



UNIwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Wydział Inżynierii Produkcji
Dyscyplina Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka

mgr inż. Beata Zawadzka

Rozprawa doktorska

**Opracowanie wytycznych do projektowania i eksploatacji oraz
wdrożenie chemisorpcyjnego modułowego systemu usuwania fosforu
w wybranej oczyszczalni ścieków**

***Development of guidelines for the design and operation and implementation
of a chemisorption modular phosphorus removal system
in a selected wastewater treatment plant***

Rozprawa doktorska zrealizowana w ramach V edycji programu „Doktorat Wdrożeniowy”,
finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego –
umowa nr DWD/5/0332/2021 z dnia 29.10.2021 r

Rozprawa doktorska wykonana w Katedrze Inżynierii Środowiska

Promotor: prof. dr hab. inż. Tadeusz Siwiec

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Michał Marzec, prof. uczelni

Opiekun pomocniczy ze strony Mirosław Zalewski MONT-SAN: inż. Mirosław Zalewski

Lublin, 2025

*Składam serdeczne podziękowania Panu Promotorowi,
prof. dr. hab. Tadeuszowi Siwcowi,
za nieocenione wsparcie merytoryczne
oraz pomoc na każdym etapie realizacji pracy doktorskiej.*

*Podziękowania kieruję również do Pana Promotora Pomocniczego,
dr hab. Michała Marca, prof. uczelni,
za cenne wsparcie naukowe i pomoc podczas realizacji pracy.*

Oświadczenie promotora rozprawy doktorskiej

Oświadczam, że niniejsza rozprawa doktorska została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego.

Data 29.09.2025

Podpis promotora



Oświadczenie autora rozprawy doktorskiej

Świadoma odpowiedzialności prawnej oświadczam, że:

- niniejsza rozprawa doktorska została przygotowana przez mnie samodzielnie pod kierunkiem Promotora/Promoterów/Promotora pomocniczego* i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.
- przedstawiona rozprawa doktorska nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem stopnia naukowego.
- niniejsza wersja rozprawy doktorskiej jest tożsama z załączoną na płycie CD/pendrive wersją elektroniczną.

Data 29.09.2025

Podpis autora



*niepotrzebne skreślić

Spis treści

1. Zestawienie artykułów naukowych składających się na rozprawę doktorską.....	7
2. Streszczenie i słowa kluczowe	8
3. Abstract	9
4. Wstęp	10
5. Problem naukowy, hipotezy i cel badań	13
5.1. Problem naukowy i hipotezy badawcze	13
5.2. Cel badań	13
6. Materiały i metody	15
6.1. Charakterystyka materiału Rockfos®	15
6.2. Wodny roztwór fosforanu	16
6.3. Zakres i metodyka badań izoterm sorpcji	16
6.4. Zakres i metodyka badań kinetyki sorpcji	19
6.5. Zakres i metodyka badań filtra meandrowego w skali laboratoryjnej	21
6.5.1. Budowa modelu laboratoryjnego	21
6.5.2. Metodyka badań modelu laboratoryjnego	22
6.6. Zakres i metodyka badań filtra meandrowego w skali technicznej	24
6.6.1. Budowa w pełnej skali technologicznej	24
6.6.2. Metodyka badań efektywności pracy filtru z przepływem meandrowym w pełnej skali technologicznej	27
7. Wyniki badań i ich dyskusja	29
7.1. Izotermy sorpcji	29
7.1.1. Zmiany sorpcji w funkcji stężenia równowagowego fosforu w roztworze dla różnych granulacji materiału Rockfos®	29
7.1.2. Wpływ wielkości ziaren na efektywność sorpcji fosforu	30
7.1.3. Wpływ temperatury na efektywność sorpcji	31
7.1.4. Wpływ naważki sorbentu na pH	34
7.1.5. Wyniki modelowania sorpcji fosforu na ziarnach materiału Rockfos®	35
7.2. Wpływ granulacji materiału Rockfos® na kinetykę sorpcji fosforu	42
7.2.1. Efektywność usuwania fosforu w funkcji czasu	42
7.2.2. Kinetyka sorpcji fosforu	44
7.3. Hydrauliczne warunki przepływu w filtrze meandrowym	50
7.4. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w filtrze z przepływem meandrowym w pełnej skali technologicznej	53

7.4.1. Efektywność usuwania fosforu ogólnego	53
7.4.2. Zmiany pH.....	55
7.4.3. Sezonowa zmienność stężeń fosforu ogólnego	57
7.4.4. Skuteczność usuwania pozostałych zanieczyszczeń	60
8. Wytyczne projektowania i eksploatacji modułu do usuwania fosforu.....	65
9. Wnioski.....	70
10. Bibliografia.....	72
11. Kopie opublikowanych prac wchodzących w skład cyklu publikacji Wyniki badań i ich dyskusja.....	79
11.1. „Zastosowanie Izotermy sorpcji opoki i pochodnych do usuwania fosforu ze ścieków-przegląd literatury” (Publikacja nr 1). Zawadzka B., Siwiec T., Marzec M., Instal, 2023. http://dx.doi.org/10.36119/15.2023.7-8.8	79
11.2. „Modeling of Phosphate Sorption Proess on the Surface of Rockfos® Material Using Langmuir Isotherms” (Publikacja nr 2). Zawadzka B., Siwiec T., Reczek L., Marzec M., Józwiakowski K., Applied Sciences, 2024, (2076-3417), 14. https://doi.org/10.3390/app142310996	85
11.3. „Effect of Rockfos Material Granulation on Phosphorus Sorption Kinetics” (Publikacja nr 3). Zawadzka B., Marzec M., Siwiec T., Józwiakowski K., Advances in Science & Technology Research Journal, 2024, 18. http://dx.doi.org/10.12913/22998624/194128106	114
11.4. „Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study” (Publikacja nr 4). Zawadzka B., Siwiec T., Marzec M., Józwiakowski K., Listosz A., Water, 2023, 15, 2703. https://doi.org/10.3390/w15152703	121
11.5. „Pollutant removal efficiency in a meander flow filter applied in the outflow of a constructed wetland wastewater treatment plant – a case study” (Publikacja nr 4). Zawadzka B., Siwiec T., Marzec M., Józwiakowski K., Listosz A. Journal of Ecological Engineering. (publikacja przyjęta do druku) DOI 10.12911/22998993/211435	140
12. Oświadczenia doktoranta oraz współautorów dotyczących ich wkładu w przygotowanie publikacji naukowych.....	167

1. Zestawienie artykułów naukowych składających się na rozprawę doktorską

Opracowanie wytycznych do projektowania i eksploatacji oraz wdrożenie chemisorpcyjnego modułowego systemu usuwania fosforu w wybranej oczyszczalni ścieków

Lp.	Autor (udział procentowy)	Tytuł publikacji	Liczba punktów ogółem	Liczba punktów własnych	IF
P1	Zawadzka B. (70%) Siwiec T. (20%) Marzec M. (10%)	"Zastosowanie opoki i pochodnych do usuwania fosforu ze ścieków-przegląd literatury." <i>Instal</i> (2023) DOI 10.36119/15.2023.7-8.8	100	70	-
P2	Zawadzka B. (60%) Siwiec T. (25%) Reczek L. (5%) Marzec M. (5%) Jóźwiakowski K. (5%)	"Modeling of Phosphate Sorption Process on the Surface of Rockfos® Material Using Langmuir Isotherms." <i>Applied Sciences</i> (2076-3417) 14.23 (2024) DOI 10.3390/app142310996	100	60	2,5
P3	Zawadzka B. (70%) Marzec M. (15%) Siwiec T. (10%) Jóźwiakowski K. (5%)	"Effect of Rockfos® Material Granulation on Phosphorus Sorption Kinetics." <i>Advances in Science & Technology Research Journal</i> 18.8 (2024). DOI 10.12913/22998624/194128	100	70	1,0
P4	Zawadzka B. (60%) Siwiec T. (15%) Marzec M. (15%) Jóźwiakowski K. (5%) Listosz A. (5%)	"Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study." <i>Water</i> 15.15 (2023):2703 DOI 10.3390/w15152703	100	60	3,0
P5	Zawadzka B. (60%) Marzec M. (15%) Siwiec T. (15%) Jóźwiakowski K. (5%) Listosz A. (5%)	"Pollutant removal efficiency in a meander flow filter applied in the outflow of a constructed wetland wastewater treatment plant – a case study" <i>Journal of Ecological Engineering</i> DOI 10.12911/22998993/211435	70	42	1,3
		RAZEM	470	302	7,8

2. Streszczenie i słowa kluczowe

Celem niniejszej pracy było opracowanie wytycznych do projektowania i eksploatacji oraz wdrożenie modułowego systemu usuwania fosforu ze ścieków z zastosowaniem materiału Rockfos®. W części laboratoryjnej badań opracowano model P-filtra z przepływem meandrowym, w którym przegrody pionowe wymuszały pionowe wydłużały czas kontaktu ścieków. Wykazano, że w warunkach przepływu laminarnego spadek ciśnienia opisuje równanie Kozeny'ego-Carmana. W ramach badań przeanalizowano również wpływ warunków i parametrów eksploatacyjnych na skuteczność sorpcji fosforu, uwzględniając różne stężenia początkowe fosforu w roztworze, temperaturę oraz granulację materiału sorpcyjnego. Stwierdzono, że zarówno wyższa temperatura, jak i większe stężenie początkowe sprzyjały sorpcji, natomiast wpływ wielkości ziaren nie był jednoznaczny. Analiza izoterm sorpcji wykazała dobrą zgodność procesu z modelem Langmuira. Dodatkowo, wyniki parametrów termodynamicznych oraz współczynnik separacji potwierdziły, że sorpcja ma charakter w dużym stopniu nieodwracalny (chemisorpcja), a proces przebiega spontanicznie i endotermicznie w całym badanym zakresie temperatur. Badania kinetyki sorpcji fosforu wykazały, że proces najlepiej opisuje model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu, co wskazuje na dominację chemisorpcji.

W etapie wdrożeniowym, po roku eksploatacji oczyszczalni ścieków, zmodyfikowano pracujący w pełnej skali P-filtr poprzez wprowadzenie przegród wymuszających przepływ meandrowy. Analiza hydrauliczna wykazała, że w filtrze pełnoskalowym przed modyfikacją obecność stref martwych ograniczała skuteczność usuwania fosforu (średnio 9,4%). Po modernizacji efektywność wzrosła do 40,1%, a w całym okresie badań (maj 2022 – lipiec 2025) osiągnęła 42,6%. Dodatkowo wykazano istotny wpływ filtra na pH, mętność, przewodność elektrolityczną, zasadowość ogólną i BZT₅, natomiast nie stwierdzono oddziaływania na stężenie azotu ogólnego i ChZT.

Uzyskane wyniki potwierdzają przydatność materiału Rockfos® jako aktywnego złoża sorpcyjnego. Zastosowanie filtra z przepływem meandrowym zwiększa efektywność retencji fosforu, a wyznaczone parametry sorpcyjne Rockfos® mogą być podstawą do projektowania skutecznych systemów filtracyjnych w małych i średnich oczyszczalniach ścieków, zapewniających zgodność z wymaganiami środowiskowymi.

Słowa kluczowe: oczyszczanie ścieków, usuwanie fosforu, materiał Rockfos®, przepływ meandrowy, sorpcja fosforu

3. Abstract

The aim of this study was to develop guidelines for the design, operation, and implementation of a modular system for phosphorus removal from wastewater using Rockfos® material. In the laboratory phase, a P-filter model with meander flow was developed, in which vertical baffles forced the wastewater to extend its contact time. It was demonstrated that under laminar flow conditions, the pressure drop is described by the Kozeny-Carman equation. The study also analyzed the effect of operating conditions and parameters on phosphate sorption efficiency, taking into account different initial phosphate concentrations in the solution, temperature, and granulation of the sorption material. It was found that both higher temperature and larger initial concentration favored sorption, while the effect of particle size was ambiguous. Analysis of sorption isotherms demonstrated good agreement with the Langmuir model. Furthermore, the results of thermodynamic parameters and the separation coefficient confirmed that sorption is largely irreversible (chemisorption), and that the process proceeds spontaneously and endothermally throughout the entire temperature range studied. Phosphorus sorption kinetics studies showed that the process was best described by a pseudo-second-order kinetic model, indicating the dominance of chemisorption.

During the implementation phase, after a year of operation of the wastewater treatment plant, the full-scale P-filter was modified by introducing baffles forcing a meandering flow. Hydraulic analysis showed that in the full-scale filter before the modification, the presence of dead zones limited phosphorus removal efficiency (average 9.4%). After the modernization, efficiency increased to 40.1%, reaching 42.6% throughout the entire study period (May 2022 – July 2025). Additionally, a significant effect of the filter on pH, turbidity, electrolytic conductivity, total alkalinity, and BOD₅ was demonstrated, while no effect on total nitrogen or COD concentrations was observed.

The obtained results confirm the suitability of the Rockfos® material as an active sorption bed. The use of a meander flow filter increases the efficiency of phosphate retention, and the determined Rockfos® sorption parameters can be the basis for designing effective filtration systems in small and medium-sized wastewater treatment plants, ensuring compliance with environmental requirements.

Keywords: wastewater treatment phosphorus removal; Rockfos® material, meander-flow, phosphorus sorption

4. Wstęp

Fosfor jest jednym z kluczowych pierwiastków biogennych, pełniącym fundamentalną rolę w funkcjonowaniu organizmów żywych oraz procesach biochemicznych zachodzących w środowisku. W cyklu przyrodniczym pierwiastek ten występuje w różnych formach chemicznych, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. W ściekach bytowych i komunalnych fosfor obecny jest głównie jako fosfor organiczny, pochodzący z fekaliiów i resztek żywnościowych, oraz w postaci fosforanów – będących pozostałością po detergentach i produktach degradacji związków organicznych [Feng i in. 2023, Zahed 2022]. Wśród form mineralnych dominują orto- i mono-fosforany, stanowiące około 40% całkowitego fosforu ogólnego, zarówno w fazie rozpuszczonej, jak i zawiesinowej [Feng i in. 2020].

Nadmierna obecność fosforu w środowisku wodnym prowadzi do szeregu negatywnych zjawisk ekologicznych. Najpoważniejszym z nich jest eutrofizacja, skutkująca wzrostem produkcji pierwotnej, zakwitami glonów, obniżeniem zawartości tlenu w wodzie oraz degradacją jakości ekosystemów wodnych. Z tego względu ścieki odprowadzane do wód powierzchniowych są obecnie objęte restrykcyjnymi wymaganiami legislacyjnymi dotyczącymi dopuszczalnych ładunków fosforu, warunkowanymi m.in. równoważną liczbą mieszkańców (RLM) obsługiwanych przez oczyszczalnię [Rozporządzenie 2019]. Skuteczne usuwanie fosforu ze ścieków stało się więc nie tylko kwestią technologiczną, ale i obowiązkiem wynikającym z przepisów prawa ochrony środowiska.

W praktyce inżynierii środowiska stosuje się różnorodne metody ograniczania ładunku fosforu w ściekach. Jedną z nich jest usuwanie biologiczne, oparte na wykorzystaniu bakterii polifosforanowych, które akumulują fosfor wewnątrzkomórkowo. Proces ten jest przyjazny dla środowiska, jednak wymaga prowadzenia w warunkach beztlenowych, a następnie tlenowych, przy zachowaniu stabilnych warunków pracy oraz odpowiedniego stosunku BZT₅ do fosforu ogólnego w ściekach surowych. W przypadku małych oczyszczalni, w których ilość i jakość dopływających ścieków mogą ulegać dużym wahaniom, skuteczność biologicznego usuwania fosforu bywa ograniczona [Kataki i in. 2021, Stefanakis 2019]. Stosowane są także metody chemiczne, polegające na wytrącaniu trudno rozpuszczalnych soli fosforu za pomocą soli żelaza i glinu (np. PIX, PAX), wapna lub poprzez krystalizację w formie minerałów, takich jak struwit czy hydroksyapatyt [Soares i in.. 2017, Rayshouni H, i Wazne 2022]. Metody te cechują się wysoką skutecznością, a dodatkowo umożliwiają odzysk fosforu do ponownego wykorzystania

w rolnictwie [Kasprzyk i Gajewska 2019, Muys i in. 2021]. Alternatywą są metody fizykochemiczne, oparte na procesach adsorpcji i wymiany jonowej, realizowane najczęściej w aktywnych złożach filtracyjnych [Letshwenyo i Mokokwe 2021]. Technologia ta znajduje zastosowanie przede wszystkim w końcowym doczyszczaniu ścieków, kiedy zostały one już pozbawione zanieczyszczeń organicznych, a dominującą formą związków fosforu są fosforany.

Szczególne znaczenie w nowoczesnych technologiach przypisuje się adsorpcji, która jest procesem prostym, efektywnym oraz relatywnie tanim [Bonilla-Petriciolet i in. 2017, Tran 2023]. Adsorpcja polega na wiązaniu jonów lub cząsteczek na powierzchni materiału stałego, a jej skuteczność zależy w głównej mierze od właściwości adsorbenta, w tym zawartości aktywnych chemicznie składników (Ca, Mg, Fe, Al), rozwiniętej sieci mikroporów oraz grup funkcyjnych obecnych na powierzchni [Vohla i in. 2011, Strawn 2021]. Możliwa jest szczególnie do zastosowania przy usuwaniu związków fenolowych [Puszkarewicz i in. 2018] oraz mikrozanieczyszczeń, a szczególnie różnego rodzaju związków rakotwórczych [Wiśniowska E. i Włodarczyk-Makuła 2011]. Kluczowe dla praktycznych zastosowań procesu sorpcji jest możliwość późniejszego zagospodarowania sorbentów lub ich regeneracji. Dobranie odpowiedniej metody regeneracji może pozwalać na uzyskiwanie adsorbenta w kolejnych cyklach o nie gorszych parametrach [Skoczko i in. 2021].

Wśród materiałów badanych jako potencjalne sorbenty fosforu dużym zainteresowaniem cieszą się produkty wapniowo-krzemionkowe, zwłaszcza te otrzymywane na bazie opoki – skały węglanowo-krzemionkowej. Do tej grupy należą m.in. Polonite[®], Rockfos[®], Filtralite[®] czy Leca[®] [Hylander i in. 2006, Kietlińska i Renmann 2005, Pytka-Woszczyło i in. 2022]. Materiały te, dzięki wysokiej zawartości wapnia i powstawaniu reaktywnych faz mineralnych w procesie kalcynacji, wykazują znaczną zdolność do immobilizacji fosforu poprzez wytrącanie trudno rozpuszczalnych soli wapniowych [Okano i in. 2013, Zhang i in. 2019].

Rockfos[®] jest produktem powstającym w wyniku wypalania opoki w temperaturze około 900°C. Kalcynacja prowadzi do dekarbonizacji, czyli rozkładu węglanu wapnia do tlenku wapnia i dwutlenku węgla, co zwiększa reaktywność materiału wobec jonów fosforanowych w porównaniu do surowej skały [Bus i in. 2014, Józwiakowski i in. 2017]. Wysoka zawartość Ca, Mg, Fe i Al sprzyja tworzeniu trudno rozpuszczalnych związków fosforanowych, a dotychczasowe badania wskazują na wysoki potencjał sorpcyjny Rockfos[®]. W warunkach laboratoryjnych uzyskiwano nawet ponad 90% redukcji fosforu,

a maksymalna pojemność sorpcyjna wyznaczona na podstawie izotermy Langmuira sięgała 256 mg/g [Zhang i in. 2019, Jucherski i in. 2022]. W warunkach rzeczywistych, w skali technicznej, skuteczność ta była jednak niższa i mieściła się zazwyczaj w przedziale 30 – 40% [Pytka-Woszczyło i in. 2022, Zawadzka i in. 2023B]. Rozbieżności te można tłumaczyć różnicami w granulacji materiału, jakości ścieków, warunkach hydraulicznych oraz sposobie eksploatacji filtrów. Bardzo ważny jest rodzaj materiału, szczególnie materiału kopalnego, a w tym przypadku jego pochodzenie i przygotowanie. W zależności od rodzaju i składu dominować mogą różne procesy sorpcji, jak wymiana jonowa lub powierzchniowa chemisorpcja [Socho i in. 2023].

Opisane powyżej wyniki badań prowadzonych zarówno w skali laboratoryjnej, jak i technicznej dotyczą filtrów o konstrukcji wymuszającej pionowy przepływ ścieków. W takich warunkach ścieki przepływają przez całą warstwę materiału filtracyjnego, co umożliwia optymalne wykorzystanie jego potencjału. Stosowanie filtrów pionowych ma jednak ograniczenia związane z przepustowością oczyszczalni ścieków. W klasycznych filtrach poziomych problemem jest powstawanie preferencyjnych dróg przepływu, co ogranicza wykorzystanie całej objętości złoża i obniża efektywność procesu sorpcji.

Uwzględniając wspomniane ograniczenia i problemy eksploatacyjne podjęto próbę opracowania konstrukcji filtra poziomego, zapewniającej wydłużenie drogi przepływu ścieków przez złożę filtracyjne i czasu kontaktu ścieków z materiałem sorpcyjnym. Dodatkowo określono optymalne parametry materiału sorpcyjnego oraz warunki jego stosowania w złożach filtracyjnych w pełnej skali technicznej.

5. Problem naukowy, hipotezy i cel badań

5.1. Problem naukowy i hipotezy badawcze

Problem naukowy rozprawy został wyrażony w postaci następującego stwierdzenia: konieczność ochrony jakości wód powierzchniowych, zagrożonych eutrofizacją wymaga rozwiązania problemu skutecznego usuwania fosforu ze ścieków, zwłaszcza w małych, oczyszczalniach, które często nie radzą sobie z efektywnym usuwaniem tego składnika. Z tego względu niezbędne jest opracowanie i wdrożenie nowych, środowiskowo przyjaznych rozwiązań technologicznych, możliwych do zastosowania w małych oczyszczalniach ścieków, które pozwolą na efektywne usunięcie fosforu ze ścieków.

Na podstawie problemu naukowego sformułowano następujące hipotezy badawcze:

1. Moduł filtracyjny, przy odpowiednich warunkach hydraulicznych przepływu i dostosowanej granulacji materiału sorpcyjnego, wykazuje wysoką skuteczność dodatkowego usuwania fosforu ze ścieków wstępnie oczyszczonych.
2. Wiązanie fosforu przez materiał Rockfos® w znaczącym udziale odbywa się na drodze chemisorpcji.
3. Temperatura i stężenie fosforu w ściekach determinują zdolności sorpcyjne materiału Rockfos®, wytworzonego na bazie skały węglanowo-krzemionkowej (opoki).

5.2. Cel badań

Głównym celem rozprawy było opracowanie wytycznych do projektowania i eksploatacji oraz wdrożenie modułowego systemu usuwania fosforu ze ścieków z zastosowaniem materiału Rockfos®.

W ujęciu naukowym cel badań obejmował określenie pojemności sorpcyjnej materiału Rockfos® względem fosforu oraz mechanizmu i szybkości wiązania fosforanów przez materiał Rockfos®. Ponadto przeanalizowano hydrauliczne warunki przepływu wody przez złoże o przepływie meandrowym.

Celem wdrożeniowym rozprawy było zaprojektowanie i wdrożenie modułu sorpcyjnego wypełnionego materiałem Rockfos® do usuwania fosforu ze wstępnie oczyszczonych ścieków bytowych. W części aplikacyjnej ocenie poddano efektywność filtra meandrowego wypełnionego Rockfos® podczas trzyletniej eksploatacji w pełnej skali technicznej, oceniając nie tylko zdolność do usuwania fosforu, ale również wpływ rozwiązania na redukcję innych wskaźników zanieczyszczeń, takich jak BZT₅, ChZT, zawiesina ogólna i związki azotu.

Cele szczegółowe badań zostały zdefiniowane w publikacjach, które weszły w skład rozprawy doktorskiej i obejmują:

- ocenę przydatności opoki i jej pochodnych do usuwania fosforu ze ścieków (**P1**),
- określenie maksymalnej chłonności materiału Rockfos[®], pozwalającej na określenie objętości złoża filtracyjnego i sumarycznego czasu jego pracy (**P2**),
- określenie mechanizmu sorpcji fosforu na materiale Rockfos[®] oraz szybkości tego procesu (**P3**),
- określenie hydraulicznych warunków przepływu w filtrze meandrowym (**P4**),
- ocenę praktycznego zastosowania filtra do usuwania fosforu ze ścieków z materiałem Rockfos[®] w pełnej skali technologicznej (**P5**).

6. Materiały i metody

6.1. Charakterystyka materiału Rockfos®

Zastosowany w badaniach materiał Rockfos® wytwarzany jest na bazie skały węglanowo-krzemionkowej (opoki), wydobywanej w pobliżu miejscowości Piaski, w woj. lubelskim. Materiał powstaje w wyniku obróbki termicznej skały w temperaturze 900°C. Charakteryzuje się zawartością CaO na poziomie 43,336% wagowych oraz SiO₂ – 36,047% (tab. 1). Znaczny udział w składzie materiału Rockfos® ma również Al₂O₃ około 6% wagowych. Pozostałe związki występują w niewielkich ilościach, poniżej 3% wagowych (tab. 1). Komercyjna granulacja materiału wynosi 2 – 5 mm. Materiał Rockfos® ma porowatość na poziomie 54%. Odczyn materiału jest zasadowy, a jego pH wynosi 11 – 12 [Pytko-Woszczyłło i in. 2022, Zawadzka i in. 2023A, <http://www.ceramika-kufel.pl/rockfos/>, Zawadzka i in. 2023B].

Tabela 1. Skład chemiczny materiału Rockfos® [Pytko-Woszczyłło i in. 2022, Zawadzka i in. 2023, <http://www.ceramika-kufel.pl/rockfos/>]

Składnik	Procent wagowy [% wag.]
CaO	43,336
SiO ₂	36,047
Al ₂ O ₃	5,932
Na ₂ O	2,856
Fe	1,340
MgO	0,938
TiO ₂	0,960
S	0,654
K ₂ O	0,489
P	0,480
Cl	0,237
MnO	0,117

Badania laboratoryjne sorpcji fosforu na materiale Rockfos® prowadzono dla trzech granulacji: 1,0 – 1,6 mm, 1,6 – 2,5 mm oraz 2,0 – 5,0 mm. Materiał przesiano przez sита o odpowiedniej granulacji oraz kilkakrotnie przemyto wodą w celu usunięcia cząstek przylegających do powierzchni, następnie suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 100°C przez 8 godzin.

6.2. Wodny roztwór fosforanu

Roztwór podstawowy fosforanu o stężeniu 50,00 mg/l do badań laboratoryjnych materiału Rockfos® przygotowano poprzez rozpuszczenie 0,220 g bezwodnego dwuwodorofosforanu potasu (KH_2PO_4), czystość analityczna, Chempur) w 1000 ml wody destylowanej. Roztwór podstawowy wykorzystywano do sporządzenia roztworów roboczych o stężeniach 0,5; 1,0 oraz 2,0 mg/l.

6.3. Zakres i metodyka badań izoterm sorpcji

Badania izoterm sorpcji przeprowadzono w kolbach Erlenmeyera (200 ml), dodając 100 ml roztworu KH_2PO_4 o odpowiednim stężeniu do próbek zawierających różne masy sorbentu (0,05 – 0,80 g) w trzech frakcjach granulometrycznych (1,0 – 1,6 mm, 1,6 – 2,5 mm, 2,0 – 5,0 mm). Próbki wytrząsano przez 24 godziny (230 rpm) w temperaturach 5 – 25°C, po czym przesączano roztwory i pobrano próbki do analiz. W przesączach oznaczano fosfor ogólny metodą spektrofotometryczną po uprzednim utlenieniu próbki w termoreaktorze (120°C, 30 minut) zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2006 + Ap1:2010 + Ap2:2010. W każdej próbce mierzono również wartość pH metodą potencjometryczną zgodnie z PN-EN ISO 10523:2012. W wybranych próbkach oznaczano dodatkowo twardość ogólną i stężenie wapnia przy użyciu testów probówkowych NANOCOLOR (Macherey-Nagel, Niemcy). Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach, a do dalszych obliczeń przyjęto wartości średnie. Wyniki analiz posłużyły do obliczania dwóch kluczowych parametrów, stężenia fosforu zatrzymanego na adsorbencie C_e i masy fosforu zatrzymanej na adsorbencie q . W obliczeniach wykorzystano zależności 1 i 2.

$$C_e = C_0 - C \quad (1)$$

$$q = \frac{C_e \cdot V}{m} \quad (2)$$

gdzie:

C_0 , C – stężenia fosforu w roztworze przed i po procesie [mg/l],

q – pojemność sorpcyjna/masa fosforu związanego przez adsorbent [mg/g],

V – objętość roztworu [l],

m – masa naważki adsorbenta [g].

Modelowanie procesu przy pomocy izoterm Langmuira w postaci ogólnej (wzór 3) realizowano przy wykorzystaniu postaci liniowych, w których wykonano wykresy $C_e/q = f(q)$ – w linearyzacji Langmuira (wzór 4), $1/q = f(1/C_e)$ w linearyzacji Lineweavera-Burke (wzór 5), $q/C_e = f(q)$ w linearyzacji Scatcharda (wzór 6) oraz $q = f(q/C_e)$ w linearyzacji Eadie-Hoffgse (wzór 7) [Tran i in. 2016].

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (5)$$

$$\frac{q}{C_e} = -K_L \cdot q + q_{max} \cdot K_L \quad (6)$$

$$q = \left(\frac{-1}{K_L} \right) \cdot \frac{q}{C_e} + q_{max} \quad (7)$$

gdzie:

q_{max} – maksymalna masa zatrzymana na adsorbencie [mg/g],

K_L – stała równowagi adsorpcji Langmuira [l/mg].

Punkty na wykresach aproksymowano funkcją liniową, w której współczynniki nachylenia oraz punkt przecięcia z osią pionową pozwalał na obliczenie charakterystycznych parametrów jakimi są stała izoterm Langmuira K_L oraz maksymalna pojemność sorpcyjna tj. masa jaką może związać analizowany adsorbent q_{max} . Dla oceny stopnia dopasowania liniowej funkcji trendu podany został współczynnik determinacji R^2 . Ponadto obliczano współczynnik separacji, zwany także parametrem równowagi R_L (wzór 8).

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (8)$$

Interpretacja R_L podawana w literaturze jest następująca: jeśli $R_L < 1$ adsorpcja jest korzystna; $R_L \sim 0$ wskazuje, że adsorpcja jest nieodwracalna; $R_L = 1$ wskazuje, że izoterma adsorpcji jest liniowa, a $R_L > 1$, że adsorpcja jest niekorzystna [Kalam i in. 2021]. W bardzo wielu publikacjach powielane jest niezbyt precyzyjnie, iż adsorpcja jest nieodwracalna wówczas, gdy $R_L = 0$ [Gupta i Bhattacharyya 2006, Ghodbane i in. 2008, Foo i Hameed 2010, Soliman i in. 2016, Ayawei i in. 2017, Hassani i in. 2024]. Taka sytuacja nie może

wystąpić, gdyż mianownik musiałby osiągać nieskończoność. W przypadku wysokich wartości mianownika (wzór 8) wartość R_L będzie bardzo mała, bliska zeru. Również wysoce wątpliwa jest sytuacja, aby $R_L > 1$. Może to wystąpić tylko, jeśli iloczyn $C_0 \cdot K_L < 0$, co przekłada się na ujemną wartość stałej K_L , bo C_0 nie może być ujemne.

Analizę termodynamiki procesu wykonano wykorzystując zależności 9-11 [Soliman i in. 2016, Hassani i in. 2024]:

$$K_d = \frac{q}{C_e} \quad (9)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

gdzie

K_d – stała rozkładu wyprowadzona ze zdolności adsorpcji q i stężenia równowagowego C_e ,

ΔG – standardowa energia swobodna [J/mol],

ΔS – standardowa entropia [J/mol],

ΔH – standardowa entalpia [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$],

R – stała gazowa $8,314 [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$,

T – temperatura bezwzględna [K].

Do wyznaczenia odpowiednich parametrów wykorzystano liniową zależność (wzór 12):

$$\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (12)$$

której współczynnik kierunkowy wyraża $\Delta H/R$, a rzędna punktu przecięcia osi pionowej $\Delta S/R$.

Analizę dopasowania punktów pomiarowych i poszczególnych modeli wykonano wykorzystując współczynnik determinacji R^2 , sumę kwadratów błędów ERRSQ (wzór 13), złożoną ułamkową funkcję błędu HYBRD (wzór 14), średni błąd względny ARE (wzór 15), test Fishera F (wzór 16) i test χ^2 (wzór 17) [Chutkowski i in. 2008].

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^k (q_{exp} - q_{calc})^2 \quad (13)$$

$$HYBRD = \frac{100}{k-p} \sum_{i=1}^k \left(\frac{(q_{exp} - q_{calc})^2}{q_{exp}} \right) \quad (14)$$

$$ARE = \frac{100}{k} \sum_{i=1}^k \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right| \quad (15)$$

$$F = \frac{(k-p) \cdot \sum_{i=1}^k \left(q_{exp} - \frac{1}{k} \cdot \sum_{i=1}^k q_{exp} \right)^2}{(k-1) \cdot \sum_{i=1}^k (q_{exp} - q_{calc})^2} \quad (16)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \left(\frac{(q_{exp} - q_{calc})^2}{q_{calc}} \right) \quad (17)$$

gdzie:

q_{exp} – sorpcja otrzymana z pomiarów [mg/g],

q_{calc} – sorpcja otrzymana z obliczeń przy wykorzystaniu modelu w postaci ogólnej [mg/g],

k – liczba punktów pomiarowych [-],

p – liczba parametrów modelu [-].

6.4. Zakres i metodyka badań kinetyki sorpcji

Badania kinetyki sorpcji przeprowadzono w zestawie kolb Erlenmayera (200 ml), w których odważono stałą masę sorbentu, tj.: 2,000 g o granulacjach: 1,0 – 1,6, 1,6 – 2,5, 2,0 – 5,0 mm, dodając po 100 ml roztworu o stężeniu fosforu 1,00 mg/l. Próbkę wytrząsano w wytrząsarce laboratoryjnej w czasie od 1 min do 48 h, w temperaturze 20°C, po czym przesączano roztwory i pobrano próbki do analiz. W przesączu oznaczano stężenie fosforu ogólnego oraz wartość pH, w taki sam sposób jak w przypadku badań izoterm sorpcji.

Kinetykę sorpcji fosforu analizowano w oparciu o cztery modele kinetyczne przedstawione poniżej w postaciach ogólnych i liniowych: pseudo-pierwszego rzędu (PFO) (wzór 18) i (wzór 19) oraz pseudo-drugiego rzędu (PSO) (wzór 20) i (wzór 21), Webbera-Morrisa (W-M) (wzór 22) i Elovicha (E) (wzór 23).

$$q = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (18)$$

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 t \quad (19)$$

$$q = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 t} \quad (20)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (21)$$

$$q_t = K_t \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (22)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (23)$$

gdzie:

t – czas [s],

q – masa adsorbentu związanego przez adsorbent w czasie t [mg/g],

q_e – masa adsorbentu związanego przez adsorbent w stanie równowagi [mg/g],

k₁ – stała szybkości procesu w modelu pseudo-pierwszego rzędu [1/min],

k₂ – stała szybkości procesu w modelu pseudo-drugiego rzędu [g·mg⁻¹·min⁻¹],

K_t – stała szybkości dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej [mg·g⁻¹·min^{-0,5}],

C – grubość warstwy granicznej [mg/g],

α – początkowa szybkość adsorpcji [mg·g⁻¹·min⁻¹],

β – parametr związany z zakresem pokrycia powierzchni i energią aktywacji w odniesieniu do chemisorpcji (stała desorpcji) [g/mg].

Model kinetyczny PFO Lagergren'a opisuje proces adsorpcji na granicy fazy ciało stałe-ciecz. Model kinetyczny (PSO) opisuje szybkość procesu adsorpcji w odniesieniu do różnicy pomiędzy równowagą, a aktualną ilością zaadsorbowanego adsorbentu. Model W-M może natomiast wskazać występowanie mechanizmu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej. Ostatnim analizowanym modelem był model E, który zakłada, że rzeczywiste powierzchnie ciał stałych są energetycznie niejednorodne i że ani desorpcja, ani interakcje między zaadsorbowanymi substancjami nie mogą znacząco wpłynąć na kinetykę adsorpcji przy niskim pokryciu powierzchni (28) oraz, że powierzchnia ciała stałego jest energetycznie heterogeniczna. Na podstawie wykresów oraz równań postaci liniowych wyznaczono stałe parametry modeli, takie jak: stała szybkości reakcji (k), pojemność sorpcyjna (q), współczynnik determinacji (R²) oraz współczynnik korelacji Pearsona r (wzór 24).

$$r = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}} \quad (24)$$

gdzie:

x – zmienna x,

$\bar{x}$ – średnia arytmetyczna zmiennej x,

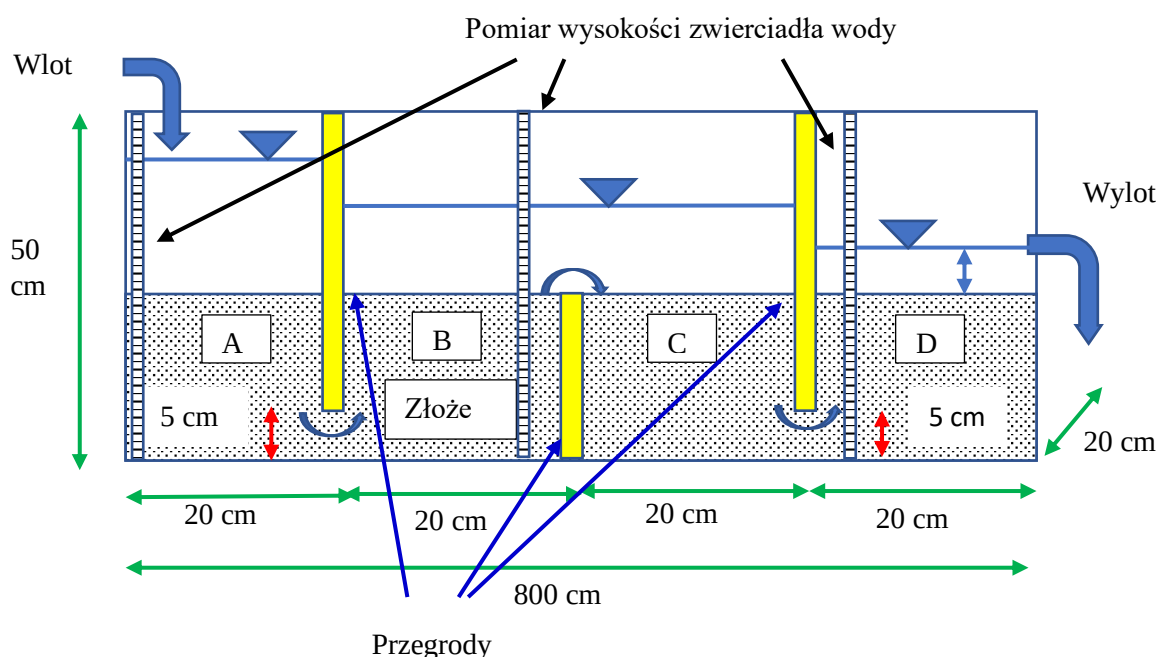
y – zmienna y,

$\bar{y}$ – średnia arytmetyczna zmiennej y.

6.5. Zakres i metodyka badań filtra meandrowego w skali laboratoryjnej

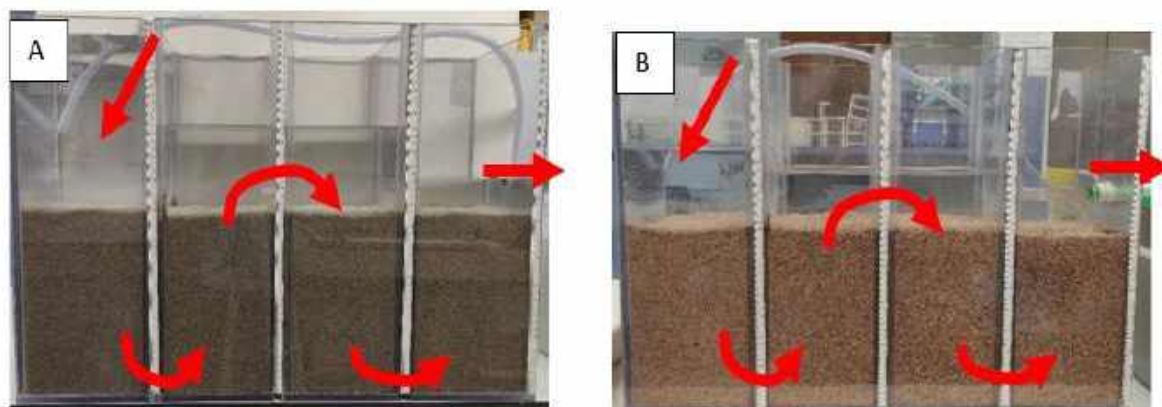
6.5.1. Budowa modelu laboratoryjnego

Do analizy hydraulicznej i technologicznej filtrów z opoką wybudowano stanowisko w skali laboratoryjnej (rys. 1). Model filtra wykonano w formie prostokątnego zbiornika o wymiarach: długość – 0,80 m, szerokość – 0,20 m, wysokość – 0,50 m (rys. 1). Zbiornik w całości wykonano z płyt z przezroczystego tworzywa sztucznego (PLEXI). Wnętrze zbiornika podzielono 3 przegrodami, na 4 komory o wymiarach w planie 0,20×0,20 m. Przegrody pomiędzy komorami A i B oraz C i D zostały zamontowane tak, że nad dnem zbiornika do krawędzi przegrody pozostawał wolny przelot o wysokości 0,05 m. Przegrody te, w górnej części sięgały do górnej krawędzi zbiornika. Przegroda pomiędzy komorami B i C sięgała od dna zbiornika do wysokości 0,25 m. Połączenia przegród z dnem i ścianami bocznymi zbiornika wykonano jako szczelne. W tylnej ścianie zbiornika, na wysokości 0,30 m wykonano otwór odpływowy o średnicy 25 mm. Na potrzeby eksperymentów wszystkie komory zbiornika wypełniano do wysokości 0,25 m materiałem filtracyjnym, jakimi były piasek oraz Rockfos®. Zasilanie modelu wodą w czasie badań hydraulicznych odbywało się przez komorę A, z której woda przepływała kolejno przez komory B, C, D aż do otworu odpływowego. Podział zbiornika na komory i układ przegród wymuszał meandrowy przepływ wody, w komorze A i C – w dół złoża filtracyjnego, w komorze B i D – w górę.



Rysunek 1. Schemat budowy filtra w skali laboratoryjnej

Wygląd stanowiska podczas pracy ze złożem piaskowym i skalą Rockfos® został pokazany na rysunku 2.



Rysunek 2. Model filtra w skali laboratoryjnej wypełnionego piaskiem (A) i materiałem Rockfos® (B)

6.5.2. Metodyka badań modelu laboratoryjnego

Celem badań modelu laboratoryjnego było określenie hydraulicznych warunków przepływu wody przez złożę o przepływie meandrowym, a przede wszystkim wyznaczenie relacji między natężeniem przepływu wody, a wysokościami warstwy wody w komorach: A i D. Zależność ta ma istotne znaczenie w projektowaniu kubatury i wysokości ścian w stosunku do wysokości złoża. Ta relacja jest istotna w dostosowaniu przepustowości filtra do wymagań konkretnej oczyszczalni ścieków.

Jako poziom odniesienia przyjęto piasek kwarcowy, ze względu na fakt, że jest to minerał o dobrze określonych warunkach filtracji [Siwiec 2007]. W klasycznym modelowaniu warunków filtracyjnych przepływ przez materiał porowaty opisywany jest wzorem Erguna (wzór 25), jako uniwersalne rozwiązanie obejmujące zarówno ruch laminarny, jak i przejściowy oraz burzliwy.

$$\frac{H}{L} = \frac{k_1 \cdot \mu \cdot (1 - \varepsilon_0)^2}{\rho_f \cdot g \cdot \varepsilon_0^3} \cdot \left(\frac{6}{\psi \cdot d_z} \right)^2 \cdot V + \frac{k_2 (1 - \varepsilon_0)}{g \cdot \varepsilon_0^3} \cdot \left(\frac{6}{\psi \cdot d_z} \right) \cdot V^2 \quad (25)$$

gdzie:

H – strata ciśnienia (różnica poziomów zwierciadeł wody w sąsiednich komorach) [m],

L – wysokość warstwy filtracyjnej [m],

k_1 i k_2 – stałe, odpowiednio 150/36 oraz 1,75/6 [Radoičić i in. 2014, Gibsoni in. 2018]

μ – dynamiczny współczynnik lepkości wody (zależny od temperatury) [kg/(m·s²)],
 ε_0 – porowatość złoża w stanie ustalonym (bez przepływu) [-],
 g – przyspieszenie ziemskie [m/s²],
 ρ_f – gęstość wody [kg/m³],
 Ψ – sferyczność ziaren złoża [-],
 d_z – równoważna średnica ziaren złoża, często wyznaczana jako średnia geometryczna dwóch skrajnych wymiarów $d_z = \sqrt{d_{max} \cdot d_{min}}$ [m],
 V – prędkość filtracji $V = \frac{Q}{F}$ [m/s],
 Q – natężenie przepływu [m³/s],
 F – pole przekroju poprzecznego złoża w kierunku przepływu [m²].

Wzór Erguna składa się z dwóch członów. Człon pierwszy jest liniową funkcją prędkości filtracji V i odnosi się do przepływu laminarnego, człon drugi – jest kwadratową funkcją prędkości filtracji V^2 i odnosi się do przepływu burzliwego. Granice poszczególnych typów przepływów wyznacza liczba Reynoldsa (Re) wyrażająca zależność między prędkością przepływu przez złożę, równoważną średnicą ziaren, gęstością cieczy oraz jej lepkością dynamiczną (wzór 26):

$$Re = \frac{V \cdot \rho_f \cdot d_z}{\mu} \quad (26)$$

W praktyce rzadko kiedy warunki filtracji odpowiadają ruchowi burzliwemu. Z reguły jest to ruch laminarny (liczba Reynoldsa $Re < 6$) lub przejściowy ($6 > Re > 500$), przy którym nie występuje wyraźna dominacja ani przepływu laminarnego ani burzliwego [Cleasby i Fan 1981]. Jeśli w badanym filtrze występuje ruch laminarny, czyli przy niskich wartościach Re wykorzystuje się wzór Kozeny-Carmana [Abbas 2011] (wzór 27):

$$\frac{H}{L} = \frac{180 \cdot \mu \cdot (1 - \varepsilon_0)^2}{\rho_f \cdot g \cdot \varepsilon_0^3} \cdot \left(\frac{1}{\psi \cdot d_z} \right)^2 \cdot V \quad (27)$$

W pierwszym etapie badań hydraulicznych model laboratoryjny wypełniono piaskiem kwarcowym o średnicy ziaren 1,0 – 1,6 mm. Badania polegały na pomiarach wysokości zwierciadeł wody w każdej komorze modelu w funkcji natężenia przepływu wody. Warunki przepływu wody przez warstwy filtracyjne w poszczególnych komorach modelu analizowano przy poziomach natężenia przepływu wody od 0,023 – 0,096 m³/h.

W badaniach każdego wariantu natężenia przepływu obowiązywał ten sam tryb postępowania. Obejmował on w pierwszej kolejności ustalenie natężenia dopływu wody do

modelu o zadanej wartości. Odczekanie na tyle długiego czasu, aż osiągnano ustabilizowanie poziomów zwierciadeł wody w każdej z komór modelu. Niezmiennosc poziomów zwierciadeł wody w każdej z komór oznaczała zrównanie się strumienia wody dopływającej do modelu oraz odpływającej z niego. Po ustabilizowaniu zwierciadeł wody w każdej komorze dokonywano odczytu ich wysokości, wykorzystując mierniki zamontowane na ściankach modelu. Po dokonaniu odczytów wysokości zwierciadeł wody mierzono natężenie przepływu wody przy użyciu cylindra miarowego i czasomierza. Pomiar przepływu wykonywano w 5 powtórzeniach przyjmując do dalszych obliczeń średnią arytmetyczną. W taki sam sposób postępowano przy badaniu kolejnych wariantów natężenia przepływu wody.

W drugim etapie badań dokonano wymiany złoża w modelu. Jako wypełnienie zastosowano rozdrobniony materiał Rockfos® o granulacji 1,0 – 1,6 mm, takiej samej jak piasek testowany w pierwszym etapie. Identyczna była również wysokość złoża filtracyjnego – 0,25 m. Różnica między piaskiem a materiałem Rockfos® polegała na innych kształtach ziaren i porowatości złoża (33), co jest skutkiem innych źródeł pozyskiwania. Piasek jest naturalnym składnikiem otoczenia wykazuje kształt bliski kulistemu [Siwiec 2007], natomiast Rockfos® jest skałą kopalną, która musiała być rozdrobniona, wypalona i przesiana do uzyskania odpowiedniej wielkości ziaren. Po przygotowaniu modelu przeanalizowano zależność pomiędzy wysokościami zwierciadeł wody w poszczególnych komorach modelu a natężeniem przepływu wody stosując ten sam tryb postępowania, jak w pierwszym etapie eksperymentu. Przeanalizowano 6 wariantów natężenia przepływu wody. Wyniki pomiarów porównano z wynikami uzyskanymi dla piasku kwarcowego.

6.6. Zakres i metodyka badań filtra meandrowego w skali technicznej

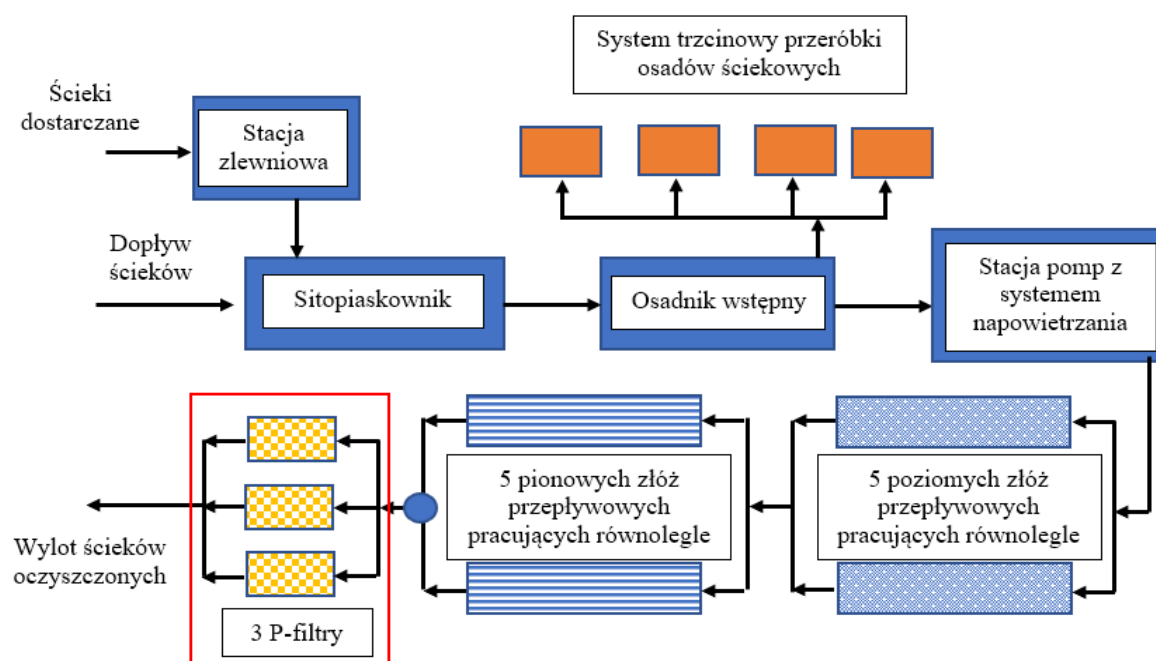
6.6.1. Budowa w pełnej skali technologicznej

Główne założenia konstrukcji modelu laboratoryjnego, to jest układ przegród, proporcje wymiarów i wysokości złóż zastosowano w pełnej skali technicznej w oczyszczalni ścieków eksploatowanej w miejscowości Białka, w gminie Dębowa Kłoda. Oczyszczalnia funkcjonuje od 2020 roku i jest przeznaczona do unieszkodliwiania ścieków bytowych dopływających siecią kanalizacyjną z miejscowości Białka oraz dowożonych taborem asenizacyjnym ze zbiorników bezodpływowych. Średnia przepustowość oczyszczalni wynosi 180 m³/d. Proces oczyszczania ścieków oparty jest na oczyszczaniu

mechanicznym w sito-piaskowniku i osadniku wstępnym oraz na oczyszczaniu biologicznym w 6 hybrydowych układach złóż gruntowo-roślinnych z pionowym i poziomym przepływem ścieków. Na końcu ciągu technologicznego oczyszczalni, przed wprowadzeniem ścieków do odbiornika zastosowano również filtr do usuwania fosforu ze ścieków oczyszczonych biologicznie (rys. 3).

Filtr do usuwania fosforu ze ścieków składa się z trzech równoległych komór w kształcie prostopadłościennych zbiorników. Każdy ze zbiorników wykonany jest w konstrukcji żelbetowej i ma wymiary: długość – 6,0 m, szerokość 2,0 m, wysokość 2,0 m. Wypełnione zostały materiałem Rockfos® o granulacji 2,0 – 5,0 mm, a wysokość złóż filtracyjnych wynosi 1,0 m. Dopływ ścieków do każdego ze zbiorników odbywa się rurami perforowanymi ułożonymi przy dnie wzdłuż ściany czołowej. Odpływ ścieków oczyszczonych do odbiornika znajduje się w ścianie tylnej każdego ze zbiorników, na wysokości około 1,0 m nad dnem zbiornika.

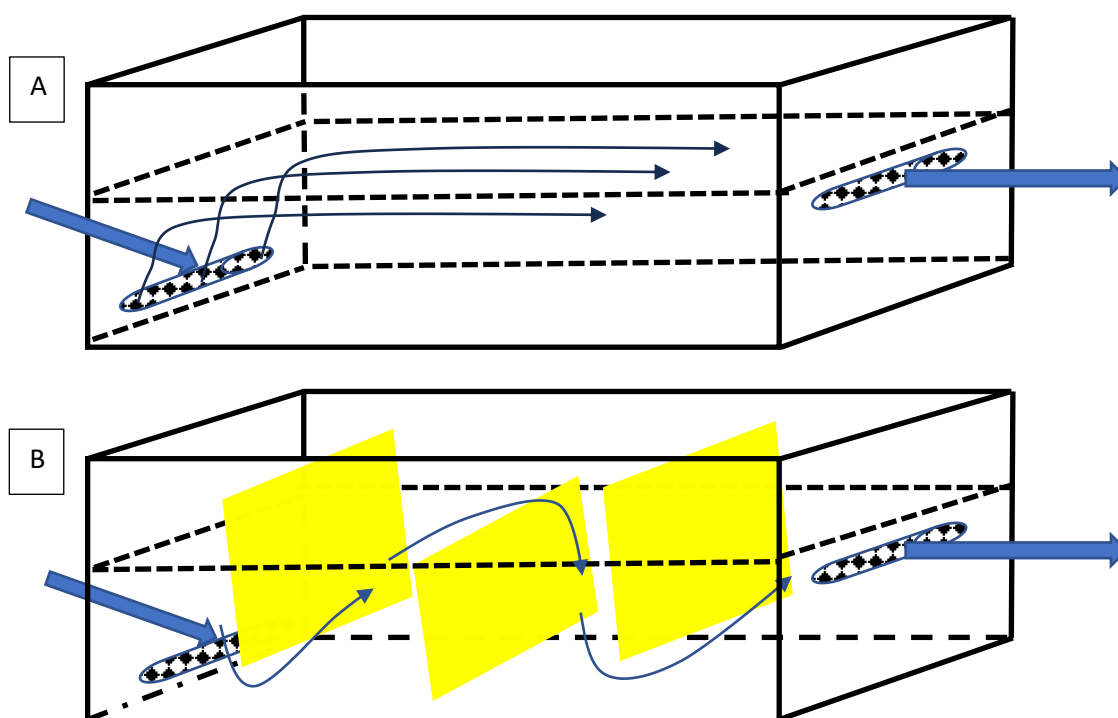
Zgodnie z założeniami projektowymi ścieki doprowadzane ciśnieniowo do filtra miały przepływać równomiernie przez całą warstwę wypełnienia do przelewu odpływowego. W trakcie rocznej eksploatacji okazało się, że filtr nie do końca spełnia swoje zadanie w zakresie eliminacji fosforu ze ścieków, co mogło mieć związek z charakterem przepływu. W dużej masie wypełnienia poszczególnych złóż filtracyjnych najprawdopodobniej wytworzyły się kanały, którymi ścieki przepływały dość szybko przy ograniczonym kontakcie z ziarnami materiału Rockfos®. Obserwacja pracy filtra pozwoliła stwierdzić, że ścieki po wypłynięciu z perforowanej rury wlotowej dość szybko przepływały do góry, a następnie płynęły na całej długości filtra górnymi warstwami złoża filtracyjnego lub nawet częściowo nad jego powierzchnią złoża aż do wylotu (rys. 4A). Konsekwencją tego były niskie efekty usuwania fosforu.



Rysunek 3. Schemat oczyszczalni ścieków w Białce, gmina Dębowa Kłoda

Z uwagi na powyższe, w konstrukcji filtra wprowadzono modyfikacje. W każdej komorze zamontowano 3 przegrody poprzeczne. Pierwszą przegrodę zamontowano w odległości 1,0 m od ściany czołowej (wlotowej), drugą – w odległości 3,0 m, a trzecią – 5,0 m. Przy instalacji przegród stosowano te same założenia, jak w modelu laboratoryjnym. Pierwszą i trzecią przegrodę zamontowano 0,4 m nad dnem zbiornika, a ich górna krawędź sięgała ponad zwierciadło ścieków. Druga przegroda została zainstalowana przy dnie, a jej wysokość wynosi 0,6 m.

Montaż przegród spowodował wymuszony przepływ meandrowy ścieków pomiędzy wlotem a wylotem (rys. 4B). Wydłużenie drogi przepływu, wymuszenie zmian kierunków i prędkości (zmienne pola przekroju poprzecznego strumienia ścieków) miały spowodować wydłużenie czasu kontaktu ścieków z wypełnieniem (materiał Rockfos®), a w rezultacie zwiększyć efekty usuwania fosforu ze ścieków.



Rysunek 4. Schemat filtra do usuwania fosforu przed modyfikacją (A) i po modyfikacji (B)

6.6.2. Metodyka badań efektywności pracy filtra z przepływem meandrowym w pełnej skali technologicznej

Badania efektywności pracy P-filtra w pełnej skali technicznej przeprowadzono w latach 2020 – 2025. Obejmowały one okres przed modyfikacją konstrukcji filtra (X 2020 r. – II 2022 r.) oraz po jej modyfikacji (V 2022 r. – VII 2025 r.). Próby ścieków do analiz pobierano raz w miesiącu z dwóch punktów: 1. studzienka rewizyjna przed wlotem do P-filtra oraz 2. wylot ścieków z P-filtra. W badanym okresie wykonano 55 serii analiz (16 przed modyfikacją i 39 po modyfikacji filtra) i pobrano 110 próbek ścieków.

W badanych próbach oznaczano pH oraz stężenie fosforu ogólnego. Dodatkowo w okresie VIII 2024 r. – VII 2025 r. rozszerzono zakres badań laboratoryjnych zgodnie z tabelą 2. Pobieranie próbek, transport i przetwarzanie próbek oraz ich analizy zostały wykonane zgodnie z polskimi normami (tab. 2). Analizy laboratoryjne w okresie X 2020 r. – VI 2024 r. wykonywano w laboratorium Katedry Inżynierii Środowiska Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Badania jakości ścieków w okresie VIII 2024 r. – VII 2025 r. wykonywano w akredytowanym Laboratorium Usług Badawczych Lubelskiej Spółdzielni Usług Mleczarskich w Lublinie. Wykaz norm i procedur badawczych podano w tabeli 2.

