



## **OCENA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA BETONU KOMÓRKOWEGO JAKO MATERIAŁU REAKTYWNEGO DO USUWANIA FOSFORU Z ROZTWORÓW WODNYCH**

*Agnieszka Bus*

*Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie*

### ***THE ASSESSMENT OF APPLICATION AUTOCLAVED AERATED CONCRETE AS A REACTIVE MATERIALS FOR PHOSPHORUS REMOVAL FROM AQUATIC SOLUTIONS***

#### *Streszczenie*

Celem pracy jest ocena możliwości wykorzystania betonu komórkowego jako materiału reaktywnego do usuwania fosforu z roztworów wodnych. Do badań użyto betonu komórkowego wyprodukowanego według technologii piaskowej. Na podstawie krótkich testów kontaktowych oszacowano optymalny czas kontaktu materiału reaktywnego z roztworem wynoszący 60 min podczas których 82% fosforu jest usuwane z roztworu. Badania laboratoryjne wykazały, że materiał ten charakteryzuje się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi ( $6,03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Na podstawie izotermy Langmuira oszacowano wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej  $S_{\text{max}}$ , która wynosi  $16,87 \text{ mg P-PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ . Z tych powodów, beton kosmówkowy może znaleźć zastosowanie jako medium filtracyjne do usuwania fosforu z zanieczyszczonych wód powierzchniowych jak i ścieków.

**Słowa kluczowe:** fosfor, materiał reaktywny, ścieki, woda

#### *Abstract*

*The aim of the paper is to evaluate the possibility of using autoclaved aerated concrete as a reactive material to remove phosphorus from*

*water and wastewater. To this study autoclaved aerated concrete produced by sand technology was used. During 60 minutes contact time batch test the reactive material reduced 82% of P from the solution. Laboratory tests have shown that the material has a good sorption capacity (6.03 mg g<sup>-1</sup>). The estimated maximum value of sorption capacity  $S_{max}$  based on the Langmuir isotherm is 16.87 mg P-PO<sub>4</sub> g<sup>-1</sup>. Autoclaved aerated concrete may be used as a filter medium for removing phosphorus from contaminated surface water, rain water and also in small sewage treatment plants as a further step of removing phosphorus from waste water.*

**Key words:** *phosphorus, reactive material, water, wastewaters*

## WPROWADZENIE

Autoklawizowany beton komórkowy został wynaleziony w Szwecji w 1923 r. i jest to materiał budowlany, otrzymywany poprzez reakcję chemiczną. Produkuje się go z cementu, wapna i gipsu jako spoiwa oraz wypełniaczy w postaci materiałów krzemionkowych (piasek kwarcowy, popiół lotny), a także niewielkich ilości proszku aluminiowego, który działa jako środek poprotrwórczy (Małecki i in. 2012). Proszek aluminiowy wprowadzony jest do plastycznej mieszanki cementowej w temperaturze 180-220 °C pod ciśnieniem około 1 MPa. Proces trwa około 10 godzin, w wyniku czego powstają w cemencie jednorodne pory (Hellers i Schmidt 2011). Podczas procesu wytwarzania betonu komórkowego nie wydzielają się substancje szkodliwe dla organizmów żywych, a technologia wytwarzania betonu komórkowego jest bezodpadowa i charakteryzuje się małym zużyciem surowców i energii w porównaniu do innych materiałów budowlanych (Górska i Gębarowski 2011). Wyroby powstałe w ten sposób są niepalne, charakteryzują się dobrą izolacyjnością cieplną i korzystną wytrzymałością przy małej gęstości. W Polsce beton komórkowy najczęściej produkuje się według technologii popiołowych i piaskowych (Górska i Gębarowski 2011). Ze względu na masową produkcję wyrobu, beton komórkowy charakteryzuje się jednorodnym i stałym składem chemicznym.

