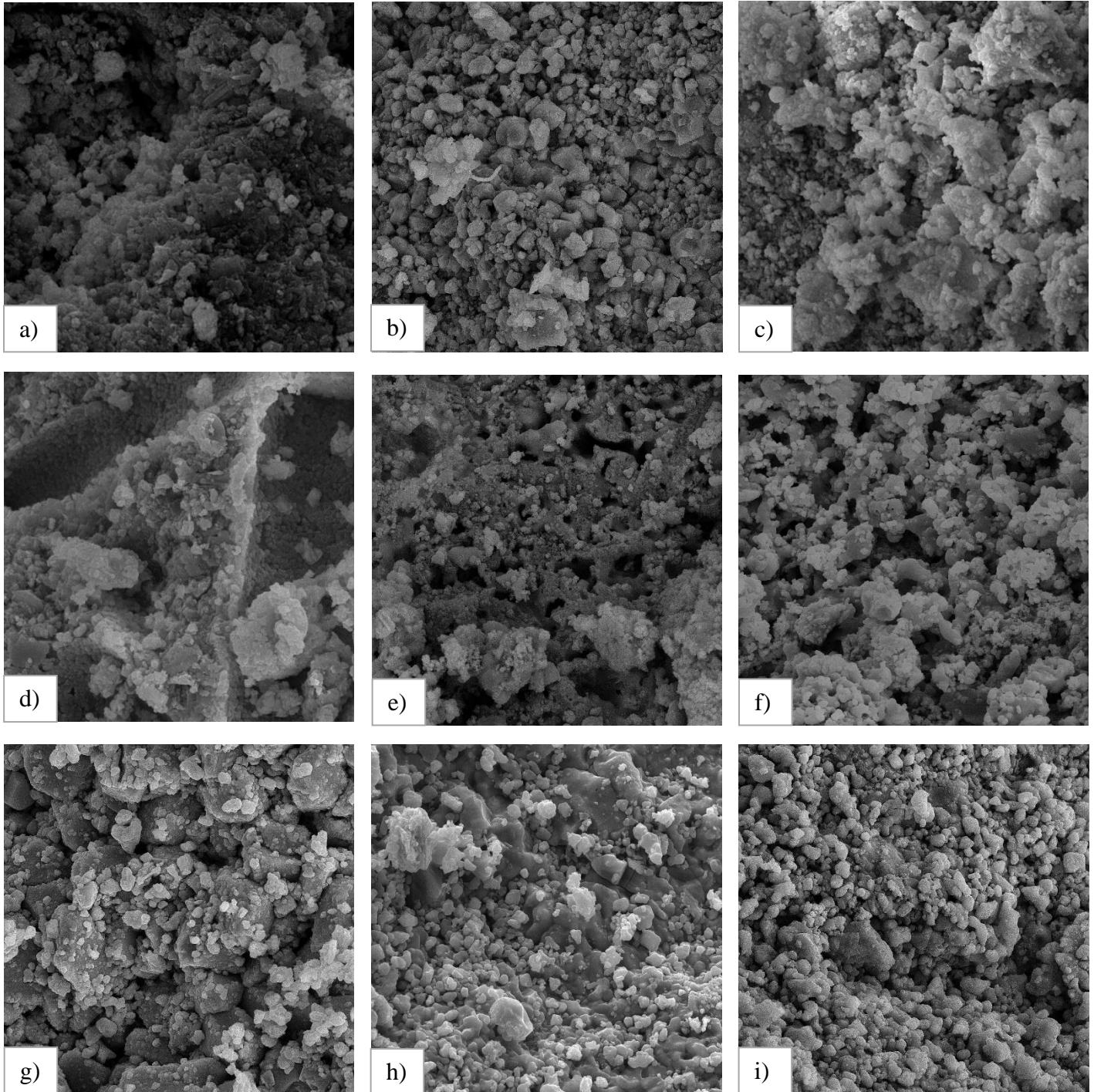
Przeprowadzone analizy w zakresie średniej wielkości i objętości porów (Rysunek 11), pozwalają stwierdzić, że obróbka termiczna trawertynu wpływa na zwiększenie ich wartości (Tabela C.5). Średnia wielkość porów rośnie w wyniku modyfikacji termicznej i jest w zakresie 165,62–187,29 nm dla margla i 137,97–174,07 nm dla trawertynu. Objętość porów wzrasta dla form modyfikowanych termicznie trawertynu od 0,0013 do 0,0029 cm³/g. W przypadku margla parametr ten nieznacznie zwiększa się dla temperatury 700°C, a następnie wraz ze wzrostem temperatury modyfikacji obserwuje się wyraźne zmniejszanie tego parametru (Rysunek 11). Wszystkie średnie wielkości porów materiałów wpisują się w klasę makroporów, co może tłumaczyć niską powierzchnię właściwą. Odniesieniem w tym przypadku może być węgiel aktywny, który poprzez wysoką mikroporowatość osiąga wartość tego parametru do 1500 m²/g [110].



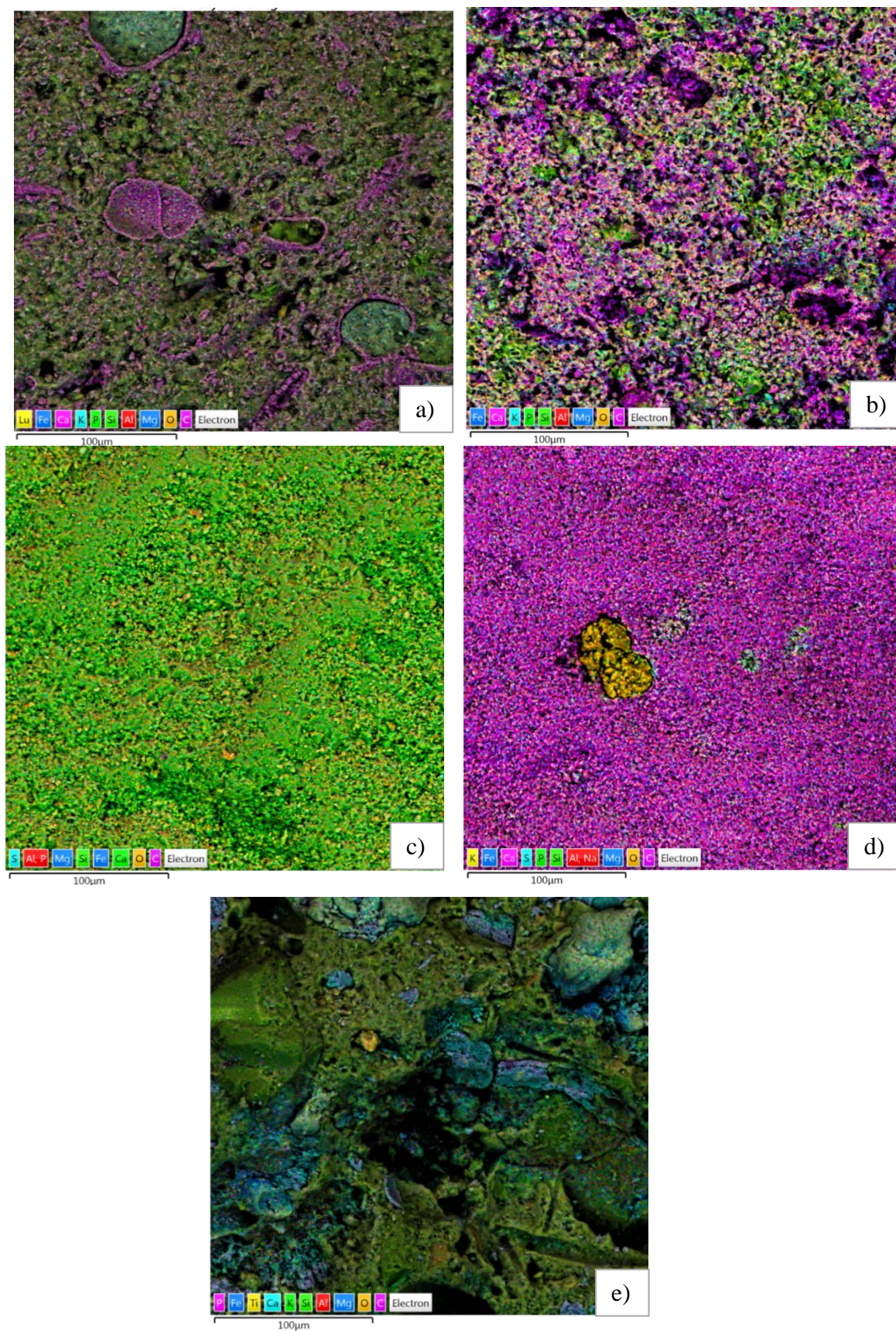
Rysunek 11. Średni rozmiar i objętość porów badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A3)

Podczas poddawania materiałów obróbce termicznej określono wartości strat przy prażeniu, które przedstawiono w Tabeli C.5. Trawertyn charakteryzował się bardzo niską wartością tych strat, które wyniosły dla temperatur obróbki 500; 650 i 700°C odpowiednio 0,21%; 1,47% i 2,66%. Margiel również wykazywał zwiększenie strat przy prażeniu wraz ze wzrostem temperatury modyfikacji (700; 900 i 1000°C) odpowiednio 29,44%; 40,23%, i 40,48%, co może wskazywać, że margiel w stosunku do trawertynu może zawierać więcej substancji organicznej. Jednak należy podkreślić, że ubytek masy wynika także z uwolnienia CO₂ na skutek termicznego rozkładu CaCO₃ [94, 95, 111].

Analiza morfologiczna materiałów SEM, przedstawiona na Rysunku 12, obrazuje zmiany strukturalne zachodzące pod wpływem temperatury modyfikacji. Wraz ze zwiększaniem temperatury obróbki zaobserwowano wyraźne poprawienie regularności struktur margla. Ziarna surowej formy materiału charakteryzują się nieregularnymi, ostrymi krawędziami, a już przy temperaturze modyfikacji wynoszącej 700°C zaczynają przyjmować bardziej kuliste kształty. Ziarna trawertynu surowego charakteryzują się większą regularnością struktur kulistych niż margiel, a obróbka termiczna, wydobywa bardziej powtarzalne, równe ich kształty. Analiza SEM-EDS, zaprezentowana na Rysunku 13, przedstawia różnicę w wiązaniu na swojej powierzchni fosforu przez poszczególne materiały. W przypadku materiałów naturalnych wiązanie fosforu odbywa się na całej powierzchni równomiernie, natomiast formy poddane obróbce termicznej (w tym materiał Polonite®) charakteryzują się dodatkowo wysokim nasyceniem określonych miejsc. Na podstawie badań SEM i SEM-EDS można stwierdzić, że obróbka termiczna powoduje zwiększanie lub odsłanianie nowych miejsc aktywnych, w których fosfor może się osadzić w wyniku procesu chemicznego lub fizycznego, co równocześnie wpływa na zwiększenie pojemności sorpcyjnej materiału [107, 112].



Rysunek 12. Fotografie materiałów wykonane z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (powiększenie 5k) a) margiel surowy b) trawertyn surowy c) Polonite® d) margiel prażony w 700°C e) margiel prażony w 900°C f) margiel prażony w 1000°C g) trawertyn prażony w 500°C h) trawertyn prażony w 650°C i) trawertyn prażony w 700°C (Gubernat i in. 2023, zał. A3)



Rysunek 13. Mapa rozmieszczenia pierwiastków chemicznych na materiałach po procesie sorpcji z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM-EDS (powiększenie 1k) a) margiel surowy b) margiel prażony w 1000°C c) trawertyn surowy d) trawertyn prażony w 700°C e) Polonite® (Gubernat i in. 2023, zał. A3)

W zakresie wyflukiwania pierwiastków z materiałów (Tabela C.6) zauważyć można, że głównym wymywanym pierwiastkiem z margla i trawertynu jest wapń, a największe jego ilości, w odniesieniu do masy materiału, zostały wyflukane z margla prażonego w temperaturze 900°C i z trawertynu obrobionego termicznie w temperaturze 700°C. Materiał Polonite® charakteryzuje się wymywaniem w największej ilości krzemu, a następnie wapnia. W aspekcie wiązania fosforu pozwala to stwierdzić, że uwolniony wapń może dodatkowo zwiększać efektywność procesu usuwania fosforu, ponieważ będzie on wiązał fosfor w wyniku wytrącania go w postaci nierozpuszczalnych związków w oczyszczanym medium, a nie na powierzchni sorbentu.

Oceniając właściwości fizykochemiczne materiałów, w zestawieniu z ich efektywnością w wiązaniu fosforu w warunkach statycznych, można stwierdzić, że przewaga ilościowa danego pierwiastka wykazującego zdolność wiązania fosforu nie ma znaczącego wpływu na skuteczność usuwania, ponieważ margiel wykazywał się lepszą efektywnością, pomimo mniejszej zawartości wapnia względem trawertynu. Parametry fizykochemiczne również nie wskazały bezpośredniej korelacji pomiędzy efektywnością usuwania fosforu a ich wartościami. Przykładowo, zarówno w przypadku margla surowego jak i trawertynu prażonego w temperaturze 500°C, materiały te osiągnęły niskie (względem innych materiałów) skuteczności zatrzymywania fosforu, pomimo najwyższych wartości powierzchni właściwych. W zakresie średniej wielkości i objętości porów zaobserwowano, że wyższym wartościom tych parametrów odpowiadają wyższe efektywności wiązania fosforu. Wyjątek stanowi trawertyn prażony w temperaturze 500°C, co może wskazywać, że wpływ na wiązanie fosforu i pojemność sorpcyjną badanych materiałów, oprócz poszczególnych właściwości fizykochemicznych, ma również mechanizm wiązania fosforu i stabilność sorbentu, które bezpośrednio z tych właściwości wynikają.

W publikacji zatytułowanej „**Removal of Phosphorus with the Use of Marl and Travertine and Their Thermally Modified Forms—Factors Affecting the Sorption Capacity of Materials and the Kinetics of the Sorption Process** (Gubernat i in. 2023, zał. A4) przedstawiono szczegółową analizę wyników z kolejnych etapów badań.

Etap III pracy obejmował określenie wpływu czynników takich jak dawka sorbentu, pH roztworu początkowego, temperatura prowadzenia procesu, morfologia i struktura materiałów na ich pojemność sorpcyjną względem fosforu. Wyniki badań zostały zaprezentowane w załączniku D (Tabele D.1–D.8) i na Rysunkach 14–23.

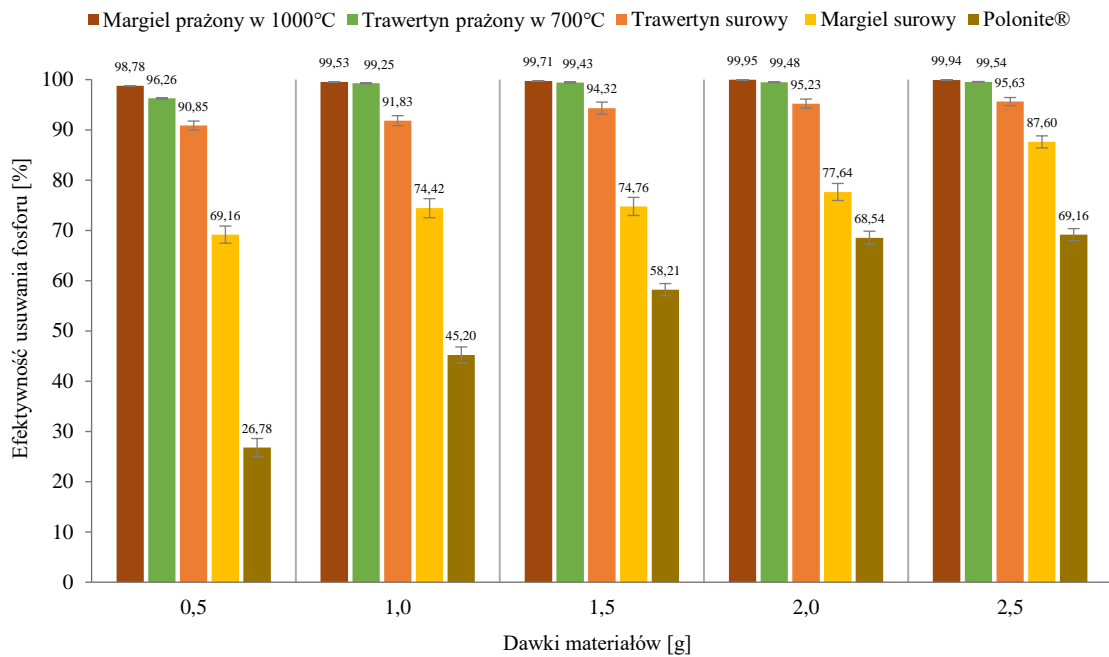
Pierwszym analizowanym czynnikiem w odniesieniu do wiązania fosforu były dawki sorbentów. Przyjęto następujące dawki sorbentów 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 g, które zastosowano przy stężeniu początkowym roztworu wynoszącym 20,04 mg P/dm³.

Dla wszystkich materiałów, wraz ze zwiększeniem ich dawki, następuje zwiększenie efektywności wiązania fosforu (Rysunek 14), co determinuje zmniejszenie wartości pojemności sorpcyjnej (Rysunek 15). W przypadku margla surowego zaobserwowano zwiększenie efektywności zatrzymywania fosforu, dla dawki 2,5 g otrzymano skuteczność na poziomie 87,60%, podczas gdy dla dawki 2,0 g redukcja fosforu wyniosła 77,64%. Dla Polonite[®] zaobserwowano najbardziej wyraźny wpływ poszczególnych dawek na jego wydajność. Dla najniższej dawki wynoszącej 0,5 g materiał ten wykazał efektywność na poziomie 26,78%, natomiast dla najwyższej dawki (2,5 g) materiał osiągnął redukcję fosforu wynoszącą 69,16%. Trawertyn surowy dla najmniejszej dawki (0,5 g) wykazał się zatrzymaniem fosforu na poziomie 90,85%, natomiast dla największego wsadu materiału (2,5 g) odnotowano bardzo wysoką skuteczność wynoszącą 95,63%, co jest porównywalne do efektywności trawertynu prażonego przy najmniejszej dawce.

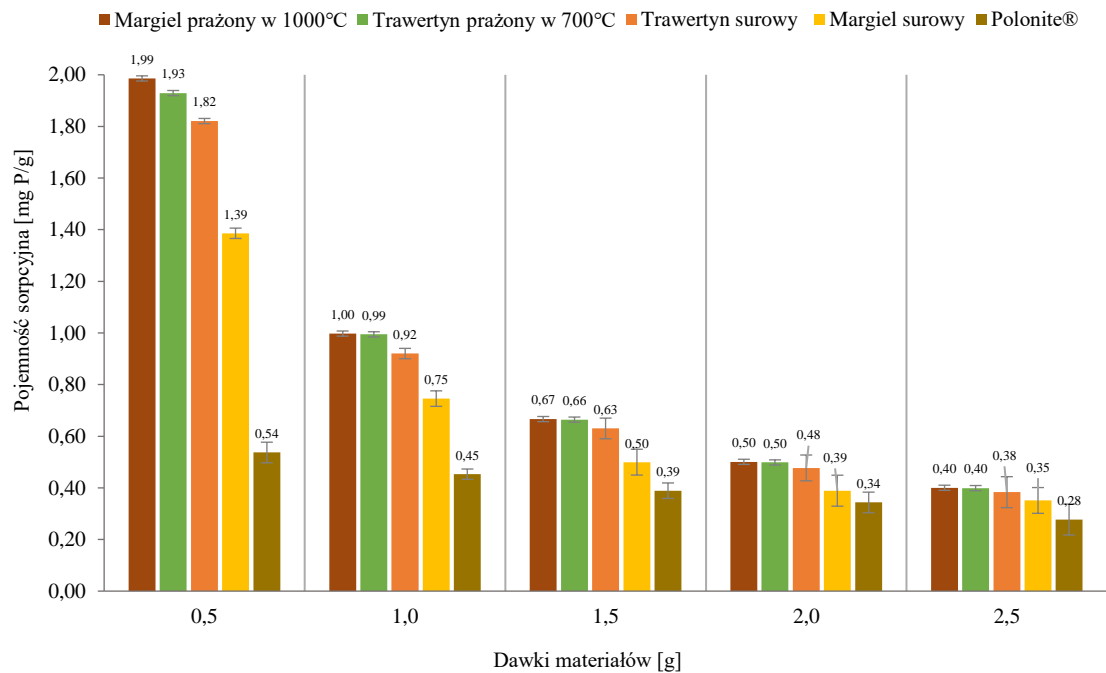
Badania wykazały wysoką skuteczność w redukcji fosforu (ponad 99%) w zakresie wszystkich dawek margla prażonego, natomiast dla trawertynu prażonego dla naważek wynoszących 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 g.

Najwyższe wartości pojemności sorpcyjnych zostały osiągnięte dla dawki 0,5 g i wynosiły odpowiednio 1,39 mg P/g dla margla surowego, 1,93 mg P/g dla trawertynu surowego, 1,99 mg P/g dla margla prażonego i 0,54 mg P/g dla materiału Polonite[®].

Poprawa zdolności wiązania fosforu poprzez zwiększenie dawki materiału wynika z większej powierzchni kontaktu sorbentu z roztworem, która przekłada się na większe możliwości w zakresie procesów sorpcyjnych takich jak adsorpcja adsorbatu w porach lub poprzez wychwytywanie za pomocą grup funkcyjnych. Badania z wykorzystaniem wapienia [104], zeolitu [105], gliny akadama [56], dolomitu [113] potwierdzają korelację pomiędzy wzrostem dawki materiału i zwiększeniem efektywności wiązania fosforu wraz z równocześnie obserwowanym zmniejszaniem zdolności adsorpcji na jednostkę masy sorbentu.



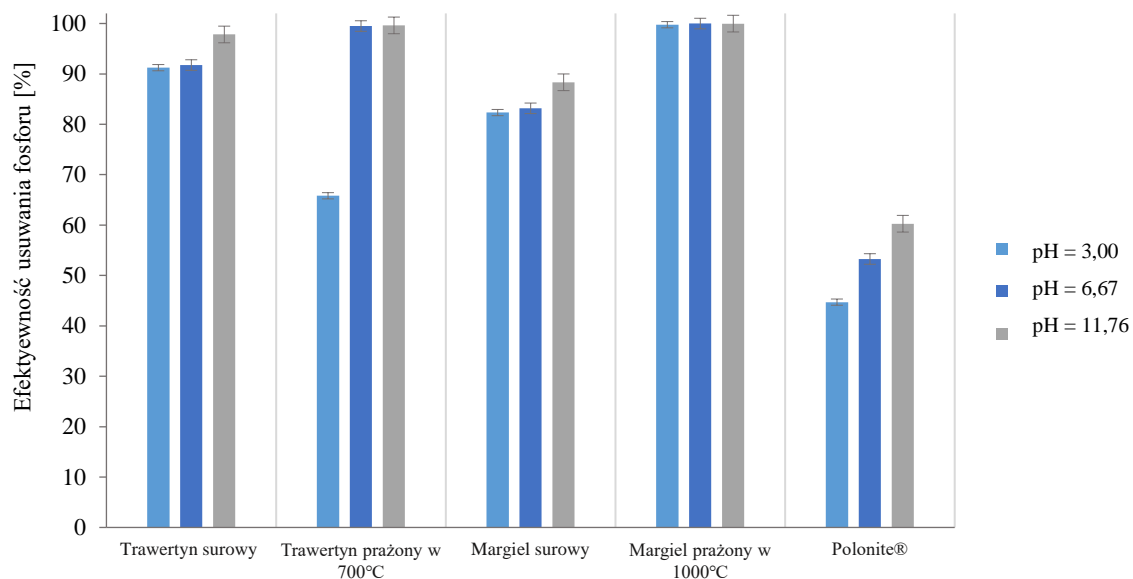
Rysunek 14. Wpływ wielkości dawki na efektywność wiązania fosforu przez badane materiały (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



Rysunek 15. Wpływ wielkości dawki na pojemność sorpcyjną badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Polonite[®], margiel, trawertyn i ich modyfikacje termiczne poddano również badaniom przy wartościach pH roztworów początkowych wynoszących 3,00; 6,67 i 11,76.

Na podstawie zaprezentowanych wyników (Tabele D.5–D.6 i Rysunek 16) można stwierdzić, że pH roztworu początkowego ma wpływ na efektywność wiązania fosforu przez badane materiały. Trawertyn surowy, jego forma poddana obróbce termicznej, margiel surowy i Polonite[®] przy pH roztworu początkowego o wartości 11,76 wykazywały większą skuteczność niż przy pH=3,00. W przypadku margla poddanego obróbce termicznej, niezależnie od zakresu pH roztworu początkowego, materiał ten wykazywał wysoką skuteczność wynoszącą ponad 99%. Wyraźny wpływ niskiego pH roztworu początkowego na proces wiązania fosforu, zaobserwowany został przy zastosowaniu trawertynu prażonego, gdzie odnotowano zmniejszenie skuteczności wiązania fosforu do 65,82%. Redukcja efektywności w wiązaniu fosforu może wynikać z niestabilności trawertynu poddanego obróbce termicznej w temperaturze 700°C w warunkach obniżonego pH. Otrzymane wyniki wskazują, że materiał ten utrzymuje stabilność i wysoką skuteczność w zakresie pH powyżej 5,30, natomiast poniżej tej wartości następuje zmniejszenie ilości zaadsorbowanego fosforu. Potwierdzają to dane literaturowe, które wskazują, że materiały zawierające węglany wapnia są bardziej efektywne w środowisku zasadowym, np. kalcyt [114] lub materiały morskie [94, 115]. Z drugiej strony liczne badania prowadzone z zastosowaniem różnych materiałów wykazały, że wraz ze wzrostem pH skuteczność procesu maleje, przykładem jest zeolit [105], boksyt [64, 116], sepiolit [117], diatomit [54]. W zależności od zawartości poszczególnych pierwiastków wykazujących naturalną zdolność do wiązania fosforu (Fe, Al, Ca, Mg), mechanizm i skuteczność jest również zdeterminowana wartością pH roztworu początkowego. Dla grupy sorpcyjnej Al/Fe zdolność sorpcyjna rośnie w zakresie pH od obojętnego do kwasowego [63]. Z kolei dla grupy sorpcyjnej Ca/Mg, efektywność wiązania fosforu wzrasta wraz ze zwiększeniem pH, co potwierdzają zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki.



Rysunek 16. Wpływ pH roztworu wyjściowego na skuteczność zatrzymywania fosforu przez badane materiały (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Biorąc pod uwagę występowanie zmiennych efektywności materiałów surowych w podobnych warunkach, wszystkie materiały poddano badaniom w zakresie wpływu dawki i pH na proces wiązania fosforu w temperaturach 18°C i 25°C.

W przypadku materiałów surowych i Polonite® (Rysunki 17, 19, 21) można zaobserwować, iż w temperaturze 18°C wykazują one, niezależnie od dawki, niższe efektywności wiązania fosforu. Trawertyn surowy jest wrażliwy na temperaturę prowadzenia procesu, szczególnie dla najniższych dawek, gdzie różnica w redukcji fosforu dla dawki 0,5 g wynosi 88,57%, podczas gdy dla dawki 2,5 g jest to 46,01%. Dla margla surowego obserwuje się podobną tendencję, jednak zakres zmian jest mniejszy, dla wskazanych dawek (0,5 g i 2,5 g) różnica efektywności zatrzymywania fosforu wynosi odpowiednio 59,81% i 51,48%. Polonite® charakteryzuje się mniejszą wrażliwością na zmianę temperatury przy zastosowaniu mniejszych jego porcji, która zwiększa się wraz ze wzrostem dawki. Margiel i trawertyn poddane obróbce termicznej (Rysunki 18, 20), niezależnie od temperatury prowadzenia procesu, utrzymują wysoką efektywność wiązania fosforu (ponad 99%). Wyjątek stanowi trawertyn prażony w dawce 0,5 g, gdzie dla temperatury 18°C odnotowano spadek wydajności do 59,19%.

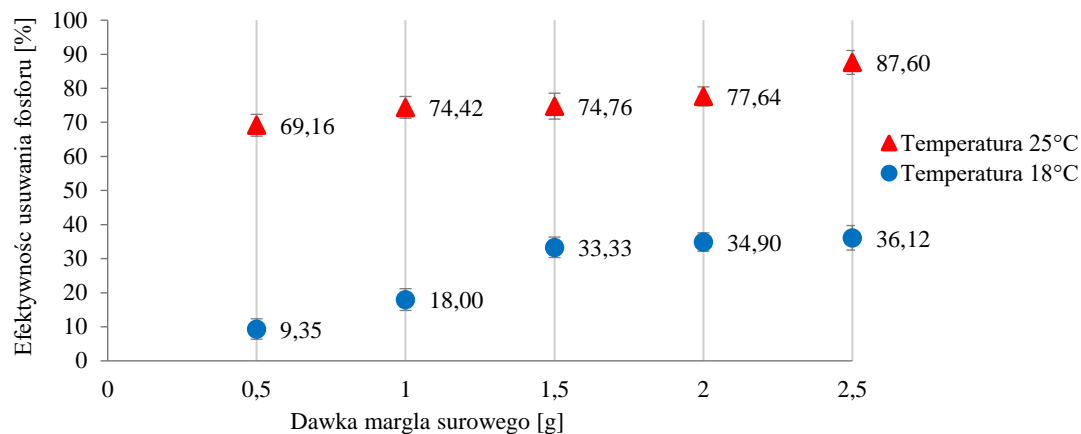
Kolejnym potwierdzeniem wpływu temperatury na proces sorpcji fosforu przez badane materiały są dane przedstawione na Rysunku 22. Dla surowego margla i trawertynu, niezależnie od pH roztworu początkowego, pojemność sorpcyjna jest zasadniczo mniejsza dla temperatury 18°C niż dla 25°C.

Podobnie jak w przypadku dawki, różnice w zdolnościach sorpcyjnych Polonite® dla poszczególnych temperatur, w różnych zakresach pH, nie są tak znaczne jak w przypadku margla i trawertynu surowego. Margiel prażony utrzymywał wysoką pojemność sorpcyjną (0,99–1,03 mg P/g) bez względu na warunki prowadzenia procesu. Trawertyn poddany obróbce termicznej, w zakresie najniższych wartości pH, wykazywał słabsze zdolności sorpcyjne dla obu zastosowanych temperatur, niemniej jednak, negatywny wpływ na zatrzymywanie fosforu w niższej temperaturze nadal był widoczny.