Tabela 2. Normy i procedury stosowane w analizie ścieków

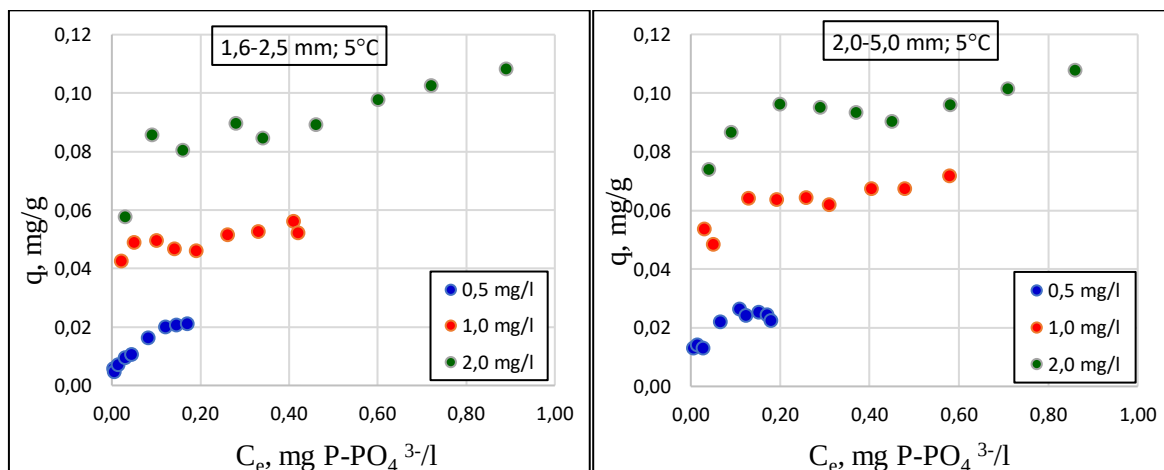
Badany parametr	Metoda pomiaru	Numer normy	Jednostka
-	Pobieranie próbek	PN-ISO 5667-6:2016-12	-
pH	Metoda potencjometryczna	PN-EN ISO 10523:2012	-
Zawiesina ogólna	Metoda wagowa	PN-EN 872:2007 + Ap1:2007	mg/l
ChZT	Metoda spektrofotometryczna	PN-ISO 15705:2005	mg O ₂ /l
BZT ₅	Metoda elektrochemiczna	PN-EN 5815-1:2019-12	mg O ₂ /l
Fosfor ogólny	Metoda spektrofotometryczna	PN-EN ISO 6878:2006 p.7 + Ap1: 2010 + Ap2:2010	mg/l
Azot amonowy	Metoda spektrofotometryczna	PN-ISO 7150-1:2002	mg/l
Azot azotanowy	Metoda spektrofotometryczna	PN-82/C-04576.08	mg/l
Azot azotynowy	Metoda spektrofotometryczna	PN-EN 26777:1999	mg/l
Azot ogólny	Metoda obliczeniowa	PB/POŚ/06 wyd.1 z 01.07.2011r.	mg/l
Mętność	Metoda nefelometryczna	PN-EN ISO 7027-1:2016-09	NTU
Przewodność elektryczna właściwa	Metoda konduktometryczna	PN-EN 27888:1999	μS/cm
Zasadowość ogólna	Metoda miareczkowa	PN-EN ISO 9963-1:2001+Ap1:2004	mmol/l

7. Wyniki badań i ich dyskusja

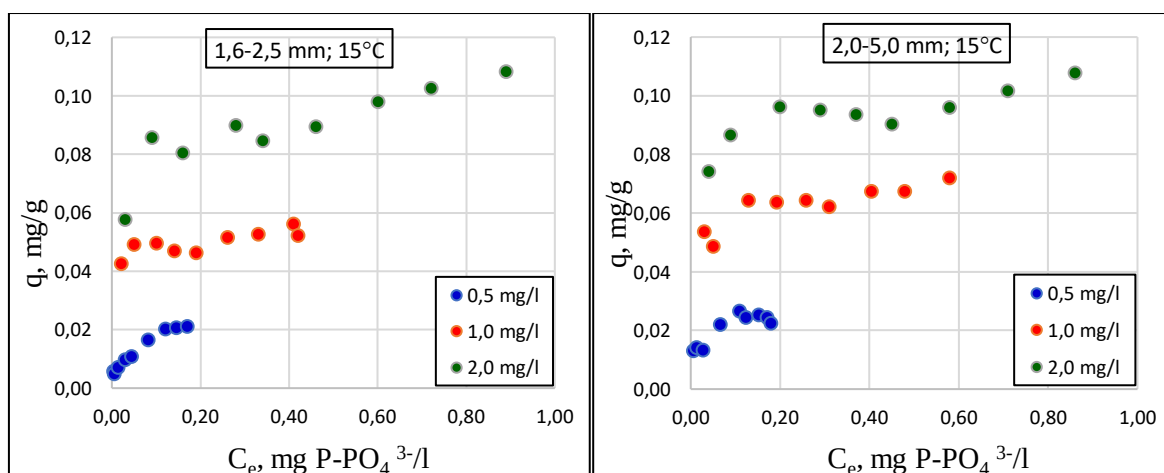
7.1. Izotermy sorpcji

7.1.1. Zmiany sorpcji w funkcji stężenia równowagowego fosforu w roztworze dla różnych granulacji materiału Rockfos®

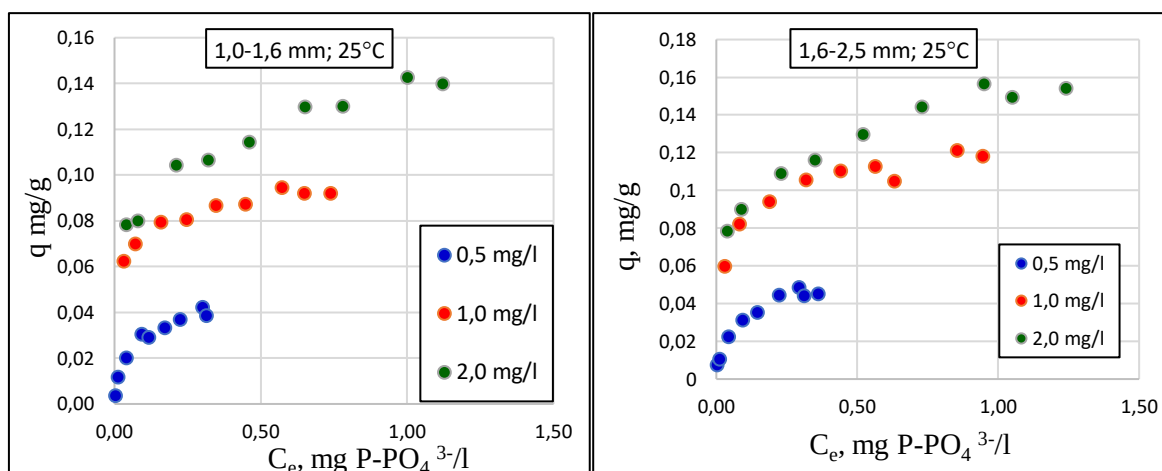
Na rysunkach 5 – 7 przedstawiono zależność pomiędzy pojemnością sorpcyjną q materiału Rockfos® a ubytkiem stężenia fosforu w roztworze. W analizie uwzględniono różne stężenia początkowe roztworu oraz granulacje materiału. Wykresy przedstawiono dla wybranych trzech temperatur, tj. 5°C, 15°C i 25°C. Każda seria danych składa się z 9 punktów odpowiadających różnym naważkom sorbentu.



Rysunek 5. Zmiany sorpcji (q) w funkcji stężenia równowagowego fosforu w roztworze (C_e) dla różnych granulacji materiału Rockfos® w temperaturze 5°C



Rysunek 6. Zmiany sorpcji (q) w funkcji stężenia równowagowego fosforu w roztworze (C_e) dla różnych granulacji materiału Rockfos® w temperaturze 15°C



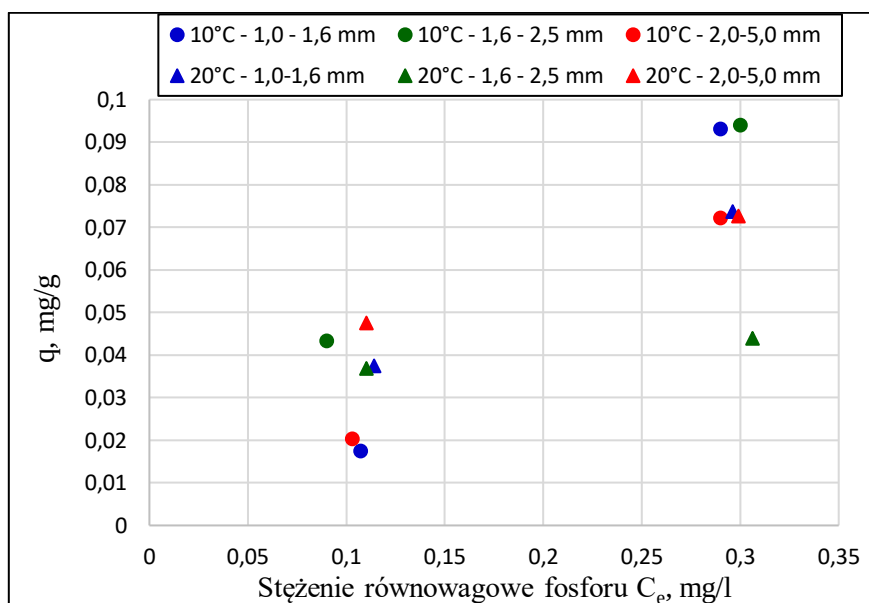
Rysunek 7. Zmiany sorpcji (q) w funkcji stężenia równowagowego fosforu w roztworze (C_e) dla różnych granulacji materiału Rockfos® w temperaturze 25°C

Wyniki pokazują, że masa usuniętego fosforu wzrasta w sposób krzywoliniowy wraz ze zwiększaniem masy sorbentu, a na przebieg procesu silnie wpływa początkowe stężenie roztworu. Przy najmniejszym stężeniu roztworu podstawowego (0,5 mg/l $P-PO_4^{3-}$) i dla największej naważki (0,800 g) ubytek nie przekraczał 0,4 mg/l. W przypadku wyższych stężeń początkowych fosforu 1,0 mg/l i 2,0 mg/l maksymalne ubytki osiągały odpowiednio 0,9 mg/l i 1,24 mg/l. Badania materiału Rockfos® prowadzone przez Kasprzyk i Gajewska [2019] oraz Kasprzyk i in. [2018] również wykazały duże zróżnicowanie zdolności sorpcyjnej materiału w zależności od początkowego stężenia fosforu w roztworze. O wpływie stężenia początkowego adsorbentu w roztworach na sorpcję pisali również Ho i in. [2004], Reczek i in. [2014], Tran i in. [2016] oraz Wang i in. [2010].

7.1.2. Wpływ wielkości ziaren na efektywność sorpcji fosforu

Rysunek 8 przedstawia wpływ wielkości ziaren na efektywność sorpcji. Na podstawie wykresów $q = f(C_e)$ dla założonych wartości C_e : 0,1 mg/l i 0,3 mg/l, wyznaczono wartości q w temperaturach 10°C oraz 20°C. Uzyskane punkty wykazują chaotyczny rozkład, co uniemożliwia jednoznaczne wskazanie, która frakcja ziaren sprzyja sorpcji. W badaniach Kasprzyk i in. [2018] zasugerowano istnienie wpływu wielkości ziaren na efektywność sorpcji, jednak dokładniejsza analiza tej pracy nie potwierdza jednoznacznie takiej zależności. Znaczące różnice w efektywności usuwania fosforu w zależności od wielkości ziaren złoża wykazał Józwiakowski i in. [2017]. Autorzy wykazali, że średnia skuteczność usuwania fosforu na ziarnach 1–2 mm osiągnęła nawet 97%, a na ziarnach 5 – 10 mm była niższa niż 60%. Do uzyskania tak wysokiej efektywności przyczyniło się małe obciążenie hydrauliczne (0,72 l/d) oraz długi czas przetrzymania (24 h). Wprawdzie można zauważyć,

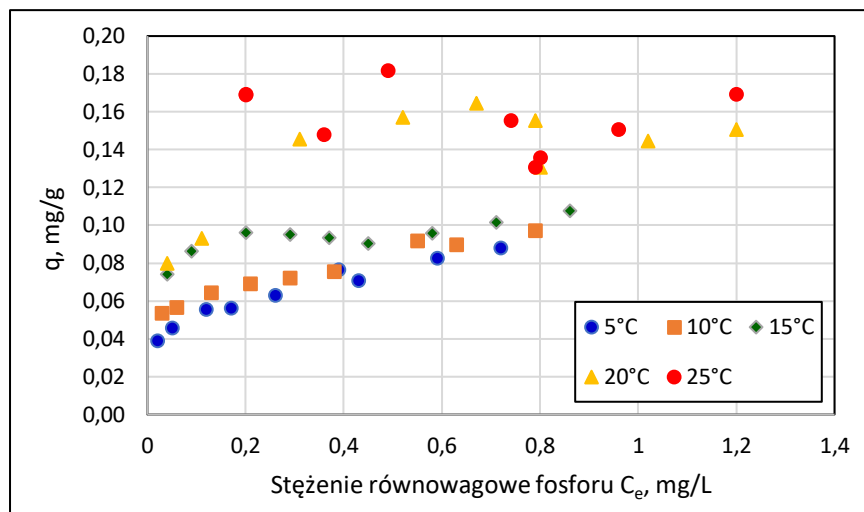
że mniejsze ziarna w swojej masie mają większą sumaryczną powierzchnię, co może zwiększać pojemność sorpcyjną [Kasprzyk i in. 2018, Brogowski i Renman 2004, Cucarella i in. 2007], w przypadku chemisorpcji większe znaczenie mają chemicznie aktywne obszary ziaren niż ich całkowita powierzchnia. Dlatego w przypadku niejednorodnych materiałów oraz mechanizmu wymiany jonowej, wielkość ziaren w zastosowanych zakresach nie odgrywa istotnej roli.



Rysunek 8. Masa fosforu (q) zatrzymanych przez materiał Rockfos® przy różnej granulacji ziaren w temperaturach 10°C i 20°C

7.1.3. Wpływ temperatury na efektywność sorpcji

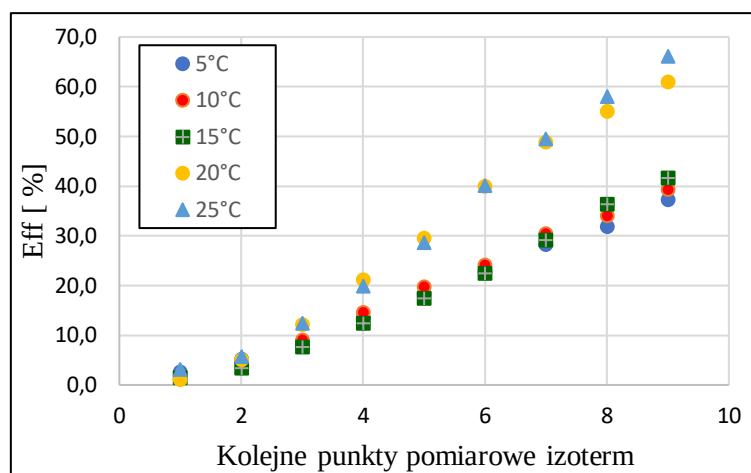
Temperatura jest jednym z kluczowych czynników wpływających na efektywność sorpcji fosforu na materiale Rockfos®. Rysunek 9 przedstawia zależność stężenia równowagowego fosforu od pojemności sorpcyjnej w różnych temperaturach prowadzenia procesu dla granulacji 2,0 – 5,0 mm przy początkowym stężeniu fosforu w roztworze 2 mg/l.



Rysunek 9. Masa zaadsorbowanego fosforu (q) na ziarnach o granulacji 2,0 – 5,0 mm przy różnych temperaturach prowadzenia procesu i stężeniu fosforu w roztworze wyjściowym 2 mg/l

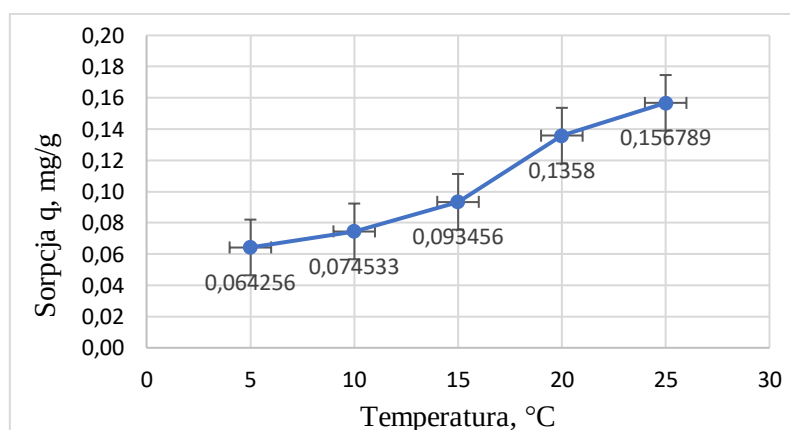
Wyniki przedstawione na rysunku 9 wskazują na wzrost sorpcji wraz ze wzrostem temperatury – najniższe wartości odnotowano przy 5°C, a najwyższe przy 25°C. W niniejszych badaniach rozrzuty punktów w danej temperaturze mogą wynikać z niejednorodności materiału Rockfos® pod względem zawartości centrów aktywnych w poszczególnych porcjach sorbentu. Jako pochodna naturalnej skały materiał może charakteryzować się zmiennością składu mineralnego determinowaną warunkami naturalnych przemian i krystalizacji jak również procesu wytwarzania (wypalanie, kruszenie, przesiewanie).

Badanie wpływu temperatury na efektywność sorpcji była w zakresie zainteresowania wielu autorów. Soliman i in. [2016] badając wpływ temperatury na sorpcję jonów ołowiu na węglu aktywnym wykazał wyraźny wzrost maksimum sorpcji q_{max} w zakresach temperatur 29°C, 39°C i 56°C wykazując dobrą spójność z izotermą Langmuira. Wpływ temperatury na sorpcję w niektórych przypadkach może być tłumaczony głębszymi przemianami zachodzącymi zarówno na powierzchni adsorbenta jak i w masie adsorbentu, co wykazali Cao i in. [2022] badając sorpcję oleinianu sodowo-wapniowego na powierzchni kwarcu. Wykazali oni, że wraz z temperaturą wzrastała liczba miejsc aktywnych na powierzchni kwarcu oraz tworzyły się efektywne formy wapnia. Takie przemiany adsorbentu mogą silnie się zmieniać przy analizie sorpcji adsorbentu wieloskładnikowego jak ropa naftowa, gdzie temperatura wpływa zarówno na sorpcję i desorpcję poszczególnych składników, ich przemieszczanie się w różnych wielkościach porów adsorbenta, jak i rozdzielanie się form adsorbentu [Chen i in. 2022].



Rysunek 10. Efektywność usuwania fosforu przy różnych temperaturach prowadzenia procesu

Na rysunku 10 przedstawiono wpływ masy sorbentu na efektywność usuwania fosforu z roztworu przy różnych temperaturach procesu. Punkty 1 – 9 na osi poziomej odpowiadają kolejnym naważkom sorbentu opisanym w rozdziale 6.3. We wszystkich przypadkach obserwuje się niemal proporcjonalną zależność między masą sorbentu a efektem usuwania fosforu, przy czym osiągnięte wartości były silnie zależne od temperatury. W temperaturach 5°C, 10°C i 15°C efekty były zbliżone i mieściły się w przedziale od 1,5 – 2,6% do 37,2 – 41,7%. Znacznie wyższe efekty uzyskano przy 20°C i 25°C – odpowiednio od 1,1% do 61,0% oraz od 3,1% do 66,0%. Wzrost efektywności procesu w zależności od temperatury nie zawsze jest jednoznaczny. Jak wykazano w badaniach Hassani i in. [2024], efektywność usuwania barwnika czerni eriochromowej wzrastała wraz z temperaturą, natomiast w przypadku błękitu Maxilon malała. Aby statystycznie uzasadnić wpływ temperatury na wartość sorpcji q oraz stężenie równowagowe C_e , przeprowadzono analizę z wykorzystaniem modelu liniowego uogólnionego GLM. Przykładowe wyniki tej analizy przedstawiono na rysunku 11.

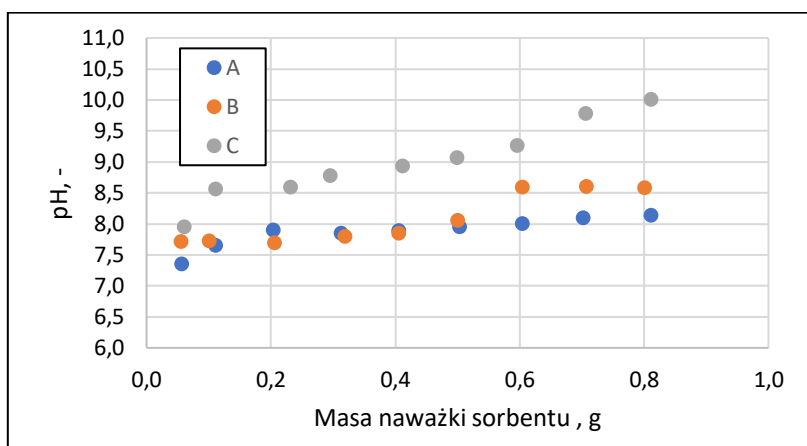


Rysunek 11. Przykładowe wyniki modelowania GLM wpływu temperatury na sorpcję

Model wykazał istotny statystycznie wpływ temperatury na sorpcję fosforu na materiale Rockfos® z prawdopodobieństwem poniżej 0,001, czyli mniejszym od założonego poziomu istotności 0,05.

7.1.4. Wpływ naważki sorbentu na pH

Dla oceny wpływu procesów wymiany jonowej na sumaryczny efekt sorpcji wykonano dodatkowe pomiary pH, twardości sorptywu oraz stężenia wapnia. Twardość roztworu podczas badań wzrastała, jej średnia wartość przy najmniejszej naważce sorbentu wynosiła $27,86 \pm 14,11$ mg CaCO₃/l, zaś przy największej naważce $126,09 \pm 35,36$ mg CaCO₃/l. Stężenie wapnia wzrastało odpowiednio z $12,76 \pm 5,47$ mg Ca/l do $46,27 \pm 11,87$ mg Ca/l. Świadczy to o znaczącym udziale wymiany jonowej, podczas której następuje reakcja fosforanów z wapniem, co prowadzi do wytrącenia fosforanu wapnia w postaci osadu. Wynika stąd, że przy zastosowaniu materiału Rockfos® nie można pominąć procesu chemisorpcji. Częściowym potwierdzeniem tego rozumowania jest wzrost pH w kolejnych próbkach, czyli przy wzrastających naważkach sorbentu. Ze względu na niejednorodność składu samych skał zmiany pH roztworu nie były jednakowe chociaż w zdecydowanej większości zmieniały się od ok. 7,2 do ok. 8,3. Przykładowe wyniki zmienności pH przy różnych naważkach sorbentu pokazano na rysunku 12.



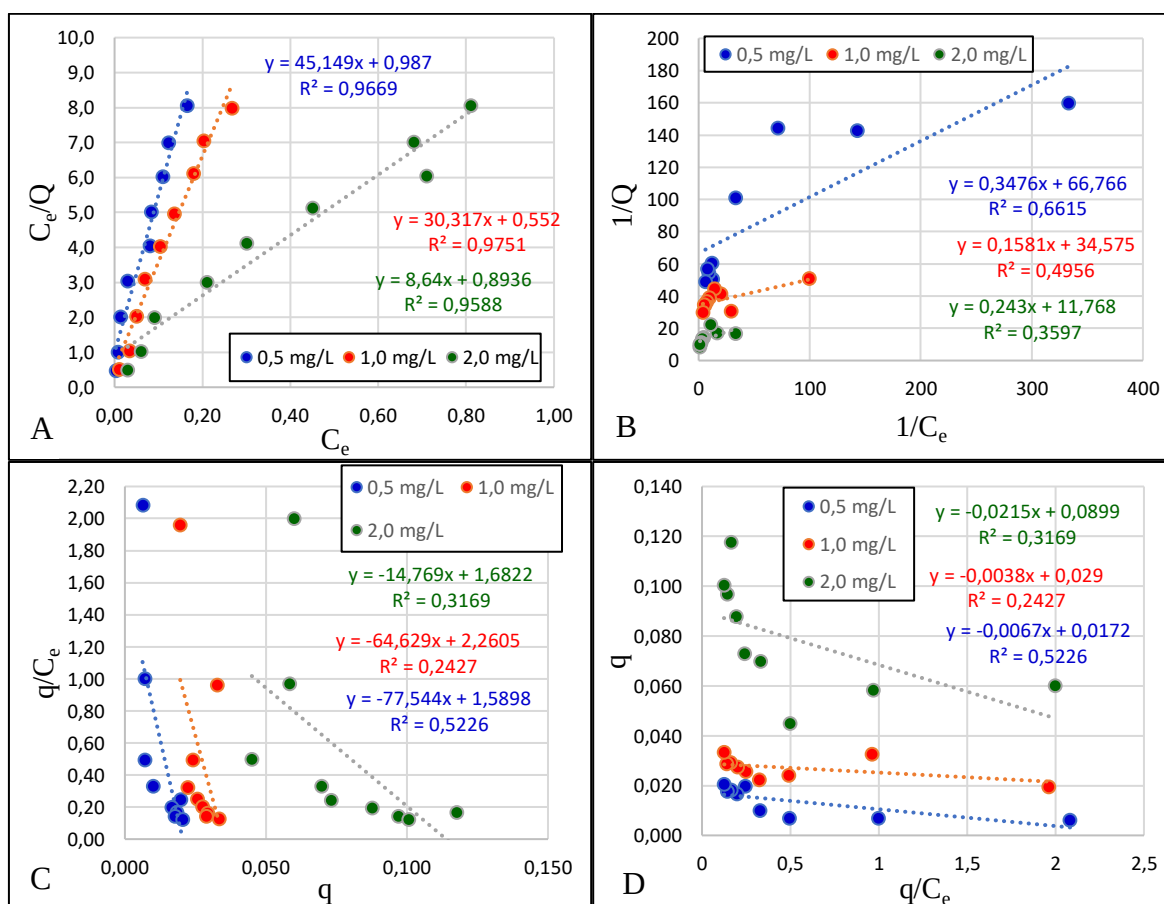
Rysunek 12. Przykładowe zmiany pH w funkcji naważki Rockfos® – A seria z najmniejszymi zmianami pH, B – seria z najczęściej występującym zakresem zmian pH, C – seria o dużych zmianach pH

W większości przypadków wartości pH przy zastosowanych naważkach sorbentu nie przekraczały 9,0. Jednak w 4 przypadkach pH przekroczyło tę wartość, a nawet zbliżyło się do 10,0 (rys. 12). Przy tak wysokich wartościach pH wiązanie się fosforanów z sorbentem

wzmacniane jest przez strącanie wapnia. W ciągach przeróbki osadów w obecności jonów wapnia i magnezu oraz związków azotu amonowego obserwuje się wytrącania materiałów takich jak struwit lub hydroksyapatyt, które stanowią znaczący problem eksploatacyjny przyczyniając się do tworzenia twardych osadów utrudniających przepływy ścieków w rurociągach [Soares i in. 2017, Rayshouni i Wazne 2022].

7.1.5. Wyniki modelowania sorpcji fosforu na ziarnach materiału Rockfos®

Kluczowymi parametrami przy stosowaniu filtrów do podczyszczania ścieków w oczyszczalniach są wielkości projektowe opisywane przez izotermy sorpcji. Otrzymane w niniejszych badaniach wyniki pomiarów można wiązać z tymi parametrami zarówno w postaci ogólnej, jak i w postaciach po linearyzacji, które ułatwiają znalezienie charakterystycznych danych. Wykorzystując linearyzację izotermy Langmuira w 4 wersjach wyznaczano stałą Langmuira oraz maksymalną wartość sorpcji, czyli chłonność badanego materiału. Przykładowe wyniki linearyzacji pokazano na rysunku 13.



Rysunek 13. Przykładowa izoterma Langmuira w temperaturze 5°C dla frakcji Rockfos® 1,0 – 1,6 mm w linearyzacji: Langmuira – A; Lineweaver-Burke'a – B; Scatcharda – C; Eadie-Hoffgsie'go – D

Dane na rysunku 13 wskazują, że linearyzacja Langmuira najlepiej przybliża model do wyników pomiarów eksperymentalnych. Współczynnik determinacji R^2 pokazuje najwyższe wartości, powyżej 0,95. Pełne wyniki modelowania badań sorpcji fosforu na ziarnach materiału w funkcji temperatury, stężenia fosforu w roztworze początkowym oraz wielkości ziaren adsorbenta Rockfos® zostały pokazane w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry adsorpcji izotermu Langmuira

T, °C		K _L [dm ³ /g]	q _{max} [mg/g]	R _L -	R ² -	K _L [dm ³ /g]	q _{max} [mg/g]	R _L -	R ² -	K _L [dm ³ /g]	q _{max} [mg/g]	R _L -	R ² -
	C ₀	0,5 mg/dm ²				1,0 mg/dm ³				2,0 mg/dm ³			
	LI – Izoterma Langmuira w linearyzacji Langmuira [Tran i in., 2016]												
5°C	1,0 – 1,6	45,74	0,0221	0,04	0,967	54,92	0,0330	0,02	0,975	9,67	0,1157	0,05	0,959
	1,6 – 2,5	81,50	0,0392	0,02	0,987	20,88	0,0399	0,05	0,931	6,23	0,0664	0,07	0,926
	2,0 – 5,0	35,01	0,0400	0,05	0,987	185,17	0,0530	0,01	0,995	12,99	0,0921	0,04	0,978
10°C	1,0 – 1,6	70,17	0,0208	0,03	0,987	67,98	0,0313	0,01	0,955	17,91	0,1304	0,03	0,980
	1,6 – 2,5	83,40	0,0340	0,02	0,971	13,64	0,0617	0,07	0,904	23,52	0,1107	0,02	0,981
	2,0 – 5,0	37,85	0,0314	0,05	0,957	60,14	0,0578	0,02	0,995	13,38	0,1016	0,04	0,982
15°C	1,0 – 1,6	28,95	0,0262	0,06	0,939	19,73	0,0722	0,05	0,964	15,48	0,1312	0,03	0,996
	1,6 – 2,5	30,54	0,0246	0,06	0,953	66,17	0,0551	0,01	0,993	17,33	0,1099	0,03	0,988
	2,0 – 5,0	88,00	0,0258	0,02	0,979	42,42	0,0718	0,02	0,995	28,26	0,1066	0,02	0,991
20°C	1,0 – 1,6	45,60	0,0436	0,04	0,956	111,32	0,0687	0,01	0,976	16,93	0,1179	0,03	0,995
	1,6 – 2,5	24,51	0,0506	0,08	0,981	37,04	0,1309	0,03	0,952	11,87	0,1535	0,04	0,995
	2,0 – 5,0	27,65	0,0353	0,07	0,959	6,65	0,1327	0,13	0,947	32,30	0,1535	0,02	0,982
25°C	1,0 – 1,6	24,66	0,0443	0,08	0,984	32,87	0,0961	0,03	0,998	11,39	0,1491	0,04	0,992
	1,6 – 2,5	21,44	0,0520	0,09	0,985	19,79	0,1234	0,05	0,994	10,26	0,1650	0,05	0,993
	2,0 – 5,0	21,23	0,0369	0,09	0,917	20,38	0,1246	0,05	0,970	13,25	0,1335	0,04	0,963
	LII – Izoterma Langmuira w linearyzacji Lineweavera-Burke [Tran i in., 2016]												
5°C	1,0 – 1,6	192,08	0,0150	0,01	0,662	218,69	0,0289	0,00	0,496	48,43	0,0850	0,01	0,360
	1,6 – 2,5	63,98	0,0491	0,03	0,908	-26,63	0,0427	-0,04	0,577	-5,99	0,0646	-0,09	0,697
	2,0 – 5,0	94,53	0,0321	0,02	0,889	130,72	0,0533	0,01	0,779	51,95	0,0726	0,01	0,802
10°C	1,0 – 1,6	184,56	0,0170	0,01	0,571	230,73	0,0286	0,00	0,346	25,33	0,1237	0,02	0,967
	1,6 – 2,5	108,50	0,0412	0,02	0,726	-32,41	0,0746	-0,03	0,387	70,94	0,0994	0,01	0,096
	2,0 – 5,0	348,48	0,0238	0,01	0,268	134,38	0,0546	0,01	0,795	50,19	0,0832	0,01	0,735
15°C	1,0 – 1,6	166,47	0,0162	0,01	0,815	92,58	0,0601	0,01	0,739	29,04	0,1193	0,02	0,903
	1,6 – 2,5	143,34	0,0159	0,01	0,688	228,17	0,0518	0,00	0,588	46,92	0,0988	0,01	0,888
	2,0 – 5,0	177,66	0,0229	0,01	0,622	92,05	0,0676	0,01	0,679	69,61	0,1005	0,01	0,854
20°C	1,0 – 1,6	27,88	0,0475	0,07	0,987	31,93	0,0835	0,03	0,967	29,93	0,1079	0,02	0,961
	1,6 – 2,5	46,03	0,0410	0,04	0,824	15,21	0,1427	0,06	0,998	17,06	0,1459	0,03	0,996
	2,0 – 5,0	141,66	0,0253	0,01	0,632	36,33	0,0869	0,03	0,622	24,65	0,1543	0,02	0,856
25°C	1,0 – 1,6	63,58	0,0337	0,03	0,984	67,71	0,0905	0,01	0,998	32,38	0,1287	0,02	0,992
	1,6 – 2,5	57,85	0,0381	0,03	0,922	34,64	0,1159	0,03	0,968	26,99	0,1428	0,02	0,957
	2,0 – 5,0	109,60	0,0239	0,02	0,113	50,61	0,1145	0,02	0,476	11,51	0,1321	0,04	0,517

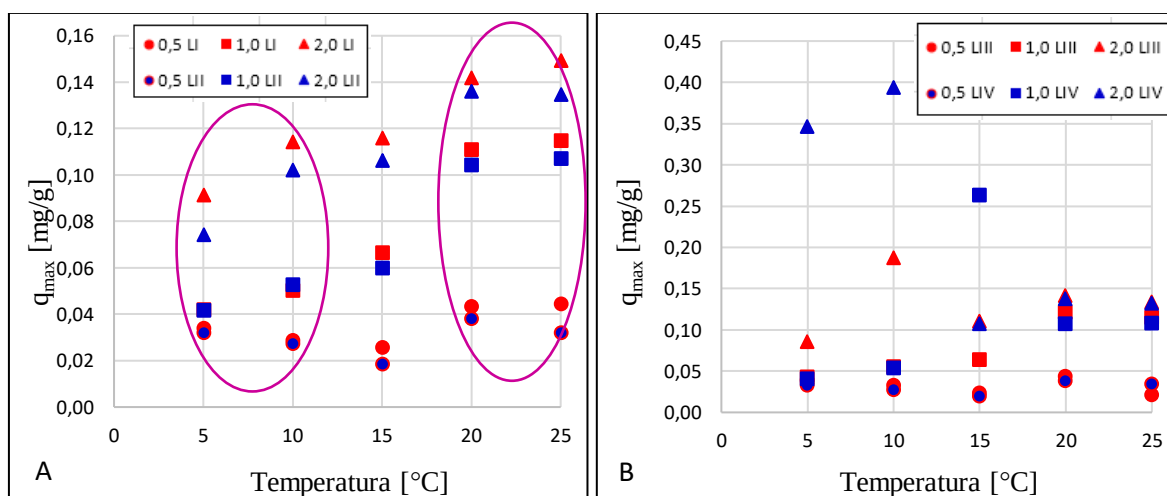
LIII – Izoterma Langmuira w linearyzacji Scatcharda [Tran i in, 2016]													
5°C	1,0 – 1,6	77,54	0,0205	0,03	0,523	64,63	0,0350	0,02	0,243	14,77	0,1139	0,03	0,317
	1,6 – 2,5	30,22	0,0595	0,06	0,904	-19,26	0,0375	-0,05	0,303	-5,47	0,0610	-0,10	0,960
	2,0 – 5,0	56,58	0,0371	0,03	0,730	90,73	0,0552	0,01	0,707	28,93	0,0817	0,02	0,641
10°C	1,0 – 1,6	94,57	0,0205	0,02	0,527	28,65	0,0449	0,03	0,070	20,28	0,1301	0,02	0,823
	1,6 – 2,5	47,07	0,0481	0,04	0,313	-18,55	0,0653	0,06	0,537	2,24	0,3180	0,18	0,005
	2,0 – 5,0	69,49	0,0304	0,03	0,234	92,05	0,0565	0,01	0,717	22,34	0,1133	0,02	0,607
15°C	1,0 – 1,6	67,28	0,0218	0,03	0,543	46,94	0,0661	0,02	0,552	22,49	0,1256	0,02	0,841
	1,6 – 2,5	60,89	0,0212	0,03	0,479	115,99	0,0542	0,01	0,517	35,11	0,1029	0,01	0,755
	2,0 – 5,0	91,18	0,0265	0,02	0,562	61,06	0,0707	0,02	0,637	52,63	0,1030	0,01	0,767
20°C	1,0 – 1,6	38,43	0,0455	0,05	0,879	22,34	0,0919	0,04	0,505	24,35	0,1128	0,02	0,868
	1,6 – 2,5	32,21	0,0525	0,06	0,750	12,91	0,1504	0,07	0,826	16,47	0,1472	0,03	0,957
	2,0 – 5,0	53,62	0,0319	0,04	0,464	11,89	0,1214	0,08	0,434	17,58	0,1642	0,03	0,740
25°C	1,0 – 1,6	42,46	0,0395	0,04	0,851	54,57	0,0926	0,02	0,846	21,42	0,1383	0,02	0,713
	1,6 – 2,5	33,71	0,0475	0,06	0,769	30,17	0,1184	0,03	0,917	18,40	0,1534	0,03	0,757
	2,0 – 5,0	-10,64	-0,023	-0,22	0,032	17,86	0,1330	0,05	0,352	-6,92	0,1102	-0,08	0,899
LIV – Izoterma Langmuira w linearyzacji Eadie-Hoffgins'go [Tran i in, 2016]													
5°C	1,0 – 1,6	149,25	0,0172	0,01	0,533	263,16	0,0290	0,00	0,317	46,51	0,899	0,01	0,243
	1,6 – 2,5	100,00	0,0474	0,02	0,303	-21,32	0,0400	-0,05	0,904	-5,70	0,0647	-0,10	0,960
	2,0 – 5,0	77,52	0,0345	0,03	0,730	128,21	0,0536	0,01	0,707	45,05	0,0754	0,01	0,641
10°C	1,0 – 1,6	178,57	0,0179	0,01	0,527	416,67	0,0284	0,00	0,700	24,63	0,1255	0,02	0,823
	1,6 – 2,5	149,25	0,0406	0,01	0,313	34,60	0,0786	0,03	0,537	476,19	0,969	0,00	0,005
	2,0 – 5,0	294,12	0,0246	0,01	0,234	128,21	0,0549	0,01	0,717	45,05	0,0855	0,01	0,607
15°C	1,0 – 1,6	123,46	0,0184	0,01	0,543	84,75	0,0612	0,01	0,552	26,74	0,1220	0,02	0,841
	1,6 – 2,5	126,58	0,0169	0,02	0,479	222,22	0,0520	0,00	0,517	46,51	0,0994	0,01	0,755
	2,0 – 5,0	161,29	0,0239	0,01	0,562	96,15	0,677	0,01	0,637	68,49	0,1007	0,01	0,767
20°C	1,0 – 1,6	43,67	0,0439	0,04	0,879	44,25	0,0803	0,02	0,505	28,09	0,1100	0,02	0,868
	1,6 – 2,5	46,95	0,0443	0,04	0,750	15,63	0,1434	0,06	0,826	17,21	0,1459	0,03	0,957
	2,0 – 5,0	116,28	0,0270	0,02	0,464	27,40	0,0984	0,04	0,434	23,87	0,1567	0,02	0,736
25°C	1,0 – 1,6	50,00	0,0377	0,04	0,851	64,52	0,0911	0,02	0,846	30,03	0,1314	0,02	0,713
	1,6 – 2,5	43,86	0,0440	0,04	0,769	32,89	0,1170	0,03	0,917	24,33	0,1466	0,02	0,757
	2,0 – 5,0	333,33	0,0218	0,01	0,032	50,76	0,1160	0,02	0,352	-7,7101	0,1176	-0,07	0,899

Wyniki przedstawione w tabeli 3 pokazują, że sposób linearyzowania modelu ogólnego Langmuira ma bardzo istotny wpływ na wyniki głównych parametrów, jakimi są K_L – czyli stała adsorpcji Langmuira, która jest związana z energią sorpcji [Ehimogule i in. 2021] oraz maksymalna sorpcja na powierzchni ziaren złoża q_{max} . Analiza poszczególnych wartości z tabeli 3 pokazuje dość nieregularne rozrzuty stałej Langmuira K_L , które są trudne do opisu metodycznego, gdy zmienną niezależną ma być wielkość ziaren. Niemal we wszystkich badaniach zauważa się odbiegające wartości w przypadku ziaren o wielkościach od 1,6 – 2,5 mm. Ten problem został także zauważony przez innych autorów

[Bus i Karczmarczyk 2014, Kasprzyk i in. 2018]. Jednak chłonność ziaren złoża $q_{\max}$ wyraźnie zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury oraz wraz ze wzrostem stężenia fosforu w roztworze. Najistotniejszym parametrem mającym wymiar praktyczny jest maksymalna ilość fosforu, jaka może być pochłonięta przez gram analizowanego materiału. Średnie wartości w funkcji temperatury w zależności od wielkości ziaren adsorbentu dla wszystkich 4 linearyzacji zostały pokazane na rysunku 14.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że sposób linearyzacji modelu Langmuira ma duży wpływ na końcowe wartości parametrów. Dotyczy to przede wszystkim dwóch kluczowych wskaźników: K_L (określającego łatwość przyłączania cząsteczek fosforu do powierzchni sorbentu) oraz $q_{\max}$ (maksymalnej pojemności sorpcyjnej). Choć uzyskane dane charakteryzują się pewnym rozproszeniem i trudno je jednoznacznie opisać jedną metodą, można zauważyć wyraźną prawidłowość: wraz ze wzrostem temperatury oraz stężenia fosforu w roztworze zwiększa się ilość zaadsorbowanego fosforu.

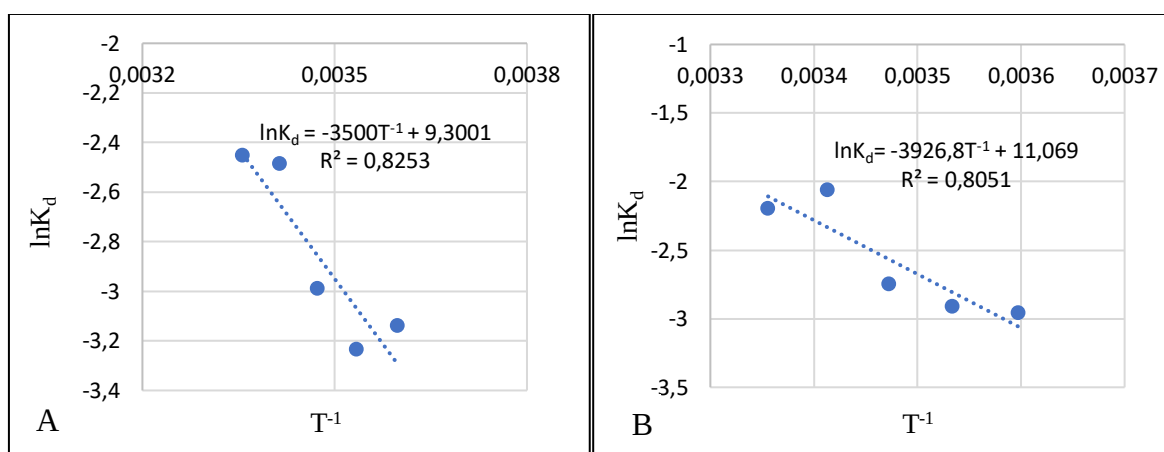
Uzyskano bardzo niskie wartości współczynnika R_L , gdyż mieszczą się w zakresie 0,0 – 0,1. Wartość R_L mieszcząca się od 0,0 – 1,0 świadczy o trafności modelu. Foo i Hameed [2010] uważają, że niższa wartość R_L wykazuje korzystniejsze warunki adsorpcji, a jeśli R_L jest równe zero adsorpcja jest nieodwracalna, czyli wiązania są bardzo silne, a takie występują w przypadku chemisorpcji. Podobne rozumowanie prezentują inni autorzy [Ghaemi i in. 2011, Dada i in. 2012, Ayawei 2017]. Można stwierdzić, że w badanym przypadku bardzo niskie wartości R_L świadczą o bardzo istotnym znaczeniu procesu chemisorpcji, a adsorpcja fizyczna ma względnie mały udział.



Rysunek 14. Maksymalna pojemność sorpcyjna ($q_{\max}$) w zależności od temperatury i stężenia początkowego fosforu dla linearyzacji Langmuira LI i Lineweavera-Burke LII (A) oraz Scatcharda LIII i Eadie-Hoffgsa LIV (B)

Analiza rysunku 14 pozwala przyjąć, że w okresie zimowym, gdy temperatura ścieków spada poniżej 10°C, 1 g badanego materiału adsorbuje fosfor w ilości 0,06 – 0,08 mg/g fosforu, natomiast latem, przy temperaturach 20 – 25°C, ilość ta wzrasta do 0,08 – 0,1 mg/g. W literaturze naukowej podkreśla się jednak duże zróżnicowanie zdolności sorpcyjnych opoki i jej modyfikacji. Istotne znaczenie mają zarówno rodzaj skały, jak i miejsce jej pozyskania. C_0 więcej, wyniki badań laboratoryjnych nie zawsze w pełni odzwierciedlają efektywność sorbentów w rzeczywistych warunkach pracy, np. w końcowym stopniu oczyszczalni ścieków.

Analiza termodynamiczna polegała na wykorzystaniu $q_{\max}$ i C_0 do obliczenia K_d , a następnie wykonaniu wykresów funkcyjnych $\ln K_d = f(1/T)$. Przykładowe zależności dla granulacji 1,0-1,6 mm i 2,0-5,0 mm oraz stężeń początkowych fosforu w roztworze 0,5 i 1,0 mg/l zostały pokazane na rysunku 15.



Rysunek 15. Przykładowe zależności termodynamiczne procesu sorpcji: granulacja 1,0 – 1,6 mm, stężenie fosforu 0,5 mg/l (A) oraz granulacja 2,0 – 5,0 mm, stężenie fosforu 1,0 mg/l (B)

Współczynniki kierunkowe oraz rzędne przecięcia osi pionowej były podstawą do obliczenia standardowej entropii (ΔS), standardowej entalpii (ΔH) oraz standardowej energii swobodnej (ΔG). Wyniki sumaryczne zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Wartości funkcji termodynamicznych

Frakcja ziaren [mm]	Stężenie fosforu C_0 [mg/l]	ΔS [J/mol]	ΔH [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	ΔG [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
1,0 – 1,6	0,5	77,321	-29099,00	-7254,18 ÷ -6073,08
1,0 – 1,6	1,0	108,980	-38475,53	-7953,77 ÷ -5947,07
1,0 – 1,6	2,0	1,238	-7015,85	-6720,82 ÷ -6419,69
1,6 – 2,5	0,5	52,998	-21633,86	-6346,95 ÷ -5601,56
1,6 – 2,5	1,0	132,284	-32214,26	-7603,71 ÷ -5256,99
1,6 – 2,5	2,0	87,970	-32214,26	-8151,18 ÷ -6229,76
2,0 – 5,0	0,5	0,853	-6992,24	-6146,72 ÷ -6673,73
2,0 – 5,0	1,0	92,028	-32647,42	-6835,24 ÷ -5440,45
2,0 – 5,0	2,0	28,528	-15138,13	-7258,97 ÷ -6816,61

Wyniki w kolumnie ΔG podane są w zakresie badanych temperatur. Pierwsza liczba odpowiada temperaturze 5°C, druga temperaturze 25°C, a wewnątrz zakresu mieszczą się wartości dla temperatur pośrednich.

Dodatnia wartość entropii wskazuje, że niektóre zmiany strukturalne zachodzą na powierzchni adsorbenta i ujawniają obecność przypadkowych zakłóceń na granicy faz ciało stałe-ciecz. Świadczą o zwiększaniu stopnia nieuporządkowania cząstek i rozproszenia energii w całym zakresie temperatur. Ujemna wartość entalpii świadczy o tym, że sorpcja ma charakter egzotermiczny. Ujemne wartości energii swobodnej świadczą o tym, że proces adsorpcji fosforu jest spontaniczny w całym badanym zakresie temperatur. Można także zauważyć, iż ΔG wzrasta wraz ze wzrostem temperatury roztworu, co można wytłumaczyć faktem, że adsorpcja staje się nieco trudniejsza wraz ze wzrostem temperatury [Hassani i in. 2024]. Sorbowanie fosforanów na podłożu kompozytowym z solami pojedynczych metali: cyrkonu, lantanu i żelaza jako surowcami oraz alginianem sodu jako środkiem sieciującym nie wykazało podobnych tendencji [Li i in. 2022]. Mimo że w temperaturach 25°C, 40°C i 55°C energia swobodna Gibbsa także przyjmowała wartości ujemne, świadczące o spontaniczności przebiegu adsorpcji to zmiany entalpii i entropii nie wykazywały zmienności w funkcji temperatury.

Aby bardziej precyzyjnie określić dobroć dopasowania funkcji do wyników pomiarów wyznaczono dla wszystkich przypadków opisanych w tabeli 4 funkcje błędu jako kryteria optymalizacyjne. Wyznaczono wielkości charakterystyczne przy pomocy wzorów (13-17) i pokazano w tabeli 5. Wartości zamieszczone w tabeli 5 wyznaczono z wykorzystaniem wzoru ogólnego jako bazy pozbawionej dodatkowych błędów, które są nieuniknione przy linearyzacji i aproksymacji.

Tabela 5. Analiza funkcji błędów dopasowania modeli

T [°C]	Frakcja ziaren [mm]	C ₀ [mg/l]	ERRSQ	HYBRYD	ARE	Fisher	χ^2
5°C	1,0 – 1,6	0,5	LI 3,57·10 ⁻⁵	LI 5,96·10 ⁻²	LI 18,3	LI 7,04	LI 4,17·10 ⁻³
		1,0	LII 1,11·10 ⁻⁴	LII 5,46·10 ⁻²	LII 9,42	LIV 1,34	LII 3,82·10 ⁻³
		2,0	LI 2,04·10 ⁻³	LI 4,49·10 ⁻¹	LI 17,7	LI 1,89	LI 3,14·10 ⁻²
	1,6 – 2,5	0,5	LIV 5,06·10 ⁻⁴	LIV 1,53·10 ⁻³	LII 13,2	LIV 1,81	LIV 1,07·10 ⁻²
		1,0	LIV 2,81·10 ⁻³	LII 4,65·10 ⁻¹	LII 18,4	LIV 2,29	LII 3,25·10 ⁻²
		2,0	LII 1,93·10 ⁻²	LII 1,23	LII 16,5	LII 3,79	LII 8,61·10 ⁻²
	2,0 – 5,0	0,5	LI 5,98·10 ⁻⁵	LI 5,09·10 ⁻¹	LI 10,6	LI 11,7	LI 3,56·10 ⁻³
		1,0	LIV 6,60·10 ⁻⁵	LII 1,97·10 ⁻²	LII 4,26	LIV 3,38	LII 1,38·10 ⁻³
		2,0	LIII 5,28·10 ⁻⁴	LIII 1,28·10 ⁻¹	LII 4,26	LIV 3,38	LII 1,38·10 ⁻³
10°C	1,0 – 1,6	0,5	LI 3,20·10 ⁻⁵	LI 4,62·10 ⁻²	LI 12,2	LIII 4,55	LI 3,23·10 ⁻³
		1,0	LIV 1,94·10 ⁻⁴	LII 9,35·10 ⁻²	LII 12,8	LIV 1,05	LII 6,55·10 ⁻³
		2,0	LIII 9,15·10 ⁻⁴	LIV 1,22·10 ⁻¹	LII 7,29	LIII 6,36	LIV 8,54·10 ⁻³
	1,6 – 2,5	0,5	LIV 2,29·10 ⁻⁴	LIV 8,84·10 ⁻²	LII 11,5	LIV 1,58	LIV 6,19·10 ⁻³
		1,0	LII 3,80·10 ⁻³	LII 5,27·10 ⁻¹	LII 20,0	LII 1,19	LII 3,69·10 ⁻²
		2,0	LII 2,16·10 ⁻³	LII 3,90·10 ⁻¹	LI 12,5	LII 9,59·10 ⁻¹	LII 2,73·10 ⁻²
	2,0 – 5,0	0,5	LIV 1,16·10 ⁻⁴	LII 6,94·10 ⁻²	LII 13,7	LIV 1,23	LII 4,86·10 ⁻³
		1,0	LIV 6,63·10 ⁻⁵	LIV 1,81·10 ⁻²	LII 4,29	LIV 3,47	LIV 1,27·10 ⁻³
		2,0	LIV 6,23·10 ⁻⁴	LIV 1,12·10 ⁻¹	LII 10,1	LIV 2,75	LIV 7,85·10 ⁻³
15°C	1,0 – 1,6	0,5	LI 4,96·10 ⁻⁵	LI 7,38·10 ⁻²	LII 19,1	LI 6,00	LI 5,17·10 ⁻³
		1,0	LIV 3,13·10 ⁻⁴	LIV 6,87·10 ⁻²	LII 6,97	LIV 2,12	LIV 4,81·10 ⁻³
		2,0	LIII 3,76·10 ⁻⁴	LIII 6,36·10 ⁻²	LI 5,95	LIII 11,3	LIII 4,45·10 ⁻³
	1,6 – 2,5	0,5	LI 3,45·10 ⁻⁵	LI 6,46·10 ⁻²	LII 18,9	LI 9,13	LI 4,52·10 ⁻³
		1,0	LIV 6,12·10 ⁻⁵	LII 1,75·10 ⁻²	LII 3,85	LIV 1,89	LII 1,22·10 ⁻³
		2,0	LIV 3,66·10 ⁻⁴	LII 5,59·10 ⁻²	LII 5,91	LIV 4,10	LII 3,91·10 ⁻³
	2,0 – 5,0	0,5	LI 5,76·10 ⁻⁵	LI 5,52·10 ⁻²	LII 11,1	LI 3,71	LI 3,86·10 ⁻³
		1,0	LIV 1,13·10 ⁻⁴	LII 2,87·10 ⁻²	LII 4,77	LII 3,23	LII 2,01·10 ⁻³
		2,0	LIV 1,59·10 ⁻⁴	LII 2,29·10 ⁻²	LII 3,13	LIV 3,96	LIV 1,60·10 ⁻³
20°C	1,0 – 1,6	0,5	LIII 9,77·10 ⁻⁵	LIII 4,35·10 ⁻²	LI 9,70	LIII 16,4	LIII 3,05·10 ⁻³
		1,0	LIV 9,48·10 ⁻⁴	LIV 1,81·10 ⁻¹	LII 11,1	LIV 2,84	LIV 1,27·10 ⁻²
		2,0	LIII 3,92·10 ⁻⁴	LIII 7,16·10 ⁻²	LII 6,20	LIII 10,3	LIII 5,01·10 ⁻³
	1,6 – 2,5	0,5	LI 9,93·10 ⁻⁵	LI 6,02·10 ⁻²	LI 11,3	LI 17,1	LI 4,21·10 ⁻³
		1,0	LIV 1,93·10 ⁻³	LII 2,16·10 ⁻¹	LII 9,62	LIV 6,54	LII 1,52·10 ⁻²
		2,0	LIII 3,02·10 ⁻⁴	LII 3,50·10 ⁻²	LII 3,71	LIII 26,6	LII 2,45·10 ⁻³
	2,0 – 5,0	0,5	LIII 1,42·10 ⁻⁴	LIV 1,00·10 ⁻¹	LII 15,6	LIII 2,37	LIV 7,02·10 ⁻³
		1,0	LI 1,63·10 ⁻³	LI 4,29·10 ⁻¹	LI 20,0	LI 4,56	LI 3,00·10 ⁻²
		2,0	LIV 1,32·10 ⁻³	LIV 1,52·10 ⁻¹	LII 8,16	LIV 4,64	LII 1,07·10 ⁻²

25°C	1,0 – 1,6	0,5	LI 4,01·10 ⁻⁵	LI 3,07·10 ⁻²	LI 11,3	LI 2,92	LI 2,15·10 ⁻³
		1,0	LIII 1,14·10 ⁻⁴	LIV 2,05·10 ⁻²	LII 3,82	LIII 7,21	LIV 1,44·10 ⁻³
		2,0	LIII 8,27·10 ⁻⁴	LIII 1,17·10 ⁻¹	LII 8,84	LIII 4,84	LIII 8,20·10 ⁻³
	1,6 – 2,5	0,5	LI 6,92·10 ⁻⁵	LI 4,81·10 ⁻²	LI 11,7	LI 24,1	LI 3,37·10 ⁻³
		1,0	LIII 1,94·10 ⁻⁴	LIII 2,75·10 ⁻²	LII 3,96	LIII 13,8	LIII 1,92·10 ⁻³
		2,0	LIII 9,98·10 ⁻⁴	LIII 1,29·10 ⁻¹	LII 8,95	LIII 5,77	LIII 9,02·10 ⁻³
	2,0 – 5,0	0,5	LII 6,52·10 ⁻⁴	LI 3,32·10 ⁻¹	LI 23,3	LII 8,87	LI 2,33·10 ⁻²
		1,0	LIV 1,32·10 ⁻³	LII 1,73·10 ⁻¹	LII 9,06	LIV 1,52	LII 1,21·10 ⁻²
		2,0	LIV 3,41·10 ⁻²	LIV 2,67	LIV 25,9	LIV 1,42	LIV 1,87·10 ⁻¹

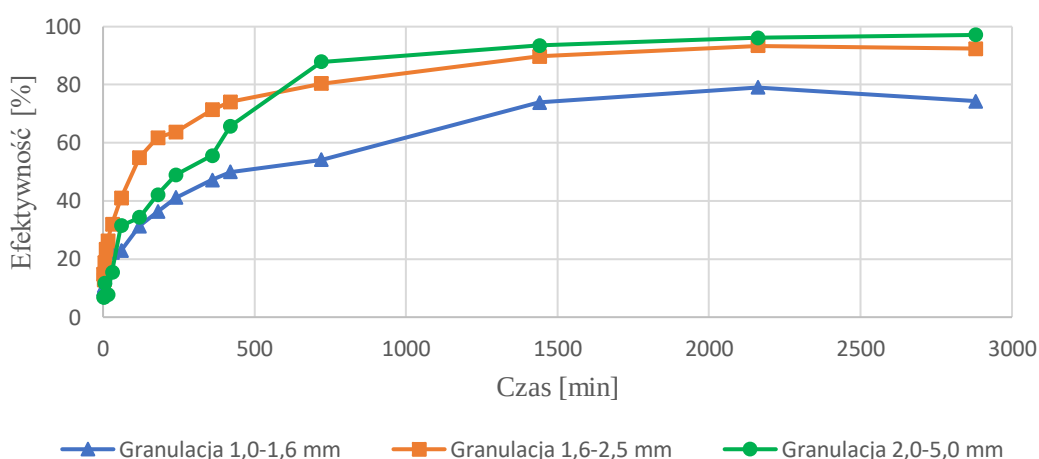
W poszczególnych komórkach tabeli 5 zamieszczono oznaczenia L z odpowiednią cyfrą rzymską, odnoszące się do określonego sposobu linearyzacji. Przykładowo, w pierwszym wierszu najniższe wartości ERRSQ, HYBRD, ARE i χ^2 uzyskano przy zastosowaniu linearyzacji Langmuira oznaczonej jako LI. Ta sama sytuacja jest w przypadku testu Fischera, jednakże ten test określa najlepsze dopasowanie, gdy wartość jest jak największa. Analiza wszystkich dopasowań wraz z typowym i powszechnie stosowanym R^2 jest dobrym sposobem wyboru najlepszego dopasowania do wyników, a co za tym idzie określenia właściwych wartości K_L , $q_{\max}$ oraz R_L . Jednak wymienienie w tabeli jakiegoś dopasowania jako najlepszego nie powinno zmylić, gdyż dla ERRSQ należałoby zaakceptować wyniki z mnożnikiem nie większym niż 10^{-5} , dla HYBRD poniżej $5 \cdot 10^{-2}$, ARE poniżej 10, testu Fishera powyżej 5, a dla testu χ^2 poniżej $5 \cdot 10^{-3}$.

7.2. Wpływ granulacji materiału Rockfos® na kinetykę sorpcji fosforu

7.2.1. Efektywność usuwania fosforu w funkcji czasu

Podczas badań kinetyki adsorpcji zaobserwowano istotny wpływ granulacji materiału Rockfos® na stopień usuwania fosforu. Jak przedstawiono na rysunku 16 najwyższy stopień redukcji uzyskano dla granulacji 2,0 – 5,0 mm i wyniósł on 97,1 %. Dla pozostałych granulacji tj. 1,0 – 1,6 mm oraz 1,6 – 2,5 mm wartość ta wynosiła odpowiednio 74,3% oraz 92,4%. W początkowym etapie procesu adsorpcji zachodził gwałtowny wzrost liczby zaadsorbowanych cząsteczek, szczególnie w przypadku frakcji 1,0 – 1,6 mm oraz 1,6 – 2,5 mm. Po 10 minutach stopień usuwania fosforu wynosił odpowiednio 16,5% oraz 23,0%. W przypadku granulacji 2,0 – 5,0 mm po 10 minutach efektywność procesu wyniosła 7,8%. Wydłużanie czasu kontaktu powodowało regularny wzrost stopnia eliminacji fosforu.

Po 240 minutach kontaktu wyniósł on dla poszczególnych frakcji poczynając od najdrobniejszej 44,5%, 64% i 49,0% (rys. 15). W przypadku granulacji 1,0 – 1,6 mm oraz 1,6 – 2,5 mm wraz z wydłużeniem czasu kontaktu, szybkość adsorpcji spadała aż do momentu dojścia układu do stanu równowagi dynamicznej. Z kolei dla frakcji 2,0 – 5,0 mm nastąpił dalszy wzrost stopnia usuwania i po 720 minutach wyniósł on 87,9 %. Równowagę usuwania fosforu dla wszystkich trzech granulacji zaobserwowano po 1440 minutach. Dłuższy czas kontaktu adsorbentu z adsorbentem nie wpływał na znaczący wzrost efektywności usuwania fosforu. Gwałtowny przebieg procesu adsorpcji w pierwszym etapie związany był z dużą liczbą dostępnych miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu zdolnych do adsorpcji fosforu. Natomiast spowolnienie adsorpcji w kolejnej fazie mogło wynikać z wysycenia miejsc aktywnych oraz działania sił odpychających pomiędzy cząstkami adsorbentu zaadsorbowanymi na powierzchni adsorbentu i cząstkami obecnymi w roztworze.