Nadmierna koncentracja związków fosforu w wodach powierzchniowych prowadzi do procesu eutrofizacji wód, czyli wykluczenia ich z użytkowania gospodarczego, rekreacyjnego i przyrodniczego. Według polskiego prawodawstwa wody zagrożone procesem eutrofizacji to te, w których stężenie fosforu ogólnego wynosi powyżej 0,25 mg·dm<sup>-3</sup> (Rozporządzenie ... 2002), natomiast według niemieckich zaleceń procesem eutrofizacji zagrożone są wody w których stężenie fosforu ogólnego przekracza już 0,01 mg·dm<sup>-3</sup> (FLL 2011). Z tych powodów, istotne jest zarówno stosowanie technik prewencyjnych (zrównoważone i racjonalne stosowanie nawozów mineralnych i naturalnych, wysokosprawne

oczyszczanie ścieków, stosowanie stref buforowych w bezpośrednim sąsiedztwie wody) jak i usuwanie fosforu z wód i ścieków właśnie za pomocą odpowiednio dobranych materiałów reaktywnych (Ulén i in. 2013).

Ze względu na relatywnie wysoką zawartość wapna w swoim składzie wahaająca się od 20% do 40% (Różycka i in. 2013), beton komórkowy stosowany może być jako materiał reaktywny do usuwania fosforu, zarówno z wody jak i ze ścieków (Berg U. i in. 2006, Renman R. i Renman A. 2012, Jia i in. 2013, Malavipathirana i in. 2013, Buriánek i in. 2014, Karczmarczyk i in. 2014). Porównanie właściwości sorpcyjnych różnych betonów komórkowych stosowanych do usuwania fosforu z roztworów wodnych przedstawia tabela 1.

**Tabela 1.** Właściwości sorpcyjne betonu komórkowego względem fosforu  
**Table 1.** Sorption properties of autoclaved aerated concrete in terms of phosphorus

Frakcja [mm]	Stężenie początkowe [mg·dm <sup>-3</sup> ]	Czas kontaktu [h]	Redukcja [%]	Pojemność sorpcyjna [mg·g <sup>-1</sup> ]	Referencje
0,6-1,3 <sup>1</sup>	10	1	70	(bd)	Berg i in. 2006
0,5-1,3 <sup>1</sup>	10	2	80	(bd)	
2,0-4,0 <sup>2</sup>	10	(bd)	(bd)	57 (O) 70,9 (L)	Renman R. i Renman A. 2012
2,0-4,0 <sup>3</sup>	7,4	(bd)	92,4	3,85	
2,0-4,0 <sup>2</sup>	10-100	4	(bd)	14,29 (L)	Malavipathirana i in. 2013
0,125-0,250 <sup>1</sup>	0,2-3,0	1	65,2-86,66	(bd)	Buriánek i in. 2014
Frakcja pylasta <sup>1</sup>	25	8	94	7,93	Jia i in. 2013

<sup>1</sup> badanie szybkości reakcji chemicznej

<sup>2</sup> badanie procesu adsorpcji

<sup>3</sup> doświadczenie kuwetowe z ściekami

(O) wartość sorpcji obserwowana w testach kontaktowych

(L) wartość wymodelowana za pomocą izotermy Langmuira

(bd) brak danych

Celem pracy jest ocena możliwości wykorzystania betonu komórkowego jako materiału reaktywnego do usuwania fosforu z roztworów wodnych.

## MATERIAŁ I METODY

Materiałem użytym do badań jest beton komórkowy, który został wyprodukowany według technologii piaskowej (rysunek 1). Przeznaczony do badań materiał został wcześniej pokruszony i przesiany na frakcje od 2 do 5 mm.



**Rysunek 1.** Beton komórkowy użyty do badań  
**Figure 1.** Autoclaved aerated concrete used in study

W tabeli 2 przedstawiono wybrane właściwości fizyczne oraz skład tlenkowy materiału użytego do badań.

Szybkość reakcji chemicznej jest to zmiana stężenia reagujących substancji w jednostce czasu (Zgierski i Gondko 1998). Badanie szybkości reakcji przeprowadzono mieszając jednogramowe naważki użytego materiału w trzech powtórzeniach z roztworem o stężeniu  $4,540 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Każdą próbkę mieszano na wytrząsarce laboratoryjnej przy rosnącym czasie od 5 do 120 min.

Badanie procesu adsorpcji przeprowadzono metodą statyczną, polegającą na określeniu stężeń roztworu wyjściowego i roztworu będącego w równowadze z adsorbentem (Anielak 2002). Jednogramowe naważki betonu komórkowego w trzech powtórzeniach mieszano na wytrząsarce laboratoryjnej z roztworem fosforu o rosnącym stężeniu od  $4,874 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $1108,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  przez 30 min.