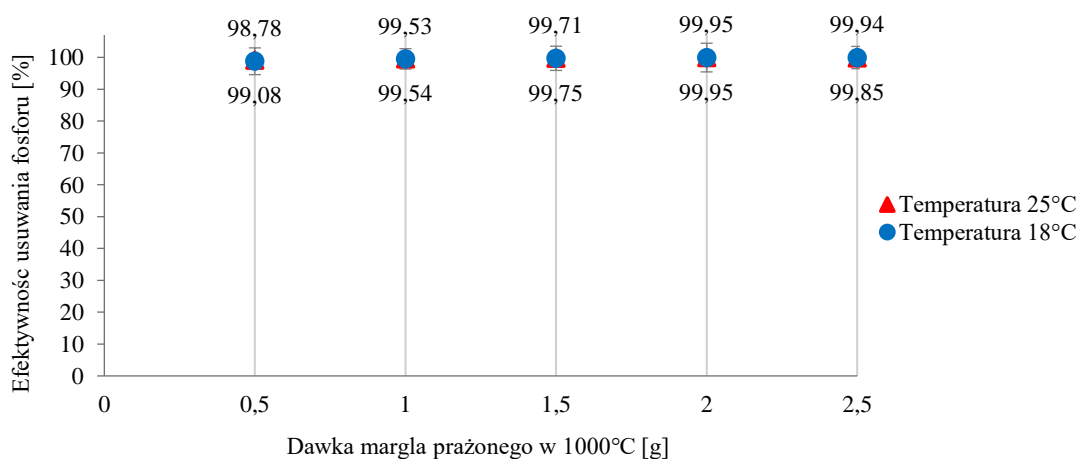
Zaprezentowane badania jednoznacznie wskazują, że na proces wiązania fosforu przez badane materiały ma wpływ temperatura procesu. Szczególnie materiały surowe i Polonite® osiągają znacząco większe skuteczności wiązania fosforu dla wyższej temperatury, co również potwierdzają dane literaturowe dla laterytu [118], getytu [55], cementu portlandzkiego, popiołu lotnego, żużla [73], cementu [119] i keramzytu [120].

Dodatkowo, na podstawie badań materiałów poddanych obróbce termicznej można stwierdzić, iż prażenie materiałów powoduje ustabilizowanie zdolności sorpcyjnych materiałów i procesów zachodzących podczas ustalania się równowagi adsorbent-adsorbat. W przypadku margla prażonego w temperaturze 1000°C można uznać, że zastosowana temperatura prażenia materiału jest właściwa i wpływa pozytywnie na właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne, skutkujące niezmienną efektywnością tego materiału w wiązaniu fosforu w różnych warunkach prowadzenia procesu. W przypadku trawertynu prażonego w temperaturze 700°C zaobserwowano, iż wykazuje on zmniejszoną pojemność sorpcyjną tylko w zakresie niskich wartości pH, co może wskazywać, że temperatura obróbki 700°C nie jest wystarczająca aby proces kalcynacji przebiegł w sposób umożliwiający pełne przejście CaCO_3 w CaO , który wykazuje się większą reaktywnością w stosunku do fosforu [94, 96].

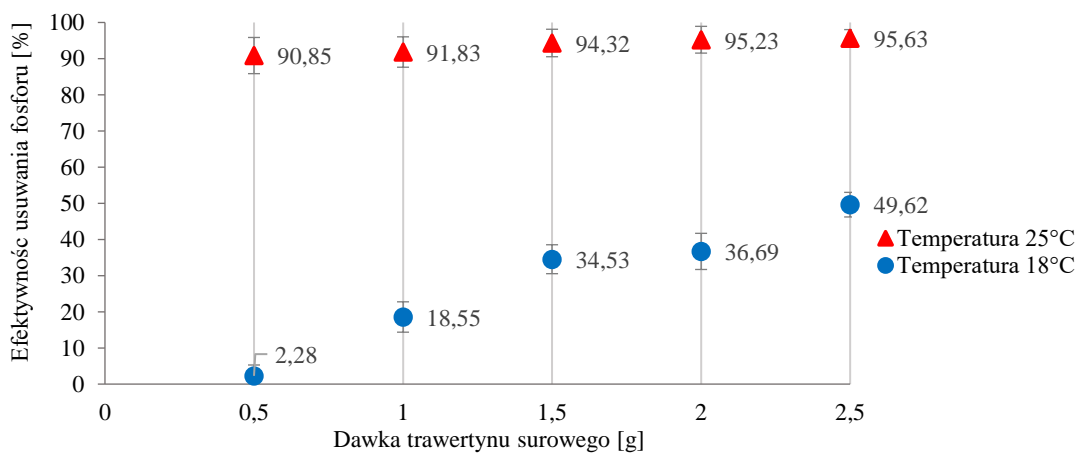
W przypadku materiału Polonite®, zgodnie z dotychczas przeprowadzonymi badaniami, skuteczność w zatrzymywaniu fosforu w zależności od warunków prowadzenia procesu również się zmienia w szerokim zakresie. Biorąc pod uwagę, że jest to również materiał (opoka) poddawany obróbce termicznej w 900°C [101] oraz że udział SiO_2 jest większy niż w przypadku margla, można wnioskować, że obróbka termiczna skał węglanowych z minerałami ilastymi, wraz ze zwiększeniem udziału SiO_2 i zmniejszeniem zawartości wapnia, będzie słabiej stymulować właściwości sorpcyjne w aspekcie zatrzymywania fosforu. Potwierdzeniem tego są zaprezentowane w pracy materiały węglanowe, które po procesie obróbki termicznej utrzymują stałą skuteczność w wiązaniu tego pierwiastka bez względu na warunki prowadzenia procesu.



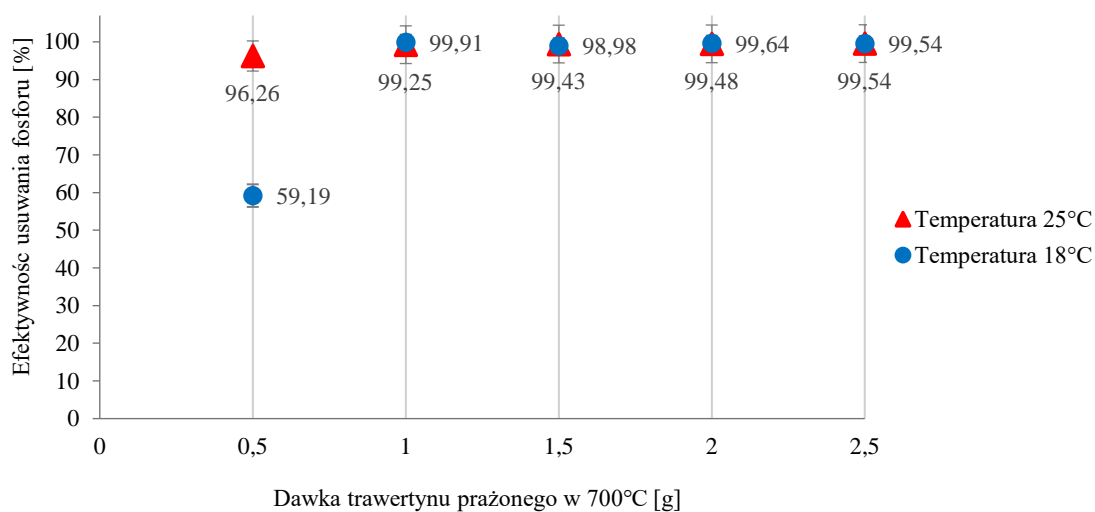
Rysunek 17. Efektywność margla surowego przy temperaturach procesu 18°C i 25°C (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



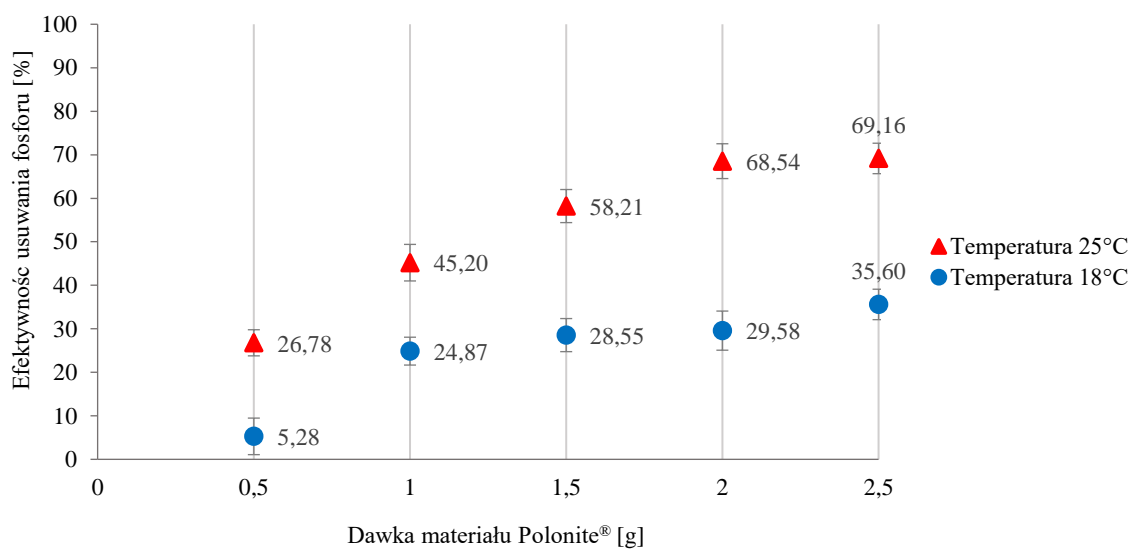
Rysunek 18. Efektywność margla prażonego przy temperaturach procesu 18°C i 25°C (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



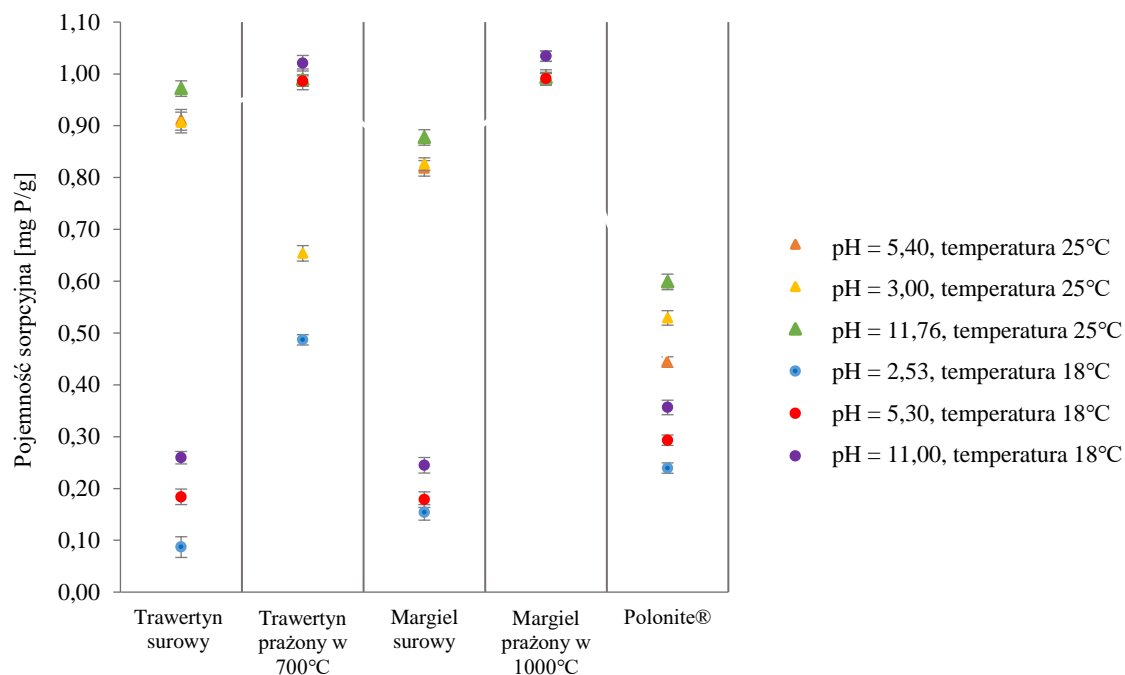
Rysunek 19. Efektywność trawertynu surowego przy temperaturach procesu 18°C i 25°C (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



Rysunek 20. Efektywność trawertynu prażonego przy temperaturach procesu 18°C i 25°C (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

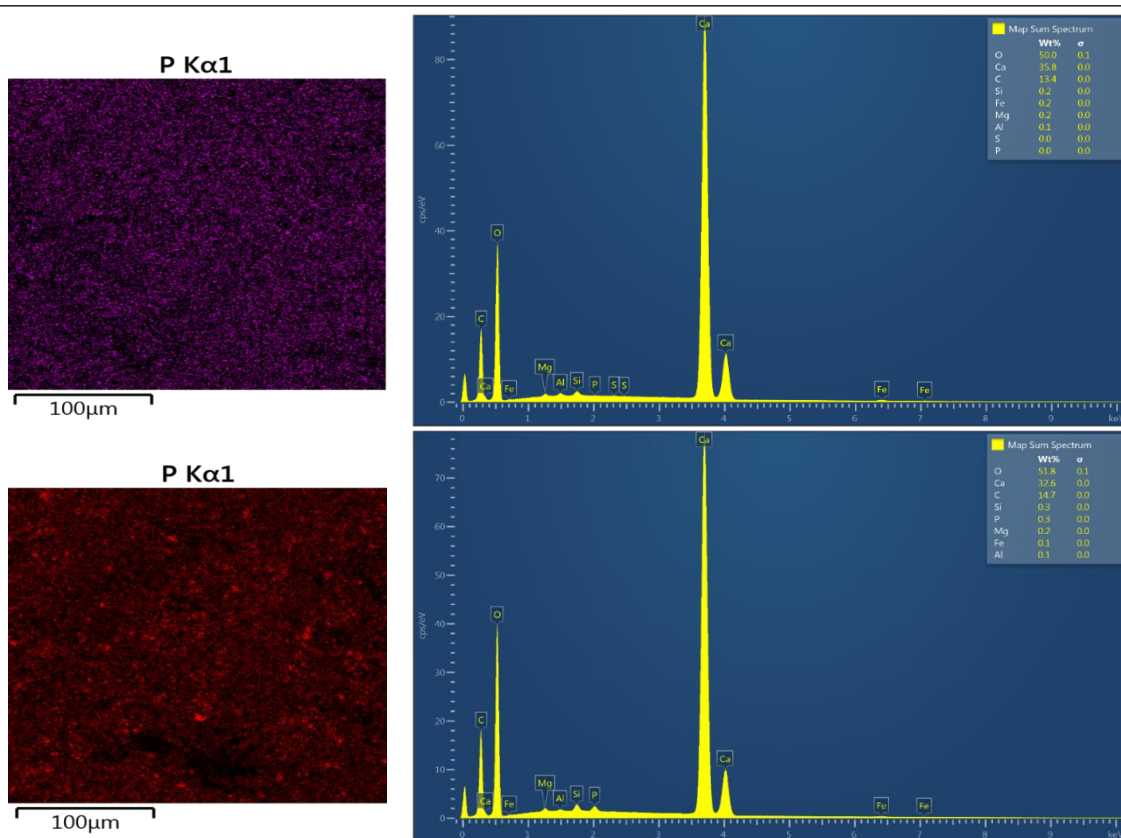


Rysunek 21. Efektywność materiału Polonite® przy temperaturach procesu 18°C i 25°C (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

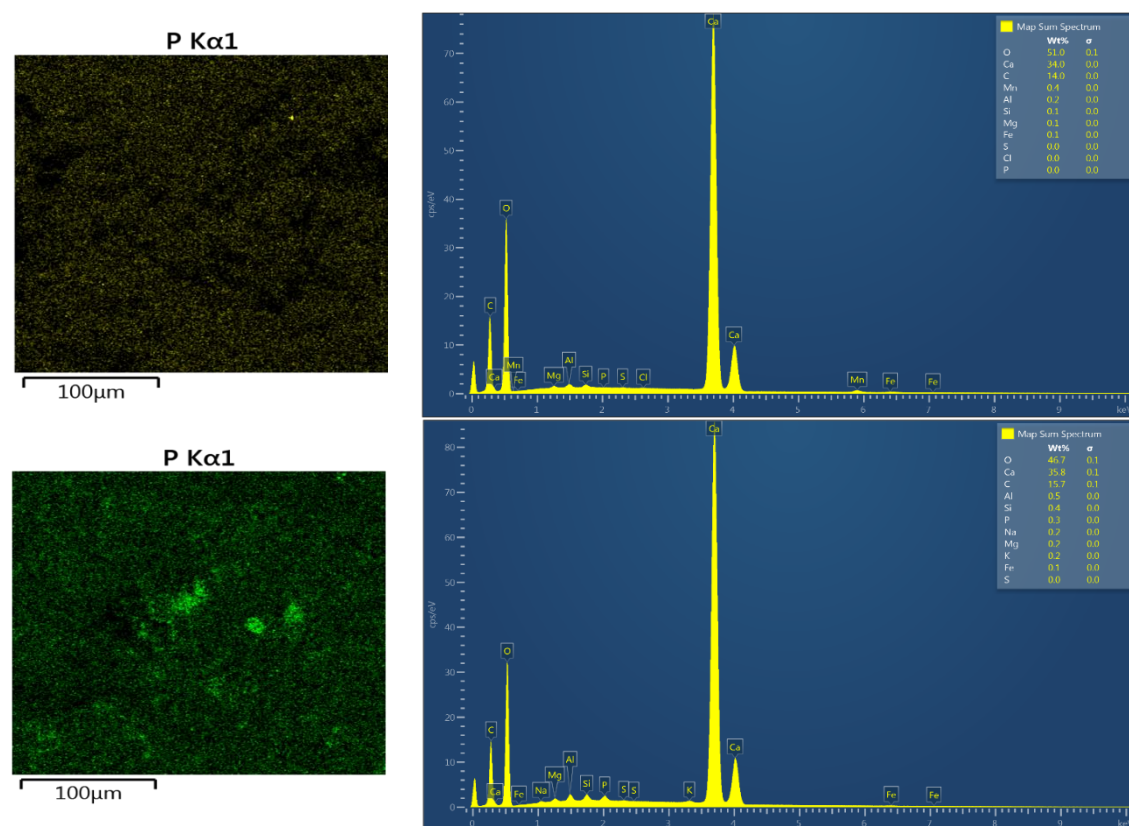


Rysunek 22. Pojemność sorpcyjna materiałów w temperaturze 18°C i 25°C dla różnych zakresów pH (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

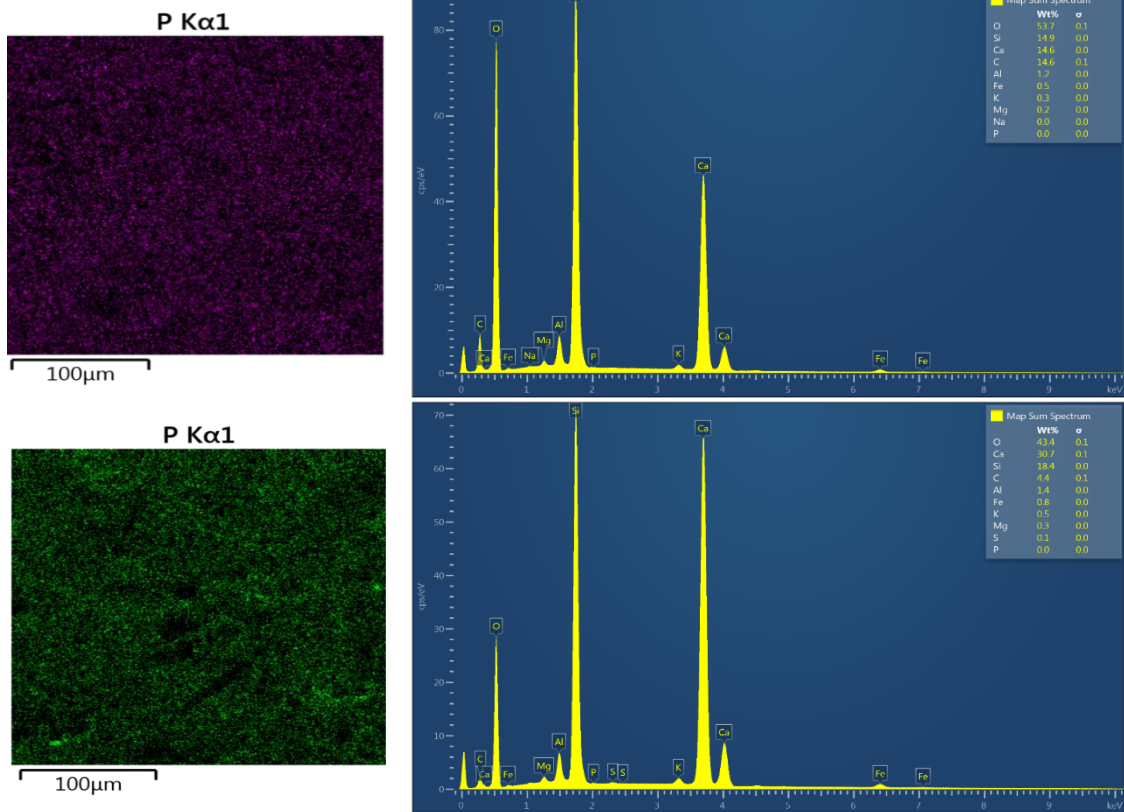
Wyniki badań z SEM-EDS (Rysunki 23–27) wykazały, że na wszystkich materiałach po procesie sorpcji obecny jest fosfor, który ujawnia się zarówno w składzie pierwiastkowym, poprzez zwiększenie jego procentu masowego w stosunku do formy surowej, jak i na mappingu wykonanym w powiększeniu 1k. Najbardziej zauważalne ilości zaadsorbowanego fosforu są widoczne na marglu (Rysunek 26) i trawertynie (Rysunek 24) poddanych obróbce termicznej. Największy wzrost ilości fosforu zaobserwowano przy marglu prażonym, w wyniku procesu sorpcji zawartość tego pierwiastka w składzie materiału zwiększyła się z 0,02% do 0,37%. Na materiałach naturalnych również widoczny jest związany fosfor, jednak o mniejszym zagęszczeniu niż w przypadku materiałów poddanych termicznej modyfikacji. Materiał Polonite® charakteryzował się najslabszym zwiększeniem ilości fosforu na swojej powierzchni. Badania SEM-EDS potwierdzają, że modyfikacja termiczna polepsza właściwości sorpcyjne margla i trawertynu, co skutkuje zwiększeniem ilości fosforu na powierzchni obrobionych termicznie materiałów oraz wyraźnym zagęszczeniem miejsc zajmowanych przez ten pierwiastek na ich powierzchni.



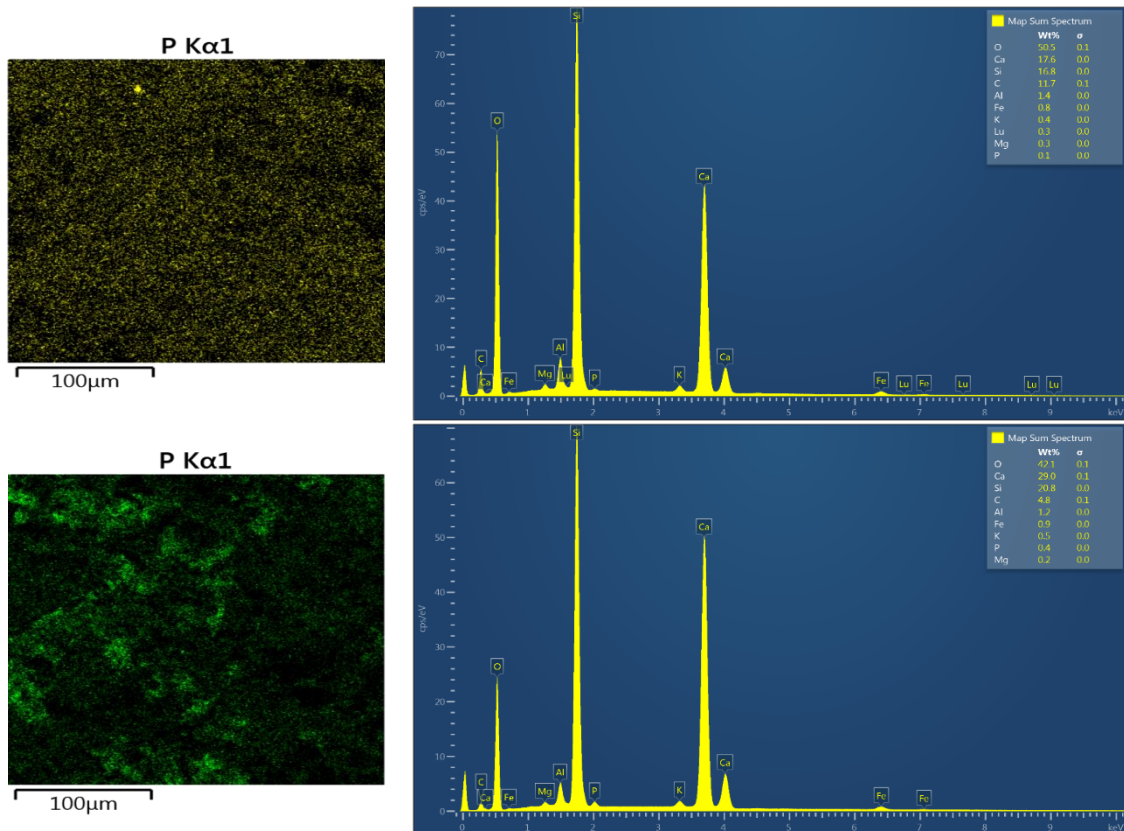
Rysunek 23. Fotografie i widma z mapowania SEM/EDS trawertynu surowego przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



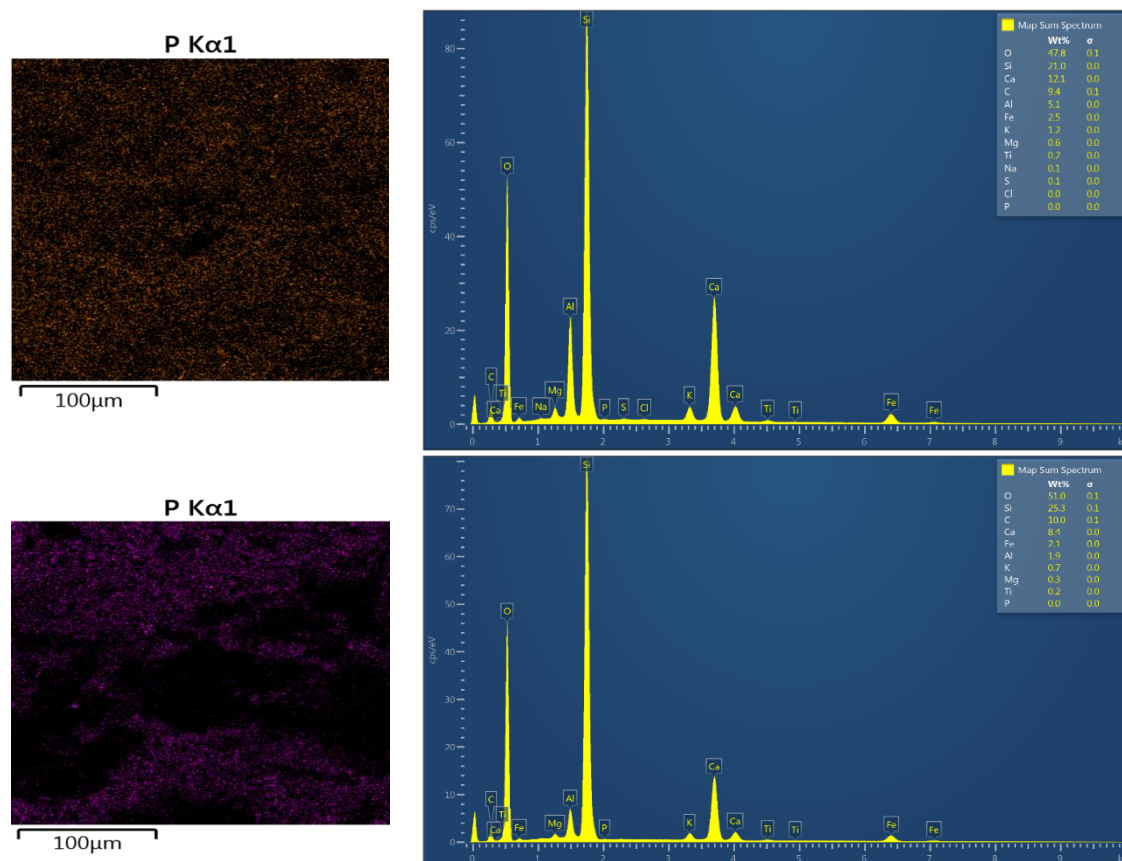
Rysunek 24. Fotografie i widma z mapowania SEM/EDS trawertynu prażonego przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



Rysunek 25. Fotografie i widma z mapowania SEM/EDS margla surowego przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



Rysunek 26. Fotografie i widma z mapowania SEM/EDS margla prażonego przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



Rysunek 27. Fotografie i widma z mapowania SEM/EDS materiału Polonite® przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

W celu zidentyfikowania grup funkcyjnych obecnych na materiałach i odnalezienia grup odpowiedzialnych za zjawisko adsorpcji fosforu materiały poddano badaniom FT-IR. Wyniki przedstawiono na Rysunkach 28–32.

Trawertyn surowy i prażony charakteryzują się obecnością głównie wiązań rozciągających C=O o liczbach falowych $2981,34\text{ cm}^{-1}$; $2874,16\text{ cm}^{-1}$ i $1798,09\text{ cm}^{-1}$ opisujących węglan wapnia, a także kalcyt – liczba falowa $1426,80\text{ cm}^{-1}$; $712,70\text{ cm}^{-1}$ [121-125]. Potwierdzają to badania dotychczas przeprowadzone na trawertynie, w przypadku którego stwierdzono, że widmo FT-IR na tym materiale stanowi kombinację pasm absorpcyjnych występujących dla kalcytu i aragonitu [126].