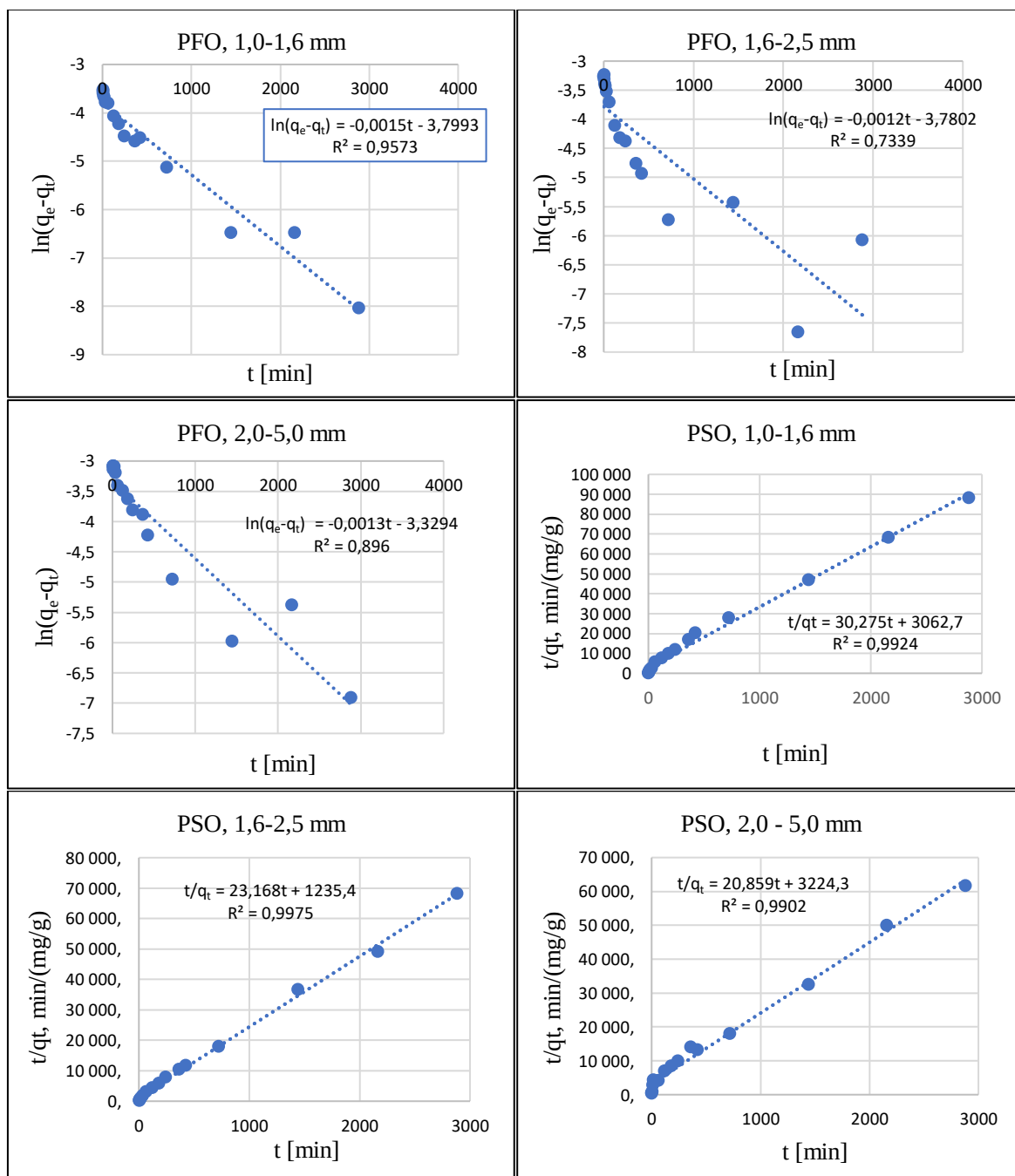


Rysunek 16. Efektywność usuwania fosforu ogólnego w funkcji czasu dla różnych granulacji Rockfos®

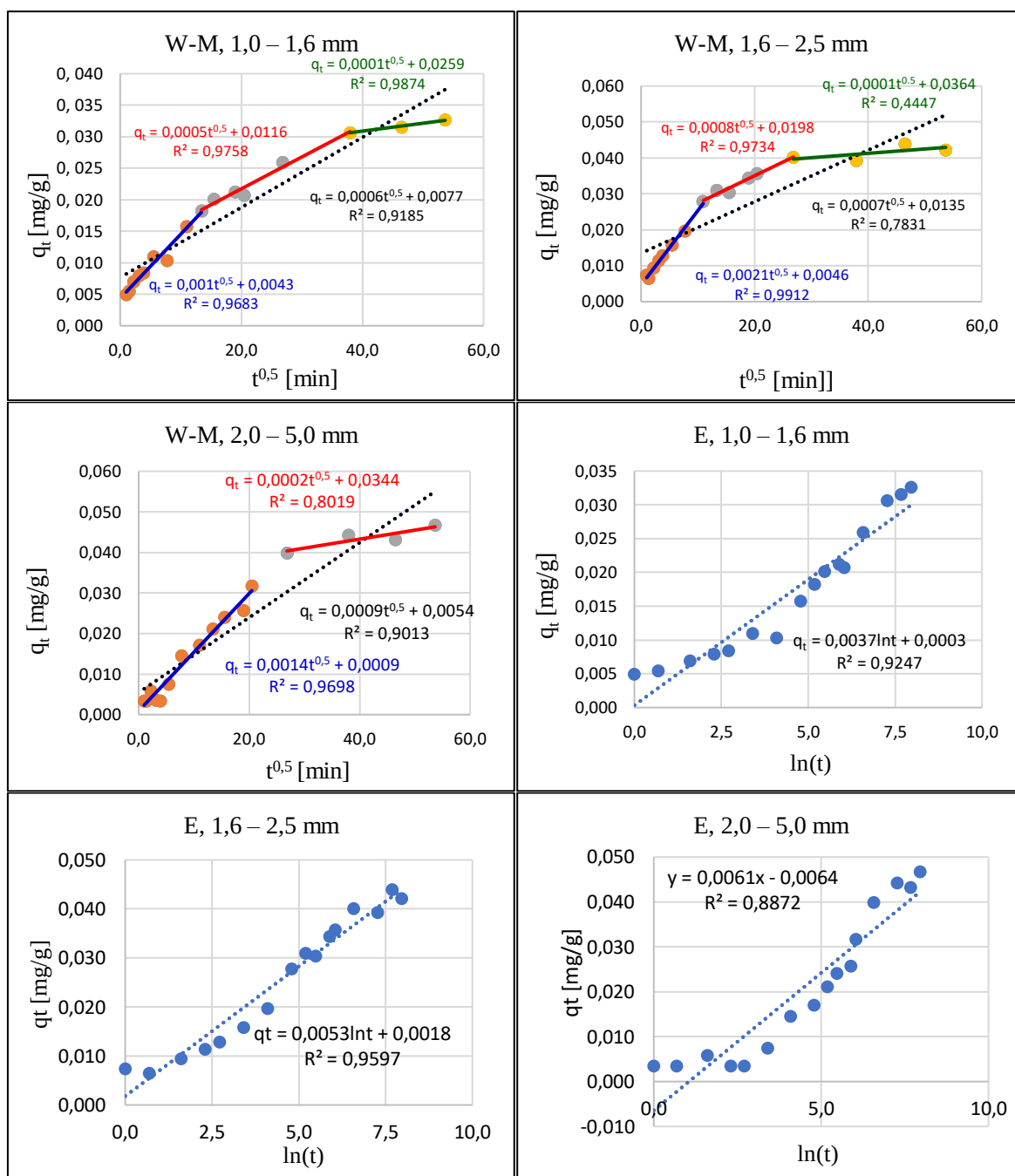
Kasprzyk i in. [2018], analizując dwie frakcje materiału Rockfos® z wykorzystaniem roztworów syntetycznych stwierdzili nieco odmienną tendencję. Efektywność usuwania fosforu dla granulacji 2,0 – 8,0 mm wyniosła od 2,9 do 6,0 % dla stężeń fosforu w roztworze w zakresie 5 – 100 mg/l. Przy tych samych stężeniach fosforu w roztworze efekty jego usuwania w materiale o granulacji 0,0 – 2,0 mm oscylowały w granicach 94,7 – 97,8%. Warto nadmienić, że pomiary te wykonywano jednak w nieco innych warunkach tzn. po 5 minutach mieszania próbki adsorbentu z roztworem i 1 godzinie sedymentacji Kasprzyk i in. [2018].

7.2.2. Kinetyka sorpcji fosforu

W celu określenia prędkości wiązania fosforu z materiałem Rockfos® o różnych granulacjach (1,0 – 1,6 mm, 1,6 – 2,5 mm oraz 2,0 – 5,0 mm) uzyskane dane eksperymentalne dopasowywano do modeli kinetycznych. Na rysunku 17 przedstawiono wyniki dopasowania do modelu PFO i PSO, a na rysunku 18 do modelu Webbera-Morrisa (W-M) i Elovicha (E).



Rysunek 17. Kinetyka adsorpcji $P-PO_4^{3-}$ na materiale Rockfos® o granulacjach ziaren 1,0 – 1,6 mm, 1,6 – 2,5 mm, 2,0 – 5,0 mm z wykorzystaniem modelu pseudo-pierwszego (PFO) i pseudo-drugiego rzędu (PSO)



Rysunek 18. Kinytyka adsorpcji $P-PO_4^{3-}$ na materiale Rockfos[®] o granulacjach ziaren 1,0 – 1,6 mm, 1,6 – 2,5 mm, 2,0 – 5,0 mm z wykorzystaniem modeli Webbera-Morrisa (W-M) i Elovicha (E)

W tabeli 6 przedstawiono, wyznaczone dla wszystkich trzech granulacji parametry kinetyczne dla modelu PFO oraz PSO, a w tabeli 7 dla modelu W-M, zaś w tabeli 8 dla modelu E.

Tabela 6. Parametry kinetyczne adsorpcji fosforu dla modelu pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu

	Model pseudo-pierwszego rzędu (PFO)				Model pseudo-drugiego rzędu (PSO)			
Frakcja ziaren [mm]	q_e [mg/g]	k_1 [1/min]	R^2	r	q_e [mg/g]	k_2 [g·mg·g ⁻¹]	R^2	r
1,0 – 1,6	0,0229	0,00101	0,947	-0,973	0,0330	0,2993	0,992	0,996
1,6 – 2,5	0,0247	0,00094	0,764	-0,874	0,0432	0,4345	0,997	0,999
2,0 – 5,0	0,0368	0,00102	0,901	-0,949	0,0479	0,1349	0,990	0,995

Tabela 7. Parametry kinetyczne adsorpcji fosforu dla modelu Webber-Morrisa

Części modeli	Parametry	Wielkości ziaren złoża [mm]		
		1,0 – 1,6	1,6 – 2,5	2,0 – 5,0
Całość	K_{WM} [mg·g ⁻¹ ·min ^{-0,5}]	0,0006	0,0007	0,0009
	C [mg·g ⁻¹]	0,0077	0,0135	0,0054
	R^2 [-]	0,919	0,783	0,901
I faza	K_{WM} [mg·g ⁻¹ ·min ^{-0,5}]	0,001	0,0021	0,0014
	C [mg·g ⁻¹]	0,0043	0,0046	0,0009
	R^2 [-]	0,968	0,991	0,970
II faza	K_{WM} [mg·g ⁻¹ ·min ^{-0,5}]	0,0005	0,0008	0,0002
	C [mg·g ⁻¹]	0,0116	0,0198	0,0344
	R^2 [-]	0,919	0,973	0,802
III faza	K_{WM} [mg·g ⁻¹ ·min ^{-0,5}]	0,0001	0,0001	-
	C [mg·g ⁻¹]	0,0259	0,0364	-
	R^2 [-]	0,987	0,445	-

Tabela 8. Parametry kinetyczne adsorpcji fosforu dla modelu Elovicha

Wielkości ziaren złoża [mm]	α [mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹]	β [g·mg ⁻¹]	R^2 [-]
1,0 – 1,6	0,0229	0,00101	0,947
1,6 – 2,5	0,0247	0,00094	0,764
2,0 – 5,0	0,0368	0,00102	0,901

Dane w tabeli 6 wskazują, że model kinetyczny pseudo-pierwszego rzędu stosunkowo dobrze pasuje jedynie do najdrobniejszej frakcji 1,0 – 1,6 mm, o czym świadczy wysoka wartość R^2 , powyżej 0,9. Model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu wykazuje dobrą zgodność z uzyskanymi wynikami dla każdej granulacji materiału Rockfos®. Współczynniki determinacji R^2 osiągają wysokie wartości powyżej 0,99, co świadczy o bardzo dobrym dopasowaniu uzyskanych wartości eksperymentalnych do modelu pseudo-drugiego rzędu. Jest to zgodne z tezami Ho i McKay [1999], którzy przeanalizowali dane kinetyczne sorpcji w układzie ciało stałe–ciecz i wykazali, że w większości przypadków szybkość procesu sorpcji dobrze opisuje równanie pseudo-drugiego rzędu. Kasprzyk i in. [2021], wykorzystując materiał Rockfos® o granulacji 0,0 – 2,0 mm również wykazali, że model PSO najlepiej opisuje kinetykę sorpcji fosforu. Podobny przebieg kinetyki sorpcji fosforu zaobserwowano w przypadku materiału Polonite®, wytwarzanego na bazie opoki [Bus 2017] czy innych naturalnych adsorbentów, takich jak trociny, gleba, łuski ryżowe, pył marmurowy czy włókna palmowe [Eljamal i in. 2013, Osama i in. 2012, Riahi i in. 2017, Özacar 2003].

Wysokie wartości współczynników korelacji uzyskanych w badaniach Jucherskiego i in. [2022] oraz Kasprzyk i in. [2021], również potwierdzają dopasowanie do modelu kinetycznego pseudo-drugiego rzędu. Dopasowanie wyników badań do modelu kinetyki pseudo-drugiego rzędu sugeruje, że sorpcja fosforu na skale Rockfos® opiera się na procesie chemisorpcji [Cieślik i Konieczka 2017]. W jej trakcie dochodzi do jonowego lub kowalencyjnego wiązania chemicznego pomiędzy cząsteczkami adsorbentu a określonymi grupami funkcyjnymi znajdującymi się na powierzchni adsorbentu, a co za tym idzie, do zmiany konfiguracji elektronowej zarówno adsorbentu, jak i adsorbentu [Guo i in. 2023, Gao i in. 2020]. Są to wiązania silne i wysoce specyficzne, a główną cechą chemisorpcji jest jej nieodwracalny i selektywny charakter. [Fu i in. 2021].

Wielkość granulacji materiału Rockfos® wykazuje wpływ na szybkość procesu sorpcji. Stała szybkości pseudo-drugiego rzędu k_2 najwyższą wartość osiągnęła dla granulacji 1,6 – 2,5 mm. Najniższą wartość k_2 uzyskano natomiast dla granulacji 2,0 – 5,0 mm. Wartości te mają istotny związek z mechanizmem sorpcji fosforu, przy mniejszej granulacji materiału dostępna jest większa ilość miejsc aktywnych, przez co wzrasta szybkość reakcji.

Dokładne określenie maksymalnej chłonności złoża q_e szczególnie w przypadku modelu PFO nie jest łatwe, gdyż jak zauważa się w wielu przypadkach wpływ procesów adsorpcji fizycznej i chemisorpcji powoduje, że w początkowej fazie następuje szybki

ubytek adsorbentu w roztworze, ale dalsze wiązanie adsorbentu mocno spowalnia i trudno ustalić, w którym momencie równowaga została osiągnięta [Zamri i in. 2021]. W przypadku wielu procesów adsorpcji model pseudo-pierwszego rzędu Lagergren'a okazuje się odpowiedni tylko dla początkowych faz interakcji, najczęściej około 20 – 30 minut, a niezbyt dobrze sprawdza się dla całego czasu kontaktu [Ho i McKay 1999, Ho i in. 2004].

Równowagowa pojemność adsorpcji uzyskana z modelu PSO była najwyższa dla granulacji 2,0 – 5,0 mm (0,0479 mg/g), niewiele niższą wartość uzyskano dla granulacji 1,6 – 2,5 mm (0,0432 mg/g). Dotychczas przeprowadzono wiele badań dotyczących sorpcji fosforu na opokach naturalnych i modyfikowanych, które są materiałem wyjściowym do produkcji Rockfos® [Gubernat i in. 2020, Bus i Karczmarczyk 2014, Guo i in. 2023, Fu i in. 2021, Brogowski i Renman 2004, Cucarella i in. 2007, Johansson 1999]. Stosując roztwory syntetyczne zawierające fosfor, potwierdzono, że obróbka termiczna znacznie zwiększyła pojemność sorpcyjną ze względu na obecność produktów rozkładu węglanu wapnia, takich jak tlenek wapnia i dwutlenek węgla. Brogowski i Renman [2004], wykazali, że obróbka termiczna opoki w temperaturze 1000°C powoduje wzrost pojemności sorpcyjnej $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ nawet do 119,6 mg/g. Jeszcze wyższą zdolność sorpcyjną opoki wyprażanej w temperaturze 900°C stwierdzili Cucarella i in. [2007] 181,81 mg/g. Dla opoki naturalnej, nie kalcynowanej zdolności sorpcyjne były wyraźnie niższe, od zaledwie 0,1 mg/g [Johansson L, Hylander L. 1998] do 19,6 mg/g [Gao i in. 2020].

Materiał Rockfos® poddawany był nielicznym badaniom pod kątem jego zdolności sorpcyjnych. Kasprzyk i in. [2021] określili równowagową zdolność adsorpcji fosforu na materiale Rockfos® o granulacji 0,0 – 2,0 mm na poziomie 4,5 mg/g. Wcześniejsze badania Kasprzyk i in. [2018] wykazały, że zdolność sorpcyjna tego materiału jest dość zróżnicowana i osiąga poziom od 0,03 do 9,6 mg/g w zależności od granulacji materiału i właściwości roztworu.

Prezentowane w pracy wyniki wskazują na wyraźnie niższą zdolność sorpcji materiału Rockfos® w porównaniu do danych literaturowych. Przyczyną może być stężenie początkowe fosforu w roztworze, przyjęte na bardzo niskim poziomie 1 mg/l. Tymczasem zgodnie z wynikami badań Kasprzyk i in. [2018] może istnieć dodatnia korelacja pomiędzy zdolnością sorpcyjną materiału a stężeniem fosforu w roztworze [Kietlińska i Renman 2005, Jóźwiakowski i in. 2017].

Zgodnie z wynikami prezentowanymi w literaturze wyższa zdolność adsorpcji fosforu przez materiał Rockfos® może być związana z bardzo drobną granulacją (frakcją proszkową), co daje dużą powierzchnię właściwą wiązania fosforanów [Bus i in. 2014, Gao

i in. 2020, Fu i in. 2021]. W przedmiotowych badaniach ta teza nie została potwierdzona, a granulacja 1,0 – 1,6 mm charakteryzowała się najniższą zdolnością sorpcyjną zarówno w modelu kinetycznym pseudo-pierwszego, jak i pseudo-drugiego rzędu (tabela 6).

Przebieg poszczególnych stopni sorpcji w modelu W-M nie daje jednoznacznej odpowiedzi odnośnie wpływu wielkości ziaren sorbentu. Zgodnie z tym modelem [Campos i in. 2018], gdy wykres q_t w funkcji $t^{0,5}$ daje w wyniku prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych, szybkość procesu sorpcji można uznać za ograniczoną przez proces dyfuzji wewnątrzcząstkowej. Ponieważ w tym przypadku tak nie jest, powstały wykresy, które zostały podzielone na 3 części dla granulacji 1,0 – 1,6 mm oraz 1,6 – 2,5 mm oraz na dwie części dla granulacji 2,0 – 5,0 mm (rys. 18). W takim przypadku należy przyjąć, że proces adsorpcji nie jest kontrolowany wyłącznie przez etap dyfuzji wewnątrzcząstkowej, a zachodzi w większej liczbie etapów. Etap początkowy (oznaczenia czerwone) reprezentuje wpływ warstwy granicznej z zewnętrznym przenoszeniem masy. Po około 180 minutach adsorpcji (1,0 – 1,6 mm) i 120 minutach (1,6 – 2,5 mm) zmniejszyła się, co spowodowało drugą fazę, która trwała do, odpowiednio 1440 minut i 720 minut. Jest to prawdopodobnie dyfuzja do wewnętrznych części adsorbenta. Równowaga została osiągnięta w trzeciej fazie, co doprowadziło do spadku dyfuzji wewnątrzcząstkowej, ze względu na mniejszą dostępność miejsc adsorpcji. Porównując trzy stałe dyfuzji modelu Webera-Morrisa można stwierdzić, że K_{W-M} w kolejnych fazach jest malejące, czyli dyfuzja cząsteczek wewnątrz adsorbentu jest decydującym etapem procesu adsorpcji, co potwierdza najmniejsza wartość w III fazie.

Liniowy model Elovicha (rys. 18) niezbyt dobrze korelował z wynikami badań. Stałe kinetyczne i współczynnik determinacji pokazano w tabeli 8. Mimo wysokich wartości R^2 układ punktów pomiarowych początkowo jest wyraźnie liniowy, a w dalszej części układu się krzywoliniowo. Analiza wielu badań pozwoliła zaobserwować, że przy długim czasie badań występuje odbiegające od praw fizyki zachowanie równania modelu E, które wynika z zaniedbania szybkości jednoczesnej desorpcji. Tak więc w praktyce stosowność równania Elovicha ogranicza się do początkowej części procesu oddziaływania adsorbat–adsorbent, gdy układ jest stosunkowo daleko od stanu równowagi [Gupta i Bhattacharyya 2006]. Równanie Elovicha jest spełnione w procesach adsorpcji chemicznej i nadaje się do układów z heterogenicznymi powierzchniami adsorpcyjnymi [López-Luna i in. 2019]. Istotnym elementem modelu jest właściwe określenie stałej czasowej t_0 pomiarów i tak jeśli jest zbyt mała krzywa jest wypukła, jeśli zbyt duże wklęsła [Johannson i Hylander 1998].

Tabela 9. Ocena dopasowania modeli kinetycznych sorpcji do punktów pomiarowych

Wielkości ziaren złoza	Model	R ²	R (Pearson)	ERRSQ	HYBRD	ARE	Fisher	χ^2
1,0 – 1,6 mm	PFO	0,957	-0,973	$2,11 \cdot 10^{-3}$	0,850	25,9	0,706	2,15
	PSO	0,992	0,996	$2,19 \cdot 10^{-4}$	0,169	80,8	5,89	0,140
	W - M	0,919	0,958	$1,31 \cdot 10^{-4}$	0,065	19,2	9,88	$7,13 \cdot 10^{-3}$
	E	0,925	0,962	$1,05 \cdot 10^{-4}$	0,076	20,2	$1,24 \cdot 10^{-2}$	0,080
1,6 – 2,5 mm	PFO	0,734	-0,874	$7,52 \cdot 10^{-3}$	1,80	14,8	0,379	5,74
	PSO	0,998	0,999	$2,03 \cdot 10^{-4}$	0,130	83,0	12,4	0,087
	W - M	0,783	0,885	$5,88 \cdot 10^{-4}$	0,243	32,0	4,29	0,026
	E	0,960	0,980	$1,09 \cdot 10^{-4}$	0,060	14,4	$1,38 \cdot 10^{-3}$	0,021
2,0 – 5,0 mm	PFO	0,896	0,901	$2,60 \cdot 10^{-3}$	0,761	30,4	1,53	0,827
	PSO	0,990	0,995	$1,79 \cdot 10^{-4}$	0,105	89,0	20,4	0,063
	W - M	0,901	0,949	$3,91 \cdot 10^{-4}$	0,220	43,3	9,32	0,021
	E	0,887	0,942	$3,04 \cdot 10^{-3}$	2,59	145,0	$2,04 \cdot 10^{-4}$	0,104

W tabeli 9 poszczególne oceny dopasowania nie są wrażane jednakowo. Współczynniki determinacji R² i korelacji Pearsona R oraz wyniki testu Fishera im mają większą wartość tym pokazują lepsze dopasowanie. Pozostałe, a więc ERRSQ, HYBRD, ARE i χ^2 w takim przypadku powinny mieć wartości jak najmniejsze. Ocena najlepszego modelu dopasowania kinetycznego, który opiera się jedynie na współczynniku regresji liniowej, może być obciążona błędem, stąd potrzebne jest zastosowanie dodatkowych miar statystycznych. Obserwuje się, że im większa zgodność między zaadsorbowaną eksperymentalną masą fosforu q a obliczoną, tym bliższe oczekiwanym wartości tych narzędzi statystycznych i lepszy model. Model można uporządkować w kolejności malejącej względem przypadków najwyższych wartości miar: PSO > W-M = E > PFO.

Jak widać wartości R² dla PSO mieszczą się w zakresie od 0,99 do jedności, co dowodzi najlepszego dopasowania przez PSO, sugerując mechanizm chemisorpcji [Vidal i in. 2018]. Stosowanie różnych modeli i ich analiza jest uzasadniona, gdyż rzadko powierzchnie sorbentów są jednorodne, a także dlatego, że skutki zjawisk transportu i reakcji chemicznych są często eksperymentalnie nierozłączne.

7.3. Hydrauliczne warunki przepływu w filtrze meandrowym

Budowa modelu laboratoryjnego z płyt przezroczystych pozwoliła uzyskać dodatkowe informacje na temat charakteru i stabilności strumienia wody w poszczególnych komorach modelu. Zauważono, że mimo ustalonego natężenia przepływu prędkość strumienia

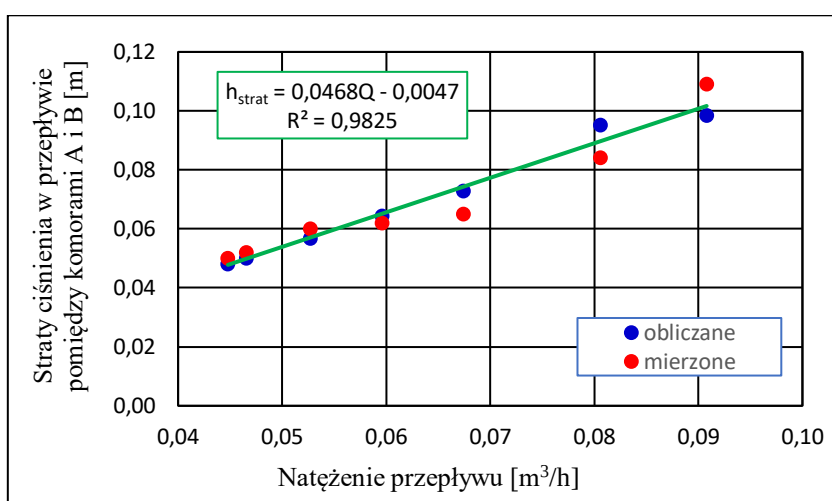
w różnych częściach komór i w przelotach ulega ciągłym zmianom. Wynika to ze zmian przekroju poprzecznego i wpływu dławienia strumienia w przelotach na prędkość wewnątrz każdej z komór. Przebieg i położenie strumienia przepływu przez poszczególne komory modelu zostały przedstawione w postaci stopklatek na rysunku 19. W celu zobrazowania przebiegu i obszarów przesączania się wody w modelu wykorzystano wodę zabarwioną niebieskim barwnikiem firmy Blueway. Jak widać w górnej części pierwszej komory przepływ wody jest równomierny i odbywa się całą powierzchnią złoża. Dalej ze względu na przewężenia dolne (między komorami A i B oraz C i D) i górne (między komorami B i C) w przegrodach strumień przepływu zawęża się i koncentruje przed i za przewężeniami. Warto zwrócić uwagę, że przepływ pomiędzy komorami B i C odbywa się bezpośrednio nad przegrodą, natomiast górna warstwa cieczy w niewielkim stopniu bierze udziału w cyrkulacji. Taki obraz wyjaśnia różnice wysokości zwierciadeł wody między komorami A – B i C – D. Niejednakowe pola przekroju poprzecznego w stosunku do strumienia przepływającej wody wpływają na zmiany prędkości filtracji, a w konsekwencji na różne wysokości strat ciśnienia.



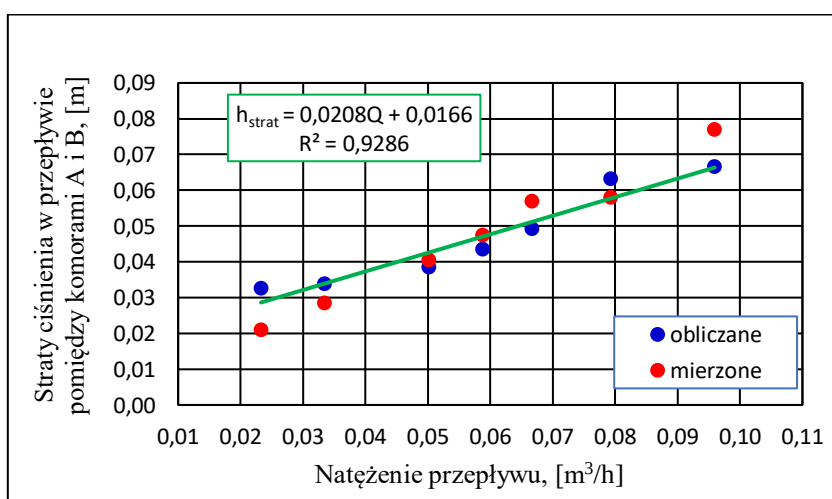
Rysunek 19. Przepływ wody z barwnikiem przez komory modelu filtra o przepływie meandrowym

Straty ciśnienia przy takim ruchu wody w funkcji natężenia przepływu przez piasek pokazano na rysunku 20, a przez skałę Rockfos® na rysunku 21. Ze względu na ciągłe zmiany pola przekroju poprzecznego, a co za tym idzie ciągłe zmiany prędkości oś pozioma została zwymiarowana jako natężenie przepływu, a nie prędkość przepływu. Punktami niebieskimi oznaczono punkty obliczone przy wykorzystaniu wzoru Erguna (wzór 25). Kluczowym parametrem wzoru Erguna, jak każdego wzoru na straty ciśnienia strumienia dowolnego płynu jest prędkość przepływu. W takich przypadkach jak tu, przy zmiennych przekrojach poprzecznych prędkość ulega ciągłym zmianom, dlatego w obliczeniach zastosowano zasadę superpozycji. Sumaryczne wartości strat ciśnienia na założonych

odcinkach przepływu są równe sumie strat cząstkowych poszczególnych odcinków. Przyjęto w tym przypadku, że skokowe zmiany pól przekrojów poprzecznych strumienia wody występują co 1 cm. Stąd na wykresach rzędne tych punktów są sumą wszystkich strat ciśnienia na wszystkich przekrojach o wysokości 1 cm. Jak widać obliczone straty ciśnienia są bliskie wartościom uzyskanym z pomiarów, zarówno dla piasku, jak i materiału Rockfos®. Wykorzystując tę możliwość obliczenia wzorem Erguna wykonano oddzielnie dla każdego członu. Zauważono, że dominującą część stanowi człon I, którego udział wynosił około 99,9%, zaś członu II jedynie około 0,1%. Ponieważ w członie I prędkość występuje w pierwszej potęgze świadczy to, że przy tych warunkach woda przepływała ruchem laminarnym i do obliczeń można wykorzystać wzór Kozeny-Carmana (wzór 27).

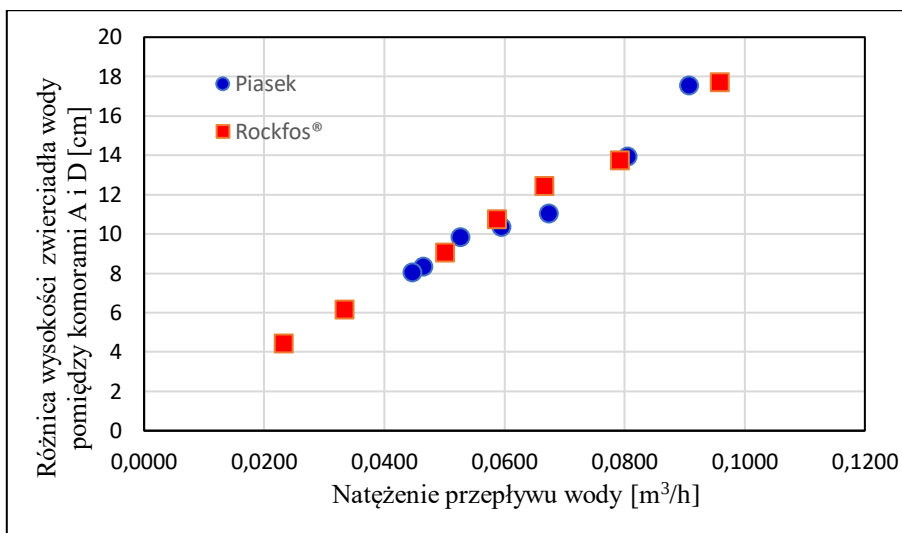


Rysunek 20. Straty ciśnienia podczas przepływu wody przez piasek z komory A do B w funkcji natężenia przepływu



Rysunek 21. Straty ciśnienia podczas przepływu wody przez Rockfos® z komory A do B w funkcji natężenia przepływu

Sumaryczne straty ciśnienia obrazowane przez różnicę zwierciadeł wody między komorami A i D w funkcji natężenia przepływu zostały pokazane na rysunku 22. Punkty w kolorze niebieskim przedstawiają wartości dla piasku, zaś w kolorze czerwonym dla materiału Rockfos®. Jak pokazuje wykres wpływ rodzaju materiału na sumaryczne straty ciśnień jest znikomy.



Rysunek 22. Sumaryczne straty ciśnień w komorze A i D w funkcji natężenia przepływu

7.4. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w filtrze z przepływem meandrowym w pełnej skali technologicznej

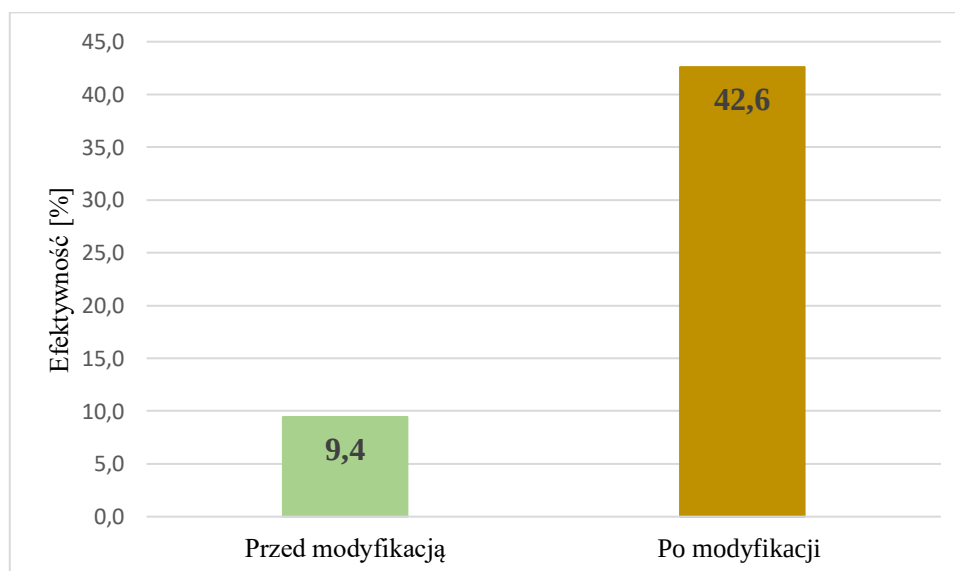
7.4.1. Efektywność usuwania fosforu ogólnego

Praktyczny, wdrożeniowy charakter badań polegał na analizie i ocenie skuteczności doczyszczania ścieków wypływających z oczyszczalni ścieków w Białce. Szczególną cechą tych badań jest uwzględnienie rzeczywistych warunków eksploatacyjnych, takich jak nierównomierności dopływu ścieków, pór roku, rozkładu oraz natężenia opadów, udziału ścieków dowiezionych, występowaniem awarii. Charakterystyczne wyniki stężenia fosforu w strumieniu wlotowym i wylotowym w P-filtrze w oczyszczalni ścieków w Białce analizowano od października 2020 roku do lipca roku 2025. Ten okres badawczy obejmuje dwie części. Pierwsza obejmowała okres od uruchomienia oczyszczalni i P-filtra do końca pierwszego kwartału 2022 roku. W okresie tym obserwowano znaczącą zmienność efektywności P-filtra w zakresie usuwania fosforu. Początkowo nowa warstwa złoża filtracyjnego Rockfos® wykazywała wysoką efektywność wiązania fosforu, ale wraz z upływem czasu złożo ulegało zbryleniu i skuteczność pracy zaczęła sukcesywnie spadać.

Po dokładnej analizie warunków przepływu podjęto decyzję o modernizacji konstrukcji filtra, wprowadzając dodatkowe przegrody wymuszające meandrowy przepływ ścieków. Do czasu modyfikacji przeprowadzono 16 serii pomiarowych, zaś po modyfikacji – 39 serii. Wyniki badań zestawiono w tabeli 10, a zmiany efektywności usuwania fosforu ogólnego w wyniku wprowadzenia przegród pokazano na rysunku 23.

Tabela 10. Podstawowe parametry statystyczne stężenia fosforu ogólnego oraz pH w ściekach na wlocie i na wylocie z P-filtra z materiałem Rockfos®

Miary statystyczne	Przed modyfikacją (n=16)				Po modyfikacji (n=39)			
	Fosfor ogólny [mg/l]		pH		Fosfor ogólny [mg/l]		pH	
	Wlot	Wylot	Wlot	Wylot	Wlot	Wylot	Wlot	Wylot
Średnia	0,90	0,82	7,16	7,56	3,66	2,10	7,05	7,80
Mediana	0,48	0,47	7,24	7,73	3,26	1,80	7,10	7,98
Min	0,18	0,14	6,81	6,86	0,13	0,11	6,45	6,94
Max	4,62	3,80	7,91	8,55	12,2	7,21	7,83	10,43
SD	1,04	0,89	0,309	0,455	2,82	1,72	0,356	0,739
CV [%]	115,1	109,7	60,8	126,4	77,1	81,9	75,2	125,3



Rysunek 23. Średnia efektywność usuwania fosforu ze ścieków w filtrze z materiałem Rockfos® w pełnej skali technologicznej

W okresie przed modyfikacją ścieki dopływające do filtra z materiałem Rockfos® zawierały średnio 0,90 mg/l fosforu ogólnego, przy bardzo szerokim zakresie stężeń (0,18 – 4,62 mg/l). Mediana wynosząca 0,48 mg/l wskazywała na prawostronną asymetrię

rozkładu, a wysoka wartość odchylenia standardowego (1,04 mg/l) i współczynnika zmienności (115,1%) potwierdzały dużą niejednorodność danych (tab. 10). W strumieniu odpływowym z filtra stężenia fosforu kształtowały się średnio na poziomie 0,82 mg/l, co przekładało się na niską średnią efektywność jego eliminacji wynoszącą 9,4% (rys. 23). Zjawisko to można tłumaczyć konstrukcją filtra, sprzyjającą powstawaniu preferencyjnych dróg przepływu i martwych stref, w których proces sorpcji nie zachodził.

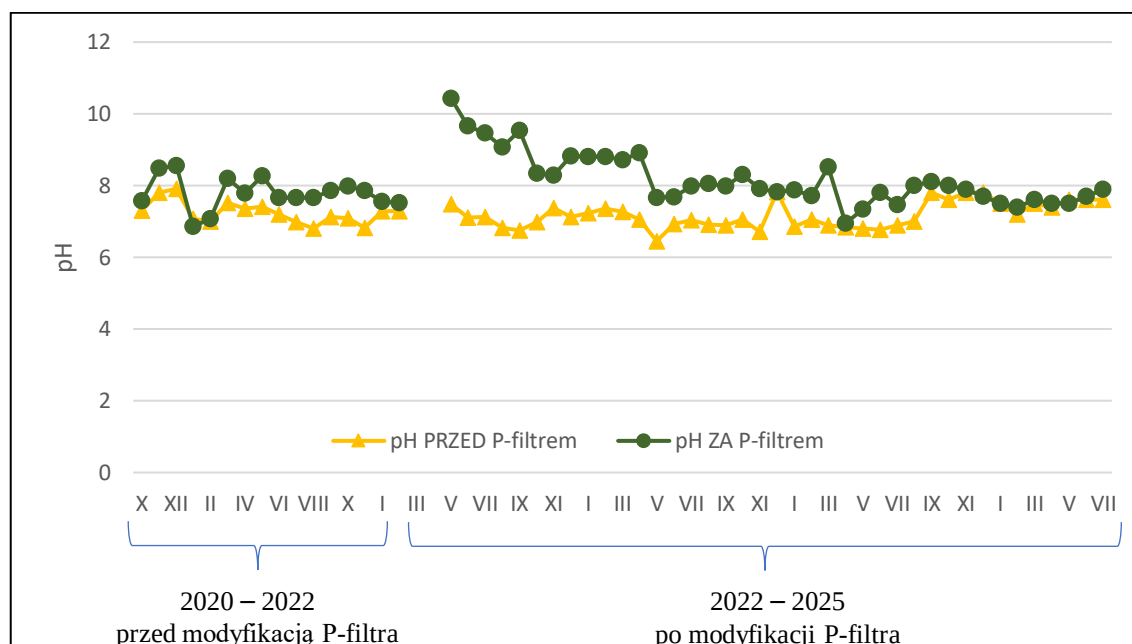
W drugim etapie badań, po modyfikacji, średnie stężenie fosforu ogólnego w ściekach dopływających wzrosło do 3,66 mg/l, przy dużej zmienności wyników ($SD = 2,82$ mg/l, $CV = 77,1\%$). Na odpływie obniżyło się ono do 2,10 mg/l, a średnia efektywność usuwania osiągnęła 42,6% (tab. 10, rys. 23). Poprawę można wiązać z modyfikacją konstrukcji filtrów poprzez wprowadzenie przegród i przepływu meandrowego, co zwiększyło objętość czynnie wykorzystywanego złoża.

Analiza danych obejmująca stężenie fosforu w ściekach dopływających do filtra z materiałem Rockfos[®] testem t-Studenta wykazała, że różnica pomiędzy tymi parametrami jest istotna statystycznie ($p < 0,05$). Wynik ten świadczy o wpływie P-filtra na obniżenie zawartości fosforu w ściekach i potwierdza zasadność jego zastosowania w celu ograniczenia eutrofizacji rowu melioracyjnego, do którego odprowadzane są ścieki oczyszczone.

7.4.2. Zmiany pH

Materiał Rockfos[®], ze względu na wysoką zawartość CaO powoduje silną alkalizację roztworu, co skutkuje wzrostem pH powyżej 10, a nawet powyżej 11 [Kasprzyk i Gajewska 2019, Vohla i in. 2011, Pytka - Woszczyło i in. 2022, Kasprzyk i in. 2018, Brogowski i Renman 2004, Cucarella i in.. 2007, Gubernat i in. 2020]. Mimo wysokiej skuteczności usuwania fosforu podwyższanie wartości pH do tak wysokich poziomów osłabia możliwości zastosowania tego materiału do oczyszczania ścieków. Zgodnie z wymaganiami legislacyjnymi [Rozporządzenie 2019] ścieki odprowadzane do środowiska powinny wykazywać pH w zakresie 6,5 – 9,0. Doniesienia wcześniejszych publikacji [Kasprzyk i Gajewska 2019] pokazują, że wraz upływem czasu pH w strumieniu wylotowym obniża się i nie stanowi krytycznego ograniczenia w stosowaniu takiego materiału. Kasprzyk i Gajewska [2019] wykazały, że przy początkowej wartości pH ok. 12,5 już po ok. 120 godzinach eksperymentu pH obniżyło się do wartości poniżej 10, a po ok. 240 godzinach do poniżej 9,0, pokazując incydentalnie niewielkie wahania. Z tego względu w niniejszych badaniach zwrócono szczególną uwagę na zmiany pH w warunkach naturalnych przy

uwzględnieniu wszelkich zmienności wynikających z działania oczyszczalni ścieków. Wyniki pomiarów w całym okresie badań pokazano na rysunku 24.



Rysunek 24. Wartości pH w ściekach na dopływie i odpływie z P-filtra w poszczególnych miesiącach badań

Wzrost pH w wyniku doczyszczania ścieków w filtrze z materiałem Rockfos® przed jego modyfikacją nie był znaczący (rys. 24). Może to wskazywać na ograniczony kontakt ścieków z materiałem sorpcyjnym i niski stopień alkalizacji.

Badania przeprowadzone po modyfikacji P-filtra wykazały, że podczas przepływu przez materiał Rockfos® początkowo nastąpił wzrost pH do wartości ok 10,5 (V 2022). W kolejnych seriach pomiarowych odnotowano wyraźny spadek pH [Zawadzka i in. 2023]. Już w czerwcu pH obniżyło się do ok. 9,7, a od października 2022 obniżyło się trwale do wartości poniżej 9,0. Od tego miesiąca do końca badań pH utrzymywało się w zakresie akceptowalnym dla ścieków odprowadzanych do środowiska. Od połowy 2023 roku nastąpiło wyraźne zbliżenie się do siebie punktów pomiaru pH przed filtrem i za nim, a od połowy 2024 roku wpływ filtra na zmiany pH był na tyle znikomy, że można go uznać za pomijalny.

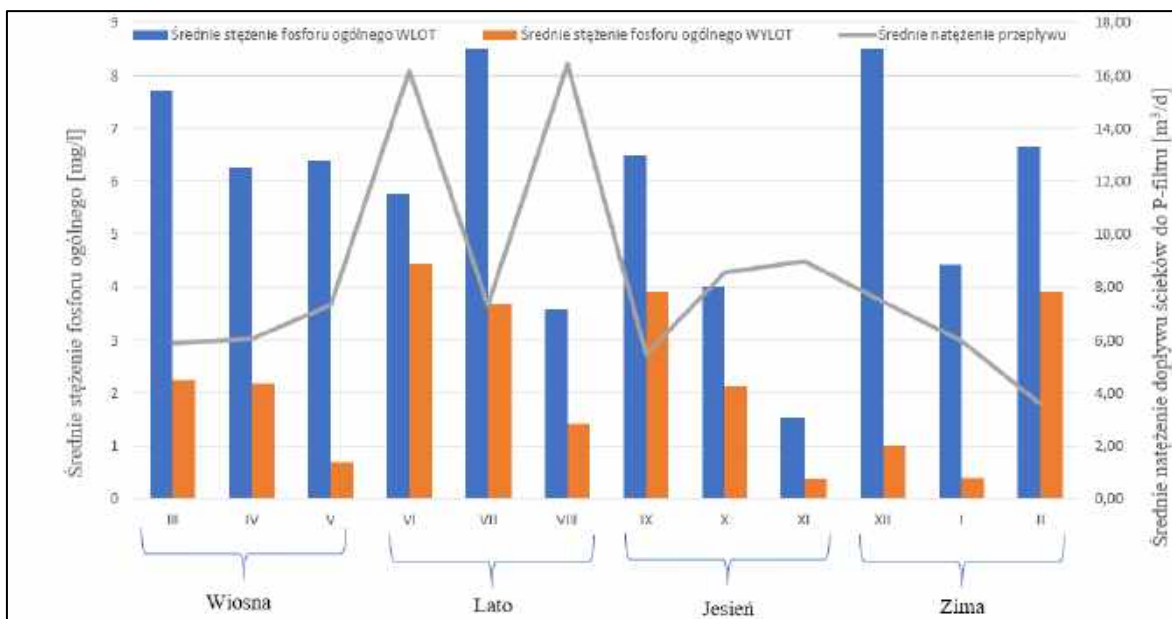
Wzrost wartości pH bezpośrednio po modyfikacji P-filtra mógł być spowodowany faktem, że podczas montażu przegród nastąpiło przemieszanie złoża i rozbicie brył, jakie powstały podczas wcześniejszej eksploatacji. Średnia wartość pH na dopływie ścieków do P-filtra wynosiła 7,05, natomiast na odpływie 7,80 (tabela 10). Zmienność pH (obliczona na podstawie stężeń jonów wodorowych $[H^+]$) w ściekach odprowadzanych do środowiska była

wysoka (CV na poziomie ok. 125%), co świadczy o niestabilności chemicznej warunków procesowych i istotnych zmianach kwasowo-zasadowych wywołanych przez materiał filtracyjny. Średnie pH obliczono jako wartość odpowiadającą logarytmowi ujemnemu średniego stężenia jonów wodorowych $[H^+]$, uwzględniając logarytmiczny charakter skali pH. Rozkład wyników ze względu na swoją normalność został zweryfikowany testem dla par wyników t-Studenta wykazał, że różnice pH między wlotem i wylotem z filtra były statystycznie istotne ($p = 0,038$).

Większość publikacji naukowych wskazuje na istnienie dodatniej zależności/korelacji pomiędzy efektywnością usuwania fosforu ze ścieków a pH filtratu [Pytka-Woszczyło i in. 2022, Zwadzka i in. 2023, Vidal i in. 2018, Renman i Renman 2010]. Analiza wyników niniejszych badań długookresowych, wskazuje, że silna alkalizacja środowiska nie jest warunkiem koniecznym do efektywnej eliminacji fosforu. Spadek pH filtratu nie spowodował obniżenia efektywności usuwania fosforu, a w ostatnim roku badań, była ona nawet wyższa niż średnia z całego okresu. W tej sytuacji można wnioskować, że większe znaczenie mogło mieć wydłużenie czasu kontaktu ścieków z materiałem sorpcyjnym, co sugerował również Vidal i in. [2018]. W przypadku niniejszego badania efekt ten mógł być wywołany meandrowym przepływem ścieków w filtrze. W swoich badaniach Nilsson i in. [2013] stwierdzili, że za brak korelacji pomiędzy stopniem usuwania fosforu i pH prawdopodobnie odpowiada niska wartość BZT₅ w ściekach dopływających do filtra.

7.4.3. Sezonowa zmienność stężeń fosforu ogólnego

Ze względu na turystyczny charakter gminy i znaczący przyrost ilości dopływających do oczyszczalni ścieków w okresie wakacji analizie poddano skuteczność pracy filtra z materiałem Rockfos® w zakresie usuwania fosforu ogólnego w różnych porach roku. Obliczono charakterystyczne wielkości statystyczne w czasie wiosny, lata, jesieni i zimy, to jest: wartości minimalne, maksymalne, średnie, mediany, odchylenia standardowe (SD), współczynniki zmienności (CV) oraz efektywność usuwania fosforu ogólnego (tab. 11). Dla każdej pory roku przyporządkowano 3 serie pomiarowe, wykonane w okresie VIII 2024 – VII 2025. Okres wiosenny obejmował miesiące marzec – maj, letni: czerwiec – sierpień, jesienny: wrzesień – listopad, zimowy: grudzień – luty. Aby uwypuklić wpływ zmienności dopływu ścieków oraz wielkość ewapotranspiracji uwzględniono średnie natężenia przepływu ścieków dopływających do P-filtra w poszczególnych miesiącach (rys. 25), co umożliwiło ocenę wpływu warunków hydraulicznych na efektywność procesów oczyszczania.



Rysunek 25. Średnie miesięczne stężenia fosforu ogólnego na dopływie i odpływie z P-filtra oraz średnie natężenie dopływu ścieków w okresie VIII 2024 – VII 2025

W okresie wiosennym średnie stężenie fosforu ogólnego w ściekach dopływających do P-filtra wynosiło 6,78 mg/l, przy zakresie od 6,26 do 7,70 mg/l. Mediana była zbliżona do średniej (6,39 mg/l), co sugeruje względnie symetryczny rozkład danych. Odchylenie standardowe wyniosło 0,65 mg/l, a współczynnik zmienności CV – 9,62%, co wskazuje na niską zmienność składu ścieków. W ściekach oczyszczonych średnie stężenie spadło do 1,70 mg/l, a efektywność oczyszczania w tym okresie wyniosła 74,86%, co wynikało z umiarkowanych przepływów ścieków (ok. 5,9-7,3 m³/d). Współczynnik zmienności stężenia fosforu w ściekach odpływających był wysoki (42,06%), co wskazuje na pewną zmienność działania systemu, ale przy zachowaniu ogólnie wysokiej skuteczności.

Latem zanotowano niższe stężenia fosforu ogólnego w ściekach dopływających do filtra – średnia wyniosła 5,75 mg/l, a mediana była identyczna (5,75 mg/l), co sugeruje symetryczny rozkład danych. Odchylenie standardowe osiągnęło podwyższoną względem poprzedniego okresu wartość 2,02 mg/l, a CV – 33,93%, co świadczy o umiarkowanej zmienności składu ścieków. Ścieki odpływające zawierały średnio 3,67 mg/l fosforu, a skuteczność oczyszczania w tym okresie była niższa – 46,52%. Warto odnotować wysoki współczynnik zmienności na odpływie (40,40%), wskazujący na niestabilność procesu oczyszczania w warunkach letnich, co może być wynikiem wysokich temperatur, intensywnego parowania lub zmiennego charakteru dopływu. Prawdopodobną przyczyną

były wysokie natężenia przepływu (do 14-15 m³/d), które ograniczały czas kontaktu ścieków z materiałem filtracyjnym i pogarszały efektywność procesu sorpcji fosforu.

Jesienią odnotowano niższe stężenia fosforu w ściekach dopływających – średnio 4,02 mg/l, przy dużym rozproszeniu danych (CV = 50,37%). Mediana była równa średniej (4,02 mg/l), co wskazuje na względnie symetryczny rozkład, choć wysoka wartość CV sugeruje występowanie pojedynczych skrajnych pomiarów. Po oczyszczeniu stężenie spadło do 2,14 mg/l, a efektywność wyniosła 46,77%. Współczynnik zmienności na odpływie był bardzo wysoki (67,53%), co wskazuje na dużą niestabilność procesu jesienią.

W warunkach zimowych średnie stężenie fosforu ogólnego na dopływie wyniosło 6,64 mg/l, przy umiarkowanej zmienności (CV = 25,50%). Mediana była równa średniej (6,64 mg/l), co potwierdza symetryczny rozkład danych. Na odpływie stężenie fosforu zmniejszyło się do 1,01 mg/l, a efektywność oczyszczania wyniosła 72,82%. CV na odpływie było wysokie (86,78%), co wskazuje na dużą zmienność procesu w warunkach zimowych, jednak mimo tego skuteczność oczyszczania utrzymywała się na wysokim poziomie.

Otrzymane wyniki wskazują, że zarówno sezonowość, jak i warunki hydrauliczne mają istotny wpływ na pracę P-filtra z materiałem Rockfos®.

Tabela 11. Podstawowe statystyki opisowe stężenia fosforu ogólnego w ściekach wpływających i wypływających z filtra z materiałem Rockfos® w zależności od pory roku

Pora roku		Min	Max	Średnia	Mediana	SD	CV	Średnia efektywność
		[mg/l]					[%]	[%]
Wiosna	Wlot	6,26	7,70	6,78	6,39	0,65	9,62	74,86
	Wylot	0,69	2,24	1,70	2,18	0,72	42,06	
Lato	Wlot	3,58	8,51	5,75	5,75	2,02	33,93	46,52
	Wylot	1,48	4,45	3,67	3,67	1,28	40,40	
Jesień	Wlot	1,54	6,50	4,02	4,02	2,02	50,37	46,77
	Wylot	0,37	3,91	2,14	2,14	1,45	67,53	
Zima	Wlot	4,43	8,50	6,64	6,64	1,66	25,50	72,82
	Wylot	0,39	3,92	1,01	1,01	1,54	86,78	

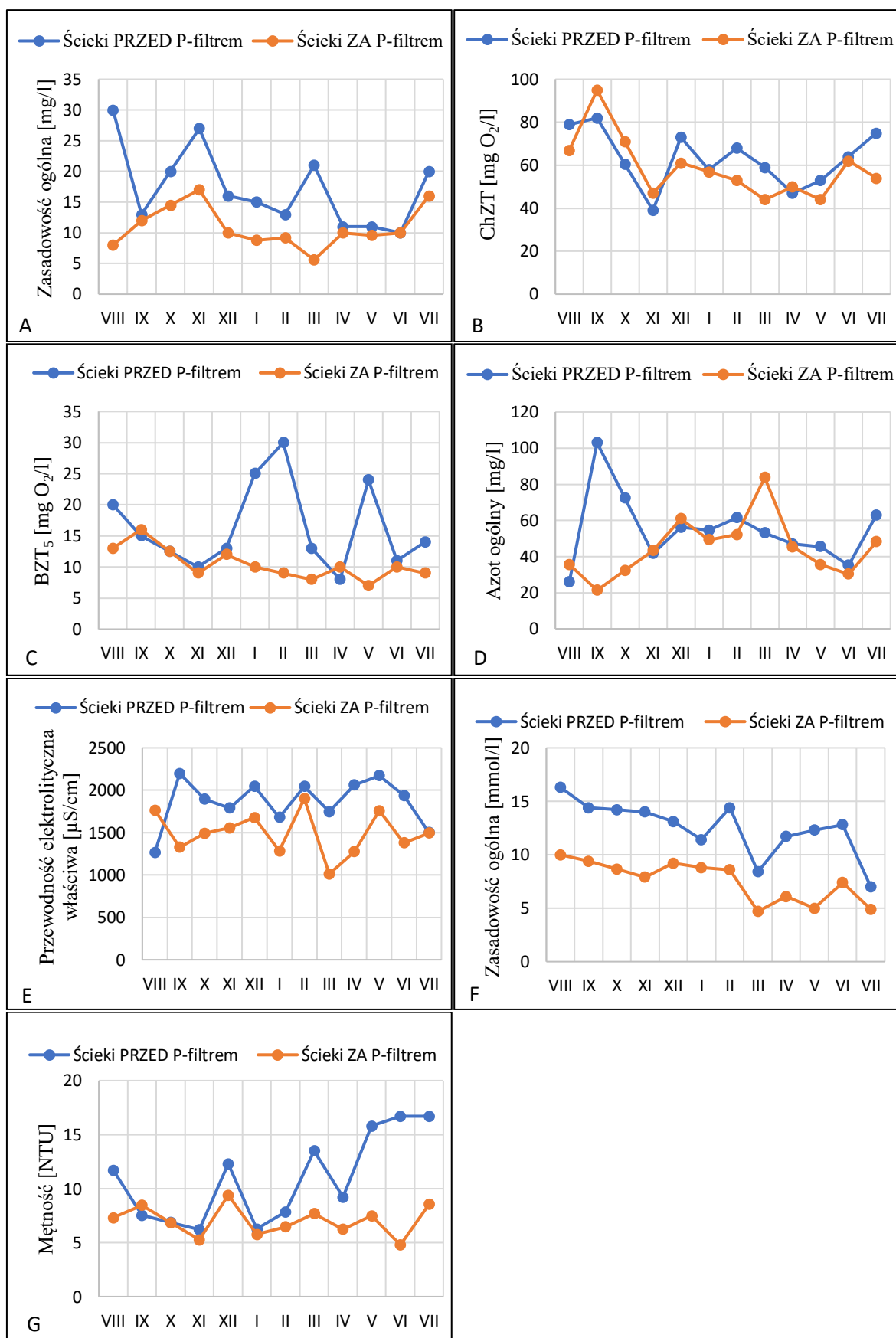
7.4.4. Skuteczność usuwania pozostałych zanieczyszczeń

Po analizie stężeń fosforu w latach 2022 – 2024 uznano, że filtr jest na tyle wpracowany, że można uznać jego stabilne działanie. W związku z tym rozszerzono badania ścieków o zawiesinę ogólną, ChZT, BZT₅, azot amonowy, azotynowy i azotanowy, a także przewodność właściwą, mętność i zasadowość. W tabeli 12 przedstawiono podstawowe statystyki opisowe (minimum, maksimum, medianę, średnią, odchylenie standardowe i współczynnik zmienności) oraz średnią efektywność oczyszczania dla pozostałych wskaźników zanieczyszczeń w okresie od sierpnia 2024 do lipca 2025 roku, a także istotność wpływu filtra na cechy jakościowe ścieków przy pomocy testu t-Studenta dla prób zależnych. Na rysunku 26 przedstawiono dynamikę stężeń badanych zanieczyszczeń fizykochemicznych w/w okresie badań.

Tabela 12. Podstawowe statystyki opisowe stężenia parametrów fizykochemicznych w ściekach wpływających i wypływających z filtra z materiałem Rockfos®

		Min	Max	Średnia	Mediana	SD	CV [%]	Średnie efekty [%]	t-Studenta p-wartość
Zawiesina ogólna [mg/l]	Wlot	10	30	17,25	15,50	6,19	35,90	36,86	z = 2,803 p = 0,005*
	Wylot	5,6	17	10,89	10,00	3,23	29,67		
ChZT [mg O ₂ /l]	Wlot	39	82	63,13	62,25	12,47	19,75	6,93	z = 0,561 p = 0,575
	Wylot	44	95	58,75	55,50	13,71	23,34		
BZT ₅ [mg O ₂ /l]	Wlot	8	30	16,29	13,50	6,56	40,26	35,81	z = 2,449 p = 0,015
	Wylot	7	16	10,46	10,00	2,39	22,88		
Azot amonowy [mg/l]	Wlot	12,70	41,60	24,82	23,05	8,18	32,95	-	-
	Wylot	12,00	37,30	24,20	23,95	7,30	30,16		
Azot azotynowy [mg/l]	Wlot	0,01	0,98	0,33	0,22	0,33	102,08	11,56	-
	Wylot	0,15	0,46	0,29	0,30	0,08	27,72		
Azot azotanowy [mg/l]	Wlot	0,21	29,40	8,86	8,48	7,96	89,85	-	-
	Wylot	1,32	27,40	10,64	8,89	7,48	70,33		
Azot ogólny [mg/l]	In	25,90	103,00	54,90	53,75	18,90	34,42	18,37	z = 0,255 p = 0,799
	Out	21,30	83,70	44,82	44,30	15,68	34,98		
Przewodność właściwa [μS/cm]	In	1264,0	2198,0	1861,1	1915,3	268,11	14,41	19,75	z = 2,803 p = 0,005 *
	Out	1013,0	1901,0	1493,6	1493,5	243,27	16,29		
Mętność [NTU]	In	6,21	16,7	10,89	10,45	3,92	35,97	35,51	z = 2,497 p = 0,013
	Out	4,78	9,4	7,02	7,08	1,34	19,07		
Zasadowość ogólna [mmol/l]	In	7,00	16,30	12,50	12,95	2,52	20,16	39,57	z = 2,803 p = 0,005 *
	Out	4,70	10,00	7,55	8,25	1,82	24,14		

* statystycznie istotne różnice pomiędzy wartościami parametrów dla ścieków przed i po oczyszczeniu „test dla par obserwacji t-Studenta” – obszar krytyczny $R = (-\infty, -2,764) \cup (2,764, \infty)$



Rysunek 26. Dynamika zmian wielkości badanych parametrów fizykochemicznych na wlocie i wylocie z P-filtra

W okresie badań ścieki dopływające do filtra z materiałem Rockfos® zawierały zawiesinę ogólną o średnim stężeniu 17,25 mg/l. Notowane wartości oscylowały w granicach 10 – 30 mg/l, natomiast na odpływie ścieków z oczyszczalni wartości mieściły się w granicy 5,6 – 17 mg/l, przy średniej 10,89 mg/l. Mediana dla zawiesiny ogólnej wynosiła odpowiednio 15,50 mg/l dla ścieków przed filtrami oraz 10,00 mg/l dla ścieków za filtrami. W P-filtrze uzyskano efektywność usuwania zawiesiny ogólnej na poziomie 37%. Zbliżony efekt zaobserwowano w przypadku mętności, która zmniejszyła się średnio z 10,89 do 7,02 NTU, przy efektywności 35,51%. Wskazuje to na zdolność P-filtra do zatrzymywania cząstek zawieszonych i koloidalnych, co wpływa pozytywnie na klarowność ścieków. Ścieki oczyszczone o takich parametrach mogą być bez przeszkód odprowadzane do środowiska.

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) w ściekach dopływających do P-filtra oscylowało w granicach 39 – 82 mg O₂/l, natomiast na odpływie w granicach 44 – 95 mg O₂/l. Średnie wielkości ChZT wynosiły odpowiednio: 63,13 i 58,75 mg O₂/l. Natomiast wartości biologicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅) przed P-filtrem oscylowało w granicach 8 – 30 mg O₂/l i 7 – 16 mg O₂/l za filtrem. Średnie wielkości BZT₅ dla ścieków przed i za P-filtrem wynosiły odpowiednio 16,29 i 10,46 mg O₂/l. Średnia efektywność zmniejszania BZT₅ w filtrze wypełnionym materiałem Rockfos® wyniosła 35,81%, natomiast w przypadku ChZT 6,93%. Jest to stosunkowo niewielka wartość, jednak P-filtr ma za zadanie usuwać związki fosforu, stąd niska skuteczność redukcji zanieczyszczeń organicznych jest oczekiwana. Wskazuje to, że P-filtr nie jest ukierunkowany na eliminację substancji organicznych, chociaż pewna poprawa jakości ścieków w tym zakresie została zaobserwowana. Ta poprawa wynikała z zatrzymywania zawiesin, których część stanowiły zawiesiny organiczne.

W przypadku związków azotu efekty były zróżnicowane. Azot amonowy nie wykazał istotnych zmian, a jego średnie stężenie pozostało na zbliżonym poziomie (ok. 24,2 – 24,8 mg/l). Z kolei azot azotynowy został usunięty w 12%, z 0,33 do 0,29 mg/l, co może świadczyć o częściowej przemianie tego związku w warunkach filtracyjnych. Azot azotanowy nie został skutecznie usunięty, średnie stężenie nieznacznie wzrosło (z 8,86 do 10,64 mg/l). Azot ogólny zmniejszył się o 18,37%, co wskazuje, że P-filtr nie jest skutecznym narzędziem do eliminacji azotu ze ścieków.

W literaturze brakuje wyników odnoszących się do analizy wpływu P-filtra na parametry fizykochemiczne ścieków. Notowane stężenia zawiesiny ogólnej, wielkości ChZT oraz BZT₅ są zgodne z wymaganiami Rozporządzenia MGMiŻŚ

[Rozporządzenie 2019]. Zgodnie z rozporządzeniem stężenia zanieczyszczeń dla ścieków bytowych odprowadzanych z oczyszczalni ścieków <2000 RLM nie mogą przekraczać 50 mg/l dla zawiesiny ogólnej, 150 mg O₂/l dla ChZT oraz 40 mg O₂/l dla BZT₅. Zgodnie z tymi normami uzyskane wyniki zarówno dla ścieków przed P-filtrem oraz za P-filtrem mieszczą się w normach, o średnich zdecydowanie niższych niż dopuszczalne wartości maksymalne.

Analiza wyników pokazała, że P-filtr wykazuje wpływ na zmiany jakościowe ścieków. Test par t-Studenta wykazał, że statystycznie istotne różnice wystąpiły dla zawiesin ogólnych ($p = 0,005$), BZT₅ ($p = 0,015$), przewodności ($p = 0,005$), mętności ($p = 0,013$) oraz zasadowości ($p = 0,005$). Nie wykazano natomiast statystycznych różnic dla ChZT i azotu ogólnego.

W okresie sierpień 2024 – lipiec 2025 wykazano niskie korelacje pomiędzy wielkością przepływu ścieków przez filtr a efektywnością usuwania zanieczyszczeń. Dla fosforu ogólnego współczynnik korelacji wyniósł -0,250, dla azotu ogólnego -0,176, dla zawiesin 0,264; dla BZT₅ 0,019, ChZT 0,236. Usuwanie fosforu ogólnego wykazuje stosunkowo niską ujemną korelację względem wielkości przepływu. Wynika z tego, że wzrost przepływu ścieków przy dużym ruchu turystycznym wpływa negatywnie na efekty usuwania fosforu ogólnego w P-filtrze, głównie poprzez zmniejszenie czasu zatrzymania ścieków.

