

## 8. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania laboratoryjne określające efektywność usuwania ortofosforanów z roztworów wodnych w procesach sorpcyjnych. W doświadczeniach statycznych i dynamicznych stosowano roztwór wzorcowy oraz wody hypolimnionu odprowadzane z Jeziora Kortowskiego w czasie stagnacji letniej. Materiał sorpcyjny stanowiło kruszywo glinokrzemianowe i węglanowe o uziarnieniu 10 – 30 mm, różniące się składem chemicznym oraz parametrami fizycznymi. Szczegółowej analizie poddano keramzyt i wapień, które podczas badań statycznych wykazywały najlepsze właściwości sorpcyjne w stosunku do ortofosforanów. Przeprowadzone badania umożliwiły określenie wpływu odczynu i temperatury wód na efektywność wiązania ortofosforanów, a także wyznaczono teoretyczną maksymalną pojemność sorpcyjną kruszyw. Badania w warunkach dynamicznych wykonano w celu określenia efektywności usuwania ortofosforanów w zależności od warunków hydraulicznych oraz parametrów złoża, a także składu wypełnienia sorpcyjnego. Ponadto określono zmiany właściwości fizyczno-chemicznych wód hypolimnionu, w wyniku ich filtracji na złożach sorpcyjnych wypełnionych keramzytem i wapieniem. Ostatnim etapem pracy było przedstawienie potencjalnych rozwiązań wspomagających proces podczyszczania wód płynących, będących odbiornikiem wody odprowadzanej z hypolimnionu.

Przeprowadzone badania wykazały, że:

- Teoretyczna maksymalna pojemność sorpcyjna keramzytu i wapienia, wyznaczona za pomocą izotermy Langmuira, wynosiła poniżej  $0,02 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Przeprowadzone badania w warunkach modelowych wykazały, że pojemność sorpcyjna keramzytu wynosiła  $0,014\text{-}0,018 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ , natomiast wapienia  $0,012\text{-}0,015 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ . Uzyskanie nieco niższych wartości  $q_{max}$  w temperaturze  $10^\circ\text{C}$  świadczy o endotermicznym charakterze procesu sorpcji. Przedstawione wartości są niższe od  $q_{max}$  zaprezentowanych w literaturze, co wynika z zastosowania odmiennych pod względem fizyko-chemicznym materiałów sorpcyjnych (uziarnienie, skład chemiczny, powierzchnia właściwa) oraz roztworów (stężenie początkowe), a także warunków prowadzenia doświadczeń (odczyn, temperatura, czas kontaktu). Powodem uzyskania znacznie niższych wartości  $q_{max}$  kruszyw w stosunku do danych literaturowych może być także fakt, że większość badaczy wylicza pojemność sorpcyjną z różnicy między początkowym i końcowym stężeniem fosforu

w roztworze, podczas gdy w badaniach własnych zastosowano model Langmuira. Niniejsza praca uzupełnia zatem stan wiedzy na temat właściwości sorpcyjnych keramzytu i wapienia o dużym uziarnieniu (10-30 mm), w warunkach stężenia ortofosforanów typowych dla wód eutroficznych ( $0,1-2,0 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

- Pojemność sorpcyjna obydwu kruszyw była nieznacznie wyższa w wodzie hypolimnionu aniżeli w roztworze wzorcowym.

Maksymalna teoretyczna wielkość sorpcji dla keramzytu wynosiła  $0,018 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ , a dla wapienia  $0,020 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ . Uzyskanie wyższych (odpowiednio o 0,004 i 0,008  $\text{mg PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ ) wartości  $q_{max}$  w wodzie hypolimnionu prawdopodobnie wynikało z dodatkowego źródła jonów wapnia i magnezu, które łączyły się z ortofosforanami, tworząc nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie związki.

- Efektywność usuwania ortofosforanów zależała od odczynu i temperatury roztworu.