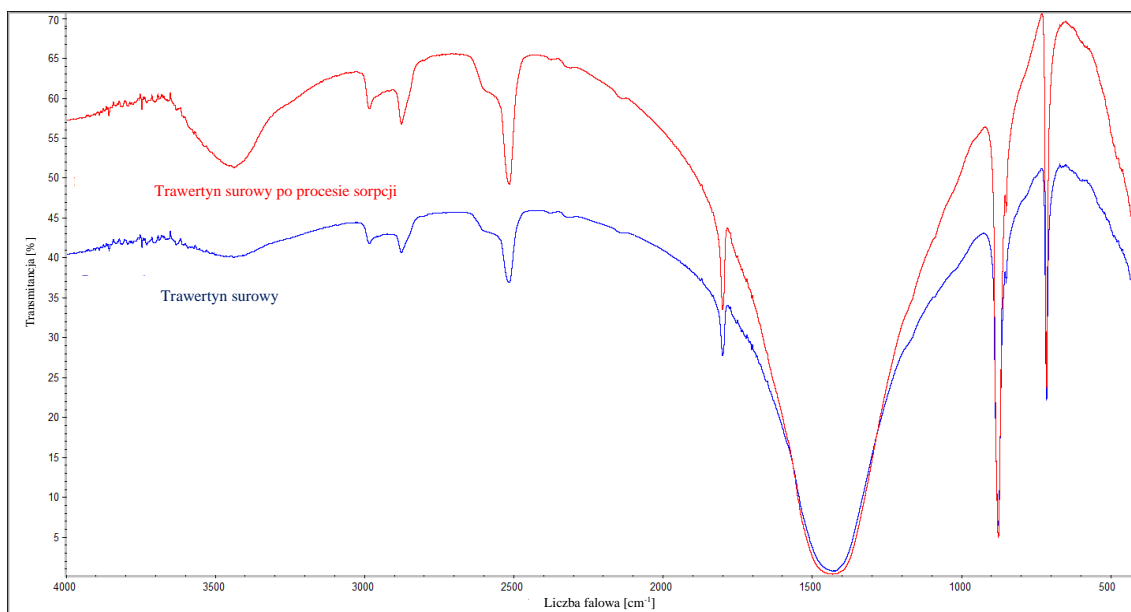
Margiel surowy (MS), prażony (MP) i Polonite® (P) oprócz pasm $1424,74\text{ cm}^{-1}$ (MS); $1420,10\text{ cm}^{-1}$ (MP) oraz $712,78\text{ cm}^{-1}$ (P) odpowiadających wiązaniom rozciągającym charakterystycznym dla kalcytu i węglanów [121-125], posiadają również pasma $875,23\text{ cm}^{-1}$ (MS); $474,85\text{ cm}^{-1}$ (MP) oraz $474,82\text{ cm}^{-1}$ (P) opisujące wiązania Si-O oraz O-Si-O [127]. Główna różnica pomiędzy margle surowym i modyfikowanym termicznie to zanik wiązań wodorowych i węglanowych w wyniku procesu prażenia (np. $2512,94\text{ cm}^{-1}$), co jest interpretowane jako rozkład węglanów [128], jak również

pojawienie się pasma $682,49\text{ cm}^{-1}$, które charakteryzuje wollastonit [129]. Wskazane rodzaje wiązań potwierdzają dane literaturowe dotyczące badań prowadzonych na marglu surowym i kalcynowanym [128, 130], a także materiale Polonite[®] [127, 129].

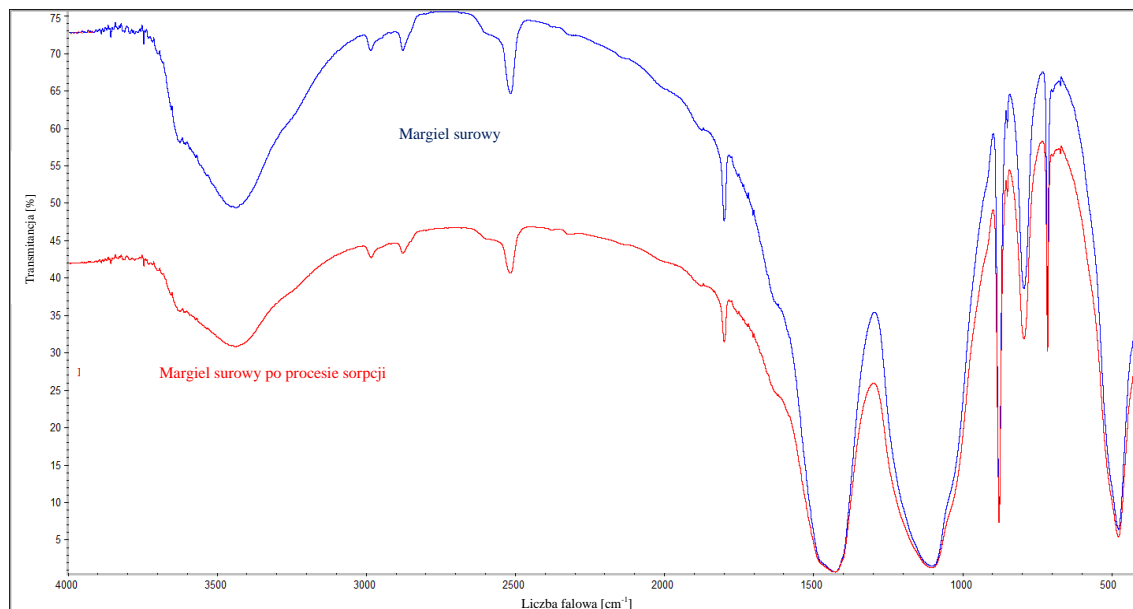
Margiel surowy, Polonite[®], trawertyn surowy i prażony po procesie sorpcji nie wykazały obecności wiązań charakterystycznych dla fosforu. Powodem tego może być wyłącznie fizyczny proces wiązania fosforu lub nakładanie się na siebie poszczególnych pasm, ponieważ najbardziej charakterystyczne pasma dla fosforanów pojawiają się w zakresach 460 cm^{-1} ; $560\text{--}600\text{ cm}^{-1}$; 960 cm^{-1} i $1020\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ [131], które również występują przy pierwotnej formie materiałów przed procesem sorpcji. Jedyna różnica dotyczy wielkości intensywności transmitancji. Niektórzy autorzy wskazują, że obniżenie intensywności pasma anionów węglanowych może sugerować tworzenie się kompleksów fosforanowych, które zaobserwować można na widmach FT-IR w przypadku margla surowego, trawertynu prażonego i Polonite[®] [132].

W przypadku margla prażonego występują wyraźne różnice w spektrum FT-IR przed i po procesie sorpcji. Występują nowe pasma takie jak $1719,37\text{ cm}^{-1}$ - charakteryzujące wodorofosforan wapnia CaHPO_4 , $1644,25\text{ cm}^{-1}$ wskazujące na obecność hydroksypapatytu i $3589,98\text{ cm}^{-1}$, które może sugerować obecność waryscytu [133].

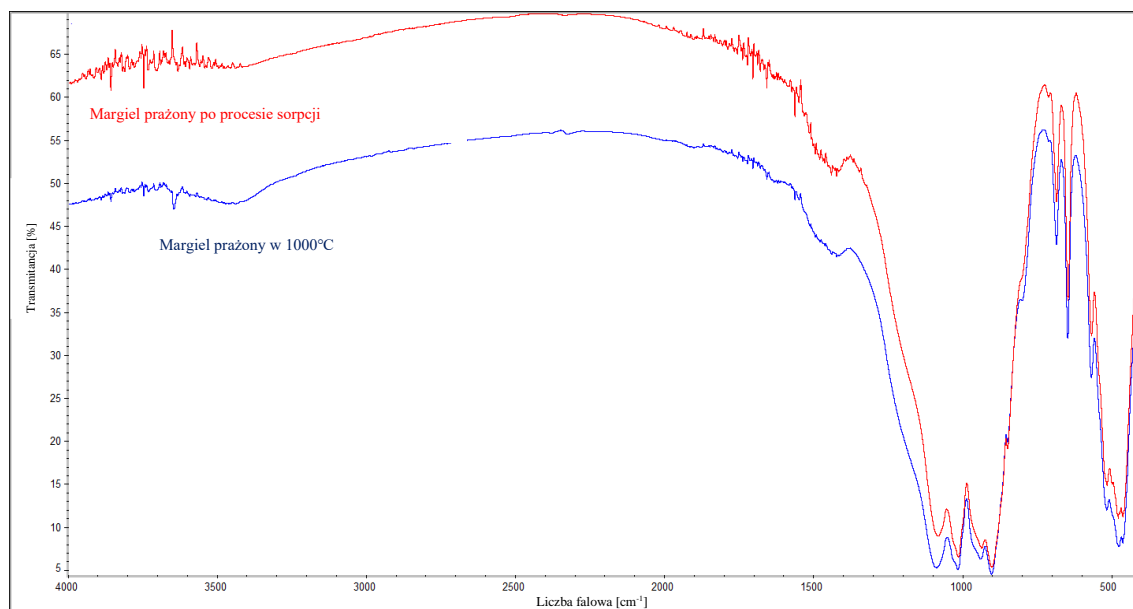
Dodatkowo dopasowanie wieloskładnikowe wskazało, oprócz obecności wollastonitu, także pojawienie się diwodorofosforanu potasu na powierzchni margla poddanego modyfikacji termicznej, co pozwala potwierdzić, że wiązanie fosforu na powierzchni margla prażonego może odbywać się poprzez zachodzenie reakcji chemicznej.



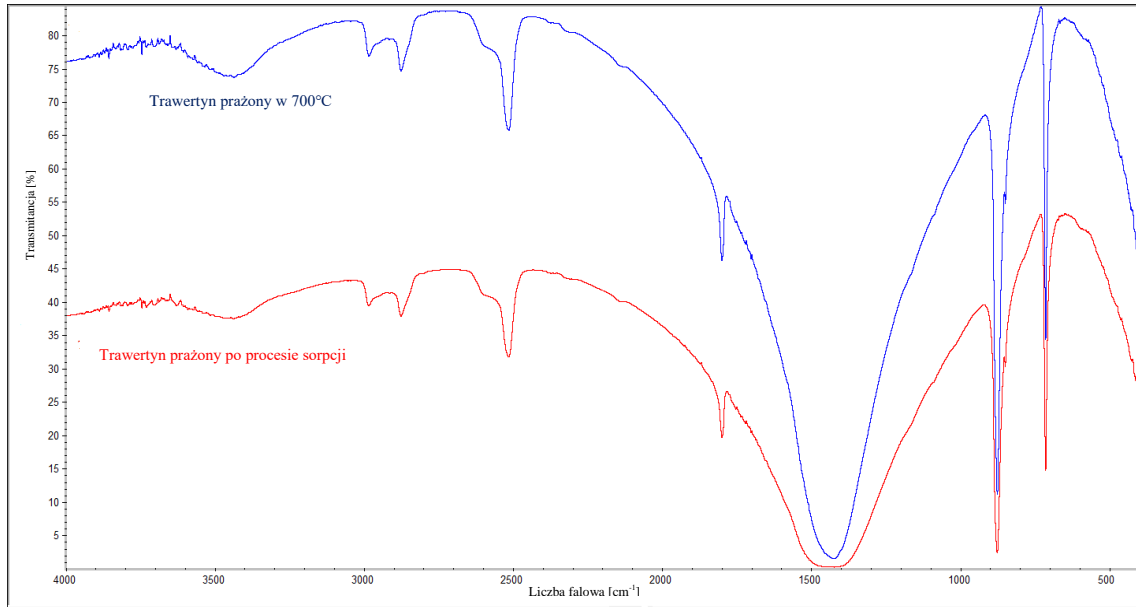
Rysunek 28. Widmo FT-IR surowego trawertynu przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



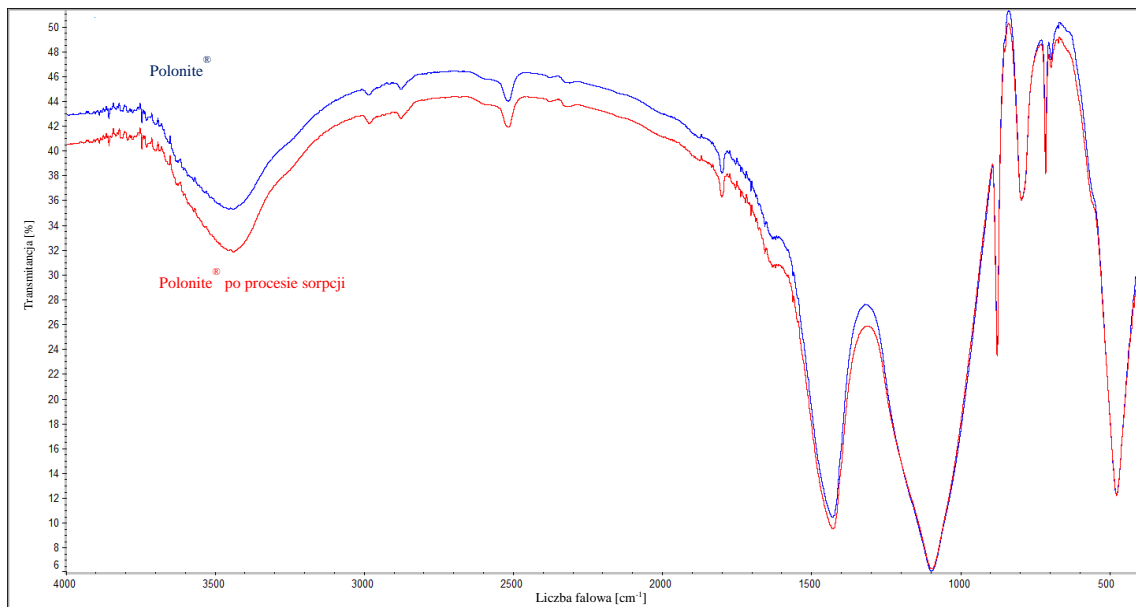
Rysunek 29. Widmo FT-IR surowego margla przed i po procesie sorpcji fosforu (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



Rysunek 30. Widmo FT-IR margla prażonego przed i po procesie sorpcji fosforu (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



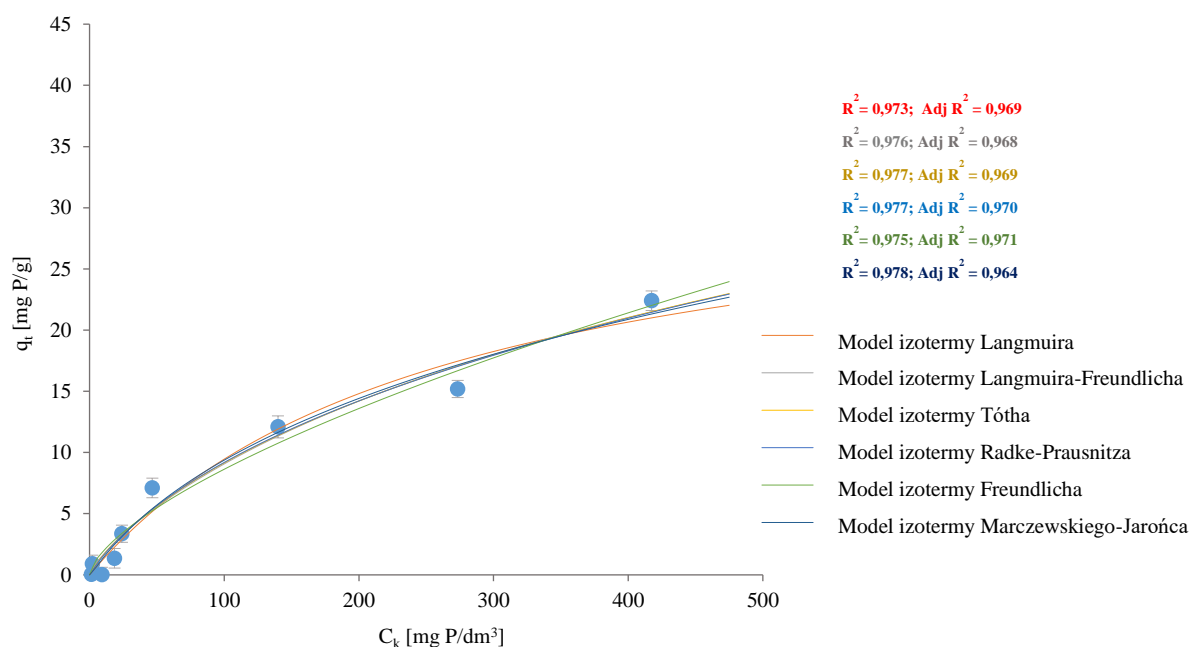
Rysunek 31. Widmo FT-IR trawertynu prażonego przed i po procesie sorpcji fosforu (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



Rysunek 32. Widmo FT-IR materiału Polonite® przed i po procesie sorpcji fosforu (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

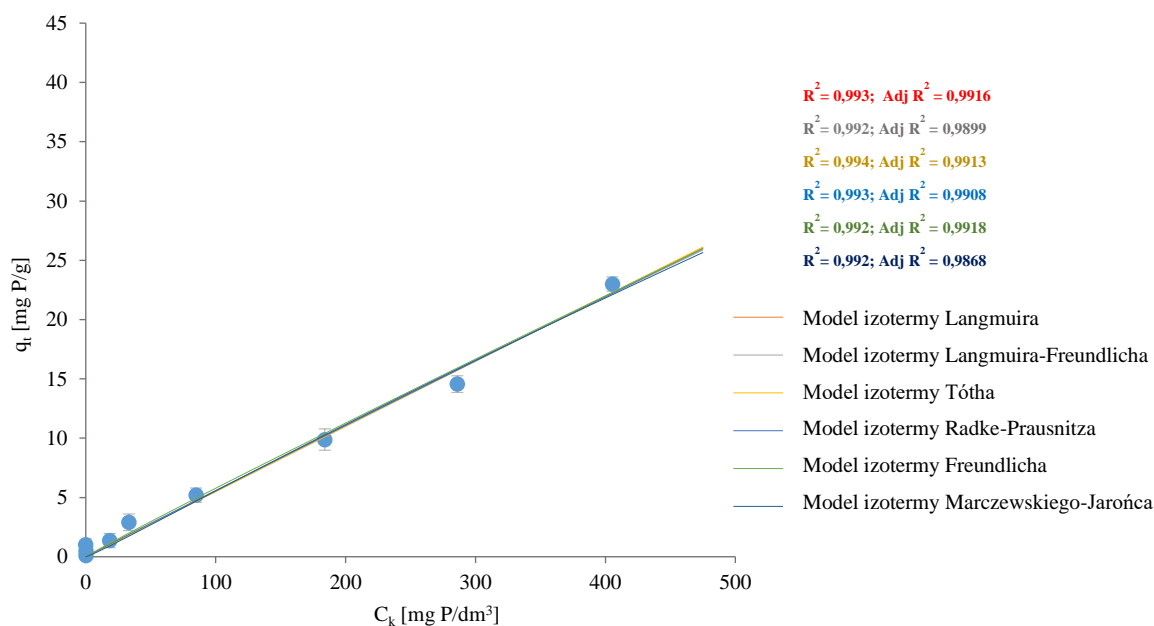
W celu rozpoznania mechanizmu wiązania fosforu przez wybrane materiały, w ramach IV etapu, wyznaczono izotermy adsorpcji według modeli Langmuira, Freundlicha, Langmuira-Freundlicha, Tótha, Radke-Prausnitza i Marczewskiego-Jarońca, które zaprezentowano na Rysunkach 33–37, natomiast parametry dopasowanych modeli przedstawiono w Tabelach 6–7 oraz w załączniku E (Tabele E.1–E.40).

Dla trawertynu surowego współczynnik determinacji R^2 o wartości 0,98 wskazuje na najlepsze dopasowanie do czteroparametrowego modelu Marczewskiego-Jarońca, który charakteryzuje zlokalizowaną adsorpcję fizyczną, a wartości parametrów heterogeniczności $n < m$ wskazują funkcję rozkładu rozciągniętą w kierunku niskich energii. Biorąc pod uwagę różną liczbę parametrów dla poszczególnych izoterm, skorygowana wartość $Adj R^2$ (0,97) wykazuje najlepsze dopasowanie do izotermy według modelu Freundlicha. Stała empiryczna n o wartości 1,53 sugeruje fizyczny charakter korzystnie zachodzącej sorpcji, natomiast wartość $1/n$ równa 0,65 informuje, że proces adsorpcji zachodzi na niejednorodnej powierzchni. Dodatkowym tego potwierdzeniem jest parametr n wyznaczony dla modelu Langmuira-Freundlicha, którego wartość wynosi 0,80 [91, 98, 134].



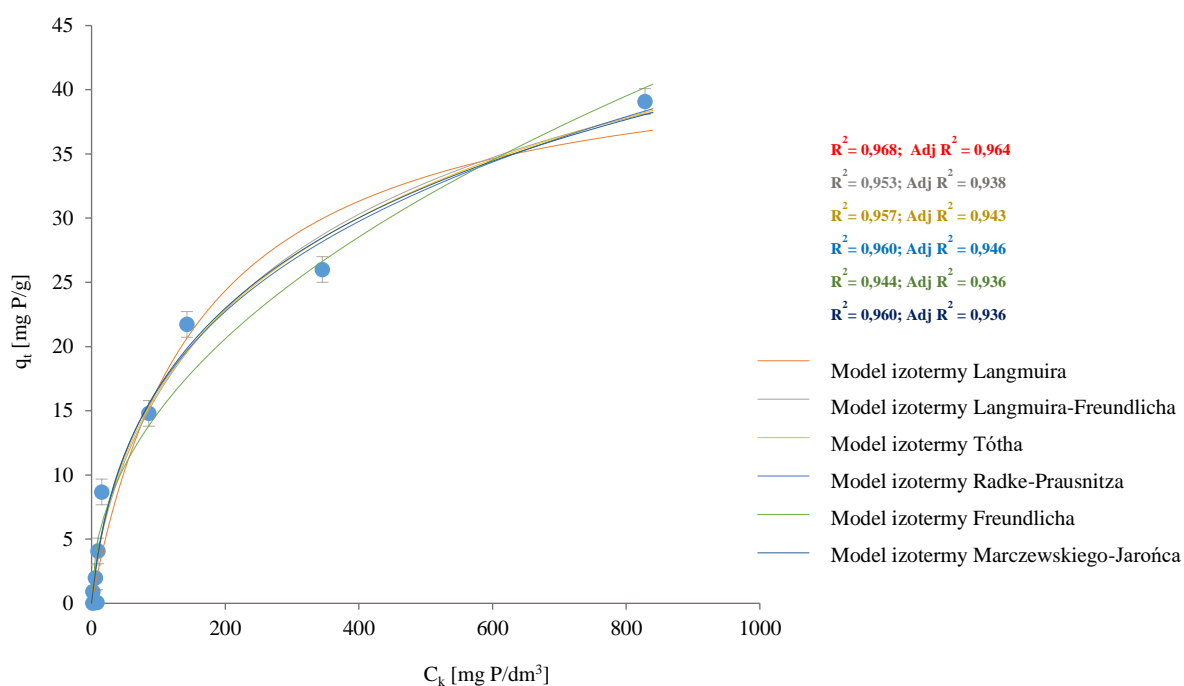
Rysunek 33. Wyznaczone modele izoterm dla trawertynu surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Izotermy adsorpcji wyznaczone dla trawertynu prażonego wskazują, że najlepiej dopasowanym modelem jest model Tótha o współczynniku determinacji R^2 równym 0,99. Z kolei wartość skorygowana tego parametru wskazuje na model Freundlicha. Należy podkreślić, że oba dopasowane modele sugerują ten sam charakter wiązania – wartość parametru n w modelu Freundlicha wskazuje na adsorpcję fizyczną, a model Tótha z założenia dobrze opisuje ten proces. Dla modelu Freundlicha wartość parametru $1/n$ nadal pozostaje poniżej 1, jednak wartość 0,96 wskazuje na wzrost tego parametru w porównaniu do trawertynu surowego, co potwierdza, że proces prażenia materiałów wpływa na ich stabilizację w kierunku bardziej jednorodnego energetycznie lub strukturalnie sorbentu. Zwiększenie parametru n modelu Langmuira-Freundlicha do wartości 1,01 dodatkowo to uzasadnia [91, 134, 135].



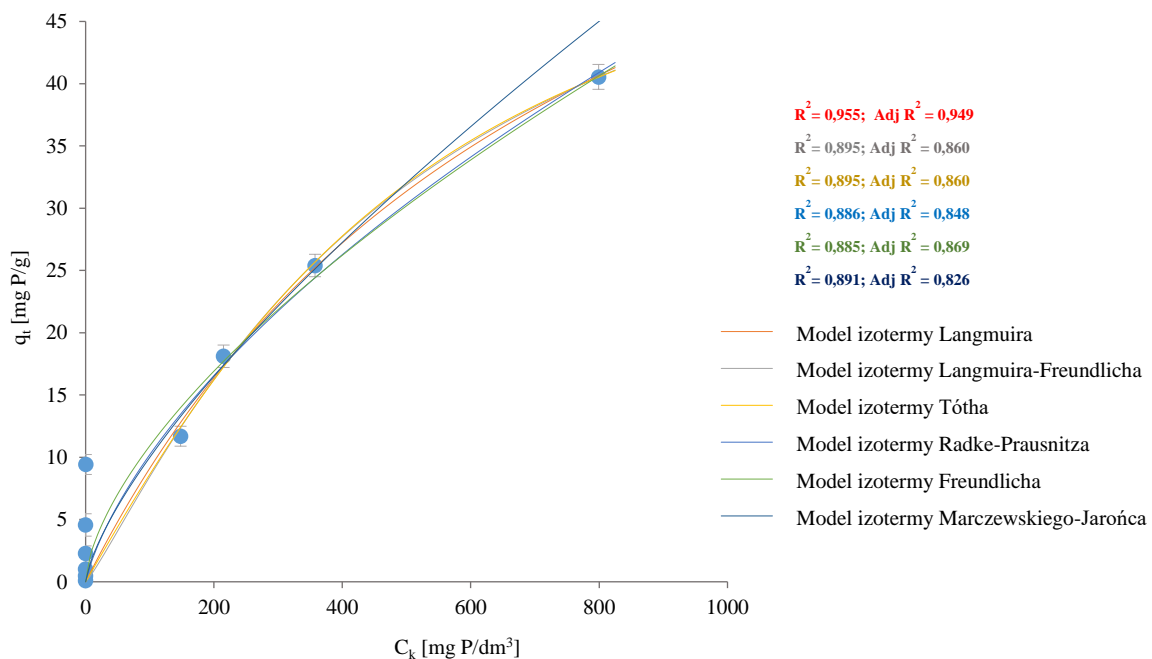
Rysunek 34. Wyznaczone modele izoterm dla trawertynu prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Dla margla surowego współczynnik determinacji R^2 i jego skorygowana wartość (odpowiednio 0,97 i 0,96), wskazały najlepsze dopasowanie do modelu Langmuira, który zakłada, że zaadsorbowane cząsteczki tworzą warstwę monomolekularną i nie występuje między nimi żadne wzajemne oddziaływanie, a powierzchnia sorbentu jest jednorodna energetycznie. Niemniej jednak, pozostałe modele nie potwierdzają homogeniczności margla surowego – dla modeli Tótha i Langmuira-Freundlicha – parametr heterogeniczności n ma wartość poniżej 1, co świadczy o niejednorodności sorbentu i możliwej heterogeniczności miejsc aktywnych [90, 135, 136].



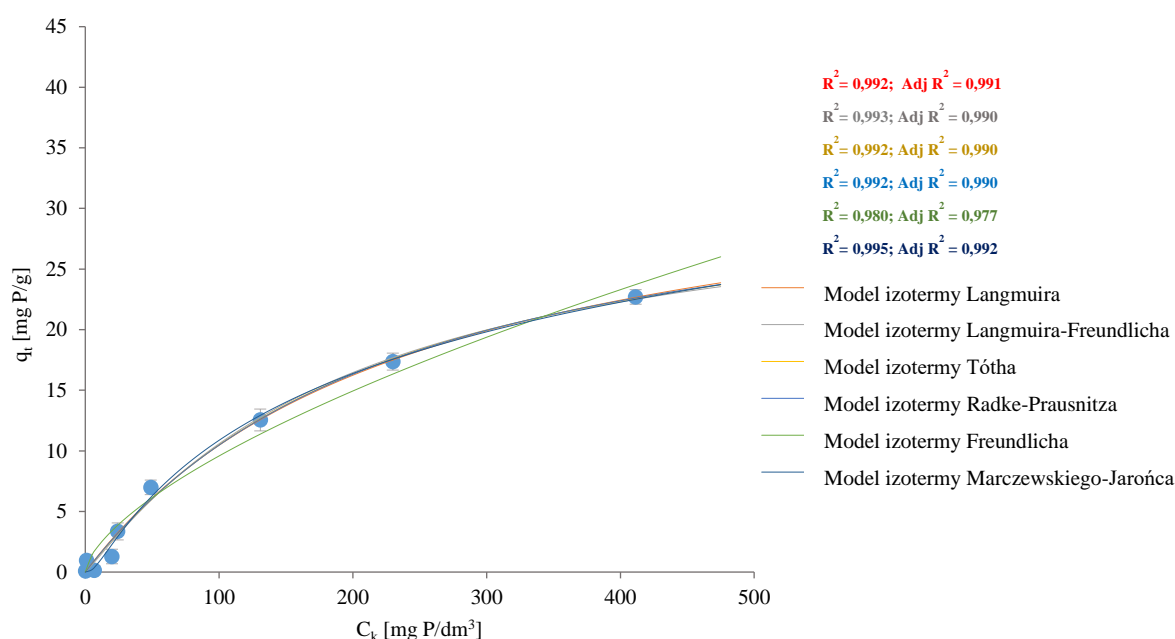
Rysunek 35. Wyznaczone modele izoterm dla margla surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Proces wiązania fosforu przez margiel prażony, podobnie jak jego surowa forma, wykazuje najbliższe dopasowanie do izotermy wyznaczonej według modelu Langmuira. Analiza parametrów opisujących heterogeniczność margla poddanego obróbce termicznej wykazała, że parametr n dla modelu Langmuira-Freundlicha wskazuje na większą homogeniczność tego adsorbentu, w wyniku zwiększenia wartości tego parametru z wartości 0,71 dla margla surowego do 1,16 dla formy jego prażonej, co potwierdza stabilizację materiału poprzez obróbkę termiczną, co bezpośrednio przejawia się w zwiększonej efektywności wiązania fosforu przez formy prażone. Dodatkowo model Marczewskiego-Jarońca wraz z parametrami heterogeniczności o wartościach $n > m$ wskazują funkcję rozkładu rozciągniętą w kierunku wysokich energii, podczas gdy dla formy surowej margla stwierdzono rozciągnięcie w kierunku niskich energii. Charakter wiązania w przypadku margla prażonego może mieć postać chemiczną, ponieważ model Langmuira dobrze opisuje adsorpcję chemiczną monomolekularną, co potwierdzają przedstawione parametry poszczególnych modeli [91, 136, 137].