Istotność współczynników korelacji sprawdzono weryfikując hipotezę zerową o braku korelacji. Wartość krytyczna współczynnika korelacji liniowej była odnoszona do dwustronnego obszaru krytycznego. Dla $\alpha = 0,01$ i liczby pomiarów $n = 12$ wartość krytyczna wynosi 0,708. Wynika stąd, że moduł współczynnika korelacji jest mniejszy od wartości krytycznej, czyli należy odrzucić hipotezę zerową, czyli korelacja jest istotna statystycznie.

8. Wytyczne projektowania i eksploatacji modułu do usuwania fosforu

Wykorzystując powyższe badania efektywności działania modułu do usuwania fosforu ze ścieków po biologicznym oczyszczaniu można sformułować sugestie i wytyczne projektowania, które zostały przedstawione poniżej.

1. Przygotowanie danych wyjściowych
 - a. Przepustowość oczyszczalni Q_{dobowe} [m^3/d], wydajność pompy tłoczącej ścieki biologicznie oczyszczone do modułu filtracyjnego Q_{pompy} [m^3/h].
 - b. Stężenie fosforu ogólnego w ściekach biologicznie oczyszczonych wprowadzanych do filtra (początkowe) P_p [g/m^3] (informacje z projektu oczyszczalni lub z badań, jeśli oczyszczalnia pracuje).
 - c. Wymagania odnośnie stężenia fosforu w ściekach oczyszczonych (końcowe) P_k [g/m^3] w zależności od wielkości oczyszczalni i charakterystyki odbiornika.
2. Określenie kubatury filtra
 - a. Zakładając konieczność wymiany złoża nie częściej niż co $T = 2$ lata, obliczenie ładunku fosforu jaki będzie zatrzymany na złożu należy wykonać według wzoru (28):

$$L = Q_{\text{dobowe}} \cdot (P_p - P_k) \cdot 365 \text{ d/rok} \cdot 2 \text{ lat} \quad (28)$$

Masę fosforu zatrzymaną na złożu M_j , w zależności od stężenia fosforu dopływającego na P-filtr należy odczytać z tabeli 13.

Tabela 13 Zależność stężenia początkowego fosforu (P_p) w ściekach od masy fosforu zatrzymanej na złożu M_i .

P_p [g/m^3]	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M_j [g P/kg złoża]	0,122	0,178	0,235	0,291	0,348	0,404	0,461	0,517	0,574

- b. Uwzględniając współczynnik bezpieczeństwa $k = 1,3$, gęstość materiału Rockfos® $\rho = 2570 \text{ kg}/\text{m}^3$ można obliczyć wymaganą objętość adsorbentu V według wzoru (29):

$$V = \frac{L \cdot k}{M_j \cdot \rho} \quad (29)$$

c. Obliczenie wymiarów liniowych

- i. Zgodnie z założeniami budowy filtra dotyczącymi zastosowania przegród poprzecznych wymuszających przepływ meandrowy objętość materiału w pojedynczej komorze V_k można obliczyć według wzoru (30):

$$V_k = \frac{V}{4} \quad (30)$$

- ii. Zakładając wysokość warstwy materiału sorpcyjnego $H = 0,8 - 1,0$ m można obliczyć powierzchnię rzutu poziomego pojedynczej komory filtra według wzoru (31):

$$F_k = \frac{V_k}{H} \quad (31)$$

Oczywiście sumaryczna wysokość ścian każdej komory musi być większa. Przyjmuje się $0,5 - 0,7$ m na wysokość warstwy ścieków nad złożem. Jest to wysokość zapewniająca odpowiednią prędkość filtrowania oraz zapewniająca tę prędkość podczas sukcesywnego kolmatowania powierzchniowego złoża.

- iii. Dobieranie wymiarów liniowych, to jest długość L_k i szerokość B_k pojedynczej komory polega na założeniu w rzucie kształtu komór, na przykład kwadratu ($L_k = B_k$) lub prostokąta. Wyboru należy dokonać w zależności od możliwości terenowych.
- iv. Weryfikatorem prawidłowości doboru jest sprawdzenie utrzymania prędkości filtracji nie większej niż $V_k = 0,2$ m/h. Ponieważ obliczenia były wykonane w odniesieniu do przepływu dobowego Q_{dobowe} – w założeniu równomiernego – należy sprawdzić, czy dobrana pompa tłocząca ścieki na P-filtr nie ma zbyt dużej wydajności i jej okresowe włączanie się nie przekroczy zalecanej prędkości filtracji. Otrzymana z powyższych obliczeń wydajność pompy powinna być nie większa niż obliczona ze wzoru (32)

$$Q1_{\text{pompy}} = v_k \cdot F_k \quad (32)$$

v. Jeżeli spełniony będzie warunek

$$Q_{1\text{pompy}} \geq Q_{\text{pompy}} \quad (33)$$

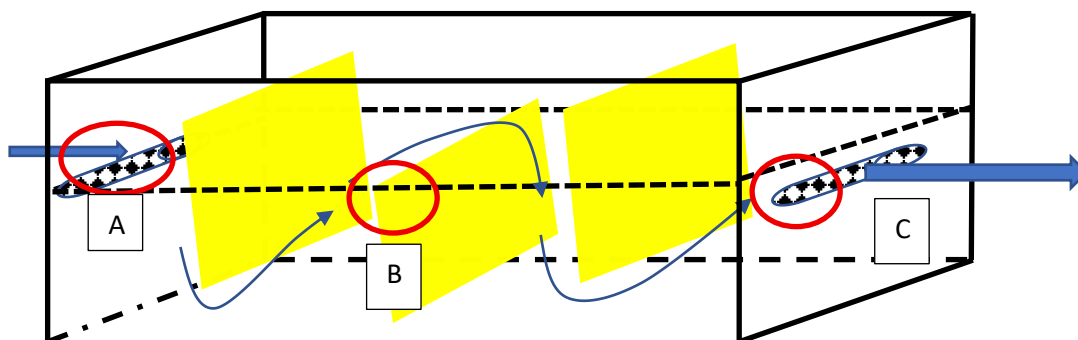
obliczone powyżej wymiary są prawidłowe. Jeżeli ten warunek nie jest spełniony wówczas należy:

- dobrać inną pompę, o mniejszej wydajności, aby spełniony był warunek (33)
 - wykorzystując (32) i wstawiając w miejsce $Q_{1\text{pompy}}$ wartość Q_{pompy} pozostawiając $V_k = 0,2 \text{ m/h}$ obliczyć nową wartość F_k .
- vi. Kolejno znając F_k i założone H obliczyć V_k , a następnie mnożąc przez liczbę 4 obliczyć sumaryczną objętość złoża V .
- vii. Sumaryczne wymiary złoża wyniosą
- $H = 0,8 \div 1,0 \text{ m}$
 - $L = 4 \cdot L_k$
 - $B = B_k$

3. Szczegóły techniczne

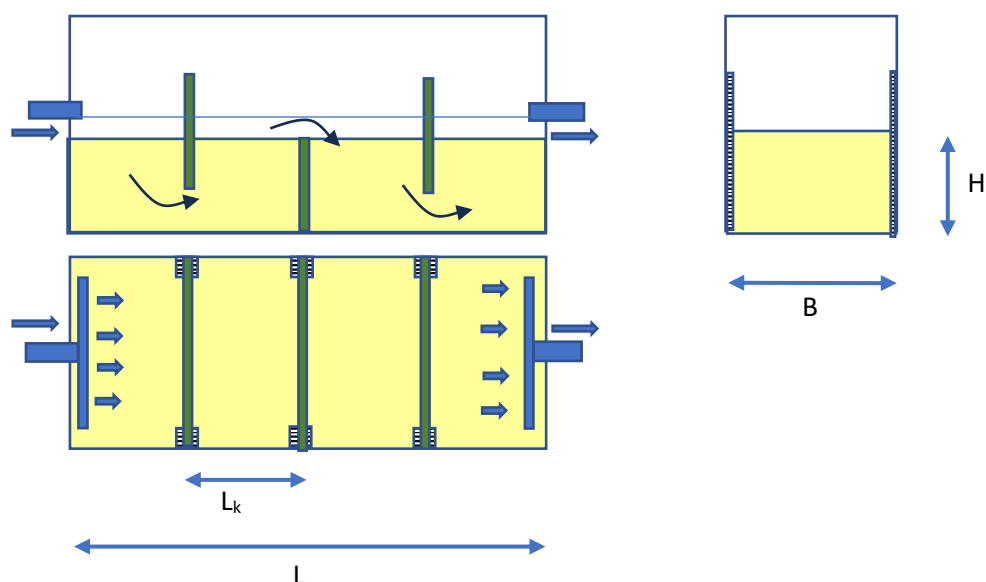
Spadek dna komory powinien wynosić 1% w kierunku odpływu ścieków. Kształt w rzucie poziomym (prostokątny) i wymiary komory powinny zapewnić możliwość łatwego jej opróżniania i wymiany materiału filtracyjnego przy użyciu dostępnego sprzętu (koparka, koparko-ladowarka). Komorę należy wykonać w konstrukcji żelbetowej, z wykorzystaniem betonu B40 jako otwarty zbiornik. Komora powinna być wyposażona w pokrywę z tworzywa sztucznego umożliwiającą szybkie przykrycie i odkrycie komory.

- a. Szczegóły techniczne wynikają z założonej konstrukcji. Ogólny wygląd modułu sorpcyjnego został pokazany na rysunku 27.



Rysunek 27. Schemat modułu sorpcyjnego do usuwania fosforu

- b. Szczegół A – wlot do filtra powinien być wykonany w formie rury perforowanej usytuowanej poprzecznie na całej szerokości komory tuż nad złożem, z zaślepienymi końcami. Rura ta może być z fabryczną perforacją lub jako rura lita do wykonania otworów zgodnie z możliwościami technicznymi.
- c. Szczegół B – przegrody muszą być umieszczone w prowadnicach, tak aby stanowiły sztywny element, niepodatny na odkształcenia w wyniku oddziaływania masy materiału lub strumienia ścieków. Prowadnice powinny umożliwić łatwy demontaż przegród przy usuwaniu zużytego materiału, Układ przegród z prowadnicami został pokazany na rysunku 28.



Rysunek 28. Układ przegród z prowadnicami

- d. Szczegół C – wylot z filtra powinien być wykonany w formie rury perforowanej usytuowanej poprzecznie na całej szerokości komory tuż nad złożem, z zaślepienymi końcami. Rura ta może być z fabryczną perforacją lub jako rura lita do wykonania otworów zgodnie z możliwościami technicznymi.

Sugestie odnośnie działań eksploatacyjnych można sformułować, jak poniżej.

1. Filtr podczas pracy wymaga zabezpieczenia przed niekorzystnym oddziaływaniem słońca (ograniczenie rozwoju glonów), deszczu, mrozu i śniegu (zapobieganie obniżeniu temperatury ścieków).
2. Z obserwacji terenowych podczas długotrwałej eksploatacji w oczyszczalni w Białce wynika, że materiał Rockfos® podatny jest na zbrylanie. Powoduje ono tworzenie się kanałów jako specyficznych dróg przepływu ścieków, w konsekwencji wzrasta prędkość przepływu i spada czas przetrzymania ścieków i efektywność usuwania fosforu. Aby tego uniknąć konieczne jest rozbicie brył i w miarę możliwości przemieszanie złoża. Dobrze do tego celu nadają się świdry do ziemi (rys. 29). Zaleca się wykonywanie takiego zabiegu raz na 3 miesiące. Przemieszczenie złoża należy wykonać delikatnie wkręcając świder w miejscach oddalonych od siebie 0,8–1,0 m na całej powierzchni filtra.



Rysunek 29. Świder do przemieszania złoża [<https://najder.net/swider-do-ziemi-na-wkretarke-AKCESORIA%20OGRODNICZE>]

9. Wnioski

Opisane w niniejszej rozprawie wyniki badań pozwalają sformułować wnioski o charakterze naukowym oraz aplikacyjnym, ukierunkowanym na wdrożenie analizowanego rozwiązania.

Wnioski naukowe

- 1) Materiał Rockfos® wytwarzany na bazie skały węglanowo-krzemionkowej (opoki) okazał się skutecznym adsorbentem, który może być wykorzystany do usuwania fosforu ze ścieków oczyszczonych biologicznie. Maksymalna pojemność sorpcyjna w niskich temperaturach kształtowała się na poziomie 0,06 – 0,08 mg PO_4^{3-} /g sorbentu, a w wysokich temperaturach 0,08 – 0,1 mg PO_4^{3-} /g sorbentu.
- 2) Wiązanie fosforu przez materiał Rockfos® odbywa się na drodze adsorpcji fizycznej i wymiany jonowej, co określane jest mianem chemisorpcji. Modelowanie tego procesu przy pomocy izotermy Langmuira potwierdziło znaczący udział chemisorpcji. Sprawdziła się linearyzacja modelu Langmuira sposobami Langmuira i Lineweaver-Burka, natomiast linearyzacje Scatcharda i Eadie-Hoffsie'go nie powinny w tym przypadku być stosowane.
- 3) Nie wykazano jednoznacznie zależności pomiędzy wielkością sorpcji fosforu a granulacją analizowanego materiału. Masa zaadsorbowanego fosforu i efektywność ich usuwania z roztworu wzrastała wraz ze wzrostem stężenia początkowego fosforu w roztworze.
- 4) Wpływ temperatury na efektywność usuwania fosforu był istotny statystycznie, co częściowo potwierdził opis termodynamiczny. Dodatnia wartość entropii świadczy o występowaniu przypadkowych zakłóceń na granicy faz adsorbent-adsorbat i zwiększaniu stopnia nieuporządkowania cząsteczek i rozpraszania energii. Analizowany proces adsorpcji ma charakter egzotermiczny i spontaniczny, o czym świadczą ujemne wartości entalpii oraz energii swobodnej Gibbsa.
- 5) Kinetyka sorpcji fosforu na materiale Rockfos® dla wszystkich analizowanych granulacji była zgodna z założeniami kinetyki pseudo-drugiego rzędu, co sugeruje chemiczną naturę sorpcji, prawdopodobnie z udziałem reakcji powierzchniowych. Modele kinetyczne pseudo-pierwszego rzędu, Morisa-Webera i Elovicha dla tego typu badań nie powinny być stosowane.

- 6) Izotermy sorpcji fosforu wykazały istotny statystycznie wpływ temperatury na efektywność usuwania fosforu. Potwierdzają to również badania P-filtru w pełnej skali technologicznej.
- 7) Zastosowanie P-filtru miało istotny wpływ na wartość pH, mętność, przewodnictwo oraz zmiany stężeń fosforu, zasadowości ogólnej i BZT₅ w ściekach. Nie wykazano istotnego wpływu na stężenie azotu ogólnego i wartość ChZT.

Wnioski wdrożeniowe

- 1) Wprowadzenie przegród pionowych i wymuszenie meandrowego przepływu ścieków przez filtr wydłuża drogę filtracji i czas kontaktu z materiałem sorpcyjnym, umożliwiając zatrzymanie większej ilości fosforu.
- 2) Przy projektowaniu kubatury modułów filtracyjnych z materiałem Rockfos[®] maksymalną pojemność sorpcyjną należy przyjmować na poziomie w oparciu o stężenie fosforu w ściekach dopływających do filtru oraz wymagań środowiskowych odbiornika.
- 3) Badania prowadzone na modelu laboratoryjnym umożliwiają zaprojektowanie wzajemnych relacji kubatury filtra oraz wysokości złoża pozwalających uzyskać wymaganą przepustowość w warunkach eksploatacyjnych w wybranej oczyszczalni ścieków.
- 4) Z uwagi na możliwość zbrylania materiału Rockfos[®] w czasie eksploatacji zaleca się okresowe rozluźnianie mechaniczne warstwy filtracyjnej.
- 5) Moduły sorpcyjne wymagają zabezpieczenia przed działaniem czynników zewnętrznych (światło słoneczne, niska temperatura), które przez modyfikowanie warunków eksploatacyjnych mogą ograniczać skuteczność usuwania fosforu.

10. Bibliografia

1. Abbas MN. Modeling of porosity equation for water flow through packed bed of monosize spherical packing. *Journal of engineering and Sustainable development*. 2011;15(4):205–26.
2. Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Hindawi Journal of Chemistry*, (2017), Article ID 3039817, 11 pages, <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
3. Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila HE. Adsorption processes for water treatment and purification: Springer; 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
4. Brogowski Z, Renman G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2004;13(1):15–20.
5. Bus A., Assessment of sorption properties and kinetic reaction of phosphorus reactive material to limit diffuse pollution. *Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Land Reclamation* 49, (2017).
6. Bus A, Karczmarczyk A, Baryła A. Wybór materiału reaktywnego do usuwania fosforu z wód i ścieków na przykładzie kruszywa popiołoporytowego Pollytag®. *Inżynieria Ekologiczna*. 2014(39):33—41. <https://doi.org/10.12912/2081139X.48>
7. Bus A., Karczmarczyk A. 2014: Charakterystyka skały wapienno-krzemionkowej opoki w aspekcie jej wykorzystania jako materiału reaktywnego do usuwania fosforu z wód i ścieków. *Infrastruktura I Ekologia Terenów Wiejskich*. Nr II/1/2014, 227-238, DOI: <http://dx.medra.org/10.14597/infraeco.2014.2.1.017>
8. Cao S., Yin W., Yang B., Zhu Z., Sun H., Sheng Q. Chen K. Insights into the influence of temperature on the adsorption behavior of sodium oleate and its response to flotation of quartz. *International Journal of Mining Science and Technology* 32 (2022) 399–409. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2021.12.006>
9. Campos NF, Barbosa CM, Rodríguez-Díaz JM, Duarte MM. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*. 2018: 36(7–8): 1405–1421. <https://doi.org/10.1177/0263617418773844>
10. Chen D., Zheng W., Wang T., Liu F., 1,3, Cheng T., Chen H., Miao T. 2022. Influence of Temperature on the Adsorption and Diffusion of Heavy Oil in Quartz Nanopore: A Molecular Dynamics Study. *Energies* 2022, 15, 5870. <https://doi.org/10.3390/en15165870>
11. Chutkowski M., Petrus R., Warchoń J., Koszelnik P. 2008. Równowaga sorpcyjna w procesach usuwania jonów metali ze środowiska wodnego. Statystyczna weryfikacja modeli matematycznych. *Przemysł Chemiczny* 87/5, 436-438.
12. Cieślik B., Konieczka P., A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production* 2017, 142, 1728-1740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.116>

13. Cleasby JL, Fan K-S. Predicting fluidization and expansion of filter media. *Journal of the Environmental Engineering Division*. 1981;107(3):455–71. <https://doi.org/10.1061/JEEGAV.0001169>
14. Cucarella V, Zaleski T, Mazurek R. Phosphorus sorption capacity of different types of opoka. *Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW Land Reclamation*. 2007(38):11–8.
15. Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk IOSR Journal of Applied Chemistry Volume 3, Issue 1(Nov. – Dec. 2012), 38-45 <http://dx.doi.org/10.9790/5736-0313845>
16. Ehiomogue P., Ahuchaogu I.I., Ahaneku I.E. Review of adsorption isotherms models. *ACTA TECHNICA CORVINIENSIS – Bulletin of Engineering Tome XIV [2021] | Fascicule 4 [October – December] ISSN: 2067-3809, University Politehnica Timisoara, Romania*
17. Eljamal O., Okawauchi J., Hiramatsu K., Harada M., Phosphorus sorption from aqueous solution using natural materials. *Environmental earth sciences* 2013, 68, 859-863. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1789-6>
18. Feng W, Wang T, Zhu Y, Sun F, Giesy JP, Wu F. Chemical composition, sources, and ecological effect of organic phosphorus in water ecosystems: a review. *Carbon Research*. 2023;2(1):12. <https://doi.org/10.1007/s44246-023-00038-4>
19. Feng W, Yang F, Zhang C, Liu J, Song F, Chen H, et al. Composition characterization and biotransformation of dissolved, particulate and algae organic phosphorus in eutrophic lakes. *Environ Pollut*. 2020;265(Pt B):114838. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114838>
20. 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
21. Fu L., Li J., Wang G., Luan Y., W. Dai, Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 217, 112207 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112207>
22. Gao X., Guo C., Hao J., Zhao Z., Long H., Li M. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives. *International Journal of Biological Macromolecules* Volume 164, 1 December 2020, Pages 4423-4434, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046>
23. Ghaemi A., Torab-Mostaedi M., Ghannadi-Maragheh M. Characterizations of strontium (II) and barium (II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 916–921 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.006>
24. Gibson IA, Slim CJ, Zheng Y, Scott SA, Davidson JF, Hayhurst A. An examination of Wen and Yu's formula for predicting the onset of fluidisation. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018;135. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.05.009>
25. Ghodbane I., Nouri L., Hamdaoui O., Chiha M. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *Journal of*

- Hazardous Materials 152 (2008) 148–158,
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.079>
26. Gubernat S, Masłoń A, Czarnota J, Koszelnik P. Reactive materials in the removal of phosphorus compounds from wastewater—A review. *Materials*. 2020;13(15):3377.
 27. Guo H., Q. Qin, J.-S. Chang, D.-J. Lee, Modified alginate materials for wastewater treatment: Application prospects. *Bioresource Technology* 387, 129639 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129639>
 28. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G., Adsorption of Ni (II) on clays. *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006) 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.073>
 29. Hassani M.S., 1, Azzouni D., Alanazi M.M., Mehdaoui I., Mahmoud R., Kabra A., Taleb A., Taleb M., Rais Z., Innovative plant-derived biomaterials for sustainable and effective removal of cationic and anionic dyes: kinetic and thermodynamic study. *Processes* 2024, 12, 922. <https://doi.org/10.3390/pr12050922>
 30. Ho Yuh-Shan, Chiu Wen-Ta, Hsu Chun-Sen, Huang Chien-Tsung. Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy*, 73, Issue. 1–2, 2004, 55-61. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.07.008>
 31. Ho Y-S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*. 1999;34(5):451–65. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
 32. <http://www.ceramika-kufel.pl/rockfos/>.
 33. Hylander LD, Kietlińska A, Renman G, Simán G. Phosphorus retention in filter materials for wastewater treatment and its subsequent suitability for plant production. *Bioresource technology*. 2006;97(7):914–21.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.026>
 34. Johansson L. Industrial by-products and natural substrata as phosphorus sorbents. *Environmental technology*. 1999; 20(3): 309–316.
 35. Johansson L, Hylander L. Phosphorus removal from waste water by filter media: Retention and estimated plant availability of sorbed phosphorus. *Problematic Notebooks of the Progress of Agricultural Sciences*. 1998;458.
 36. Józwiakowski K. Próba zwiększenia skuteczności usuwania fosforu w modelu oczyszczalni ścieków. *Inżynieria Rolnicza* 2006; 10(5)(80): 249–56
 37. Józwiakowski K, Gajewska M, Pytka A, Marzec M, Gizińska-Górna M, Jucherski A, et al. Influence of the particle size of carbonate-siliceous rock on the efficiency of phosphorous removal from domestic wastewater. *Ecological Engineering*. 2017;98:290–6. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.006>
 38. Jucherski A, Walczowski A, Bugajski P, Józwiakowski K, Rodziewicz J, Janczukowicz W, et al. Long-term operating conditions for different sorption materials to capture phosphate from domestic wastewater. *Sustainable Materials and Technologies*. 2022;31:e00385. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00385>
 39. Kalam S., Abu-Khamsin S.A., Kamal M.S., and Patil S. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. 1 *ACS Omega* 2021, 6, 32342–32348,
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>
 40. Kasprzyk M, Gajewska M. Phosphorus removal by application of natural and semi-natural materials for possible recovery according to assumptions of circular economy

- and closed circuit of P. *Science of the Total Environment*. 2019;650:249–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.034>
41. Kasprzyk M, Czerwionka K, Gajewska M. Waste materials assessment for phosphorus adsorption toward sustainable application in circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021;168:105335. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105335>
 42. Kasprzyk, M., Węglar, J., Gajewska, M., 2018. Analysis of efficiency of phosphates sorption by different granulation of selected reactive material. *E3S Web of Conferences*. 26. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20182600002>
 43. Kataki S, Chatterjee S, Vairale MG, Dwivedi SK, Gupta DK. Constructed wetland, an eco-technology for wastewater treatment: A review on types of wastewater treated and components of the technology (macrophyte, biofilm and substrate). *Journal of Environmental Management*. 2021; 283:111986, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111986>
 44. Kietlińska A, Renman G. An evaluation of reactive filter media for treating landfill leachate. *Chemosphere*. 2005;61(7):933–40. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.036>
 45. Letshwenyo MW, Mokokwe G. Phosphorus and sulphates removal from wastewater using copper smelter slag washed with acid. *SN Applied Sciences*. 2021;3:1–18. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04843-7>
 46. Li X, Liang H, Mo Y, Wei Y. Preparation and phosphorus removal performance of Zr–La–Fe ternary composite adsorbent embedded with sodium alginate. *Processes*. 2022;10(9):1761. <https://doi.org/10.3390/pr10091761>
 47. López-Luna J., Ramírez-Montes L.E., Martínez-Vargas S., Martínez A.I., Mijangos-Ricardez O.F., del Carmen M.A. González-Chávez, R.F.A, del Carmen Cuevas-Díaz M. & Vázquez-Hipólito V. Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. *SN Applied Sciences*. 2019, 1, 1-19. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3>
 48. Muys M, Phukan R, Brader G, Samad A, Moretti M, Haiden B, et al. A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability. *Science of the total Environment*. 2021;756:143726. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143726>
 49. Nilsson C, Renman G, Westholm LJ, Renman A, Drizo A. Effect of organic load on phosphorus and bacteria removal from wastewater using alkaline filter materials. *Water research*. 2013;47(16):6289–97. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.001>
 50. Okano K, Uemoto M, Kagami J, Miura K, Aketo T, Toda M, et al. Novel technique for phosphorus recovery from aqueous solutions using amorphous calcium silicate hydrates (A-CSHs). *Water Research*. 2013;47(7):2251–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.052>
 51. Osama E., Junya O., Kazuaki H., Removal of phosphorus from water using marble dust as sorbent material. *Journal of Environmental Protection* 2012, (2012). <http://dx.doi.org/10.4236/jep.2012.38084>

52. Özacar M., Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. *Adsorption* 9, 125-132 (2003). <http://dx.doi.org/10.1023/A:1024289209583>
53. PN-ISO 5667-10:2021-11 Water quality – Sampling – Part 10: Guidance on waste water sampling.
54. PN-EN ISO 10523 :2012 Water quality -- Determination of pH.
55. PN-EN 872:2007/Ap1:2007 Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters.
56. PN-ISO 15705:2005 Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small scale sealed-tube method.
57. PN-EN 5815-1:2019-12 Water quality -- Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n) -- Part 1: Dilution and seeding method with allylthiourea addition.
58. PN-EN ISO 6878:2006 Water quality -- Determination of phosphorus -- Spectrometric method with ammonium molybdate.
59. PN-ISO 7150-1:2002 Water quality - Determination of ammonium - Part 1: Manual spectrometric method.
60. PN-82/C-04576.08 Water and waste water -- Tests for content of nitrogen compounds -- Determination of nitrate nitrogen by colorimetric method with sodium salicylate.
61. PN-EN 26777:1999 Water quality - Determination of nitrite - Molecular absorption spectrometric method (ISO 6777:1984).
62. PN-EN ISO 7027-1:2016-09 Water quality -- Determination of turbidity -- Part 1: Quantitative methods (ISO 7027-1:2016).
63. PN-EN 27888:1999 Water quality - Determination of electrical conductivity.
64. PN-EN ISO 9963-1:2001+Ap1:2004 Water quality - Determination of alkalinity - Part 1: Determination of total and composite alkalinity (ISO 9963-1:1994).
65. Puskarewicz A., Kaleta J., Papciak D. Adsorption of Phenol from Water on Natural Minerals. *Journal of Ecological Engineering* 2018, Vol. 19(6), 132-138. <https://doi.org/10.12911/22998993/92890>
66. Pytka-Woszczyło A, Różańska-Boczula M, Gizińska-Górna M, Marzec M, Listosz A, Józwiakowski K. Efficiency of filters filled with rockfos for phosphorus removal from domestic sewage. *Advances in Science and Technology Research Journal*. 2022;16(4):176–88. <http://dx.doi.org/10.12913/22998624/152527>
67. Radoičić TK, Đuriš M, Garić-Grulović R, Arsenijević Z, Grbavčić Ž. Particle characterization of polydisperse quartz filtration sand. *Powder technology*. 2014;254:63–71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.01.003>
68. Rayshouni H, Wazne M. Effects of Calcium on the Removal of Ammonium from Aged Landfill Leachate by Struvite Precipitation. *Water*. 2022;14(12):1933. <https://doi.org/10.3390/w14121933>
69. Reczek L, Michel MM, Siwiec T, Zukowska E. Sorption of Pb (II) ions onto some filter materials used in water treatment technology. *Przemysł Chemiczny*. 2014;93(11):1978–82. <http://dx.doi.org/10.12916/przemchem.2014.1978>

70. Renman A, Renman G. Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material Polonite in wastewater filtration systems. *Chemosphere*. 2010;79(6):659–64. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.035>
71. Riahi K., Chaabane S., Thayer B. B, A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers in batch mode. *Journal of Saudi Chemical Society* 21, S143-S152 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2013.11.007>
72. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, a także przy wprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub urządzeń wodnych, (2019), 1311.
73. Saoudi Hassani EM, Azzouni D, Alanazi MM, Mehdaoui I, Mahmoud R, Kabra A, et al. Innovative plant-derived biomaterials for sustainable and effective removal of Cationic and Anionic dyes: kinetic and thermodynamic study. *Processes*. 2024;12(5):922. <https://doi.org/10.3390/pr12050922>
74. Siwiec T. The sphericity of grains of filtration beds applied for water treatment on examples of selected minerals. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities Civil Engineering*. 2007;1(10).
75. Skoczko I. Guminska R., Bosb E., Zglobicka I. Impact of chemical activation on selected adsorption features of powdered activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 243 (2021) 165–179, <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2021.27859>
76. Smol M., Włodarczyk-Makuła M., Włóka. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous solutions on different sorbents. *Civil and Environmental Engineering Reports* 2014; 13 (2): 87-96. <http://dx.doi.org/10.2478/ceer-2014-0017>
77. Soares A, Czajkowska J, Colprim J, Gali A, Johansson S, Masic A, Marchi A. McLeod A., Nenov V., Rusalleda M, Siwiec T. Nutrients recovery from wastewater streams: IWA Publishing, London; 2017. ISBN 9781780407869. https://doi.org/10.2166/9781780407876_0369
78. Sočo E., Domoń A., Papciak D., Michel M.M., Pająk D., Cieniek B., Azizi M. Characteristics of adsorption/desorption process on dolomite adsorbent in the copper (II) removal from aqueous solutions. *Materials* 2023, 16(13), 4648; <https://doi.org/10.3390/ma16134648>
79. Soliman AM, Elwy HM, Thiemann T, Majedi Y, Labata FT, Al-Rawashdeh NA. Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated palm tree leaves. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;58:264–73. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2015.05.035>
80. Stefanakis A.I. The role of constructed wetlands as green infrastructure for sustainable urban water management. *Sustainability*. 2019;11(24):6981, <https://doi.org/10.3390/su11246981>
81. Strawn DG. Sorption mechanisms of chemicals in soils. *Soil Systems*. 2021;5(1):13. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013>

82. Tran HN. Adsorption Technology for Water and Wastewater Treatments. MDPI; 2023. p. 2857. <http://dx.doi.org/10.3390/w15152857>
83. Tran HN, You S-J, Chao H-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4(3):2671–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>
84. Vidal B, Hedström A, Herrmann I. Phosphorus reduction in filters for on-site wastewater treatment. *Journal of water process engineering*. 2018;22:210–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.005>
85. Vohla C, Kõiv M, Bavor HJ, Chazarenc F, Mander Ü. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological engineering*. 2011;37(1):70–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.08.003>
86. Wang L, Zhang J, Zhao R, Li Y, Li C, Zhang C. Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresource technology*. 2010;101(15):5808–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.099>
87. Wiśniowska E., Włodarczyk-Makuła M. Evaluation of the adsorption efficiency of carcinogenic PAHs on microplastic (polyester) fibers—preliminary results. *Applied Water Science* (2022) 12:119 <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01654-y>
88. Zahed MA, Salehi S, Tabari Y, Farraji H, Ataei-Kachooei S, Zinatizadeh AA, et al. Phosphorus removal and recovery: state of the science and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022; 29(39):58561–89. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-022-21637-5>
89. Zamri N.I.I., Zulmajdi S.L.N., Daud N.Z.A., Mahadi A.H., Kusrini E., Usman A. Insight into the adsorption kinetics, mechanism, and thermodynamics of methylene blue from aqueous solution onto pectin-alginate-titania composite microparticles. *SN Applied Sciences* (2021) 3:222 | <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04245-9>
90. Zawadzka B., Siwiec T., Marzec M.: Zastosowanie opoki i pochodnych do usuwania fosforu ze ścieków – przegląd literatury. *Instal*, 2023, (453) 7/8, 50-54. <http://dx.doi.org/10.36119/15.2023.7-8.8>
91. Zawadzka B, Siwiec T, Marzec M, Józwiakowski K, Listosz A. Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study. *Water*. 2023B;15(15):2703. <https://doi.org/10.3390/w15152703>
92. Zhang Z, Wang X, Zhao J. Phosphate recovery from wastewater using calcium silicate hydrate (CSH): sonochemical synthesis and properties. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2019;5(1):131–9. <http://dx.doi.org/10.1039/C8EW00643A>

11. Kopie opublikowanych prac wchodzących w skład cyklu publikacji Wyniki badań i ich dyskusja

**11.1. „Zastosowanie Izotermy sorpcji opoki i pochodnych do usuwania fosforu ze ścieków-przegląd literatury” (Publikacja nr 1). Zawadzka B., Siwiec T., Marzec M., Instal, 2023.
<http://dx.doi.org/10.36119/15.2023.7-8.8>**

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

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

BEATA ZAWADZKA, TADEUSZ SIWIEC, MICHAŁ MARZEC

DOI 10.36119/15.2023.7-8.8

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

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

Keywords: wastewater treatment, phosphorus removal, silica carbonate rock (opoka), Rockfos®.

Wstęp

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

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

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

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

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

W procesach oczyszczania ścieków fosfor pochodziący z fekaliiów, resztek żywnościowych i detergentów usuwany jest przy zastosowaniu zmiennych warunków, początkowo beztlenowych, a następnie tlenowych. Wówczas fosfor wiązany jest biologicznie i oddzielany od ścieków jako osad nadmierny. Stężenia fosforu ogólnego w ściekach surowych są bardzo zróżnicowane. Wg Klimiuk i Łebkowskiej [12] wahają się one w granicach od 6,0 do 13,8 mg/dm³, zaś wg Styki [13] – od 1,8 do 10,3 mg/dm³, a przykładowo w oczyszczalni ścieków w Żarach 7,5 – 13,3 mg/dm³ [14]. Łomkowski i Szpindler [15] podają wyższe stężenia, bo w zakresie 6,0-23,0 mg/dm³. Skuteczność metod biologicznych zależy od wielu czynników, dlatego w nieprzebiegających warunkach,

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

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

Adres do korespondencji/ Corresponding author: beata.zawadzka@up.lublin.pl

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

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

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

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

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

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

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

Metody sorpcyjne usuwania fosforu ze ścieków

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

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

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

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

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

Charakterystyka wybranych materiałów sorpcyjnych

W ostatnich czasach można spotkać bardzo wiele publikacji, w których opisywane są badania dotyczące poszukiwań materiałów reaktywnych o jak najlepszych zdolnościach sorpcyjnych. Testowaniu podlega wiele materiałów, począwszy od naturalnych minerałów, skał, gleb, osadów morskich, poprzez ich zmodyfikowane formy, a kończąc na odpadach i produktach ubocznych [23,26,27,33,41,42,43,44,45,46].

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

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

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

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

Kolejnym materiałem, powszechnie wykorzystywanym w procesie usuwania fosforu ze ścieków na drodze adsorpcji jest opoka. Jest to skała węglanowo-krzemionkowa, występująca głównie we wschodniej części Europy. Przez Brogowskiego i Renmana [24] materiał ten został uznany za odpowiedni do oczyszczania ścieków. Badaniom poddawano zarówno postać naturalną opoki, jak i opokę modyfikowaną, po obróbce termicznej – kalcynacji można ją znacząco zwiększyć, nawet do poziomu około 45,6 mg PO_4^{3-}/g [2]. Potwierdzają to wyniki innych

Tabela 1. Charakterystyka wybranych sorbentów naturalnych [28,29]

Table 1. Characteristics of selected natural sorbents [28,29]

Mineral	Pochodzenie	Zawartość związków Ca	Zdolność wiązania PO_4^{3-}	pH
Piasek	Naturalne	4,15 % CaO	0,117 g PO_4^{3-}/kg	7,4
Opoka	Naturalne	20,0 % CaO	0,1 g PO_4^{3-}/kg	8,3
Opoka modyfikowana (Rockfos®)	Opoka wypalana w temperaturze 900 °C	42,1 % CaO	119,6 g PO_4^{3-}/kg	12,1
Opoka modyfikowana (Polonit®)	Kalcynowany granulki opoki	15,47 % Ca	96,7 g PO_4^{3-}/kg	9,4

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

Rockfos® jest materiałem sorpcyjnym wytwarzanym w wyniku obróbki termicznej opoki, wydobywanej w województwie lubelskim. Cechą charakterystyczną materiału handlowego Rockfos® jest jego wypalanie w temperaturze 900°C. Sorbent charakteryzuje się wysoką zawartością tlenku wapnia CaO, tlenku krzemu SiO_2 , a także tlenku glinu Al_2O_3 (tab. 2). Skład procentowy poszczególnych związków determinuje jego zasadowy odczyn, pH materiału wynosi 11-12. Komercyjnie materiał występuje w granulacji 2-5 mm. Zgodnie z danymi producenta Rockfos® może być stosowany jako materiał sorpcyjny do usuwania związków fosforu w bytowych oczyszczalniach ścieków [30,66].

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

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

Składnik	Procent [% wag.]
CaO	43,336
SiO_2	36,047
Al_2O_3	5,932
Na_2O	2,856
Fe	1,340
MgO	0,938
TiO_2	0,960
S	0,654
K_2O	0,489
P	0,480
Cl	0,237
MnO	0,117

Efektywność materiału Rockfos® w zakresie sorpcji fosforu

Wpływ pH na efektywność sorpcji

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

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

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

Wpływ temperatury na efektywność sorpcji

Według badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych [56] z materiałem Rockfos o zawartości CaO 43,3% i granulacji 2-5 mm zauważalny jest znaczący wpływ temperatury na efektywność sorpcyjną. Jednak nie jest to szybka zmiana, gdyż korelację zauważono dopiero po około 37 tygodniach od rozpoczęcia eksperymentu. Spadek temperatury powietrza, a w ślad za nim spadek temperatury ścieków wpłynął na działanie biologicznej części oczyszczalni, a to pociągało za sobą wzrost stężenia związków fosforu w odprowadzanych ściekach. Według analiz statystycznych określono zależność mówiącą, że spadek temperatury o 1°C powoduje wzrost stężenia związków fosforu w ściekach odprowadzanych aż o około 0,26 mg/dm³. Z powyższych danych wynika, że spadek temperatury otoczenia w okresach zimowych powoduje spowolnienie procesów chemicznych i biochemicznych, które są istotne dla efektywnej sorpcji fosforu [56]. Mechanizm zatrzymywania fosforu polega na reakcji związków fosforu zawartych w ściekach z jonami wapnia uwalnianymi z powierzchni sorbentu [68]. Reakcja strącania fosforanu wapnia jest reakcją endotermiczną. W związku z tym wraz ze wzrostem temperatury wzrasta stała równowagi reakcji endotermicznej, dlatego reakcja wytrącania fosforu przebiega szybciej w wyższych temperaturach [69,70].

Wpływ granulacji na efektywność sorpcji

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

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

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

Podsumowanie

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

Dotychczas opisane w literaturze badania dotyczące zastosowania materiału Rockfos[®] jako sorbent fosforu ze ścieków nie dają wyczerpujących i jednoznacznych odpowiedzi na jego skuteczność w tym procesie. Najnowsze doniesienia sugerują zoptymalizowanie komór filtracyjnych wypełnionych skałą Rockfos[®] w taki sposób, by zapewnić odpowiedni czas zatrzymania ścieków na materiale sorpcyjnym. Ponadto wskazane jest również zwrócenie uwagi na odpowiednie usytuowanie wlotu ścieków do filtra oraz wylotu. Analizowane rozwiązania jako optymalne traktują wprowadzanie ścieków od dołu komory filtra, zaś odprowadzanie w jej górnej części, przy zapewnieniu przepływu pionowego. Dodatkowo na podstawie przeprowadzonych badań określono optymalną pojemność filtra w zależności od natężenia przepływu ścieków. Stąd w celach projektowych zaleca się stosowanie objętości 1 m³ materiału filtracyjnego na 1 m³ dopływających ścieków do filtra w ciągu doby [55]. Jako wymierny przykład, powołując się na doniesienia badań prowadzonych w Niemczech, roczne koszty oczyszczania ścieków poprzez zintegrowanie odzyskiwania fosforu można oszacować od 2 do 6 euro na mieszkańca [71].

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

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

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

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

BIBLIOGRAFIA

- [1] Wzorek Z.: Odzysk związków fosforu z termicznego przetwarzanych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych. Seria Inżynieria i Technologia Chemiczna, Monografia 356, 2008, Politechnika Krakowska
- [2] Kasprzyk M., Gojewska M.: Phosphorus removal by application of natural and semi-natural materials for possible recovery according to assumptions of circular economy and closed circuit of P. Science of the Total Environment, 2019, 650:249-56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.034>
- [3] Kasprzyk M., Czerwionka K., Gojewska M.: Waste materials assessment for phosphorus adsorption toward sustainable application in circular economy. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 168:105335. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105335>
- [4] Kasprzyk M., Gojewska M., Mośkiewicz S.: Możliwości odzysku fosforu z osadów, osadów ściekowych i popiołów po termicznym przekształcaniu osadów ściekowych. Inżynieria Ekologiczna 2017A, 18, 4, Aug., 65-76 DOI: 10.12912/2392062974978
- [5] Czajkowska J., Siwiec T.: Krystalizacja struwitu w zmiennych warunkach odczynu i stężenia analizowanych składników. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, PAN, Oddział w Krakowie 2011, Nr 7, s. 145-154
- [6] Czajkowska J.: Warunki wytrącania osadów z zawartością struwitu. Rozprawa doktorska Wydział Inżynierii Łódzkiej i Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski 2014
- [7] Zhang C., Guisasa A., Beza J. A.: A review on the integration of mainstream P-recovery strategies with enhanced biological phosphorus removal. Water Research Volume 212, 1 April 2022, 118102. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118102>
- [8] Lang Y., Soares A.: The mechanisms of struvite biomineralization in municipal wastewater. Science of The Total Environment Volume 799, 10 December 2021A, 149261. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149261>
- [9] Lang Y., Soares A.: Understanding the mechanisms of biological struvite biomineralization, Chemosphere, Volume 281, October 2021B, 130986. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130986>
- [10] Lang Y., Soares A.: Microbial phosphorus removal and recovery by struvite biomineralization in comparison to chemical struvite precipitation in municipal wastewater. Journal of Environmental Chemical Engineering 2023, 11, 109208. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109208>
- [11] Pinelli D., Bovina S., Rubertelli G., Martinelli A., Guida S., Soares A., Frascari D.: Regeneration and modelling of a phosphorus removal and recovery hybrid ion exchange resin after long term operation with municipal wastewater, 2022, 286, 1, January, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131581>
- [12] Klimuk E., Lebkowska M.: Biotechnologia w ochronie środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003
- [13] Styka W.: Ocena udziału defekatacji denitryfikacyjnej w usuwaniu fosforu w reaktorach SBR. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2004, 12, s. 436-441
- [14] Kończak B., Zawadzka P., Pieczanka M.: Modelowanie pracy oczyszczalni ścieków w zmiennych warunkach. Instal, 2020, 5, 56-62. DOI 10.36119/15.2020.4.7
- [15] Łomowski J., Szpindler A.: Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999
- [16] Wiejak A.: Oznaczanie fosforu w ściekach. Prace Instytutu Techniki Budowlanej - Inżynieria, 2012, 2 (162)
- [17] Piechurski F.G.: Ocena poprawy jakości wody przeznaczonej do spożycia z wykorzystaniem fosforanów na przykładzie PWIK. Instal, 2020, 7, 24-28, DOI 10.36119/15.2020.7.4
- [18] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych [Dz. U. z 2019 r. poz. 1311]
- [19] Jagusiewicz A., Dygas-Ciołkowska L.: Przytoczony autografii Marza Bałtyckiego na podstawie danych Państwowego Monitoringu Środowiska. GICIS, Warszawa 2014
- [20] De Gisi S., Lozano G., Grassi M., Nolasco M.: Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. Sustainable Materials and Technologies, 2016, 9:10-40.
- [21] Gubernat S., Masłoń A., Czarnota J., Koszałek P.: Reactive materials in the removal of phosphorus compounds from wastewater - A review. Materials, 2020, 13(15): 3377.
- [22] Xie J., Lin Y., Li C., Wu D., Kong H.: Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide. Powder Technology, 2015, 269: 351-7.
- [23] Zhou M., Li Y.: Phosphorus sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the southern Everglades and adjacent farmlands. Soil Science Society of America Journal, 2001, 65(5):1404-12.
- [24] Bragowski Z., Renman G.: Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. Polish Journal of Environmental Studies, 2004, 13(1):15-20.
- [25] Cucarella V., Zaleski T., Mazurek R.: Phosphorus sorption capacity of different types of opoka. Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW Land Reclamation, 2007 (38):11-8.
- [26] Cucarella V., Renman G.: Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on site wastewater treatment determined in batch

- experiments—a comparative study. *Journal of environmental quality*. 2009;38(2):381-92. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0192>
- [27] Vohla C, Kär M, Bavor HJ, Chazarenc F, Mander U. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological engineering*. 2011;37(1):70-89. <https://doi.org/10.1016/j.ecoeng.2009.08.003>
- [28] Bus A, Karcmarczyk A. Charakterystyka skały wapienneo-krzemionkowej opoki w aspekcie jej wykorzystania jako materiału restrykcyjnego do usuwania fosforu z wód i ścieków. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*. 2014;11(1).
- [29] Juchński A, Nastawny M, Walczowski A, Józwiakowski K, Gajewska M. Badania przydatności alkalicznych materiałów filtracyjnych do usuwania fosforanów z biologicznie oczyszczonych ścieków bytowych. *Ochrona środowiska*. 2017;39(1).
- [30] Pyka-Waszczyło A, Różańska-Boczka M, Gizińska-Górna M, Marzec M, Ustasz A, Józwiakowski K. Efficiency of filters filled with rocks for phosphorus removal from domestic sewage. *Advances in Science and Technology Research Journal*. 2022;16(4):176-88.
- [31] De Feo G, De Gisi S. Using MCDA and GIS for hazardous waste landfill siting considering land scarcity for waste disposal. *Waste Manag*. 2014; 34(11):2225-2238.
- [32] Gielik B, Koniczka P. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of "no solid waste generation" and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*. 2017;142:1728-40.
- [33] Westholm U. Substrates for phosphorus removal – Potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water research*. 2006;40(1):23-36. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.006>
- [34] Loganathan P, Vignesswaran S, Kandasamy J, Balan NS. Removal and recovery of phosphorus from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2014;44(8):847-907.
- [35] Paderewski M.L.: Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT Warszawa 1999
- [36] Kowal A.L., Świdarska-Bróz M.: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [37] Niewroński J. (red.): Uzdzielanie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe UAM, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [38] Tran H.N., You S.-J., Hosseini-Bandeghaei A., Chao H.P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants aqueous solutions: a critical review. *Water Research*. 2017; 120: 88-116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- [39] Raczyk L., Michel M.M., Świątek T.: Procesy technologiczne oczyszczania wody i ścieków. Laboratorium, Wyd. SGGW Warszawa 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jdepro.2016.11.116>
- [40] Wu D Y, Zhang B H, Li C J, Zhang Z J, Kong H N. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment. *J. Colloid Interface Sci*. 2006; 304: 300-306.
- [41] Hassan N, Bhuiyan MA, Pramanik BK, Nizamuddin S, Griffin G. Waste materials for wastewater treatment and waste adsorbents for biofuel and cement supplement applications: a critical review. *Journal of Cleaner Production*. 2020;255:120261. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120261>
- [42] Izidoro JdC, Kim MC, Bellefi VF, Pone MC, Botelho Junior AB, Espinas DCR, et al. Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment. *Journal of Sustainable Mining*. 2019;18(4):277-86. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.11.001>
- [43] Zhu T, Jensen P, Moshlum T, Krogstad T. Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA)-potential filter media in treatment wetlands. *Water Science and Technology*. 1997;35(5):103-8. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0175>
- [44] Heistad A, Paruch AM, Vråle L, Adam K, Jensen PD. A high-performance compact filter system treating domestic wastewater. *Ecological engineering*. 2006;28(4):374-9. <https://doi.org/10.1016/j.ecoeng.2006.06.011>
- [45] Övel M, Tooming A, Mäuring T, Mander U. Schoolhouse wastewater purification in a LWA-filled hybrid constructed wetland in Estonia. *Ecological Engineering*. 2007;29(1):17-26. <https://doi.org/10.1016/j.ecoeng.2006.07.010>
- [46] Kair M, Vohla C, Motlop R, Lira M, Kirsma K, Mander U. The performance of peat-filled subsurface flow filters treating landfill leachate and municipal wastewater. *Ecological Engineering*. 2009;35(2):204-12. <https://doi.org/10.1016/j.ecoeng.2008.04.006>
- [47] Nastawny M, Juchński A, Walczowski A, Józwiakowski K, Pyka A, Gizińska-Górna M, et al. Wstępna ocena przydatności wybranych adsorbentów mineralnych do usuwania fosforu ze ścieków bytowych. *Przemysł Chemiczny*. 2015;94(10):1762-6.
- [48] Wang Z, Zhao P, Li X, Sun Q, She D. 2022: Magnesium chloride-modified potassium humate-based carbon material for efficient removal of phosphate from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 140:104540.
- [49] Wu D, Zhang B, Li C, Zhang Z, Kong H. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006; 304(2):300-6. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.011>
- [50] Gentile R. Mobility of phosphate from waste water in calcareous sands of Rottne Island (WA). *Soil Research*. 1993;31(3):235-44. <https://doi.org/10.1071/SR930235>
- [51] Kasprzyk M, Gajewska M. 2017: Preliminary results from application Phoslock® to remove phosphorus compounds from wastewater. *Journal of Ecological Engineering* Volume 18, Issue 4, July 2017, pages 82-89 DOI: 10.12911/22998993/74275
- [52] Kasprzyk M, Obarska-Pepkowiak H., Mosi F., Gajewska M. 2018A: Possibilities of Phoslock® application to remove phosphorus compounds from wastewater treated in hybrid wetlands. *Ecological Engineering*. 15 Oct. 84-90. <https://doi.org/10.1016/j.ecoeng.2018.07.020>
- [53] Kasprzyk M, Wójciszewska E., Obarska-Pepkowiak H., Thomas M. 2017B: Preliminary Results from the Removal of Phosphorus Compounds with Selected Sorption Material. "Environmental Engineering" 10th International Conference eISSN 2029-7092 / eISBN 978-609-476-044-0 Vilnius Gediminas Technical University Lithuania, 27-28 April, DOI: <https://doi.org/10.3846/enviro.2017.080>
- [54] Kasprzyk M. 2019: Treatment Wetland effluent quality improvement by usage sorbents of various origin, E3S Web of Conferences 86, 00035, Ecological and Environmental Engineering 2018. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20198600035>
- [55] Pyka-Waszczyło A. 2019: Efektywność usuwania fosforu ogólnego ze ścieków bytowych w filtrach ze skały węglanowo-krzemionkowej. Rozprawa doktorska, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Lublin.
- [56] Juchński A, Walczowski A, Bugajski P, Józwiakowski K, Rodziejewicz J, Januszewicz W, et al. 2022: Long-term operating conditions for different sorption materials to capture phosphate from domestic wastewater. *Sustainable Materials and Technologies*. 31:e00385. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00385>
- [57] Józwiakowski K, Gajewska M., Pyka A., Marzec M., Gizińska-Górna M., Juchński A., Walczowski A., Nastawny M., Kaminiska A., Baron S.: Influence of the particle size of carbonate-siliceous rock on the efficiency of phosphorus removal from domestic wastewater. *Ecological Engineering* 2017, 98, 290-296. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoeng.2016.11.006>
- [58] Kasprzyk M, Węglar J, Gajewska M. Analysis of efficiency of phosphates sorption by different granulation of selected reactive material. E3S Web of Conferences; 2018B: EDP Sciences.
- [59] Bus A, Karcmarczyk A, Baryła A.: Wybór materiału reaktywnego do usuwania fosforu z wód i ścieków na przykładzie kruszywa popielopoprawowego Polylag®. *Inżynieria Ekologiczna*, 2014, [39], 33-41.
- [60] Drizo A, Frost C, Grace J, Smith K. Physico-chemical screening of phosphateremoving substrates for use in constructed wetland systems. *Water Research*. 1999;33(17):3595-602. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00082-2)
- [61] Richardson C, Craft C. Effective phosphorus retention in wetlands: fact or fiction. *Constructed wetlands for water quality improvement*. 1993;271-82. DOI:10.1201/9781003059997-33
- [62] Mann R. Phosphorus adsorption and desorption characteristics of constructed wetland gravels and steelworks by-products. *Soil Research*. 1997;35(2):375-84. <https://doi.org/10.1071/SR96041>
- [63] Xie W, Wang Q, Ma H, Ohtsuni Y, Ogawa H. Study on phosphorus removal using a coagulation system. *Process Biochemistry*. 2005;40(8):2623-7. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.056>
- [64] Arias C, Del Bubba M, Brix H. 2003: Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed wetland beds as measured by the Langmuir isotherm. *Water Res*. Aug;37(14):3390-400. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00231-8
- [65] Karcmarczyk A, Remman G. Phosphorus accumulation pattern in a subsurface constructed wetland treating residential wastewater. *Water*. 2011;3(1):146 - 56. <https://doi.org/10.3390/w3010146>
- [66] <http://www.ceramika-kauf.pl/rodziny/>
- [67] Nilsson C, Renman G, Westholm U, Renman A, Drizo A. Effect of organic load on phosphorus and bacteria removal from wastewater using alkaline filter materials. *Water research*. 2013;47(16):6289-97. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.001>
- [68] Johansson L, Gustafsson JP. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms. *Water research*. 2000;34(1):259-65. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00135-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00135-9)
- [69] Wajima T, Rakovan JF. Removal behavior of phosphate from aqueous solution by calcined paper sludge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013;435:132-8
- [70] Appelo CAJ, Postma D. *Geochemistry, groundwater and pollution*: CRC press; 2004
- [71] Cornet P. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Science and Technology*. 2009;59(4):1069-76. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.045>

11.2., „Modeling of Phosphate Sorption Process on the Surface of Rockfos® Material Using Langmuir Isotherms” (Publikacja nr 2). Zawadzka B., Siwiec T., Reczek L., Marzec M., Józwiakowski K., Applied Sciences, 2024, (2076-3417), 14. <https://doi.org/10.3390/app142310996>

Article

Modeling of Phosphate Sorption Process on the Surface of Rockfos[®] Material Using Langmuir Isotherms

Beata Zawadzka ^{1,2}, Tadeusz Siwiec ¹, Lidia Reczek ³, Michał Marzec ¹ and Krzysztof Józwiakowski ^{1,*}

¹ Department of Environmental Engineering and Geodesy, University of Life Sciences in Lublin, Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin, Poland; beata.zawadzka@up.lublin.pl (B.Z.); tadeusz.siwiec@up.lublin.pl (T.S.); michal.marzec@up.lublin.pl (M.M.)

² Mirosław Zalewski MONT-SAN, Rogoźnica 75, 21-560 Miedzyrzec Podlaski, Poland

³ Institute of Environmental Engineering, Warsaw University of Life Sciences—SGGW, Nowoursynowska 159, 02-787 Warsaw, Poland; lidia_reczek@sggw.edu.pl

* Correspondence: krzysztof.jozwiakowski@up.lublin.pl

Abstract: In this study, we aimed to develop a mathematical description of the process of phosphate sorption on Rockfos[®] material using the Langmuir isotherm and determine the basic parameters for modeling this process. The Rockfos[®] material was formed through the thermal treatment of opoka at 980 °C and is highly reactive due to its significant calcium and silicon compound content. This study included an evaluation of the phosphate retention efficiency on the material as a function of the phosphate concentration in the initial solution (0.5 mg/L, 1.0 mg/L, and 2.0 mg/L), sorbent grain size (1.0–1.6 mm, 1.6–2.5 mm, and 2.0–5.0 mm), and process temperature (5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, and 25 °C). It was found that an increase in the process temperature and the phosphate concentration in the solution favored sorption, while the effect of the sorbent grain size was ambiguous. It was determined that sorption can be described well using the Langmuir linearization of the Langmuir model. Thermodynamic analysis and the separation coefficient suggest that phosphorus sorption on Rockfos[®] material is primarily based on chemisorption, and the process is endothermic and spontaneous over the entire temperature range. The determined parameters of the tested material, especially the $q_{\max}$ (maximum sorption capacity), provide a basis for the design of a filter for removing phosphate from wastewater, assuming that the load is equal to the inflow to the filter and adheres to the specified requirements for treated wastewater.

Keywords: wastewater treatment; phosphorus removal; Rockfos[®] material; Langmuir isotherm



Citation: Zawadzka, B.; Siwiec, T.; Reczek, L.; Marzec, M.; Józwiakowski, K. Modeling of Phosphate Sorption Process on the Surface of Rockfos[®] Material Using Langmuir Isotherms. *Appl. Sci.* **2024**, *14*, 10996. <https://doi.org/10.3390/app142310996>

Academic Editor: Juan García Rodríguez

Received: 27 August 2024

Revised: 4 November 2024

Accepted: 16 November 2024

Published: 26 November 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Phosphorus is an element that is found in wastewater in various forms [1]. It most commonly occurs as organic phosphorus from fecal matter and food residues as well as in the form of phosphates as a residue from detergents and from anaerobic transformations of organic phosphorus [2]. Ortho- and monophosphates are predominant in both the dissolved and molecular forms and cumulatively account for about 40% of total P [3]. Due to its strong biogenicity, phosphorus can negatively affect the environment, especially the water quality in lakes and ponds. A significant source of phosphorus in water bodies is wastewater, so legislation on the discharge of wastewater into the environment stipulates stricter criteria, conditioned primarily by the amount of wastewater according to the population equivalent (p.e.) [4]. These characteristics necessitate the use of various methods of phosphorus removal, among which are biological methods, which involve the use of anaerobic and aerobic activated sludge, and chemical methods, which involve the use of chemical compounds that, with phosphates, form insoluble, easily sedimented sludge [5]. The low abundance of phosphorus as a fossil resource with high industrial and agricultural value [6] requires measures to be taken to recover phosphorus from various sources, including wastewater and sewage sludge [7–9] and, wherever possible,

the use of circulating cycles [10]. One method of extracting phosphorus from a stream of flowing wastewater is to filter it through a specific material. In this process, apart from various types of flow physical phenomena [11], chemical reactions of phosphate ions with cations constituting the adsorbent, one of the most important roles is played by the adsorption process [12]. Additionally, sorption materials saturated with previously retained phosphorus can be used as an agricultural fertilizer [13].

Sorption is a process that has been known for many years and is used in a wide range of chemical-engineering process lines [14], water treatments [15,16], and wastewater treatments [17–21].

Published studies on the parameters and phenomena occurring during sorption concern isotherms, kinetics, and the removal efficiencies of various contaminants. The most common studies concern the sorption of lead [22–25], nickel [26], cadmium [27], surfactants [28], dyes [18], etc. The independent variables that affect sorption efficiency the most are the grain sizes of the deposits [29], process temperature [22], water pH [23,25–27], and, most importantly, the type of adsorbent [30–32]. In batch studies, the dose of the adsorbent is a critical parameter [25,27]. Sufficient results have been obtained using amorphous calcium silicate hydrates (A-CSHs) with a molar ratio of calcium to silicon greater than 2 [33] or a single-phase calcium silicate hydrate (C-S-H) [34]. Extensive research has been conducted concerning opoka [35] and a derived material called Polonite[®] [36,37]. A similar material is a product called Rockfos[®], which is formed after firing carbonate–silica rock (opoka) at a high temperature (980 °C) [38].

To date, Rockfos[®] material has been used to improve the efficiency of removing phosphorus from effluents flowing out from hydrophytic treatment plants [39–41]. Studies analyzing the phosphorus removal efficiency at different firing temperatures and hydraulic loading rates were performed by Józwiakowski et al. [42] and Jucherski et al. [43]. These studies showed that a filter material with finer granulation and a longer retention time of the wastewater in the filter provided better phosphorus removal results. It was also shown that when used at a full technical scale in filters at the outflow area of hydrophytic wastewater treatment plants, the material did not provide a significant phosphorus removal effect, at about 30% [44]. Previous studies on the Langmuir isotherms of phosphate sorption on opoka and opoka-based manufactured materials showed inconsistencies with regards to the relevant parameters due to variations in sorbent sourcing [12], process parameters (the initial concentration of phosphorus in the solution, the mass of sorbents, etc.) [45], and the use of different methods for linearizing the general equation [8,33,46–49].

In this study, we aimed to develop and analyze a mathematical description of the process of phosphate sorption on Rockfos[®] material using Langmuir isotherms and determine the corresponding model parameters. In developing the description, the influence of the initial concentration of phosphate in the solution, the sorbent's grain size, and the process's temperature were considered. The parameters determined using Langmuir isotherms, especially the maximum absorbency of the sorbent, can provide a basis for the design of final wastewater treatment filters for use in small wastewater treatment plants, including the determination of the volume of the filter bed and the total operating time.

2. Materials and Methods

2.1. Material

The Rockfos[®] material used in this study was produced from an opoka rock quarried near Piaski in Lublin Province, Poland. The material was formed by heat treating the quarried rock at 980 °C. It is characterized by a CaO content of 43.336% by weight, a SiO₂ content of 36.047%, and an Al₂O₃ content of approximately 6%. Detailed information is provided in other publications [11,38,44]. Before the tests, the material was sifted through the appropriate sieves, and fractions with grain sizes of 1.0 ÷ 1.6, 1.6 ÷ 2.5, and 2.0 ÷ 5.0 mm were used for testing.

2.2. Method

A 50.00 mg/L stock solution of synthetic phosphate was prepared by dissolving 0.220 g of Chempur's analytical-grade anhydrous potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) in distilled water in a 1000 mL volumetric flask. The stock solution was then diluted with distilled water to obtain the desired concentration of the experimental working solution, i.e., 0.5, 1.0, and 2.0 mg/L.