Skuteczność wiązania ortofosforanów malała wraz ze wzrostem alkaliczności roztworu, a proces sorpcji ortofosforanów najefektywniej zachodził w roztworze o  $\text{pH}_p$  7,0. W analizowanym zakresie pH powierzchnia sorbentów była dodatnio doładowana, dzięki czemu możliwa była sorpcja ortofosforanów przez kationy zawarte w strukturze kruszywa. Oznacza to, że zarówno keramzyt jak i wapień wykazywały powinowactwo w stosunku do ortofosforanów zawartych w dolnej warstwie hypolimnionu jezior naturalnych oraz rekultywowanych metodą usuwania wód hypolimnionu, których odczyn oscyluje między 7,0 a 8,0. Skuteczność usuwania ortofosforanów byłaby jeszcze wyższa, gdyby nie fakt, iż temperatura wód hypolimnionu odprowadzanych w czasie stagnacji letniej jest stosunkowo niska (ok.  $10^\circ\text{C}$ ). Efektywność usuwania ortofosforanów zwiększała się bowiem wraz ze wzrostem temperatury.

- Zarówno warunki hydrauliczne, jak i parametry złoża oraz skład jego wypełnienia miały znaczący wpływ na efektywność usuwania ortofosforanów oraz długość pracy złoża.

Efektywność usuwania ortofosforanów rosła wraz z wydłużaniem czasu retencji. W zależności od warunków hydraulicznych oraz parametrów złoża keramzytowego, jego żywotność wynosiła od 35 min do 19 h. Czas sorpcji wydłużał się wraz ze spadkiem obciążenia hydraulicznego oraz skróceniem czasu retencji. Zależność tę potwierdzają także uzyskane wartości parametru szybkości usuwania ortofosforanów,

które zwiększały się z 1,2 do 29,2  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  wraz z obciążeniem hydraulicznym (0,6 – 18,0  $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Zastosowanie kruszywa wapiennego do wypełnienia złoża sorpcyjnego wydłużyło czas pracy złoża, a tym samym zwiększyło efektywność usuwania ortofosforanów. Już przy 25% udziale wapienia nastąpiło 3-krotne wydłużenie czasu sorpcji oraz zwiększenie skuteczności usuwania ortofosforanów o 24,2% w roztworze wzorcowym.

- W wyniku filtracji wód hypolimnionu na złożu sorpcyjnym nastąpiła zmiana ich właściwości fizyko-chemicznych.

Podczas filtracji wód na złożach sorpcyjnych wypełnionych keramzytem i wapieniem zaobserwowano wzrost pH roztworu o 0,23-0,40 w stosunku do początkowego. Wartość pH wody po sorpcji stopniowo malała i w końcowej fazie doświadczenia była tylko o 0,11-0,28 wyższa w stosunku do  $\text{pH}_p$ . Wzrosło również stężenie chlorków o 5,8-19,2  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  w stosunku do ich stężenia początkowego. Stężenie kationów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  zwiększyło się (odpowiednio o 33,9-65,0% i 4,4-149,5%), a następnie zmalało do wartości nieco wyższych niż początkowe. Stwierdzono również nieznaczny spadek stężenia jonów amonowych oraz azotanowych, co prawdopodobnie związane było z sorpcją tych anionów przez tlenki glinu i żelaza obecne w kruszywie. Ubytek związków azotu z wód hypolimnionu stanowił dodatkowy, korzystny efekt oddziaływania kruszyw na jakość wód rzeki będącej ich odbiornikiem.

- Złóża sorpcyjne wypełnione keramzytem i wapieniem mogą mieć zastosowanie w podczyszczaniu wód hypolimnionu.

Przy wdrażaniu zaproponowanych rozwiązań technicznych polegających na odpowiednim umiejscowieniu złóż sorpcyjnych w korycie rzeki, należy uwzględnić stopień uziarnienia oraz stosunek objętości materiału keramzytowego i wapiennego. Wyniki badań wykazały, że dla tego typu kruszyw o uziarnieniu 10-30 mm najbardziej korzystna będzie proporcja 1:1. Umożliwi to efektywne oczyszczanie wód hypolimnionu, zapewni odpowiednią żywotność złoża oraz ograniczy zjawisko kolmatacji. Pełne potwierdzenie tych założeń będzie możliwe dopiero po przeprowadzeniu badań w skali technicznej. Kolejnym etapem powinny być również badania nad sposobem zagospodarowania nasyconego związkami fosforu materiału sorpcyjnego, szczególnie w zakresie przydatności do rolniczego wykorzystania.