Rysunek 36. Wyznaczone modele izoterm dla margla prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Materiał skomercjalizowany Polonite[®], na podstawie wyznaczonych izoterm, wykazuje najlepsze dopasowanie do modelu Marczewskiego-Jarońca. Natomiast pozostałe modele i ich parametry dotyczące heterogeniczności, ze względu na wartości zbliżone do 1 (modele Tótha i Langmuira-Freundlicha), mogą wskazywać jednorodność strukturalną lub energetyczną tego sorbentu [89, 90, 135].



Rysunek 37. Wyznaczone modele izoterm dla materiału Polonite[®] (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Na podstawie najlepiej dopasowanych izoterm wyznaczono wartości maksymalnej pojemności sorpcyjnej badanych materiałów, które zaprezentowano w Tabeli 7, gdzie zestawiono je z danymi dostępnymi w literaturze w tym zakresie.

Trawertyn surowy wykazuje maksymalną pojemność sorpcyjną na poziomie 140,48 mg P/g, natomiast jego forma poddana obróbce termicznej charakteryzuje się wartością tego parametru równą 282,34 mg P/g. Margiel surowy posiada maksymalną zdolność sorpcyjną na poziomie 43,89 mg P/g, podczas gdy jego zmodyfikowana termicznie postać wykazuje maksymalną pojemność sorpcyjną wynoszącą 80,44 mg P/g. Wyraźne zwiększenie maksymalnych pojemności sorpcyjnych materiałów poddanych obróbce termicznej potwierdza pozytywny wpływ termicznej modyfikacji badanych materiałów na proces wiązania fosforu, a jednoznaczne zwiększenie rzeczywistej efektywności redukcji fosforu zgodnie z zaprezentowanymi wynikami badań własnych, nawet do 99%, potwierdza konieczność jej przeprowadzania.

Materiał komercyjny Polonite® charakteryzuje się maksymalną pojemnością sorpcyjną na poziomie 54,33 mg P/g (wyznaczonej według modelu Marczewskiego-Jarońca), co mogą potwierdzać dotychczas wykonane badania, które wskazują najlepsze dopasowanie do modelu Langmuira i pojemność sorpcyjną na poziomie 40,90 mg P/g [80]. Dla zaprezentowanych w pracy wyników wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej tego materiału dla modelu Langmuira wyniosła 36,26 mg P/g.

Tabela 6. Wartości poszczególnych parametrów izoterm wyznaczonych dla badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Model izotermi	Parametr		Trawertyn surowy	Trawertyn prażony w 700°C	Margiel surowy	Margiel prażony w 1000°C	Polonite®
Langmuira	q _m	[mg P/g]	34,13	4314,61	43,89	80,44	36,26
	K	[dm ³ /mg]	$3,83 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-5}$	$6,23 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$	$4,06 \times 10^{-3}$
	R ²	[-]	0,973	0,993	0,968	0,955	0,992
	Adj R ²	[-]	0,969	0,9916	0,964	0,949	0,991
Freundlicha	K	[mg P/g]	0,42	0,07	1,71	0,59	0,5
	n	[-]	1,53	1,04	2,13	1,58	1,56
	R ²	[-]	0,975	0,992	0,944	0,885	0,980
	Adj R ²	[-]	0,971	0,9918	0,936	0,869	0,977
Langmuira–Freundlicha	q _m	[mg P/g]	59,32	536,03	61,34	65,09	32,52
	K	[-]	$1,19 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{-3}$	$5,11 \times 10^{-3}$
	n	[-]	0,80	1,01	0,71	1,16	1,09
	R ²	[-]	0,976	0,992	0,953	0,895	0,993
	Adj R ²	[-]	0,968	0,9899	0,938	0,860	0,990
Tótha	q _m	[mg P/g]	125,35	282,34	92,25	57,03	33,28
	K	[-]	$1,90 \times 10^{-3}$	$1,95 \times 10^{-4}$	$9,89 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-3}$	$4,20 \times 10^{-3}$
	n	[-]	0,42	3,88	0,4	1,56	1,12
	R ²	[-]	0,977	0,994	0,957	0,895	0,992
	Adj R ²	[-]	0,969	0,9913	0,943	0,860	0,990
Radke–Prausnitzza	q _m	[mg P/g]	17,12	15,65	15,82	9,31	37,69
	K	[-]	$1,11 \times 10^{-2}$	$7,11 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-2}$	$2,89 \times 10^{-2}$	$3,78 \times 10^{-3}$
	n	[-]	0,65	0,03	0,72	0,46	1,05
	R ²	[-]	0,977	0,993	0,960	0,886	0,992
	Adj R ²	[-]	0,970	0,9908	0,946	0,848	0,990
Marczewskiego–Jarońca	q _m	[mg P/g]	140,48	12309,86	123,92	121,63	54,33
	K	[-]	$1,91 \times 10^{-1}$	$4,17 \times 10^{-5}$	7,94	$3,17 \times 10^{-4}$	$2,71 \times 10$
	n	[-]	0,29	0,28	0,26	4,89	0,43
	m	[-]	2,25	1,25	3,36	0,72	21,23
	R ²	[-]	0,978	0,992	0,960	0,891	0,995
	Adj R ²	[-]	0,964	0,9868	0,936	0,826	0,992

Materiały przedstawione i scharakteryzowane w niniejszej dysertacji, w porównaniu z innymi sorbentami zaprezentowanymi w Tabeli 7, zarówno naturalnymi, jak i modyfikowanymi, wykazują bardzo wysoką zdolność sorpcyjną fosforu. W grupie materiałów naturalnych, dla których rzadko osiąga się podobnie wysokie wartości jak dla surowego trawertynu (140,48 mg P/g) przykładem jest glina Jebel Haidoudi (133,88 mg P/g) lub glina Douiret (129,30 mg P/g) [57]. Z kolei porównując wartości maksymalnych zdolności sorpcyjnych materiałów węglanowych, takich jak kalcyt (40,65 mg P/g) [138] lub wapień (1,09 mg P/g) [139], z surowym trawertynem, można stwierdzić, że materiał ten wyróżnia się bardzo wysoką pojemnością, która została określona dla modelu izotermy według Marczewskiego-Jarońca. Z kolei materiał Polonite[®], jako produkt stanowiący formę wyprażonej opoki, w porównaniu do modyfikowanych termicznie postaci margla i trawertynu wykazuje niską maksymalną pojemność sorpcyjną, potwierdzoną zarówno przez dane literaturowe, jak i badania zaprezentowane w niniejszej pracy. Może to potwierdzać wcześniej wysunięte wnioski, że wraz ze zwiększeniem się zawartości SiO₂ w materiałach węglanowo-ilastych, które poddano modyfikacji termicznej, wiązanie fosforu będzie zachodzić mniej efektywnie, przy jednoczesnym podkreśleniu, że sama obecność krzemionki do pewnej ilości w sorbencie wpływa na znaczne polepszenie właściwości sorpcyjnych materiału poddawanego obróbce termicznej, co przedstawia przykład margla prażonego i jego właściwości, w porównaniu do trawertynu prażonego, który tej krzemionki nie posiada.

Dokonując porównania wyników badań własnych z danymi literaturowymi nasuwa się stwierdzenie, że istnieje także potrzeba rozszerzenia zakresu modelowania procesu sorpcji dla potencjalnych sorbentów fosforowych o kolejne modele izotermiczne (na przykład takie jak przedstawione w niniejszej pracy). Zaproponowane podejście może umożliwić bardziej dokładne rozpoznanie lub określenie najbardziej prawdopodobnego mechanizmu sorpcji, na które nie pozwalają najczęściej stosowane modele wykorzystywane w omawianym zakresie w dostępnej literaturze.

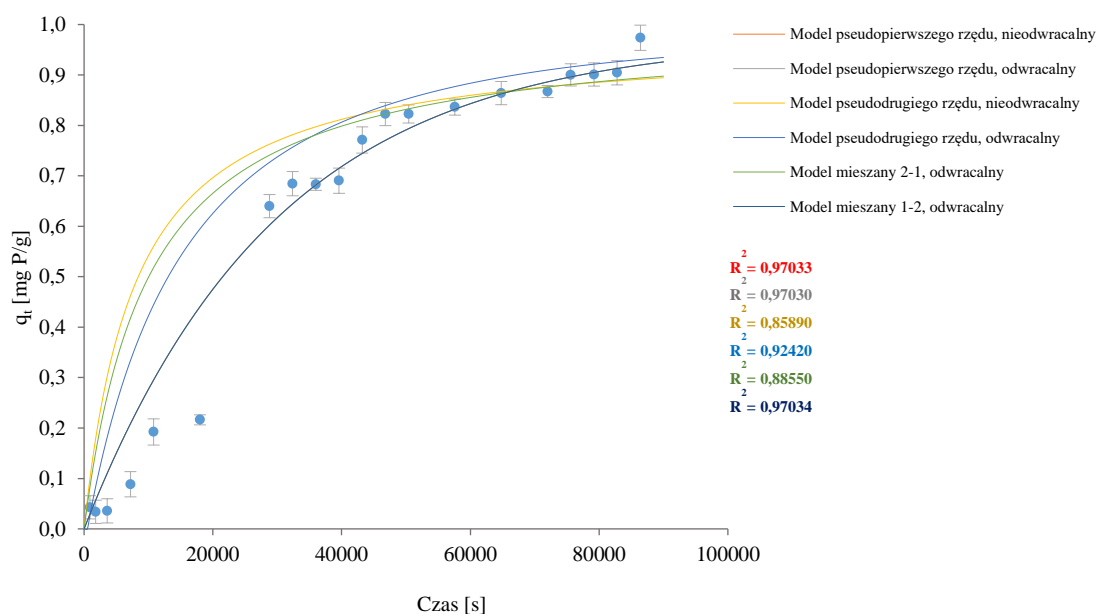
Tabela 7. Parametry izoterm dla wybranych materiałów zgodnie z danymi literaturowymi (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Material	Parametry izoterm modeli Langmuira *Marczewskiego-Jarońca **Tótha		Literatura
	q_m [mg P/g]	R^2 [-]	
wapień	1,09	-	[139]
kalcyt	40,65	0,99	[138]
getyt	27,00	0,99	[55]
apatyt	4,76	0,97	[140]
opoka prażona w 900°C	181,82	0,99	[62]
trawertyn	140,48*	0,98	badania własne
trawertyn prażony w 700°C	282,34**	0,99	badania własne
margiel	43,89	0,97	badania własne
margiel prażony w 1000°C	80,44	0,95	badania własne
łupek	0,65	-	[141]
lateryt	1,14	0,99	[118]
glina acadama	6,09	0,96	[56]
diatomit	10,2	0,99	[54]
diatomit modyfikowany ferrihydrem	37,3	0,99	[54]
sproszkowany keramzyt	0,59	0,99	[53]
pył ceglany	0,46	0,99	[53]
bentonit modyfikowany lantanem III	14,00	0,99	[109]
biowęgiel	2,39	0,96	[11]
glina Jebel Haidoudi	133,88	0,99	[57]
glina Douiret	129,30	0,96	[57]
biowęgiel z dolomitem	29,18	0,98	[75]
żużel węglowy	21,63	0,51	[69]
beton autoklawowany	70,90	0,94	[142]
czerwony szlam	113,87	0,96	[66]
popiół lotny	63,22	0,99	[66]
Pollytag®	32,24	0,93	[143]
Polonite®	40,90	-	[80]
Polonite®	36,26	0,97	badania własne
	54,33*	0,99	
Leca®	5,10	-	[80]
Rockfos®	256,4	0,99	[81]

W etapie V przeprowadzono badania kinetyczne mające na celu ocenę szybkości i charakteru procesu adsorpcji fosforu na badanych materiałach, których wyniki zostały zaprezentowane w Tabeli 8, załączniku F (Tabele F.1–F.27) i na Rysunkach 38–42.

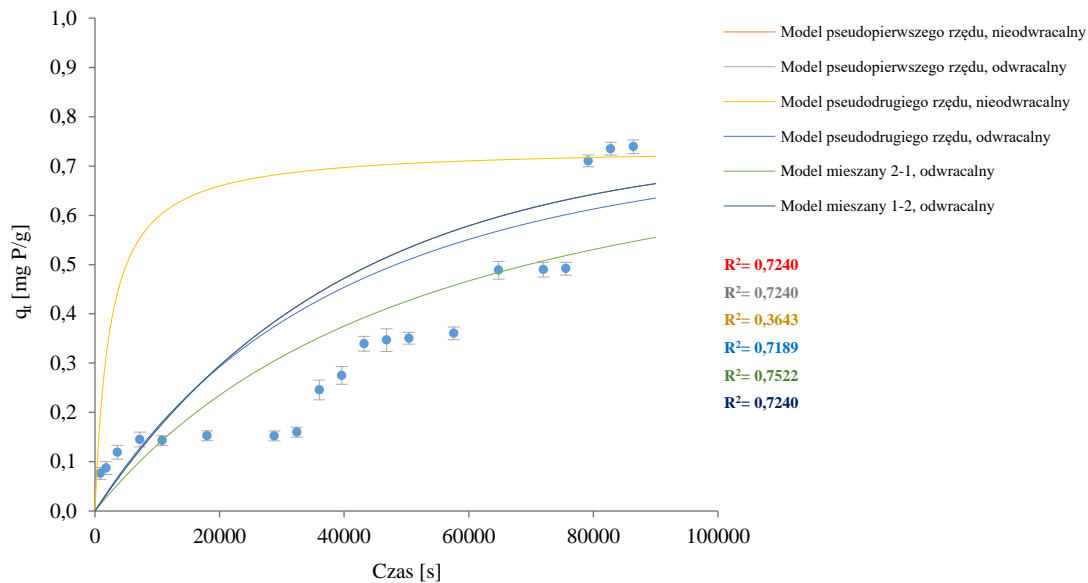
Margiel i trawertyn, jak również materiał Polonite[®], charakteryzują się powolnym unieruchamianiem na swojej powierzchni fosforu. Proces wiązania tego pierwiastka przez te materiały można podzielić na trzy etapy. Pierwszy z nich to wolna adsorpcja, która ujawnia się jako powolne wysycanie fosforem powierzchni porów lub grup funkcyjnych. Sorbent stopniowo osiąga nasycenie, następnie po 8 h (trawertyn), 16 h (margiel), 20 h (Polonite[®]) proces adsorpcji przyspiesza, co potwierdza zwiększony spadek stężenia fosforu w porównaniu do pierwszego etapu. Ostatnią fazą jest ustalenie się równowagi. Nietypowy charakter procesu wiązania może być spowodowany przez czynniki ograniczające, takie jak specyficzna budowa adsorbentu, roztwór i jony w nim zawarte.

Spośród modeli kinetycznych wyznaczonych dla trawertynu surowego najlepiej dopasowany okazał się model mieszany odwracalny 1-2 (proces sorpcji rzędu pierwszego, proces desorpcji rzędu drugiego) z współczynnikiem determinacji R^2 na poziomie 0,97, wskazujący, że proces może mieć charakter fizyczny z zachodzącą sorpcją i desorpcją.

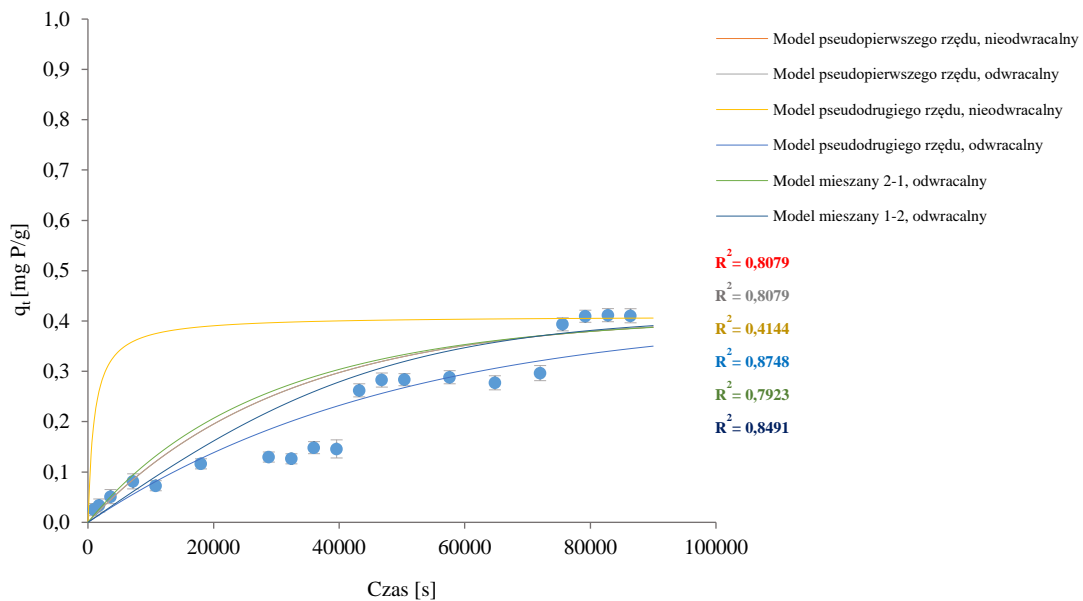


Rysunek 38. Modele kinetyczne wyznaczone dla procesu sorpcji fosforu przez trawertyn surowy (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Margiel naturalny w badaniach kinetycznych wykazał najlepsze dopasowanie do modelu mieszanego odwracalnego 2-1 (proces sorpcji rzędu drugiego, proces desorpcji rzędu pierwszego), co oznacza, że proces zatrzymywania fosforu odbywa się również poprzez wiązanie fizycznie, podobnie jak w przypadku Polonite[®], dla którego to wykazano na podstawie przeprowadzonych badań w warunkach kinetycznych, że proces wiązania fosforu na jego powierzchni charakteryzuje się najlepszym dopasowaniem do modelu reakcji pseudodrugiego rzędu odwracalnego.

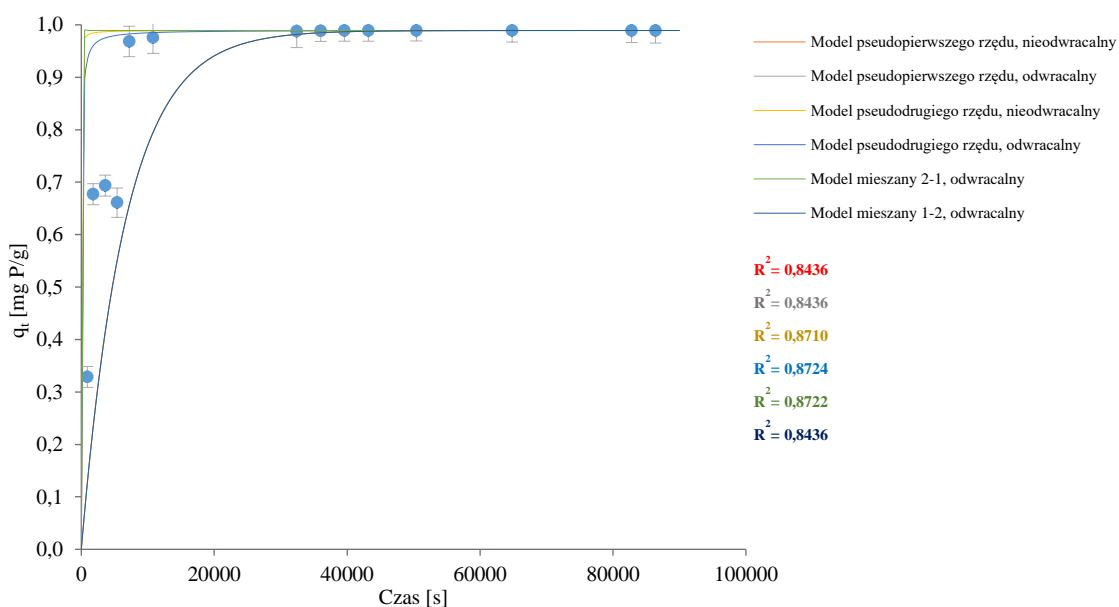


Rysunek 39. Modele kinetyczne wyznaczone dla procesu sorpcji fosforu przez margiel surowy (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

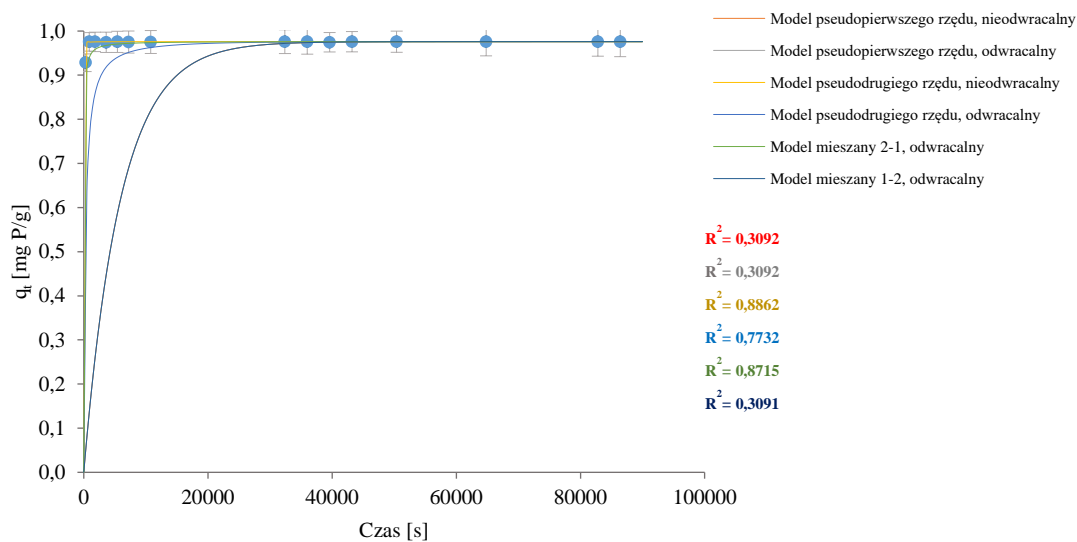


Rysunek 40. Modele kinetyczne wyznaczone dla procesu sorpcji fosforu przez materiał Polonite[®] (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

W przypadku materiałów prażonych – margla i trawertynu – proces wiązania fosforu w czasie charakteryzuje się dwoma etapami. Pierwszy z nich to bardzo szybkie zmniejszanie stężenia fosforu w roztworze poprzez wysycanie powierzchni jego cząsteczkami. Drugi to nasywanie się pozostałych miejsc aż do osiągnięcia równowagi. W przypadku margla prażonego najlepiej dopasowany okazał się model pseudodrugiego rzędu nieodwracalny z współczynnikiem determinacji R^2 na poziomie 0,88. Natomiast dla trawertynu poddanego obróbce termicznej najbardziej dopasowany model to pseudodrugiego rzędu odwracalny, charakteryzujący się współczynnikiem determinacji R^2 wynoszącym 0,87. Dla margla prażonego szybkość reakcji jest większa, ponieważ równowaga ustala się już po 0,25 h, natomiast dla trawertynu prażonego ma to miejsce dopiero po 2 h. Dodatkowo, potwierdza to najwyższa wartość parametru k_1 dla margla modyfikowanego termicznie, równa 0,96 g/(mg P·min), podczas gdy dla trawertynu prażonego parametr ten wyniósł 0,12 g/(mg P·min). W związku z powyższym należy przewidywać, że wiązanie fosforu w przypadku margla prażonego w temperaturze 1000°C odbywa się poprzez zachodzenie reakcji chemicznej.



Rysunek 41. Modele kinetyczne wyznaczone dla procesu sorpcji fosforu przez trawertyn prażony (Gubernat i in. 2023, zał. A4)



Rysunek 42. Modele kinetyczne wyznaczone dla procesu sorpcji fosforu przez margiel prażony (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

Charakterystyki poszczególnych modeli kinetycznych korelują z cechami procesu ustalonego na podstawie wyznaczonych izoterm. Dla margla prażonego nieodwracalny proces wskazuje na przeważającą adsorpcję chemiczną, podobnie jak stwierdzone wiązanie chemiczne fosforu na jednorodnej powierzchni. W przypadku trawertynu surowego i modyfikowanego termicznie, jak również materiału Polonite[®], badania kinetyczne potwierdziły przewagę fizycznego charakteru procesu.

Margiel surowy na podstawie wyznaczonych izoterm wykazał dopasowanie do modelu opisującego proces chemiczny, ale równocześnie wskazujące na niejednorodność powierzchni, co w zestawieniu z najlepiej dopasowanym kinetycznym modelem mieszanym, charakteryzującym zachodzące procesy sorpcji i desorpcji, może wskazywać, że zachodzą zarówno procesy fizyczne jak i chemiczne, które mogą na siebie bezpośrednio oddziaływać i się ograniczać w zależności od warunków, co może tłumaczyć niekonwencjonalny proces wiązania fosforu w czasie.

W przypadku trawertynu proces modyfikacji termicznej prawdopodobnie udrożnił porowate struktury, a tym samym głębiej położone kapilary, które poprzez rozkład termiczny lub przeobrażenie substancji tam obecnych, stały się łatwiej dostępne i transport do miejsc aktywnych uległ znacznemu uproszczeniu, co skutkuje zwiększeniem efektywności wiązania fosforu przez formę prażoną. Należy tutaj wskazać, że w przypadku margla również doszło do tych procesów, jednak oprócz polepszenia dostępności miejsc aktywnych w wyniku termicznej obróbki, zaszła także transformacja związków odpowiadających za wiązanie fosforu, tym samym powodując przewagę chemicznego mechanizmu wiązania fosforu w przypadku tego materiału.

Obserwacja różnic wiązania fosforu form prażonych i surowych margla i trawertynu jednoznacznie wskazuje, że obróbka termiczna wpływa na definitywne polepszenie właściwości sorpcyjnych fosforu przez te materiały. Należy również podkreślić, że procesy sorpcji fosforu przez badane sorbenty są zdeterminowane właściwościami fizykochemicznymi tych materiałów, których parametry spójnie wpływają na jednorodność powierzchni oraz obecność grup aktywnych, które bezpośrednio oddziałują na ich pojemności sorpcyjne względem fosforu.

Tabela 8. Wartości wyznaczonych parametrów modeli kinetycznych dla badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A4)

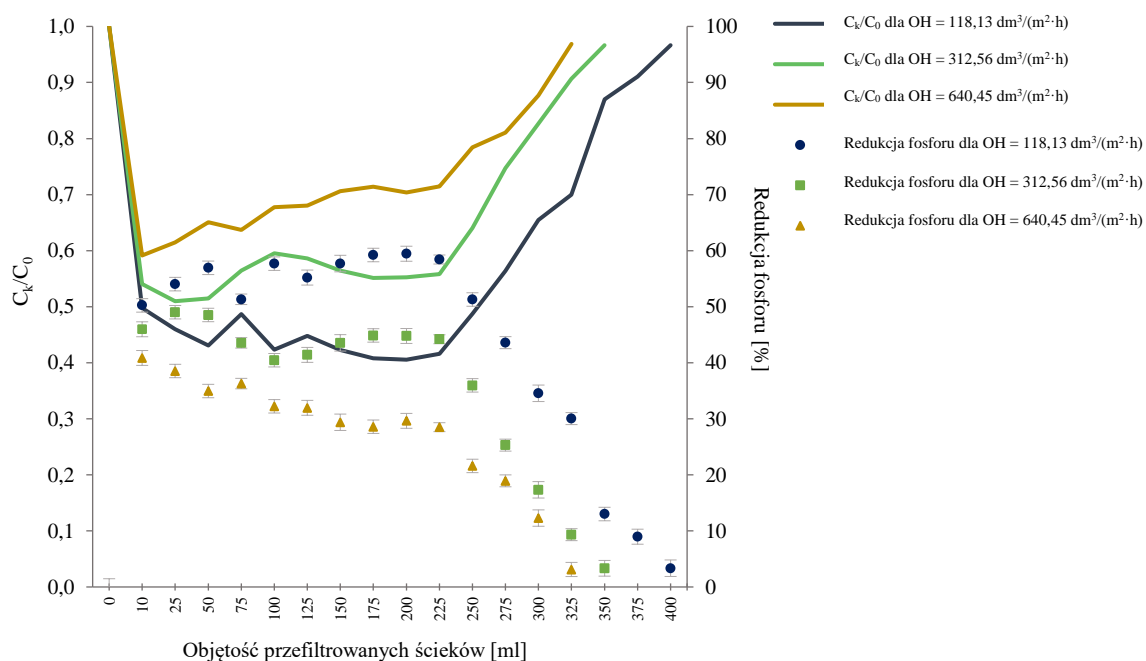
Model kinetyczny	Parametr		Trawertyn surowy	Trawertyn prażony w 700°C	Margiel surowy	Margiel prażony w 1000°C	Polonite®
Pseudopierwszego rzędu, nieodwracalny	R ²	[-]	0,97033	0,8436	0,7240	0,3092	0,8079
	k ₁	[1/min]	$3,35 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-4}$	$3,23 \times 10^{-5}$
Pseudopierwszego rzędu, odwracalny	R ²	[-]	0,97030	0,8436	0,7240	0,3092	0,8079
	k ₁	[1/min]	$3,30 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-5}$	$1,69 \times 10^{-4}$	$2,92 \times 10^{-5}$
Pseudodrugiego rzędu, nieodwracalny	R ²	[-]	0,85890	0,8710	0,3643	0,8862	0,4144
	k ₁	[g/(mg P·min)]	$1,29 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-1}$	$5,59 \times 10^{-4}$	$9,57 \times 10^{-1}$	$2,39 \times 10^{-3}$
Pseudodrugiego rzędu, odwracalny	R ²	[-]	0,92420	0,8724	0,7189	0,7732	0,8748
	k ₁	[g/(mg P·min)]	$5,00 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$1,66 \times 10^{-5}$	$3,63 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-5}$
Mieszany 2-1, odwracalny	R ²	[-]	0,88550	0,8722	0,7522	0,8715	0,7923
	k ₁	[g/(mg P·min)]	$9,96 \times 10^{-5}$	$1,90 \times 10^{-2}$	$1,36 \times 10^{-5}$	$2,89 \times 10^{-2}$	$1,34 \times 10^{-5}$
Mieszany 1-2, odwracalny	R ²	[-]	0,97034	0,8436	0,7240	0,3091	0,8491
	k ₁	[g/(mg P·min)]	$3,35 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-6}$

W dotychczas przeprowadzonych badaniach dotyczących kinetyki materiałów wykazujących zdolność wiązania fosforu, najczęściej dopasowanym modelem kinetycznym był model pseudodrugiego rzędu zaproponowany przez Ho, który zakłada, że etap ograniczający szybkość procesu najprawdopodobniej obejmuje interakcje chemiczne prowadzące do wiązania jonów na powierzchni adsorbentu na zasadzie mechanizmu opartego m.in. o wymianę jonową, czy kompleksowanie [45]. Badane dotychczas sorbenty wykazywały najlepsze dopasowanie do tego modelu, które stwierdzono na podstawie wartości współczynnika determinacji R^2 , wynoszącego odpowiednio: 0,99 – dla diatomitu, 0,97 – dla zeolitu, 0,98 – dla hydrotalcytu, 0,99 – dla aktywowanego tlenku glinu [134], 1,00 – dla bentonitu z kolumnami hydroksy-aluminiowymi lub 0,99 z kolumnami hydroksy-żelazowo-aluminiowymi [108], 0,99 – dla gliny acadama lub jej postaci aktywowanej kwasem [56], 0,99 – dla termicznie modyfikowanego zeolitu [144], 0,99 – dla materiału Absodan Plus[®] [145], czy gliny tunezyjskiej [57]. Szczególnym przypadkiem był sepiolit bogaty w wapń, który charakteryzował się dopasowaniem zarówno do modelu kinetyki pseudopierwszego jak i pseudodrugiego rzędu, co może wskazywać na sorpcję chemiczną z udziałem sił walencyjnych, poprzez współdzielenie czyli wymianę elektronów między adsorbentem a adsorbentem [117]. Przykład tego materiału pozwala stwierdzić, że w zakresie materiałów naturalnych, a także ich modyfikacji, proces wiązania fosforu może mieć wielowymiarowy charakter, co wynika przede wszystkim z niejednorodnego składu i struktury, które determinują zachodzenie i intensywność reakcji chemicznych lub fizycznych, co potwierdzają wyniki zaprezentowane w niniejszej dysertacji. Materiały syntetyzowane chemicznie, które powstają na podstawie badań nad materiałami naturalnymi, są w tym aspekcie bardziej stabilne i ich efektywność jest kontrolowana poprzez odpowiedni dobór substratów do ich syntezy.