Studies of sorption isotherms were carried out in a set of Erlenmeyer flasks (200 mL) in which increasing masses of sorbent were weighed, viz., 0.05, 0.100, 0.200, 0.300, 0.400, 0.500, 0.600, 0.700, and 0.800 g, with granulations of $1.0 \div 1.6$, $1.6 \div 2.5$, and $2.0 \div 5.0$ mm. To each series of flasks, 100 mL of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) solution at concentrations of 0.5, 1.0 and 2.0 mg/L were added. The samples were shaken in a laboratory shaker and placed in a thermostatic cabinet at 5, 10, 15, 20, and 25 °C for 24 h. The shaking amplitude was 230 rpm. The solutions were then filtered on a blotting paper filter. Aqueous samples were taken from the filtrate, and their total phosphorus content and pH were determined. The total hardness and calcium concentration of the selected samples were also determined. Each series of tests was performed in triplicate, and the arithmetic mean of the results was used for calculations. As a result, analyses were conducted on nine adsorbent samples, three different granulations, three initial KH_2PO_4 concentrations, and five temperatures. A total of 405 experiments were performed.

Total phosphorus was determined using a spectrophotometric method, with the oxidation of the test sample performed in a thermoreactor at 120 °C for 30 min based on the international standard PN-EN ISO 6878: 2006 + Ap1:2010 + Ap2:2010 [50]. In each sample, we also determined the pH value via a potentiometric method using an ORION Star A329 multi-parameter meter (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). The international standard, PN-EN ISO 10523: 2012 [51], was adhered to when measuring the pH values. Total hardness and calcium content were determined using phthalein red and NANOCOLOR tube tests (Macherey-Nagel, Düren, Germany).

2.3. Evaluation of Phosphate Retention Efficiency

The efficiency of phosphate removal from the solution was determined based on the initial concentration (C_0) and the final concentration (after the sorption process) (C_k) using Formula (1):

$$Ef = \frac{C_0 - C_k}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

in which the numerator is the equilibrium concentration, $C_e = C_0 - C_k$.

2.4. Models

The Langmuir model in the general form and linear form according to the Langmuir, Lineweaver–Burk, Scatchard, and Eadie–Hofstee linearization methods were used to model isotherms. These models are shown in Table 1. The models in linear form were used to calculate the characteristic coefficients of the process, while the model in general form was used for error analysis.

The sorption capacity q in mg/g was calculated based on Equation (2), in which m denotes the adsorbent mass (in g); C_e denotes the equilibrium phosphate (mg/L); and V denotes the sample volume, given in L.

$$q = \frac{C_e \cdot V}{m} \quad (2)$$

The modeling of the process using Langmuir isotherms was conducted using linear forms, in which graphs with $C_e/q = f(q)$ in the Langmuir linearization, $1/q = f(1/C_e)$ in the Lineweaver–Burke linearization, $q/C_e = f(q)$ in the Scatchard linearization, and $q = f(q/C_e)$ in the Eadie–Hofstee linearization [47,49] were made. The points on the graphs were approximated via a linear function accounting for the slope coefficients and the point of intersection with the vertical axis. This allowed for the calculation of the characteristic

parameters, which are the Langmuir isotherm constant, K_L , and the maximum sorption capacity, i.e., the mass that the analyzed adsorbent, q_{max} , can bind.

Table 1. Langmuir sorption isotherm models in general and linear form.

Lp.	General Form	Linear Form	References
1	$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ (3)		[47,49]
2	Linearization according to Langmuir	$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{max}}$ (4)	[47,49]
3	Linearization according to Lineweaver–Burke	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}}$ (5)	[47,49]
4	Linearization according to Scatchard	$\frac{q}{C_e} = -K_L \cdot q + q_{max} \cdot K_L$ (6)	[47,49]
5	Linearization according to Eadie–Hofstee	$q = \left(\frac{-1}{K_L} \right) \cdot \frac{q}{C_e} + q_{max}$ (7)	[47,49]

Notation: q_{max} —maximum sorption capacity, given in mg/g; K_L —Langmuir isotherm constant, given in L/mg.

To evaluate the degree of fit of the linear trend function, the coefficient of determination, R^2 , was determined. The separation coefficient, also called the equilibrium parameter, R_L , which is expressed in Formula (8), was also calculated:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (8)$$

R_L is interpreted as follows: $R_L < 1$ indicates that adsorption is favorable; $R_L \sim 0$ indicates that adsorption is irreversible; $R_L = 1$ suggests that the adsorption isotherm is linear; and $R_L > 1$ indicates that adsorption is unfavorable [28]. A considerable number of publications inaccurately indicate that adsorption is irreversible when $R_L = 0$ [25–27,47,52,53]. Such a situation cannot occur, as the denominator must reach infinity. For the high denominator values in Formula (8), the R_L -value will be very small—close to zero. Also highly doubtful is the situation wherein $R_L > 1$. This can occur only if the product $C_0 \cdot K_L < 0$ translates into a negative value of the constant K_L because C_0 cannot be harmful.

2.5. Statistical Analysis

An analysis of the fit of the measurement points and individual models was performed using the coefficient of determination, R^2 ; the sum of squares of errors, ERRSQ (The Sum Square of Errors); the composite fractional error function, HYBRD (Hybrid Fractional Error Function); the average relative error, ARE (Average Relative Error); the Fisher F test; and the χ^2 test [54]. The relevant formulas are shown below.

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^K (q_{exp} - q_{calc})^2 \quad (9)$$

$$HYBRD = \frac{100}{k-p} \sum_{i=1}^k \left(\frac{(q_{exp} - q_{calc})^2}{q_{exp}} \right) \quad (10)$$

$$ARE = \frac{100}{k} \sum_{i=1}^k \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right| \quad (11)$$

$$F = \frac{(k-p) \cdot \sum_{i=1}^k (q_{exp} - \frac{1}{k} \cdot \sum_{i=1}^k q_{exp})^2}{(k-1) \cdot \sum_{i=1}^k (q_{exp} - q_{calc})^2} \quad (12)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \left(\frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{calc}})^2}{q_{\text{calc}}} \right) \quad (13)$$

Here, q_{exp} denotes the sorption obtained from measurements, q_{calc} denotes the sorption obtained from calculations using the model in general form, k is the number of measurement points, and p is the number of model parameters.

Statistical studies of the effect of temperature on sorption were performed using the GLM (generalized linear model) [35], with the dependent variable “ q ”, the quantitative variable “ C_e ”, and temperature as the qualitative variable.

In addition, in order to show whether there are significant differences between the sorption capacity at different process temperatures and Rockfos® material granulations, an analysis of variance was performed. The normality of distributions in individual groups was tested using the Shapiro–Wilk test, and the homogeneity of variance was tested using Levene’s test. When the tested variables followed a normal distribution and the homogeneity of variance was maintained, differences between groups were analyzed with the ANOVA test. To identify which means differed significantly, post hoc NIR tests were applied. When variables within groups did not follow a normal distribution (according to the Shapiro–Wilk test), differences between groups were analyzed using the nonparametric Kruskal–Wallis ANOVA test. Significant differences between groups were then identified through multiple comparisons of the mean ranks for all samples. Statistical analyses were performed using STATISTICA 13.3.

2.6. Thermodynamic Analysis

A thermodynamic analysis of the process was performed using relationships (14)–(16) [25,53].

$$K_d = \frac{q}{C_e} \quad (14)$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (15)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (16)$$

Here, K_d is the equilibrium constant derived from the adsorption capacity, q , and the equilibrium concentration, C_e ; ΔG denotes the standard free energy (J/mol); ΔS denotes the standard entropy (J/mol); ΔH denotes the standard enthalpy (J/(mol · K)); R denotes the gas constant, 8.314 J/(mol · K); and T denotes the absolute temperature (K).

The linear relationship (17) was used to determine the relevant parameters:

$$\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (17)$$

whose directional coefficient is expressed by H/R , and the ordinate of the point of intersection of the vertical axis is indicated by S/R .

3. Results and Discussion

Figures 1–3 show the relationship between the sorption capacity “ q ” of Rockfos® material and the loss of phosphate concentration in solution. The analysis considered different initial concentrations of phosphate in solution (0.5 mg/L, 1.0 mg/L, and 2.0 mg/L), granulations of sorption material (1.0–1.6 mm, 1.6–2.5 mm, and 2.0–5.0 mm), and selected process running temperatures (5 °C, 15 °C, and 25 °C). Each data series consists of nine points corresponding to different sorbent weights.

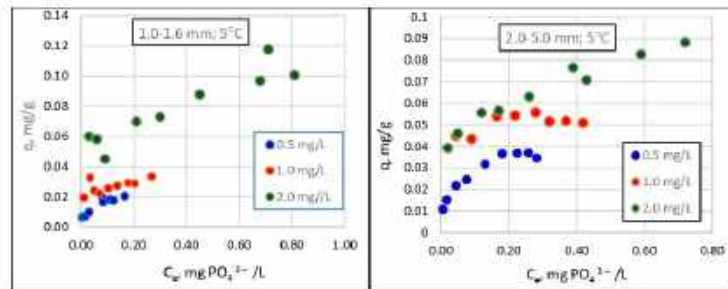


Figure 1. Changes in sorption (q) as a function of the equilibrium concentration of phosphate in solution (C_e) for different granulations of Rockfos[®] material at 5 °C.

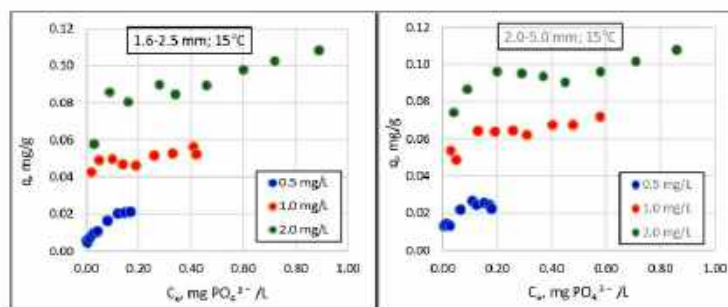


Figure 2. Changes in sorption (q) as a function of the equilibrium concentration of phosphate in solution (C_e) for different granulations of Rockfos[®] material at 15 °C.

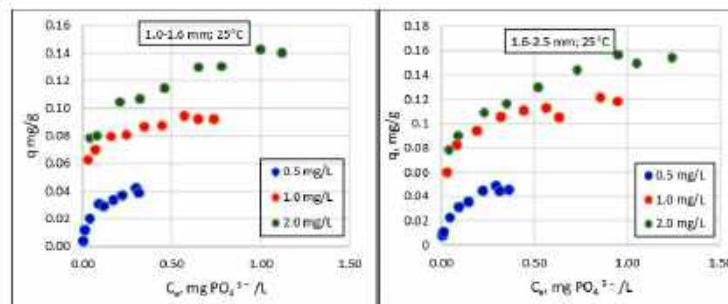


Figure 3. Changes in sorption (q) as a function of the equilibrium concentration of phosphate in solution (C_e) for different granulations of Rockfos[®] material at 25 °C.

The results show that the amount of phosphate removed from the solution increases curvilinearly with increasing sorbent weights. The range of these values is strongly influenced by the initial concentration of phosphate in the solution, an observation that has been confirmed by previous studies [18,29]. At the lowest concentration, 0.5 mg/L, phosphate loss did not exceed 0.4 mg/L, even when using the most considerable sorbent weight (0.800 g). At higher initial phosphate concentrations, namely, 1.0 mg/L and 2 mg/L, maximum phosphate losses reached 0.90 mg/L and 1.24 mg/L, respectively. Preliminary

studies of the Rockfos® material conducted by Kasprzyk et al. [29] showed a significant variation in the sorption capacity of the material depending on the initial concentration of phosphorus in the solution. The sorption capacity of the fine fraction of the material at a low phosphate concentration was 0.9 mg/g [48]. When using wastewater with higher phosphate concentrations, the sorption capacities were 9.6 mg/g and 45.6 mg/g [8,29]. Karaca et al. [56] conducted studies on a natural material, dolomite, and reported the phosphate sorption value to be 51.02 mg/g at the initial concentration in a solution of 60 mg/L. In turn, experiments using distilled water (with an initial phosphorus concentration of 0.28 mg/L), groundwater (0.34 mg/L), tap water (0.34 mg/L), and sewage (0.56 mg/L) revealed the sorption capacity of dolomite to be 0.06, 0.072, 0.05, and 0.05 mgP/g, respectively. The maximum sorption capacities, calculated using the Freundlich and Langmuir models, were 0.12 and 0.093 gP/kg [57], respectively. Column studies using shale conducted by Kpannieu et al. [58] also confirmed the positive relationship between the sorption capacity of the material and the initial concentration of phosphorus in the solution. The maximum sorption capacities for the material were 0.06 and 0.23 mg P/g, with initial concentrations of phosphorus of 5 and 25 mg/L, respectively [58]. It is worth noting, however, that some studies using natural materials came to different conclusions. Cyrus et al. [59,60] achieved a maximum sorption capacity of 0.17 g P/kg for shale at an initial concentration of 1000 mg P/L, which can be compared to 0.50 g P/kg at an initial concentration of 100 mg P/L [59,60].

The effect of the initial adsorbate concentration in a solution on sorption was also reported by Ho et al. [22] for lead sorption on tree fern sorbent; Reczek et al. [24] for lead on activated carbon, clinoptilolite, and manganese-dioxide-modified chalcidonite; and Tran et al. [49] for cadmium on orange peel sorbent. Wang et al. [23] showed that lead sorption on phosphoric-acid-activated carbon increases with increasing pH and decreases with an increase in ionic strength (which occurs during ion exchange).

The effect of grain size on sorption efficiency is shown in Figure 4, using two equilibrium concentration values (about 0.1 mg/L and 0.3 mg/L) and two selected process temperatures (10 °C and 20 °C) as examples. The magnitudes of phosphate sorption were determined by plotting $q = f(C_e)$ (Figures 1–3). The points are arranged somewhat chaotically, and it is impossible to decide which grain size favors sorption.

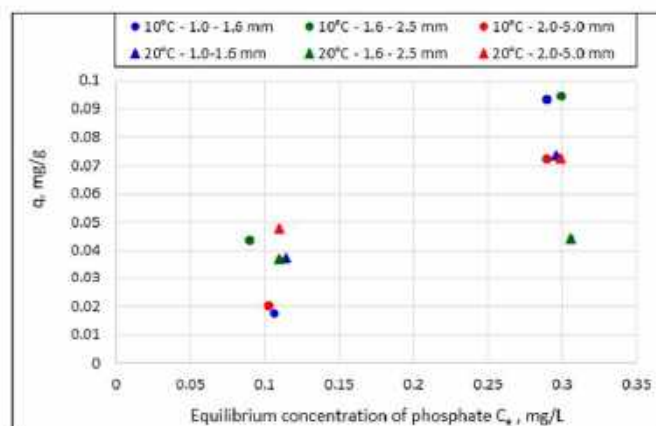


Figure 4. Weight of phosphate (q) retained by Rockfos® material at different grain sizes at temperatures of 10 °C and 20 °C.

The scattering of the measurement points may result from variations in the content of active compounds in the individual portions of the sorbent used in this study. It should

be emphasized that natural rocks were used in this study after being burned, crushed, and separated into fractions. The compositions of individual particles could therefore be different depending on the natural crystallization processes occurring over long periods of time, temperature fluctuations during crystallization, and other disturbances influencing the variability of the shares of individual oxides of different metals. Statistical analysis also showed that at the initial concentration of phosphates in the solution, 0.5 mg/L, the tested fractions of the Rockfos[®] material did not differ significantly in terms of phosphate sorption. Statistical analysis also showed that at the initial concentration of phosphates in the solution (0.5 mg/L), the tested fractions of the Rockfos[®] material did not differ significantly in terms of phosphate sorption. This finding was consistent across all the analyzed temperatures. At a concentration of 1.0 mg/L, the sorption capacity for granulations of 1.6–2.5 mm and 2–5 mm across the entire temperature range was significantly higher than that for the 1–1.6 mm granulation. In turn, at a concentration of 2.0 mg/L and low process temperatures (5 °C, 10 °C), sorption for the 2–5 mm fraction was significantly lower than that for the 1.6–2.5 mm granulation. At higher process temperatures, no significant differences in phosphate sorption were observed between the granulations.

A study carried out by Kasprzyk et al. [29] concluded that grain size affects sorption efficiency, but a closer examination of the text in this publication does not support this conclusion. The smaller the grains, the larger the surface area, revealing a relationship that can increase sorption capacity [12,29,61]. In chemisorption processes, however, the chemically active parts of the grains will play a more crucial role (rather than the total surface area). Therefore, it can be stated that in the case of materials with a heterogeneous composition, grain sizes within the ranges applied in this study do not affect the amounts of phosphates retained in the chemisorption process.

Temperature is one of the most critical factors affecting the amount of phosphate sorption on Rockfos[®] material. This relationship is illustrated in Figure 5 using the example of a 2.0–5.0 mm granulation with an initial phosphate concentration in solution of 2 mg/L.

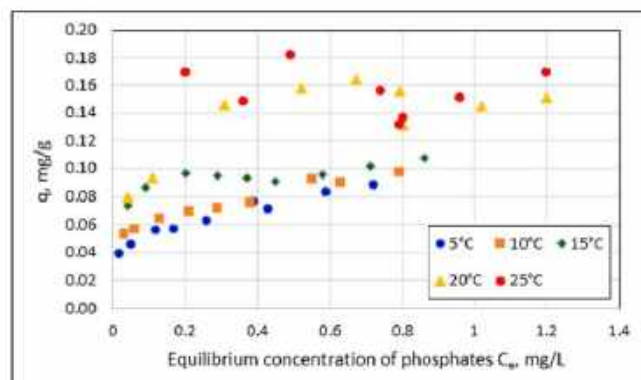


Figure 5. Mass of adsorbed phosphate (q) on grains of 2.0–5.0 mm granulation at different process temperatures and phosphate concentration in the starting solution of 2 mg/L.

The results in Figure 5 show an increase in sorption with increasing temperatures. The points corresponding to 5 °C are the lowest, and those corresponding to 25 °C are the highest. To statistically substantiate the effect of temperature on the amount of sorption (q) and equilibrium concentration (C_e), an analysis was performed using the generalized linear model (GLM); sample results are shown in Figure 6.

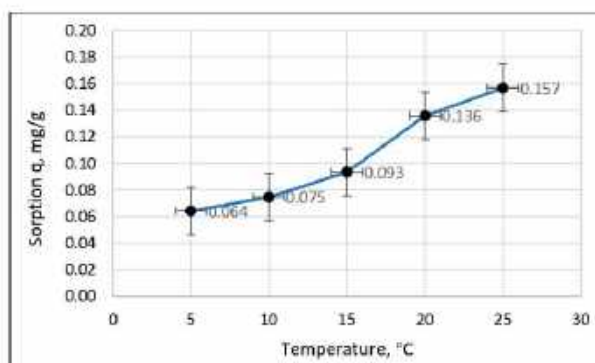


Figure 6. Sample results of GLM modeling of the effect of temperature on sorption.

The model showed a statistically significant effect of temperature on sorption, with a probability of less than 0.001, which is less than the assumed significance level of 0.05. The data in Figure 6 show an apparent effect of temperature on the amount of phosphate sorption on Rockfos® material. The 5 and 10 °C results were included in one group, “a”, as they differed slightly from each other. In contrast, the average sorption values for the other temperatures were so different from each other that they were modeled in separate groups, “b”, “c”, and “d”. The ANOVA and Kruskal–Wallis ANOVA tests showed that at an initial phosphate concentration of 0.5 mg/L in the solution, there were no significant differences in the sorption capacity of the material across the various process temperatures. However, at higher initial concentrations (1.0 and 2.0 mg/L), the sorption capacity at 20 °C and 25 °C was significantly higher than that observed at lower temperatures. This pattern applied to each granulation of the Rockfos® material.

In the literature [25,46], these graphs initially (at low sorbent doses) have a strong upward trend, and from a certain mass of sorbent onward, the graph stacks upward horizontally. A strong upward trend in sorption modeled by the Langmuir isotherm with increasing temperatures was shown by Lomowsky et al. [62], who studied melanin sorption on buckwheat husks but at higher temperatures of 40 °C, 50 °C, and 60 °C.

Figure 7 shows the effects of phosphate removal from the solution as a sorbent weight function at different sorption process temperatures. The points from 1 to 9 on the horizontal axis refer to the increasing sorbent weight, given in Section 2.2. A close proportional relationship between the effects of phosphate removal from solution and sorbent mass can be observed in all of the data series. However, the amplitude of the values is closely related to the temperature at which the sorption process was carried out. At 5 °C, 10 °C, and 15 °C, the course of the curves is similar, and the determined effects range from 1.5–2.6% to 37.2–41.7% (Figure 7). At 20 °C and 25 °C, the effects were noticeably higher and, depending on the sorbent mass, ranged from 1.1–61.0% to 3.1–66.1%, respectively.

The increase in efficiency as a function of temperature is not always so clear-cut. As shown in the study carried out by Hassani et al. [53], efficiency increased with increasing temperatures for black eriochrome-induced color removal and decreased for blue maxilon removal.

Similarly, the sorption of lead on tree ferns [22], cadmium on eucalyptus bark [27], cadmium on orange peel [49], and phosphate on calcium silicate hydrate (C–S–H) increased with increasing temperatures [34,49], as did the sorption of sodium oleate on a quartz surface [63] and melanin on buckwheat husks [62]. The opposite is true during the sorption of gases, as sorption decreases with increasing temperatures (e.g., carbon dioxide on selected coal samples) [64,65]. Inconclusive results have been obtained regarding the sorption of heavy oil in quartz nanopores at high temperatures [66].

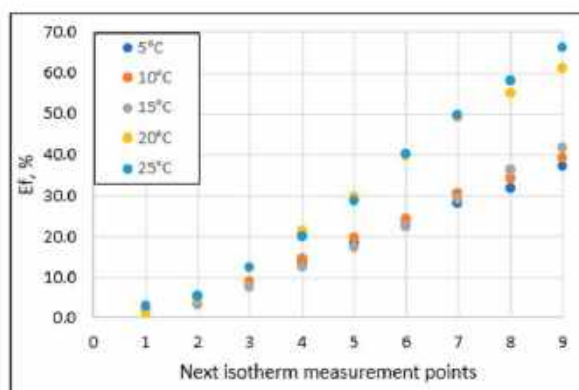


Figure 7. Phosphate removal efficiency at different process running temperatures.

Additional measurements of pH, total hardness, and calcium concentration were made to evaluate the influence of ion exchange processes on the sum effect of sorption. The choice of these indicators was dictated by previous reports of a strong impact of opoka on solution pH [8,13,33,34,44,45] and the chemical composition of the rock [11,12,29,44,45,67]. The hardness of the solution increased during the tests; its average value at the most negligible weight of sorbent was 1.56 ± 0.79 °dh, while it was 7.09 ± 1.98 °dh at the most significant weight. The calcium concentration increased from 12.76 ± 5.47 mg Ca/L to 46.27 ± 11.87 mg Ca/L. This indicates a significant role of ion exchange, during which phosphates react with calcium, leading to the precipitation of calcium phosphate as a residue. The chemisorption process cannot be ignored when using Rockfos® material. A partial confirmation of this reasoning is the increase in pH in the subsequent samples, that is, with increasing sorbent weights. Due to the heterogeneity of the composition of the rocks themselves, the pH changes of the solution were not uniform, although the vast majority varied from about 7.2 to about 8.6. Example pH results are shown in Figure 8.

Figure 8 shows the boundaries of each of the four quadrilles. The area between each series shows the boundaries (lower and upper) of each quadrille in which 10–11 measurement results were contained. These counts are a result of dividing the 45 measurements for each sorbent weight into four parts. For the most part, the pH values with the sorbent weights used did not exceed 9.0. However, in four cases, the pH exceeded this value and even approached 9.5. At such high pH values, the binding of phosphates to the Rockfos® material during the sorption process is enhanced by the formation of precipitates due to the reaction of calcium ions with phosphates. In wastewater treatment plants, in sludge treatment lines using anaerobic processes at the outflow area of the treatment plant, high pH stimulates sludge precipitation in the form of struvite or hydroxyapatite [68,69]. The irregular points referred to as the A and E series are there because the points on the graph refer to the single values (minimum and maximum) found in the set of 45 measurements, in each of the nine series assigned to the corresponding weights. These pH measurements should not be equated with studies on the effect of solution pH on the sorption effect, as presented in many publications [14,31,53]. In the present study, the pH during the experiment was controlled based on the observations of other researchers [8,12,70] who have shown that the materials obtained through the thermal processing of opoka in contact with water precipitate a significant increase in pH, sometimes to a range that is unacceptable for water or wastewater discharged into the environment.

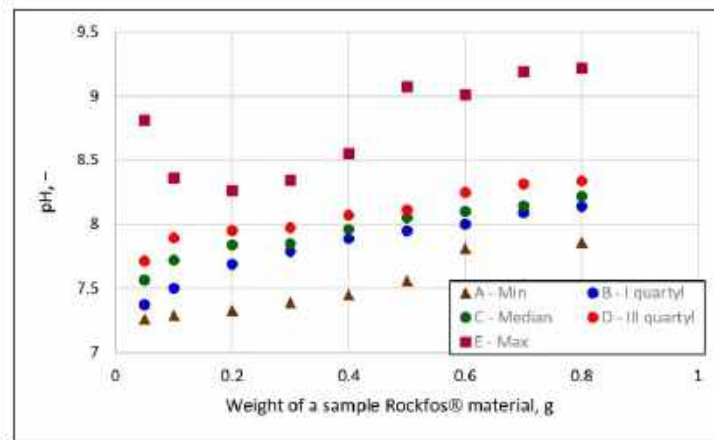


Figure 8. Examples of pH changes as a function of the weight of Rockfos®; the series shows the following: A—minimum values, B—limits of 1 quadrillion, C—medians (limit of the second quadrillion, D—limits of 1 quadrillion, and E—maximum values.

The results of modeling studies concerning phosphate sorption on grains of Rockfos® material are shown in Table 2.

Table 2. Parameters of adsorption Langmuir isotherms.

T, °C		K_L [dm ³ /g]	q_{max} [mg/g]	R_L -	R^2 -	K_L [dm ³ /g]	q_{max} [mg/g]	R_L -	R^2 -	K_L [dm ³ /g]	q_{max} [mg/g]	R_L -	R^2 -	
	C_0	0.5 mg/dm ³				1.0 mg/dm ³				2.0 mg/dm ³				
LI—Langmuir isotherm in Langmuir linearization [49]														
5 °C	1.0 ÷ 1.60	45.74	0.0221	0.04	0.967	54.92	0.0330	0.02	0.975	9.67	0.1157	0.05	0.959	
	1.6 ÷ 2.5	81.50	0.0392	0.02	0.987	20.88	0.0399	0.05	0.931	6.23	0.0664	0.07	0.926	
	2.0 ÷ 5.0	35.01	0.0400	0.05	0.987	185.17	0.0530	0.01	0.995	12.99	0.0921	0.04	0.978	
10 °C	1.0 ÷ 1.60	70.17	0.0208	0.03	0.987	67.98	0.0313	0.01	0.955	17.91	0.1304	0.03	0.980	
	1.6 ÷ 2.5	83.40	0.0340	0.02	0.971	13.64	0.0617	0.07	0.904	23.52	0.1107	0.02	0.981	
	2.0 ÷ 5.0	37.85	0.0314	0.05	0.957	60.14	0.0578	0.02	0.995	13.38	0.1016	0.04	0.982	
15 °C	1.0 ÷ 1.60	28.95	0.0262	0.06	0.939	39.73	0.0722	0.05	0.964	15.48	0.1312	0.03	0.996	
	1.6 ÷ 2.5	30.54	0.0246	0.06	0.953	66.17	0.0551	0.01	0.993	17.33	0.1099	0.03	0.988	
	2.0 ÷ 5.0	88.00	0.0258	0.02	0.979	42.42	0.0718	0.02	0.995	28.26	0.1066	0.02	0.991	
20 °C	1.0 ÷ 1.60	45.60	0.0436	0.04	0.956	111.32	0.0687	0.01	0.976	16.93	0.1179	0.03	0.995	
	1.6 ÷ 2.5	24.51	0.0506	0.08	0.981	37.04	0.1309	0.03	0.952	11.87	0.1535	0.04	0.995	
	2.0 ÷ 5.0	27.65	0.0353	0.07	0.959	6.65	0.1327	0.13	0.947	32.30	0.1535	0.02	0.982	
25 °C	1.0 ÷ 1.60	24.66	0.0443	0.08	0.984	32.87	0.0961	0.03	0.998	11.39	0.1491	0.04	0.992	
	1.6 ÷ 2.5	21.44	0.0520	0.09	0.985	19.79	0.1234	0.05	0.994	10.26	0.1650	0.05	0.993	
	2.0 ÷ 5.0	21.23	0.0369	0.09	0.917	20.38	0.1246	0.05	0.970	13.25	0.1335	0.04	0.963	
LII—Langmuir isotherm in Lineweaver–Burke linearization [49]														
5 °C	1.0 ÷ 1.60	192.08	0.0150	0.01	0.662	218.69	0.0289	0.00	0.496	48.43	0.0850	0.01	0.360	
	1.6 ÷ 2.5	63.98	0.0491	0.03	0.908	−26.63	0.0427	−0.04	0.577	−5.99	0.0646	−0.09	0.697	
	2.0 ÷ 5.0	94.53	0.0321	0.02	0.889	130.72	0.0533	0.01	0.779	51.95	0.0726	0.01	0.802	

Table 2. Cont.

$T, ^\circ\text{C}$		K_L [dm ³ /g]	q_{max} [mg/g]	R_L -	R^2 -	K_L [dm ³ /g]	q_{max} [mg/g]	R_L -	R^2 -	K_L [dm ³ /g]	q_{max} [mg/g]	R_L -	R^2 -
10 °C	1.0 ± 1.60	184.56	0.0170	0.01	0.571	230.73	0.0286	0.00	0.346	25.33	0.1237	0.02	0.967
	1.6 ± 2.5	108.50	0.0412	0.02	0.726	−32.41	0.0746	−0.03	0.387	70.94	0.0994	0.01	0.096
	2.0 ± 5.0	348.48	0.0238	0.01	0.268	134.38	0.0546	0.01	0.795	50.19	0.0832	0.01	0.735
15 °C	1.0 ± 1.60	166.47	0.0162	0.01	0.815	92.58	0.0601	0.01	0.739	29.04	0.1193	0.02	0.903
	1.6 ± 2.5	143.34	0.0159	0.01	0.688	228.17	0.0518	0.00	0.588	46.92	0.0988	0.01	0.888
	2.0 ± 5.0	177.66	0.0229	0.01	0.622	92.05	0.0676	0.01	0.679	69.61	0.1005	0.01	0.854
20 °C	1.0 ± 1.60	27.88	0.0475	0.07	0.987	31.93	0.0835	0.03	0.967	29.93	0.1079	0.02	0.961
	1.6 ± 2.5	46.03	0.0410	0.04	0.824	15.21	0.1427	0.06	0.998	17.06	0.1459	0.03	0.996
	2.0 ± 5.0	141.66	0.0253	0.01	0.632	36.33	0.0869	0.03	0.622	24.65	0.1543	0.02	0.856
25 °C	1.0 ± 1.60	63.58	0.0337	0.03	0.984	67.71	0.0905	0.01	0.998	32.38	0.1287	0.02	0.992
	1.6 ± 2.5	57.85	0.0381	0.03	0.922	34.64	0.1159	0.03	0.968	26.99	0.1428	0.02	0.957
	2.0 ± 5.0	109.60	0.0239	0.02	0.113	50.61	0.1145	0.02	0.476	11.51	0.1321	0.04	0.517
LIII—Langmuir isotherm in Scatchard linearization [49]													
5 °C	1.0 ± 1.60	77.54	0.0205	0.03	0.523	64.63	0.0350	0.02	0.243	14.77	0.1139	0.03	0.317
	1.6 ± 2.5	30.22	0.0595	0.06	0.904	−19.26	0.0375	−0.05	0.303	−5.47	0.0610	−0.10	0.960
	2.0 ± 5.0	56.58	0.0371	0.03	0.730	90.73	0.0552	0.01	0.707	28.93	0.0817	0.02	0.641
10 °C	1.0 ± 1.60	94.57	0.0205	0.02	0.527	28.65	0.0449	0.03	0.070	20.28	0.1301	0.02	0.825
	1.6 ± 2.5	47.07	0.0481	0.04	0.313	−18.55	0.0653	0.06	0.537	2.24	0.3180	0.18	0.005
	2.0 ± 5.0	69.49	0.0304	0.03	0.234	92.05	0.0565	0.01	0.717	22.34	0.1133	0.02	0.607
15 °C	1.0 ± 1.60	67.28	0.0218	0.03	0.543	46.94	0.0661	0.02	0.552	22.49	0.1256	0.02	0.841
	1.6 ± 2.5	60.89	0.0212	0.03	0.479	115.99	0.0542	0.01	0.517	35.11	0.1029	0.01	0.755
	2.0 ± 5.0	91.18	0.0265	0.02	0.562	61.06	0.0707	0.02	0.637	52.63	0.1030	0.01	0.767
20 °C	1.0 ± 1.60	38.43	0.0455	0.05	0.879	22.34	0.0919	0.04	0.505	24.35	0.1128	0.02	0.868
	1.6 ± 2.5	32.21	0.0525	0.06	0.750	12.91	0.1504	0.07	0.826	16.47	0.1472	0.03	0.957
	2.0 ± 5.0	53.62	0.0319	0.04	0.464	11.89	0.1214	0.08	0.434	17.58	0.1642	0.03	0.740
25 °C	1.0 ± 1.60	42.46	0.0395	0.04	0.851	54.57	0.0926	0.02	0.846	21.42	0.1383	0.02	0.713
	1.6 ± 2.5	33.71	0.0475	0.06	0.769	30.17	0.1184	0.03	0.917	18.40	0.1534	0.03	0.757
	2.0 ± 5.0	−10.64	−0.023	−0.22	0.032	17.86	0.1330	0.05	0.352	−6.92	0.1102	−0.08	0.899
LIV—Langmuir isotherm in Eadie–Hofstee linearization [49]													
5 °C	1.0 ± 1.60	149.25	0.0172	0.01	0.533	263.16	0.0290	0.00	0.317	46.51	0.899	0.01	0.243
	1.6 ± 2.5	100.00	0.0474	0.02	0.303	−21.32	0.0400	−0.05	0.904	−5.70	0.0647	−0.10	0.960
	2.0 ± 5.0	77.52	0.0345	0.03	0.730	128.21	0.0536	0.01	0.707	45.05	0.0754	0.01	0.641
10 °C	1.0 ± 1.60	178.57	0.0179	0.01	0.527	416.67	0.0284	0.00	0.700	24.63	0.1255	0.02	0.825
	1.6 ± 2.5	149.25	0.0406	0.01	0.313	34.60	0.0786	0.03	0.537	476.19	0.969	0.00	0.005
	2.0 ± 5.0	294.12	0.0246	0.01	0.234	128.21	0.0549	0.01	0.717	45.05	0.0835	0.01	0.607
15 °C	1.0 ± 1.60	123.46	0.0184	0.01	0.543	84.75	0.0612	0.01	0.552	26.74	0.1220	0.02	0.841
	1.6 ± 2.5	126.58	0.0169	0.02	0.479	222.22	0.0520	0.00	0.517	46.51	0.0994	0.01	0.755
	2.0 ± 5.0	161.29	0.0239	0.01	0.562	98.15	0.677	0.01	0.637	68.49	0.1007	0.01	0.767
20 °C	1.0 ± 1.60	43.67	0.0439	0.04	0.879	44.25	0.0803	0.02	0.505	28.09	0.1100	0.02	0.868
	1.6 ± 2.5	46.95	0.0443	0.04	0.750	15.63	0.1434	0.06	0.826	17.21	0.1459	0.03	0.957
	2.0 ± 5.0	116.28	0.0270	0.02	0.464	27.40	0.0984	0.04	0.434	23.87	0.1567	0.02	0.736
25 °C	1.0 ± 1.60	50.00	0.0377	0.04	0.851	64.52	0.0911	0.02	0.846	30.03	0.1314	0.02	0.713
	1.6 ± 2.5	43.86	0.0440	0.04	0.769	32.89	0.1170	0.03	0.917	24.33	0.1466	0.02	0.757
	2.0 ± 5.0	333.33	0.0218	0.01	0.032	50.76	0.1160	0.02	0.352	−7.7101	0.1176	−0.07	0.899

The results presented in Table 2 show that the way the general Langmuir model is linearized has a significant impact on the key parameters. These parameters include K_L , i.e., the Langmuir adsorption constant (L/mg) that is related to the apparent energy of sorption [71], and q_{max} , which represents the maximum sorption capacity on the surface of the deposit grains.

An analysis of the individual values in Table 2 reveals irregular scatterings, which are challenging to describe methodically. However, q_{max} increases with increasing temperatures. With increasing phosphate concentrations in the solution, as shown in Figure 9, the most important parameter with a practical dimension is the maximum amount of phosphate that can be absorbed by a gram of analyzed material. The average values as a function of temperature depending on the grain size of the adsorbent for all four linearizations are shown in Figure 9.

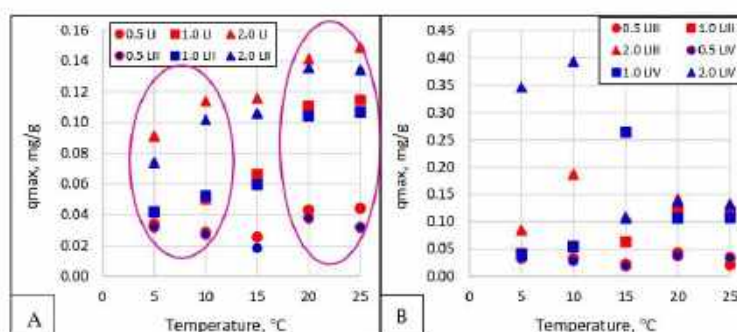


Figure 9. Maximum sorption capacity (q_{max}) as a function of temperature and adsorbent grain size for Langmuir LI and Lineweaver–Burke LII linearization (A) and Scatchard LIII and Eadie–Hofstee LIV (B).

Upon analyzing the graphs in Figure 9, it can be assumed that in the winter, at wastewater temperatures below 10 °C, 1 g of the test material can absorb 0.6–0.8 mg of phosphate, while in the summer, at 20–25 °C, it can absorb 0.8–1.0 mg. Scientific reports note opoka's tremendous variation in phosphate absorption capacity and its modifications. The type of opoka and its source are essential aspects. With high proportions of silica (light opoka) and carbonates (heavy opoka), the sorption volumes of phosphate obtained from the Langmuir isotherm were 80 mg P/g and 137–181 mg P/g, respectively [12]. After the firing of opoka, the content of iron oxides is an essential aspect, and this is especially the case for calcium oxides, which, in amounts between 238.6 and 520.1 g of Ca/kg, stimulate the absorption of 12.3–25.5 mg of $P-PO_4^{3-}$ /g [35]. Kasprzyk et al. [8,29] studied two materials, rock with high $CaCO_3$ content₃ (M1) and Rockfos® material (M2), which showed considerable differences in sorption. The sorption values obtained from the Langmuir isotherm were $q_{max} = 256.41$ mg/g for the M1 material and 0.36 mg/g for the M2 material. Cucarella and Renman [45] and Li et al. [46] showed that the type of rock is not the only parameter that affects phosphate sorption; they noted a dependence on sorbent particle size and pH and a robust correlation with phosphate concentrations in solution.

Laboratory results are not always fully translated into the practical performance of sorbents working in the final stage of wastewater treatment plants. Westholm [70], studying phosphate sorption on blast furnace slag, found that, compared to laboratory results from field studies, phosphorus sorption decreased significantly by about twofold.

The calculations made for LI and LII linearization (Figure 9A) show more excellent stabilization, while those obtained for LIII and LIV linearization (Figure 9B) show overestimated results with such substantial scattering that they can hardly be considered reliable. Since these results were obtained from the exact measurements, it can be seen that the

linearization method has a significant impact on the conclusions. The above analyses show that sorption analysis using Langmuir linearization should be used, with Lineweaver–Burke constituting a secondary option.

The linearization of the general formula, approximation with a linear function, and, finally, the determination of K_L and $q_{\max}$ naturally introduce errors, partially expressed by the determination coefficient, R^2 , shown for all cases in Table 2. As can be seen, the highest values of R^2 were obtained from Langmuir linearization, which means that this mode of operation and this way of determining K_L and $q_{\max}$ generates the least significant errors. The two graphs shown in Figure 10 show a comparison of such cases.

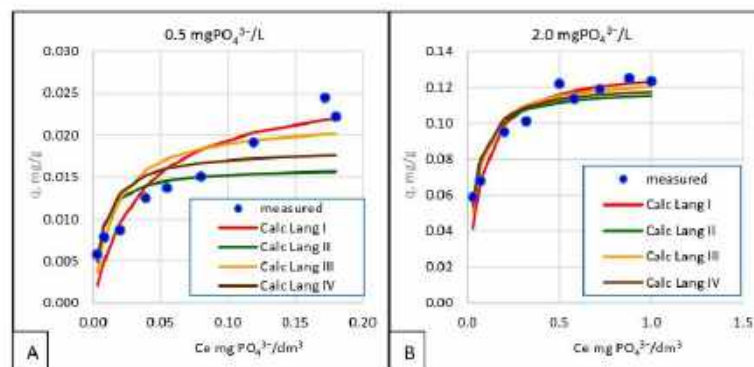


Figure 10. Examples of the fit of the measurement results with respect to the Langmuir model according to the analyzed linearizations at 15 °C for sorbent grains of 1.0–1.6 mm (A) and 2.0–5 mm (B).

To more precisely determine the goodness of fit of the function with respect to the measurement results, error functions were determined for all the cases, described in Table 2 as optimization criteria. The characteristic quantities were determined using Formulas (8)–(12) and are shown in Table 3. The values are given in Table 3. The general formula was defined on the basis that there were no additional errors that are inevitable with linearization and approximation.

Table 3. Analysis of model fit error functions.

T, °C		ESRQ		HYBRD		ARE		Fisher		χ^2	
5 °C	1.0 ÷ 1.6	0.5	L.I. $3.57 \cdot 10^{-5}$	L.I. $5.96 \cdot 10^{-2}$	L.I. 18.3	L.I. 7.04	L.I. $4.17 \cdot 10^{-3}$				
		1.0	L.II. $1.11 \cdot 10^{-4}$	L.II. $5.46 \cdot 10^{-2}$	L.II. 9.42	L.IV. 1.34	L.II. $3.82 \cdot 10^{-3}$				
		2.0	L.I. $2.04 \cdot 10^{-3}$	L.I. $4.49 \cdot 10^{-1}$	L.I. 17.7	L.I. 1.89	L.I. $3.14 \cdot 10^{-2}$				
	1.6 ÷ 2.5	0.5	L.IV. $5.06 \cdot 10^{-4}$	L.IV. $1.53 \cdot 10^{-3}$	L.II. 13.2	L.IV. 1.81	L.IV. $1.07 \cdot 10^{-2}$				
		1.0	L.IV. $2.81 \cdot 10^{-3}$	L.II. $4.65 \cdot 10^{-1}$	L.II. 18.4	L.IV. 2.29	L.II. $3.25 \cdot 10^{-2}$				
		2.0	L.II. $1.93 \cdot 10^{-2}$	L.II. 1.23	L.II. 16.5	L.II. 3.79	L.II. $8.61 \cdot 10^{-2}$				
	2.0–5.0	0.5	L.I. $5.98 \cdot 10^{-5}$	L.I. $5.09 \cdot 10^{-1}$	L.I. 10.6	L.I. 11.7	L.I. $3.56 \cdot 10^{-3}$				
		1.0	L.IV. $6.60 \cdot 10^{-5}$	L.II. $1.97 \cdot 10^{-2}$	L.II. 4.26	L.IV. 3.38	L.II. $1.38 \cdot 10^{-3}$				
		2.0	L.III. $5.28 \cdot 10^{-4}$	L.III. $1.28 \cdot 10^{-1}$	L.II. 4.26	L.IV. 3.38	L.II. $1.38 \cdot 10^{-3}$				

Table 3. Cont.

T, °C		ESRQ		HYBRD	ARE	Fisher	χ^2
10 °C	1.0 ÷ 1.6	0.5	L.I. $3.20 \cdot 10^{-5}$	L.I. $4.62 \cdot 10^{-2}$	L.I. 12.2	L.III. 4.55	L.I. $3.23 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.IV. $1.94 \cdot 10^{-4}$	L.II. $9.35 \cdot 10^{-2}$	L.II. 12.8	L.IV. 1.05	L.II. $6.55 \cdot 10^{-3}$
		2.0	L.III. $9.15 \cdot 10^{-4}$	L.IV. $1.22 \cdot 10^{-1}$	L.II. 7.29	L.III. 6.36	L.IV. $8.54 \cdot 10^{-3}$
	1.6 ÷ 2.5	0.5	L.IV. $2.29 \cdot 10^{-4}$	L.IV. $8.84 \cdot 10^{-2}$	L.II. 11.5	L.IV. 1.58	L.IV. $6.19 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.II. $3.80 \cdot 10^{-3}$	L.II. $5.27 \cdot 10^{-1}$	L.II. 20.0	L.II. 1.19	L.II. $3.69 \cdot 10^{-2}$
		2.0	L.II. $2.16 \cdot 10^{-3}$	L.II. $3.90 \cdot 10^{-1}$	L.I. 12.5	L.II. $9.59 \cdot 10^{-1}$	L.II. $2.73 \cdot 10^{-2}$
	2.0–5.0	0.5	L.IV. $1.16 \cdot 10^{-4}$	L.II. $6.94 \cdot 10^{-2}$	L.II. 13.7	L.IV. 1.23	L.II. $4.86 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.IV. $6.63 \cdot 10^{-5}$	L.IV. $1.81 \cdot 10^{-2}$	L.II. 4.29	L.IV. 3.47	L.IV. $1.27 \cdot 10^{-3}$
		2.0	L.IV. $6.23 \cdot 10^{-4}$	L.IV. $1.12 \cdot 10^{-1}$	L.II. 10.1	L.IV. 2.75	L.IV. $7.85 \cdot 10^{-3}$
	1.0 ÷ 1.6	0.5	L.I. $4.96 \cdot 10^{-5}$	L.I. $7.38 \cdot 10^{-2}$	L.II. 19.1	L.I. 6.00	L.I. $5.17 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.IV. $3.13 \cdot 10^{-4}$	L.IV. $6.87 \cdot 10^{-2}$	L.II. 6.97	L.IV. 2.12	L.IV. $4.81 \cdot 10^{-3}$
		2.0	L.III. $3.76 \cdot 10^{-4}$	L.III. $6.36 \cdot 10^{-2}$	L.I. 5.95	L.III. 11.3	L.III. $4.45 \cdot 10^{-3}$
15 °C	1.6 ÷ 2.5	0.5	L.I. $3.45 \cdot 10^{-5}$	L.I. $6.46 \cdot 10^{-2}$	L.II. 18.9	L.I. 9.13	L.I. $4.52 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.IV. $6.12 \cdot 10^{-5}$	L.II. $1.75 \cdot 10^{-2}$	L.II. 3.85	L.IV. 1.89	L.II. $1.22 \cdot 10^{-3}$
		2.0	L.IV. $3.66 \cdot 10^{-4}$	L.II. $5.59 \cdot 10^{-2}$	L.II. 5.91	L.IV. 4.10	L.II. $3.91 \cdot 10^{-3}$
	2.0–5.0	0.5	L.I. $5.76 \cdot 10^{-5}$	L.I. $5.52 \cdot 10^{-2}$	L.II. 11.1	L.I. 3.71	L.I. $3.86 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.IV. $1.13 \cdot 10^{-4}$	L.II. $2.87 \cdot 10^{-2}$	L.II. 4.77	L.II. 3.23	L.II. $2.01 \cdot 10^{-3}$
		2.0	L.IV. $1.59 \cdot 10^{-4}$	L.II. $2.29 \cdot 10^{-2}$	L.II. 3.13	L.IV. 3.96	L.IV. $1.60 \cdot 10^{-3}$
	1.0 ÷ 1.6	0.5	L.III. $9.77 \cdot 10^{-5}$	L.III. $4.35 \cdot 10^{-2}$	L.I. 9.70	L.III. 16.4	L.III. $3.05 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.IV. $9.48 \cdot 10^{-4}$	L.IV. $1.81 \cdot 10^{-1}$	L.II. 11.1	L.IV. 2.84	L.IV. $1.27 \cdot 10^{-2}$
		2.0	L.III. $3.92 \cdot 10^{-4}$	L.III. $7.16 \cdot 10^{-2}$	L.II. 6.20	L.III. 10.3	L.III. $5.01 \cdot 10^{-3}$
	1.6 ÷ 2.5	0.5	L.I. $9.93 \cdot 10^{-5}$	L.I. $6.02 \cdot 10^{-2}$	L.II. 11.3	L.I. 17.1	L.I. $4.21 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.IV. $1.93 \cdot 10^{-3}$	L.II. $2.16 \cdot 10^{-1}$	L.II. 9.62	L.IV. 6.54	L.II. $1.52 \cdot 10^{-2}$
		2.0	L.III. $3.02 \cdot 10^{-4}$	L.II. $3.50 \cdot 10^{-2}$	L.II. 3.71	L.III. 26.6	L.II. $2.45 \cdot 10^{-3}$
20 °C	2.0–5.0	0.5	L.III. $1.42 \cdot 10^{-4}$	L.IV. $1.00 \cdot 10^{-1}$	L.II. 15.6	L.III. 2.37	L.IV. $7.02 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.I. $1.63 \cdot 10^{-3}$	L.I. $4.29 \cdot 10^{-1}$	L.I. 20.0	L.I. 4.56	L.I. $3.00 \cdot 10^{-2}$
		2.0	L.IV. $1.32 \cdot 10^{-3}$	L.IV. $1.52 \cdot 10^{-1}$	L.II. 8.16	L.IV. 4.64	L.II. $1.07 \cdot 10^{-2}$
	1.0 ÷ 1.6	0.5	L.I. $4.01 \cdot 10^{-5}$	L.I. $3.07 \cdot 10^{-2}$	L.I. 11.3	L.I. 2.92	L.I. $2.15 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.III. $1.14 \cdot 10^{-4}$	L.IV. $2.05 \cdot 10^{-2}$	L.II. 3.82	L.III. 7.21	L.IV. $1.44 \cdot 10^{-3}$
		2.0	L.III. $8.27 \cdot 10^{-4}$	L.III. $1.17 \cdot 10^{-1}$	L.II. 8.84	L.III. 4.84	L.III. $8.20 \cdot 10^{-3}$
	1.6 ÷ 2.5	0.5	L.I. $6.92 \cdot 10^{-5}$	L.I. $4.81 \cdot 10^{-2}$	L.I. 11.7	L.I. 24.1	L.I. $3.37 \cdot 10^{-3}$
		1.0	L.III. $1.94 \cdot 10^{-4}$	L.III. $2.75 \cdot 10^{-2}$	L.II. 3.96	L.III. 13.8	L.III. $1.92 \cdot 10^{-3}$
		2.0	L.III. $9.98 \cdot 10^{-4}$	L.III. $1.29 \cdot 10^{-1}$	L.II. 8.95	L.III. 5.77	L.III. $9.02 \cdot 10^{-3}$
	2.0–5.0	0.5	L.II. $6.52 \cdot 10^{-4}$	L.I. $3.32 \cdot 10^{-1}$	L.I. 23.3	L.II. 8.87	L.I. $2.33 \cdot 10^{-2}$
		1.0	L.IV. $1.32 \cdot 10^{-3}$	L.II. $1.73 \cdot 10^{-1}$	L.II. 9.06	L.IV. 1.52	L.II. $1.21 \cdot 10^{-2}$
		2.0	L.IV. $3.41 \cdot 10^{-2}$	L.IV. 2.67	L.IV. 25.9	L.IV. 1.42	L.IV. $1.87 \cdot 10^{-1}$

In Table 3, individual cells are labeled as L with the corresponding Roman numeral, referring to the specific linearization method. For example, in the first row, the lowest ESRQ, HYBRD, ARE, and χ^2 values were obtained using Langmuir linearization, labeled LI. The same situation applies for Fisher's test; however, this test determines the best fit

when the value is as high as possible. Analyzing all the fits together with the typical and commonly used R^2 is an excellent way of selecting the best fit for the results and thus, determining the correct values of K_L , q_{max} , and R_L . However, listing any fit in the table as the best fit should not be misleading since, for ESRQ, one would have to accept results with a multiplier of no more than 10^{-3} , with multipliers for HYBRD, ARE, Fisher's test, and the Chi-square test being less than $5 \cdot 10^{-2}$, less than 10, more significant than 5, and under $5 \cdot 10^{-3}$, respectively.

In the thermodynamic analysis, we used q_{max} and C_0 to calculate K_d , followed by functional graphs $\ln K_d = f(1/T)$. Example relationships for granulations of 1.0–1.6 mm and 2.0–5.0 mm and initial phosphate concentrations in solution of 0.5 and 1.0 mg/L are shown in Figure 11.

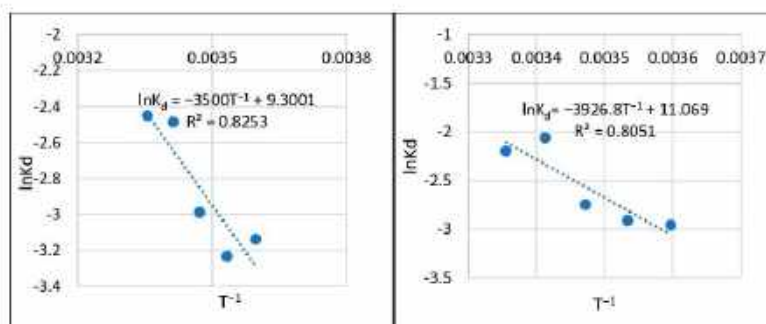


Figure 11. Examples of the thermodynamic relationships in the sorption process.

The directional coefficients and ordinates of the vertical axis intersection were used as the basis for calculating standard entropy (ΔS), standard enthalpy (ΔH), and standard free energy (ΔG). A summary of the results is shown in Table 4.

The results in the ΔG column are given for the range of temperatures tested. The first number corresponds to 5 °C and the second to 25 °C, and inside the range are values for intermediate temperatures.

Table 4. Thermodynamic function values.

Granulation, mm	Concentration C_0 , mg/L	ΔS , J/mol	ΔH , J/(mol · K)	ΔG , J/(mol · K)
1.0–1.6	0.5	77.321	−29,099.00	−7254.18 ÷ −6073.08
1.0–1.6	1.0	108.980	−38,475.53	−7953.77 ÷ −5947.07
1.0–1.6	2.0	1.238	−7015.85	−6720.82 ÷ −6419.69
1.6–2.5	0.5	52.998	−21,633.86	−6346.95 ÷ −5601.56
1.6–2.5	1.0	132.284	−32,214.26	−7603.71 ÷ −5256.99
1.6–2.5	2.0	87.970	−32,214.26	−8151.18 ÷ −6229.76
2.0–5.0	0.5	0.853	−6992.24	−6146.72 ÷ −6673.73
2.0–5.0	1.0	92.028	−32,647.42	−6835.24 ÷ −5440.45
2.0–5.0	2.0	28.528	−15,138.13	−7258.97 ÷ −6816.61

Positive entropy values indicate that some structural changes are taking place on the adsorbent's surface and reveal random interferences at the solid–liquid interface. They confirm an increase in the degree of disordered particles and energy dissipation throughout the temperature range. Negative enthalpy values indicate that sorption is exothermic.

Negative free energy values suggest that the phosphate adsorption process is spontaneous over the studied temperature range. It can also be noted that ΔG increases with increasing solution temperatures, which can be explained by adsorption becoming slightly more challenging with increasing temperatures [53].

4. Conclusions

Our analysis of the results of the phosphate sorption tests conducted on Rockfos® allowed the following conclusions to be drawn.

1. The Langmuir isotherm, especially in the linearized form proposed by Langmuir, gave results that were the closest to those obtained from measurements. Linearization according to the Lineweaver–Burke suggestion ranked second. Only in some series did the calculations made according to the Scatchard and Eadie–Hofstee linearization show a good fit and a small error, but these results are too scanty to recommend use.
2. In assessing the degree of fit between the trend line and the survey results, it is insufficient to rely on the R^2 coefficient of determination since even a few outliers from the main set cause a sharp drop in the R^2 value. Additional error analyses, such as ESRQ, HYBRD, ARE, Fisher's test, and Chi-square test (χ^2), are instrumental in better illustrating the degree of fit, since they are performed on the model in its general form. At the same time, R^2 refers to the linearized function.
3. The relationship between the amount of phosphate sorption and the granularity of the material analyzed was not demonstrated. The mass of adsorbed phosphates and the efficiency of their removal from the solution increased with the increase in the initial concentration of phosphates in the solution. The effect of temperature on phosphate removal efficiency was statistically significant.
4. The near-zero values of the separation coefficient R_L prove that the sorption of phosphates on Rockfos® material is irreversible (chemisorption). That is, phosphates react with the active parts of the material. This conclusion was confirmed by qualitative changes in the solution, including increasing pH, hardness, and calcium concentrations with increasing sorbent weight. The pH can even exceed 10 at large weightings, and at that point, phosphate removal relies more on precipitation than adsorption.
5. The tested material can be used in practice in wastewater treatment, and maximum sorption capacities of 0.6–0.8 mgPO₄^{3−} /g of sorbent in the winter and 0.8–1.0 mgPO₄^{3−} /g in the summer can be assumed for designing the mass and adequate time of filter beds.

Author Contributions: Conceptualization, B.Z. and T.S.; methodology, B.Z. and T.S.; validation, T.S., M.M., K.J., and L.R.; formal analysis, K.J.; investigation, B.Z., T.S., M.M., and L.R.; data curation, B.Z., T.S., and L.R.; writing—original draft, B.Z., T.S. and M.M.; visualization, B.Z., T.S., M.M., and K.J.; supervision, T.S. and K.J.; project administration, T.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This paper was written within the framework of a Ph.D. thesis prepared by Beata Zawadzka from the project no DWD/5/0332/2021 financed by the Ministry of Education and Science (Poland) titled "Development of guidelines for design and operation and implementation of a chemisorption modular phosphorus removal system in a selected wastewater treatment plant".

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Acknowledgments: We acknowledge Alina Kiedrzyńska for her help in editing the English version of this article.

Conflicts of Interest: Author Beata Zawadzka was employed by the company Mirosław Zalewski MONT-SAN. The remaining authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

References

- Feng, W.; Wang, T.; Zhu, Y.; Sun, F.; Giesy, J.P.; Wu, F. Chemical composition, sources, and ecological effect of organic phosphorus in water ecosystems: A review. *Carbon Res.* **2023**, *2*, 12. [CrossRef]
- Zahed, M.A.; Salehi, S.; Tabari, Y.; Farraji, H.; Ataei-Kachooei, S.; Zinatizadeh, A.A.; Kamali, N.; Mahjouri, M. Phosphorus removal and recovery: State of the science and challenges. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, *29*, 58561–58589. [CrossRef] [PubMed]
- Feng, W.; Yang, F.; Zhang, C.; Liu, J.; Song, F.; Chen, H.; Zhu, Y.; Liu, S.; Giesy, J.P. Composition characterization and biotransformation of dissolved, particulate and algae organic phosphorus in eutrophic lakes. *Environ. Pollut.* **2020**, *265* Pt B, 114838. [CrossRef]
- Online Legal Acts System Home Page. Available online: <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20190001311/O/D20191311.pdf> (accessed on 24 August 2024). (In Polish)
- Przywara, L. Warunki i Możliwości Usuwania Fosforanów i Fosforu Ogólnego ze Ścieków Przemysłowych. Ph.D. Thesis, Politechnika Krakowska, Kraków, Poland, 2006.
- Cordell, D.; White, S. Life's bottleneck: Sustaining the world's phosphorus for a food secure future. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2014**, *39*, 161–188. [CrossRef]
- Adelagun, R.O.A. Technological options for phosphate removal and recovery from aqua system: A review. *Chem. Sci. Rev. Lett.* **2016**, *5*, 19–34.
- 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. *Sci. Total Environ.* **2019**, *650*, 249–256. [CrossRef]
- Chu, W.; Shi, Y.; Zhang, L. Recovery of phosphorus in wastewater in the form of polyphosphates: A review. *Processes* **2022**, *10*, 144. [CrossRef]
- Jusino-Maldonado, M.; Riancho-Silva, R.; Mondal, J.A.; Pasek, M.; Laneville, M.; Cleaves, H.J. A global network model of abiotic phosphorus cycling on Earth through time. *Sci. Rep.* **2022**, *12*, 9348. [CrossRef]
- Zawadzka, B.; Siwiec, T.; Marzec, M.; Józwiakowski, K.; Listosz, A. Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study. *Water* **2023**, *15*, 2703. [CrossRef]
- Cucarella, V.; Zaleski, T.; Mazurek, R. Phosphorus sorption capacity of different types of opoka. *Ann. Wars. Univ. Life Sci.—SGGW. Land Reclam.* **2007**, *38*, 11–18. [CrossRef]
- Vohla, C.; Köiv, M.; Bavor, H.J.; Chazarenc, F.; Mander, Ü. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecol. Eng.* **2011**, *37*, 70–89. [CrossRef]
- Strawn, D.G. Sorption mechanisms of chemicals in soils. *Soil Syst.* **2021**, *5*, 13. [CrossRef]
- Borilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D.I.; Reynel-Ávila, H.E. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*; Springer: Berlin, Germany, 2017; Volume 256.
- Osman, A.I.; El-Monaem, E.M.A.; Elgarhy, A.M.; Aniagor, C.O.; Hosny, M.; Farghali, M.; Rashad, E.; Ejimofor, M.I.; López-Maldonado, E.A.; Ihara, I.; et al. Methods to prepare biosorbents and magnetic sorbents for water treatment: A review. *Environ. Chem. Lett.* **2023**, *21*, 2337–2398. [CrossRef]
- Tran, H.N. Adsorption Technology for Water and Wastewater Treatments. *Water* **2023**, *15*, 2857. [CrossRef]
- Agarwala, R.; Mulky, L. Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review. *ChenBioEng Rev.* **2023**, *10*, 326–335. [CrossRef]
- Sukmana, H.; Bellahsen, N.; Pantoja, F.; Hodur, C. Adsorption and coagulation in wastewater treatment—Review. *Prog. Agric. Eng. Sci.* **2021**, *17*, 49–68. [CrossRef]
- Sales, F.R.P.; Serra, R.B.G.; de Figueirêdo, G.J.A.; da Hora, P.H.A.; de Sousa, A.C. Wastewater treatment using adsorption process in column for agricultural purposes. *Rev. Ambiente Água* **2019**, *14*, e2178. [CrossRef]
- Yousef, R.; Qiblawey, H.; El-Naas, M.H. Adsorption as a process for produced water treatment: A review. *Processes* **2020**, *8*, 1657. [CrossRef]
- Ho, Y.-S.; Chiu, W.-T.; Hsu, C.-S.; Huang, C.-T. Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy* **2004**, *73*, 55–61. [CrossRef]
- Wang, L.; Zhang, J.; Zhao, R.; Li, Y.; Li, C.; Zhang, C. Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 5808–5814. [CrossRef]
- Reczek, L.; Michel, M.M.; Siwiec, T.; Zukowska, E. Sorption of Pb (II) ions onto some filter materials used in water treatment technology. *Przem. Chem.* **2014**, *93*, 1978–1982.
- Soliman, A.M.; Elwy, H.M.; Thiemann, T.; Majedi, Y.; Labata, E.T.; Al-Rawashdeh, N.A. Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated palm tree leaves. *J. Titan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *58*, 264–273. [CrossRef]
- Gupta, S.S.; Bhattacharyya, K.G. Adsorption of Ni (II) on clays. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 21–32. [CrossRef] [PubMed]
- Ghodbane, I.; Nouri, L.; Hamdaoui, O.; Chila, M. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 148–158. [CrossRef] [PubMed]
- Kalam, S.; Abu-Khamsin, S.A.; Kamal, M.S.; Patil, S. Surfactant adsorption isotherms: A review. *ACS Omega* **2021**, *6*, 32342–32348. [CrossRef]
- Kasprzyk, M.; Węgler, J.; Gajewska, M. Analysis of efficiency of phosphates sorption by different granulation of selected reactive material. In *E3S Web of Conferences*; EDP Sciences: Les Ulis, France, 2018.