**Tabela 2.** Charakterystyka betonu komórkowego  
**Table 2.** Characteristic of autoclaved aerated concrete

Skład tlenkowy	[%]
SiO <sub>2</sub>	57,24
CaO	24,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96
SO <sub>3</sub>	1,35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03
MgO	0,52
K <sub>2</sub> O	0,48
Skład fazowy	[%]
tobermoryt	39
kwarc	38
kalcyt	20
anhydryt	3
Frakcja [mm]	2,0-5,0
pH	10,0
Porowatość [%]	38

Otrzymane wyniki dla procesu adsorpcji wymodelowano za pomocą izoterm Langmuira (1) oraz Freundlicha (2) (McKay 1996).

$$1/q_s = 1/C_s \cdot 1/K_L + a_L/K_L \quad (1)$$

$$\log q_s = b_F \cdot \log C_s + \log a_F \quad (2)$$

gdzie:

$K_L$  – stała odzwierciedlająca adsorpcje substancji rozpuszczonych [ $\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ];

$a_L$  – stała odnosząca się do energii wiązania [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ ];

$K_L/a_L$  – pozorna zdolność sorpcyjna materiału [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ];

$q_s$  – ładunek fosforu związany przez materiał [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ];

$C_s$  – stężenie z stanie równowagi [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ];

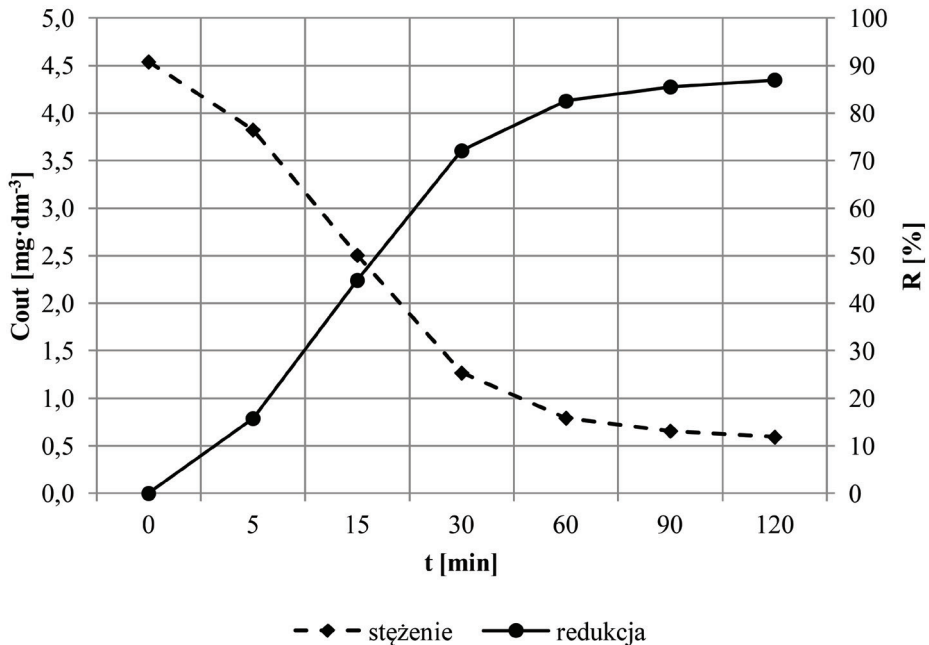
$a_F$  – stała odnosząca się do pojemności sorpcyjnej materiału (im wyższa jej wartość tym wyższa pojemność sorpcyjna materiału) [ $\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ];

$b_F$  – współczynnik niejednorodności [-].

Przed oznaczeniem, wszystkie próbki filtrowano i następnie oznaczano stężenia fosforanów za pomocą analizatora FiaStar 5000 metodą molibdenianowo-wanadową. Zatrzymaną na materiale ilość fosforu obliczono jako różnicę pomiędzy początkowym ( $C_{in}$ ) a końcowym stężeniem ( $C_{out}$ ).

## WYNIKI I DYSKUSJA

Materiał reaktywny stosowany do usuwania fosforu powinien w swoim składzie zawierać Ca, Mg, Fe lub Al, które wykazują zdolności do wiązania fosforu (Johansson Westholm 2006). Na podstawie składu tlenkowego i fazowego użytego do badań betonu komórkowego (tabela 2) można stwierdzić, że największy wpływ na usuwanie fosforu ma obecność wapnia oraz tobermorytu (Berg i in. 2006) w materiale. Badany beton komórkowy zawiera w swoim składzie tlenkowym około 25% wapnia oraz 39% tobermorytu w swym składzie fazowym.