Modelowanie kinetyki procesu sorpcji fosforu za pomocą przedstawionych w pracy modeli (w tym modeli odwracalnych, nieodwracalnych i mieszanych) pozwala na szeroką analizę wiązania fosforu w czasie, a także potwierdza wnioski wyciągnięte z najlepiej dopasowanych modeli izoterm. Potwierdza to konieczność rozwinięcia obecnego w dostępnej literaturze podejścia do modelowania kinetyki procesu sorpcji fosforu o kolejne, bardziej szczegółowe modele.

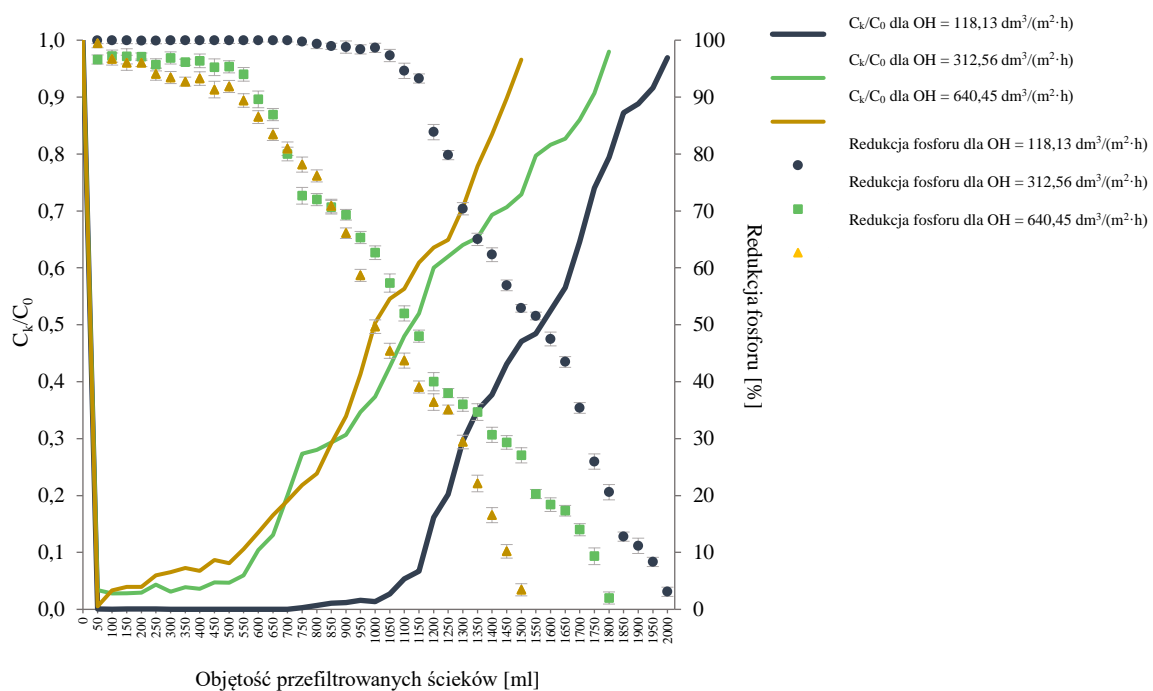
Etap VI stanowił ostatnią część badań i obejmował doświadczenia kolumnowe mające na celu potwierdzenie wyników badań w warunkach statycznych, poprzez analizę procesu sorpcji fosforu ze ścieków rzeczywistych w warunkach dynamicznych oraz ocenę procesu desorpcji tego pierwiastka w obecności roztworów desorbujących. Rezultaty badań zostały zaprezentowane w pracy pod tytułem „**Efficiency of phosphorus removal and recovery from wastewater using marl and travertine and their thermally treated forms**” (Gubernat i in. 2023, zał. A5). Wyniki poszczególnych doświadczeń zostały przedstawione w Tabelach 9–10, na Rysunkach 43–53 oraz w załączniku G (Tabele G.1–G.15).

Margiel surowy dla najniższego obciążenia wynoszącego $118,13 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ osiągnął zakładany punkt przebiccia ($C_k/C_0 = 0,97$) dla objętości 400 ml przepuszczonych ścieków przez kolumnę, natomiast dla pozostałych obciążeń, tj. 312,56 i $640,45 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, były to objętości odpowiednio 320 i 300 ml. Maksymalna efektywność redukcji fosforu podczas prowadzenia badania została osiągnięta przy najniższym obciążeniu i wyniosła 59,45%, podczas gdy dla pozostałych obciążeń ($312,56$ i $640,45 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) maksymalna skuteczność wiązania fosforu wyniosła 49,02% i 40,86%.



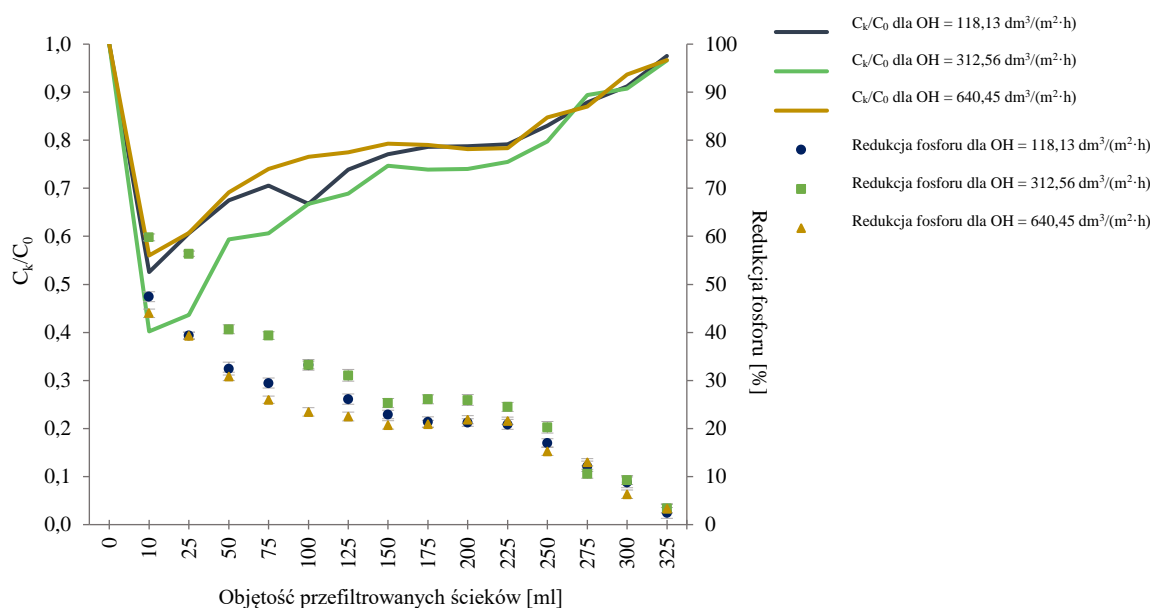
Rysunek 43. Redukcja fosforu i krzywa przebiccia w badaniach kolumnowych dla margla surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A5)

Margiel prażony w 1000°C utrzymywał wysoką skuteczność wiązania fosforu (wynoszącą ponad 95%) do objętości 500 ml przepływających ścieków, dotyczy to wszystkich zastosowanych obciążeń hydraulicznych. Po przekroczeniu tej objętości można zaobserwować wpływ wielkości obciążenia – dla wartości 312,56 dm³/(m²·h) i 640,45 dm³/(m²·h) następuje zwiększenie wartości C_k/C_0 i jego docelowa wartość zostaje osiągnięta przy objętościach odpowiednio 1800 ml i 1500 ml. Dla najniższego obciążenia przebicie złoża następuje przy wartości 2000 ml przepuszczonych ścieków, a efektywność redukcji fosforu (ponad 98%) zostaje utrzymana do objętości ścieków wynoszącej 1000 ml. Wysoka efektywność wiązania fosforu dla różnych obciążeń hydraulicznych może być związana z charakterystyką kinetyczną procesu zatrzymywania tego pierwiastka przez margiel prażony w 1000°C. Wysoka szybkość reakcji w badaniach kinetycznych (omówione w poprzednim etapie) powoduje, że nawet przy dużym stopniu obciążenia hydraulicznego, proces zatrzymania fosforu następuje tak szybko, że dopóki istnieje odpowiednia ilość niewykorzystanych miejsc aktywnych proces będzie przebiegał bardzo skutecznie.



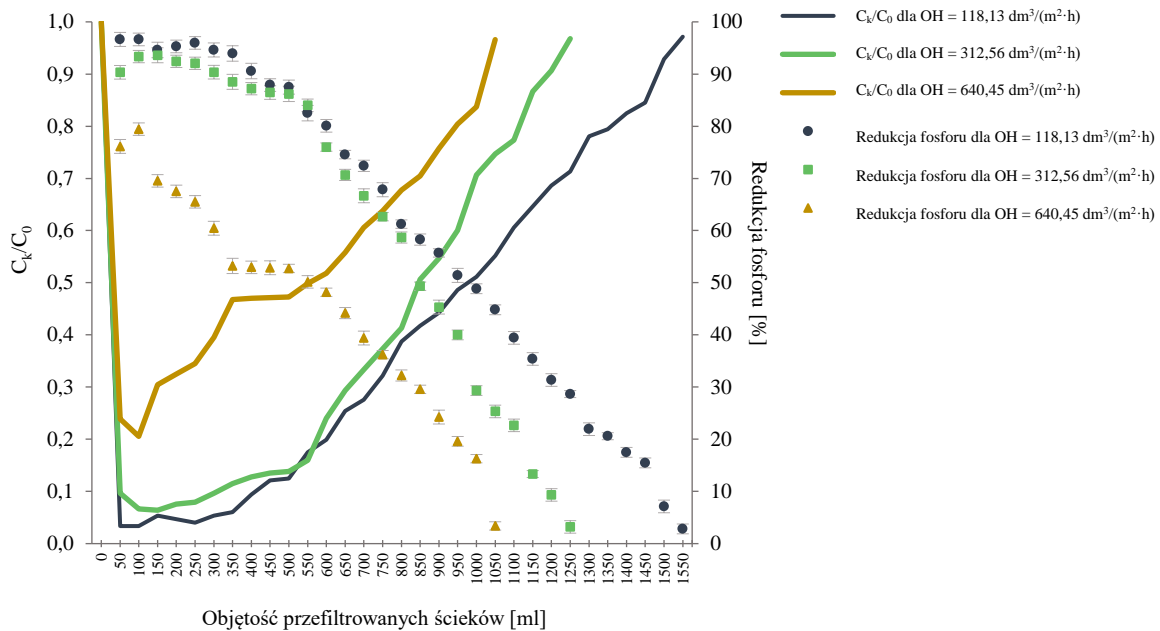
Rysunek 44. Redukcja fosforu i krzywa przebicia w badaniach kolumnowych dla margla prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A5)

Trawertyn surowy spośród badanych materiałów charakteryzował się najmniejszą wrażliwością na zmiany obciążenia hydraulicznego (OH). Najlepsza skuteczność w wiązaniu fosforu (59,78%) została osiągnięta dla OH równego $312,56 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Dla najniższego obciążenia maksymalna redukcja fosforu była na poziomie 47,44%, podczas gdy dla największej wartości OH efektywność wyniosła 43,98%. Punkt przebicia złoża, dla wszystkich wielkości zastosowanych obciążeń, nastąpił przy tej samej objętości ścieków wynoszącej 325 ml.



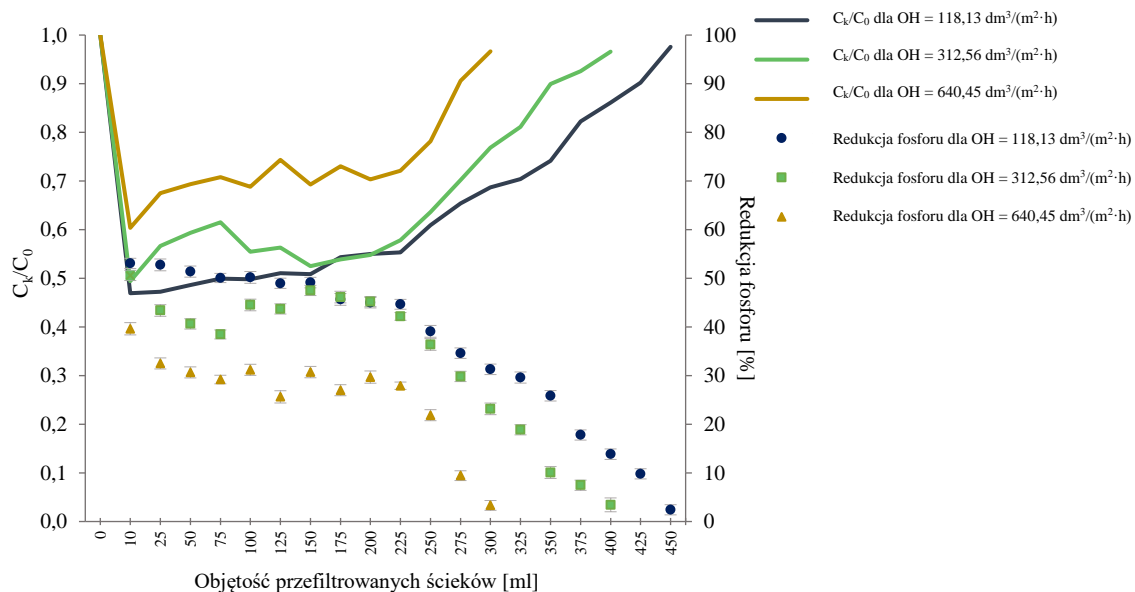
Rysunek 45. Redukcja fosforu i krzywa przebicia w badaniach kolumnowych dla trawertynu surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A5)

Trawertyn prażony w 700°C , w przeciwieństwie do jego surowej formy, wykazał się wyraźną wrażliwością na zmiany obciążenia złoża ściekami. Dla największego OH przebicie złoża nastąpiło dla najmniejszej ilości przepuszczonych ścieków, wynoszącej 1050 ml. Dla pozostałych dwóch obciążeń, do objętości przefiltrowanych ścieków 550 ml, nie zaobserwowano wpływu obciążenia na proces wiązania fosforu. Następnie wraz ze zwiększaniem się ilości oczyszczanego medium, proces pracy złoża z najmniejszym obciążeniem wydłużył się w stosunku do pozostałych zastosowanych jego wielkości, osiągając założony punkt C_k/C_0 przy objętości ścieków wynoszącej 1550 ml. Maksymalne efektywności trawertynu prażonego w aspekcie redukcji fosforu wyniosły 96,64%; 90,33% i 79,44%, które zostały osiągnięte odpowiednio przy obciążeniach hydraulicznych 118,13; 312,56 i $640,45 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.



Rysunek 46. Redukcja fosforu i krzywa przebiccia w badaniach kolumnowych dla trawertynu prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A5)

Polonite® osiągnął przebiccie złoża po najdłuższym czasie i objętości przepuszczonych ścieków równej 450 ml dla najniższej wartości zastosowanego obciążenia, dla którego maksymalna redukcja fosforu wyniosła 53,07%. Wraz ze zwiększeniem wartości obciążenia hydraulicznego czas pracy kolumny się skracał – dla $OH = 312,56 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ przebiccie nastąpiło przy objętości 400 ml, osiągając maksymalną skuteczność wiązania fosforu wynoszącą 50,59%, podczas gdy dla $OH = 640,45 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ wartości te wynosiły odpowiednio 300 ml i 39,63%.



Rysunek 47. Redukcja fosforu i krzywa przebiccia w badaniach kolumnowych dla materiału Polonite® (Gubernat i in. 2023, zał. A5)

Jóźwiakowski i in. (2017) [146] w badaniach kolumnowych z zastosowaniem wyprażonej w 900°C opoki, w trzech rozmiarach frakcji ($G1 = 1-2$ mm, $G2 = 2-5$ mm, $G3 = 5-10$ mm), również wykazali, że najlepsze usuwanie fosforu występuje przy zastosowaniu frakcji o wielkości 1–2 mm oraz przy najmniejszym zastosowanym obciążeniu hydraulicznym. Średnie stężenie fosforu w ściekach oczyszczonych wynosiło 0,23 mg P/dm³. Inne badania, wykonane przez Wąsik i in. (2017) [147], również wykorzystujące opokę prażoną jako złożę wskazały, że mechanizmem usuwania fosforu były procesy chemiczne, ponieważ zaobserwowano tworzenie się kryształów struwitu oraz hydroksyapatytu na powierzchni złoża. W długookresowych badaniach kolumnowych, przeprowadzonych przez Gustafsson i in. (2010) [129], Polonite[®] osiągnął efektywność redukcji fosforu na poziomie 96,7%, materiał Filtra P 98,2%, wollastonit 51,1%, a chłodzony wodą żużel wielkopieczowy 85,6%. Natomiast w testach przeprowadzonych przez Renman i in. (2010) [102], materiał Polonite[®] po 68 tygodniach testów osiągnął skuteczność redukcji fosforanów na poziomie 90%. Innym przykładem są badania kolumnowe z zastosowaniem żużla z elektrycznego pieca łukowego, przeprowadzone przez Drizo i in. (2006) [148], które wykazały prawie 100% skuteczności tego materiału w redukcji fosforu. W przypadku procesu podczyszczania ścieków wspomaganego przez napowietrzanie, materiały komercyjne, takie jak Certyd[®], Leca[®] czy Lava Rock, osiągnęły efektywność wiązania fosforu w doświadczeniach kolumnowych na poziomie odpowiednio 8,11%; 41,6% i 50,40% przy stężeniu początkowym fosforu wynoszącym 0,73 mg P/dm³ i najniższej wartości zastosowanego obciążenia hydraulicznego (250 dm³/(m²·h)) [149]. Dwuletnie badania nad różnymi konfiguracjami wypełnienia filtrów mieszanką materiałów Rockfos[®] i Leca[®], wykonane przez Jucherskiego i in. (2022) [150], dowiodły efektywność usuwania fosforu na poziomie 93,2–94,9% i potwierdziły negatywny wpływ zmniejszenia temperatury na skuteczność usuwania fosforanów, również wykazany w niniejszej rozprawie dla analizowanych materiałów. Z kolei badania prowadzone przez Chmielowskiego i in. (2019) [151], w bioreaktorach z filtrami włókninowymi, wykazały skuteczność redukcji fosforu na poziomie od 15,4% do 58,3%.

W trakcie prowadzonych badań, dla wszystkich materiałów, wartość pH ścieków oczyszczonych była wyższa niż ścieków rzeczywistych. Największe zmiany tego parametru odnotowano dla obciążenia 312,56 dm³/(m²·h) i materiałów prażonych (zwiększenie z 8,12 do 11,82 dla trawertynu prażonego i do 12,60 dla margla prażonego). Dla pozostałych materiałów zwiększenie wartości pH było niewielkie (8,07 do 8,34 – margiel, następnie do 8,56 – trawertyn oraz do 8,36 – Polonite[®]). Wraz z upływem czasu

filtracji wartość pH ścieków oczyszczonych malała. Jucherski i in. (2017) [152] podają, że wartość pH ścieków oczyszczonych poniżej 8,5 znacząco wpływa na skuteczność wiązania fosforu przez materiały alkalizujące, w szczególności materiał Polonite[®], co znajduje uzasadnienie w przeprowadzonych badaniach i wyjaśnia powód niskiej skuteczności tego materiału w porównaniu do danych literaturowych.

Dla wszystkich zastosowanych materiałów obciążenie hydrauliczne miało wpływ na proces redukcji fosforu. Najmniej wrażliwy okazał się trawertyn surowy i czas pracy kolumny nie zależał od wielkości obciążenia. Pozostałe materiały, w zależności od wielkości zastosowanego OH, wykazywały wyraźną korelację pomiędzy czasem pracy złoża i efektywnością redukcji fosforu. W przeprowadzonych badaniach najbardziej optymalna wartość obciążenia hydraulicznego dla trawertynu surowego to $312,56 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, podczas gdy dla pozostałych materiałów to najniższa zastosowana wartość, wynosząca $118,13 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Pozwala to stwierdzić, iż wraz ze wzrostem obciążenia hydraulicznego zdolność sorbowania przez materiały zmniejsza się, co może być spowodowane zbyt krótkim czasem kontaktu ze złożem, w konsekwencji powodując mniej skuteczny lub niepełny proces adsorpcji fizycznej, chemicznej lub dyfuzji [153, 154]. Ponadto należy pamiętać, iż każdy materiał charakteryzuje się swoistą szybkością wiązania tego pierwiastka na swojej powierzchni, zdeterminowaną m.in. homogenicznością strukturalną i energetyczną sorbentu, co zostało omówione przy ocenie procesu wiązania fosforu w warunkach kinetycznych.

Celem określenia potencjału możliwości odzysku zaadsorbowanego fosforu z materiałów i ich regeneracji, sorbenty poddano testom desorpcji w takich samych warunkach, z wykorzystaniem jako roztworów desorbujących wody destylowanej, roztworów HCl i NaOH o stężeniach wynoszących $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Przeanalizowano także wymywane pierwiastki z badanych materiałów. Wyniki badań przedstawiane zostały na Rysunkach 48–53, w Tabelach 9–10 oraz w załączniku G (Tabele G.10–G.15).

W przypadku margla surowego stopień desorpcji fosforu osiągał podobne wartości dla każdego z zastosowanych roztworów desorbujących – od 11,90% do 12,97%. Stężenie fosforu w pobieranych próbkach mieściło się w zakresie od 0,24 do $0,57 \text{ mg P/dm}^3$.

Najwyższą wartość desorpcji fosforu z margla poddanego obróbce termicznej uzyskano przy zastosowaniu roztworu HCl, dla którego procent desorpcji tego pierwiastka wyniósł 53,93% przy stężeniach fosforu w filtracie w zakresie $1,92\text{--}5,47 \text{ mg P/dm}^3$.

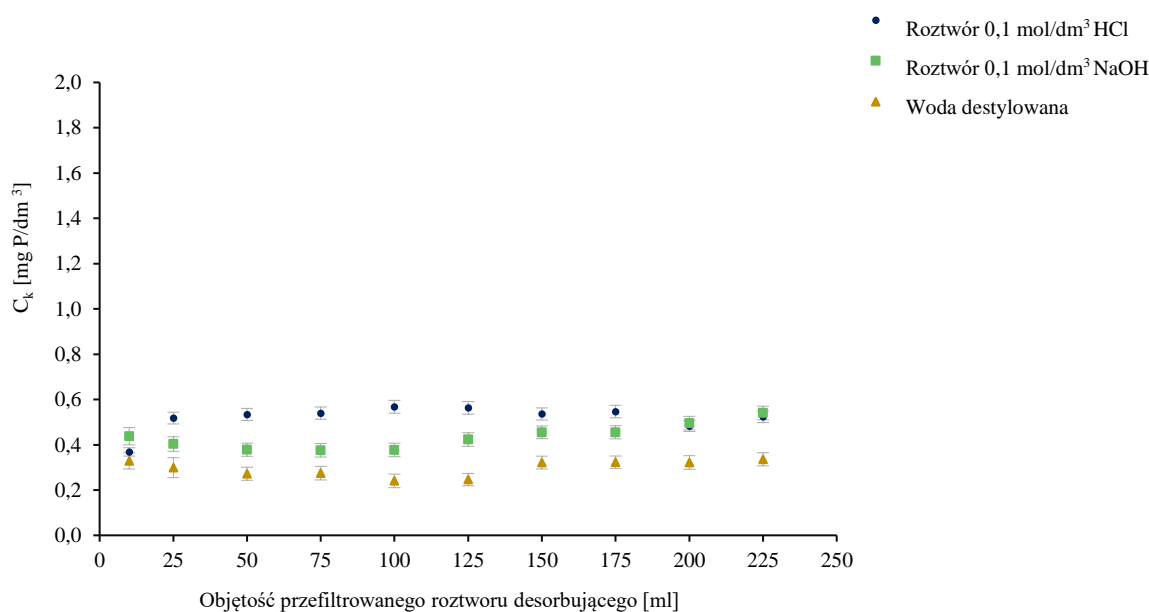
Wyraźnie mniejszą wartość desorpcji uzyskano dla pozostałych roztworów desorbujących – 3,68% i 0,42% odpowiednio dla roztworu NaOH i woda destylowanej.

Trawertyn surowy najlepiej poddał się procesowi z użyciem roztworu NaOH, uzyskując 62,85% desorpcji fosforu ze swojej powierzchni. Stężenie fosforu w filtracie dla najbardziej efektywnego roztworu desorbującego było w zakresie od 1,63 do 1,85 mg P/dm³, podczas gdy dla roztworu HCl i wody destylowanej wartości fosforu w odpływie z kolumny zawierały się w zakresach 0,36–0,51 mg P/dm³ i 0,04–0,10 mg P/dm³.

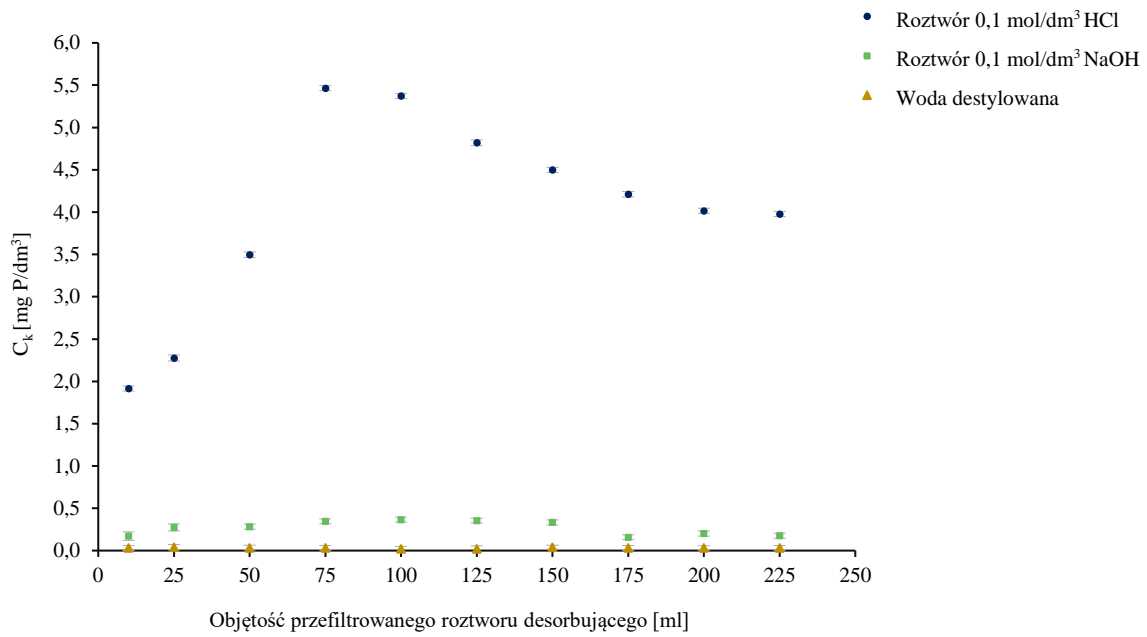
Trawertyn prażony wykazał podobną tendencję, niemniej jednak proces desorpcji zachodził powolniej, a maksymalna desorpcja wyniosła 10,55% (stężenia w filtracie 1,20–0,60 mg P/dm³) z wykorzystaniem 0,1 mol/dm³ roztworu NaOH. Woda destylowana i roztwór HCl były mało skuteczne i osiągnęły wartości 2,77% i 4,84% desorpcji fosforu.

Dla materiału Polonite[®] również najbardziej optymalnym roztworem do desorbowania fosforu okazał się roztwór wodorotlenku sodu, dla którego filtrat osiągał najwyższe stężenia fosforu w zakresie 1,22–1,66 mg P/dm³ i ostatecznie desorpcję na poziomie 40,61%.