30. Jamali, S.; Mofarahi, M.; Rodrigues, A.E. Investigation of a novel combination of adsorbents for hydrogen purification using Cu-BTC and conventional adsorbents in pressure swing adsorption. *Adsorption* **2018**, *24*, 481–498. [\[CrossRef\]](#)
31. Elboughdiri, N.; Ferkous, H.; Rouibah, K.; Boublia, A.; Delimi, A.; Yadav, K.K.; Erto, A.; Chernaout, D.; Salih, A.A.M.; Benaissa, M.; et al. Comprehensive investigation of Cu²⁺ adsorption from wastewater using olive-waste-derived adsorbents: Experimental and molecular insights. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25*, 1028. [\[CrossRef\]](#)
32. Khamseh, A.A.G.; Ghorbanian, S.A.; Amini, Y.; Shadman, M.M. Investigation of kinetic, isotherm and adsorption efficacy of thorium by orange peel immobilized on calcium alginate. *Sci. Rep.* **2023**, *13*, 8393. [\[CrossRef\]](#)
33. Okano, K.; Uemoto, M.; Kagami, J.; Miura, K.; Aketo, T.; Toda, M.; Honda, K.; Ohtake, H. Novel technique for phosphorus recovery from aqueous solutions using amorphous calcium silicate hydrates (A-CSHs). *Water Res.* **2013**, *47*, 2251–2259. [\[CrossRef\]](#)
34. Zhang, Z.; Wang, X.; Zhao, J. Phosphate recovery from wastewater using calcium silicate hydrate (CSH): Sonochemical synthesis and properties. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2019**, *5*, 131–139. [\[CrossRef\]](#)
35. Bus, A.; Karczmarczyk, A. BazaAgro. Available online: <https://agro.icm.edu.pl/agro/element/bwmetal.elementagro-c4b86c9a-65d4-4c84-9aa2-0f1f14492abd/c/7.pdf> (accessed on 24 August 2024). (In Polish).
36. Kietlińska, A.; Renman, G. An evaluation of reactive filter media for treating landfill leachate. *Chemosphere* **2005**, *61*, 933–940. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
37. Hylander, L.D.; Kietlińska, A.; Renman, G.; Simán, G. Phosphorus retention in filter materials for wastewater treatment and its subsequent suitability for plant production. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 914–921. [\[CrossRef\]](#)
38. Available online: <http://www.ceramika-kufel.pl/rockfos/> (accessed on 24 August 2024).
39. Józwiakowski, K.; Bugajski, P.; Kurek, K.; Cáceres, R.; Siwiec, T.; Jucherski, A.; Czekala, 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. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *238*, 116439. [\[CrossRef\]](#)
40. Karczmarczyk, A.; Renman, G. Phosphorus accumulation pattern in a subsurface constructed wetland treating residential wastewater. *Water* **2011**, *3*, 146–156. [\[CrossRef\]](#)
41. Józwiakowski, K.; Bugajski, P.; Kurek, K.; Carvalho, M.d.F.N.d.; Almeida, M.A.A.; Siwiec, T.; Borowski, G.; Czekala, 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. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *202*, 216–226. [\[CrossRef\]](#)
42. Józwiakowski, K.; Gajewska, M.; Pytko, 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. *Ecol. Eng.* **2017**, *98*, 290–296. [\[CrossRef\]](#)
43. 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. *Sustain. Mater. Technol.* **2022**, *31*, e00385. [\[CrossRef\]](#)
44. Pytko-Woszczyło, A.; Różańska-Boczula, M.; Gizińska-Górna, M.; Marzec, M.; Listosz, A.; Józwiakowski, K. Efficiency of filters filled with rockfos for phosphorus removal from domestic sewage. *Adv. Sci. Technol. Res. J.* **2022**, *16*, 176–188. [\[CrossRef\]](#)
45. Cuarella, V.; Renman, G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments—a comparative study. *J. Environ. Qual.* **2009**, *38*, 381–392. [\[CrossRef\]](#)
46. Li, X.; Llang, H.; Mo, Y.; Wei, Y. Preparation and phosphorus removal performance of Zr-La-Fe ternary composite adsorbent embedded with sodium alginate. *Processes* **2022**, *10*, 1761. [\[CrossRef\]](#)
47. Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 2–10. [\[CrossRef\]](#)
48. Kasprzyk, M. Treatment Wetland effluent quality improvement by usage sorbents of various origin. In *E3S Web of Conferences*; EDP Sciences: Les Ulis, France, 2019.
49. Tran, H.N.; You, S.-J.; Chao, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2671–2682. [\[CrossRef\]](#)
50. PN-EN ISO 6878; Water Quality—Determination of Phosphorus—Spectrometric Method with Ammonium Molybdate. Polish Committee for Standardization; Warszawa, Poland, 2006.
51. PN-EN ISO 10523; Water Quality—Determination of pH. Polish Committee for Standardization; Warszawa, Poland, 2012.
52. Ayawei, N.; Ebelegi, A.; Donbebe, W. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Hindawi J. Chem.* **2017**, *2017*, 3039817. [\[CrossRef\]](#)
53. Saoudi Hassani, E.M.; Azzouni, D.; Alanazi, M.M.; Mehdaoui, I.; Mahmoud, R.; Kabra, A.; Taleb, A.; Taleb, M.; Rais, Z. Innovative plant-derived biomaterials for sustainable and effective removal of Cationic and Anionic dyes: Kinetic and thermodynamic study. *Processes* **2024**, *12*, 922. [\[CrossRef\]](#)
54. Chutkowski, M.; Petrus, R.; Warchol, J.; Koszelnik, P. Sorption equilibrium in processes of metal ion removal from environment. Statistical verification of mathematical models. *Przem. Chem.* **2008**, *87*, 436–438.
55. Müller, M. Generalized Linear Models. In *Handbook of Computational Statistics: Concepts and Methods*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2004.
56. Karaca, S.; Gurses, A.; Ejder, M.; Acikyildiz, M. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *277*, 257–263. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
57. Ayoub, G.M.; Kalinjan, H. Removal of low-concentration phosphorus using a fluidized raw dolomite bed. *Water Environ. Res.* **2006**, *78*, 353–361. [\[CrossRef\]](#)

58. Kparnieu, D.E.; Ruby, C.; Coulibaly, L.; Abdelmoula, M.; Mallet, M. Removal of phosphate by ivory coast shale in a homogeneous reactor and under hydrodynamic conditions: Influence of soluble species. *Clays Clay Miner.* **2018**, *66*, 500–514. [\[CrossRef\]](#)
59. Cyrus, J.S.; Reddy, G.B. Sorption and Desorption of Nitrogen and Phosphorus by Zeolite and Shale. In Proceedings of the 2007 National Conference on Environmental Science and Technology; Nzewi, E., Reddy, G., Luster-Teasley, S., Kabadi, V., Chang, S.-Y., Uzochukwu, G., Eds.; Springer Science+Business Media, LLC: New York, NY, USA, 2009; pp. 353–364.
60. Cyrus, J.S.; Reddy, G.B. Sorption and desorption of phosphorus by shale: Batch and column studies. *Water Sci. Technol.* **2010**, *61*, 599–606. [\[CrossRef\]](#)
61. Brogowski, Z.; Renman, G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Pol. J. Environ. Stud.* **2004**, *13*, 15–20.
62. Lomovskiy, I.; Kiryanov, A.; Skripkina, T. The Effect of Reverse Sorption on an Extraction Kinetics Melanin Case. *Processes* **2023**, *11*, 3192. [\[CrossRef\]](#)
63. Cao, S.; Yin, W.; Yang, B.; Zhu, Z.; Sun, H.; Sheng, Q.; Chen, K. Insights into the influence of temperature on the adsorption behavior of sodium oleate and its response to flotation of quartz. *Int. J. Min. Sci. Technol.* **2022**, *32*, 399–409. [\[CrossRef\]](#)
64. Marecka, A. Influence of Temperature on Sorption of Carbon Dioxide in Coals. *Inżynieria Miner.* **2014**, *15*, 143–148.
65. Zhang, L.; Aziz, N.; Ren, T.X.; Wang, Z. Influence of temperature on coal sorption characteristics and the theory of coal surface free energy. *Procedia Eng.* **2011**, *26*, 1430–1439. [\[CrossRef\]](#)
66. Chen, D.; Zheng, W.; Wang, T.; Liu, F.; Cheng, T.; Chen, H.; Miao, T. Influence of temperature on the adsorption and diffusion of heavy oil in quartz nanopore: A molecular dynamics study. *Energies* **2022**, *15*, 5870. [\[CrossRef\]](#)
67. Kasprzyk, M.; Czerwionka, K.; Gajewska, M. Waste materials assessment for phosphorus adsorption toward sustainable application in circular economy. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *168*, 105335. [\[CrossRef\]](#)
68. Rayshouni, H.; Wazne, M. Effects of Calcium on the Removal of Ammonium from Aged Landfill Leachate by Struvite Precipitation. *Water* **2022**, *14*, 1933. [\[CrossRef\]](#)
69. Soares, A.; Czajkowska, J.; Colprim, J.; Galli, A.; Johansson, S.; Masic, A.; March, A.; McMeed, A.; Nenov, V. *Nutrients Recovery from Wastewater Streams*; IWA Publishing: London, UK, 2017; Volume 2017.
70. Westholm, L.J. The use of blast furnace slag for removal of phosphorus from wastewater in Sweden—A review. *Water* **2010**, *2*, 826–837. [\[CrossRef\]](#)
71. Eliomogue, P.; Ahuchaogu, I.I.; Ahaneku, L.E. REVIEW OF ADSORPTION ISOTHERMS MODELS. *Acta Tech. Corviniensis-Bull. Eng.* **2021**, *14*, 4.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

11.3., „Effect of Rockfos Material Granulation on Phosphorus Sorption Kinetics” (Publikacja nr 3). Zawadzka B., Marzec M., Siwiec T., Jóźwiakowski K., Advances in Science & Technology Research Journal, 2024, 18. <http://dx.doi.org/10.12913/22998624/194128>

Effect of Rockfos Material Granulation on Phosphorus Sorption Kinetics

Beata Zawadzka^{1,2}, Michał Marzec^{1*}, Tadeusz Siwiec¹, Krzysztof Józwiakowski¹

¹ Department of Environmental Engineering, University of Life Sciences in Lublin, Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin, Poland

² Mirosław Zalewski MONT-SAN, Rogoźnica 75, 21-560 Międzyrzec Podlaski, Poland

* Corresponding author's e-mail: michal.marzec@up.lublin.pl

ABSTRACT

The objective of the study was to analyze the kinetics of phosphorus sorption on Rockfos® material in terms of its potential use in water and wastewater treatment. The objective of the study was to ascertain the sorption capacity of the material in relation to its granularity and the predominant sorption process during the removal of phosphorus on this material. The Rockfos® material is manufactured from opoka through a thermal treatment process at 900 °C. Tests were conducted on three granulations of the sorbent. The granulations were tested at sizes ranging from 1.0 to 1.6 mm, from 1.6 to 2.5 mm, and from 2.0 to 5.0 mm, using a synthetic solution with a phosphorus content of 1.0 mg/L. The kinetics of phosphorus sorption were analyzed using a variety of kinetic models, including the pseudo-first-order (PFO), pseudo-second-order (PSO), Webber-Morris (W-M), and Elovich (E) models. The degree of fit between the various models and the results of the measurements was evaluated based on an error analysis. The results demonstrated that the pseudo-second-order kinetic model provided the most accurate description of the sorption process on Rockfos® material. This finding suggests that phosphorus sorption is primarily governed by the chemisorption process. The sorption rate constant exhibited the highest value for granulations of 1.6–2.5 mm and the lowest for granulations of 2.0–5.0 mm. The sorption capacity did not exceed 0.05 mg/g in any case, with the highest value observed for material granulations of 2.0–5.0 mm and the lowest observed for grains of 1.0–1.6 mm. The phosphorus removal effects from solution for granulations of 1.0–1.6 mm, 1.6–2.5 mm, and 2.0–5.0 mm were 74.3%, 92.4%, and 97.1%, respectively. These values were positively correlated with pH value.

Keywords: wastewater treatment; phosphorus removal; Rockfos material®, sorption kinetics.

INTRODUCTION

Modern technologies for phosphorus removal from wastewater and water are based on adsorption and precipitation processes [1, 2]. Adsorption technology is economical, simple and highly effective in removing phosphate from wastewater even at low concentrations [3–6]. It involves the binding of molecules, atoms or ions on a surface or physical phase boundary. The center of the adsorption process as a surface phenomenon is usually a porous solid medium in which a multicomponent liquid (liquid or gas)

mixture is attracted to the solid surface by chemical or physical bonds [7]. Adsorption is a complex process and largely dependent on the type of adsorbent used, and in particular the functional groups present on its surface [1, 7]. A decisive feature of the adsorbent's suitability is the large number of micropores and their well-developed network, allowing adsorbate molecules to enter the adsorbent [8, 9]. A potential material for phosphorus removal from wastewater or water should contain compounds capable of binding phosphorus, such as Ca, Mg, Fe and Al [1, 10]. In line with the concepts of green chemistry and

sustainable development (ecogreen), low-cost and environmentally friendly materials are being sought as adsorbents for phosphorus [11, 12]. Currently, natural or waste materials modified to produce a product with high phosphorus removal efficiency are widely used, including Leca®, Polonite®, Pollytag®, Filtralite® and Filtra P [1]. An important group in this regard is made up of materials produced on the basis of opoka, including Rockfos®. Its potential for phosphorus removal is related to the original characteristics of the opoka rock, namely its high content of aluminum, iron, magnesium and mainly calcium [13–17]. It is formed by decarbonation (high-temperature firing) of the opoka, which breaks down calcium carbonate to calcium oxide and carbon dioxide, making the material much more reactive toward phosphorus than opoka in its natural state [1, 18–20]. Preliminary results of laboratory tests [15, 17, 20–22], as well as field [23, 24] have shown that it is a very promising material for the removal and recovery of phosphorus from wastewater. In laboratory tests, more than 90% phosphorus reduction from wastewater was achieved with sufficiently long contact time [20]. In contrast, preliminary experiments conducted on a full technical scale have shown phosphorus removal efficiencies of about 40% [23, 24]. The efficiency of phosphorus sorption depends on the operating conditions, the nature of the flow and the contact time of the wastewater with the sorption material, which can be shaped taking into account the current economic and technical possibilities, however, a very important factor is the sorption capacity of the adsorbent. Previous studies of the sorption kinetics of Rockfos® material have yielded very divergent results. The sorption capacity of the fine fraction (0–2 mm) determined in tests with real wastewater and at low phosphate concentration was 0.9 mg/g [17]. Using synthetic wastewater with higher phosphate concentrations, the sorption capacity was determined to be 9.6 mg/g and 45.6 mg/g, while the theoretical maximum sorption capacity from the Langmuir model could reach 256 mg/g [22]. For material granulation of 2–8 mm, the sorption capacity was 0.36 mg/g [21]. Under the assumption of constancy in the chemical composition of the adsorbent, such a large variation in results could have been influenced by factors related to the organization of the experimental work, the chemical composition of the wastewater and solutions, or the adopted granulation of the adsorbent and the specific surface area of phosphate binding [17, 22].

Accordingly, kinetics studies of phosphorus sorption on Rockfos® material were carried out to determine the speed of the process and the sorption capacity of the material depending on its granularity under established conditions. Kinetics studies make it possible to determine the speed of the process, the maximum adsorbent absorption capacity and, on this basis, to assess the possibility of determining the type of adsorption dominant during phosphorus removal on Rockfos® material. Experimental kinetic data of total phosphorus adsorption on Rockfos® material were fitted to pseudo first-order (PFO), pseudo second-order (PSO) and Weber-Morris (W-M) and Elovich (E) kinetic models. Error analysis was used to assess the degree of fit of the various models to the measurement results. Determining the relationship between the pH value and the rate of phosphorus reduction was also an important part of the research conducted. The results of the study, including kinetic models of adsorption, can provide important information on the performance of adsorbents under specific conditions and be used in the planning and design of full-scale technical adsorption processes.

MATERIALS AND METHODS

Adsorbent

The Rockfos® material is produced on the basis of the opoka rock, which is mined near Piaski, in the Lublin Province. The material is created by heat treatment of the rock at 900°C. Rockfos® material has a porosity of 54%. It is characterized by a high content of CaO at 43.336% by weight and SiO₂ 36.047%. The chemical composition of the material is described in detail in [18, 23, 24]. The reaction of the material is alkaline, and its pH is 11–12.

Phosphorus sorption kinetic models were determined for three sorbent granulations: 1.0–1.6 mm, 1.6–2.5 mm and 2.0–5.0 mm. Rockfos® material was sieved through sieves of the appropriate granulation and washed several times with water to remove particles adhering to the surface, then dried in a laboratory dryer at 100 °C for 8 hours.

Aqueous solution of phosphate

A stock solution of synthetic phosphate was prepared at a concentration of 50.00 mg/L by dissolving 0.220 g of analytical grade anhydrous potassium dihydrogen phosphate (KH₂PO₄) in distilled water in a 1,000-mL volumetric flask. Subsequently,

the stock solution was diluted with distilled water to achieve the requisite concentration of the experimental working solution (i.e., 1.00 mg/L).

Analytical methods

The sorption kinetics studies were carried out in a set of Erlenmeyer flasks (200 ml) in which a fixed mass of sorbent was weighed, viz: 2,000 g with granulations: 1.0–1.6, 1.6–2.5, 2.0–5.0 mm. To each series of flasks, 100 ml of solution with phosphorus concentration of 1.00 mg/L was added. The samples were shaken in a laboratory shaker for 1 min to 48 h, at 20 °C. After the specified contact time (i.e. 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 420, 720, 1440, 2160, 2880 min), the solutions were filtered on a paper filter. Aqueous samples were taken from the filtrate and their total phosphorus content was determined. Each series of tests was conducted in triplicate, and the arithmetic mean of the results was used for calculations. Total phosphorus was determined by spectrophotometric method with oxidation of the test sample in a thermoreactor at 120 °C for a period of 30 minutes, based on the international standard PN-EN ISO 6878: 2006 para. 8 Ap1:2010+Ap2:2010 [25]. Total phosphorus concentrations were measured using a NANOCOLOR® UV-VIS spectrophotometer (Macherey-Nagel, Düren, Germany). The pH value was also measured in each sample using an ORION Star A329 multi-parameter meter (Thermo Scientific, Waltham, USA). The pH values were measured in accordance with the international standard PN-EN ISO 10523: 2012 [26].

The amount of adsorbed PO_4^{3-} w after time t was calculated using the formula Eq. 1 [27–31]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (1)$$

where: q_e - sorption capacity [mg/g]; C_0 and C_t - concentrations of PO_4^{3-} in the liquid phase before sorption and after time t [mg/L], respectively; V - volume of solution [L]; m - mass of dry adsorbent [g].

Kinetic models

Phosphorus sorption kinetics was analyzed based on four kinetic models: pseudo-first-order (PFO) and pseudo-second-order (PSO), Webber-Morris (W-M) and Elovich (E). Lagergren's PFO kinetic model describes the adsorption process at the solid-liquid interface. It is expressed by two equations: General form Eq. 2 and in linear form Eq. 3:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_1 t \quad (3)$$

where: t - time [min]; q - the amount of adsorbate bound by the adsorbent at time t [mg/g]; q_e - the amount of adsorbate bound by the adsorbent at equilibrium [mg/g]; k_1 - process rate constant in the pseudo-first-order model [1/min].

Based on the graph and the equation of linear form of the PFO model, the constant parameters of the model were determined, such as the reaction rate constant (k_1), the sorption capacity (q_e), the coefficient of determination (R^2) and Pearson's correlation coefficient (r) Eq. 4.

$$r = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}} \quad (4)$$

where: x - variable x ; $\bar{x}$ - arithmetic mean of the x variable; y - y variable; $\bar{y}$ - arithmetic mean of the y variable.

The kinetic model (PSO) describes the rate of the adsorption process with respect to the difference between the equilibrium and current amount of adsorbate adsorbed. The PSO kinetic model is also represented by two equations: general form Eq. 5 and linear form Eq. 6 [22].

$$q = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (5)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (6)$$

where: t - time [min]; q - the amount of adsorbate bound by the adsorbent at time t [mg/g]; q_e - the amount of adsorbate bound by the adsorbent at equilibrium [mg/g]; k_2 - process rate constant in the pseudo-second-order model [g/mg·min].

Based on the graph and the equation of linear form of the PSO model, the constant parameters of the model were determined, such as the reaction rate constant (k_2), the sorption capacity (q_e), the coefficient of determination (R^2) and the correlation coefficient (r) Eq. 4.

The W-M model can indicate the presence of an intramolecular diffusion mechanism and was described by Eq. 7 [32]:

$$q_t = K_t \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7)$$

where: K_t is the velocity constant of the intraparticle diffusion. The value of C indicates the boundary layer thickness. It corresponds to the intercept value.

In this model, if the curve q_t as a function of $t^{1/2}$ represents a straight line passing through the origin of the coordinate system, the speed of the adsorption phenomenon is considered to be limited by the intraparticle diffusion process [33]. As noted by Tsibranska and Hristova [34] the existence of different mass transfer mechanisms is manifested by different slopes in the linear plot of q_t against $t^{1/2}$, obtained by the method of sectional linear regression. They correspond to different, successive stages of mass transport with decreasing speed overcoming the different stages of the external part, followed by transfer and intraparticle diffusion in the macro-, meso- and microporous structure of the adsorbent. Hence, in the W-M model, the linear relationship is often divided into 2–3 separate sections with different slopes describing different diffusion rates [35].

The E model assumes that real surfaces of solids are energetically inhomogeneous and that neither desorption nor interactions between adsorbed substances can significantly affect adsorption kinetics at low surface coverage [36] and that the surface of the solid is energetically heterogeneous [36]. This model is described by Eq. 8 [37, 38].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (8)$$

where: α is the initial sorption rate (mg/g·min), and the parameter β is related to the extent of surface coverage and activation energy for chemisorption (g/mg) [39].

Unfortunately, in the literature it is not given in a consistent form, you can find this model in other versions, for example, instead of the multiplier $1/\beta$, you can find the multiplier β [36], and in double logarithmic form [40].

Assessing the degree of fit of models

The analysis of the fit of measurement points and individual models was performed using the coefficient of determination R^2 , the sum of squares of errors ERRSQ (the sum square of errors), the composite fractional error function HYBRD (hybrid fractional error function), the average relative error ARE (average relative error), the Fisher F test and the test χ^2 [41]. The relevant formulas are shown below.

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^k (q_{exp} - q_{calc})^2 \quad (9)$$

$$HYBRD = \frac{100}{k-p} \sum_{i=1}^k \left(\frac{(q_{exp} - q_{calc})^2}{q_{exp}} \right) \quad (10)$$

$$ARE = \frac{100}{k} \sum_{i=1}^k \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right| \quad (11)$$

$$F = \frac{(k-p) \cdot \sum_{i=1}^k \left(q_{exp} - \frac{1}{k} \cdot \sum_{i=1}^k q_{exp} \right)^2}{(k-1) \cdot \sum_{i=1}^k (q_{exp} - q_{calc})^2} \quad (12)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \left(\frac{(q_{exp} - q_{calc})^2}{q_{calc}} \right) \quad (13)$$

where: q_{exp} - sorption obtained from measurements, q_{calc} - sorption obtained from calculations using the model in general form, k - number of measurement points, p - number of model parameters

RESULTS AND DISCUSSION

Phosphorus removal efficiency

During the study, a significant effect of Rockfos® material granulation on the degree of phosphorus reduction was observed. As shown in Figure 1, the highest degree of reduction was obtained for granulations of 2.0–5.0 mm and amounted to 97.1%. For the other granulations, i.e. 1.0–1.6 mm and 1.6–2.5 mm, the value was 74.3 % and 92.4 %, respectively. At the initial stage of the adsorption process, there was a rapid increase in the number of adsorbed particles, especially for the 1.0–1.6 mm and 1.6–2.5 mm fractions. After 10 minutes, the phosphorus removal rate was 16.5% and 23.0%, respectively. For the 2.0–5.0 mm granulation, after 10 minutes the degree of P reduction is only 7.8%. Increasing the contact time resulted in a regular increase in the phosphorus reduction rate. After 240 minutes of contact, the reduction rate for individual fractions starting with the finest was already about 44.5%, 64% and 49.0% (Figure 1). For the 1.0–1.6 mm and 1.6–2.5 mm granulations, as the contact time increased, the adsorption rate decreased until the system reached dynamic equilibrium. On the other hand, for the 2.0–5.0 mm fraction, there was a further increase in the reduction rate, and after 720 minutes it was 87.9%. Equilibrium phosphorus removal for all three granulations was observed after 1440 minutes. The longer contact time between adsorbent and adsorbate did not affect the significant increase in phosphorus reduction. The

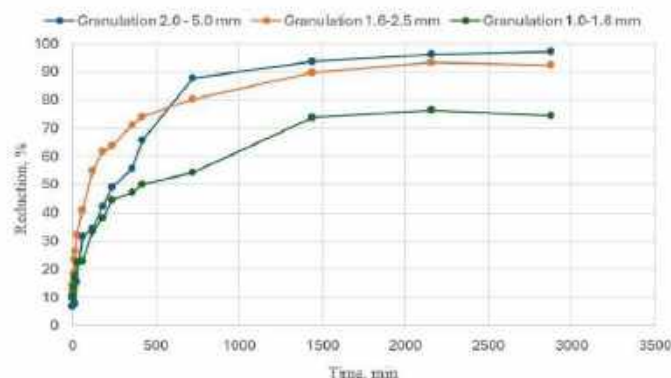


Figure 1. Reduction of total phosphorus over time for different Rockfos® granulations

rapid course of the adsorption process in the first stage is related to the large number of available active sites on the adsorbent surface capable of adsorbing phosphorus. On the other hand, in the next stage, the slowing down of adsorption may be due to saturation of active sites and due to repulsive forces between adsorbate particles adsorbed on the surface of the adsorbent and particles present in solution.

Kasprzyk et al. [21], analyzing two fractions of Rockfos® material using synthetic solutions found a slightly different trend. Phosphorus removal efficiencies for the 2.0–8.0 mm granulation ranged from 2.9 to 6.0 percent for phosphorus concentrations in solution in the range of 5–100 mg/L. At the same concentrations of phosphorus in solution, the phosphorus removal effects in material with a granulation of 0.0–2.0 mm oscillated between 94.7–97.8%. It is worth mentioning that these measurements, however, were performed under slightly different conditions, i.e. after 5 minutes of mixing the adsorbent sample with the solution and 1 hour of sedimentation [21].

Kinetics of sorption

Experimental kinetic data of adsorption of total phosphorus on Rockfos® material were fitted to kinetic models. Figure 2 shows the results to the PFO and PSO model and Figure 3 to the W-M and E model for this material with granulations of 1.0–1.6 mm, 1.6–2.5 mm and 2.0–5.0 mm.

Table 1 shows the determined, for all three granulations, kinetic parameters of the PFO

model and PSO model in Table 2 for the W-M model, and in Table 3 for the E model.

The PFO kinetic model fits relatively well only for the finest fraction of 1.0–1.6 mm, as evidenced by the high R^2 , above 0.9. The Pearson correlation coefficient for each granulation of Rockfos® material indicates a strongly negative correlation between sorption time and $\ln(q-q_e)$. The highest equilibrium adsorption capacity was obtained from the PSO model for granulations 2.0–5.0 mm and was 0.0368 mg/g.

Accurate determination of q_e especially in the case of PFO is not easy, as in many cases the influence of physical adsorption and chemisorption causes further adsorbate binding to be very slow after an initially fast reaction, that it is difficult to determine whether equilibrium has been reached or not [36]. For many adsorption processes, the pseudo-first-order Lagergren model proves to be suitable only for the initial 20–30 minutes of interaction and is not suitable for the entire range of contact times [42].

The PSO kinetic model shows good agreement with the obtained results for each granulation of Rockfos® material. The linear determination coefficients R^2 reach high values above 0.99, which indicates a very good fit of the obtained experimental values to the pseudo-second-order model (Table 1). This is consistent with the theses of Ho and McKay [43], who analyzed kinetic data of sorption in the solid-liquid system and showed that in most cases the rate of the sorption process is well described by the pseudo-second-order equation. Kasprzyk et al. [22] using Rockfos® material with a granulation of 0.0–2.0 mm also

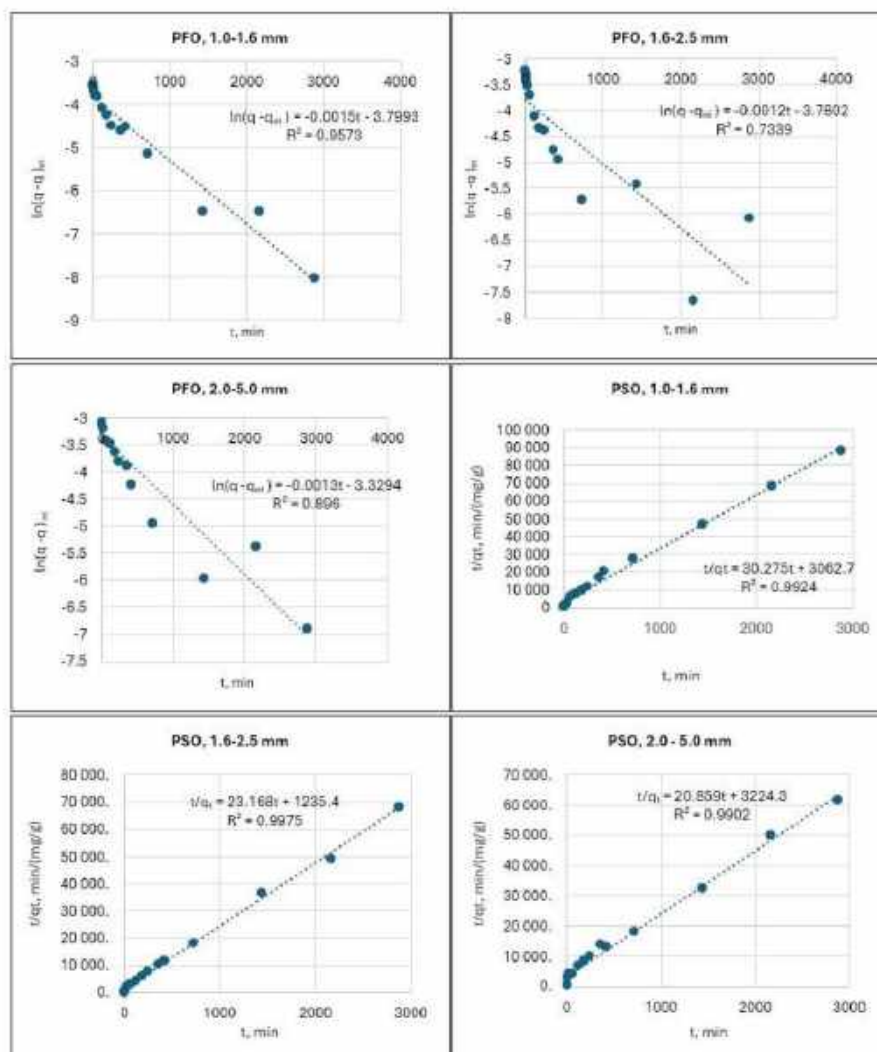


Figure 2. Adsorption kinetics for pseudo-first and pseudo-second order model of PO_4^{3-} on Rockfos® with a granulation of 1.0–1.6 mm, 1.6–2.5 mm and 2.0–5.0 mm

showed that the PSO model best describes the kinetics of phosphorus sorption. A similar pattern of phosphorus sorption kinetics was observed for the Polonite® material, which is produced on the basis of opoka [44] or other natural adsorbents such as sawdust, soil, rice husks, marble dust or palm fibers [45–48]. The high values of correlation coefficients obtained in the study by

Jucherski et al. [20] also confirm the fit to a pseudo-second-order kinetic model.

Fitting the experimental results to a pseudo-second-order kinetics model suggests that phosphorus sorption on Rockfos® scales is based on a chemisorption process [43, 49]. During it, ionic or covalent chemical bonding occurs between adsorbate molecules and specific functional groups

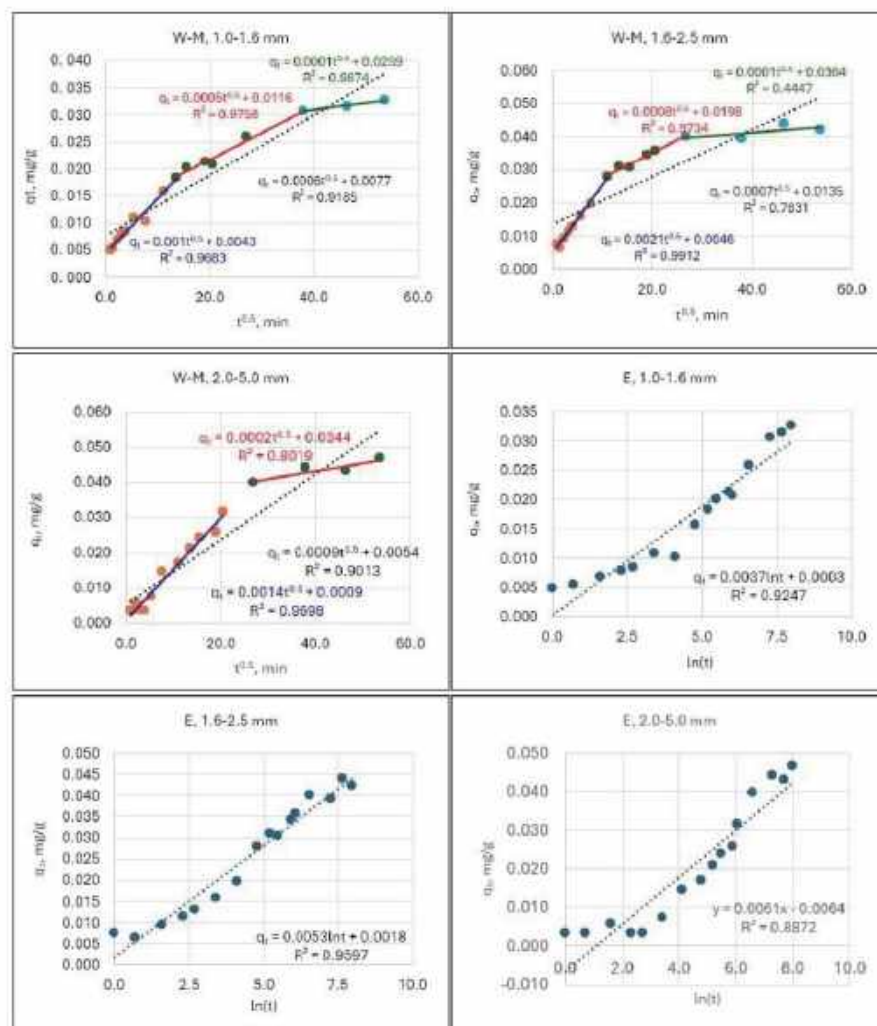


Figure 3. Adsorption kinetics for Webber-Morris and Elovich model of PO_4^{3-} on Rockfos® with a granulation of 1.0-1.6 mm, 1.6-2.5 mm and 2.0-5.0 mm

located on the surface of the adsorbent, resulting in a change in the electron configuration of both the adsorbate and the adsorbent [50, 51]. These bonds are strong and highly specific, and the main feature of chemisorption is its irreversible and selective nature. [52].

The equilibrium adsorption capacity obtained from the PSO model was highest for granulations of 2.0–5.0 mm (0.0479 mg/g), a slightly lower

value was obtained for granulations of 1.6–2.5 mm (0.0432 mg/g). To date, many studies have been carried out on phosphorus sorption on natural and modified opoka, which are the starting material for Rockfos® [1, 13, 53–57]. Using synthetic solutions containing phosphorus, it was confirmed that thermal treatment significantly increased the sorption capacity due to the presence of calcium carbonate decomposition

Table 1. Kinetic parameters for pseudo-first and pseudo-second order model for the phosphates adsorption

Granulation, mm	Pseudo-first order model				Pseudo-second order model			
	q_e , mg/g	k_1 , 1/min	R^2	r	q_e , mg/g	k_2 , g/mg min	R^2	r
1.0-1.6	0.0229	0.00101	0.947	-0.973	0.0330	0.2993	0.992	0.996
1.6-2.5	0.0247	0.00094	0.764	-0.874	0.0432	0.4345	0.997	0.999
2.0-5.0	0.0368	0.00102	0.901	-0.949	0.0479	0.1349	0.990	0.995

Table 2. Kinetic parameters for Webber-Morris model for the phosphates adsorption

Parts of models	Parameters	Granulation, mm		
		1.0–1.6	1.6–2.5	2.0–5.0
Entire	K_{wm} , mg/g min ^{1/2}	0.0006	0.0007	0.0009
	C , mg/g	0.0077	0.0135	0.0054
	R^2 , –	0.919	0.783	0.901
Phase I	K_{wm} , mg/g min ^{1/2}	0.001	0.0021	0.0014
	C , mg/g	0.0043	0.0046	0.0009
	R^2 , –	0.968	0.991	0.970
Phase II	K_{wm} , mg/g min ^{1/2}	0.0005	0.0008	0.0002
	C , mg/g	0.0116	0.0198	0.0344
	R^2 , –	0.919	0.973	0.802
Phase III	K_{wm} , mg/g min ^{1/2}	0.0001	0.0001	–
	C , mg/g	0.0259	0.0364	–
	R^2 , –	0.987	0.445	–

Table 3. Kinetic parameters for Elovich model for the phosphates adsorption

Granulation, mm	α , g/mg	β , mg/g min	R^2 , –
1.0-1.6	0.0229	0.00101	0.947
1.6-2.5	0.0247	0.00094	0.764
2.0-5.0	0.0368	0.00102	0.901

products such as calcium oxide and carbon dioxide. Brogowski and Renman [53], showed that the heating process of the opoka increased the sorption capacity of PO_4^{3-} -P up to 119.6 mg/g for a heating temperature of 1000 °C. An even higher sorption capacity of opoka roasted at 900 °C was found by Cucarella et al. [54], 181.81 mg/g. For natural, non-calcined opoka, the sorption capacities were noticeably lower, from as low as 0.1 mg/g [58] to 19.6 mg/g [53].

Rockfos® material has been subjected to few tests for its sorption capacity. Kasprzyk et al. [22] determined the equilibrium adsorption capacity of phosphorus on Rockfos® material with a granulation of 0.0–2.0 mm to be 4.5 mg/g. An earlier study by Kasprzyk et al. [21], showed that the sorption capacity of this material varies quite a bit, and reaches levels ranging from 0.03 to 9.6 mg/g,

depending on the granulation of the material and the properties of the solution.

The results presented in this paper show a significantly lower sorption capacity of Rockfos® material compared to literature data. The reason may be the initial concentration of phosphorus in solution, taken at a very low level of 1 mg/L. Meanwhile, according to the results of Kasprzyk et al. [21] there may be a positive correlation between the sorption capacity of the material and the concentration of phosphorus in solution.

According to the results presented in the literature, the higher phosphorus adsorption capacity of the Rockfos® material may be related to the very fine granulation (powder fraction), which gives a large specific surface area for phosphate binding [21, 53, 54]. In the present study, this thesis was not confirmed, and the granulation of 1.0–1.6

mm had the lowest sorption capacity in both the pseudo-first-order and second-order kinetic models (Table 1). Literature data also indicate a positive correlation between the sorption capacity of Rockfos® material and the initial concentration of total phosphorus in solution [17, 22].

The granulation size of the Rockfos® material shows an effect on the speed of the sorption process. The pseudo-second-order rate constant k_2 reached the highest value for Rockfos® material with a granulation of 1.6–2.5 mm. However, the lowest value of k_2 was obtained for granulations of 2.0–5.0 mm. These values are significantly related to the mechanism of phosphorus sorption, with a smaller granulation of the material, more active sites are available, thus increasing the reaction rate.

The course of individual sorption steps in the W-M model does not give a clear answer regarding the size of sorbent grains. According to this model [32], when the graph of q_t as a function of $t^{1/2}$ results in a straight line passing through the origin of the coordinate system, the rate of the sorption process can be considered to be limited by the intraparticle diffusion process. Since this is not the case here, three-line diagrams for granulations of 1.0–1.6 mm and 1.6–2.5 mm and a two-line diagram for granulations of 2.0–5.0 mm were produced. In this case, it should be assumed that the adsorption process is not controlled solely by the intraparticle diffusion stage, but occurs in more stages. The initial stage (red markings) represents the influence of the boundary layer with external mass transfer. After about 180 minutes, adsorption (1.0–1.6 mm) and 120 minutes (1.6–2.5 mm) decreased, resulting in a second phase that lasted until, respectively, 1440 minutes and 720 minutes. This is probably diffusion to the inner parts of the adsorbent. Equilibrium was reached in the third phase, which led to a decrease in intramolecular diffusion, due to less availability of adsorption sites. Comparing the three diffusion constants of the Weber-Morris model, it can be concluded that $K_{w,m}$ is decreasing in successive phases, i.e. the diffusion of molecules inside the adsorbent is the decisive step in the adsorption process, as confirmed by the smallest value in the third phase.

The linear Elovich model (Fig. 3) did not correlate very well with the test results. The kinetic constants and coefficient of determination are shown in Table 3. Despite the high values of R^2 , the arrangement of test points is clearly linear at first, and curvilinear in the later part. The

analysis of a number of studies has observed that with a long testing time there is an unphysical behavior of the model equation E , which is due to the neglect of the rate of simultaneous desorption. Thus, in practice, the applicability of the Elovich equation is limited to the initial part of the adsorbate-adsorbent interaction process, when the system is relatively far from equilibrium state [36]. The Elovich equation is satisfied in chemical adsorption processes and is suitable for systems with heterogeneous adsorption surfaces [59]. An important part of the model is the proper determination of the time constant t_0 measurements and so if it is too small the curve is convex if too large it is concave [60].

In order to ascertain the precise fit of individual functions to the measurement results, error functions were established as optimization criteria. The characteristic quantities were determined using the formulas presented in Eq. (4, 9–13) and are presented in Table 4. The values presented in Table 4 were derived using the general formula as a foundation, free from the inherent inaccuracies associated with linearization and approximation.

Table 4 illustrates that the individual fit scores are not equally sensitive. The determination coefficients R^2 and Pearson's correlation coefficient r , as well as the results of Fisher's test, indicate that the larger their value, the better the fit they show. The remaining variables, namely $ESRQ$, $HYBRD$, ARE , and c^2 in such a case, the values should be as small as possible. The evaluation of the optimal kinetic fit model, which is based solely on the linear regression coefficient, may be susceptible to inaccuracy. Consequently, the necessity for supplementary statistical measures arises. It is observed that the greater the agreement between the adsorbed experimental phosphorus mass, designated as " q ," and the calculated value, the closer the resulting statistical tool values are to the expected values, and thus the better the model. The model can be ordered in descending order of the cases with the highest values of the measures. The order of preference is as follows: PSO > W-M > E > PFO.

As can be seen, the R^2 values for PSO range from 0.99 to unity, demonstrating the best fit by PSO, suggesting a mechanism of chemisorption [61]. The use of disparate models and their evaluation is justified by the rarity of homogeneous sorbent surfaces and the frequent inseparability of the effects of transport phenomena and chemical reactions in experimental settings.

Table 4. Evaluation of the fit of kinetic models to experimental data

Granulation, mm	Model	R^2	R (Pearson)	ESRQ	HYBRD	ARE	Fisher	c^2
1.0-1.6	PFO	0.957	-0.973	2.11×10^{-5}	0.850	25.9	0.706	2.15
	PSO	0.992	0.996	2.19×10^{-4}	0.169	80.8	5.89	0.140
	W-M	0.919	0.958	1.31×10^{-4}	0.065	19.2	9.88	7.13×10^{-3}
	E	0.925	0.962	1.05×10^{-4}	0.076	20.2	1.24×10^{-2}	0.080
1.6-2.5	PFO	0.734	-0.874	7.52×10^{-3}	1.80	14.8	0.379	5.74
	PSO	0.998	0.999	2.03×10^{-4}	0.130	83.0	12.4	0.087
	W-M	0.783	0.885	5.88×10^{-4}	0.243	32.0	4.29	0.026
	E	0.980	0.980	1.09×10^{-4}	0.060	14.4	1.38×10^{-3}	0.021
2.0-5.0	PFO	0.896	0.901	2.60×10^{-3}	0.761	30.4	1.53	0.827
	PSO	0.990	0.995	1.79×10^{-4}	0.105	89.0	20.4	0.063
	W-M	0.901	0.949	3.91×10^{-4}	0.220	43.3	9.32	0.021
	E	0.887	0.942	3.04×10^{-3}	2.59	145.0	2.04×10^{-4}	0.104

Effect of pH on phosphorus reduction rate

In addition to the aforementioned study of phosphorus sorption kinetics on the Rockfos® material, the effects of pH changes were also analyzed. The initial pH value of the standard solution was 6.28. An increase in pH values was observed for all analyzed fractions during the initial phase of the study, which may present a challenge in terms of the material's suitability for wastewater treatment. In all cases, the maximum values were reached at the same contact time (180 minutes), with the exception of a discrepancy in the values obtained. The maximum pH value for the 1.0–1.6 mm fraction was 9.23,

9.85 for the 1.6–2.5 mm fraction, and 9.76 for the 2.0–5.0 mm fraction (Fig. 4). The pH values were maintained at 8.28–8.42 for contact times of 720 minutes or longer.

During the phase of increasing pH to the maximum level (1–180 minutes), there was a simultaneous increase in the rate of phosphorus sorption, resulting in a reduction in the concentration of this component in solution (Fig. 1, Fig. 4). A review of the data presented in Figures 1 and 4 may indicate a correlation between the rate of phosphorus sorption and the pH value of the solution. The alkalization of the solution during the initial phase of contact with the Rockfos® material can be attributed to the calcination process, which

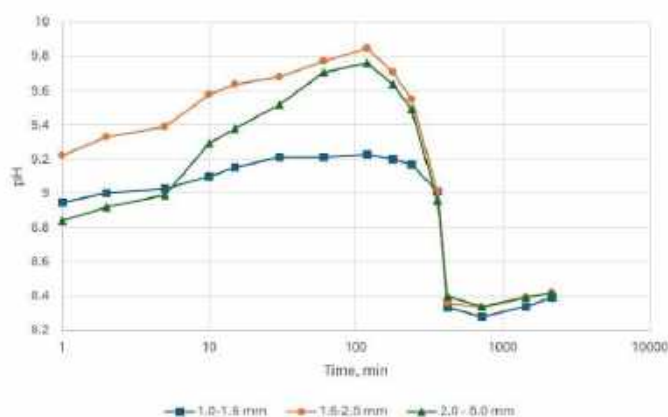


Figure 4. Change of pH value during the study of PO_4^{3-} sorption kinetics on Rockfos® (horizontal axis - logarithmic scale)

results in an increase in the calcium oxide (CaO) content of the material [1, 20, 23]. It is widely held among the scientific community that CaO is the compound most responsible for phosphorus binding [1, 13, 14, 20, 21, 62, 63].

The lowest pH level was achieved at a contact time of 720 minutes, which also coincided with an inhibition of the increase in phosphorus reduction (Fig. 1, Fig. 4). This could indicate a reduction in sorption. Cucarella and Renman also observed comparable outcomes [64].

CONCLUSIONS

Based on the results, the following conclusions can be drawn:

1. The highest phosphorus removal effects were observed for granulations of 2.0–5.0 mm and 1.6–2.5 mm, while the lowest effects were observed for granulations 1.0–1.6 mm. The equilibrium phosphorus removal was observed for all three granulations after 1,440 minutes.
2. The pseudo-second-order kinetic model is a superior fit to the sorption process in the Rockfos® material than the pseudo-first-order model, as evidenced by higher values of the coefficient of determination (R^2) and superior correlation coefficients (r).
3. The kinetics of phosphorus sorption on Rockfos® material for all analyzed granulations follows the assumptions of pseudo-second-order kinetics, suggesting a chemical nature of sorption, probably involving surface reactions.
4. The equilibrium adsorption capacity obtained from the pseudo-second-order model exhibited the highest values for granulations of 2.0–5.0 mm, while the lowest values were observed for granulations of 1.0–1.6 mm.
5. The values of the rate constant k_2 varied depending on the granulation of the Rockfos® material. The highest value for the pseudo-second-order rate constant was observed for granulations of 1.6–2.5 mm, while the lowest value was observed for granulations of 2.0–5.0 mm.
6. The Weber-Morris and Elovich models are inadequate for providing a definitive account of the impact of Rockfos® material granulation on the phosphorus sorption process.
7. The results of the error analysis demonstrated that the PSO model exhibited the most precise correlation with the measurement outcomes, followed by the Weber-Morris and Elovich

models. In this regard, the PFO model is the least effective.

8. The relationship between the pH value and the efficiency of phosphorus sorption on Rockfos® material was demonstrated through a series of controlled experiments. As the degree of reduction in the pH value of the phosphorus solution increased, the solution became more alkaline.
9. The material, with a granulation of 2.0–5.0 mm, has been demonstrated to be effective in wastewater treatment due to its optimal phosphorus removal efficiency and its capacity for equilibrium adsorption.

Acknowledgement

The paper was written within the framework of a Ph.D. thesis prepared by Beata Zawadzka, from the project no DWD/5/0332/2021 financed by the Ministry of Education and Science (Poland) entitled "Development of guidelines for design and operation and implementation of a chemisorption modular phosphorus removal system in a selected wastewater treatment plant".

REFERENCES

1. Gubernat S, Masłoń A, Czarnota J, Koszelnik P. Reactive materials in the removal of phosphorus compounds from wastewater—A review. *Materials*. 2020;13(15): 3377.
2. Siwek H, Bartkowiak A, Włodarczyk M. Adsorption of Phosphates from Aqueous Solutions on Alginate/Goethite Hydrogel Composite. *Water*. 2019; 11(4): 633.
3. Hernández-Navarro C, Pérez S, Flórez E, Acelas N, Muñoz-Saldaña J. Sargassum macroalgae from Quintana Roo as raw material for the preparation of high-performance phosphate adsorbent from aqueous solutions. *J Environ Manage*. 2023; 342: 118312.
4. Arenas-Montañó V, Fenton O, Moore B, Healy MG. Evaluation of the fertiliser replacement value of phosphorus-saturated filter media. *Journal of Cleaner Production*. 2021; 291: 125943.
5. Almanassra IW, Kochkodan V, McKay G, Atieh MA, Al-Ansari T. Review of phosphate removal from water by carbonaceous sorbents. *J Environ Manage*. 2021; 287: 112245.
6. Usman MO, Aturagaba G, Ntale M, Nyakairu GW. A review of adsorption techniques for removal of phosphates from wastewater. *Water Science and Technology*. 2022; 86(12): 3113–3132.
7. Al-Ghouti MA, Da'ana DA. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review.

- Journal of hazardous materials. 2020; 393: 122383.
8. Kong L, Adidharma H. A New Adsorption Model Based on Generalized van der Waals Partition Function for the Description of All Types of Adsorption Isotherms. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 375: 122112.
9. Ayawei N, Ebelegi A, Donbebe W. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Hindawi Journal of Chemistry*. 2017; 11.
10. Ramirez-Muñoz A, Pérez S, Flórez E, Acelas N. Recovering phosphorus from aqueous solutions using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) toward sustainability through its transformation to apatite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021; 9(5): 106225.
11. Cieślak B, Koniczka P. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*. 2017; 142: 1728–1740.
12. Sorensen BL, Dall OL, Habib K. Environmental and resource implications of phosphorus recovery from waste activated sludge. *Waste Manag*. 2015; 45: 391–399.
13. Bus A, Karczmarczyk A. Properties of lime-siliceous rock opoka as reactive material to remove phosphorus from water and wastewater. *Infrastructure and Ecology of Rural Areas*. 2014(II/1). (in Polish)
14. Józwiakowski K, Gajewska M, Pytka A, Marzec M, Gizińska-Górna M, Jucherski A, et al. Influence of the particle size of carbonate-siliceous rock on the efficiency of phosphorus removal from domestic wastewater. *Ecological Engineering*. 2017; 98: 290–296.
15. Kasprzyk M, Gajewska M. Phosphorus removal by application of natural and semi-natural materials for possible recovery according to assumptions of circular economy and closed circuit of P. *Science of the Total Environment*. 2019; 650: 249–56.
16. Kacprzak MJ, Sobik-Szołtysek J. The opoka-rock in N and P of poultry manure management according to circular economy. *Journal of Environmental Management*. 2022; 316: 115262.
17. Kasprzyk M, editor. Treatment Wetland effluent quality improvement by usage sorbents of various origin. *E3S Web of Conferences*; 2019: EDP Sciences.
18. <http://www.ceramika-kufel.pl/rockfos/> (Accessed: 10.05.2024).
19. Renman A, Renman G. Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material Polonite in wastewater filtration systems. *Chemosphere*. 2010; 79(6): 659–664.
20. Jucherski A, Walczowski A, Bugajski P, Józwiakowski K, Rodziewicz J, Janczukowicz W, et al. Long-term operating conditions for different sorption materials to capture phosphate from domestic wastewater. *Sustainable Materials and Technologies*. 2022; 31: e00385.
21. Kasprzyk M, Węglar J, Gajewska M, editors. Analysis of efficiency of phosphates sorption by different granulation of selected reactive material. *E3S Web of Conferences*; 2018: EDP Sciences.
22. Kasprzyk M, Czerwionka K, Gajewska M. Waste materials assessment for phosphorus adsorption toward sustainable application in circular economy. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021; 168: 105335.
23. Pytka-Woszczyło A, Różańska-Boczna M, Gizińska-Górna M, Marzec M, Listosz A, Józwiakowski K. Efficiency of filters filled with rockfos for phosphorus removal from domestic sewage. *Advances in Science and Technology Research Journal*. 2022; 16(4): 176–188.
24. Zawadzka B, Siwiec T, Marzec M, Józwiakowski K, Listosz A. Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study. *Water*. 2023; 15(15): 2703.
25. ISO P. 6878 Water Quality—Determination of Phosphorus—Spectrometric Method with Ammonium Molybdate. Polish Committee for Standardization; Warszawa, Poland. 2006.
26. ISO P. 10523 Water quality - Determination of pH. Polish Committee for Standardization; Warszawa, Poland. 2012.
27. Wawrzekiewicz M. Removal of C.I. Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 217: 414–425.
28. Nastawny M, Jucherski A, Walczowski A, Józwiakowski K, Pytka A, Gizińska-Górna M, et al. Preliminary evaluation of selected mineral adsorbents used to remove phosphorus from domestic wastewater. *Chemical Industry*. 2015; 94(10): 1762–1766. (in Polish)
29. Zamparas M, Gianni A, Stathi P, Deligiannakis Y, Zacharias I. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Applied Clay Science*. 2012; 62: 101–106.
30. Huang W, Yu X, Tang J, Zhu Y, Zhang Y, Li D. Enhanced adsorption of phosphate by flower-like mesoporous silica spheres loaded with lanthanum. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015; 217: 225–232.
31. Liu X, Zhang L. Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technology*. 2015; 277: 112–119.
32. Campos NF, Barbosa CM, Rodríguez-Díaz JM, Duarte MM. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*. 2018; 36(7–8): 1405–1421.
33. Snoudi Hassani EM, Azzouni D, Alanazi MM,

- Mehdaoui I, Mahmoud R, Kabra A, et al. Innovative plant-derived biomaterials for sustainable and effective removal of Cationic and Anionic dyes: kinetic and thermodynamic study. *Processes*. 2024; 12(5): 922.
34. Tsihranska I, Hristova E. Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones. *Bulgarian Chemical Communications*. 2011;43(3): 370-7.
35. Zamri NII, Zulmajdi SLN, Daud NZA, Mahadi AH, Kusriani E, Usman A. Insight into the adsorption kinetics, mechanism, and thermodynamics of methylene blue from aqueous solution onto pectin-alginate-titania composite microparticles. *SN Applied Sciences*. 2021; 3: 1–16.
36. Gupta SS, Bhattacharyya KG. Adsorption of Ni (II) on clays. *Journal of colloid and interface science*. 2006; 295(1): 21–32.
37. Wu F-C, Tseng R-L, Juang R-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 150(2–3): 366–373.
38. Wang L, Zhang J, Zhao R, Li Y, Li C, Zhang C. Adsorption of Pb (II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresource technology*. 2010; 101(15): 5808–5814.
39. Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M, Naffrechoux E. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling. *Chemical engineering journal*. 2008; 143(1–3): 73–84.
40. Largitte L, Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical engineering research and design*. 2016;109:495–504.
41. Chutkowski M, Petrus R, Warchol J, Koszelnik P. Sorption equilibrium in processes of metal ion removal from environment. Statistical verification of mathematical models. *Przemysł Chemiczny*. 2008; 87(5): 436–438.
42. Ho Y-S, Chau W-T, Hsu C-S, Huang C-T. Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent. *Hydrometallurgy*. 2004;73(1–2):55–61.
43. Ho Y-S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*. 1999; 34(5): 451–65.
44. Bus A. Assessment of sorption properties and kinetic reaction of phosphorus reactive material to limit diffuse pollution. *Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW Land Reclamation*. 2017; 49(3).
45. Eljamal O, Okawauchi J, Hiramatsu K, Harada M. Phosphorus sorption from aqueous solution using natural materials. *Environmental earth sciences*. 2013; 68: 859–863.
46. Osama E, Junya O, Kazuaki H. Removal of phosphorus from water using marble dust as sorbent material. *Journal of Environmental Protection*. 2012; 2012.
47. Riahi K, Chaabane S, Thayer BB. A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers in batch mode. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2017;21:S143–S52.
48. Özacar M. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of phosphorus on calcined alunite. *Adsorption*. 2003; 9: 125–132.
49. Letshwenyo MW, Mokokwe G. Phosphorus and sulphates removal from wastewater using copper smelter slag washed with acid. *SN Applied Sciences*. 2021; 3: 1–18.
50. Guo H, Qin Q, Chang J-S, Lee D-J. Modified alginate materials for wastewater treatment: Application prospects. *Bioresource Technology*. 2023;387:129639.
51. Gao X, Guo C, Hao J, Zhao Z, Long H, Li M. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives. *Int J Biol Macromol*. 2020; 164: 4423–4434.
52. Fu L, Li J, Wang G, Luan Y, Dai W. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2021; 217: 112207.
53. Brogowski Z, Renman G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2004; 13(1): 15–20.
54. Cucarella V, Zaleski T, Mazurek R. Phosphorus sorption capacity of different types of opoka. *Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW Land Reclamation*. 2007(38): 11–18.
55. Johansson L. Industrial by-products and natural substrata as phosphorus sorbents. *Environmental technology*. 1999; 20(3): 309–316.
56. Nilsson C. Phosphorus removal in reactive filter materials: factors affecting the sorption capacity: KTH Royal Institute of Technology; 2012.
57. Józwiakowski K. Experiment of increasing effectiveness of phosphorus removal in a model of wastewater treatment plant. *Agricultural Engineering*. 2006; 10(5)(80): 249–56. (in Polish)
58. Johansson L, Hylander L. Phosphorus removal from waste water by filter media: Retention and estimated plant availability of sorbed phosphorus. *Problematic Notebooks of the Progress of Agricultural Sciences*. 1998;458.
59. López-Luna J, Ramírez-Montes LE, Martínez-Vargas S, Martínez AI, Mijangos-Ricardez OF, González-Chávez MdCA, et al. Linear and non-linear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. *SN Applied Sciences*. 2019; 1: 1–19.
60. Ho Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*.

- 2006;136(3): 681–689.
61. Dada A.O, Adekola F.A, Odegunmi E.O, Ogunlaja A.S, Bello O.S. Two–three parameters isotherm modeling, kinetics with statistical validity, desorption and thermodynamic studies of adsorption of Cu (II) ions onto zerovalent iron nanoparticles. *Scientific reports*. 2021; 11(1): 16454.
62. Jucherski A, Nastawny M, Walczowski A, Józwiakowski K, Gajewska M. Testing the suitability of alkaline filter materials for phosphate removal from biologically treated domestic wastewater. *Environmental Protection*. 2017; 39(1). (in Polish)
63. Westholm L.J. Substrates for phosphorus removal—Potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water research*. 2006; 40(1): 23–36.
64. Cucarella V, Renman G. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments—a comparative study. *Journal of environmental quality*. 2009; 38(2): 381–392.

11.4., „Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study” (Publikacja nr 4). Zawadzka B., Siwiec T., Marzec M., Józwiakowski K., Listosz A., Water, 2023, 15, 2703. <https://doi.org/10.3390/w15152703>

Article

Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study

Beata Zawadzka ^{1,2}, Tadeusz Siwiec ¹, Michał Marzec ^{1,*}, Krzysztof Jóźwiakowski ¹ and Agnieszka Listosz ¹

¹ Department of Environmental Engineering and Geodesy, University of Life Sciences in Lublin, Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin, Poland; beata.zawadzka@up.lublin.pl (B.Z.); tadeusz.siwiec@up.lublin.pl (T.S.); krzysztof.jozwiakowski@up.lublin.pl (K.J.); agnieszka.listosz@up.lublin.pl (A.L.)

² Mirosław Zalewski MONT-SAN, Rogoźnica 75, 21-560 Międzyrzec Podlaski, Poland

* Correspondence: michal.marzec@up.lublin.pl



Citation: Zawadzka, B.; Siwiec, T.; Marzec, M.; Jóźwiakowski, K.; Listosz, A. Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study. *Water* **2023**, *15*, 2703. <https://doi.org/10.3390/w15152703>

Academic Editor: Andrea G. Capodaglio

Received: 27 June 2023

Revised: 24 July 2023

Accepted: 25 July 2023

Published: 27 July 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Chemical phosphorus removal in wastewater treatment plants can be carried out by precipitation with iron or aluminum salts or by filtering wastewater through a bed of active sorptive material. This work aimed to investigate whether using a meander flow filter filled with the sorption material Rockfos® would improve phosphorus removal efficiency in a selected wastewater treatment plant. Tests were performed under laboratory conditions using a model of a meander flow filter and a similar filter under field conditions at full technical scale. This filter was the final element of a hybrid constructed wetland located in the village of Białka in the municipality of Dębowa Kłoda in southeastern Poland. A laboratory model of a phosphorus removal filter with vertical incomplete baffles forcing a meandering water flow was constructed to determine the hydraulic conditions of the flow. After one year of operation, the filter with horizontal wastewater flow operating at its full technical scale (without meanders) was modified by inserting appropriate baffles that were analogous to those in the laboratory model. The analysis of the hydraulic conditions in the laboratory model showed that, under the assumed conditions, wastewater flows through the filter layer in a laminar motion, so such filters can be modeled using the Kozeny–Carman formula. It was shown that, after approximately a year of operation in a filter operating at full technical scale, before modification, dead spaces formed, thus causing the channel and primarily surface flow of wastewater. The phosphorus removal efficiency during this test period averaged 9.4%. After introducing baffles and forcing meander flow in the filter chamber, the efficiency increased to 40.6%. The results indicate that meander flow filters can improve phosphorus removal efficiency in small wastewater treatment plants.

