



Politechnika Wroclawska

**DZIEDZINA: NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE**

**DYSCYPLINA: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA, GÓRNICTWO  
I ENERGETYKA**

## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Odzysk wody i surowców  
z oczyszczonych ścieków komunalnych  
z wykorzystaniem zintegrowanego  
układu ultrafiltracja-nanofiltracja-  
wymiana jonowa**

mgr inż. Krystian Czuba

Promotor:

prof. dr hab. inż. Małgorzata Kabsch-Korbutowicz

Promotor pomocniczy:

dr inż. Daria Podstawczyk

Słowa kluczowe: oczyszczone ścieki komunalne, proces membranowy, wymiana jonowa, odzysk wody, wytrącanie chemiczne, struwit, biostymulator

WROCŁAW 2025

*Mojemu Ukochanemu, Bartkowi, dzięki Twojemu codziennemu wsparciu powstał ten doktorat, nie dałbym rady bez Ciebie!  
Dziękuję!*

*Dziękuję również mojej rodzinie, Siostrze i Mamie za niezachwiane wsparcie w trakcie studiów i doktoratu.*

*Chciałbym również podziękować Martynie za wszelką pomoc i za to, że zawsze mogę na Ciebie liczyć.*

*Ogromne podziękowania należą się także Pani Profesor Małgorzacie Kabsch-Korbutowicz za nieocenione wsparcie merytoryczne i zaangażowanie w sfinalizowaniu doktoratu.*

*Serdecznie dziękuję również Doktor Darii Podstawczyk za umożliwienie mi rozpoczęcia drogi, jakim był doktorat oraz za wszystkie rady, jakie dostałem.*

## Spis treści

Wykaz skrótów .....	5
Streszczenie .....	7
Abstract .....	9
1. Wprowadzenie .....	11
2. Przegląd literatury .....	11
2.1. Gospodarka o obiegu zamkniętym w sektorze oczyszczania ścieków .....	11
2.2. Ścieki komunalne jako surowiec do odzysku wody, surowców i energii.....	17
2.2.1. Skład surowych i oczyszczonych ścieków komunalnych.....	17
2.2.2. Odzysk wody .....	24
2.2.3. Odzysk surowców .....	31
2.2.4. Odzysk energii .....	37
2.3. Procesy technologiczne stosowane w odnowie wody.....	38
3. Cel pracy i hipotezy badawcze .....	50
4. Materiały i metody badawcze.....	53
4.1. Roztwory badawcze .....	53
4.1.1. Oczyszczone ścieki komunalne .....	53
4.1.2. Odcieki pofermentacyjne .....	54
4.2. Membrany i żywice jonowymienne .....	54
4.3. Instalacje badawcze oraz sposób prowadzenia badań.....	56
4.3.1. Procesy separacji membranowej.....	56
4.3.2. Wymiana jonowa .....	57
4.3.3. Sposób prowadzenia badań.....	57
4.3.4. Procedura strącania soli .....	59
4.3.4.1. Strącanie soli wapnia .....	59
4.3.4.2. Strącanie soli magnezu .....	61
4.3.5. Testy biostymulacji roślin.....	63
4.4. Metody analityczne .....	63
4.5. Metody instrumentalne.....	66
4.6. Metody statystyczne.....	67
5. Wyniki badań i ich dyskusja.....	69
5.1. Odzysk wody.....	69
5.1.1. Wydajność hydrauliczna membran ultrafiltracyjnych i nanofiltryacyjnych....	69
5.1.2. Charakterystyka jakościowa strumieni oczyszczonych po ultrafiltracji i nanofiltryacji.....	72
5.1.3. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w zintegrowanym procesie ultrafiltracji i nanofiltryacji.....	77
5.1.4. Bilans masowy procesów membranowych.....	82
5.1.5. Sposoby zagospodarowania strumieni po ultrafiltracji i nanofiltryacji .....	85
5.2. Zateżnianie surowców .....	93
5.2.1. Charakterystyka koncentratu po nanofiltryacji.....	93
5.2.2. Zateżnianie kationów Ca i Mg z wykorzystaniem wymiany jonowej.....	98
5.2.2.1. Kinetyka i efektywność zatrzymywania kationów, charakterystyka filtratu po wymianie jonowej.....	98
5.2.2.2. Regeneracja kationitu i charakterystyka roztworu poregeneracyjnego – koncentratu wapniowo-magnezowego .....	104
5.2.2.3. Bilans masowy procesu wymiany jonowej .....	109
5.3. Odzysk składników odżywczych w testach biostymulatorów wzrostu roślin ....	111
5.3.1. Analiza właściwości biostymulujących filtratu po wymianie jonowej .....	112

5.3.2.	Analiza właściwości biostymulujących koncentratu po nanofiltracji.....	120
5.3.3.	Porównanie obu surowców jako biostymulatorów wzrostu roślin .....	127
5.4.	Odzysk wapnia i magnezu w testach strąceniowych.....	132
5.4.1.	Odzysk wapnia.....	133
5.4.1.1.	Strącanie węglanu wapnia .....	134
5.4.1.2.	Strącanie fosforanu wapnia.....	137
5.4.2.	Odzysk magnezu w postaci fosforanu amonowo-magnezowego .....	144
5.4.2.1.	Strącanie struwitu z „sodowego” koncentratu magnezowego.....	145
5.4.2.2.	Strącanie struwitu z „kwasowego” koncentratu magnezowego .....	168
6.	Wnioski.....	174
7.	Bibliografia.....	178
8.	Spis źródeł internetowych.....	194
9.	Spis tabel.....	196
10.	Spis ilustracji .....	197
11.	Załączniki .....	201
	<b>Załącznik nr 1.</b> Spis produktów powstających w ramach pracy doktorskiej, procesów, w których powstają oraz numery rozdziałów do metodologii procesów, charakterystyki produktów oraz sposobów ich zagospodarowania .....	201
	<b>Załącznik nr 2.</b> Dorobek naukowy .....	203