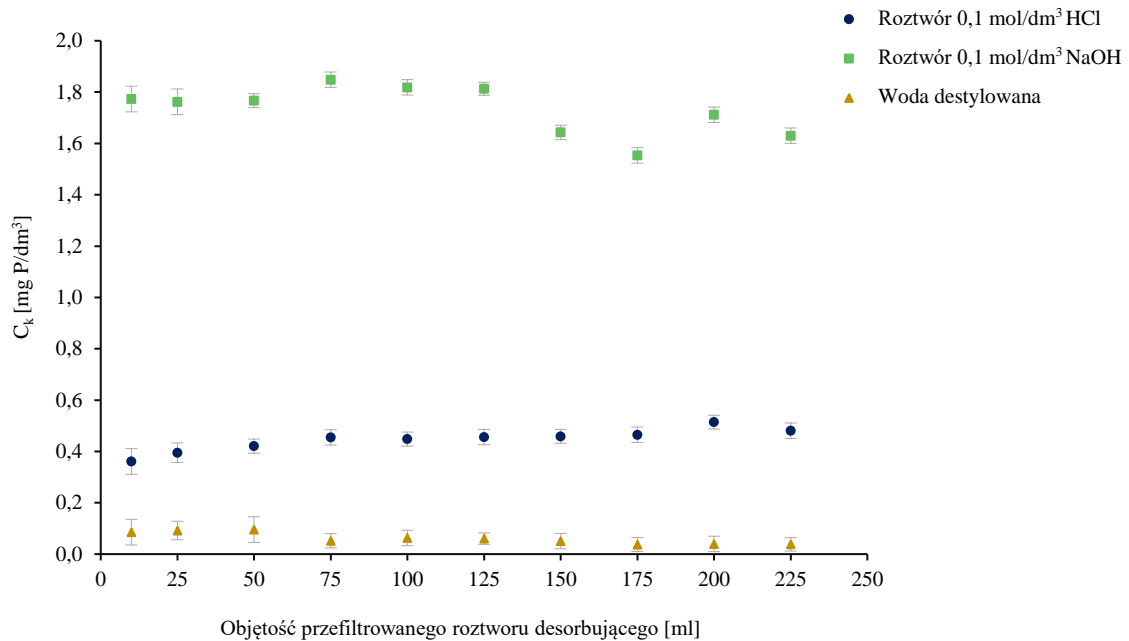
Doświadczenia kolumnowe procesu desorpcji fosforu z użyciem HCl i NaOH o takim samym stężeniu, w których wykorzystano lasecznicę trzcinową, wykazały 100% efektywności. Natomiast dla wody destylowanej skuteczność desorpcji wyniosła 3,5% [154].



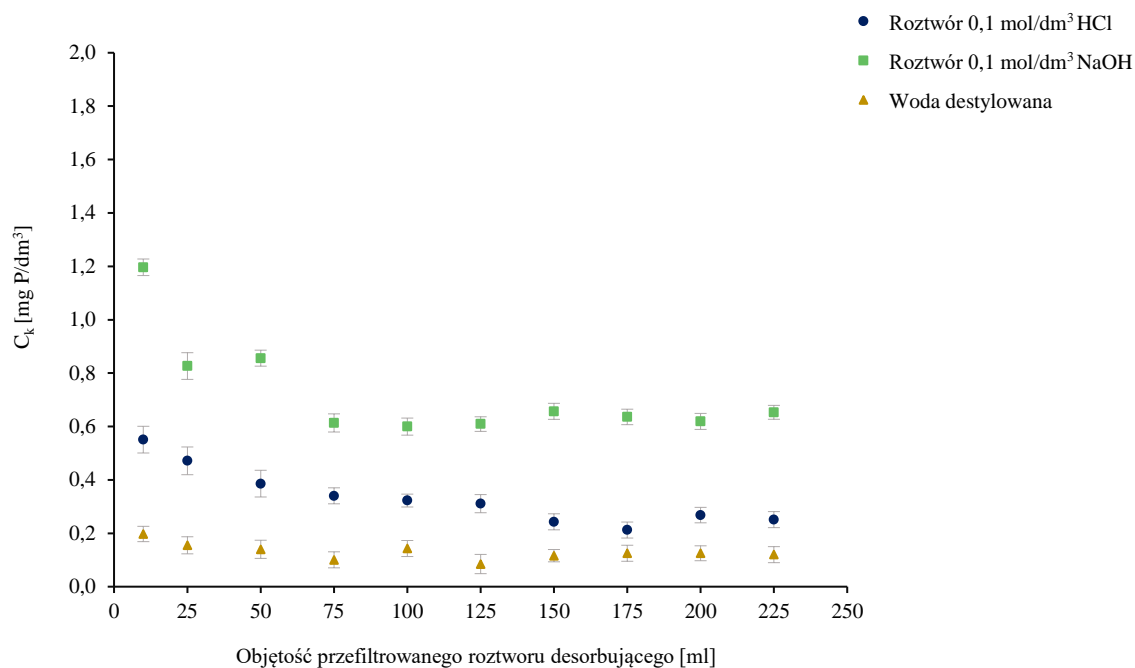
Rysunek 48. Wyniki badań desorpcji fosforu w badaniach kolumnowych dla margla surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A5)



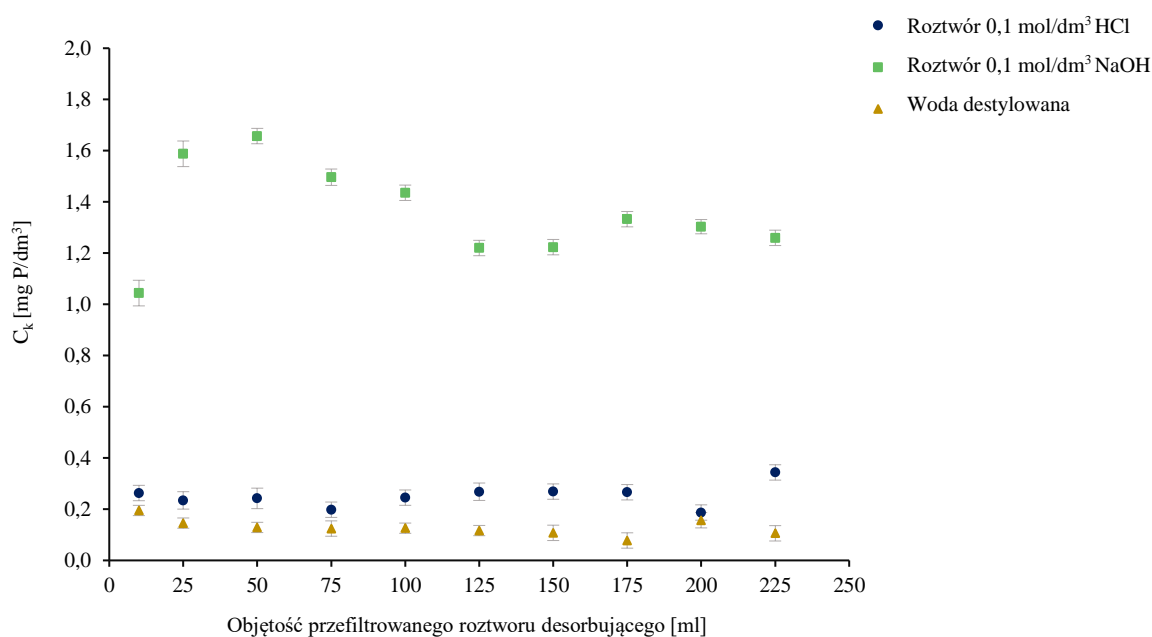
Rysunek 49. Wyniki badań desorpcji fosforu w badaniach kolumnowych dla margla prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A5)



Rysunek 50. Wyniki badań desorpcji fosforu w badaniach kolumnowych dla trawertynu surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A5)



Rysunek 51. Wyniki badań desorpcji fosforu w badaniach kolumnowych dla trawertynu prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A5)



Rysunek 52. Wyniki badań desorpcji fosforu w badaniach kolumnowych dla materiału Polonite® (Gubernat i in. 2023, zał. A5)

Podsumowując analizę desorpcji fosforu przez badane materiały (Tabela 9) i ich charakterystyki wiązania fosforu w warunkach kinetycznych, można zauważyć korelację między tymi procesami i dopasowaniem poszczególnych modeli kinetycznych.

Tabela 9. Efektywność procesu desorpcji fosforu badanych materiałów dla poszczególnych roztworów desorbujących (Gubernat i in. 2023, zał. A5)

Material	Desorpcja fosforu [%]		
	roztwór HCl	roztwór NaOH	Woda destylowana
Margiel surowy	12,38	12,97	11,90
Trawertyn surowy	20,25	62,49	2,75
Margiel prażony w 1000°C	53,93	3,68	0,42
Trawertyn prażony w 700°C	4,84	10,55	2,77
Polonite®	9,96	40,61	5,33

Margiel surowy w procesie wiązania fosforu wykazał najlepsze dopasowanie do modelu odwracalnego mieszanego 2-1 (proces sorpcji rzędu drugiego, proces desorpcji rzędu pierwszego) i tym przypadku desorpcja z wykorzystaniem wody destylowanej przebiegała podobnie skutecznie jak z innymi roztworami, co w procesie desorpcji wstępuje rzadko. Zgodnie z literaturą [154] woda destylowana należy do najsłabszych roztworów desorbujących. Możliwość łatwej desorpcji fosforu wodą destylowaną z powierzchni margla surowego wskazuje na wysoki potencjał zastosowania go jako produktu nawozowego w rolnictwie. Z kolei margiel prażony, charakteryzujący się w procesie wiązania fosforu modelem kinetycznym pseudodrugiego rzędu nieodwracalnym, w procesie desorpcji wykazał zachodzący proces chemiczny, z możliwością jego regeneracji tylko silnym roztworem desorbującym.

Trawertyn surowy, który podczas badań charakteru wiązania fosforu wykazał największe powinowactwo do modelu mieszanego odwracalnego 1-2 (proces sorpcji rzędu pierwszego, proces desorpcji rzędu drugiego), w procesie desorpcji charakteryzował się odwrotną tendencją niż margiel surowy, czyli niskim uwalnianiem fosforu z wykorzystaniem wody destylowanej. Forma prażona trawertynu (model kinetyczny wiązania fosforu: pseudodrugiego rzędu, odwracalny) wykazała podobny charakter desorpcji, jednak nie zachodził już on tak swobodnie jak w przypadku surowej formy.

Z kolei materiał Polonite®, charakteryzujący się reakcją wiązania fosforu pseudodrugiego rzędu, odwracalną, w porównaniu z trawertynem i marglem prażonym lepiej desorbował fosfor z użyciem wody destylowanej, przy czym największy procent desorpcji fosforu uzyskano w przypadku tego materiału dla roztworu NaOH.

Należy tutaj również podkreślić zauważoną zależność, że dla materiałów z najlepiej dopasowanymi odwracalnymi modelami kinetycznymi, najbardziej efektywnym desorberem był roztwór wodorotlenku sodu, podczas gdy dla modelu nieodwracalnego, roztwór kwasu solnego. Dodatkowo należy stwierdzić, że trawertyn surowy wykazał się największym uzyskanym stopniem desorpcji, co może oznaczać, że wiązanie fosforu na powierzchni tego materiału może odbywać się także poprzez reakcję chemiczną, a nie tylko fizyczną, jak wskazują dopasowane modele, co w konsekwencji przejawia się w postaci bardzo wysokiej maksymalnej pojemności sorpcyjnej dla tego materiału. Różnica między trawertynem surowym a margłem prażonym jest taka, że ten drugi wykazuje wysoką desorpcję fosforu w obecności roztworu HCl i bardzo niską w obecności wody, natomiast trawertyn uwalniał fosfor najlepiej w obecności NaOH, zadowalająco przy zastosowaniu HCl i na końcu wody. Ortofosforany wapnia rozpuszczają się dobrze w kwasach i bardzo słabo w wodzie [155], co może potwierdzać stwierdzenie, że wiązanie fosforu odbywa się na powierzchni margla prażonego głównie poprzez wiązanie chemiczne, natomiast na trawertynie surowym jest to proces mieszany, fizyczno-chemiczny. Podobną zależność można stwierdzić dla Polonite® i margla surowego. Z kolei trawertyn prażony osiągnął najniższe stopnie desorpcji ze wszystkich materiałów, co może oznaczać, że dobrane roztwory desorpcyjne nie były wystarczające aby efektywnie rozerwać wiązania fosforu na jego powierzchni.

W celu szerszego rozpoznania możliwości wykorzystania badanych materiałów z zaadsorbowanym fosforem w rolnictwie (Polonite®, margiel i trawertyn surowy, margiel prażony w 700; 900 i 1000°C, trawertyn prażony w 500; 650 i 700°C), zbadano je pod względem wymywania z nich pierwiastków. Wartości stężeń uzyskane w ekstraktach wodnych zaprezentowano w załączniku G (Tabela G.15) i na Rysunku 53.

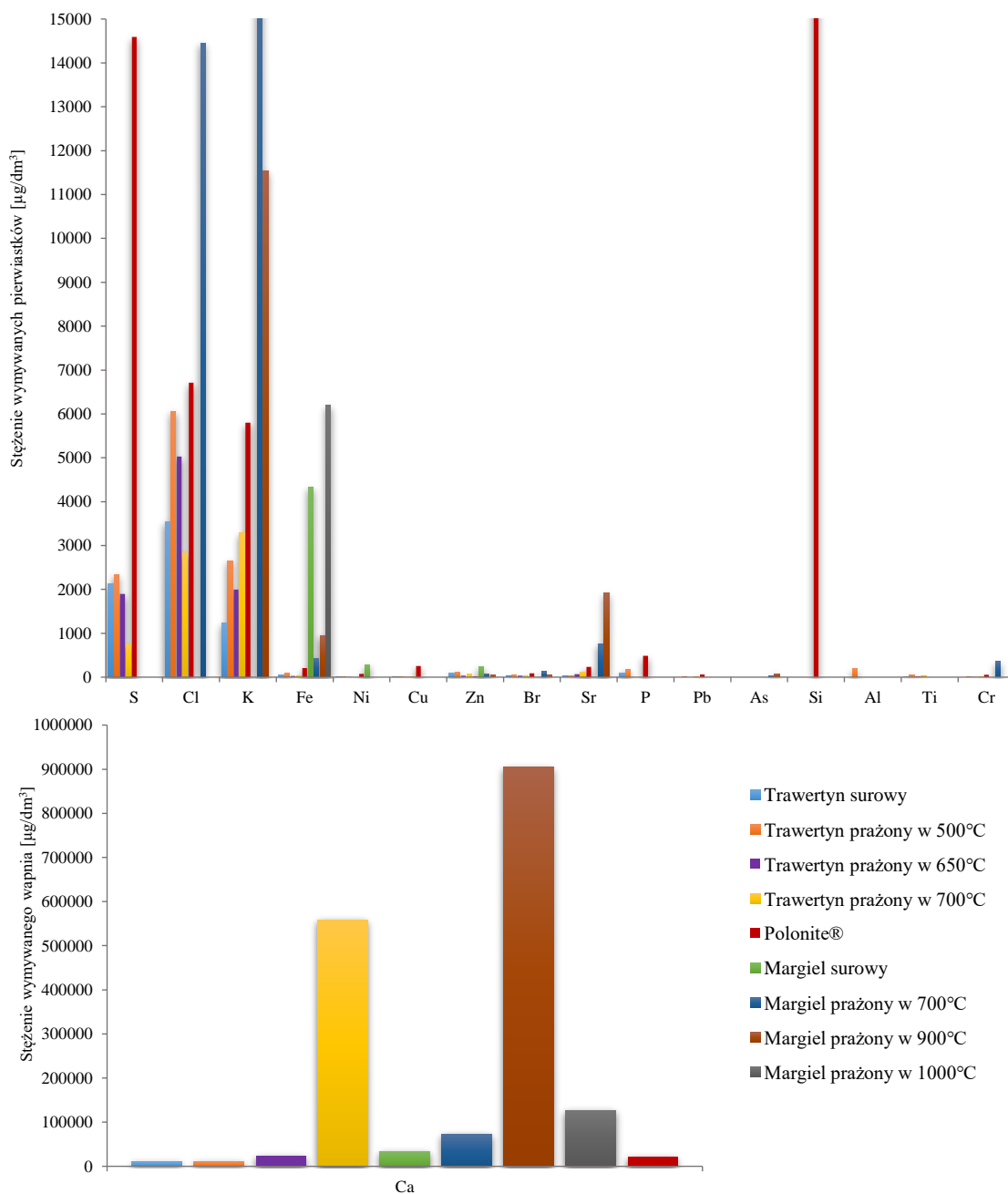
Pierwiastkami głównie wymywanymi z powierzchni margla surowego były wapń i żelazo oraz w śladowych ilościach nikiel i cynk. Wyciąg wodny otrzymany z wykorzystaniem margla poddanego obróbce termicznej w temperaturze 700°C, oprócz znaczącej ilości wymywanego z jego powierzchni wapnia, charakteryzował się również obecnością potasu i chloru. Dla margla prażonego w temperaturze 900°C, oprócz wapnia, odnotowano wymywanie również potasu. Wszystkie formy margla w znaczących ilościach oddawały głównie wapń, którego ilość zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury modyfikacji, osiągając maksymalną wartość 905768,1 µg/dm³ dla temperatury 900°C.

Przy temperaturze modyfikacji margla w temperaturze 1000°C, zaobserwowano wyraźne zmniejszenie stężenia wymywanego wapnia, które mogło być spowodowane zmianą właściwości fizykochemicznych tego materiału w wyniku procesu prażenia. Drugim wymywanym pierwiastkiem z tej formy margla było żelazo w ilości 6198,38 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Trawertyn surowy i jego formy modyfikowane termicznie, charakteryzowały się głównie wymywaniem wapnia i w mniejszej ilości siarki, chloru i potasu. W porównaniu do margla, ilości oddawanego przez trawertyn do roztworu wapnia również były wysokie i zwiększały się wraz ze wzrostem temperatury modyfikacji, osiągając maksymalnie 558930,92 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla temperatury modyfikacji 700°C, co mogło wskazywać na stopniowe przechodzenie wapnia z mniej dostępnej formy CaCO_3 do bardziej rozpuszczalnej formy CaO [94, 96].

Materiał Polonite[®] wykazał się wymywaniem do wyciągu wodnego w największym stopniu krzemu, a następnie po nim wapnia, siarki, chloru i potasu. Pozostałe pierwiastki wymyte zostały w śladowych ilościach.

Wszystkie badane materiały wymywały ze swojej powierzchni głównie wapń, co stanowi zaletę materiałów w aspekcie zastosowania ich w rolnictwie. Powszechnie stosowane jako nawóz wapno, poprawia strukturę gleby i zmienia jej odczyn z kwaśnego na lekko kwaśny lub obojętny, który jest preferowany przez większość roślin.



Rysunek 53. Wymywanie z badanych materiałów a) pierwiastków w śladowych ilościach b) wapnia (Gubernat i in. 2023, zał. A5)

W Tabeli 10 przedstawiono pH i przewodność roztworów przed i po procesie wymywania. Zauważyć można, że zwiększenie wartości tych parametrów dla materiałów surowych i Polonite[®], jak również wysokie ich wartości dla form poddanych obróbce termicznej, wynikają z uwalniania przez materiały ze swojej powierzchni głównie wapnia. Potwierdza to korelacja pomiędzy wymywanymi ilościami wapnia a stopniem wzrastania przewodności. Na podstawie wyników ze zmiany pH roztworu można stwierdzić, że wszystkie materiały mają właściwości alkalinizujące [152].

Tabela 10. Wartości pH i przewodności ekstraktów wodnych przed i po procesie wstrząsania (Gubernat i in. 2023, zał. A5)

Materiał	pH początkowe	pH końcowe	Przewodność początkowa	Przewodność końcowa
	[-]	[-]	[μ S/cm]	[μ S/cm]
Trawertyn surowy	6,60	9,47	0,59	152,70
Trawertyn prażony w 500°C	6,60	9,85	0,59	211,60
Trawertyn prażony w 650°C	6,60	10,45	0,59	1494,00
Trawertyn prażony w 700°C	6,60	12,10	0,59	8430,00
Margiel surowy	6,60	8,70	0,59	211,20
Margiel prażony w 700°C	6,60	11,13	0,59	1761,00
Margiel prażony w 900°C	6,60	12,43	0,59	12540,00
Margiel prażony w 1000°C	6,60	12,33	0,59	2158,00
Polonite[®]	6,60	9,70	0,59	220,60

Powyższe rozważania wskazują, że wszystkie badane materiały, oprócz margla prażonego, mogą być z wykorzystane bezpośrednio w rolnictwie jako źródło fosforu, ponieważ charakteryzują się powolnym uwalnianiem tego pierwiastka ze swojej powierzchni. W przypadku margla prażonego w temperaturze 1000°C, materiał ten ze względu na swoje właściwości ma wysoki potencjał do zastosowania w technologii oczyszczania wód i ścieków jako materiał filtrujący – charakteryzuje go wysoka zdolność wiązania fosforu i możliwość skutecznej regeneracji chemicznej. Warto podkreślić, że innym sposobem odzysku tego pierwiastka ze ścieków jest uzyskanie czystego fosforu z odcieku po procesie regeneracji chemicznej w wyniku jego wytrącania chemicznego solami magnezu lub wapnia. Wobec czego można stwierdzić, że z uwagi, iż każdy z badanych materiałów uwalnia fosfor w wyniku procesu desorpcji, to analizowane w niniejszej rozprawie materiały oprócz efektywnego usuwania fosforu, także umożliwiają ponowny jego odzysk w sposób bezpośredni lub pośredni, co doskonale spełnia założenia gospodarki o obiegu zamkniętym i zrównoważonego rozwoju.

8. PODSUMOWANIE, WNIOSKI I KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ

8.1. Podsumowanie

Przeprowadzone w ramach niniejszej dysertacji doktorskiej badania pozwoliły na rozpoznanie właściwości sorpcyjnych margla i trawertynu, ich termicznych modyfikacji oraz materiału Polonite® w aspekcie wiązania fosforu. Otrzymane wyniki oraz sformułowane wnioski pozwalają na uzupełnienie literatury o nowe sorbenty fosforu, które oprócz jego efektywnego usuwania ze ścieków i wód, także umożliwiają jego odzysk, co stanowi doskonale urzeczywistnienie koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym.

Na podstawie wyników I etapu badań, poprzez analizę materiałów przy różnych stężeniach początkowych stwierdzono, że najlepsze efektywności wiązania fosforu zostały osiągnięte dla stężenia początkowego wynoszącego 20,26 mg P/dm³: margiel 89,98%; trawertyn 89,82% i Polonite® 95,09%. Dla największego stężenia, wynoszącego 188,72 mg P/dm³, najbardziej wydajny okazał się margiel, osiągając 91,93% skuteczności, natomiast dla najniższego stężenia fosforu wynoszącego 1,95 mg P/dm³, największą redukcję fosforu (88,21%) uzyskał materiał filtracyjny Polonite®. Następnie margiel i trawertyn poddano obróbce termicznej, po której stwierdzono, że temperatura obróbki powyżej 600°C dla margla i 650°C dla trawertynu powoduje zwiększenie efektywności wiązania fosforu do wartości ponad 99%. Na podstawie skuteczności i właściwości fizykochemicznych materiałów poddanych modyfikacji termicznej, wybrano optymalne temperatury prażenia: 1000°C dla margla i 700°C dla trawertynu. W ostatniej części tego etapu dobrano optymalne warunki prowadzenia procesu sorpcji w warunkach statycznych: wytrząsanie frakcji materiału o wielkości 1–2 mm ze ściekami syntetycznymi przez 24 godziny przy prędkości 350 obr./min. Materiały prażone, niezależnie od zastosowanych warunków, wykazywały bardzo wysoką efektywność wiązania fosforu, jak również gwałtowne zwiększenie pH i przewodności roztworów po procesie.

Etap II badań stanowił uzupełnienie analiz dotyczących wpływu temperatury obróbki materiałów na ich właściwości fizykochemiczne w omawianym zakresie. Nie stwierdzono korelacji pomiędzy zawartością wapnia w badanych materiałach a efektywnością wiązania fosforu, jak również znaczącego wpływu wartości poszczególnych parametrów fizykochemicznych sorbentów, na ich zdolność zatrzymywania fosforu. Zaobserwowano zwiększenie średniej wielkości porów materiałów prażonych oraz poprawę i uregulowanie struktur form modyfikowanych termicznie, co ma niewątpliwie przełożenie na ich wydajność.

Etap III obejmował ustalenie wpływu czynników takich jak dawka sorbentu, temperatura procesu, pH roztworu początkowego i morfologia materiałów, na ich wydajność w poruszonym aspekcie. Zwiększenie dawki badanych sorbentów powodowało wzrost efektywności usuwania fosforu i zmniejszanie pojemności sorpcyjnych. Margiel prażony charakteryzował się odpornością na zmianę warunków i przy każdym z pozostałych analizowanych czynników wykazywał stałą, wysoką wydajność w redukcji fosforu. Trawertyn prażony również osiągał efektywność redukcji fosforu ponad 98%, która jednak zmniejszyła się do poziomu 65,82% przy $\text{pH}=3,00$ i do 59,19% przy temperaturze procesu 18°C i dawce 0,5 g. Badania SEM-EDS potwierdziły obecność zaadsorbowanego fosforu na powierzchni wszystkich badanych materiałów. Widma FT-IR, oprócz charakterystycznych wiązań dla pierwiastków wchodzących w skład sorbentów, wykazały obecność na marglu prażonym po procesie sorpcji pasma związków fosforowych, potwierdzając zachodzący chemiczny mechanizm wiązania tego pierwiastka.

Etap IV zawierał badania wybranych materiałów mające na celu wykreślenie izoterm według modeli Langmuira, Freundlicha, Langmuira-Freundlicha, Tótha, Radke-Prausnitza i Marczewskiego-Jarońca oraz określenie ich maksymalnych pojemności sorpcyjnych. Trawertyn surowy wykazał najlepsze dopasowanie poprzez wartości współczynników determinacji do modeli Marczewskiego-Jarońca i Freundlicha, których parametry sugerują fizyczny charakter wiązania na niejednorodnej powierzchni. Wyniki dla trawertynu prażonego najlepiej dopasowano do izoterm według modeli Tótha i Freundlicha, które wskazują również na charakter wiązania fosforu jak przy formie surowej, jednak parametry heterogeniczności potwierdzają zwiększenie ich wartości w kierunku jedności, wskazując na bardziej energetycznie lub strukturalnie jednorodny materiał. Z kolei margiel surowy wykazał najlepsze dopasowanie do monomolekularnego modelu Langmuira, jednak wyznaczone parametry wskazały heterogeniczność miejsc aktywnych i jego niejednorodność, podczas gdy dla margla prażonego, z tym samym dopasowanym modelem izotermicznym, zaobserwowano zwiększenie wartości parametrów dotyczących homogeniczności, wskazując na jego stabilizację w wyniku obróbki termicznej. W przypadku materiału Polonite[®], który również jest materiałem prażonym, najlepiej dopasowanym modelem był Marczewskiego-Jarońca, natomiast pozostałe parametry potwierdziły jego dobrą jednorodność pod względem energetycznym. Maksymalne pojemności sorpcyjne wyznaczone według najbardziej dopasowanych modeli wynosiły: 140,48 mg P/g dla trawertynu surowego, 282,34 mg P/g dla trawertynu prażonego, 43,89 mg P/g dla margla surowego i 80,44 mg P/g dla margla prażonego.

Wykazane wysokie efektywności badanych materiałów oraz ich powtarzalność w poszczególnych etapach badań, jednoznacznie potwierdzają pierwszą postawioną tezę, że margiel i trawertyn oraz ich modyfikacje termiczne są efektywnymi sorbentami do usuwania fosforu ze ścieków i roztworów wodnych. Z kolei przeprowadzone badania w etapie IV udowadniają tezę drugą, że obróbka termiczna margla i trawertynu zwiększa ich maksymalną pojemność sorpcyjną względem fosforu, a także stabilizuje je w kierunku bardziej jednorodnych energetycznie lub strukturalnie sorbentów.

Etap V obejmował analizę materiałów w warunkach kinetycznych celem wybrania najlepiej odpowiadających modeli kinetycznych. Trawertyn surowy i wiązanie przez niego fosforu w czasie wykazało najlepsze dopasowanie do modelu mieszanego odwracalnego 1-2, natomiast jego forma prażona do modelu pseudodrugiego rzędu odwracalnego. Margiel surowy charakteryzował się procesem zatrzymywania fosforu najbardziej przybliżonego do modelu mieszanego odwracalnego 2-1, podczas gdy jego postać modyfikowana termicznie do pseudodrugiego rzędu nieodwracalnego, a Polonite® do pseudodrugiego rzędu odwracalnego. Zaobserwowano wyraźną różnicę w sposobie wiązania fosforu pomiędzy materiałami surowymi wraz z Polonite® a materiałami prażonymi, jak również większą szybkość reakcji w przypadku margla prażonego w porównaniu do trawertynu prażonego.

Etap VI, przeprowadzony w doświadczeniach kolumnowych i z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych, miał na celu potwierdzenie wyników badań uzyskanych w warunkach statycznych. Eksploatacja złoża była najdłuższa i najbardziej efektywna dla prażonych form margla i trawertynu, które to uzyskiwały wartości ponad 95% redukcji fosforu. Najbardziej optymalnym obciążeniem hydraulicznym dla badanych materiałów była najniższa wartość wynosząca $118,13 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, z wyjątkiem trawertynu surowego, który wykazał najmniejszą wrażliwość na zmianę tego parametru i osiągnął największą efektywność dla obciążenia $312,56 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Analiza procesu desorpcji fosforu wykazała, że materiałami ulegającymi temu procesowi w największym stopniu są: surowy trawertyn w obecności $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworu NaOH i margiel prażony przy użyciu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztworu HCl. Wszystkie badane materiały uwalniają fosfor w obecności wody destylowanej, przy czym najskuteczniej i najłatwiej zachodzi ten proces z powierzchni margla surowego i Polonite®, a najtrudniej z margla prażonego.

Biorąc pod uwagę wszystkie badania mające na celu określenie mechanizmu wiązania fosforu przez badane materiały, łącznie z procesem uwalniania go ze swojej powierzchni, można stwierdzić, że proces wiązania fosforu na powierzchni margla prażonego odbywa

się głównie poprzez reakcję chemiczną, podczas gdy dla pozostałych materiałów jest to mieszany proces fizyczno-chemiczny, ponieważ każdy z tych materiałów wykazuje właściwości wiązania zarówno fizycznego jak i chemicznego, co potwierdzają dopasowane modele i wykonane analizy. Dodatkowo należy również podkreślić, że mechanizm zatrzymywania fosforu, opisany różnymi modelami dla poszczególnych materiałów, jest wypadkową właściwości fizykochemicznych tych sorbentów, których parametry kształtują jednorodność powierzchni oraz obecność grup aktywnych, co jednoznacznie potwierdza postawioną tezę, że właściwości fizykochemiczne badanych materiałów determinują proces sorpcji na ich powierzchni.

