

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.

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 bind 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.