## Wykaz skrótów:

AOP	zaawansowane procesy utleniania (z ang. <i>advanced oxidation processes</i> )
BZT <sub>5</sub>	biochemiczne zapotrzebowanie na tlen po 5 dniach
ChZT	chemiczne zapotrzebowanie na tlen
CIP	czyszczenie bez demontażu (z ang. <i>clean-in-place</i> )
CRM	surowce krytyczne (z ang. <i>critical raw materials</i> )
F <sub>n</sub>	natężenie przepływu nadawy
F <sub>p</sub>	natężenie przepływu permeatu
FT-IR	spektroskopia fourierowska (z ang. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
F WJ	filtrat po wymianie jonowej
GAC	granulowany węgiel aktywny
GOZ	gospodarka o obiegu zamkniętym
HAp	hydroksyapatyt
ICP	spektroskopia emisyjna (z ang. <i>inductively coupled plasma</i> )
KE	Komisja Europejska
K NF	koncentrat po nanofiltracji
K Ca-Mg	koncentrat wapniowo-magnezowy
K Mg	koncentrat magnezowy (po usunięciu wapnia)
Kt-H	kationit o wodorowej formie jonowej
Kt-Na	kationit o sodowej formie jonowej
MAP	struwit (z ang. <i>magnesium ammonium phosphate</i> )
MBR	bioreaktor membranowy
MF	mikrofiltracja
MWCO	graniczna masa cząsteczkowa (z ang. <i>molecular-weight cut-off</i> )
NF	nanofiltracja
NOM	naturalne związki organiczne (z ang. <i>natural organic matter</i> )
OP	odcieki pofermentacyjne
OWO	ogólny węgiel organiczny
PAC	pylisty węgiel aktywny
P NF	permeat po nanofiltracji
P UF	permeat po ultrafiltracji
RO	odwrócona osmoza (z ang. <i>reverse osmosis</i> )
RWO	rozpuszczony węgiel organiczny

SAR	współczynnik adsorpcji sodu (z ang. <i>sodium adsorption ratio</i> )
SED-EDS	skaningowa mikroskopia elektronowa i spektroskopia dyspersji energii (z ang. <i>scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
SH	substancje humusowe
Span	względna szerokość (rozpiętość) rozkładu
SUVA <sub>254</sub>	absorbancja właściwa w nadfiolecie (z ang. <i>specific UV absorbance</i> )
ŚO	ścieki oczyszczone
TDS	substancje rozpuszczone (z ang. <i>total dissolved solids</i> )
UE	Unia Europejska
UF	ultrafiltracja
UV <sub>254</sub>	absorbancja przy długości fali 254 nm
UV <sub>272</sub>	absorbancja przy długości fali 272 nm
WJ	wymiana jonowa
WOŚ	Wrocławska Oczyszczalnia Ścieków
XRD	dyfrakcja rentgenowska (z ang. <i>X-ray powder diffraction</i> )

# **Odzysk wody i surowców z oczyszczonych ścieków komunalnych z wykorzystaniem zintegrowanego układu ultrafiltracja-nanofiltracja-wymiana jonowa**

## **Streszczenie**

Zgodnie z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym, ścieki, które do niedawna uznawane były za odpad, mogą być nie tylko źródłem wody ale także wielu cennych surowców. Stąd też celem niniejszej pracy było określenie możliwości odzyskiwania wody i wartościowych składników z oczyszczonych mechaniczno-biologicznie ścieków komunalnych z wykorzystaniem ciśnieniowych procesów membranowych (ultra- i nanofiltracji) uzupełnionych o wymianę jonową oraz strącanie chemiczne.

Zbadano możliwość wykorzystania ultrafiltracji do wstępnej obróbki ścieków oczyszczonych, usuwając całkowicie zawiesiny, w ok. 15% związki organiczne, oraz do 30% wybrane związki nieorganiczne (fosfor, miedź i glin). W kolejnym etapie, nanofiltracji, usunięto z permeatu po ultrafiltracji ponad 80% związków organicznych i w ponad 70% kluczowe jony dwuwartościowe występujące w roztworze w największym stężeniu, takie jak siarczany, jony wapnia i magnezu. W zintegrowanym układzie ultrafiltracja-nanofiltracja odzyskiwano ok. 90% wody. Odzyskana woda spełnia wymogi klasy A wody do ponownego wykorzystania w rolnictwie według Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady UE z dnia 25 maja 2020 r., a także nienormowane typowe wartości wody w systemach chłodzenia oraz większość wymogów jakościowych Rozporządzenia Ministra Zdrowia z 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, z wyłączeniem stężenia niklu, jonu amonowego oraz magnezu. Poddany wymianie jonowej na kationie koncentrat po nanofiltracji został oczyszczony z 99% jonów wapnia i magnezu, które następnie zostały odzyskane w trakcie regeneracji kationitów. Roztwory poregeneracyjne zawierały zateżone, co najmniej 7-krotne względem koncentratu po nanofiltracji, jony wapnia i magnezu, i z racji wysokich stężeń tych kationów roztwory te zyskały miano koncentratów wapniowo-magnezowych, które zostały wykorzystane jako źródło tych pierwiastków w strącaniu soli. Sole wapnia strącano w postaci kalcytu oraz słabokrystalicznego hydroksyapatytu, co potwierdzono badaniami jakościowymi i ilościowymi (FT-IR, XRD, SEM-EDS). Strącanie wapnia realizowano ze względu na jego większe stężenie niż magnezu, co utrudnia strącanie właściwego produktu, będącego celem właściwym badań strącaniowych – fosforanu amonowo-magnezowego (struwitu). Badanie