Pośród badanych materiałów to margiel surowy wykazuje największą możliwość wykorzystania go bezpośrednio w formie z zaadsorbowanym fosforem jako produkt nawozowy, ponieważ charakteryzuje się swobodnym uwalnianiem tego pierwiastka pod wpływem wody destylowanej. Dodatkowo głównie wymywanym z niego pierwiastkiem jest wapń, który jest powszechnie stosowanym w rolnictwie pierwiastkiem. Z kolei w przypadku pozostałych materiałów, sam fakt poddawania się desorpcji pod wpływem roztworów chemicznych, determinuje możliwość odzysku fosforu w czystej postaci z filtratu.

Zaprezentowane materiały i ich charakterystyki przedstawione w omawianym aspekcie, pozwalają stwierdzić, że margiel i trawertyn mogą być wykorzystane jako sorbent w technologii oczyszczania ścieków i wód, z uwagi na ich wysokie skuteczności w wiązaniu fosforu, szczególnie przez ich formy poddane obróbce termicznej, które uzyskują redukcję fosforu w danych warunkach na poziomie nawet 99%. Parametrami charakteryzującymi dodatkowo ich wysoki potencjał do wykorzystania w skali technicznej są między innymi: wysokie wartości maksymalnych pojemności sorpcyjnych fosforu, możliwość stabilizacji margla i trawertynu poprzez ich obróbkę termiczną w kierunku bardziej jednorodnych i wysokoefektywnych sorbentów, brak wrażliwości i utrzymanie wysokiej skuteczności bez względu na zmiany czynników takich jak pH czy temperatura procesu – szczególnie w przypadku margla prażonego, możliwość regeneracji chemicznej, a także możliwość bezpośredniego wykorzystania w formie z zaadsorbowanym fosforem jako produkt nawozowy – w przypadku margla surowego.

8.2. Wnioski

Realizacja niniejszej rozprawy doktorskiej pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków.

1. Margiel i trawertyn oraz ich modyfikacje termiczne, jako niezbadane dotychczas materiały w zakresie wiązania fosforu, wykazują wysoką skuteczność zatrzymywania tego pierwiastka na swojej powierzchni, wobec czego są efektywnymi sorbentami do usuwania fosforu ze ścieków i roztworów wodnych.
2. Obróbka termiczna margla i trawertynu wpływa korzystnie na wydajność usuwania fosforu przez te materiały, które uzyskują w wyniku modyfikacji termicznej ponad 99% skuteczności jego redukcji. Najbardziej korzystna temperatura modyfikacji termicznej w czasie 1 godziny to 700°C dla trawertynu i 1000°C dla margla.
3. Modyfikacja termiczna margla i trawertynu spowodowała odkrycie nowych miejsc aktywnych, zwiększenie maksymalnej pojemności sorpcyjnej oraz stabilizację materiałów prażonych w kierunku bardziej jednorodnych sorbentów pod względem strukturalnym i energetycznym.
4. Temperatura prowadzenia procesu, dawka sorbentu i pH roztworu początkowego, mają wpływ na skuteczność wiązania fosforu przez badane materiały. Wraz ze wzrostem wartości tych parametrów wydajność usuwania fosforu zwiększa się.
5. Margiel prażony w temperaturze 1000°C podczas badań statycznych wykazywał brak wpływu wartości pH roztworu początkowego i temperatury procesu na skuteczność wiązania fosforu, która utrzymywała się na poziomie ponad 98%, podobnie jak w doświadczeniach kolumnowych, podczas których eksploatacja złoża przy takiej wysokiej efektywności była najdłuższa, wobec czego materiał ten ma wysoki potencjał do zastosowania w technologii oczyszczania wód i ścieków jako materiał filtrujący.
6. Testy kolumnowe wykazały, że wraz ze zwiększeniem wielkości obciążenia hydraulicznego zmniejszała się skuteczność redukcji fosforu przez badane materiały, stąd optymalna wartość tego parametru to 118,13 dm³/(m²·h). Wyjątkiem jest trawertyn surowy, który osiągnął największą efektywność dla obciążenia 312,56 dm³/(m²·h), a długość pracy złoża nie zależała od obciążenia hydraulicznego.
7. Na podstawie widm FT-IR, dopasowanych modeli izoterm, modeli kinetycznych oraz charakterystyki procesu desorpcji, można stwierdzić, że margiel prażony charakteryzuje się zatrzymywaniem fosforu na swojej powierzchni głównie poprzez wiązanie chemiczne, natomiast margiel i trawertyn w formie surowej,

trawertyn prażony i materiał Polonite® wiążą fosfor na swojej powierzchni w procesach mieszanych, chemicznych i fizycznych.

8. Proces sorpcji fosforu na powierzchni badanych materiałów jest zdeterminowany ich właściwościami fizykochemicznymi.
9. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że najlepszym materiałem, którego formę z zaadsorbowanym fosforem można wykorzystać bezpośrednio w rolnictwie jest margiel surowy. Takie spostrzeżenie wynika głównie z oceny stopnia wymywania fosforu w obecności wody oraz że w największej ilości wymywanym z niego pierwiastkiem jest wapń. Z pozostałych materiałów, w rezultacie możliwości chemicznej desorpcji fosforu, można odzyskać ten pierwiastek w czystej postaci w wyniku jego wytracania z filtratu po tym procesie.
10. Zaprezentowane w niniejszej pracy podejście ukierunkowane na szeroką analizę potencjalnych sorbentów fosforu, wraz z rozpoznaniem dodatkowych modeli izoterm i modeli kinetycznych w tym zakresie, umożliwi bardziej dokładne poznanie mechanizmu wiązania fosforu przez te materiały, co z kolei może stanowić ważny element w zrównoważonym gospodarowaniu fosforem.

8.3. Kierunki dalszych badań

Realizacja niniejszej rozprawy doktorskiej oraz osiągnięcie wyznaczonych celów pracy, pozwoliły na określenie kierunków dalszych badań naukowych w podjętej tematyce:

- analiza selektywności w usuwaniu poszczególnych jonów obecnych w ściekach przez analizowane materiały, a także wpływu temperatury obróbki na selektywność,
- badania sorpcji metali ciężkich i innych zanieczyszczeń przez badane sorbenty,
- optymalizacja czasu i temperatury prażenia badanych materiałów celem zmniejszenia energochłonności procesu modyfikacji,
- określenie cyklu życia sorbentów: margla i trawertynu wraz z ich termicznymi modyfikacjami,
- ocena rzeczywistej przydatności badanych materiałów pod kątem bezpośredniego zastosowania w rolnictwie, poprzez przeprowadzenie badań polowych w warunkach kontrolowanych.

9. LITERATURA (WYBRANE POZYCJE)

- [1] Schlesinger, W.H., Bernhardt, E., Biogeochemistry: an Analysis of GlobalChange. Academic Press, Waltham, MA, (2013).
- [2] Golroudbary, A.S.R., El Wali, M., Kraslawski, A., Environmental sustainability of phosphorus recycling from wastewater, manure and solid wastes, *Science of the Total Environment*, 672 (2019) 515-524. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.439.
- [3] Sun, S.F., Han, J.L., Hu, M.F., Gao, M.C., Qiu, Q., Zhang, S.B., Qiu, L.P., Ma, J., Removal of phosphorus from wastewater by *Diutina rugosa* BL3: Efficiency and pathway, *Science of the Total Environment*, 801 (2021) 10. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149751.
- [4] Neverova-Dziopak, E., Fundamentals of managing the process of anthropogenic eutrophication. 2010, Kraków: AGH Publishing House.
- [5] Koszelnik, P., Gruca-Rokosz, R., Determination of nitrate isotopic signature in waters of different sources by analysing the nitrogen and oxygen isotopic ratio, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15 (2013) 751-759. DOI: 10.1039/C3EM30920G.
- [6] Bartoszek, L., Koszelnik, P., The qualitative and quantitative analysis of the coupled C, N, P and Si retention in complex of water reservoirs, *SpringerPlus*, 5 (2016) 1157. DOI: 10.1186/s40064-016-2836-7.
- [7] Koszelnik, P., Źródła i dystrybucja pierwiastków biogennych na przykładzie zespołu zbiorników zaporowych Solina-Myczkowce. 2009: Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej.
- [8] Koszelnik, P., Bartoszek, L., Retencja związków biogennych w zbiornikach zaporowych górnego sanu, *Polish Journal of Ecology*, 38 (2010) 274-285.
- [9] Bartoszek, L., Koszelnik, P., Assessment of Phosphorus Retention in the Bottom Sediments of the Solina-Myczkowce Complex of Reservoirs, *Annual Set The Environment Protection*, 18 (2016) 213-230.
- [10] Koszelnik, P., Tomaszek, J.A., Gruca-Rokosz, R., The significance of denitrification in relation to external loading and nitrogen retention in a mountain reservoir, *Marine and Freshwater Research*, 58 (2007) 818-826. DOI: <https://doi.org/10.1071/MF07012>.
- [11] Qiu, B.B., Duan, F., Synthesis of industrial solid wastes/biochar composites and their use for adsorption of phosphate: From surface properties to sorption mechanism, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 571 (2019) 86-93. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.03.041.
- [12] Cieslik, 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*, 142 (2017) 1728-1740. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.11.116.
- [13] Chen, M.P., Graedel, T.E., A half-century of global phosphorus flows, stocks, production, consumption, recycling, and environmental impacts, *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions*, 36 (2016) 139-152. DOI: 10.1016/j.gloenvcha.2015.12.005.
- [14] Schindler, D.W., Carpenter, S.R., Chapra, S.C., Hecky, R.E., Orihel, D.M., Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication is a Success, *Environmental Science & Technology*, 50 (2016) 8923-8929. DOI: 10.1021/acs.est.6b02204.
- [15] Xie, F.Z., Da, C.N., Zhang, F.J., Zhang, J., Han, X., Ge, Y.J., Li, G.L., Phosphorus Removal from Eutrophic Waters with a Novel Lanthanum-Modified Diatomite, *Asian Journal of Chemistry*, 25 (2013) 5759-5761. DOI: 10.14233/ajchem.2013.OH84.
- [16] Chmielowski, K., Halecki, W., Masłoń, A., Bąk, L., Kalenik, M., Spychała, M., Niedziółka, A., Łaciak, M., Roman, M., Mazurkiewicz, J., Use of Shredded Recycled Plastic as Filter Bed Packing in a Vertical Flow Filter for Onsite Wastewater Treatment Plants: Preliminary Findings, *Sustainability*, 15 (2023) 1883.
- [17] Cordell, D., Drangert, J.O., White, S., The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Global Environmental Change-Human and Policy Dimensions*, 19 (2009) 292-305. DOI: 10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009.

- [18] Sorensen, B.L., Dall, O.L., Habib, K., Environmental and resource implications of phosphorus recovery from waste activated sludge, *Journal of Waste Management*, 45 (2015) 391-399. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.02.012.
- [19] B. Bąk, W. Blaschke, Z. Blaschke, A. Bolewski, H. Gruszczyk, I. Pollo, B. Radwanek-Bąk, Wutcen, E., Mineral resources of the world. Phosphorus - P2O5. 1987, Warszawa: Geological Publishing House.
- [20] Kalczyński, E., Fosfor w środowisku, jego znaczenie i możliwości odzysku z osadów ściekowych, *Forum Eksploatatora*, 6(81) (2015) 35-41.
- [21] Christensen, M.L., Cvitanich, C., Quist-Jensen, C.A., Thau, M., Malmgren-Hansen, B., Precipitation and recovery of phosphorus from the wastewater hydrolysis tank, *Science of the Total Environment*, 813 (2022) 15. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151875.
- [22] Kowalewski, Z., Weryfikacja możliwości zastosowania integralnego kryterium do oceny stanu troficznego wód płynących, in Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska. 2012, AGH Akademia Górniczo Hutnicza: Kraków.
- [23] Xia, W.J., Xu, L.Z.J., Yu, L.Q., Zhang, Q., Zhao, Y.H., Xiong, J.R., Zhu, X.Y., Fan, N.S., Huang, B.C., Jin, R.C., Conversion of municipal wastewater-derived waste to an adsorbent for phosphorus recovery from secondary effluent, *Science of the Total Environment*, 705 (2020) 8. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135959.
- [24] Kulbat, E., Czerwionka, K., Influence of Phosphorus Speciation on Its Chemical Removal from Reject Water from Dewatering of Municipal Sewage Sludge, *Energies*, 16 (2023) 1260.
- [25] Józwiakowski, K., Bugajski, P., Kurek, K., de Fátima Nunes de Carvalho, M., Almeida, M.A.A., Siwiec, T., Borowski, G., Czekąła, W., Dach, J., Gajewska, M., The efficiency and technological reliability of biogenic compounds removal during long-term operation of a one-stage subsurface horizontal flow constructed wetland, *Separation and Purification Technology*, 202 (2018) 216-226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.058>.
- [26] Józwiakowski, K., Bugajski, P., Kurek, K., Cáceres, R., Siwiec, T., Jucherski, A., Czekąła, W., Kozłowski, K., Technological reliability of pollutant removal in different seasons in one-stage constructed wetland system with horizontal flow operating in the moderate climate, *Separation and Purification Technology*, 238 (2020) 116439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116439>.
- [27] Czarnota, J., Masłoń, A., Nawozy organiczne i organiczno-mineralne wytwarzane na bazie komunalnych osadów ściekowych, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 4 (2020) 14-18.
- [28] Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., Lester, J.N., Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *Science of the Total Environment*, 212 (1998) 69-81. DOI: 10.1016/S0048-9697(97)00332-X.
- [29] Tuszyńska, A., Kołecka, K., Quant, B., The influence of phosphorus fractions in bottom sediments on phosphate removal in semi-natural systems as the 3rd stage of biological wastewater treatment, *Ecological Engineering*, 53 (2013) 321-328. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.068>.
- [30] Tuszyńska, A., Kołecka, K., Frakcje fosforu w osadach dennych i ich biodostępność podczas doczyszczania ścieków w systemach ekologicznych, *Inżynieria Morska I Geotechnika*, 3 (2012).
- [31] Czarnota, J., Masłoń, A., Charakterystyka komunalnych osadów ściekowych w aspekcie ich wykorzystania nawozowego, *Forum Eksploatatora*, 5 (86) (2016) 50-55.
- [32] Czarnota, J., Masłoń, A., Aspekty ekologiczne przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych, *Zrównoważony rozwój społeczno-gospodarczy determinantą ochrony dóbr przyrodniczych i kulturowych oraz rozwoju turystyki zrównoważony rozwój społeczno-gospodarczy determinantą ochrony dóbr przyrodniczych i kulturowych oraz rozwoju turystyki*, (2017) 39-59.
- [33] Kołecka, K., Obarska-Pempkowiak, H., Gajewska, M., Polish experience in operation of sludge treatment reed beds, *Ecological Engineering*, 120 (2018) 405-410. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.06.022>.

-
- [34] Kołeczka, K., Obarska-Pempkowiak, H., Potential fertilizing properties of sewage sludge treated in the sludge treatment reed beds (STRB), *Water Science and Technology*, 68 (2013) 1412-1418. DOI: 10.2166/wst.2013.393.
- [35] Kołeczka, K., Gajewska, M., Obarska-Pempkowiak, H., Rohde, D., Integrated dewatering and stabilization system as an environmentally friendly technology in sewage sludge management in Poland, *Ecological Engineering*, 98 (2017) 346-353. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.08.011>.
- [36] Sengupta, S., Pandit, A., Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer, *Water Research*, 45 (2011) 3318-3330. DOI: 10.1016/j.watres.2011.03.044.
- [37] Mehta, C.M., Khunjar, W.O., Nguyen, V., Tait, S., Batstone, D.J., Technologies to Recover Nutrients from Waste Streams: A Critical Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45 (2015) 385-427. DOI: 10.1080/10643389.2013.866621.
- [38] Do, D.D., Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Chemical Engineering. Vol. 2. 1998.
- [39] Bartczak, P., Assessment of the sorption capacity of natural materials in removing selected inorganic and organic compounds, taking into account water applications (doctoral dissertation, 2017), (2017).
- [40] Dabrowski, A., Adsorption - from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (2001) 135-224. DOI: 10.1016/s0001-8686(00)00082-8.
- [41] Webber, T.W., Chakkravorti, R.K., Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE J.* 20 (1974) 228-238., (1974).
- [42] Warchoł, J., Investigation and modeling of ion sorption equilibrium in the liquid-solid system. 2012, Łódź: Polish Academy of Sciences.
- [43] Foo, K.Y., Hameed, B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 2-10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [44] Lagergren, S., About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39., (1898).
- [45] Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451-465. DOI: 10.1016/s0032-9592(98)00112-5.
- [46] Bus, A., Karczmarczyka, A., Baryla, A., Phosphorus reactive materials for permeable reactive barrier filling - lifespan estimations, *Desalination and Water Treatment*, 245 (2022) 9-15. DOI: 10.5004/dwt.2022.27905.
- [47] Vohla, C., Koiv, M., Bavor, H.J., Chazarenc, F., Mander, U., Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands-A review, *Ecological Engineering*, 37 (2011) 70-89. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2009.08.003.
- [48] Wendling, L.A., Blomberg, P., Sarlin, T., Priha, O., Arnold, M., Phosphorus sorption and recovery using mineral-based materials: Sorption mechanisms and potential phytoavailability, *Applied Geochemistry*, 37 (2013) 157-169. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2013.07.016.
- [49] Nesme, T., Withers, P.J.A., Sustainable strategies towards a phosphorus circular economy, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 104 (2016) 259-264. DOI: 10.1007/s10705-016-9774-1.
- [50] Gubernat, S., Masłoń, A., Czarnota, J., Koszelnik, P., Reactive Materials in the Removal of Phosphorus Compounds from Wastewater-A Review, *Materials*, 13 (2020) 3377. DOI: 10.3390/ma13153377.
- [51] Li, R.H., Wang, J.J., Zhou, B.Y., Awasthi, M.K., Ali, A., Zhang, Z.Q., Lahori, A.H., Mahar, A., Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute, *Bioresource Technology*, 215 (2016) 209-214. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.02.125.
- [52] Bunce, J.T., Ndam, E., Ofiteru, I.D., Moore, A., Graham, D.W., A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems, *Frontiers in Environmental Science*, 6 (2018) 15. DOI: 10.3389/fenvs.2018.00008.

- [53] Masłoń, A., Czarnota, J., Efficiency of Brick Dust and Powdered Ceramsite in the Phosphorus Removal from Wastewater *Journal of Ecological Engineering*, 21 (2020) 63–71.
- [54] Xiong, W.H., Peng, J., Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent, *Water Research*, 42 (2008) 4869-4877. DOI: 10.1016/j.watres.2008.09.030.
- [55] Siwek, H., Bartkowiak, A., Włodarczyk, M., Adsorption of Phosphates from Aqueous Solutions on Alginate/Goethite Hydrogel Composite, *Water*, 11 (2019) 13. DOI: 10.3390/w11040633.
- [56] Wang, Y., He, H., Zhang, N., Shimizu, K., Lei, Z.F., Zhang, Z.Y., Efficient capture of phosphate from aqueous solution using acid activated akadama clay and mechanisms analysis, *Water Science and Technology*, 78 (2018) 1603-1614. DOI: 10.2166/wst.2018.441.
- [57] Yahya, K., Ba, M., Msadok, I., Mlayah, A., Srasra, E., Hamdi, N., Removal of phosphate from synthetic wastewater: A comparative study between both activated clays using an experimental design methodology, *Water Environment Research*, 94 (2022) 15. DOI: 10.1002/wer.10800.
- [58] Haddad, K., Jellali, S., Jaouadi, S., Benlifa, M., Mlayah, A., Hamzaoui, A.H., Raw and treated marble wastes reuse as low cost materials for phosphorus removal from aqueous solutions: Efficiencies and mechanisms, *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 75-87. DOI: 10.1016/j.crci.2014.07.006.
- [59] Karaca, S., Gurses, A., Ejder, M., Acikyildiz, M., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 277 (2004) 257-263. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.04.042.
- [60] Xiong, J.B., Qin, Y., Islam, E., Yue, M., Wang, W.F., Phosphate removal from solution using powdered freshwater mussel shells, *Desalination*, 276 (2011) 317-321. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.066.
- [61] Brogowski, Z., Renman, G., Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment, *Polish Journal of Environmental Studies*, 13 (2004) 15-20.
- [62] Cucarella, V., Zaleski, T., Mazurek, R., Phosphorus sorption capacity of different types of opoka *J. Environ. Qual.*, 38 (2009) 381-392.
- [63] 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, *Journal of Colloid and Interface Science*, 304 (2006) 300-306. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.09.011.
- [64] Altundogan, H.S., Tumen, F., Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite II: the activation study, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78 (2003) 824-833. DOI: 10.1002/jctb.860.
- [65] Penn, C.J., Bryant, R.B., Callahan, M.P., McGrath, J.M., Use of Industrial By-products to Sorb and Retain Phosphorus, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 42 (2011) 633-644. DOI: 10.1080/00103624.2011.550374.
- [66] Li, Y.Z., Liu, C.J., Luan, Z.K., Peng, X.J., Zhu, C.L., Chen, Z.Y., Zhang, Z.G., Fan, J.H., Jia, Z.P., Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 374-383. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.011.
- [67] Xu, D.F., Xu, J.M., Wu, J.J., Muhammad, A., Studies on the phosphorus sorption capacity of substrates used in constructed wetland systems, *Chemosphere*, 63 (2006) 344-352. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.036.
- [68] Li, J.G., Wu, B.R., Zhou, T., Chai, X.L., Preferential removal of phosphorus using modified steel slag and cement combination for its implications in engineering applications, *Environmental Technology & Innovation*, 10 (2018) 264-274. DOI: 10.1016/j.eti.2018.02.007.
- [69] Lama, N.H., Ma, H.T., Bashir, M.J.K., Eppe, G., Avti, P., Nguyen, T.T., Removal of phosphate from wastewater using coal slag, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, (2020) 11. DOI: 10.1080/03067319.2019.1708907.

- [70] Oguz, E., Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag, *Journal of Hazardous Materials*, 114 (2004) 131-137. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.07.010.
- [71] Kuwahara, Y., Yamashita, H., Phosphate Removal from Aqueous Solutions Using Calcium Silicate Hydrate Prepared from Blast Furnace Slag, *Isij International*, 57 (2017) 1657-1664. DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-123.
- [72] Renman, G., Renman, A. Sustainable use of crushed autoclaved aerated concrete (CAAC) as a filter medium in wastewater purification. in WASCON 2012 Proceedings. 2012. Sweden.
- [73] Agyeia, M., Strydomb, C.A., Potgieterc, J.H., The removal of phosphate ions from aqueous solution by fly ash, slag, ordinary Portland cement and related blends, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002).
- [74] Zhu, D., Chen, Y., Yang, H., Wang, S., Wang, X., Zhang, S., Chen, H., Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticle-containing biochar composites for efficient phosphorus removal from aqueous solution, *Chemosphere*, 247 (2020) DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.125847.
- [75] Li, J., Li, B., Huang, H.M., Lv, X.M., Zhao, N., Guo, G.J., Zhang, D.D., Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge, *Science of the Total Environment*, 687 (2019) 460-469. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.400.
- [76] Luo, D., Wang, L.Y., Nan, H.Y., Cao, Y.J., Wang, H., Kumar, T.V., Wang, C.Q., Phosphorus adsorption by functionalized biochar: a review, *Environmental Chemistry Letters*, (2022) 28. DOI: 10.1007/s10311-022-01519-5.
- [77] Zhao, R., Hu, Y.C., Ding, W., Ren, K., Gou, X.Y., Zhao, C., Zheng, H.L., Simultaneous oxidation and adsorption of phosphite by magnetic La-2(CO₃)(3)/CoFe₂O₄/biochar composite with peroxymonosulfate, *Chemical Engineering Journal*, 451 (2023) 10. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138918.
- [78] Ma, X.L., Li, S.Q., Ren, H., Zhang, Y., Ma, Z.C., Egg White-Mediated Fabrication of Mg/Al-LDH-Hard Biochar Composite for Phosphate Adsorption, *Molecules*, 27 (2022) 11. DOI: 10.3390/molecules27248951.
- [79] Hao, H., Wang, Y., Shi, B., NaLa(CO₃)(2) hybridized with Fe₃O₄ for efficient phosphate removal: Synthesis and adsorption mechanistic study, *Water Res*, 155 (2019) 1-11. DOI: 10.1016/j.watres.2019.01.049.
- [80] Karczmarczyk, A., Woja, K., Bliska, P., Baryła, A., Bus, A., The efficiency of filtration materials (Polonite® and Leca®) supporting phosphorus removal in on site treatment systems with wastewater infiltration, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich (Infrastructure and Ecology of Rural Areas)*, 4 (2017) 1401-1413.
- [81] 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*, 650 (2019) 249-256. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.034.
- [82] Bus, A., Karczmarczyk, A., Baryła, A., Choosing of reactive material for phosphorous removal from water and wastewater on the example of lightweight aggregate Pollytag®, *Inżynieria Ekologiczna*, 39 (2014) 33-41. DOI: <https://doi.org/10.12912/2081139X.48>.
- [83] Adam, K., Krogstad, T., Vrale, L., Sovik, A.K., Jenssen, P.D., Phosphorus retention in the filter materials shellsand and Filtralite P (R) - Batch and column experiment with synthetic P solution and secondary wastewater, *Ecological Engineering*, 29 (2007) 200-208. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2006.09.021.
- [84] Faccenna, C., Soligo, M., Billi, A., De Filippis, L., Funiciello, R., Rossetti, C., Tuccimei, P., Late Pleistocene depositional cycles of the Lapis Tiburtinus travertine (Tivoli, Central Italy): Possible influence of climate and fault activity, *Global and Planetary Change*, 63 (2008) 299-308. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2008.06.006.
- [85] Fouke, B.W., Farmer, J.D., Des Marais, D.J., Pratt, L., Sturchio, N.C., Burns, P.C., Discipulo, M.K., Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park,

- USA), *Journal of Sedimentary Research*, 70 (2000) 565-585. DOI: 10.1306/2dc40929-0e47-11d7-8643000102c1865d.
- [86] Kozłowski, S., Surowce skalne Polski. 1986, Warszawa: Wydawnictwo Geologiczne.
- [87] Manecki, A.M., M., Przewodnik do petrografii. 2008, Kraków: Wydawnictwa AGH.
- [88] Bonewitz, R., *Rocks & Minerals*. 2. 2012, London: Dorling Kindersley Ltd.
- [89] Chutkowski, M., Petrus, R., Warchoń, J., Koszelnik, P., Sorption equilibrium in processes of metal ion removal from aqueous environment. Statistical verification of mathematical models, *Przemysł Chemiczny* 87 (2008) 436-438.
- [90] Langmuir, I., THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM, *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
- [91] Freundlich, H.M.F., Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem*, 57 (1906) 385-470.
- [92] A.W. Marczewski, M.J., A New Isotherm Equation for Single-Solute Adsorption from Dilute Solutions on Energetically Heterogeneous Solids, *Monatshefte für Chemie* 114 (1983) 711-715.
- [93] Petrus, R., Warchoń, J., Chutkowski, M., Kinetics of aqueous environment pollutants sorption on natural sorbents, *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk*, 7 (2006) 33-52.
- [94] Zapater-Pereyra, M., Mallocci, E., van Bruggen, M.A., Lens, P.N.L., Use of marine and engineered materials for the removal of phosphorus from secondary effluent, *Ecological Engineering*, 73 (2014) 635-642. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.09.112.
- [95] Liu, Y., Sheng, X., Dong, Y.H., Ma, Y.J., Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH, *Desalination*, 289 (2012) 66-71. DOI: 10.1016/j.desal.2012.01.011.
- [96] Johansson, L., Industrial by-products and natural substrata as phosphorus sorbents, *Environmental Technology*, 20 (1999) 309-316. DOI: 10.1080/09593332008616822.
- [97] Wu, J., Tang, X., Yang, G., Sun, B.Y., Yang, Q., Ieee, Removing phosphorus from phosphorus-containing industrial wastewater using modified marble powder as chemical precipitant, in 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. 2010.
- [98] Bartczak, P., Assessment of the sorption capacity of natural materials in removing selected inorganic and organic compounds, taking into account water applications 2017.
- [99] Józwiakowski, K., Próba zwiększenia skuteczności usuwania fosforu w modelu oczyszczalni ścieków, *Inżynieria Rolnicza* 5(2006) 249-256.
- [100] Nilson, C., Phosphorus removal in reactive filter materials—factors affecting the sorption capacity TRITA LWR LIC 2066. 2012.
- [101] Bus, A., Karczmarczyk, A., Properties of lime-siliceous rock opoka as reactive material to remove phosphorous from water and wastewater, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich (Infrastructure and Ecology of Rural Areas)*, (2014) 227-238.
- [102] Renman, A., Renman, G., Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material Polonite in wastewater filtration systems, *Chemosphere*, 79 (2010) 659-664. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.02.035.
- [103] Hedstrom, A., Wollastonite as reactive filter medium for sorption of wastewater ammonium and phosphorus, *Environmental Technology*, 27 (2006) 801-809. DOI: 10.1080/09593332708618693.
- [104] Li, L.Y., Zhang, H., Wang, D.Q., Influencing Factors of Limestone Sorption and its Usage in Advanced Wastewater Treatment for Phosphorus Removal. Proceedings of the 4th International Conference on Environmental Technology and Knowledge Transfer, ed. M. Nelles, K. Wu, J. Cai, J.J. Cheng. 2012, Hefei: Chinese German Cent Environ Technol & Knowl Transfer-Cetk. 316-321.
- [105] Zhang, Y., Kou, X.Y., Lu, H.S., Lv, X.J., The feasibility of adopting zeolite in phosphorus removal from aqueous solutions, *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 4298-4304. DOI: 10.1080/19443994.2013.803317.