Keywords: wastewater treatment; phosphorus removal; meander flow filter; Rockfos®

1. Introduction

Phosphorus is widely recognized as a significant component of water pollution [1]. The presence of phosphorus in surface waters is mainly caused by human activities, including the discharge of untreated or inadequately treated domestic and industrial wastewater directly into aquatic ecosystems [2]. Raw wastewater's phosphorus comes primarily from fecal matter, food residues, and detergents [1]. It is a nutrient, and its excessive concentration in water causes eutrophication, thereby resulting in the intensive growth of algae and cyanobacteria, the deterioration of water quality, and the imbalance of water ecology [1,3,4]. Therefore, it is crucial to intensify phosphorus removal from wastewater to reduce its negative environmental impact.

Biological and chemical methods are used to remove phosphorus compounds from wastewater [5]. The chemical removal of phosphorus from wastewater in classical treatment

plants is carried out by precipitation with PIX (the trade name of a coagulant based on iron III sulfate), PAX (trade name of a coagulant based on polyaluminium chloride), lime, or other similarly acting chemicals of hardly soluble salts, as well as the removal of phosphorus by the formation of struvite, hydroxyapatite, etc. [6,7]. It provides an opportunity to conduct phosphorus recovery [8,9] for agricultural use. The use of sludge from wastewater treatment plants for phosphorus recovery is vital, since its reserves in nature are small and are decreasing significantly [10].

Another way to chemically remove phosphorus from wastewater is to filter it through an active filter bed [11,12], which, using sorption [13] and ion exchange processes, retains phosphorus primarily in the form of phosphates. This method of phosphorus removal is used in wastewater treatment plants at the end of the process line when the wastewater is already free of organic pollutants. In the literature, one can find publications in which various minerals and reactive materials were studied [14–22]. Among them, carbonate-silica rock (ophiolite) has also been mentioned as a sorbent with a high capacity to absorb phosphorus [12,18,23–25].

Opoka is a transition rock between carbonate and siliceous that is mainly formed from fine organic debris. In the inhomogeneous structure of the bed, there are remains of fragmented organic detritus, especially bivalves and borers, as well as numerous sponge needles [23,24,26]. Opoka is divided into heavy opoka containing a higher mass proportion of calcium carbonate and light opoka with a predominance of silica (SiO_2) [24]. Heavy opoka is better suited for removing phosphorus, especially those amounts fixed at approximately 900 °C, as they become more reactive due to the formation of calcium oxide. Considerable research has been devoted to natural and calcined opoka forms [23,24,27,28].

The use of opoka and its derivatives as sorbents on a full technical scale is currently limited to small wastewater treatment plants, mainly those constructed in wetland in southeastern Poland [18,29–31]. Due to its availability, a material with the trade name Rockfos[®], which is produced for wastewater treatment, is becoming more widely used in this area. It is produced by decarbonizing (high-temperature firing) the opoka, thereby making it a much more reactive material toward phosphorus than natural opoka [32]. Laboratory studies indicate that, with this material and a sufficiently long contact time, it is possible to remove more than 90% of the total phosphorus from wastewater [12]. In contrast, preliminary studies conducted on a full technical scale have shown a phosphorus removal efficiency of about 40% [18]. The efficiency of phosphorus sorption depends mainly on the flow conditions and the contact time of the wastewater with the sorption material; hence, the plants in operation are most often in the form of chambers with the forced vertical sewage flow through the filter bed [18]. It is possible to use filters in the shape of longitudinal troughs with a horizontal flow. However, in this case, regardless of the method of wastewater supply, there is a risk of specific flow paths limiting the effective use of the entire volume of the filter fill, which may result in a reduction in the efficiency of phosphorus removal from the wastewater. However, there is a lack of research on the practical application of rock-filled filters with horizontal wastewater flows in the filter chamber.

This study aimed to investigate whether using a meander flow filter filled with modified carbonate-silica rock (Rockfos[®]) would improve the efficiency of phosphorus removal in a selected wastewater treatment plant. The solution's novelty lies in using vertical baffles in the longitudinal filter to force the meander flow of the wastewater and increase the flow path and contact time of the wastewater with the filter material. The study involved analyzing flow conditions in a laboratory model and then evaluating its phosphorus removal efficiency under real-world conditions after fabricating a full-scale filter.

2. Materials and Research Methods

2.1. Characteristics of Rockfos[®] Material

The Rockfos[®] material used in the study was produced from an opoka rock quarried near Piaski in Lublin Province. The material was formed by heat treatment of the rock

at 900 °C. The material was subjected to analysis of the elemental composition of the substance by measuring characteristic radiation spectra—specifically, X-ray fluorescence. An XRF MiniPal 4 spectrometer from PANalytical (Malvern, UK) was used in the study. The weight % of elements and compounds in the test material was determined. It was characterized by a CaO content of 43.336% by weight and a SiO₂ content of 36.047% (Table 1). The composition of Rockfos[®] material also had a significant share of Al₂O₃—approximately 6% by weight. Other compounds were present in small amounts, less than 3% by weight (Table 1). The granulation of the material was 2–5 mm. Rockfos[®] material has a porosity of 54%. The reaction of the material is alkaline, and its pH is 11–12 [18,32].

Table 1. The chemical composition of the material Rockfos[®] [18,32].

Component	Percentage [% by Weight]
CaO	43.336
SiO ₂	36.047
Al ₂ O ₃	5.932
Na ₂ O	2.856
Fe	1.340
MgO	0.938
TiO ₂	0.960
S	0.654
K ₂ O	0.489
P	0.480
Cl	0.237
MnO	0.117

2.2. Construction of the Laboratory Model

For the hydraulic and technological analysis of opoka filters, a laboratory-scale stand shown in Figure 1 was built.

The filter model was made in the form of a rectangular tank with the following dimensions: length—0.80 m, width—0.20 m, and height—0.50 m (Figure 1). The tank was made entirely of sheets of transparent plastic (PLEXI). The interior of the tank was divided by 3 partitions into 4 chambers with dimensions (length/width) of 0.20 m × 0.20 m. The partitions between chambers A, B, C, and D were installed 0.05 m above the bottom of the tank and reached the top edge. The baffle between chambers B and C reached from the bottom of the tank to a height of 0.25 m. The connections of the baffles to the bottom and sidewalls of the tank were constructed to be airtight. At the rear wall of the tank, at a height of 0.30 m, a drain hole with a diameter of 25 mm was made. All tank chambers were filled to a height of 0.25 m with filter material (sand and Rockfos[®]) for the experiments. The supply of water to the model during the hydraulic tests was through chamber A, from which the water flowed, in turn, through chambers B, C, and D up to the outflow hole. The division of the tank into chambers and the arrangement of baffles forced the water to flow in a meandering manner, in chambers A and C—down the filter bed, in chambers B and D—moving upward. The appearance of the stand during operation with the sand bed and Rockfos[®] rock is shown in Figure 2.

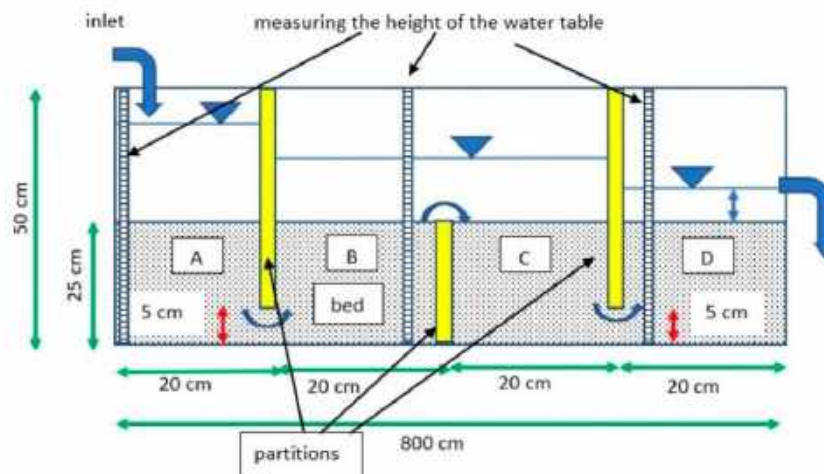


Figure 1. Scheme of a laboratory-scale filter model.

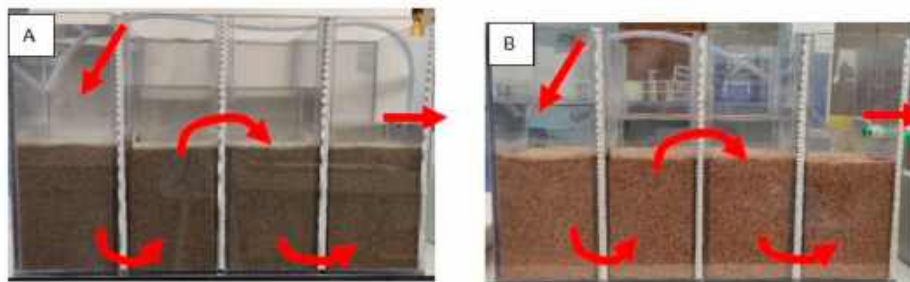


Figure 2. Photograph of a laboratory model filled with sand (A) and Rockfos® (B).

2.3. Laboratory Model Testing Methodology

The purpose of the laboratory model tests was to determine the hydraulic conditions of water flow through the meander-flow bed to determine the relationship between the water flow rates and the water layer heights in chambers A and D. This relationship is essential in designing the volume and height of the walls concerning the height of the bed. This relationship is essential in adjusting the filter's capacity for the requirements of a particular wastewater treatment plant as a filter for phosphorus removal.

Quartz sand was used as a reference level, because it is a mineral with well-defined filtration conditions [33]. In classical modeling of filtration conditions, flow through porous material is described by Ergun's Formula (1) as a universal solution, including laminar, transient, and turbulent motion:

$$\frac{H}{L} = \frac{k_1 \cdot \mu \cdot (1 - \varepsilon_0)^2}{\rho_f \cdot g \cdot \varepsilon_0^3} \cdot \left(\frac{6}{\psi \cdot d_s} \right)^2 \cdot V + \frac{k_2 (1 - \varepsilon_0)}{g \cdot \varepsilon_0^3} \cdot \left(\frac{6}{\psi \cdot d_s} \right) \cdot V^2, \quad (1)$$

where:

H —height of pressure loss differences in the height of water tables in adjacent chambers;

L —bed layer height;

k_1 and k_2 —respective constants of 150/36 and 1.75/6 [34,35];
 μ —dynamic viscosity coefficient of water, dependent on temperature;
 ϵ_0 —bed porosity in a stable state (without flow);
 g —gravitational acceleration;
 ρ_f —water density;
 ψ —sphericity of the bed grains;
 d_s —equivalent diameter of bed grains: $d_s = \sqrt{d_{max} \cdot d_{min}}$;
 V —velocity of water through the bed: $V = \frac{Q}{F}$;
 Q —flow rate;
 F —crosssectional area to the direction of water flow.

Ergun's formula consists of two members. The first member is a linear function of filtration velocity V and refers to laminar flow, and the second member is a quadratic function of filtration velocity V^2 that refers to turbulent flow. The limits of each flow type are determined by the Reynolds number described by Equation (2) [36,37]:

$$Re = \frac{v \cdot d_{eq} \cdot \rho}{\mu} \quad (2)$$

where v is the flow velocity through the filter calculated as the ratio of the liquid flow rate to its crosssectional area, d_{eq} is the equivalent diameter of the bed grains, ρ is the density of water, and μ is the dynamic viscosity coefficient. Water flows through the porous material with laminar motion if $Re < 6$, with transitional motion if $6 < Re < 300$, and with turbulent motion if $Re > 300$ [38].

In practice, filtration conditions rarely correspond to turbulent motion. As a rule, either laminar motion (Reynolds number $Re < 6$) or transient motion ($Re > 6$) at which there is no clear dominance of either a laminar or turbulent flow [38]. If there is laminar motion in the filter under study, that is, at low values of Re , the Kozeny–Carman formula given below is used (3):

$$\frac{H}{L} = \frac{180 \cdot \mu \cdot (1 - \epsilon_0)^2}{\rho_f \cdot g \cdot \epsilon_0^3} \cdot \left(\frac{1}{\psi \cdot d_s} \right)^2 \cdot V \quad (3)$$

In the first stage of hydraulic testing, the laboratory model was filled with a quartz strip with a grain diameter of 1.0–1.6 mm. The tests measured the height of the water tables in each model part as a function of the water flow rate. The water flow conditions through the filter layers in each model chamber were analyzed at water flow rate levels ranging from 0.023 to 0.096 m³/h.

The study of each flow rate variant followed the same procedure. It first included establishing the inflow rate into the model at a preset level. Stabilizing the level of the water table in each chamber of the model meant equalizing the flux of water flowing into and out of the model. Once the water tables in each chamber were stabilized, readings of their heights were taken using meters mounted on the model's walls. After the height readings of the water tables were taken, the water flow rate was measured again using a measuring cylinder. The measurement was performed for 5 repetitions, and the arithmetic mean was calculated for further calculations. The same procedure was followed to test further variants regarding the water flow rate.

In the second stage of testing, the bed in the model was replaced. Crushed Rockfos® material with a 1.0–1.6 mm granulation, the same as the sand tested in the first stage, was used as the fill. The height of the filter bed was also identical—0.25 m. The difference between the sand and the Rockfos® material was the bed's different grain shapes and porosity [39], thus resulting from different sourcing sources. Sand is a natural component of the environment that shows a shape close to being spherical [33], while Rockfos® is a fossil rock created by being crushed and burned. After preparing the model, the relationship between the heights of the water tables in the various chambers of the model and the water flow rate were analyzed using the same procedure as in the first stage of the experiment.

Six variants of the water flow rate were analyzed. The results of the measurements were compared with those obtained for quartz sand.

2.4. Construction of a Full-Scale Technical Filter

The main assumptions of the design of the laboratory model, i.e., the layout of the baffles, the proportions of the dimensions, and the height of the beds, were also applied to the full technical scale of the wastewater treatment plant operating in the village of Białka in southeastern Poland (Dębowa Kloda commune) (51°32′06″ N 23°00′21″ E). The wastewater treatment plant is designed to dispose of domestic sewage flowing in through the sewer network from the village of Białka and sewage delivered by a septic tank fleet from no-outflow tanks. The average capacity of the treatment plant is 180 m³/d. The wastewater treatment process uses 6 hybrid ground-plant bed systems with vertical and horizontal wastewater flows. The technological system of the wastewater treatment plant also uses 3 filters to remove phosphorus from biologically treated wastewater before it is discharged into a receiving water body (Figure 3).

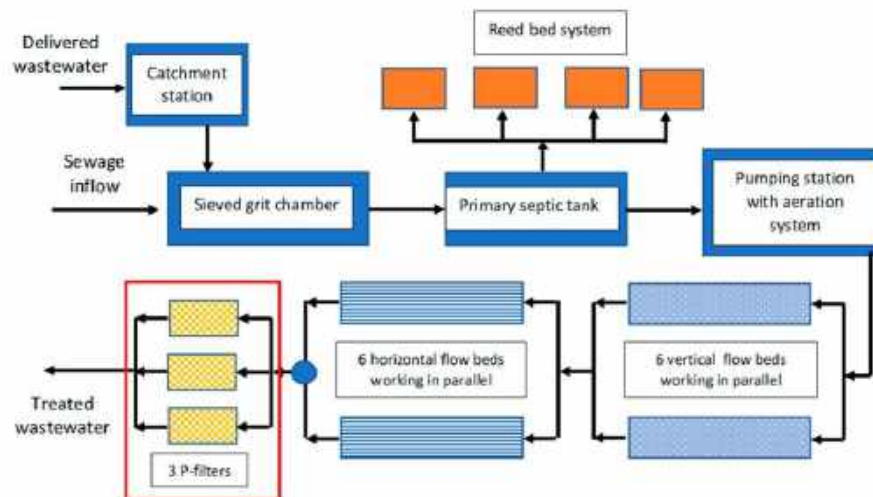


Figure 3. Scheme of the sewage treatment plant in Białka, Dębowa Kloda commune.

Filters for removing phosphorus from wastewater are in the shape of rectangular tanks made of reinforced concrete construction. Each tank had the following dimensions: length—6.0 m, width 2.0 m, and height 2.0 m. They were filled with Rockfos[®] material with granulation of 2.0–5.0 mm, and the height of the filter bed was 1.0 m (Figure 4). The wastewater inflow to each tank is carried out by perforated pipes at the bottom of the front wall. The outflow of treated wastewater to the receiver is located at the rear wall of each tank at a height of approximately 1.0 m above the bottom.

According to the design guidelines, the wastewater pressure fed to the filters flowed through the entire fill layer to the outflow overflow. During one year of operation, it became apparent that the filters were not eliminating phosphorus from the wastewater, which may have been related to the nature of the wastewater flow. The large mass of the filter beds most likely formed channels through which the wastewater flowed rapidly with limited contact with the Rockfos[®] grains (Figure 4). After more detailed observation and analysis, it was observed that the wastewater, after entering the bed through perforated pipes, flowed upward rather quickly and then flowed up the upper layers of the filter bed or even partially along the bed's surface up to the outlet wall.

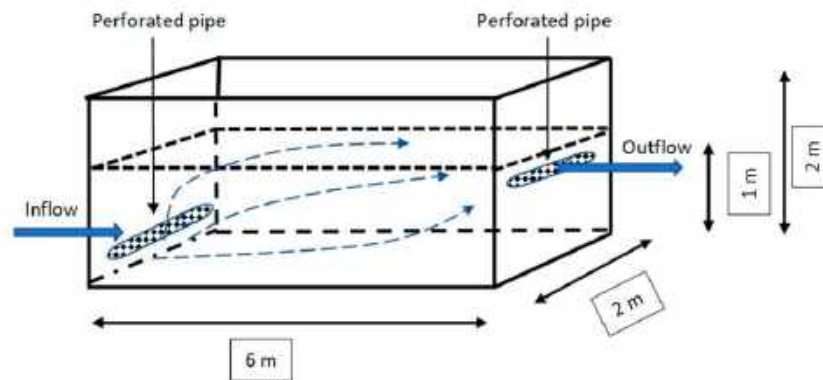


Figure 4. Diagram of the filter for removing phosphorus before modification.

Therefore, modifications were made to the design of the filters. Three cross-baffles were installed in each filter. The first baffle was installed at a distance of 1.0 m from the front (inlet) wall, the second at 3.0 m, and the third at 5.0 m. The same assumptions were used in the laboratory model when installing the baffles. The first and third baffles were installed 0.4 m above the bottom of the tank, with their upper edge reaching above the wastewater table. The second baffle was installed near the bottom, and its height was 0.6 m (Figure 5).

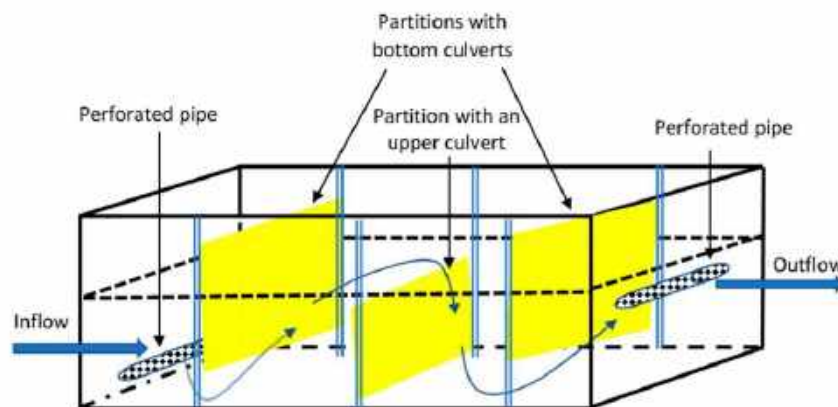


Figure 5. Diagram of the filter for removing phosphorus after modification.

A view of one of the filters during the installation of the baffles is shown in Figure 6. Installing the baffles resulted in a forced meander flow of wastewater between the inlet and outlet (Figure 5). Lengthening the flow path and forcing changes in the direction and velocity (varying crosssectional areas of the wastewater stream) were expected to result in prolonged contact between the wastewater and the bed (Rockfos® material) that would consequently increase the effects of phosphorus removal from the wastewater.



Figure 6. Photos of filter during montage of walls.

2.5. Analytical Methods and Statistical Analysis

Analysis of the removal of total phosphorus during the flow of biologically treated wastewater through filters filled with Rockfos® material, that is, full-scale technical analysis, was carried out based on the study's results, which were collected in 2020–2022. Wastewater samples were analyzed monthly at two points: at the inlet to the filters with a Rockfos® bed and at the outlet from the filters (Figure 3). A total of 24 measurement series were performed: 16 in the period before the modification of the filter design and 8 series after the modification of the filters.

The pH and total phosphorus concentration were determined in the wastewater samples. The pH was determined using an ORION Star A329 meter (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). Total phosphorus was determined by a spectrophotometric method with oxidation of the test sample in a thermoreactor at 120 °C for 30 min. Measurements were made with a NANOCOLOR® UV-VIS spectrophotometer (Macherey-Nagel, Düren, Germany). The sampling, transport, and processing of samples and their analysis were performed following Polish standards (PN-ISO 5667-10:2021-11 [40]; PN-EN ISO 6878:2006 [41]; PN-EN ISO 10523:2012 [42]).

To correctly highlight the results, selected statistical measures were calculated: the mean, median, standard deviation, coefficient of variation defined as the ratio of the standard deviation to the mean, and maximum and minimum values.

Based on the average phosphorus concentrations in the influent (C_{in}) and effluent from the beds (C_{out}), the average phosphorus removal efficiency (η) was calculated according to the following Formula (4):

$$\eta = 100 \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}} \right) [\%]. \quad (4)$$

3. Results and Discussion

3.1. Hydraulic Flow Conditions through the Bed in a Laboratory Model

The results of the flow rate and water table heights “a”, “b”, and “c” are shown in Table 2.

The flow velocity was constantly changing during the flow of water through the bed in the laboratory model. It was due to changes in the crosssectional area. Initially, water flows down the entire crosssectional area of chamber A equaled to 0.04 m² (0.2 m × 0.2 m) and then narrowed so that, at the bottom, it flowed through an opening under the baffle of 0.01 m² (0.2 m × 0.05 m). After entering chamber B, it flowed upward, which increased the crosssectional area to 0.04 m². The pressure loss for such water movement as a function of the flow rate through the sand is shown in Figure 7, and that through the Rockfos® is shown in Figure 8. Because of the continuous changes in the crosssectional area and, thus, the continuous changes in the velocity, the horizontal axis

was dimensioned as the flow rate rather than the velocity. In Figures 7 and 8, the blue points indicate those flow rates calculated using Ergun's Formula (1), which assumed that, initially, over a length of 15 cm, the water flowed through an entire crosssectional area and then the flow narrowed, thus flowing through smaller and smaller crosssectional areas. For calculating the pressure losses, successive layers with a height of 1 cm were assumed, and the calculated crosssectional area was the field in the middle of each layer. The total pressure loss calculated in this way was related to the differences in the water levels in the adjacent chambers. The method of the procedure is shown in Figure 9.

Table 2. Measurement results of water level height in individual chambers as a function of water flow rate.

Parameter	Unit	Sand Bed Model						
Flow rate	m ³ /h	0.091	0.081	0.067	0.060	0.053	0.047	0.045
Height "a"	cm	47.2	43.5	40.5	39.7	39.2	37.7	37.4
Height "b"	cm	36.3	35.1	34.0	33.5	33.2	32.5	32.4
Height "c"	cm	29.7	29.6	29.5	29.4	29.4	29.4	29.4
Parameter	Unit	Rockfos [®] Bed Model						
Flow rate	m ³ /h	0.096	0.079	0.067	0.059	0.050	0.033	0.023
Height "a"	cm	47.5	43.5	42.0	40.3	38.45	35.4	33.6
Height "b"	cm	39.8	37.7	36.3	35.5	34.4	32.55	31.5
Height "c"	cm	29.85	29.8	29.6	29.6	29.45	29.3	29.2

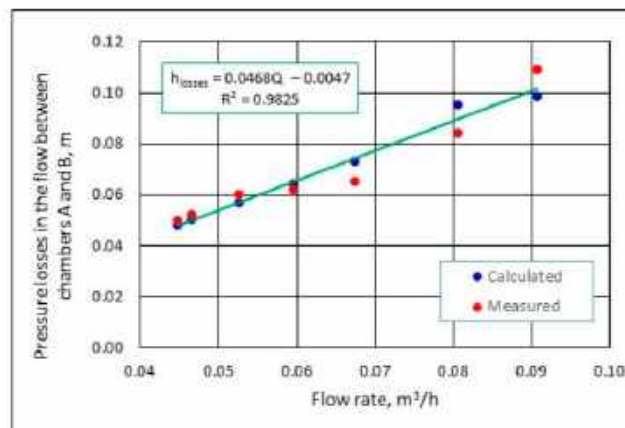


Figure 7. Dependence of pressure losses when water flowed through sand from chamber A to B as a function of flow rate.

The total pressure loss imaged by the difference in water tables between chambers A and D as a function of the flow rate is shown in Figure 10.

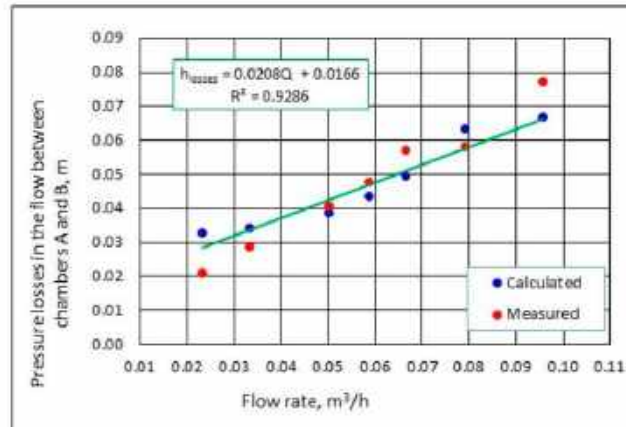


Figure 8. Dependence of pressure losses when water flowed through Rockfos[®] from chamber A to B as a function of flow rate.

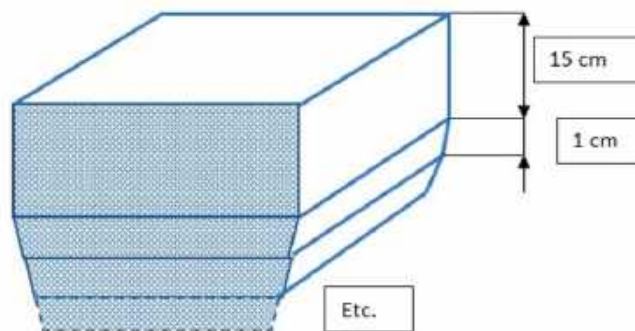


Figure 9. Schematic division of the filtration layer into design sublayers.

Due to the low Reynolds numbers ($0.31 \div 2.51$) values in the various sections, the water flow in the sand layer and the Rockfos[®] material were concluded to be in laminar motion. It was found because, in the pressure losses calculated by Ergun's formula for the filter under study, the member responsible for the laminar motion contributed approximately 99.9% to the motion and contributed 0.1% for the turbulent motion. For this reason, the Kozeny–Carman formula [43] was used for the analysis. As the graph in Figure 10 shows, the effect of varying deposit types on the total pressure loss shown by the difference in water tables in the initial (A) and final (D) chambers was negligible. The points were arranged along a straight line, and their increasing tendency was a function of the increasing water flow rate. Tests on a laboratory model made it possible to design the filter volume and bed height interrelationship to achieve the required throughput under practical conditions in a specific wastewater treatment plant.

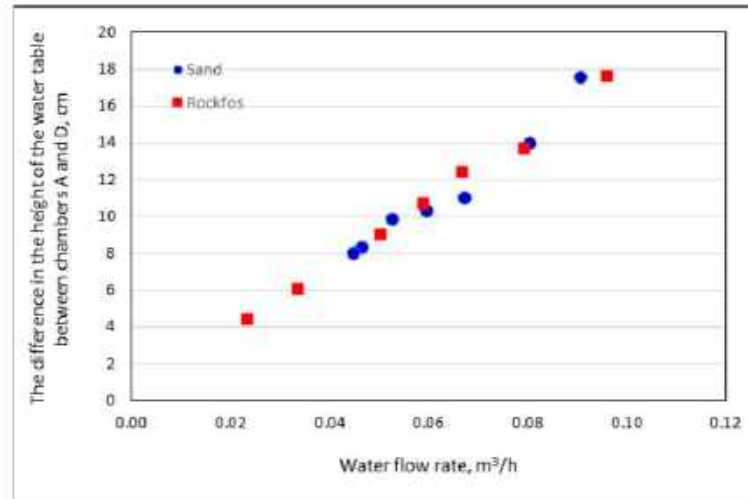


Figure 10. Dependence of pressure losses when water flowed through Rockfos[®] from chamber A to D as a function of flow rate.

Water with a blue dye from Blueway was used to identify and visualize the course and areas of the water seepage through the model chambers during the meander flow. The results of observing the movement of the colored liquid stream are shown in Figure 11.



Figure 11. Freeze frames showing the course and position of the flow stream through individual chambers of the model.

In the upper part of the first chamber, the water flow was uniform and took place over the entire surface of the bed. Furthermore, due to the lower constrictions (between chambers A, B, C, and D) and upper constrictions (between chambers B and C) in the baffles, the flow area narrowed and concentrated before and after the constrictions. Notably, the flow between chambers B and C occurred directly above the baffle, while the upper liquid layer took little part in the circulation. Nevertheless, with the use of baffles and forced flow through all the chambers, the use of the filter material was higher than in the filters operating without baffles. This picture explains the uneven water table heights between chambers A–B and C–D. The unequal crosssectional areas concerning the flow rate of the flowing water affected the changes in the filtration velocity and, consequently, the different heights of the pressure losses.

3.2. Efficiency of Phosphorus Removal in a Full-Scale Technical Filter

Before its modification, studies of the total phosphorus concentration in the influent and effluent from the filter operating at the full technical scale of the Białka WWTP were carried out from October 2020 to February 2022. Due to the insufficient phosphorus removal efficiency that was measured in March and April 2022, all three filter chambers were modified by introducing additional baffles to force a meandering wastewater flow. Up to the time of the modification, 16 measurement series were carried out, while, after the modification, 8 series were carried out (from May to December 2022). The results of the tests are shown in Table 3, and the changes in the total phosphorus removal efficiency due to the introduction of the baffles are shown in Figures 12–14.

Table 3. Basic statistics of total phosphorus concentration in wastewater flowing in and out of filters with Rockfos® material.

Statistics Indicators	Before Modification (<i>n</i> = 16)				After Modification (<i>n</i> = 8)			
	TP [mg/L]		pH		TP [mg/L]		pH	
	In	Out	In	Out	In	Out	In	Out
Average	0.90	0.82	-	-	1.25	0.74	-	-
Median	0.48	0.47	7.245	7.73	0.89	0.52	7.115	9.275
Min	0.18	0.14	6.81	6.86	0.29	0.11	6.76	8.28
Max	4.62	3.80	7.91	8.55	3.36	2.01	7.49	10.43
SD	1.04	0.89	-	-	0.99	0.58	-	-
Cv [%]	115.1	109.7	-	-	79.1	78.0	-	-

Notes: *n*—number of samples; TP—total phosphorus; Cv—coefficient of variation; SD—standard deviation.

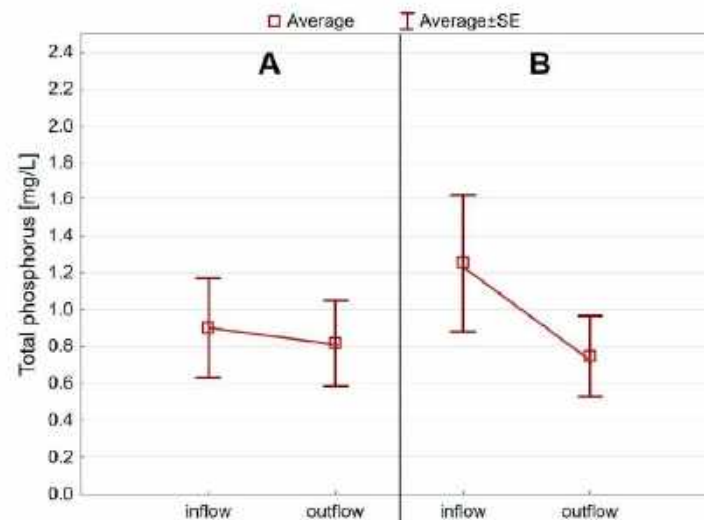


Figure 12. Average concentrations of total phosphorus in influent and effluent from filters with Rockfos® material (A—before modification; B—after modification). Notation: SE—standard error.

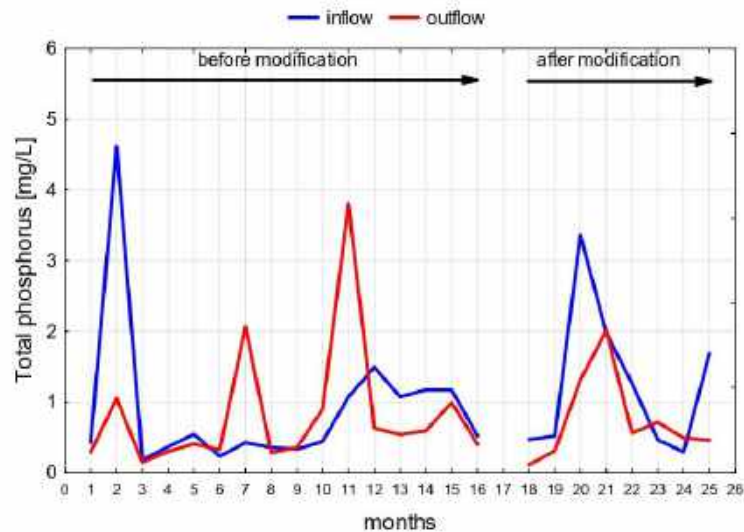


Figure 13. Total phosphorus concentrations in influent and effluent from filters with Rockfos® material.

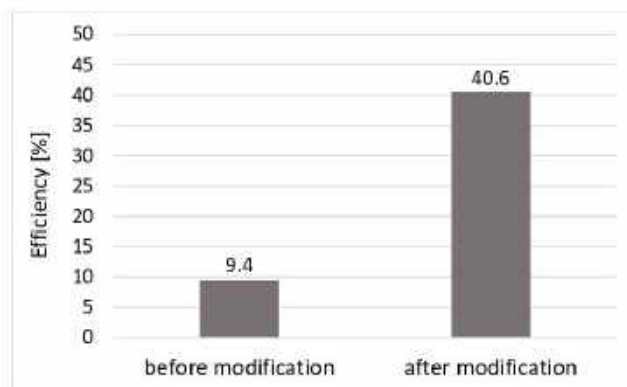


Figure 14. Average efficiency of removal of total phosphorus from wastewater in filters with Rockfos® material.

In the period before the modification, the wastewater flowing into the filters with Rockfos® material contained total phosphorus at an average concentration of 0.90 mg/L. The recorded values oscillated within broad ranges from 0.18 to 4.62 mg/L. With such a wide variation of data in the collection, the median was determined to be a valuable measure in its evaluation, as it shows the tendency of deviation from the symmetrical distribution of phosphorus concentrations in wastewater. In the present case, it deviated significantly from the mean and amounted to 0.48 mg/dm³, which indicates right-handed asymmetry, i.e., high phosphorus concentrations occurred incidentally, but their high values strongly increased the mean (Table 3). The low homogeneity of the dataset was also evidenced by the SD standard deviation value of 1.04 mg/L and the coefficient of variation—Cv (115%).

The literature rarely reports research results relating to the use of Rockfos[®] material on a full technical scale. Pytka-Woszczyło et al. [18] analyzed the operation of filters in natural conditions at the sewage treatment plant in Kosobudy and determined the efficiency of removal of total phosphorus at the level of 34–45%, which is similar to that obtained in the modified design of filters in Białka. According to the results of the same authors, in the treatment plant at Stary Żalucze, the total phosphorus was removed with an efficiency of 82% in the first year of operation and 36–40% in the following two years. In both cases, there was a marked decrease in efficiency in the fourth (Stare Żalucze) and fifth (Kosobudy) years of filter operation [18]. The filters in question were cuboidal tanks with forced vertical flows up the bed, thereby allowing the entire bed volume to be used. Reports from model tests have indicated that higher phosphorus elimination rates can be achieved with filtration through Rockfos[®] material. Jucherski et al. [12] used vertical filter columns under steady-state flow conditions and showed an average phosphate removal efficiency of 76.8–84.1% with an effluent retention time in the filter bed of 6 h, as well as 93.2–94.9% removal efficiency with a retention time of 12 h.

In the treated wastewater flowing away from the filters, the total phosphorus concentrations changed little compared to the influent wastewater. The average content of the component in the wastewater was 0.82 mg/L (Table 3, Figure 12). The recorded values ranged from 0.14 mg/L to 3.80 mg/L (Table 3, Figure 13). The SD value exceeded the mean value (0.89 mg/L), and the coefficient of variation was 110% (Table 3), which, on the scale given by Mucha [44], signified high variability. The average removal efficiency of total phosphorus in the filters was approximately 9.4% (Figure 14).

The initially low removal rate of total phosphorus from the wastewater can be linked to the original design of the filters. The elongated shape of the filter chambers, the location of the wastewater inlet and outlet, and the absence of obstructions (Figure 4) may have favored the selected flow paths. It is very likely that, in the present case, the effluent stream flowing out of the inlet pipe headed upward and then flowed over the filter bed or the top layer of the filter bed to the outlet. As a result, the active flow of wastewater through the bed only occurred in the front part of the chamber, and, in the rest of the chamber, there may have been dead zones that did not participate in filtration and phosphorus sorption.

In the second stage of the study, the average content of total phosphorus in the effluent flowing into the filters was 1.25 mg/L, which was a significant increase compared to the previous period. The middle value was 0.89 mg/L. There was a substantial variability of observations in the dataset—79%, with an SD value of 0.99 mg/L (Table 3). The large scatter of the results (from 0.29 to 3.36 mg/L) was determined to have primarily derived from the field nature of the study. The impact of many factors, such as the quality of wastewater feeding the treatment plant, the course of seasonal conditions, and the intensity of unit processes occurring at the mechanical and biological stages of wastewater treatment, could cause significant changes in the composition of wastewater entering the filters.

At the filter outlet, the average concentration of the total phosphorus decreased to 0.74 mg/L. The median at this stage of the study was 0.89 mg/L. The average elimination rate of the component from wastewater was 40.6% (Figure 14). Compared to the first stage of the study, the significant increase in phosphorus removal efficiency in filters with Rockfos[®] material can be attributed with high probability to the modification made in the design of the filters. The installation of cross-baffles and the induction of meander flow allowed for the use of a larger bed volume. It is not an optimal solution due to the location of the wastewater inlet near the bottom, which excludes the first chamber from the filtration process. Unfortunately, due to the original design and the need to install baffles during the treatment plant's regular operation, it was impossible to make more advanced changes. The achieved degree of elimination of the total phosphorus in the horizontal filters with forced meander flows was similar to that obtained during the operation of vertical filters [18], wherein their design seems optimal from the point of view of the full utilization of the filter bed. Using this solution in large wastewater treatment plants is essential, where it is technically justified to use horizontal filters.

The use of Ca-rich reactive materials in phosphorus removal, including calcined opoka derivatives, increases the pH of the solution [11,12,17,45]. In the first stage of the study, before modification in the inflow to the filters, the median pH value was 7.24, and the recorded values ranged from 6.81 to 7.91. The increase in pH due to treating the wastewater in the filters with Rockfos® material was insignificant. In the effluent from the filters, the pH ranged from 6.86–8.55, and the median value was 7.73. Many authors indicate that the effluent becomes more alkalized due to contact with natural sorbents based on carbonate–silica rocks [12,17,18]. Thus, the results may support the thesis of forming specific paths of wastewater flow through the filter beds, thereby limiting the active use of a significant volume of wastewater. The low level of alkalization of the wastewater after contact with the reactive material may explain the low efficiency of the filters in removing phosphorus compounds. Numerous studies show a close relationship between these indicators, with high pH values promoting the precipitation and sorption of phosphorus compounds by the reactive material [11,25].

After the modifications to the filter design, the pH in the influent wastewater was at a similar level as in the first stage of the study (before the modification). The median was 7.11, with a range of values from 6.76 to 7.49. There was a marked increase in pH values in the outflow wastewater. It is worth noting that, in the last series of measurements before the modification of the filters, a pH value of 7.51 was recorded in the outflow, while in the first series after the modification, it was already 10.43 (Table 3). In the initial period, the pH of the effluent flowing out of the filters exceeded 9.0, after which it varied in the range of 8.28–8.83. The median at this stage of the study was 9.28. The observed trend of the changes in the pH of the effluent is in line with the reports made by other authors studying opaque materials [12,46–48]. It can be assumed that, by modifying the filters and forcing a meandering flow of wastewater, there was a better utilization of those batches of deposits that were previously inactive. The alkalization of the wastewater during contact with the Rockfos® material may have determined the increase in total phosphorus removal efficiency [11,18,25]. Over time, the pH value decreased, which was consistent with the results of the studies cited above (Figure 15).

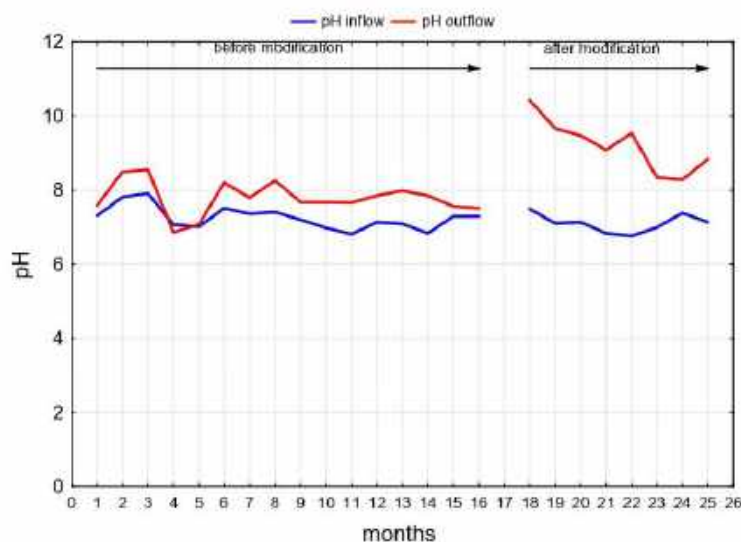


Figure 15. pH values in wastewater at the inflow and outflow of the filters.

4. Conclusions

Tests performed in a laboratory model of a phosphorus removal filter showed that water flows in a laminar motion, thereby indicating that the Kozeny–Carman formula [49], which relates to laminar motion, can be used for modeling and designing filter wall heights. The second term of Ergun's formula, which models turbulent motion in total pressure losses, did not exceed 0.1%; hence, its influence on water flow modeling was considered to be marginal.

Forcing a meandering flow of wastewater through a layer of sorption material in a filter filled with Rockfos[®] material offers the possibility of increasing the efficiency of phosphorus removal from wastewater at the outflow of a small-scale treatment plant. The example of a wastewater treatment plant operating at a full technical scale suggests that using longitudinal filters with an unobstructed horizontal flow creates specific flow paths in the filter bed, thus limiting the use of the entire volume of the filter material. The introduction of vertical baffles and a meander flow lengthened the filtration path, thus allowing more phosphorus to be retained. A spike in the treated wastewater's pH value evidenced the filter bed's more effective use during the meander flow. A strongly alkaline effluent reaction is a problem for safe wastewater discharge into the environment. Still, it was a temporary effect in the case described here, and the pH value decreased over time. On the other hand, the alkalization of the wastewater may have promoted the precipitation of calcium phosphate and reduced its concentration in the effluent. As was shown, after the modification involving the installation of vertical baffles in the filter chamber, there was an increase in the phosphorus removal efficiency from 9.4% to a level of 40.6%, which is comparable to vertical filters, whose design seems optimal from the point of view of the full utilization of the filter bed. Using the discussed solution can improve the removal of total phosphorus from biologically treated wastewater in high-throughput facilities, where it is technically justified to use horizontal filters. Compared to classical horizontal filters (without a meander flow), they are also not associated with any limitations, except for a slightly higher construction cost, while allowing for a significantly better ecological effect.

Author Contributions: Conceptualization, B.Z. and T.S.; Methodology, B.Z. and T.S.; Validation, T.S., M.M., K.J. and A.L.; Formal analysis, K.J.; Investigation, B.Z., T.S., M.M. and A.L.; Data curation, B.Z., T.S. and A.L.; Writing—original draft, B.Z., T.S. and M.M.; Visualization, B.Z., T.S., M.M. and K.J.; Supervision, T.S. and K.J.; Project administration, T.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The paper was written within the framework of a Ph.D. thesis prepared by Beata Zawadzka, from the project no DWD/5/0332/2021 financed by the Ministry of Education and Science (Poland) entitled "Development of guidelines for design and operation and implementation of a chemisorption modular phosphorus removal system in a selected wastewater treatment plant".

Data Availability Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Loganathan, P.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J.; Bolan, N.S. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2014**, *44*, 847–907. [\[CrossRef\]](#)
- Zamparas, M.; Gianni, A.; Stathi, P.; Deligiannakis, Y.; Zacharias, I. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Appl. Clay Sci.* **2012**, *62*, 101–106. [\[CrossRef\]](#)
- Hussain, S.; Aziz, H.A.; Isa, M.H.; Ahmad, A.; Van Leeuwen, J.; Zou, L.; Beecham, S.; Umar, M. Orthophosphate removal from domestic wastewater using limestone and granular activated carbon. *Desalination* **2011**, *271*, 265–272. [\[CrossRef\]](#)
- Kasprzyk, M.; Czerwionka, K.; Gajewska, M. Waste materials assessment for phosphorus adsorption toward sustainable application in circular economy. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *168*, 105335. [\[CrossRef\]](#)
- Xie, J.; Lin, Y.; Li, C.; Wu, D.; Kong, H. Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide. *Powder Technol.* **2015**, *269*, 351–357. [\[CrossRef\]](#)
- Rayshouni, H.; Wazne, M. Effects of Calcium on the Removal of Ammonium from Aged Landfill Leachate by Struvite Precipitation. *Water* **2022**, *14*, 1933. [\[CrossRef\]](#)

7. Soares, A.; Czajkowska, J.; Colprim, J.; Gali, A.; Johansson, S.; Masic, A.; March, A.; McMeod, A.; Nenov, V.; Rusalleda, M. *Nutrients Recovery from Wastewater Streams*; IWA Publishing: London, UK, 2017.
8. 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. *Sci. Total Environ.* **2019**, *650*, 249–256. [\[CrossRef\]](#)
9. Zhang, Z.; Wang, X.; Zhao, J. Phosphate recovery from wastewater using calcium silicate hydrate (CSH): Sonochemical synthesis and properties. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2019**, *5*, 131–139. [\[CrossRef\]](#)
10. Cordell, D.; White, S. Life's bottleneck: Sustaining the world's phosphorus for a food secure future. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2014**, *39*, 161–188. [\[CrossRef\]](#)
11. Jucherski, A.; Nastawny, M.; Walczowski, A.; Józwiakowski, K.; Gajewska, M. Badania przydatności alkalicznych materiałów filtracyjnych do usuwania fosforanów z biologicznie oczyszczonych ścieków bytowych. *Ochr. Śr.* **2017**, *39*, 33–38.
12. Jucherski, A.; Walczowski, A.; Bugajski, P.; Józwiakowski, K.; Rodziejewicz, 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. *Sustain. Mater. Technol.* **2022**, *31*, e00385. [\[CrossRef\]](#)
13. Letshwenyo, M.W.; Mokokwe, G. Phosphorus and sulphates removal from wastewater using copper smelter slag washed with acid. *SN Appl. Sci.* **2021**, *3*, 854. [\[CrossRef\]](#)
14. Westholm, L.J. The use of blast furnace slag for removal of phosphorus from wastewater in Sweden—A review. *Water* **2010**, *2*, 826–837. [\[CrossRef\]](#)
15. Ádám, K.; Sovik, A.; Krogstad, T.; Heistad, A. Phosphorous removal by the filter materials light-weight aggregates and shells—a review of processes and experimental set-ups for improved design of filter systems for wastewater treatment. *Vatten* **2007**, *63*, 245.
16. Vohla, C.; Köiv, M.; Bavor, H.J.; Chazarenc, E.; Mander, U. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecol. Eng.* **2011**, *37*, 70–89. [\[CrossRef\]](#)
17. Gubernat, S.; Masłoń, A.; Czarnota, J.; Koszełnik, P. Reactive materials in the removal of phosphorus compounds from wastewater—A review. *Materials* **2020**, *13*, 3377. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
18. Pytka-Woszczyło, A.; Różańska-Boczula, M.; Gizińska-Górna, M.; Marzec, M.; Listosz, A.; Józwiakowski, K. Efficiency of filters filled with rockfos for phosphorus removal from domestic sewage. *Adv. Sci. Technol. Res. J.* **2022**, *16*, 176–188. [\[CrossRef\]](#)
19. Grace, M.A.; Clifford, E.; Healy, M.G. The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes. *J. Clean. Prod.* **2016**, *137*, 788–802. [\[CrossRef\]](#)
20. Penn, C.; Chagas, I.; Klimeski, A.; Lyngsie, G. A Review of Phosphorus Removal Structures: How to Assess and Compare Their Performance. *Water* **2017**, *9*, 583. [\[CrossRef\]](#)
21. Ezzati, G.; Healy, M.G.; Christianson, L.; Feyereisen, G.; Thornton, S.; Daly, K.; Fenton, O. Developing and validating a decision support tool for media selection to mitigate drainage waters. *Ecol. Eng.* **2019**, *142*, 100010. [\[CrossRef\]](#)
22. Bacelo, H.; Pintor, A.M.; Santos, S.C.; Boaventura, R.A.; Botelho, C.M. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chem. Eng. J.* **2020**, *381*, 122566. [\[CrossRef\]](#)
23. Bus, A.; Karczmarczyk, A. Charakterystyka skały wapienno-krzemionkowej opoki w aspekcie jej wykorzystania jako materiału reaktywnego do usuwania fosforu z wód i ścieków. *Infrastrukt. I Ekol. Teren. Wj.* **2014**, *11/1*, 227–238.
24. Brogowski, Z.; Renman, G. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Pol. J. Environ. Stud.* **2004**, *13*, 15–20.
25. 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. *Ecol. Eng.* **2017**, *98*, 290–296. [\[CrossRef\]](#)
26. Pinińska, J. Właściwości geomechaniczne opok. *Górnictwo I Geoinżynieria* **2008**, *32*, 293–301.
27. Cucarella, V.; Zaleski, T.; Mazurek, R. Phosphorus sorption capacity of different types of opoka. *Ann. Wars. Univ. Life Sci.-SGGW Land Reclam.* **2007**, *38*, 11–18. [\[CrossRef\]](#)
28. Nilsson, C.; Renman, G.; Westholm, L.J.; Renman, A.; Drizo, A. Effect of organic load on phosphorus and bacteria removal from wastewater using alkaline filter materials. *Water Res.* **2013**, *47*, 6289–6297. [\[CrossRef\]](#)
29. Józwiakowski, K.; Marzec, M.; Gizińska-Górna, M.; Pytka, A.; Skwarzyńska, A.; Słowik, T.; Kowalczyk-Jusko, A.; Gajewska, M.; Steszuk, A.; Grabowski, T. The Concept of Construction of Hybrid Constructed Wetland for Wastewater Treatment in Roztocze National Park. *Barom. Reg. Anal. I Prognozy* **2014**, *12*, 91–102. [\[CrossRef\]](#)
30. Józwiakowski, K.; Gajewska, M.; Marzec, M.; Gizińska-Górna, M.; Pytka, A.; Kowalczyk-Jusko, A.; Sosnowska, B.; Baran, S.; Malik, A.; Kufel, R. Hybrid constructed wetlands for the national parks in Poland—The case study, requirements, dimensioning and preliminary results. In *Natural and Constructed Wetlands: Nutrients, Heavy Metals and Energy Cycling, and Flow*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2016; pp. 247–265.
31. Józwiakowski, K.; Marzec, M.; Kowalczyk-Jusko, A.; Gizińska-Górna, M.; Pytka-Woszczyło, A.; Malik, A.; Listosz, A.; Gajewska, M. 25 years of research and experiences about the application of constructed wetlands in southeastern Poland. *Ecol. Eng.* **2019**, *127*, 440–453. [\[CrossRef\]](#)
32. Available online: <http://www.ceramika-kufel.pl/rockfos/> (accessed on 20 May 2023).
33. Siwiec, T. The sphericity of grains of filtration beds applied for water treatment on examples of selected minerals. *Electron. J. Pol. Agric. Univ. Civ. Eng.* **2007**, *10*, #30.

34. Radošević, T.K.; Đuriš, M.; Garić-Grulović, R.; Arsenijević, Z.; Grbavčić, Ž. Particle characterization of polydisperse quartz filtration sand. *Powder Technol.* **2014**, *254*, 63–71. [\[CrossRef\]](#)
35. Gibson, I.A.; Slim, C.J.; Zheng, Y.; Scott, S.A.; Davidson, J.F.; Hayhurst, A. An examination of Wen and Yu's formula for predicting the onset of fluidisation. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *135*, 103–111. [\[CrossRef\]](#)
36. Pang, M.; Zhang, T.; Meng, Y.; Ling, Z. Experimental study on the permeability of crushed coal medium based on the Ergun equation. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 23030. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
37. Graciano-Urbe, J.; Pujol, T.; Puig-Bargués, J.; Duran-Ros, M.; Arbat, G.; Cartagena, F. Assessment of Different Pressure Drop-Flow Rate Equations in a Pressurized Porous Media Filter for Irrigation Systems. *Water* **2021**, *13*, 2179. [\[CrossRef\]](#)
38. Cleasby, J.L.; Fan, K.-S. Predicting fluidization and expansion of filter media. *J. Environ. Eng. Div.* **1981**, *107*, 455–471. [\[CrossRef\]](#)
39. Abbas, M.N. Modeling of porosity equation for water flow through packed bed of monosize spherical packing. *J. Eng. Sustain. Dev.* **2011**, *15*, 205–226.
40. *PN-ISO 5667-10:2021-11*; Water Quality—Sampling—Part 10: Guidance on Waste Water Sampling. ISO: London, UK, 2021.
41. *PN-EN ISO 6878:2006*; Water Quality—Determination of Phosphorus—Spectrometric Method with Ammonium Molybdate. ISO: London, UK, 2006.
42. *PN-EN ISO 10523:2012*; Water Quality—Determination of pH. ISO: London, UK, 2012.
43. Yang, T.; Hu, L.; Yu, D.; Xiong, X.; Chvojka, J.; Venkataraman, M.; Petró, M.; Tomková, B.; Morikawa, H.; Militký, J. Simple determination of key structural parameters for fibrous materials enabled by Ergun-Type and Kozeny-type equations. *Polym. Test.* **2022**, *108*, 107514. [\[CrossRef\]](#)
44. Mucha, J. *Metody Geostatystyczne w Dokumentowaniu Złóż*; Wydaw. AGH: Kraków, Poland, 1994.
45. Kasprzyk, M.; Węgler, J.; Gajewska, M. Analysis of efficiency of phosphates sorption by different granulation of selected reactive material. *E3S Web Conf.* **2018**, *26*, 00002. [\[CrossRef\]](#)
46. Albright, M.; Waterfield, H. Evaluating Phosphorus-Removal Media for Use in Onsite Wastewater Treatment Systems (Interim Report). 42nd Ann. Rept. (2009). SUNY Oneonta Biol.Fld. Sta., SUNY Oneonta 2010. Available online: <https://oneonta365.sharepoint.com/sites/BFS/Shared%20Documents/Forms/AllItems.aspx?d=%2Fsites%2FBFS%2FShared%20Documents%2FWeb%20Documents%2FAnnual%2DReports%2F2009%2F19%20P%20removal%20report%2Epdf&parent=%2Fsites%2FBFS%2FShared%20Documents%2FWeb%20Documents%2FAnnual%2DReports%2F2009&p=true&ga=1> (accessed on 20 May 2023).
47. 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. *Infrastrukt. Ekol. Teren. Wief.* **2017**, *IV/1*, 1401–1413.
48. Renman, A.; Renman, G. Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material Polonite in wastewater filtration systems. *Chemosphere* **2010**, *79*, 659–664. [\[CrossRef\]](#)
49. Sobieski, W.; Zhang, Q. Sensitivity analysis of Kozeny-Carman and Ergun equations. *Technol. Sci./Univ. Warm. Mazury Olszt.* **2014**, *17*, 235–248.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

**11.5.,Pollutant removal efficiency in a meander flow filter applied in the outflow of a constructed wetland wastewater treatment plant – a case study” (Publikacja nr 4). Zawadzka B., Siwiec T., Marzec M., Józwiakowski K., Listosz A. Journal of Ecological Engineering. (publikacja przyjęta do druku)
DOI 10.12911/22998993/211435**

Pollutant removal efficiency in a meander flow filter applied in the outflow of a constructed wetland wastewater treatment plant – a case study

Beata Zawadzka^{1,2}, Michał Marzec¹, Tadeusz Siwiec^{1*}, Agnieszka Listosz³, Krzysztof Józwiakowski¹

¹Department of Environmental Engineering, University of Life Sciences in Lublin,
Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin, Poland

²Mirosław Zalewski MONT-SAN, Rogoźnica 75, 21-560
Międzyrzec Podlaski, Poland

³Department of Geodesy and Spatial Information, University of Life Sciences in Lublin,
Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin, Poland

* Corresponding author's email: tadeusz.siwiec@up.lublin.pl

Abstract

The aim of the study was to determine the phosphorus removal efficiency of Rockfos[®] material used to fill a full-scale meander-flow P-filter. The filter constitutes the final stage of a hybrid constructed wetland wastewater treatment plant located in Białka, Dębowa Kłoda commune in southeastern Poland. During the May 2022–July 2025 study, phosphorus removal efficiency and pH changes were analyzed based on wastewater analysis before and after the P-filter. Additionally, extended wastewater analysis was conducted between August 2024 and July 2025, including analysis of total suspended solids, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅), electrolytic conductivity, and total nitrogen. The phosphorus removal efficiency of the meander-flow filter during the full study period was 44.43%. Statistical analysis showed a significant effect of P-filter on pH, turbidity, conductivity, and changes in phosphorus concentrations, total alkalinity, and BOD₅. No significant effect was found on total nitrogen and COD.

Keywords: wastewater treatment; phosphorus removal; meander flow filter; Rockfos[®] material; wetlands

1. Introduction

Sustainable development and growing environmental demands require environmental engineering to implement innovative, yet environmentally friendly solutions for domestic wastewater treatment, particularly in rural areas. Hybrid constructed wetlands have attracted particular attention in recent years. These facilities integrate natural biological processes with technological structures, enabling the effective removal of pollutants from domestic wastewater, including total suspended solids, nitrogen compounds, and phosphorus (Józwiakowski et al., 2019; Kataki et al., 2021; Obarska-Pempkowiak et al., 2015; Stefanakis,

2019; Wu et al., 2015). These systems are particularly effective in treating domestic wastewater, and their efficiency can be further enhanced through appropriate design and the use of specialized filter materials. One of the greatest challenges in the domestic wastewater treatment process is the removal of phosphorus, which, in excess, leads to eutrophication of surface waters and the degradation of aquatic ecosystems (Abdoli et al., 2024; Di Capua et al., 2022; Zheng et al., 2023).

Contemporary methods for removing phosphorus from wastewater include biological and physicochemical methods. Biological phosphorus removal from wastewater utilizes the ability of polyphosphate bacteria to capture and store phosphorus compounds within their cells. This process is environmentally friendly, but it requires a constant inflow of wastewater and a high BOD₅ to total phosphorus concentration. Therefore, its effectiveness may not be high in small wastewater treatment plants, where the quantity and quality of incoming wastewater fluctuates greatly. Chemical phosphorus removal from wastewater in conventional treatment plants involves precipitation using PIX, PAX, or lime, followed by the formation of struvite, hydroxyapatite, etc. (Rayshouni & Wazne, 2022; Soares et al., 2017). This gives the possibility of phosphorus recovery (Kasprzyk & Gajewska, 2019; Muys et al., 2021; Soares et al., 2017; Wang et al., 2021; Zhang et al., 2019) or agricultural use (Kataki et al., 2016).

An innovative solution for removing phosphorus from municipal wastewater is the use of activated bed filtration (Jucherski et al., 2017; Jucherski et al., 2022). This mechanism is based on sorption (Letshwenyo & Mokokwe, 2021) and ion exchange, which retains phosphorus primarily in the form of phosphates. This technology is implemented at the final stage of the wastewater treatment process, after organic contaminants have been removed. Numerous materials have been described in the literature that could be used in process lines to remove phosphorus from wastewater (Ádám et al., 2007; Bacelo et al., 2020; Ezzati et al., 2019; Grace et al., 2016; Gubernat et al., 2020; Penn et al., 2017; Pytko-Woszczyło et al., 2022; Vohla et al., 2011; Westholm, 2010). Among them, a significant group consists of materials manufactured from carbonate-silica rock – opoka (Brogowski & Renman, 2004; Bus & Karczmarczyk, 2014; Ezzati et al., 2019; Jóźwiakowski et al., 2017; Jucherski et al., 2022; Pytko-Woszczyło et al., 2022; Zawadzka et al., 2024a; Zawadzka et al., 2023; Zawadzka et al., 2024b). One of the most frequently mentioned sorption materials from this group in the literature is Rockfos® – a specially modified granulate characterized by a high phosphate binding capacity (Pytko-Woszczyło et al., 2022; Zawadzka et al., 2024a; Zawadzka et al., 2023; Zawadzka et al., 2024b). So far, most published studies have only referred to the effectiveness of Rockfos® material in removing phosphorus in laboratory conditions (Jucherski et al., 2017). Studies on the use of

Rockfos® material in full-scale filters confirm its high efficiency in phosphorus removal under real-world conditions (Zawadzka et al., 2023). The effectiveness of the process depends not only on the material properties and sorption parameters, but also on the filter design, which determines the flow pattern and the contact time of wastewater with the sorption material (Zawadzka et al., 2023). Vertical filters are considered the optimal solution, in which forced flow through the entire filter bed ensures uniform utilization of its volume. However, their use is limited to facilities with low throughput (Pytko-Woszczyło et al., 2022). However, in the case of classic horizontal filters, there is a risk of preferential flow paths, which leads to reduced filter bed efficiency (Zawadzka et al., 2023). To mitigate these effects, Zawadzka and co-authors (Zawadzka et al., 2023) proposed a modified design for horizontal filters that enforces a meander flow. This results in an extended wastewater flow path through the filter bed and increased contact time with the sorption material. Preliminary studies conducted on a full-scale meander filter showed an increase in phosphorus removal efficiency from wastewater, from 9.4% to 40.6% compared to a classic horizontal filter (Zawadzka et al., 2023). However, these were short-term studies (8 months), so an attempt was made to continue them.

The aim of this study was to evaluate the effectiveness of phosphorus removal from wastewater in a meander-flow filter filled with Rockfos® material over several years of full-scale operation. This study is a continuation of short-term preliminary studies conducted at the same facility and described in the publication by Zawadzka et al. (Zawadzka et al., 2023). The same batch of sorption material was analyzed to determine the filter's ability to maintain high phosphorus removal efficiency over three years of operation. Additionally, the filter's effectiveness in removing organic pollutants, measured by BOD₅ and COD, total suspended solids, and nitrogen compounds, was analyzed.

2. Materials and research methods

2.1. Rockfos® material characteristics

Rockfos® filter material is made from opoka obtained in the Piaski area (Lublin Voivodeship). Its production process involves decarbonizing the raw material through high-temperature thermal treatment. Rockfos® is characterized by a significant content of calcium oxide (CaO 43.336% by mass) and silica (SiO₂ 36.047% by mass). The detailed chemical composition of this material has been extensively described in the literature (<http://www.ceramika-kufel.pl/rockfos/>; Pytko-Woszczyło et al., 2022; Zawadzka et al., 2023).