strącania struwitu zrealizowano przy różnych zmiennych (udział molowy składników, różne źródło azotu, fosforu i magnezu, różny sposób ustalania pH), zawsze uzyskując struwit, co potwierdzono badaniami FT-IR, XRD, SEM-EDS oraz ICP. W próbkach struwitu oznaczono także domieszki innych jonów: wapnia (od 5,51% do 15,78% atomowo), potasu (0,24% do 2,19% atomowo) oraz sodu (0,66% do 1,78% atomowo), co czyni go interesującym dodatkiem nawozowym wzbogaconym o inne ważne mikro- i makroskładniki. Filtrat po wymianie jonowej oraz koncentrat po nanofiltracji wykorzystano w testach biostymulacji kiełków rzodkiewki *Raphanus sativus*. Roztwory te nie cechowały się fitotoksycznością względem roślin oraz potwierdzono ich właściwości biostymulujące we wszystkich grupach badawczych względem kontroli długości kiełków oraz wszystkich grup badawczych K NF oraz grup 40-100% F WJ względem kontroli biomasy.



# **Recovery of water and raw materials from municipal secondary effluent using an integrated ultrafiltration-nanofiltration-ion exchange system**

## **Abstract**

In accordance with the idea of a circular economy, wastewater, which until recently was considered waste, can be not only a source of water but also many valuable raw materials. Therefore, the main objective of this study was to evaluate the possibility of recovering water and valuable components from mechanically-biologically treated municipal wastewater using pressure driven membrane processes (ultra- and nanofiltration) combined with ion exchange and chemical precipitation.

The feasibility of using ultrafiltration to pretreat secondary effluent was investigated, removing suspended solids completely, about 15% of organic compounds, and up to 30% of selected inorganic compounds (phosphorus, copper and aluminium). In a next step, nanofiltration, more than 80% of organic compounds were removed from the permeate after ultrafiltration and more than 70% of crucial divalent ions present in solution in the highest concentration, such as sulphates, calcium and magnesium ions. Approximately 90% of the water was recovered in the integrated ultrafiltration-nanofiltration system. The recovered water complied with the requirements of Class A water for agricultural reuse according to the EU Parliament and Council Regulation of 25 May 2020, as well as the non-standard typical water values for cooling systems and most of the quality requirements of the Ministry of Health Regulation of 2017 on the quality of water intended for human consumption, with the exception of nickel, ammonium ion and magnesium concentrations. The ion exchange treated concentrate after nanofiltration on the cationite was purified of 99% of calcium and magnesium ions, which were then recovered during cationite regeneration. The post-regeneration solutions contained concentrated calcium and magnesium ions, at a minimum of seven times that of the nanofiltration concentrate, and due to the high concentrations of these cations, these solutions became known as calcium and magnesium concentrates, which were used as a source of these elements in salt precipitation. Calcium salts were precipitated as calcite and weakly crystalline hydroxyapatite, as confirmed by qualitative and quantitative studies (FT-IR, XRD, SEM-EDS). The precipitation of calcium was carried out due to its higher concentration than that of magnesium, which makes it difficult to precipitate the actual product targeted by the precipitation study - magnesium ammonium phosphate (struvite). A struvite precipitation study was carried out with different combinations of

variables (molar ratio of components, different source of nitrogen, phosphorus and magnesium, different pH setting), always yielding struvite, which was confirmed by FT-IR, XRD, SEM-EDS and ICP studies. Other ions were also determined in struvite samples: calcium (5.51% to 15.78% atomic), potassium (0.24% to 2.19% atomic) and sodium (0.66% to 1.78% atomic), making it an interesting fertiliser additive enriched with other important micro- and macro-nutrients. The filtrate after ion exchange and the concentrate after nanofiltration were used in biostimulation tests on radish *Raphanus sativus* sprouts. The solutions were not phytotoxic to plants and their biostimulatory properties were confirmed in all test groups against the control in the germ length test and all test groups of the concentrate and 40-100% filtrate groups against the control in the biomass test.

## 1. Wprowadzenie

Współczesne cywilizacje stoją w obliczu rosnących wyzwań związanych z ograniczonymi zasobami naturalnymi, szczególnie wody oraz rosnącymi potrzebami ludności m.in. na żywność i surowce. Z tego powodu kluczowym elementem zrównoważonego zarządzania środowiskiem staje się odzysk wody i surowców z różnych niekonwencjonalnych źródeł [1]. Postępująca urbanizacja, nadmierna eksploatacja źródeł wody oraz zmiany klimatyczne powodują globalny kryzys wodny, który wymaga wprowadzania nowych rozwiązań technologicznych, które pozwolą na bardziej efektywną gospodarkę wodą [2]. W tym kontekście oczyszczanie i ponowne wykorzystanie ścieków, szczególnie oczyszczonych ścieków komunalnych daje obiecujące możliwości, zarówno w zakresie oszczędności zasobów, jak i zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko.

Ścieki, które w gospodarce liniowej uważane są za odpady, w gospodarce o obiegu zamkniętym stają się źródłem cennych zasobów. W trzecim stopniu oczyszczania ścieków, zwanym odnową wody, możliwe jest odzyskanie wody wysokiej jakości [3]. Z kolei produkty odpadowe tego procesu mogą stanowić źródło surowców, które dzięki doskonaleniu technologii mogą być odzyskiwane. Wykorzystanie tych technologii nie tylko wspiera zrównoważone gospodarowanie zasobami, ale także przyczynia się do zmniejszenia emisji zanieczyszczeń do środowiska, w tym do ekosystemów wodnych. Jest to ważny element gospodarki o obiegu zamkniętym, która zakłada maksymalizację ponownego wykorzystania materiałów i minimalizację ilości odpadów [4].