- [106] Johansson, L., Hylander, L., Phosphorus removal from wastewater by filter media: retention and estimated plant availability of sorbed phosphorus, *Journal of the Polish Academy of Science*, 48 (1998) 397-409.
- [107] Zhu, D.C., Chen, Y.Q., Yang, H.P., Wang, S.H., Wang, X.H., Zhang, S.H., Chen, H.P., Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticle-containing biochar composites for efficient phosphorus removal from aqueous solution, *Chemosphere*, 247 (2020) DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.125847.
- [108] Yan, L.G., Xu, Y.Y., Yu, H.Q., Xin, X.D., Wei, Q., Du, B., Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 244-250. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.086.
- [109] Kuroki, V., Bosco, G.E., Fadini, P.S., Mozeto, A.A., Cestari, A.R., Carvalho, W.A., Use of a La(III)-modified bentonite for effective phosphate removal from aqueous media, *Journal of Hazardous Materials*, 274 (2014) 124-131. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.023.
- [110] Garbarczyk, C., *Hydromechanics of water filtration 2010*, Warsaw: Scientific and Technical Publishing House.
- [111] Tomaszewicz, M., Kotyczka-Morańska, M., Zuwała, J., Analysis of the possibility of using thermogravimetric analysis for quick determination of ignition losses in fly ash, in *Energy ashes. 2016, Polish Union of Combustion By-products: Zakopane*.
- [112] Carrillo, V., Fuentes, B., Gomez, G., Vidal, G., Characterization and recovery of phosphorus from wastewater by combined technologies, *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 19 (2020) 389-418. DOI: 10.1007/s11157-020-09533-1.
- [113] Karaca, S., Gurses, A., Ejder, M., Acikyildiz, M., Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite, *Journal of Hazardous Materials*, 128 (2006) 273-279. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.08.003.
- [114] Karageorgiou, K., Paschalis, M., Anastassakis, G.N., Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2007) 447-452. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.038.
- [115] Abeynaike, A., Wang, L.Y., Jones, M.I., Patterson, D.A., Pyrolysed powdered mussel shells for eutrophication control: effect of particle size and powder concentration on the mechanism and extent of phosphate removal, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 6 (2011) 231-243. DOI: 10.1002/apj.426.
- [116] Altundogan, H.S., Tumen, F., Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: Effect of pH on the adsorption of various phosphates, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (2002) 77-85. DOI: 10.1002/jctb.525.
- [117] Yin, H.B., Yun, Y., Zhang, Y.L., Fan, C.X., Phosphate removal from wastewaters by a naturally occurring, calcium-rich sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 198 (2011) 362-369. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.072.
- [118] Zhang, L.A., Hong, S., He, J., Gan, F.X., Ho, Y.S., Adsorption characteristic studies of phosphorus onto laterite, *Desalination and Water Treatment*, 25 (2011) 98-105. DOI: 10.5004/dwt.2011.1871.
- [119] Jia, C.R., Dai, Y.R., Wu, C.Y., Wu, Z.B., Liang, W., ADSORPTION CHARACTERISTICS OF USED CEMENT FOR PHOSPHORUS REMOVAL FROM WASTEWATER, *Fresenius Environmental Bulletin*, 22 (2013) 2910-2915.
- [120] Shao, Q., Zhang, Y., Liu, Z., Long, L.Z., Liu, Z.Z., Chen, Y.Q., Hu, X.M., Lu, M.M., Huang, L.Z., Phosphorus and nitrogen recovery from wastewater by ceramsite: Adsorption mechanism, plant cultivation and sustainability analysis, *Science of the Total Environment*, 805 (2022) 12. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150288.
- [121] Alvarez-Ayuso, E., Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Moreno, N., Izquierdo, M., Font, O., Moreno, T., Diez, S., Vazquez, E., Barra, M., Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 175-183. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.008.
- [122] Barbosa, V.F.F., MacKenzie, K.J.D., Thaumaturgo, C., Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers,

- International Journal of Inorganic Materials*, 2 (2000) 309-317. DOI: 10.1016/s1466-6049(00)00041-6.
- [123] Boke, H., Cizer, O., Ipekoglu, B., Ugurlu, E., Serifaki, K., Toprak, G., Characteristics of lime produced from limestone containing diatoms, *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 866-874. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2006.12.010.
- [124] Sdiri, A., Higashi, T., Hatta, T., Jamoussi, F., Tase, N., Mineralogical and spectroscopic characterization, and potential environmental use of limestone from the Abiod formation, Tunisia, *Environmental Earth Sciences*, 61 (2010) 1275-1287. DOI: 10.1007/s12665-010-0450-5.
- [125] Tchadjie, L.N., Djobo, J.N.Y., Ranjbar, N., Tchakoute, H.K., Kenne, B.B.D., Elimbi, A., Njopwouo, D., Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis, *Ceramics International*, 42 (2016) 3046-3055. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.10.091.
- [126] Rocha, C., Peterson, J.A., Jalandoni, A., Chianelli, R.R., Ma, L., Paleoenvironmental investigations, chemical analysis and characterization of underwater strata of Marigondon Cave, *Quaternary International*, 431 (2017) 223-231. DOI: 10.1016/j.quaint.2014.04.005.
- [127] Zhang, W., Gago-Ferrero, P., Gao, Q.J., Ahrens, L., Blum, K., Rostvall, A., Bjorlenius, B., Andersson, P.L., Wiberg, K., Haglund, P., Renman, G., Evaluation of five filter media in column experiment on the removal of selected organic micropollutants and phosphorus from household wastewater, *Journal of Environmental Management*, 246 (2019) 920-928. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.05.137.
- [128] Mabroum, S., Taha, Y., Benzaazoua, M., Hakkou, R. Recycling of marls from phosphate by-products to produce alkali-activated geopolymers. in International Conference on Phosphates (ICP) - Fundamentals, Processes and Technologies (ICP). 2020. Mohammed VI Polytechn Univ, Benguerir, MEXICO: Elsevier.
- [129] Gustafsson, J.P., Renman, A., Renman, G., Poll, K., Phosphate removal by mineral-based sorbents used in filters for small-scale wastewater treatment, *Water Research*, 42 (2008) 189-197. DOI: 10.1016/j.watres.2007.06.058.
- [130] Rakhimova, N.R., Rakhimov, R.Z., Morozov, V.P., Gaifullin, A.R., Potapova, L.I., Gubaidullina, A.M., Osin, Y.N., Marl-based geopolymers incorporated with limestone: A feasibility study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 492 (2018) 1-10. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.015.
- [131] Destainville, A., Champion, E., Bernache-Assollant, D., Laborde, E., Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate, *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003) 269-277. DOI: 10.1016/s0254-0584(02)00466-2.
- [132] Dalahmeh, S.S., Stenstrom, Y., Jebrane, M., Hylander, L.D., Daniel, G., Heinmaa, I., Efficiency of Iron- and Calcium-Impregnated Biochar in Adsorbing Phosphate From Wastewater in Onsite Wastewater Treatment Systems, *Frontiers in Environmental Science*, 8 (2020) DOI: 10.3389/fenvs.2020.538539.
- [133] Bekiaris, G., Peltre, C., Jensen, L.S., Bruun, S., Using FTIR-photoacoustic spectroscopy for phosphorus speciation analysis of biochars, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 168 (2016) 29-36. DOI: 10.1016/j.saa.2016.05.049.
- [134] Choi, J.W., Lee, S.Y., Lee, S.H., Kim, J.E., Park, K.Y., Kim, D.J., Hong, S.W., Comparison of Surface-Modified Adsorbents for Phosphate Removal in Water, *Water Air and Soil Pollution*, 223 (2012) 2881-2890. DOI: 10.1007/s11270-011-1072-6.
- [135] Kumar, K.V., de Castro, M.M., Martinez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., A site energy distribution function from Toth isotherm for adsorption of gases on heterogeneous surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 5753-5759. DOI: 10.1039/c0cp00902d.
- [136] Tseng, R.L., Wu, F.C., Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant, *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008) 277-287. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.061.
- [137] Boujelben, N., Bouzid, J., Elouear, Z., Feki, A., Jamoussi, F., Montiel, A., Phosphorus removal from aqueous solution using iron coated natural and engineered sorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 103-110. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.057.

- [138] Ekaterina K. Gunawan, Warmadewanthi, Liu, J.C., Removal of phosphate and fluoride from optoelectronic wastewater by calcite, *Int. J. Environmental Technology and Management*, Vol. 12, Nos. 2/3/4, 2010, (2010).
- [139] Bellier, N., Chazarenc, F., Comeau, Y., Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite, *Water Research*, 40 (2006) 2965-2971. DOI: 10.1016/j.watres.2006.05.016.
- [140] Molle, P., Lienard, A., Grasmick, A., Iwema, A., Kabbabi, A., Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands, *Water Science and Technology*, 51 (2005) 193-203.
- [141] Drizo, A., Frost, C.A., Grace, J., Smith, K.A., Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems, *Water Research*, 33 (1999) 3595-3602. DOI: 10.1016/s0043-1354(99)00082-2.
- [142] Renman, G., Renman, A., Sustainable use of crushed autoclaved aerated concrete (CAAC) as a filter medium in wastewater purification, in WASCON 2012 Proceedings. 2012.
- [143] Bus, A., Kaczmarczyk, A., Baryła, A., Choosing of reactive material for phosphorous removal from water and wastewater on the example of lightweight aggregate Pollytag®. *Inżynieria Ekologiczna*, 39, 33–41, (2014).
- [144] Zhang, B.Y., Wang, X.L., Li, S.M., Liu, Y.Y., An, Y.C., Zheng, X.T., Preferable Adsorption of Nitrogen and Phosphorus from Agricultural Wastewater Using Thermally Modified Zeolite-Diatomite Composite Adsorbent, *Water*, 11 (2019) DOI: 10.3390/w11102053.
- [145] Sočo, E., Domoń, A., Papciak, D., Michel, M.M., Cieniek, B., Pająk, D., Characteristics of the Properties of Absodan Plus Sorbent and Its Ability to Remove Phosphates and Chromates from Aqueous Solutions, *Materials (Basel)*, 15 (2022) DOI: 10.3390/ma15103540.
- [146] Józwiakowski, K., Gajewska, M., Pytka, A., Marzec, M., Gizińska-Górna, M., Jucherski, A., Walczowski, A., Nastawny, M., Kamińska, A., Baran, S., Influence of the particle size of carbonate-siliceous rock on the efficiency of phosphorous removal from domestic wastewater, *Ecological Engineering*, 98 (2017) 290-296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.006>.
- [147] Wasik, E., Bugajski, P., Chmielowski, K., Nowak, A., Mazur, R., Crystallization of struvite and hydroxyapatite during removal of biogenic compounds on the filter bed, *Przemysł Chemiczny*, 96 (2017) 1739-1743. DOI: 10.15199/62.2017.8.27.
- [148] Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R.P., Comeau, Y., Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite, *Water Research*, 40 (2006) 1547-1554. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.001.
- [149] Gubernat, S., Czarnota, J., Masłoń, A., Koszelnik, P., EFFECTIVENESS OF WASTEWATER POST-TREATMENT IN FILTER COLUMNS WITH THE USE OF MINERAL MATERIALS, *Journal of Civil Engineering, Environment and Architecture*, 37 (2020) 47-58. DOI: 10.7862/rb.2020.4
- [150] Jucherski, A., Walczowski, A., Bugajski, P., Józwiakowski, K., Rodziewicz, J., Janczukowicz, W., Wu, S., Kasprzyk, M., Gajewska, M., Mielcarek, A., Long-term operating conditions for different sorption materials to capture phosphate from domestic wastewater, *Sustainable Materials and Technologies*, 31 (2022) e00385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00385>.
- [151] Chmielowski, K., Mazur, R., Nowak, A., Bedla, D., Mazurkiewicz, J., Spychała, M., Efficiency of Nutrient Removal from Household Wastewater in Nonwoven Bioreactors, *Polish Journal of Environmental Studies*, 28 (2019) 2099-2108. DOI: 10.15244/pjoes/90624.
- [152] Jucherski, A., Nastawny, M., Walczowski, A., Józwiakowski, K., Gajewska, M., Suitability studies of alkaline filtration materials for phosphates removal from biologically treated domestic sewage, *Environmental Protection*, 39 (2017) 33-38.
- [153] Sarin, V., Singh, T.S., Pant, K.K., Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1986-1993. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.10.001.

-
- [154] Xu, X., Gao, B.Y., Yue, Q.Y., Zhong, Q.Q., Sorption of phosphate onto giant reed based adsorbent: FTIR, Raman spectrum analysis and dynamic sorption/desorption properties in filter bed, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 5278-5282. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.10.130.
- [155] Sobczak-Kupiec, A., Wzorek, Z., Właściwości fizykochemiczne ortofosforanów wapnia istotnych dla medycyny - TCP I HAp, *CHEMIA Czasopismo Techniczne*, 107 (2010) 310-322.

10. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1. Materiały wykorzystane do badań a) margiel b) trawertyn c) Polonite®	26
Rysunek 2. Trawertyn prażony w temperaturze a) 500°C b) 650°C c) 700°C	26
Rysunek 3. Margiel prażony w temperaturze a) 700°C b) 900°C c) 1000°C	26
Rysunek 4. Wpływ temperatury prażenia trawertynu na efektywność wiązania fosforu i przewodność roztworu po procesie (Gubernat i in. 2022, zał. A2)	41
Rysunek 5. Wpływ temperatury prażenia margla na efektywność wiązania fosforu i przewodność roztworu po procesie (Gubernat i in. 2022, zał. A2)	43
Rysunek 6. Wpływ wielkości frakcji na zdolność wiązania fosforu przez badane materiały (Gubernat i in. 2022, zał. A2)	45
Rysunek 7. Wpływ prędkości wytrząsania na zdolność wiązania fosforu przez badane materiały (Gubernat i in. 2022, zał. A2)	46
Rysunek 8. Wpływ czasu wytrząsania na efektywność wiązania fosforu przez badane materiały (Gubernat i in. 2022, zał. A2)	47
Rysunek 9. Skład pierwiastkowy badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A3)	50
Rysunek 10. Gęstość i powierzchnia właściwa BET badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A3)	51
Rysunek 11. Średni rozmiar i objętość porów badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A3)	52
Rysunek 12. Fotografie materiałów wykonane z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (powiększenie 5k) a) margiel surowy b) trawertyn surowy c) Polonite® d) margiel prażony w 700°C e) margiel prażony w 900°C f) margiel prażony w 1000°C g) trawertyn prażony w 500°C h) trawertyn prażony w 650°C i) trawertyn prażony w 700°C (Gubernat i in. 2023, zał. A3)	54
Rysunek 13. Mapa rozmieszczenia pierwiastków chemicznych na materiałach po procesie sorpcji z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM-EDS (powiększenie 1k) a) margiel surowy b) margiel prażony w 1000°C c) trawertyn surowy d) trawertyn prażony w 700°C e) Polonite® (Gubernat i in. 2023, zał. A3)	55
Rysunek 14. Wpływ wielkości dawki na efektywność wiązania fosforu przez badane materiały (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	58
Rysunek 15. Wpływ wielkości dawki na pojemność sorpcyjną badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	58

Rysunek 16. Wpływ pH roztworu wyjściowego na skuteczność zatrzymywania fosforu przez badane materiały (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	60
Rysunek 17. Efektywność margla surowego przy temperaturach procesu 18°C i 25°C (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	62
Rysunek 18. Efektywność margla prażonego przy temperaturach procesu 18°C i 25°C (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	62
Rysunek 19. Efektywność trawertynu surowego przy temperaturach procesu 18°C i 25°C (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	62
Rysunek 20. Efektywność trawertynu prażonego przy temperaturach procesu 18°C i 25°C (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	63
Rysunek 21. Efektywność materiału Polonite® przy temperaturach procesu 18°C i 25°C (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	63
Rysunek 22. Pojemność sorpcyjna materiałów w temperaturze 18°C i 25°C dla różnych zakresów pH (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	64
Rysunek 23. Fotografie i widma z mapowania SEM/EDS trawertynu surowego przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	65
Rysunek 24. Fotografie i widma z mapowania SEM/EDS trawertynu prażonego przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	65
Rysunek 25. Fotografie i widma z mapowania SEM/EDS margla surowego przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	66
Rysunek 26. Fotografie i widma z mapowania SEM/EDS margla prażonego przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	66
Rysunek 27. Fotografie i widma z mapowania SEM/EDS materiału Polonite® przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	67
Rysunek 28. Widmo FT-IR surowego trawertynu przed i po procesie sorpcji (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	68
Rysunek 29. Widmo FT-IR surowego margla przed i po procesie sorpcji fosforu (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	69
Rysunek 30. Widmo FT-IR margla prażonego przed i po procesie sorpcji fosforu (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	69
Rysunek 31. Widmo FT-IR trawertynu prażonego przed i po procesie sorpcji fosforu (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	70
Rysunek 32. Widmo FT-IR materiału Polonite® przed i po procesie sorpcji fosforu (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	70

Rysunek 33. Wyznaczone modele izoterm dla trawertynu surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	71
Rysunek 34. Wyznaczone modele izoterm dla trawertynu prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	72
Rysunek 35. Wyznaczone modele izoterm dla margla surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	73
Rysunek 36. Wyznaczone modele izoterm dla margla prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	74
Rysunek 37. Wyznaczone modele izoterm dla materiału Polonite® (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	75
Rysunek 38. Modele kinetyczne wyznaczone dla procesu sorpcji fosforu przez trawertyn surowy (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	79
Rysunek 39. Modele kinetyczne wyznaczone dla procesu sorpcji fosforu przez margiel surowy (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	80
Rysunek 40. Modele kinetyczne wyznaczone dla procesu sorpcji fosforu przez materiał Polonite® (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	80
Rysunek 41. Modele kinetyczne wyznaczone dla procesu sorpcji fosforu przez trawertyn prażony (Gubernat i in. 2023, zał. A4)	81
Rysunek 42. Modele kinetyczne wyznaczone dla procesu sorpcji fosforu przez margiel prażony (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	82
Rysunek 43. Redukcja fosforu i krzywa przebiecia w badaniach kolumnowych dla margla surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A5).....	85
Rysunek 44. Redukcja fosforu i krzywa przebiecia w badaniach kolumnowych dla margla prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A5).....	86
Rysunek 45. Redukcja fosforu i krzywa przebiecia w badaniach kolumnowych dla trawertynu surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A5).....	87
Rysunek 46. Redukcja fosforu i krzywa przebiecia w badaniach kolumnowych dla trawertynu prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A5).....	88
Rysunek 47. Redukcja fosforu i krzywa przebiecia w badaniach kolumnowych dla materiału Polonite® (Gubernat i in. 2023, zał. A5)	88
Rysunek 48. Wyniki badań desorpcji fosforu w badaniach kolumnowych dla margla surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A5)	91
Rysunek 49. Wyniki badań desorpcji fosforu w badaniach kolumnowych dla margla prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A5)	92

Rysunek 50. Wyniki badań desorpcji fosforu w badaniach kolumnowych dla trawertynu surowego (Gubernat i in. 2023, zał. A5).....	92
Rysunek 51. Wyniki badań desorpcji fosforu w badaniach kolumnowych dla trawertynu prażonego (Gubernat i in. 2023, zał. A5).....	93
Rysunek 52. Wyniki badań desorpcji fosforu w badaniach kolumnowych dla materiału Polonite® (Gubernat i in. 2023, zał. A5)	93
Rysunek 53. Wymywanie z badanych materiałów a) pierwiastków w śladowych ilościach b) wapnia (Gubernat i in. 2023, zał. A5).....	97

11. SPIS TABEL

Tabela 1. Zestawienie publikacji stanowiących rozprawę doktorską	12
Tabela 2. Skład fazowy trawertynu [86, 87]	24
Tabela 3. Skład fazowy margla [86, 87].....	25
Tabela 4. Cele i metodyka badań dla etapów I i II.....	31
Tabela 5. Cele i metodyka badań dla etapów III–V	32
Tabela 6. Wartości poszczególnych parametrów izoterm wyznaczonych dla badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	76
Tabela 7. Parametry izoterm dla wybranych materiałów zgodnie z danymi literaturowymi (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	78
Tabela 8. Wartości wyznaczonych parametrów modeli kinetycznych dla badanych materiałów (Gubernat i in. 2023, zał. A4).....	83
Tabela 9. Efektywność procesu desorpcji fosforu badanych materiałów dla poszczególnych roztworów desorbujących (Gubernat i in. 2023, zał. A5).....	94
Tabela 10. Wartości pH i przewodności ekstraktów wodnych przed i po procesie wstrząsania (Gubernat i in. 2023, zał. A5).....	98

12. SPIS ZAŁĄCZNIKÓW

Załącznik A1: publikacja Gubernat, S.; Masłoń, A.; Czarnota, J.; Koszelnik, P.: **Reactive materials in the removal of phosphorus compounds from wastewater—A review.** *Materials* 2020, 13, 3377, wraz z kopią oświadczenia Współautorów w sprawie wkładu w przygotowanie publikacji z dnia 16.05.2023 r.

Załącznik A2: publikacja Gubernat, S.; Masłoń, A.; Czarnota, J.; Koszelnik, P.: **Phosphorus removal from wastewater using marl and travertine and their thermal modifications.** *Desalination and Water Treatment* 2022, 275, 35–46, wraz z kopią oświadczenia Współautorów w sprawie wkładu w przygotowanie publikacji z dnia 16.05.2023 r.

Załącznik A3: publikacja Gubernat, S.; Czarnota, J.; Masłoń, A.; Koszelnik, P.: **Physicochemical Properties of Marl and Travertine and their Thermally Modified Forms in the Perspective of Phosphorus Removal from Wastewater.** *Journal of Ecological Engineering* 2023, 24(5), 56–65, wraz z kopią oświadczenia Współautorów w sprawie wkładu w przygotowanie publikacji z dnia 16.05.2023 r.

Załącznik A4: publikacja Gubernat, S.; Masłoń, A.; Czarnota, J.; Koszelnik, P.; Chutkowski, M.; Tupaj, M.; Gumieniak, J.; Kramek, A.; Galek, T.: **Removal of Phosphorus with the Use of Marl and Travertine and Their Thermally Modified Forms—Factors Affecting the Sorption Capacity of Materials and the Kinetics of the Sorption Process.** *Materials* 2023, 16(3), 1225, wraz z kopią oświadczenia Współautorów w sprawie wkładu w przygotowanie publikacji z dnia 16.05.2023 r.

Załącznik A5: publikacja Gubernat, S.; Czarnota, J.; Masłoń, A.; Koszelnik, P., Pękala, A.; Skwarczyńska-Wojśa, A.: **Efficiency of phosphorus removal and recovery from wastewater using marl and travertine and their thermally treated forms.** *Journal of Water Process Engineering* 2023, 53, 103642, wraz z kopią oświadczenia Współautorów w sprawie wkładu w przygotowanie publikacji z dnia 16.05.2023 r.

Załącznik B: Wyniki badań przeprowadzonych w I etapie

Załącznik C: Wyniki badań fizykochemicznych badanych materiałów

Załącznik D: Wyniki badań przeprowadzonych w III etapie

Załącznik E: Wyniki badań przeprowadzonych w IV etapie

Załącznik F: Wyniki badań przeprowadzonych w V etapie

Załącznik G: Wyniki badań przeprowadzonych w VI etapie

13. STRESZCZENIE

Fosfor jako surowiec strategiczny, niezbędny do zaspokojenia potrzeb żywnościowych świata, jest równocześnie jednym z czynników powodujących proces eutrofizacji, co w zestawieniu z jego nieodnawialnymi zasobami, stwarza konieczność poszukiwania nowych technologii oczyszczania ścieków i wód, które oprócz efektywnego usuwania tego pierwiastka, jednocześnie umożliwią jego odzysk. Do najbardziej obiecujących i tanich technologii w tym zakresie, należy proces adsorpcji, którego rozwój jest zdeterminowany koniecznością poszukiwania nowych, bardziej efektywnych i ekologicznych materiałów adsorpcyjnych. W tym celu przeprowadzono przegląd literatury, który miał rozpoznać dotychczas zbadane sorbenty fosforu, sklasyfikować i porównać je w omawianym aspekcie. Na podstawie zebranych informacji, wybrano do badań margiel i trawertyn jako nowe sorbenty, reprezentujące grupę materiałów mineralnych z przewagą wapnia, w zakresie pierwiastków wykazujących zdolność wiązania fosforu.

Głównym celem pracy była ocena zdolności wiązania fosforu ze ścieków w procesach sorpcji i wytrącania przez margiel i trawertyn oraz ich formy poddane obróbce termicznej jak również materiał skomercjalizowany Polonite®. Materiały zostały poddane analizom, które w pierwszej kolejności miały na celu rozpoznanie potencjału w usuwaniu fosforu a następnie dobraniu optymalnych warunków sorpcji w warunkach statycznych. Dodatkowo podjęto decyzję o poddaniu margla i trawertynu obróbce termicznej w szerokim zakresie temperatur, a także zdeterminowaniu wpływu czynników takich jak dawka sorbentu, pH roztworu początkowego, temperatura procesu, na efektywność wiązania fosforu. W kolejnych etapach pracy określono maksymalne pojemności sorpcyjne materiałów i mechanizmy wiązania fosforu, których wyniki ostatecznie zostały potwierdzone w badaniach kolumnowych, które pozwoliły ocenić proces sorpcji i desorpcji w warunkach dynamicznych, jak również potencjał do bezpośredniego lub pośredniego odzysku.

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że wszystkie badane materiały wykazują zdolność wiązania fosforu na swojej powierzchni, z czego najbardziej efektywnymi sorbentami były formy prażone margla i trawertynu, które osiągały w danych warunkach ponad 98% skuteczności, podczas gdy surowe ich formy osiągały wydajność odpowiednio 89,98% i 89,82%. Najbardziej korzystną temperaturą modyfikacji margla był temperatura 1000°C natomiast trawertynu 700°C. Zastosowane parametry prowadzenia procesu w warunkach statycznych to frakcja materiału 1–2 mm, prędkość wytrząsania 350 obr./min i czas 24 godziny. W zakresie czynników oddziałujących na efektywność wiązania fosforu, margiel prażony wykazał brak wpływu wartości pH roztworu początkowego i temperatury procesu na jego skuteczność, podczas gdy pozostałe materiały charakteryzowały się zmniejszoną efektywnością zatrzymywania fosforu na swojej powierzchni w warunkach obniżonego pH (3,00) i niższej temperatury (18°C). Maksymalne pojemności sorpcyjne materiałów, ustalone w oparciu o najlepiej dopasowane modele izotermiczne to: 140,48 mg P/g dla trawertynu surowego, 282,34 mg P/g dla jego formy poddanej obróbce termicznej, 43,89 mg P/g dla margla surowego i 80,44 mg P/g dla margla prażonego w temperaturze 1000°C. W doświadczeniach kolumnowych najbardziej skuteczny okazał się margiel prażony, dla którego eksploatacja złoża była najdłuższa, zachowując redukcję fosforu przekraczającą 98%. W testach kolumnowych wraz ze zwiększeniem wielkości obciążenia hydraulicznego zmniejszała się skuteczność redukcji fosforu przez badane materiały. Na podstawie zrealizowanych badań można stwierdzić, że margiel prażony charakteryzuje się zatrzymywaniem fosforu na swojej powierzchni głównie poprzez wiązanie chemiczne, natomiast pozostałe badane sorbenty za pomocą procesów mieszanych, chemicznych i fizycznych. Jako potencjalne źródło fosforu w rolnictwie można uznać margiel surowy z uwagi na łatwe uwalnianie fosforu w obecności wody oraz duże ilości wymywanego z niego wapnia.

14. ABSTRACT

Phosphorus as a strategic raw material, necessary to meet the food needs of the world, is also one of the factors causing the eutrophication process, which, in combination with its non-renewable resources, creates the need to search for new technologies for wastewater and water treatment, which in addition to effective removal of this element, will also enable its recovery. One of the most promising and cheap technologies in this area is the adsorption process, the development of which is determined by the need to search for new, more effective and ecological adsorption materials. For this purpose, a literature review was carried out, which was to identify the phosphorus sorbents studied so far, classify and compare them in this aspect. On the basis of the collected information, marl and travertine were selected for research as new sorbents, representing a group of mineral materials with a predominance of calcium, in terms of elements showing phosphorus binding capacity.

The main objective of the study was to assess the ability to bind phosphorus from wastewater in sorption and precipitation processes by marl and travertine and their heat-treated forms as well as commercialized Polonite® material. The materials were subjected to analyses, which were first aimed at identifying the potential in phosphorus removal and then selecting optimal sorption conditions under static conditions. In addition, a decision was made to heat treat marl and travertine over a wide range of temperatures, as well as to determine the influence of factors such as sorbent dose, pH of the initial solution, process temperature, on the efficiency of phosphorus fixation. In subsequent stages of work, the maximum sorption capacities of materials and phosphorus fixation mechanisms were determined, the results of which were finally confirmed in column studies, which allowed to assess the process of sorption and desorption under dynamic conditions, as well as the potential for direct or indirect recovery of phosphorus.

The conducted research allowed to state that all the tested materials have the ability to fix phosphorus on their surface, of which the most effective sorbents were the heated forms of marl and travertine, which achieved over 98% efficiency under given conditions, while their raw forms achieved efficiency of 89,98% and 89,82%, respectively. The most favorable temperature for marl modification was 1000°C and travertine for 700°C. The parameters used in static process conditions are a material fraction of 1–2 mm, shaking speed of 350 rpm and a time of 24 hours. In terms of factors affecting the efficiency of phosphorus fixation, heated marl showed no effect of the pH value of the initial solution and the temperature of the process on its effectiveness, while the other materials were characterized by reduced phosphorus retention efficiency on their surface under conditions of reduced pH (3,00) and lower temperature (18°C). The maximum sorption capacities of the materials, determined on the basis of the best-suited isothermal models, are: 140,48 mg P/g for raw travertine, 282,34 mg P/g for its heat-treated form, 43,89 mg P/g for raw marl and 80,44 mg P/g for marl heated at 1000°C. In the column experiments, the most effective turned out to be heated marl, for which the exploitation of the deposit was the longest, maintaining phosphorus reduction exceeding 98%. In column tests, along with the increase in the size of the hydraulic load, the effectiveness of phosphorus reduction by the tested materials decreased. On the basis of the conducted research, it can be concluded that heated marl is characterized by phosphorus retention on its surface mainly through chemical bonding, while other tested sorbents by means of mixed, chemical and physical processes. Raw marl can be considered as a potential source of phosphorus in agriculture due to the easy release of phosphorus in the presence of water and large amounts of calcium leached from it.