**Rysunek 2.** Stężenie końcowe ( $C_{out}$ ) oraz redukcja (R) dla betonu komórkowego przy rosnącym czasie kontaktu

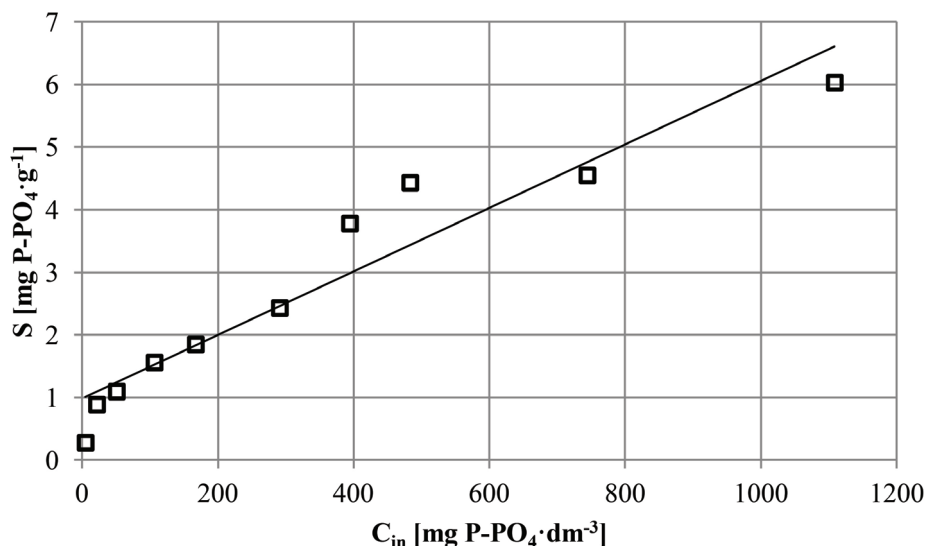
**Figure 2.** The final concentration ( $C_{out}$ ) and reduction (R) for autoclaved aerated concrete vs. increasing contact time

Vohla i in. (2011) na podstawie przeprowadzonego przeglądu 79 materiałów reaktywnych do usuwania fosforu uważają, że nie ma znaczącego związku pomiędzy czasem kontaktu materiału z roztworem a sorpcją fosforu. W przypadku betonu komórkowego, zauważalny jest jednak wzrost redukcji fosforu wraz z wydłużeniem czasu kontaktu materiału z roztworem P-PO<sub>4</sub> od 16% po 5 minutach do 87% po 2 godzinach (rysunek 2). Najbardziej efektywnie fosfor wiązany

jest w pierwszych 60 minutach (82%). Stopniowe zwiększanie czasu kontaktu powyżej 60 min nie przynosi znaczącego wzrostu redukcji fosforu. Przy wydłużeniu czasu kontaktu z 60 do 90 minut, następuje wzrost redukcji o 3,1%, a z 90 do 120 minut zaledwie 1,4%, natomiast sorpcja wynosi odpowiednio: 3,7; 3,9 i 3,9 mg P-PO<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> dla 60, 90 i 120 minut. Podobną zależność zaobserwowali Jia i in. (2013) przy czasie kontaktu betonu komórkowego z roztworem fosforu wynoszącym 8 godzin, otrzymano redukcję fosforu wynoszącą 94%. Zwiększenie czasu kontaktu materiału z roztworem do 48 godzin nie przyniosło wzrostu redukcji fosforu mimo iż, stosowany materiał charakteryzowała się wyższą zawartością wapnia (53,5%), wyższym stężeniem początkowym roztworu (25 mg·dm<sup>-3</sup>) oraz frakcją pylistą, która charakteryzuje się większą powierzchnią kontaktu materiału z roztworem.

Renman R. i Renman A. (2012) na podstawie przeprowadzonych badań uważają, że 100% redukcja fosforanów poprzez beton komórkowy o frakcji 2-4 mm jest możliwa przy czasie kontaktu wynoszącym 24 godziny (przy stężeniu początkowym wynoszącym 5 mg·dm<sup>-3</sup>).