## 2. Przegląd literatury

### 2.1. Gospodarka o obiegu zamkniętym w sektorze oczyszczania ścieków

#### *Wprowadzenie do gospodarki o obiegu zamkniętym*

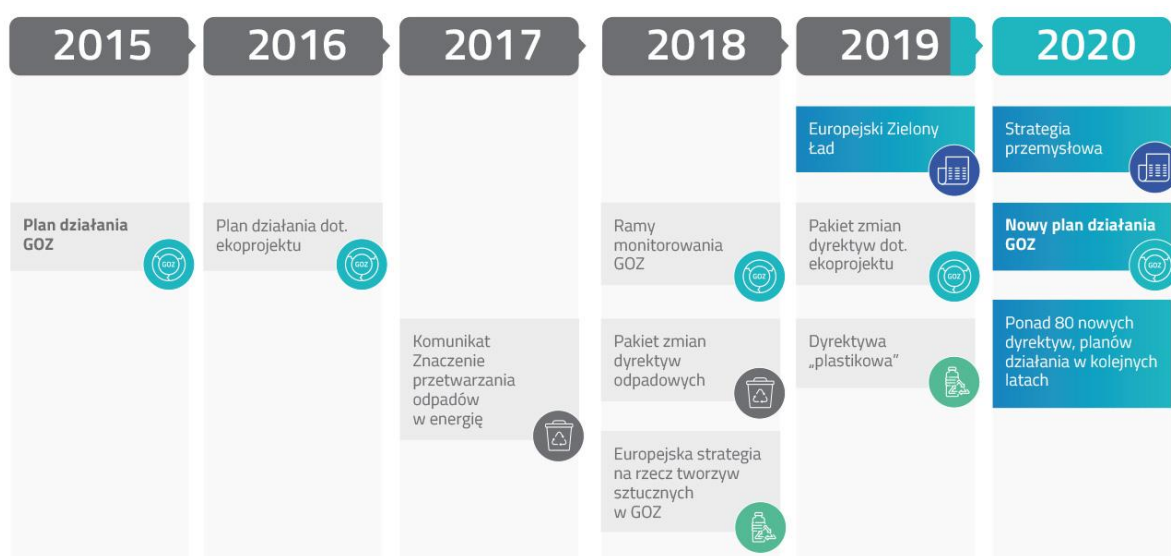
W dzisiejszych czasach mamy do czynienia z przekształceniem modelu gospodarczego panującego na świecie, odchodząc od gospodarki liniowej, na rzecz gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), nazywanej też gospodarką obiegu zamkniętego lub gospodarką cyrkularną (CE, ang. *circular economy*). Od czasu rewolucji przemysłowej, która niewątpliwie napędziła rozwój technologiczny, panowało podejście, które dobrze opisuje schemat: „weź – wyprodukuj – zużyj – wyrzuć”. Taki model doprowadził do nadmiernego zużycia zasobów naturalnych, a przez ciągłą produkcję odpadów spowodował także problemy związane z ich utylizacją, co pociągnęło za sobą zwiększenie zanieczyszczenia

środowiska. Model ten doprowadziłby w końcu do wyczerpania naturalnych zasobów planety, czego konsekwencje byłyby katastrofalne dla ludzkości. W coraz większym stopniu zastępuje się to podejście modelem gospodarki o obiegu zamkniętym, w którym produkty oraz usługi są w ciągłym cyklu produkcji, użycia, przetworzenia i ponownego użycia przy utrzymaniu jak największej wartości części materiałów oraz produktów. Jest to model biznesowy oparty o stworzenie systemu tworzenia towarów o długiej żywotności, wprowadzeniu i ciągłym doskonaleniu procesów ponownego użycia wszystkich materiałów i produktów i ograniczeniu do minimum powstawania odpadów. Jak słusznie zauważa Kirchherr i in. [4] w swojej definicji, gospodarka cyrkularna ma potencjał zastosowania w skali mikro- (produkty, konsumenci, przedsiębiorstwa), mezo- (parki eko-przemysłowe) oraz makro- (miasto, region, państwo, czy nawet szerzej, jak na przykład grupa państw (Unia Europejska)). Zgodnie ze wszystkimi definicjami wyklucza się termin „odpad”, zastępując go „cennym surowcem” do ponownego zagospodarowania. Celem tego systemu gospodarowania zasobami jest zrównoważony rozwój, w którym dobrobyt gospodarczy uzyskuje się przy zachowaniu jakości środowiska oraz sprawiedliwości społecznej, z korzyścią dla obecnych, ale co ważniejsze, również przyszłych pokoleń.

W Europie, za sprawą Unii Europejskiej (UE), w której obecnie jest 27 państw członkowskich, wprowadzanie w coraz większym stopniu gospodarki o obiegu zamkniętym odbywa się dzięki ustawodawstwu UE. Początki wprowadzania GOZ w UE można zauważyć w 2015 roku, kiedy to Komisja Europejska (KE) opublikowała Komunikat „Zamknięcie obiegu – plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym” [5][I1]. Był to pierwszy plan działania, dzięki któremu w kolejnych latach (Rys. 1) wprowadzano kolejne istotne zmiany legislacyjne. Dla Polski w tym aspekcie kluczowy był rok 2019, w którym za sprawą uchwały z dnia 10.09.2019 Rada Ministrów przyjęła „Mapę drogową transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym”. W dokumencie zawarto pięć rozdziałów omawiających potrzebne narzędzia do wprowadzenia zrównoważonej produkcji przemysłowej, zrównoważonej konsumpcji, biogospodarkę, nowe modele biznesowe oraz wdrażanie i monitorowanie GOZ [6][I2]. W tym samym roku UE ogłosiła pakiet inicjatyw ekologicznych „Europejski Zielony Ład” [7][I3], kluczowy dokument zawierający nową strategię do 2050 roku. Głównymi założeniami stawianymi gospodarce wspólnoty jest osiągnięcie neutralności klimatycznej, zasobooszczędność oraz cyrkularność. Wśród głównych korzyści podkreślanych przez KE są czyste powietrze i woda, zdrowa gleba, bioróżnorodność, energooszczędne budynki, zdrowa i przystępna

żywność, lepsza dostępność transportu publicznego, czystsza energia, innowacyjne technologie ekologiczne, poprawa trwałości produktów i możliwość ich naprawy, recyklingu i ponownego użycia, nowe miejsca pracy i nabywanie nowych umiejętności związanych z transformacją oraz szczególnie podkreślane przez KE przemysł, który globalnie będzie bardziej konkurencyjny i odporny.

