

Abstract

The increase in food production increases the demand for the use of fertilizers, including phosphorus fertilizers. Phosphate and apatite resources are non-renewable, it is estimated that the economically viable phosphorus deposits can be used up in 60 to 240 years. Phosphorus is dispersed into the environment in every link of the human food chain, causing one of the greatest threats to surface waters, which is their accelerated eutrophication.

The negative effects of excessive consumption and dispersion of phosphorus can be reduced by recycling it from liquid waste, e.g. from municipal wastewater and its treatment products. The adsorption process can be used to obtain phosphorus in the water phase. This process, carried out from multi-component solutions, such as municipal wastewater, may involve adsorption of other often undesirable components, e.g. toxic metals. Adsorption is a cheap and effective method that allows the reuse of the adsorbent together with adsorbed phosphorus, e.g. in plant production. Such an adsorbent should have adsorption selectivity and biodegradability. These requirements are met by alginate adsorbents, e.g. innovative alginate matrices cross-linked with iron (III) ions (Alg / Fe).

The aim of the research was to evaluate the effect of activation with iron ions of tobermorite on the adsorption of phosphate ions in the aqueous environment and to investigate the adsorption of these ions and toxic metal ions: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} on the Alg/Fe matrices from the leachate generated during sludge dewatering (WO).

In multi-component systems, the competitiveness of adsorption was assessed, the kinetics of adsorption and the isotherms of this process were determined in various water systems enriched with phosphate ions and metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} . The next aim was preliminary research on the possibility of agricultural use of Alg/Fe matrices enriched with phosphate ions from WO (Alg/Fe/P).

The effect of the Alg/Fe/P fertilizer preparation on the growth and chemical composition of a model plant of Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam. cv. Turtetra) was investigated in comparison with mineral fertilization (superphosphate). A two-factor pot experiment was carried out, the phosphorus dose was the first-order factor, and the type of phosphorus fertilizer was the second-order factor. The first cut was carried out after 8 weeks, and the next two after six weeks. Selected morphological features (leaf and stem length, leaf width) and yield (fresh and dry weight) of the harvested plants were measured, and selected micro and macronutrients in the plant and in the soil were determined.

24.11.2021r.
Krzysztof Pawełek

The conducted studies have shown that phosphate ions show comparable sorption affinity to zeolite inactivated and activated with iron. Activation of zeolite with iron increased its sorption capacity by 25% and at the same time decreased its adsorption strength. The Alg/Fe adsorbent showed the highest sorption capacity to Cu^{2+} ion. The Alg/Fe adsorbent in WO showed the highest sorption capacity to Cu^{2+} ions, it was almost twice as large as compared to the adsorption of other tested metals. WO components increased the adsorption of metal ions.

The exception was Pb^{2+} ions, which competed with the components of this water, leading to a fourfold reduction in adsorption compared to the process carried out in distilled water enriched with adsorbed metal ions. The study of the competitiveness of phosphate and metal adsorption by Alg/Fe showed that the adsorption of phosphates in distilled water enriched in phosphates and metal ions (WD_PM) was more effective compared to the adsorption from a solution of these ions prepared in seepage water (WO_PM). The addition of metals activated the adsorption of phosphate ions, as evidenced by a significantly higher value of adsorption in WD_PM compared to adsorption from distilled water enriched only in phosphate ions (WD_P).

The phosphate adsorption on Alg/Fe in WO_PM was significantly lower compared to the adsorption in the effluent with only phosphate ions (WO_P). The affinity of metal ions for Alg/Fe matrices was as follows: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ in WD_PM and $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ in WO_PM.

Fertilization with mineral fertilizer and Alg/Fe/P preparation gave similar yields of Italian ryegrass and similar macro- and micronutrient in the plant and in the soil. Plants fertilized with Alg/Fe/P had a higher level of Fe^{2+} and Cu^{2+} content. Due to the fact that Alg/Fe matrices also adsorb heavy metals, it is recommended to use them for sorption of phosphates from solutions containing very small amounts of toxic metals, e.g. municipal sewage from an unindustrialized area.

The carried out research follows the global trend of sustainable development. The obtained results indicate the possibility of using alginate matrices cross-linked with iron(III) ions for the treatment of effluent of sewage sludge and as a fertilizer preparation in plant breeding. It also seems necessary to continue research on the use of this adsorbent for phosphorus recycling in the natural environment.

24.11.2021r.

Krzysztof Paweła

Streszczenie

Wzrost produkcji żywności zwiększa zapotrzebowanie na stosowanie nawozów, w tym nawozów fosforowych. Zasoby fosforytów i apatytów są nieodnawialne, szacuje się, że ekonomicznie opłacalne złoża fosforu mogą zostać wyczerpana w ciągu 60 - 240 lat. Fosfor jest rozpraszany do środowiska w każdym ogniwie łańcucha pokarmowego człowieka powodując jedno z największych zagrożeń wód powierzchniowych jakim jest ich przyspieszona eutrofizacja.