Wykres sorpcji P-PO<sub>4</sub> przez beton komórkowy przy zmiennym stężeniu początkowym przedstawia rysunek 3. Korelacja liniowa pomiędzy sorpcją fosforu na materiale a stężeniem adsorbentu charakteryzuje się dobrym dopasowaniem (R<sup>2</sup>=92%).



**Rysunek 3.** Sorpcja fosforu dla betonu komórkowego  
**Figure 3.** Phosphorous sorption by autoclaved aerated concrete



Otrzymane wyniki sorpcji fosforu dla betonu komórkowego wymodelowano za pomocą izoterm Langmuira i Freundlicha. Wartości charakteryzujące obie izotermie zostały przedstawione w tabeli 3.

**Tabela 3.** Wartości charakteryzujące izotermę Langmuira i Freundlicha  
**Table 3.** Values of Langmuir and Freundlich isotherms constants

Izoterma Langmuira The Langmuir isotherm			Izoterma Freundlicha The Freundlich isotherm		
$K_L$ [L/g]	$a_L$ [L/mg]	$R^2$ [%]	$a_F$ [L/g]	$b_F$ [-]	$R^2$ [%]
6,6909	0,3967	96,36	0,5834	0,5416	96,22

Materiał charakteryzuje się dobrym ( $R^2=96\%$ ) dopasowaniem do obu analizowanych modeli izoterm. Wartość sorpcji odnotowana na podstawie przeprowadzonych testów kontaktowych (rysunek 3) wynosi  $6,03 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Określona na podstawie parametrów równania izoterm Langmuira maksymalna pojemność sorpcyjna dla badanego betonu komórkowego  $S_{\max}$  wynosi  $16,87 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Również, porównywalną wartość maksymalnej pojemności sorpcyjnej ( $14,29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) uzyskali Malavipathirana i in. (2013) dla betonu komórkowego o frakcji 2-4 mm, przy czasie kontaktu 240 min i stężeniach początkowych od 1 do  $16 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Jednakże odczytana z równania izoterm Langmuira maksymalna pojemność sorpcyjna dla gazobetonu badanego przez Buriánek i in. (2014) wynosi  $0,28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  przy zawartości wapnia 20,6% i przy czasie kontaktu wynoszącym 60 min.

Obserwowanym niekorzystnym aspektem wynikającym ze stosowania betonu komórkowego jako medium sorpcyjne jest zasadowe pH adsorbentu. Analizowany materiał charakteryzował się odczynem wynoszącym 10,0. Renman R i Renman A. (2012) w przypadku doświadczenia kuwetowego z ściekami zaobserwowali wzrost odczynu z 7,6-8,9 do 8,5-9,3 na odpływie. Buriánek i in. (2014) zaobserwowali odczyn od 10,3 do 11,3. Najwyższe wartości odczynu (12,25) po czasie kontaktu betonu komórkowego z roztworem wynoszącym 24 godzin odnotowali Jia i in. (2013) przy odczynie wejściowym wynoszącym 7,0.

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Autoklawizowany beton komórkowy ze względu na swoje właściwości chemiczne (zawartość wapnia) może być stosowany jako materiał reaktywny do usuwania fosforu z wód powierzchniowych.



2. Pojemność sorpcyjna betonu komórkowego względem fosforu wymodelowana za pomocą izotermy Langumira wynosi  $16,87 \text{ mg P-PO}_4 \cdot \text{g}^{-1}$ .
3. Do usunięcia 87% fosforu o stężeniu początkowym  $4,540 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , beton komórkowy potrzebuje 120 min, jednakże najszybsze i najefektywniejsze usuwanie następuje w ciągu pierwszych 60 min kontaktu materiału z roztworem.
4. Beton komórkowy może znaleźć zastosowanie jako medium filtracyjne do usuwania fosforu z zanieczyszczonych wód powierzchniowych jak i w niewielkich oczyszczalniach ścieków jako dodatkowy etap usuwania fosforu ze ścieków.
5. Jednorodny skład materiału wynikający z procesu produkcyjnego stanowi atut materiału, ze względu na stałą zawartość związków chemicznie reaktywnych względem fosforu.
6. Pochodzący z prac rozbiórkowych gazobeton, może zostać wykorzystany jako materiał reaktywny do usuwania fosforu z wód i ścieków zamiast być np. składowany na składowisku odpadów.