W roku 2020 przyjęty został „Nowy plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym na rzecz czystszej i bardziej konkurencyjnej Europy”. Od tamtego czasu konsekwentnie wprowadzane są kolejne dyrektywy i plany działania mające na celu zwiększenie cyrkularności gospodarki.



Rysunek 1. Postęp w zmianach prawnych w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym [8][14]

Nowy model gospodarczy zapoczątkował globalną przemianę ekonomiczną. Aby móc zobrazować, w jaki sposób zmieniające się prawo wpływa na stan rzeczywisty, koniecznym było wprowadzenie wskaźników cyrkularności. Powstały różne inicjatywy, które zajmują się analizą statystyczną tych wskaźników, jak na przykład Global Data Alliance czy Circle Economy, którzy stworzyli raport za rok 2022, wskazujący, że udział GOZ na świecie jest wciąż zbyt niski [9][15]. Również Organizacja Narodów Zjednoczonych wydała „Agendę na rzecz zrównoważonego rozwoju 2030” [10], w której zawarto 17 głównych celów zrównoważonego rozwoju oraz wskaźniki, które umożliwiają mierzenie postępów. W 2018 roku także UE wprowadziła 10 wskaźników [11][16], zgodnych z planem działania na rzecz GOZ. Wyliczeniami oraz raportowaniem zajmuje się Eurostat (dane z raportu przedstawiono na Rys. 2A, gdzie pokazano wskaźnik wykorzystania materiałów w obiegu zamkniętym).



przed zrzutem do środowiska, co przyczynia się do ciągłej degradacji środowiska naturalnego. Liczba przemysłowych oczyszczalni ścieków w 2023 r. wyniosła 841, co jest znacznie mniejszą liczbą w porównaniu do roku 2010, gdy było ich 1155. Wzrosła natomiast liczba komunalnych oczyszczalni ścieków – z 3136 w 2010 r. do 3249 w roku 2023 [14][18]. Zatem w samej tylko Polsce istnieje ogromny potencjał, zarówno pod względem ilości potencjalnych miejsc transformacji oczyszczalni w „biofabryki”, jak również pod względem ilości przetwarzanych ścieków komunalnych i przemysłowych stanowiących cenne źródło wody, surowców oraz energii. W skali europejskiej potencjał jest jeszcze większy – rocznie w UE oczyszcza się ponad 40 mld m<sup>3</sup> ścieków [3]. Jednakże obecnie koncept „biofabryk” w miejsce oczyszczalni ścieków spotyka się z oporem rozwoju nowych technologii, głównie ze względu na aspekty społeczno-ekonomiczne [15]. Wysokie koszty rozbudowy i wdrażania nowych technologii oraz niska akceptacja społeczna wykorzystywania produktów pochodzących z odpadów komunalnych, w tym ścieków, powoduje, że implementacje nowych rozwiązań w obszarze oczyszczalni ścieków trzeba rozpocząć od poszerzania świadomości społeczeństwa w aspekcie konieczności zmiany podejścia do odpadów i wskazywania szans, a nie zagrożeń płynących ze strony ścieków oraz przekonania potencjalnych inwestorów o słuszności transformacji.

Dla sektora wodno-ściekowego Smol i in. [16] zaproponowali sześć głównych działań w kierunku wprowadzenia GOZ ujętych w ramowy program:

- redukcja (ang. *reduction*), czyli zapobieganie powstawaniu ścieków dzięki zmniejszeniu użycia wody i zmniejszeniu u źródła zanieczyszczenia ścieków,
- usuwanie (ang. *removal, reclamation*), czyli eliminacja zanieczyszczeń z wody i ścieków przy zastosowaniu skutecznych technologii,
- ponowne użycie (ang. *reuse*), czyli wykorzystanie ścieków jako alternatywnego źródła wody do celów niekonsumpcyjnych,
- recykling (ang. *recycling*), czyli odzyskiwanie ze ścieków wody zdatnej do spożycia,
- odzyskiwanie (ang. *recovery*), czyli pozyskiwanie ze ścieków cennych zasobów, takich jak składniki odżywcze oraz energia,
- zmiana sposobu myślenia (ang. *rethinking*) ponowne przeanalizowanie sposobu zagospodarowania zasobów wodnych w celu zrównoważonej gospodarki, w jak największym stopniu „wolnej” od odpadów i emisji.

Dzięki podjęciu wyżej wymienionych działań współczesne oczyszczalnie ścieków oraz zakłady wytwarzające bioodpady przekształcają się w biorafinerie [17], biogazownie [18] i inne zakłady produkujące biomateriały [19].