Negatywne skutki nadmiernego wyczerpywania i rozpraszania fosforu można ograniczyć poprzez jego recykling z ciekłych odpadów np. z ścieków komunalnych i produktów ich przetwarzania. Do pozyskania fosforu w fazie wodnej można wykorzystać proces adsorpcji. Proces ten prowadzony z roztworów wieloskładnikowych, jakimi są ścieki komunalne może wiązać się z adsorpcją innych często niepożądanych składników np. metali toksycznych. Adsorpcja jest tanią i efektywną metodą, która pozwala na powtórne wykorzystanie adsorbentu wraz z zaadsorbowanym fosforem np. w produkcji roślinnej. Taki adsorbent powinien charakteryzować się selektywnością adsorpcji i biodegradowalnością. Wymagania te spełniają adsorbenty alginianowe np. innowacyjne adsorbenty alginianowe sieciowane jonami żelaza(III) (Alg/Fe).

Celem badań była ocena wpływu aktywacji jonami żelaza tobermorytu na adsorpcję jonów fosforanowych w środowisku wodnym oraz zbadanie adsorpcji tych jonów i jonów metali toksycznych: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} na adsorbencie Alg/Fe w odciekach powstających podczas odwadniania osadu ściekowego (WO). W układach wieloskładnikowych oceniono konkurencyjność adsorpcji, badano kinetykę adsorpcji i wyznaczano izotermę tego procesu w różnych układach wodnych wzbogaconych w jony fosforanowe i jony metali: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} . Następnym celem były badania wstępne nad możliwością rolniczego wykorzystania adsorbentu Alg/Fe wzbogaconego jonami fosforanowymi z WO (Alg/Fe/P). Badano wpływ preparatu nawozowego Alg/Fe/P na wzrost i skład chemiczny rośliny modelowej życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) odmiany Turtetra w porównaniu z nawożeniem mineralnym (superfosfatem). Przeprowadzono dwuczynnikowe doświadczenie wazonowe, czynnikiem pierwszego rzędu była dawka fosforu, natomiast czynnikiem drugiego rzędu był rodzaj nawozu fosforowego. Pierwsze koszenie przeprowadzono po 8 tygodniach, a dwa kolejne po sześciu. Zmierzono wybrane cechy morfologiczne (długości liścia i łodygi, szerokości liścia) i plon (świeżą i suchą masę) zebranych roślin oraz oznaczono wybrane mikro i makroskładniki w roślinie i w glebie.

Przeprowadzone badania wykazały, że jony fosforanowe wykazują porównywalne powinowactwo sorpcyjne do zeolitu nieaktywowanego i aktywowanego żelazem. Aktywacja zeolitu

24.11.2021r.

Krzysztof Pawełek

żelazem zwiększyła jego pojemność sorpcyjną o 25% i jednocześnie zmniejszyła siłę jego adsorpcji. Adsorbent Alg/Fe w WO wykazał największą pojemność sorpcyjną do jonów Cu^{2+} , była ona prawie dwukrotnie większa w porównaniu do adsorpcji pozostałych badanych metali. Składniki WO zwiększały adsorpcję jonów metali. Wyjątkiem były jony Pb^{2+} , które konkurowały ze składnikami tej wody, prowadząc do czterokrotnego zmniejszenia adsorpcji w porównaniu z procesem prowadzonym w wodzie destylowanej wzbogaconej w adsorbowane jony metali. Badanie konkurencyjności adsorpcji jonów fosforanowych i metali przez Alg/Fe wykazało, że adsorpcja jonów fosforanowych w wodzie destylowanej wzbogaconej w jony fosforanowe i jony metali (WD_PM) była efektywniejsza w porównaniu z adsorpcją z roztworu tych jonów przygotowanych w WO (WO_PM). Dodatek metali aktywował adsorpcję jonów fosforanowych, na co wskazuje istotnie wyższa wartość adsorpcji w WD_PM w porównaniu do adsorpcji z wody destylowanej wzbogaconej jedynie w jony fosforanowe (WD_P). Adsorpcja jonów fosforanowych na Alg/Fe w WO_PM była znacznie mniejsza w porównaniu z adsorpcją w odcieku z samymi jonami fosforanowymi (WO_P). Powinowactwo jonów metali do adsorbentu Alg/Fe kształtowało się następująco $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ w WD_PM oraz $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ w WO_PM.

Nawożenie nawozem mineralnym i preparatem Alg/Fe/P dało zbliżone plony życiocy wielokwiatowej, uzyskano także podobne zawartości makro- i mikroelementów w roślinie i w glebie. Rośliny nawożone Alg/Fe/P miały wyższy poziom zawartości Fe^{2+} i Cu^{2+} . W związku z tym, że adsorbent Alg/Fe adsorbuje również metale ciężkie zaleca się zastosowanie ich do sorpcji jonów fosforanowych z roztworów zawierających bardzo małe ilości metali toksycznych np. ze ścieków komunalnych z nieuprzemysłowionego obszaru.

Zrealizowane badania podążają za globalnym trendem równoważnego rozwoju. Otrzymane wyniki wskazują możliwość zastosowania adsorbentu alginianowego sieciowanego jonami żelaza(III) do oczyszczania wody odciekowej z przeróbki osadu ściekowego oraz użycia jako preparatu nawozowego w hodowli roślin. Wydaje się też konieczne jest kontynuowanie badań związanych z wykorzystaniem tego adsorbentu do recyklingu fosforu w środowisku naturalnym.

24.11.2021 r.
Krzysztof Pawełek