## LITERATURA

- Anielak, A. (2002). *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. PWN: Warszawa
- Berg, U., Donnert, D., Weidler, P.G., Kaschka, E., Knoll, G., Nüesch, R. (2006). *Phosphorous removal and recovery from waste water by tobermorite-seeded crystallization of calcium phosphate*. *Water Sci. Technol.*, 53: 131-138
- Buriánek, P., M. Skalický, Grünwald, A. (2014). *Study of Phosphates Adsorption from Water by Recycled Concrete*, *Journal of Selçuk University Natural and Applied Science, Proceedings of the ICOEST Conference, Side, Turkey, Part 1*
- FLL 2011. *Recommendations for Planning, Construction, Servicing and Operating of Outdoor Swimming Pools with Biological Water Purification (Swimming and Bathing Ponds)*
- Górska, B., Gębarowski, P. (2011). *Autoklawizowany beton komórkowy – ekologiczny materiał budowlany*. *Materiały Budowlane*, 12 (472): 27-30
- Hellers, B.G., Schmidt, B.R. (2011). *Autoclaved aerated concrete (AAC) – the story of a low-weight material*. 5<sup>th</sup> International Conference on Autoclaved Aerated Concrete, Bydgoszcz, Poland, <http://www.5icaac.utp.edu.pl> (dostęp:2012)
- Jia, Ch., Dai, Y., Wu, Ch., Wu, Z., Liang, W. (2013). *Adsorption characteristics of used cement for phosphorus removal from wastewater*. *Fresenius Environmental Bulletin*, 22,10: 2910-2915
- Johansson Westholm, L. (2006). *Substrates for phosphorus removal—Potential benefits for on-site wastewater treatment*. *Water Res.*, 40: 23-36

Karczmarczyk, A., Baryła, A., Bus, A., 2014. *Effect of P-Reactive Drainage Aggregates on Green Roof Runoff Quality*. *Water*, 6, 2575-2589

Malavipathirana, S., Wimalasiri, S., Priyantha, N., Wickramasooriya, S., Welagedara, A., Renman, R. (2013). *Value Addition to Waste Material Supported by Removal of Available Phosphate from Simulated Brackish Water—A Low Cost Approach*. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 1, 2: 7-12

Małecki, M., Buczkowski, R., Cichosz, M. (2012). *Autoklawizowany beton komórkowy proekologiczny wyrób dla budownictwa*. *Materiały Budowlane*, 8 (480): 50-53

McKay, G. (1996). *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. CRC Press: Florida

Renman, G., Renman, A. (2012). *Sustainable use of crushed autoclaved aerated concrete (CAAC) as a filter medium in wastewater purification*. WASCON 2012 Proceedings, [http://www2.lwr.kth.se/personal/personer/renman\\_gunno/Renman\\_&\\_Renman.pdf](http://www2.lwr.kth.se/personal/personer/renman_gunno/Renman_&_Renman.pdf) (dostęp 2016)

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczania wód wrażliwych na zanieczyszczenia związkami azotu ze źródeł rolniczych (Dz. U. 241, poz. 2093)

Różycka, A., Petri, M., Łaskawiec, K. (2013). *Ocena możliwości wykorzystania popiołów wapiennych do produkcji autoklawizowanego betonu komórkowego*. *Materiały Budowlane*, 2 (486): 42-43

Zgierski, A., Gondko, R. (1998). *Obliczenia biochemiczne*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa

Ulén, B., Pietrzak, S., Tonderski, K. (red.) 2013. *Samoocena gospodarstw w zakresie zarządzania składnikami nawozowymi i oceny warunków środowiskowych*. Falenty. Wydaw. ITP

Vohla, C., Kõiv, M., Bavor, H. J., Chazarenc, F., Mander, Ü. (2011). *Filter Materials for Phosphorus Removal from Wastewater in Treatment Wetlands – A Review*. *Eco. Eng.* 37(1): 70–89

### **PODZIĘKOWANIA**

*W pracy wykorzystano aparaturę będącą na wyposażeniu Pracowni Ekotechnologii Centrum Wodne SGGW.*

Dr inż. Agnieszka Bus  
Katedra Kształtowania Środowiska  
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie  
Ul. Nowoursynowska 166  
02-787 Warszawa  
agnieszka\_bus@sggw.pl

Wpłynęło: 10.04.2016

Akceptowano do druku: 6.06.2016