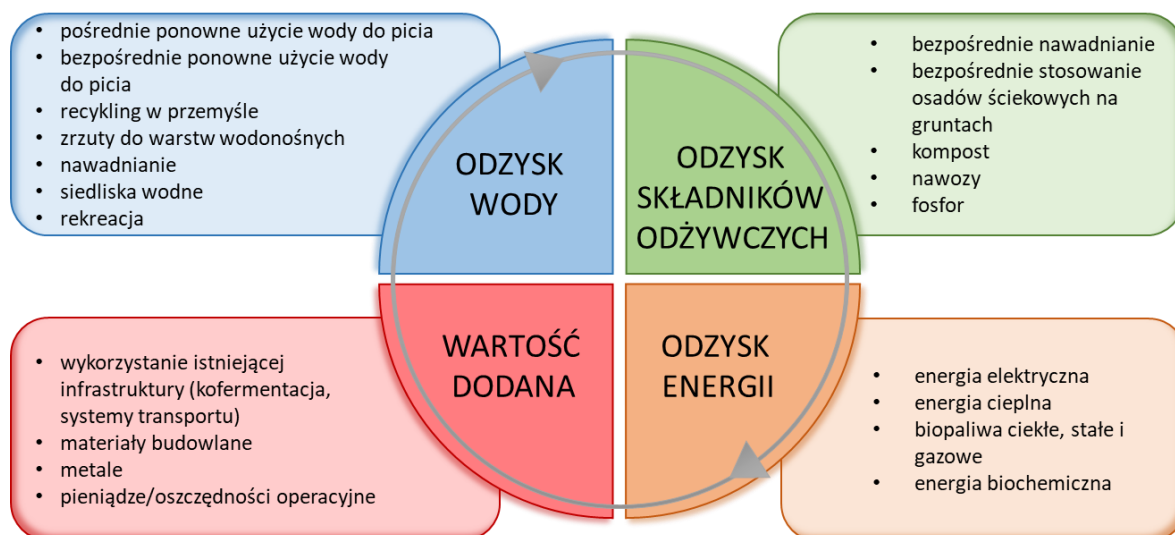
Wciąż jednak większość oczyszczalni w Europie działa według modelu gospodarki liniowej, w którym kluczowym celem jest oczyszczenie ścieków do odpowiedniego poziomu. Często, pomimo świadomości potrzeby poprawy efektywności energetycznej i zwiększenia odzysku surowców, brakuje dobrze udokumentowanych przypadków tego typu transformacji, co powoduje odsunięcie podjęcia decyzji obarczonych zagrożeniami oraz ryzykiem, głównie ekonomicznym związanym z rozbudową obiektów i zastosowaniem kosztownych technologii [3]. Wprowadzanie GOZ w oczyszczalniach może jednak odbywać się stopniowo z uwzględnieniem głównych celów, którymi są:

- zamykanie obiegu wody i ścieków,
- odzysk substancji, na przykład azotu, fosforu, celulozy, kwasów humusowych i tłuszczowych, polisacharydów czy enzymów,
- odzysk produktów z dodatkowych procesów technologicznych, głównie nawozów i biowęgla,
- odzysk energii i ciepła [3].

Cele te zostały określone już wcześniej w tzw. paradygmacie substancje odżywcze-energia-woda (NEW, z ang. *nutrient-energy-water*) [1] i przedstawiono je na Rys. 3. Zakłada on:

- odzysk wody na cele spożywcze i inne niż spożywcze, w tym użycie w przemyśle oraz rolnictwie, do zasilania warstw wodonośnych oraz ekosystemów wodnych lub do rekreacji,
- odzysk substancji odżywczych w postaci bezpośredniego nawadniania upraw oraz stosowania osadów ściekowych na polach uprawnych, odzysk kompostu, nawozów i fosforanów,
- odzysk energii elektrycznej, cieplnej, w postaci biopaliw płynnych, stałych i gazowych oraz biochemikaliów,
- dodatkowe korzyści z wykorzystania istniejącej infrastruktury (kofermentacja, system transportowy), zmniejszenia kosztów operacyjnych związanych z odzyskiem energii, czy dodatkowego odzysku surowców w postaci materiałów budowlanych oraz metali.





Rysunek 3. Cele GOZ w oczyszczalniach ścieków (według Kacprzak i Kupich [3] na podstawie Wallis-Lage i in. [1])

Jak zauważają Kacprzak i Kupich [3] takie podejście do oczyszczalni ścieków może przynieść wymierne korzyści: poprawę jakości i warunków środowiska wodnego i glebowego (dzięki recyklingowi substancji odżywczych i usuwaniu mikrozanieczyszczeń); zmniejszenie zużycia wody; ograniczenie wydobycia kopalin do produkcji nawozów; poprawę warunków życia społeczeństwa związaną z rozwiniętą gospodarką wodno-ściekową, w tym ograniczenie uciążliwości związanej z ograniczeniem emisji odorów oraz zmniejszanie kosztów eksploatacyjnych, dzięki samowystarczalności energetycznej.

## 2.2. Ścieki komunalne jako surowiec do odzysku wody, surowców i energii

Odzysk zasobów ze ścieków jest kluczowym elementem nowoczesnego zarządzania ochroną środowiska, w tym gospodarką wodno-ściekową. Przez odpowiednie przetwarzanie ścieków można odzyskać przede wszystkim wodę, cenne surowce oraz energię. Do oszacowania możliwości recyklingu zasobów, koniecznym jest poznanie składu ścieków oraz stosowanych procesów ich oczyszczania.

### 2.2.1. Skład surowych i oczyszczonych ścieków komunalnych

Skład ścieków komunalnych różni się znacznie na całym świecie, na co wpływ mają takie czynniki jak gęstość zaludnienia, działalność przemysłowa, lokalne przepisy, pora roku czy kultura konsumpcji w regionie. Pod względem składu, ścieki komunalne stanowią mieszaninę materii organicznej, składników odżywczych (azot i fosfor) i mineralnych, substancji stałych, patogenów i innych zanieczyszczeń, które w mniejszym bądź większym stopniu dodatkowo mogą stanowić zagrożenie dla środowiska (np. metale ciężkie,

farmaceutyki). Typowy skład ścieków został przedstawiony w Tab. 1. Pod względem chemicznym ścieki składają się ze związków organicznych (w ok. 70%) i nieorganicznych (w ok. 30%) [20]. Zawartość związków organicznych oznaczana jest najczęściej przy użyciu wskaźników BZT<sub>5</sub> oraz ChZT. BZT<sub>5</sub> zawierają się w ChZT, a więc ten parametr będzie zawsze mniejszy, co można zauważyć w Tab. 1., gdzie średnia wartość BZT<sub>5</sub> ścieków jest w zakresie 100-300 mg O<sub>2</sub>/L, a ChZT 250-1000 mg O<sub>2</sub>/L. Do związków organicznych zaliczane są także tłuszcze stanowiące odrębną grupę zanieczyszczeń wymagających usunięcia (zwykle występują w stężeniu do 50 do 150 mg/L). Substancje rozpuszczone i zawieszane razem oznaczane są jako sucha pozostałość, która w zależności od rodzajów ścieków wynosi 350-1200 mg/L (Tab. 1).