2.2. Characteristics of the research object

A meander filter filled with Rockfos® material operates in Białka (Dębowa Kłoda commune, southeastern Poland). It is part of the technological system of a hybrid constructed wetland treatment plant, designed to treat domestic sewage supplied both through the sewer system from Białka and transported by septic tankers. The facility's average daily throughput is 180 m³/d. Due to the large number of summer resorts located around the surrounding lakes, the facility is characterized by significant fluctuations in wastewater flow, especially during the summer season. The wastewater treatment process in the analyzed facility is carried out in six hybrid systems of soil-plant beds, operating in vertical and horizontal flow systems. An integral element of the process chain is a meander filter, composed of three parallel chambers, designed to remove phosphorus from wastewater after the biological treatment stage. The final recipient of the treated wastewater is a drainage ditch. The phosphorus removal filter chambers are constructed as rectangular reinforced concrete tanks. Each tank measures 6.0 m long, 2.0 m wide, and 2.0 m high. In March-April 2022, the P-filter was modified by installing three transverse baffles in each tank, forcing a meandering flow of wastewater (Figure 1). The entire filter modification process is described in detail in the paper (Zawadzka et al., 2023).



Figure 1. Meander flow filters in Białka (Dębowa Kłoda commune)

2.3. Analytical methods and statistical analysis

The evaluation of total phosphorus removal efficiency during the passage of biologically treated wastewater through a full-scale filter filled with Rockfos® material was conducted based on data collected between 2023 and 2025. Wastewater samples were collected monthly from two control points: at the filter inlet and outlet. The effectiveness assessment and statistical analysis also used preliminary research results from May 2022 to December 2022, described in another publication (Zawadzka et al., 2023). Throughout the study period, wastewater samples

were analyzed for total phosphorus concentration and pH. From August 2024 to July 2025, wastewater samples were also analyzed for total suspended solids, COD, BOD₅, ammonium nitrogen, nitrate nitrogen, nitrite nitrogen, total nitrogen, electrical conductivity, turbidity, and alkalinity. A total of 39 measurement series were performed, including 12 series with an extended scope of testing.

Basic physicochemical parameters (pH and total phosphorus) were determined using reference methods: (PN-EN ISO 6878:2006 *Water quality -- Determination of phosphorus -- Spectrometric method with ammonium molybdate*; PN-EN ISO 10523 :2012 *Water quality - - Determination of pH*; PN-ISO 5667-10:2021-11 *Water quality – Sampling – Part 10: Guidance on waste water sampling*). The pH was measured using an ORION Star A329 Set meter (Thermo Scientific, Waltham, USA). Total phosphorus content was determined spectrophotometrically after oxidizing the samples in a thermoreactor at 120°C for 30 minutes. Wastewater quality analyzes were conducted in accordance with Polish standards at the accredited Research Services Laboratory of the Lublin Cooperative of Dairy Services in Lublin (Laboratorium Usług Badawczych Lubelskiej Spółdzielni Usług Mleczarskich w Lublinie), Poland. Poland. All markings were performed in accordance with applicable Polish standards. A detailed list of the standards and testing procedures used is presented in the Table 1.

Table 1. Standards and procedures used in wastewater analysis

Parameter	Research method	Polish Standards Numbers	Unit
-	Sampling	PN-ISO 5667-6:2016-12 (PN-ISO 5667-10:2021-11 <i>Water quality – Sampling – Part 10: Guidance on waste water sampling</i>)	-
pH	Potentiometric method	PN-EN ISO 10523:2012 (PN-EN ISO 10523 :2012 <i>Water quality -- Determination of pH</i>)	-
General suspension	Weight method	PN-EN 872:2007 + Ap1:2007 (PN-EN 872:2007/Ap1:2007 <i>Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters</i>)	mg/l

COD	Spectrophotometric method	PN-ISO 15705:2005 (PN-ISO 15705:2005 Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small scale sealed-tube method)	mg O ₂ /l
BOD ₅	Electrochemical method	PN-EN 5815-1:2019-12 (PN-EN 5815-1:2019-12 Water quality -- Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD _n) -- Part 1: Dilution and seeding method with allylthiourea addition)	mg O ₂ /l
Total phosphorus	Spectrophotometric method	PN-EN ISO 6878:2006 p.7 + Ap1: 2010 + Ap2:2010 (PN-EN ISO 6878:2006 Water quality -- Determination of phosphorus -- Spectrometric method with ammonium molybdate)	mg/l
Ammonium nitrogen	Spectrophotometric method	PN-ISO 7150-1:2002 (PN-ISO 7150-1:2002 Water quality - Determination of ammonium - Part 1: Manual spectrometric method)	mg/l
Nitrate nitrogen	Spectrophotometric method	PN-82/C-04576.08 (PN-82/C-04576.08 Water and waste water - Tests for content of nitrogen compounds -- Determination of nitrate nitrogen by colorimetric method with sodium salicylate)	mg/l
Nitrite nitrogen	Spectrophotometric method	PN-EN 26777:1999 (PN-EN 26777:1999 Water quality - Determination of nitrite - Molecular absorption)	mg/l

		<i>spectrometric method (ISO 6777:1984))</i>	
Total nitrogen	Calculation method	PB/POŚ/06 wyd.1 z 01.07.2011 r.	mg/l
Turbidity	Nephelometric method	PN-EN ISO 7027-1:2016-09 (<i>PN-EN ISO 7027-1:2016-09 Water quality – Determination of turbidity – Part 1: Quantitative methods (ISO 7027-1:2016))</i>)	NTU
Electrical conductivity	Conductometric method	PN-EN 27888:1999 (<i>PN-EN 27888:1999 Water quality - Determination of electrical conductivity</i>)	μS/cm
Total alkalinity	Titration method	PN-EN ISO 9963-1:2001+Ap1:2004 (<i>PN-EN ISO 9963-1:2001+Ap1:2004 Water quality - Determination of alkalinity - Part 1: Determination of total and composite alkalinity (ISO 9963-1:1994))</i>)	mmol/l

To accurately represent the obtained results, selected statistical measures were calculated, including the arithmetic mean, median, standard deviation, coefficient of variation, and maximum and minimum values. The coefficient of variation is defined as the ratio of the standard deviation to the mean value.

The average concentrations of the analyzed pollutant indicators in the wastewater flowing into the P-filter from the hybrid constructed wetland system (C_{in}) and in the wastewater after treatment by the P-filter (C_{out}) were used to calculate the average pollutant removal efficiency (η), according to Equation (1):

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} * 100\% \quad (1)$$

The measurement series were tested for normality using the Shapiro-Wilk model. The effect of the P-filter was statistically determined using the Student's t-statistic for the normally distributed series, and the Wilcoxon test (a nonparametric test for dependent samples) for the nonnormally distributed series. Both the Wilcoxon test and the Student's t-test were performed

using Statistica NIBCO v. 13. All statistical tests were considered significant at $\alpha = 0.05$. The linear correlation coefficient between the wastewater flow rate through the P-filter and the removal efficiency of selected pollutants was also determined using Statistica NIBCO v. 13.

3. Results

3.1. Phosphorus removal efficiency

Total phosphorus concentrations in wastewater flowing into and out of the full-scale filter at the Bialka wastewater treatment plant were measured from January 2023 to July 2025. These results were supplemented with those from 2022, following filter modernization (Zawadzka et al., 2023), when the filter's impact on changes in phosphorus concentrations was tested. Selected statistical results are presented in Table 2, while Figure 2 presents the variation in total phosphorus concentrations in wastewater flowing into and out of the filter throughout the study period.

Table 2. Basic statistical parameters of total phosphorus concentrations in wastewater at the inlet and outlet of the filter filled with Rockfos[®] material (V 2022-VII 2025)

	Statistical measures						Average efficiency.
	Average	Median	Min	Max	SD	CV	
	[mg/l]					[%]	[%]
Inflow	3.66	3.26	0.13	7.04	2.82	77.06	42.59
Outflow	2.10	1.80	0.11	12.20	1.72	81.91	

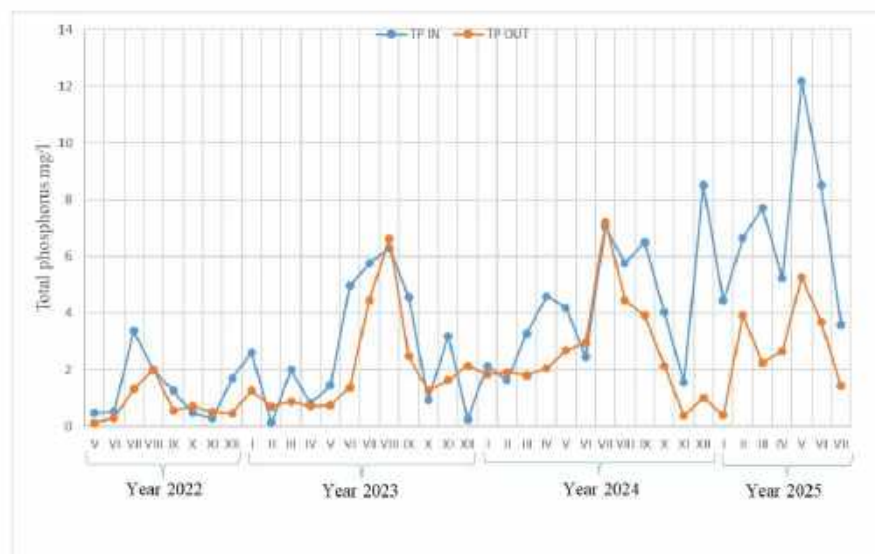


Figure 2. Total phosphorus concentrations in wastewater at the inlet and outlet of the Rockfos[®] filter across all months of the study period.

During the study period (May 2022–July 2025), the wastewater inflowing to the filter filled with Rockfos[®] material was characterized by a mean total phosphorus concentration of 3.66 mg/l. The observed values ranged from 0.13 to 7.04 mg/l. In the analyzed case, the median was 3.26 mg/l, slightly deviating from the mean. Despite the high variability of the data within the set, extreme values did not significantly impact the mean value; the data distribution was nearly symmetrical. However, a standard deviation (SD) of 2.82 mg/l and a coefficient of variation (CV) of 77.06% still indicate moderate variability in the composition of raw sewage with respect to phosphorus content. These indicators confirm that, despite the lack of significant deviations from the average values, the influent wastewater was not homogeneous. In the case of outflowing sewage, a significant improvement was noted – the mean concentration of total phosphorus was 2.10 mg/l, with a standard deviation of 1.72 and a coefficient of variation (CV) of 81.91%. The median (1.80 mg/l) was close to the mean, confirming the lack of significant deviations from a symmetrical distribution.

There are few research results in the literature regarding the use of Rockfos[®] material at full technological scale. The achieved level of phosphorus removal efficiency of the P-filter (42.59%) during its 3-year operation was significantly lower compared to field studies conducted by other authors using filter media made of opoka (Nilsson et al., 2013; Renman,

2008; Renman & Renman, 2010; Vidal et al., 2018). Pytka-Woszczyło i in. (2022) analyzed the performance of filters with Rockfos[®] material under real-world conditions in two wastewater treatment plants. The achieved total phosphorus removal efficiency ranged from 34% to 45% at the Kosobudy wastewater treatment plant. At the Stare Załucze wastewater treatment plant, the same authors observed significantly higher phosphorus removal efficiency in the first year of operation, reaching 82%. However, in the second and third years, this value dropped to 36-40%. In Kosobudy and Stare Załucze, classic gravity-flow filters were used, while in Białka, a variable, meander-flow filter was used. These results are slightly higher than those obtained during the initial period of meander filter operation, described by Zawadzka et al.(2023). It's worth noting that the tests were conducted on the same meander filter, with the filter bed unchanged. This indicates that the filter design, which forces a meander flow, provides a real and stable effect on phosphorus removal from wastewater. Extending the flow path through the filter bed, and thus the contact time with the filter bed, creates favorable conditions for phosphorus binding and more fully utilizes the sorption capacity of the Rockfos[®] material. The tests also demonstrated the good durability of the Rockfos[®] material over many years of filter operation. The filter bed in the analyzed filter has been operating since 2020. Initially, it operated as a horizontal-flow bed, and in May 2022, as a meander-flow bed. The efficiency of the meander filter remained stable throughout its operation, and even increased above average in the last year.

Table 3. Basic statistical parameters of total phosphorus concentrations in wastewater at the inlet and outlet of the Rockfos[®] filter (VIII 2024-VII 2025)

		Min	Max	Average	Median	SD	CV [%]	Average efficiency [%]	t- Studenta
Total phosphorus [mg/l]	In	1.54	12.2	6.22	6.13	2.69	43.24	57.87	z = 2.803 p = 0.005 *
	Out	0.37	5.26	2.62	2.45	1.56	59.58		

Statistical analysis of total phosphorus concentrations in wastewater entering the Rockfos[®] filter using Student's t-test indicated that the differences between the compared parameters were statistically significant ($p < 0.05$). This result demonstrates the P-filter's impact on reducing phosphorus content in wastewater and supports its use in reducing eutrophication of receiving waters.

3.2. Seasonal variability of total phosphorus concentrations

Due to the touristic nature of the commune and the significant increase in wastewater flowing into the treatment plant during the summer holidays, the effectiveness of the Rockfos® filter in removing total phosphorus was analyzed in different seasons. Characteristic statistical values were calculated for the months of spring, summer, autumn, and winter, including: minimum, maximum, mean, median, standard deviation (SD), coefficient of variation (CV), and total phosphorus removal efficiency (Table 4). For each season, three measurement series were assigned, performed on the appropriate dates between August 2024 and July 2025. The spring period covered the months of March-May, the summer period: June-August, the autumn period: September-November, and the winter period: December-February. To highlight the impact of sewage inflow variability and evapotranspiration rates, the average sewage flow rates entering the P-filter in individual months were taken into account (Figure 3), which enabled the assessment of the impact of hydraulic conditions on the efficiency of treatment processes.

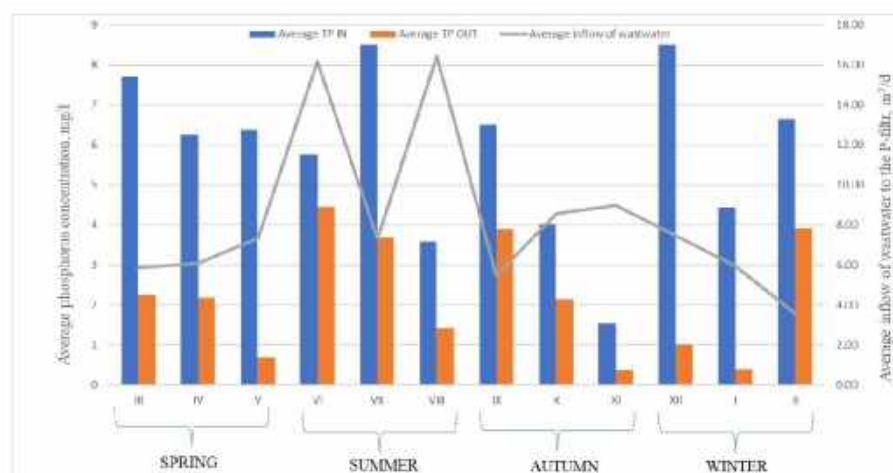


Figure 3. Average monthly concentrations of total phosphorus (TP) at the inflow and outflow from the P-filter and the average sewage inflow intensity in individual months (VIII 2024 -VII 2025)

During the spring period, the mean concentration of total phosphorus in the influent to the P-filter was 6.78 mg/l, with a range from 6.26 to 7.70 mg/l. The median was close to the mean (6.39 mg/l), suggesting a relatively symmetrical data distribution. The standard deviation was 0.65 mg/l, and the coefficient of variation (CV) was 9.62%, indicating low variability in the wastewater composition. In the treated wastewater, the mean concentration decreased to

1.70 mg/l, and the treatment efficiency during this period was 74.86%, which resulted from moderate wastewater flows (approximately 5.9-7.3 m³/d). The coefficient of variation of phosphorus concentration in the effluent was high (42.06%), indicating some variability in system performance, but overall high efficiency.

During the summer period, higher total phosphorus concentrations were observed in the influent wastewater, with both the mean and median values equal to 5.75 mg/L, indicating a symmetrical distribution of the data. The standard deviation reached 2.02 mg/l, and the CV was 33.93%, indicating moderate variability in wastewater composition. The outflow wastewater contained an average of 3.67 mg/l of phosphorus, and treatment efficiency during this period was lower -46.52%. The high coefficient of variation in the outflow (40.40%) is worth noting, indicating instability of the treatment process in summer conditions, which may be the result of high temperatures, intense evaporation, or variable inflow characteristics. This was likely caused by high flow rates (up to 14-15 m³/d), which reduced the contact time of the wastewater with Rockfos[®] material and consequently decreased the phosphorus sorption efficiency.

In autumn, lower phosphorus concentrations were recorded in the influent – an average of 4.02 mg/l, with a large scatter of data (CV = 50.37%). The median was equal to the mean (4.02 mg/l), indicating a relatively symmetrical distribution, although the high CV suggests the occurrence of individual outliers. After treatment, the concentration decreased to 2.14 mg/l, and the efficiency was 46.77%. The coefficient of variation in the effluent was very high (67.53%), indicating high process instability in autumn.

During winter conditions, the mean concentration of total phosphorus in the influent was 6.64 mg/l, with moderate variability (CV = 25.50%). The median was equal to the mean (6.64 mg/l), confirming the symmetrical data distribution. In the outflow, the phosphorus concentration decreased to 1.01 mg/l, and the treatment efficiency was 72.82%. The CV in the outflow was high (86.78%), indicating high process variability during winter conditions; however, the treatment efficiency remained high.

The obtained results indicate that both seasonality and hydraulic conditions have a significant impact on the performance of the P-filter with Rockfos[®] material.

Table 4. Basic descriptive statistics of total phosphorus concentrations in wastewater at the inlet and outlet of the Rockfos[®] filter, depending on the season

Season		Min	Max	Average	Median	SD	CV	Average eff.
		mg/l					[%]	[%]
SPRING	Inflow	6.26	7.70	6.78	6.39	0.65	9.62	74.86
	Outflow	0.69	2.24	1.70	2.18	0.72	42.06	
SUMMER	Inflow	3.58	8.51	5.75	5.75	2.02	33.93	46.52
	Outflow	1.48	4.45	3.67	3.67	1.28	40.40	
AUTUMN	Inflow	1.54	6.50	4.02	4.02	2.02	50.37	46.77
	Outflow	0.37	3.91	2.14	2.14	1.45	67.53	
WINTER	Inflow	4.43	8.50	6.64	6.64	1.66	25.50	72.82
	Outflow	0.39	3.92	1.01	1.01	1.54	86.78	

Phosphorus sorption isotherm tests on the Rockfos[®] material conducted in laboratory conditions showed a high sorption capacity of the material at higher temperatures (in the suggested summer conditions) (Zawadzka et al., 2024b).

3.3. pH variability

The Rockfos[®] material used in this research is a burnt opoka under appropriate temperature conditions (Bus & Karczmarczyk, 2014; Cucarella et al., 2007). Due to the high content of CaO, as presented in chapter 2.1, the rock is characterized by a strong alkalization of the solution, which results in an increase in pH to high values, above 10 and even above 11 (Brogowski & Renman, 2004; Cucarella et al., 2007; Gubernat et al., 2020; Kasprzyk & Gajewska, 2019; Kasprzyk et al., 2018b; Pytko-Woszczyło et al., 2022; Vohla et al., 2011). Despite its high phosphorus removal efficiency, raising the pH to such high levels weakens the material's potential for wastewater treatment. Legislative requirements (Regulation of the Minister of Maritime Economy and Inland Navigation of July 12) require wastewater discharged into the environment to have a pH of 6.5 ÷ 9.0. Previous publications (Kasprzyk & Gajewska, 2019) show that pH decreases with time. Kasprzyk and Gajewska (2019) showed that with an initial pH value of approximately 12.5, after approximately 120 hours of the experiment the pH decreased to a value below 10, and after approximately 240 hours to below 9.0, showing occasional small fluctuations.

sorption material may have been more significant, as also suggested by Vidal. et al. (2018). In the case of this study, this effect could be caused by the meandering flow of wastewater in the filter. Nilsson et al. (2013) found no correlation between phosphorus removal rate and pH under low BOD₅ conditions of the wastewater entering the filter.

Table 5. Basic statistical parameters of pH in wastewater at the inlet and outlet of the Rockfos® filter. (VIII 2024-VII 2025)

		Min	Max	Average	Median	SD	t- Studenta
pH	In	7.00	7.80	7.46	7.60	0.23	z = 2,073 p = 0.038 <0,05
	Out	7.40	8.10	7.67	7.70	0.23	

In terms of pH, a slight increase was observed between August 2024 and July 2025. The average pH at the inlet to the P-filter was 7.46, while at the outlet it was 7.67 (Table 5). The average pH was calculated as the negative logarithm of the average hydrogen ion concentration [H⁺], taking into account the logarithmic nature of the pH scale. The normality of the distribution of results was verified using a paired Student's t-test, which showed that the pH differences between the filter inlet and outlet were statistically significant (p = 0.038).

3.4. Contaminant removal efficiency of the P-filter under operating conditions

Table 6 presents basic descriptive statistics (minimum, maximum, median, mean, standard deviation, and coefficient of variation) as well as the treatment efficiency for selected pollutant indicators in the influent and effluent of the filter, based on data collected from August 2024 to July 2025. Additionally, the table includes the results of the Student's t-test for dependent samples, used to assess the statistical significance of the filter's impact on wastewater quality parameters. Figure 5 presents the dynamics of the concentrations of the physicochemical pollutants studied during the aforementioned study period.

Table 6. Basic descriptive statistics of physicochemical parameters in wastewater at the inlet and outlet of the Rockfos® filter

		Min	Max	Average	Median	SD	CV [%]	Average efficiency [%]	t-Studenta p-Value
General suspension [mg/l]	In	10	30	17.25	15.50	6.19	35.90	36.86	z = 2.803 p = 0.005 *
	Out	5.6	17	10.89	10.00	3.23	29.67		
COD mg O ₂ /l	In	39	82	63.13	62.25	12.47	19.75	6.93	z = 0.561 p = 0.575
	Out	44	95	58.75	55.50	13.71	23.34		
BOD ₅ mg O ₂ /l	In	8	30	16.29	13.50	6.56	40.26	35.81	z = 2.449 p = 0.015
	Out	7	16	10.46	10.00	2.39	22.88		
Ammonium nitrogen [mg/l]	In	12.70	41.60	24.82	23.05	8.18	32.95	-	-
	Out	12.00	37.30	24.20	23.95	7.30	30.16		
Nitrite nitrogen [mg/l]	In	0.01	0.98	0.33	0.22	0.33	102.08	11.56	-
	Out	0.15	0.46	0.29	0.30	0.08	27.72		
Nitrate nitrogen [mg/l]	In	0.21	29.40	8.86	8.48	7.96	89.85	-	-
	Out	1.32	27.40	10.64	8.89	7.48	70.33		
Total nitrogen [mg/l]	In	25.90	103.00	54.90	53.75	18.90	34.42	18.37	z = 0.255 p = 0.799
	Out	21.30	83.70	44.82	44.30	15.68	34.98		
Electrical conductivity [μS/cm]	In	1264.0	2198.0	1861.1	1915.3	268.11	14.41	19.75	z = 2.803 p = 0.005 *
	Out	1013.0	1901.0	1493.6	1493.5	243.27	16.29		
Turbidity [NTU]	In	6.21	16.7	10.89	10.45	3.92	35.97	35.51	z = 2.497 p = 0.013
	Out	4.78	9.4	7.02	7.08	1.34	19.07		
Total alkalinity [mmol/l]	In	7.00	16.30	12.50	12.95	2.52	20.16	39.57	z = 2.803 p = 0.005 *
	Out	4.70	10.00	7.55	8.25	1.82	24.14		

* Statistically significant differences between parameter values for wastewater before and treated wastewater

„test dla par obserwacji t-Studenta” – obszar krytyczny $R = (-\infty, -2.764) \cup (2.764, \infty)$

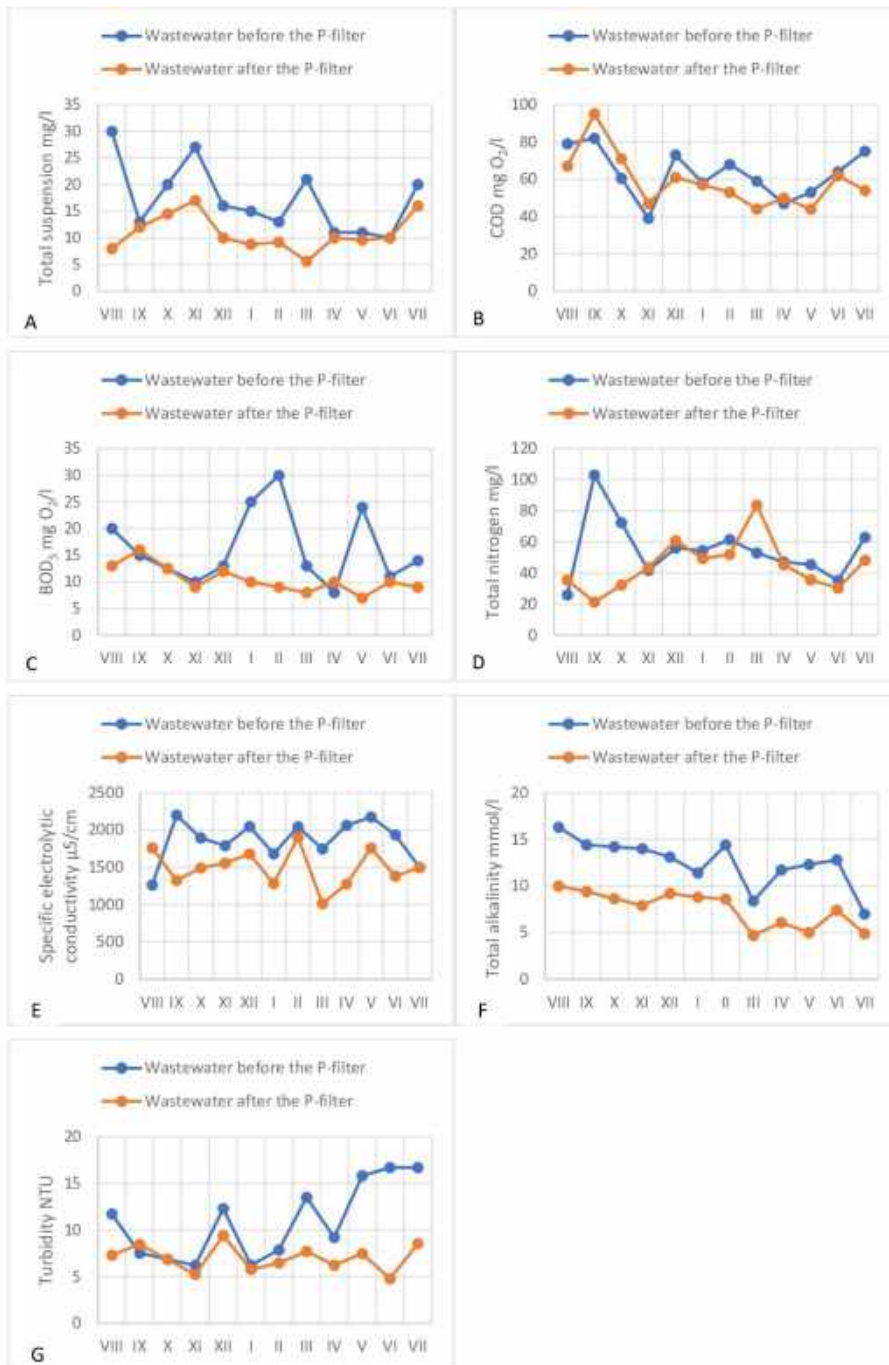


Figure 5. Dynamics of changes in the values of the tested physicochemical parameters (A-G) at individual stages of purification throughout the entire study period

During the study period, the inflowing wastewater to the Rockfos® filter contained total suspended solids (TSS) at an average concentration of 17.25 mg/l with observed values ranging from 10-30 mg/l, while the outflowing effluent from the treatment plant ranged from 5.6-17 mg/l, with an average of 10.89 mg/l. The median for TSS was 15.50 mg/l for the effluent before the filters and 10.00 mg/l for the effluent after the filters. The P-filter achieved a 37% reduction efficiency for TSS. A similar effect was observed for turbidity, which decreased on average from 10.89 to 7.02 NTU, with an efficiency of 35.51%. This indicates the P-filter's ability to retain suspended and colloidal particles, which positively impacts effluent clarity.

Chemical oxygen demand (COD) in the wastewater entering the P-filter ranged from 39 to 82 mg O₂/l, while in the wastewater outlet from the treatment plant it ranged from 44 to 95 mg O₂/l. Average COD concentrations were 63.13 and 58.75 mg O₂/l, respectively. Biological oxygen demand (BOD₅) values upstream of the P-filter ranged from 8 to 30 mg O₂/l and 7 to 16 mg O₂/l downstream. Average BOD₅ concentrations for wastewater before and after the P-filter were 16.29 and 10.46 mg O₂/l, respectively. The average efficiency of reducing biological oxygen demand by the filter filled with Rockfos® material was 35.81%, while for chemical oxygen demand it was only 6.93%. This is a relatively low value, but since the P-filter is designed to remove phosphorus compounds, its low efficiency in reducing organic pollutants is expected. This indicates that the P-filter is not designed to eliminate organic substances, although some improvement in wastewater quality in this regard was observed.

The effects on nitrogen compounds were variable. Ammonium nitrogen did not show significant changes, and its average concentration remained similar (approximately 24.2–24.8 mg/l). Nitrite nitrogen, on the other hand, was reduced by only about 12%, from 0.33 to 0.29 mg/l, which may indicate partial transformation of this compound under filtration conditions. Nitrate nitrogen was not effectively reduced; the average concentration increased slightly (from 8.86 to 10.64 mg/l). Total nitrogen decreased only by 18.37%, indicating that the P-filter is not an effective tool for reducing total nitrogen content in wastewater.

The literature lacks results analyzing the effect of P-filters on physicochemical parameters of wastewater. The obtained values of total suspended solids, chemical oxygen demand (COD), and biochemical oxygen demand (BOD₅) are within the limits specified in the Regulation of the Polish Minister of Maritime Economy and Inland Navigation of 2019 (Regulation of the Minister of Maritime Economy and Inland Navigation of July 12).

According to the regulation, pollutant concentrations for domestic sewage discharged from wastewater treatment plants <2000 RLM cannot exceed 50 mg/l for total suspended solids, 150 mg O₂/l for COD, and 40 mg O₂/l for BOD₅. According to these standards, the results obtained for both wastewater before and after P-filters are within the limits, with average values significantly lower than the maximum possible values.

Analysis of the results showed that the P-filter affected wastewater quality. A paired t-test showed statistically significant differences for total suspended solids ($p = 0.005$), BOD₅ ($p = 0.015$), conductivity ($p = 0.005$), turbidity ($p = 0.013$), and alkalinity ($p = 0.005$). However, no statistical differences were found for COD and total nitrogen. Nitrogen fractions, i.e., N-NH₄⁺, N-NO₂⁻, and NO₃⁻, were not analyzed because nitrogen transformations occur during wastewater treatment processes, causing the concentrations of individual forms to change. Ammonification processes transform organic nitrogen into ammonium nitrogen, which, under favorable oxygen conditions, can be converted into nitrite nitrogen and then nitrate nitrogen. These processes depend on other parameters, so their concentrations may increase or decrease in different months.

Between August 2024 and July 2025, low correlations were found between wastewater flow rate through the filter and pollutant removal efficiency. For total phosphorus, the correlation coefficient was -0.250, for total nitrogen -0.176, and for suspended solids 0.264; for BOD₅ 0.019 and COD 0.236. A particularly important parameter that guided this study was phosphorus removal. Removal of this indicator exhibits a relatively low negative correlation, which indicates that increasing wastewater flow during tourist periods negatively impacts phosphorus retention, resulting from the shorter retention time of wastewater within the filter bed.

The significance of the correlation coefficients was checked by verifying the null hypothesis of non-absence of correlation by determining the critical value of the linear correlation coefficient for the two-sided critical region. For $\alpha = 0.01$ and the number of measurements $n = 12$, the critical value is 0.708. This indicates that the absolute value of the correlation coefficient is greater than the critical value, and therefore the null hypothesis is rejected, meaning that the correlation is statistically significant.

4. Discussion

The location of the tested P-filter at the final stage of the treatment plant's technological process is, in the classical sense, the final stage of wastewater treatment, allowing for the best

possible final effect. The filtration process using Rockfos[®] material was designed to reduce phosphorus concentration in treated wastewater. This material contains a significant proportion of elements potentially reactive to phosphorus, including calcium, silicon, aluminum, and magnesium (Walczak et al., 2025), it has a non-homogeneous structure (Pinińska, 2008) therefore subsequent batches of material may have different adsorption efficiency (Bus & Karczmarczyk, 2014; Karczmarczyk et al., 2017; Zawadzka et al., 2024a; Zawadzka et al., 2024b). The effectiveness of phosphorus binding has been confirmed by many empirical studies (Bus & Karczmarczyk, 2014; Józwiakowski, 2012; Pytko et al., 2013; Renman & Renman, 2010; Zawadzka et al., 2023).

Research in real facilities is particularly important, as the overall efficiency of wastewater treatment is influenced by fluctuations in the quantitative and qualitative parameters of incoming wastewater, temperature resulting from natural seasonal changes, the research phase, and, in the case of constructed wetlands, also rainfall. This is confirmed by the research of Kasprzyk et al. (Kasprzyk et al., 2018a), who in their studies of the LMB – Phoslock[®] mineral showed that the mineral's absorption capacity in laboratory conditions was 4.31 mg P/g, and in real conditions 2.09 mg P/g, i.e. it was about 50% lower. The phosphorus removal efficiencies obtained in these studies are variable; in spring, the efficiency was 61.89%, in summer 19.46%, in autumn 40.55%, and in winter 51.44%. The lower phosphorus removal efficiency achieved by the P-filter in summer conditions may be due to two phenomena. Due to the touristic nature of the commune, recreational centers intensify their activity during the summer, which contributes to increased sewage inflow. The average daily sewage flow through the P-filter in the spring is 4.3 m³/d, while in the summer it reaches 10.1 m³/d. The impact of this phenomenon is possible and relatively easy to identify, but the second phenomenon in technical-scale facilities is much more difficult to precisely determine. In constructed wetlands, with intensive plant growth and high temperatures, high evapotranspiration results in a significant decrease in the amount of sewage discharged from the treatment plant and its concentration. This effect is compounded by the influence of more or less intense rainfall, as studied by Myka-Raduj et al. (2024). As a result, these phenomena may contribute to demonstrating a lower degree of pollutant reduction. The increase in electrolytic conductivity values between VI-VIII 2025 r. may confirm the above reasoning. The specific nature of constructed wetland operation, and particularly the dependence on seasonal conditions, does not correlate with the observations of Jucherski et al. (2022), who noted that a decrease in air temperature resulted in an increase in phosphate concentration in wastewater flowing from the filter. They demonstrated that a 1°C decrease in wastewater temperature caused a 0.30 mg/l increase in P-PO₄⁻³ concentration in

treated wastewater filtered through Rockfos® material. These observations seem logical, as temperature undoubtedly influences the chemical and biological processes occurring in filter beds. However, these studies used wastewater treated in a biological bed, so the influence of evapotranspiration and rainfall was not present in this case. Dissolved phosphorus compounds, particularly orthophosphates, react with calcium ions, resulting in the formation and precipitation of calcium phosphate minerals. The phosphorus removal mechanism involves two main processes: adsorption and precipitation, which are significantly influenced by pH, and sorption efficiency increases with increasing temperature (Bouamra et al., 2018).

The pH of the wastewater entering the filter was neutral, with a range of 6.33 to 7.8, while the pH in the outlet wastewater was significantly higher. Initially, it increased to 10.5, but after a month, it dropped to 9.7 (Zawadzka et al., 2023) and continued to decline. After five months, the pH dropped permanently to below 9.0, and after a year, pH readings approaching 8.0 were observed, with minor fluctuations. Long-term studies (approximately 6 years) conducted at two different small constructed wetland treatment plants treating domestic sewage show that for an initial period of approximately 1.5 years, pH values showed significant differences between the outlet and inlet, but after that time, they converged, with the pH in the outlet fluctuating within the range of 7-8 (Pytko-Woszczyło et al., 2022). This is likely due to the decreasing share of calcium compounds. This reasoning may be supported by the observed fluctuations in phosphate concentration in the outflow after approximately 3 years, especially since there was a slight upward trend (Pytko-Woszczyło et al., 2022).

Long-term operation of mineral-filled filters will always promote the growth of microorganisms on the grain surface, which facilitates the decomposition of organic compounds. In the case of final filters, as in this case, this phenomenon is not very significant, as biologically treated domestic sewage in constructed wetlands does not exhibit high BOD₅ and COD values, and therefore, significant changes in nitrogen compound concentrations are not expected. As reported Kończak et al. (2020) effective denitrification occurs at a high COD to total nitrogen ratio $COD/N_{tot} > 7$, while $BOD_5/N_{tot} < 2.5$ a clear inhibition is observed, so the supply of easily decomposable compounds is particularly important.

The analysis of various literature reports focusing on the research on the effect of temperature (seasons) on the performance of phosphorus removal filters, especially filters with opoka-based media, allows us to conclude that the research phase is of significant importance. In the initial period, easily accessible calcium in the surface layers of the opoka causes very rapid binding with phosphates, resulting in significant decreases in phosphorus compounds in the sewage flowing from the treatment plant. This is such a strong effect of the opoka that

regardless of the season, the phosphorus removal effects are high, which also results in significant increases in the pH of these wastewaters. Only after several months, and sometimes even a year, a gradual reduction in the pH difference between the inlet and outlet of the P-filter becomes noticeable, which may be influenced by, among others, temperature, microorganism activity and other factors. Therefore, the results obtained in the initial period of research, depending on the date of commencement, are not always consistent with the literature reports.

5. Conclusions

The use of a meander filter with Rockfos[®] media demonstrated an increase in the overall efficiency of wastewater treatment in the analyzed treatment plant. A particularly significant reduction in pollutant concentrations in the treated wastewater was observed for phosphorus, which is bound in the media through adsorption and ion exchange processes. The average phosphorus removal efficiency in the meander filter with Rockfos[®] media was 44.43%, slightly higher than that observed during the initial tests (Zawadzka et al., 2023). This indicates a significant filter lifespan and the ability to maintain high efficiency during long-term operation, especially since in the last year of testing the phosphorus removal efficiency was approximately 60%. As a result of flow through a porous material (Rockfos[®]), the operation of such a filter also resulted in a reduction in the concentrations of certain indicators, such as suspended solids, some organic compounds measured by COD and BOD₅, and the transformation of nitrogen compounds. A reduction in wastewater turbidity and conductivity was also observed. The increase in pH and total alkalinity resulted from the influence of the Rockfos[®] material components, which was also demonstrated in previous publications.

Statistical analysis showed a significant effect of P-filter on pH, turbidity, conductivity, and changes in phosphorus concentrations, total alkalinity, and BOD₅. No significant effect was found on total nitrogen and COD.

Funding

This paper was prepared as part of the Ph.D. dissertation by Beata Zawadzka, conducted within the framework of project no. DWD/5/0332/2021, funded by the Ministry of Education and Science (Poland), entitled "Development of guidelines for design and operation and implementation of a chemisorption modular phosphorus removal system in a selected wastewater treatment plant".

References

1. Abdoli S., Asgari Lajayer B., Dehghanian Z., Bagheri N., Vafaei A.H., Chamani M., Rani S., Lin Z., Shu W., Price G., 2024, A review of the efficiency of phosphorus removal and recovery from wastewater by physicochemical and biological processes: Challenges and opportunities, *Water*, 16, 2507, <https://doi.org/10.3390/w16172507>
2. AdÁm K., Sovik A., Krogstad T., Heistad A., 2007, Phosphorous removal by the filter materials light-weight aggregates and shellsand-a review of processes and experimental set-ups for improved design of filter systems for wastewater treatment, *Vatten*, 63, 245,
3. Bacelo H., Pintor A.M., Santos S.C., Boaventura R.A., Botelho C.M., 2020, Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water, *Chemical Engineering Journal*, 381, 122566, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122566>
4. Bouamra F., Drouiche N., Abdi N., Grib H., Mameri N., Lounici H., 2018, Removal of phosphate from wastewater by adsorption on marble waste: effect of process parameters and kinetic modelling, *International Journal of Environmental Research*, 12, 13–27, <https://doi.org/10.1007/s41742-018-0065-3>
5. Brogowski Z., Renman G., 2004, Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment, *Polish Journal of Environmental Studies*, 13, 15–20,
6. Bus A., Karczmarczyk A., 2014, Characteristics of the limestone-silica rock in the aspect of its use as a reactive material for the removal of phosphorus from water and sewage. (in Polish), *Infrastructure and Ecology of Rural Areas*, <http://dx.medra.org/10.14597/infraeco.2014.2.1.017>
7. Cucarella V., Zaleski T., Mazurek R., 2007, Phosphorus sorption capacity of different types of opoka, *Annals of Warsaw University of Life Sciences–SGGW. Land Reclamation*, 38, 11–18,
8. Di Capua F., de Sario S., Ferraro A., Petrella A., Race M., Pirozzi F., Fratino U., Spasiano D., 2022, Phosphorous removal and recovery from urban wastewater: Current practices and new directions, *Science of the total environment*, 823, 153750, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153750>
9. Ezzati G., Healy M.G., Christianson L., Feyereisen G., Thornton S., Daly K., Fenton O., 2019, Developing and validating a decision support tool for media selection to mitigate drainage waters, *Ecological engineering*, 142, 100010, <https://doi.org/10.1016/j.ecoena.2019.100010>
10. Grace M.A., Clifford E., Healy M.G., 2016, The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes, *Journal of Cleaner Production*, 137, 788–802, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.113>
11. Gubernat S., Masłoń A., Czarnota J., Koszelnik P., 2020, Reactive materials in the removal of phosphorus compounds from wastewater—A review, *Materials*, 13, 3377, <https://doi.org/10.3390/ma13153377>
12. <http://www.ceramika-kufel.pl/rockfos/>.
13. Józwiakowski K., 2012, Research on the effectiveness of wastewater treatment in selected soil-plant systems (in Polish), *Infrastructure and Ecology of Rural Areas*,
14. Józwiakowski K., Gajewska M., Pytka A., Marzec M., Gizińska-Górna M., Jucherski A., Walczowski A., Nastawny M., Kamińska A., Baran S., 2017, Influence of the particle size of carbonate-siliceous rock on the efficiency of phosphorous removal from domestic wastewater, *Ecological engineering*, 98, 290–296, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.006>
15. Józwiakowski K., Marzec M., Kowalczyk-Juśko A., Gizińska-Górna M., Pytka-Woszczyło A., Malik A., Listosz A., Gajewska M., 2019, 25 years of research and experiences about the application of constructed wetlands in southeastern Poland, *Ecological engineering*, 127, 440–453, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.12.013>

16. Jucherski A., Nastawny M., Walczowski A., Jóźwiakowski K., Gajewska M., 2017, Research on the suitability of alkaline filter materials for removing phosphates from biologically treated domestic wastewater (in Polish), *Ochrona Środowiska*, 39,
17. Jucherski A., Walczowski A., Bugajski P., Jóźwiakowski K., Rodziewicz J., Janczukowicz W., Wu S., Kasprzyk M., Gajewska M., Mielcarek A., 2022, Long-term operating conditions for different sorption materials to capture phosphate from domestic wastewater, *Sustainable Materials and Technologies*, 31, e00385, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00385>
18. Karczmarczyk A., Woja K., Bliska P., Baryła A., Bus A., 2017, The efficiency of filtration materials (Polonite® and Leca®) supporting phosphorus removal in on site treatment systems with wastewater infiltration, *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, <http://dx.doi.org/10.14597/infraeco.2017.4.1.107>
19. Kasprzyk M., Gajewska M., 2019, 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, 249–256, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.034>
20. Kasprzyk M., Obarska-Pempkowiak H., Masi F., Gajewska M., 2018a, Possibilities of Phoslock® application to remove phosphorus compounds from wastewater treated in hybrid wetlands, *Ecological engineering*, 122, 84–90, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.07.020>
21. Kasprzyk M., Węgler J., Gajewska M. (2018b). Analysis of efficiency of phosphates sorption by different granulation of selected reactive material. *E3S Web of Conferences*,
22. Katak S., Chatterjee S., Vairale M.G., Dwivedi S.K., Gupta D.K., 2021, Constructed wetland, an eco-technology for wastewater treatment: A review on types of wastewater treated and components of the technology (macrophyte, biofilm and substrate), *Journal of Environmental Management*, 283, 111986, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111986>
23. Katak S., West H., Clarke M., Baruah D.C., 2016, Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential, *Resources, Conservation and Recycling*, 107, 142–156, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.12.009>
24. Kończak B., Zawadzki P., Pieczonka M., 2020, Modelling of wastewater treatment plant operation under variable conditions, *Instal*, <http://dx.doi.org/10.36119/15.2020.4.7>
25. Muys M., Phukan R., Brader G., Samad A., Moretti M., Haiden B., Pluchon S., Roest K., Vlaeminck S.E., Spiller M., 2021, A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability, *Science of the total environment*, 756, 143726, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143726>
26. Myka-Raduj A., Bohacz J., Listosz A., Raduj W., Jóźwiakowski K., 2024, Efficiency of operation a hybrid constructed wetland located in the Polesie National Park (Poland) during the start-up period, *Journal of Ecological Engineering*, 25, 292–311, <https://doi.org/10.12911/22998993/187962>
27. Nilsson C., Renman G., Westholm L.J., Renman A., Drizo A., 2013, Effect of organic load on phosphorus and bacteria removal from wastewater using alkaline filter materials, *Water research*, 47, 6289–6297, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.001>
28. Obarska-Pempkowiak H., Gajewska M., Kofecka K., Wojciechowska E., Ostojski A., 2015, Sustainable wastewater management as exemplified by rural areas (in Polish), *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17, 585–603,
29. Penn C., Chagas I., Klimeski A., Lyngsie G., 2017, A review of phosphorus removal structures: How to assess and compare their performance, *Water*, 9, 583, <https://doi.org/10.3390/w9080583>
30. Pinińska J., 2008, Geomechanical properties of opok (in Polish), *Mining and Geoengineering*, 32, 293–301,
31. PN-82/C-04576.08 *Water and waste water -- Tests for content of nitrogen compounds -- Determination of nitrate nitrogen by colorimetric method with sodium salicylate.*

32. PN-EN 872:2007/Ap1:2007 Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters.
33. PN-EN 5815-1:2019-12 Water quality -- Determination of biochemical oxygen demand after *n* days (BOD_n) -- Part 1: Dilution and seeding method with allylthiourea addition.
34. PN-EN 26777:1999 Water quality - Determination of nitrite - Molecular absorption spectrometric method (ISO 6777:1984).
35. PN-EN 27888:1999 Water quality - Determination of electrical conductivity.
36. PN-EN ISO 6878:2006 Water quality -- Determination of phosphorus -- Spectrometric method with ammonium molybdate.
37. PN-EN ISO 7027-1:2016-09 Water quality -- Determination of turbidity -- Part 1: Quantitative methods (ISO 7027-1:2016).
38. PN-EN ISO 9963-1:2001+Ap1:2004 Water quality - Determination of alkalinity - Part 1: Determination of total and composite alkalinity (ISO 9963-1:1994).
39. PN-EN ISO 10523 :2012 Water quality -- Determination of pH.
40. PN-ISO 5667-10:2021-11 Water quality – Sampling – Part 10: Guidance on waste water sampling.
41. PN-ISO 7150-1:2002 Water quality - Determination of ammonium - Part 1: Manual spectrometric method.
42. PN-ISO 15705:2005 Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small scale sealed-tube method.
43. Pytka-Woszczyło A., Różańska-Boczula M., Gizińska-Górna M., Marzec M., Listosz A., Józwiakowski K., 2022, Efficiency of filters filled with rockfos for phosphorus removal from domestic sewage, *Advances in Science and Technology Research Journal*, 16, 176–188, <https://doi.org/10.12913/22998624/152527>
44. Pytka A., Jozwiakowski K., Marzec M., Gizinska M., Sosnowska B., 2013, Assessment of the impact of anthropogenic pollution on the water quality of the Bochtotniczanka River (in Polish), *Infrastructure and Ecology of Rural Areas*,
45. Rayshouni H., Wazne M., 2022, Effects of Calcium on the Removal of Ammonium from Aged Landfill Leachate by Struvite Precipitation, *Water*, 14, 1933, <https://doi.org/10.3390/w14121933>
46. Regulation of the Minister of Maritime Economy and Inland Navigation of July 12, on substances that are particularly harmful to the aquatic environment and the conditions to be met when discharging wastewater into water or soil and when discharging rainwater or snowmelt into water or water installations, (2019), 1311 (in Polish). In.
47. Renman A. (2008). *On-site wastewater treatment: Polonite and other filter materials for removal of metals, nitrogen and phosphorus*.
48. Renman A., Renman G., 2010, Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material Polonite in wastewater filtration systems, *Chemosphere*, 79, 659–664, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.035>
49. Soares A., Czajkowska J., Colprim J., Gali A., Johansson S., Masic A., March A., McMeod A., Nenov V., Ruscalleda M. (2017). *Nutrients recovery from wastewater streams* (Vol. 2017). IWA Publishing, London. https://doi.org/https://doi.org/10.2166/9781780407876_0369
50. Stefanakis A.I., 2019, The role of constructed wetlands as green infrastructure for sustainable urban water management, *Sustainability*, 11, 6981, <https://doi.org/10.3390/su11246981>
51. Vidal B., Hedström A., Herrmann I., 2018, Phosphorus reduction in filters for on-site wastewater treatment, *Journal of water process engineering*, 22, 210–217, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.005>
52. Vohla C., Köiv M., Bavor H.J., Chazarenc F., Mander Ü., 2011, Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review, *Ecological engineering*, 37, 70–89, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2009.08.003>

53. Walczak W., Serafin A., Siwiec T., 2025, Comparative analysis of phosphorus removal efficiency from water on selected filter beds for use in the natural swimming pond filtration systems, *Journal of Ecological Engineering*, 26, <https://doi.org/10.12911/22998993/201975>
54. Wang Y., Mou J., Liu X., Chang J., 2021, Phosphorus recovery from wastewater by struvite in response to initial nutrients concentration and nitrogen/phosphorus molar ratio, *Science of the total environment*, 789, 147970, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147970>
55. Westholm L.J., 2010, The use of blast furnace slag for removal of phosphorus from wastewater in Sweden—A review, *Water*, 2, 826–837, <https://doi.org/10.3390/w2040826>
56. Wu H., Zhang J., Ngo H.H., Guo W., Hu Z., Liang S., Fan J., Liu H., 2015, A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: design and operation, *Bioresource Technology*, 175, 594–601, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.068>
57. Zawadzka B., Marzec M., Siwiec T., Józwiakowski K., 2024a, Effect of Rockfos Material Granulation on Phosphorus Sorption Kinetics, *Advances in Science & Technology Research Journal*, 18, <http://dx.doi.org/10.12913/22998624/194128>
58. Zawadzka B., Siwiec T., Marzec M., Józwiakowski K., Listosz A., 2023, Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study, *Water*, 15, 2703, <https://doi.org/10.3390/w15152703>
59. Zawadzka B., Siwiec T., Reczek L., Marzec M., Józwiakowski K., 2024b, Modeling of Phosphate Sorption Process on the Surface of Rockfos® Material Using Langmuir Isotherms, *Applied Sciences* (2076–3417), 14, <https://doi.org/10.3390/app142310996>
60. Zhang Z., Wang X., Zhao J., 2019, Phosphate recovery from wastewater using calcium silicate hydrate (CSH): sonochemical synthesis and properties, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 5, 131–139, <https://doi.org/10.1039/C8EW00643A>
61. Zheng Y., Wan Y., Zhang Y., Huang J., Yang Y., Tsang D.C., Wang H., Chen H., Gao B., 2023, Recovery of phosphorus from wastewater: A review based on current phosphorous removal technologies, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53, 1148–1172, <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2128194>

12. Oświadczenia doktoranta oraz współautorów dotyczących ich wkładu w przygotowanie publikacji naukowych

Lublin, 29.09.2025 r.

mgr inż. Beata Zawadzka
Katedra Inżynierii Środowiska
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
beata.zawadzka@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynieria Środowiska,
Górnictwo i Energetyka
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracach:

(P1) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Michał Marzec (2023). Zastosowanie opoki i pochodnych do usuwania fosforu ze ścieków– przegląd literatury. Instal. <http://dx.doi.org/10.36119/15.2023.7-8.8>.

Mój wkład w publikację obejmował: współtworzenie koncepcji pracy, opracowanie pierwszej wersji manuskryptu, opracowanie graficzne schematów, pełnienie funkcji autora korespondencyjnego, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P2) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Reczek Lidia, Michał Marzec, Krzysztof Józwiakowski (2024). Modeling of Phosphate Sorption Process on the Surface of Rockfos® Material Using Langmuir Isotherms. Applied Sciences (2076-3417) 14.23. <https://doi.org/10.3390/app142310996>

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy i metodyki badań, przeprowadzenie analiz laboratoryjnych, analiza danych i interpretację wyników, współtworzenie pierwszej wersji manuskryptu, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P3) Beata Zawadzka, Michał Marzec, Tadeusz Siwiec, Krzysztof Józwiakowski (2024). Effect of Rockfos® Material Granulation on Phosphorus Sorption Kinetics. Advances in Science & Technology Research Journal 18.8. <https://doi.org/10.12913/22998624/194128>.

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy i metodyki badań, przeprowadzenie analiz laboratoryjnych, analiza danych i interpretację wyników, obliczenia statystyczne, opracowanie pierwszej wersji manuskryptu, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P4) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Michał Marzec, Krzysztof Józwiakowski, Agnieszka Listosz (2023). Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study. *Water* 15.15:2703. <https://doi.org/10.3390/w15152703>.

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy i metodyki badań, przeprowadzenie analiz laboratoryjnych, analiza danych i interpretację wyników, współtworzenie pierwszej wersji manuskryptu, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P5) Beata Zawadzka, Michał Marzec, Tadeusz Siwiec, Krzysztof Józwiakowski, Agnieszka Listosz (2025). Pollutant removal efficiency in a meander flow filter applied in the outflow of a constructed wetland wastewater treatment plant – a case study. *Journal of Ecological Engineering*. DOI 10.12911/22998993/211435. (publikacja w druku).

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy i metodyki badań, przeprowadzenie analiz laboratoryjnych, analiza danych i interpretację wyników, obliczenia statystyczne, opracowanie pierwszej wersji manuskryptu, udział w odpowiedziach na recenzje.

Beata Zawadzka
Podpis

Lublin, 29.09.2025 r.

prof. dr hab. inż. Tadeusz Siwiec
Katedra Inżynierii Środowiska
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
tadeusz.siwiec@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynieria Środowiska,
Górnictwo i Energetyka
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracach:

(P1) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Michał Marzec (2023). Zastosowanie opoki i pochodnych do usuwania fosforu ze ścieków– przegląd literatury. Instal. <http://dx.doi.org/10.36119/15.2023.7-8.8>.

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy, analizę formalną oraz redakcję i edycję manuskryptu, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P2) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Reczek Lidia, Michał Marzec, Krzysztof Józwiakowski (2024). Modeling of Phosphate Sorption Process on the Surface of Rockfos® Material Using Langmuir Isotherms. Applied Sciences (2076-3417) 14.23. <https://doi.org/10.3390/app142310996>

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy i metodyki badań, interpretacja wyników, obliczenia statystyczne, opracowanie pierwszej wersji manuskryptu, analizę formalną i nadzór merytoryczny, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P3) Beata Zawadzka, Michał Marzec, Tadeusz Siwiec, Krzysztof Józwiakowski (2024). Effect of Rockfos® Material Granulation on Phosphorus Sorption Kinetics. Advances in Science & Technology Research Journal 18.8. <https://doi.org/10.12913/22998624/194128>.

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy i metodyki badań, obliczenia statystyczne, współtworzenie oryginalnej wersji manuskryptu, analizę formalną i nadzór merytoryczny, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P4) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Michał Marzec, Krzysztof Józwiakowski, Agnieszka Listosz (2023). Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study. *Water* 15.15:2703. <https://doi.org/10.3390/w15152703>.

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy i metodyki badań, obliczenia statystyczne, współtworzenie pierwszej wersji manuskryptu, analizę formalną i nadzór merytoryczny, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P5) Beata Zawadzka, Michał Marzec, Tadeusz Siwiec, Krzysztof Józwiakowski, Agnieszka Listosz (2025). Pollutant removal efficiency in a meander flow filter applied in the outflow of a constructed wetland wastewater treatment plant – a case study. *Journal of Ecological Engineering*. DOI 10.12911/22998993/211435. (publikacja w druku).

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy i metodyki badań, obliczenia statystyczne, współtworzenie oryginalnej wersji manuskryptu, analizę formalną i nadzór merytoryczny, pełnienie funkcji autora korespondencyjnego, udział w odpowiedziach na recenzje.


.....
Podpis

Lublin, 29.09.2025 r.

dr hab. inż. Michał Marzec, prof. uczelni
Katedra Inżynierii Środowiska
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
michal.marzec@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynieria Środowiska,
Górnictwo i Energetyka
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracach:

(P1) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Michał Marzec (2023). Zastosowanie opoki i pochodnych do usuwania fosforu ze ścieków – przegląd literatury. Instal. <http://dx.doi.org/10.36119/15.2023.7-8.8>.

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy, analizę formalną oraz redakcję i edycję manuskryptu, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P2) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Reczek Lidia, Michał Marzec, Krzysztof Józwiakowski (2024). Modeling of Phosphate Sorption Process on the Surface of Rockfos® Material Using Langmuir Isotherms. Applied Sciences (2076-3417) 14.23. <https://doi.org/10.3390/app142310996>

Mój wkład w publikację obejmował: udział w redakcji tekstu manuskryptu, analizę formalną i nadzór merytoryczny, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P3) Beata Zawadzka, Michał Marzec, Tadeusz Siwiec, Krzysztof Józwiakowski (2024). Effect of Rockfos® Material Granulation on Phosphorus Sorption Kinetics. Advances in Science & Technology Research Journal 18.8. <https://doi.org/10.12913/22998624/194128>.

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy, współtworzenie oryginalnej wersji manuskryptu, analizę formalną i nadzór merytoryczny, pełnienie funkcji autora korespondencyjnego, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P4) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Michał Marzec, Krzysztof Józwiakowski, Agnieszka Listosz (2023). Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study. *Water* 15.15:2703. <https://doi.org/10.3390/w15152703>.

Mój wkład w publikację obejmował: udział w opracowaniu koncepcji pracy, analiza i interpretacja wyników, współtworzenie pierwszej wersji manuskryptu, analizę formalną i nadzór merytoryczny, pełnienie funkcji autora korespondencyjnego, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P5) Beata Zawadzka, Michał Marzec, Tadeusz Siwiec, Krzysztof Józwiakowski, Agnieszka Listosz (2025). Pollutant removal efficiency in a meander flow filter applied in the outflow of a constructed wetland wastewater treatment plant – a case study. *Journal of Ecological Engineering*. DOI 10.12911/22998993/211435. (publikacja w druku).

Mój wkład w publikację obejmował: współtworzenie oryginalnej wersji manuskryptu, analizę formalną i nadzór merytoryczny.


.....
Podpis

Lublin, 29.09.2025 r.

prof. dr hab. inż. Krzysztof Józwiakowski
Katedra Inżynierii Środowiska
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
krzysztof.jozwiakowski@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynieria Środowiska,
Górnictwo i Energetyka
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracach:

(P2) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Reczek Lidia, Michał Marzec, Krzysztof Józwiakowski (2024). Modeling of Phosphate Sorption Process on the Surface of Rockfos® Material Using Langmuir Isotherms. Applied Sciences (2076-3417) 14.23. <https://doi.org/10.3390/app142310996>

Mój wkład w publikację wyniósł 5% i obejmował: pełnienie funkcji autora korespondencyjnego, udział w redakcji tekstu manuskryptu, nadzór merytoryczny, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P3) Beata Zawadzka, Michał Marzec, Tadeusz Siwiec, Krzysztof Józwiakowski (2024). Effect of Rockfos® Material Granulation on Phosphorus Sorption Kinetics. Advances in Science & Technology Research Journal 18.8. <https://doi.org/10.12913/22998624/194128>.

Mój wkład w publikację wyniósł 5% i obejmował: udział w redakcji tekstu manuskryptu, nadzór merytoryczny.

(P4) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Michał Marzec, Krzysztof Józwiakowski, Agnieszka Listosz (2023). Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study. Water 15.15:2703. <https://doi.org/10.3390/w15152703>.

Mój wkład w publikację wyniósł 5% i obejmował: udział w redakcji tekstu manuskryptu, nadzór merytoryczny, udział w odpowiedziach na recenzje.

(P5) Beata Zawadzka, Michał Marzec, Tadeusz Siwiec, Krzysztof Józwiakowski, Agnieszka Listosz (2025). Pollutant removal efficiency in a meander flow filter applied in the outflow of a constructed wetland wastewater treatment plant – a case study. Journal of Ecological Engineering. DOI 10.12911/22998993/211435. (publikacja w druku).

Mój wkład w publikację wyniósł 5% i obejmował: udział w redakcji tekstu manuskryptu, nadzór merytoryczny.

Krzysztof Józwiakowski

.....
Podpis

Lublin, 29.09.2025 r.

dr hab. inż. Lidia Reczek
Katedra Hydrauliki, Inżynierii Wodnej i Sanitarnej
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
ul. Nowoursynowska 166, 02-787 Warszawa
lidia_reczek@sggw.edu.pl

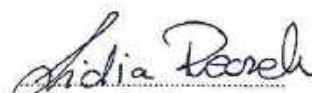
Rada Dyscypliny Inżynieria Środowiska,
Górnictwo i Energetyka
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracach:

(P2) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Reczek Lidia, Michał Marzec, Krzysztof Józwiakowski (2024). Modeling of Phosphate Sorption Process on the Surface of Rockfos® Material Using Langmuir Isotherms. Applied Sciences (2076-3417) 14.23. <https://doi.org/10.3390/app142310996>

Mój wkład w publikację obejmował: analizę formalną i nadzór merytoryczny, udział w odpowiedziach na recenzje.


Podpis

Lublin, 29.09.2025 r.

dr inż. Agnieszka Listosz
Katedra Geodezji i Informacji Przestrzennej
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
agnieszka.listosz@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynieria Środowiska,
Górnictwo i Energetyka
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracach:

(P4) Beata Zawadzka, Tadeusz Siwiec, Michał Marzec, Krzysztof Józwiakowski, Agnieszka Listosz (2023). Meandering Flow Filter for Phosphorus Removal as a Component of Small Wastewater Treatment Plants—A Case Study. *Water* 15.15:2703. <https://doi.org/10.3390/w15152703>.

Mój wkład w publikację obejmował: udział w przeprowadzanie analiz jakościowych ścieków.

(P5) Beata Zawadzka, Michał Marzec, Tadeusz Siwiec, Krzysztof Józwiakowski, Agnieszka Listosz (2025). Pollutant removal efficiency in a meander flow filter applied in the outflow of a constructed wetland wastewater treatment plant – a case study. *Journal of Ecological Engineering*. DOI 10.12911/22998993/211435. (publikacja w druku).

Mój wkład w publikację obejmował: udział w przeprowadzanie analiz jakościowych ścieków.


.....
Podpis