W procesie oczyszczania ścieków wyróżnia się zazwyczaj dwa stopnie: mechaniczne, mające na celu usunięcie większych cząstek stałych, piasków, tłuszczu, olejów i zawiesin łatwo opadających, oraz biologiczne (często połączone z chemicznym strącaniem fosforanów), podczas którego usuwane są związki organiczne oraz związki azotu i fosforu. Na każdym z tych etapów powstają odpady, bogate w związki usuwane ze ścieków, które mogą potencjalnie stanowić źródło cennych surowców i energii, co zostanie szerzej omówione w rozdziałach 2.2.3 i 2.2.4.

*Tabela 1. Typowy skład ścieków komunalnych (na podstawie Darwish i in. oraz Pereira i in. [21,22])*

Składnik	Stężenie [mg/L] w ściekach:		
	mocno zanieczyszczonych	średnio zanieczyszczonych	słabo zanieczyszczonych
Sucha pozostałość	1200	700	350
Substancje rozpuszczone	850	500	250
Zawiesiny ogólne	350	200	100
Azot (jako N)	85	40	20
Fosfor (jako P)	20	10	6
Chlorki	100	50	30
Zasadowość (jako CaCO <sub>3</sub> )	200	100	50
Tłuszcze	150	100	50
BZT <sub>5</sub>	300	200	100
ChZT	1000	500	250

Proces oczyszczania ścieków, czy to komunalnych czy przemysłowych, zwykle kończy się odprowadzeniem ścieków oczyszczonych do odbiornika wodnego, głównie rzeki. Proceder ten jednak wymaga oczyszczenia ścieków do pewnego poziomu, regulowanego prawnie. W Polsce jest to 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 [23][I9]. Rozporządzenie to określa limity stężeń lub wymagane procenty usunięcia konkretnych związków, jednakże ich liczba ogranicza się do kluczowych zanieczyszczeń obecnych w ściekach. Niemniej jednak przepisy te mówią jasno o limitach pozwalających na odprowadzenie ścieków oczyszczonych do wód powierzchniowych, co jest ściśle związane z gospodarką liniową, charakteryzującą się zwiększającym zużyciem surowców oraz ilością powstających odpadów. Takie podejście powoduje, że zasoby naturalne, wśród których jest woda, kurczą się.

W modelu GOZ zmienia się podejście do odpadu, jakim niewątpliwie są teraz ścieki oczyszczone i wskazuje recykling jako słuszne rozwiązanie zagospodarowania tego strumienia. Aby tego dokonać, należy spojrzeć na ścieki oczyszczone nie jak na odpad, którego trzeba się pozbyć, ale jak na ogromne źródło cennych zasobów wody, ale także surowców, które są nieodwracalnie tracone wraz z odprowadzeniem do środowiska.

Zmieniając zatem podejście należałoby również przyjrzeć się składowi ścieków oczyszczonych. Istnieją przepisy prawne, które podobnie jak w Polsce czy innych krajach UE jasno wskazują limity zawartości związków w ściekach oczyszczonych.

W Tab. 2 przedstawiono skład oczyszczonych ścieków w wybranych krajach, i porównano go ze składem ścieków oczyszczonych we Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków (WOŚ), przedstawionych przez Czuba i in. [24], które były przedmiotem badań w ramach niniejszej dysertacji. Większość wyników innych badań pochodzi z krajów o podobnie restrykcyjnych normach jakościowych dotyczących ścieków oczyszczonych, co przyczynia się do zbliżonych wartości parametrów poszczególnych próbek ścieków oczyszczonych.

Tabela 2. Parametry fizykochemiczne ścieków oczyszczonych

Parametr	Jednostka	Kraj										
		WOŚ (Wrocław)	Polska	Chiny	USA	Kanada	Belgia	Hiszpania	Francja	Niemcy	Turcja	Grecja
<b>STAN FIZYCZNY</b>												
mętność	NTU	6,70	2,25-5,90	13,0	15,6-46,9	1,5	-	7,8-63,4	2,2	1	3,1	-
zawiesina ogólna	mg/L	4,20	-	9,5-11,5	7,54-45	6,6	-	27,33-496	-	-	6,42	-
<b>WARUNKI TLENOWE</b>												
ChZT	mg O <sub>2</sub> /L	23,9	-	15,2-32	-	-	15,5-18,6	44,98-95,7	8,9	28,8	29	-
OWO	mg C/L	8,22	8,6-12,8	5,02-8,56	-	-	-	20	6,9	-	-	-
<b>ZAKWASZENIE</b>												
pH	-	7,30	7,1-8,1	7,3-8,2	6,91-7,7	7	-	7,0-8,45	7,6	8,2	7,76	7,4
zasadowość	mg	215	-	-	102,52-154	140	-	302,2	-	-	-	-
<b>ZASOLENIE</b>												
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> /L	92,3	109,8-144,1	102,1-300	166,6	-	-	63,6-174	-	-	90,13	-
Cl <sup>-</sup>	mg Cl/L	158,6	79,6-115,2	80-124	76,5	-	-	295,7-687	-	-	-	-
Mg <sup>2+</sup>	mg Mg/L	16,0	10,9-15,6	-	8,44	-	-	63-89	-	-	13,1	100
Ca <sup>2+</sup>	mg Ca/L	72,4	58,8-87,7	-	48	-	-	78-114	-	-	64,84	120
Na <sup>+</sup>	mg Na/L	109	66-93,3	-	-	-	-	276-358	-	-	101,91	585
K <sup>+</sup>	mg K/L	-	14,3-21,6	-	-	-	-	26-35	-	-	-	37
przewodność elektryczna	µS/cm	1116	820-1108	900-920	-	-	825-1242	1330-2254	-	701	908	4400

<b>PARAMETRY BIOGENNE</b>												
P <sub>og.</sub>	mg P/L	0,31	-	0,035-1,00	0,53-2,23	-	-	0,59-14,038	-	0,55	-	-
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg P/L	0,15	0,9-1,4	0,34	1,8	-	-	10,4	-	-	0,65	12-17
N <sub>og.</sub>	mg N/L	9,70	-	12,9-33,03	-	-	3,21-13,4	3,0-63,0	-	11,1	-	-
<b>SUBSTANCJE SZCZEGÓLNIIE SZKODLIWE</b>												
Cr <sub>og</sub>	µg Cr/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,32	-
Zn <sup>2+</sup>	µg Zn/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	146,35	-
Cu <sup>2+</sup>	µg Cu/L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,89	-
Źródło		[24]	[25]	[26-29]	[30,31]	[32]	[33]	[34-37]	[38]	[39]	[40]	[41]

Wartości mętności i stężenia zawiesiny ogólnej są skorelowane. Jeśli stężenie zawiesiny ogólnej jest mniejsze, to mętność jest niska, co widać w Tab. 2 – w próbkach ścieków oczyszczonych we Wrocławiu średnia mętność wynosi 6,7 NTU, a zawartość zawiesiny ogólnej 4,2 mg/L. Podobne wyniki uzyskano w Kanadzie i Turcji, gdzie zmierzone stężenia zawiesiny ogólnej wynosiło kolejno 6,6 mg/L i 6,42 mg/L, a mętność była równa 1,5 NTU i 3,1 NTU [32,40]. I odwrotnie, wyższe stężenia zawiesiny ogólnej przekładają się na większą mętność, co widoczne jest w próbkach z USA i Hiszpanii, gdzie stężenia zawiesiny wynosiły nawet do 496 mg/L, a mętność do 63,4 NTU [30,31,34–37]. Zgodnie z przepisami europejskimi (dyrektywą Unii Europejskiej 91/271/EWG [42][I10] z ostatnimi aktualizacjami z 13 lutego 2017 r.) ilość zawiesin ogólnych w ściekach odprowadzanych do środowiska nie powinna przekraczać 35 mg/L, lub wymagane jest 90% ich usunięcia. Bardzo podobne wartości maksymalnego dopuszczalnego stężenia występują również w przepisach amerykańskich i chińskich [43,44][I11,I12]. Jest to szczególnie ważna grupa wskaźników, ponieważ w Rozporządzeniu dotyczącym minimalnych wymogów ponownego wykorzystania wody odzyskanej ze ścieków w rolnictwie [45][I13], oba parametry w niej zawarte – mętność i zawiesina ogólna są jednymi z parametrów, które woda musi spełniać, a w szczególności dla klasy A odzyskanej wody, gdzie stężenie zawiesin musi być poniżej 10 mg/L, a mętność poniżej 5 NTU.

Dla określenia zawartości substancji organicznych w ściekach oczyszczonych najczęściej wykorzystywanymi wskaźnikami są ChZT i OWO. Średnia wartość obu parametrów w ściekach oczyszczonych we Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków, które zostały wykorzystane w doświadczeniach, wynosi odpowiednio 23,9 mg O<sub>2</sub>/L i 8,22 mg C/L. Wartość ChZT w ściekach oczyszczonych wynika głównie z obecności związków organicznych w formie biodegradowalnej i niebiodegradowalnej [46] i jest proporcjonalna do stężenia zawiesiny ogólnej [47]. Przepisy europejskie określają maksymalną wartość ChZT w ściekach oczyszczonych na poziomie do 125 mg O<sub>2</sub>/L [42][I10]. Jednak w przypadku przeprowadzonych badań, jak również w przypadku różnych oczyszczalni z innych krajów europejskich można zauważyć, że stężenia te są znacznie niższe [33–36,39,40]. Również wartości ChZT ścieków oczyszczonych zmierzone w Chinach są znacznie niższe (do 32 mg O<sub>2</sub>/L [27]) niż dopuszczalne maksymalna wartość, która jest równa 120 mg O<sub>2</sub>/L [43][I11].

Przepisy europejskie, amerykańskie i chińskie mają ustalony zakres pH dla ścieków oczyszczonych, mieszczący się w granicach 6,0-9,0. Uzyskana średnia wartość pH 7,3

w pobranych próbkach we Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków powoduje, że oczyszczone ścieki mają odczyn neutralny. Zwykle jednak pH jest bardziej zasadowe na skutek zachodzących w ściekach procesów biochemicznych [48], co widać na przykładach z Tab. 2. Drugi parametr decydujący o zakwaszeniu, zasadowość, nie jest regulowany prawnie. Różnice w zasadowości wynikają z metod usuwania azotu w oczyszczalniach [49]. Podstawowym procesem, w którym zasadowość jest krytyczna, jest proces nityfikacji, a zasadowość zależy od stężenia azotu i twardości ogólnej wody [50]. W przykładowych oczyszczalniach obserwowano szeroki zakres zasadowości od 100 mg CaCO<sub>3</sub>/L do 300 mg CaCO<sub>3</sub>/L, przy czym w przeprowadzonych badaniach we Wrocławiu uzyskano średnią wartość 215 mg CaCO<sub>3</sub>/L.

O zasoleniu ścieków oczyszczonych decyduje stężenie soli, w tym anionów takich jak siarczany i chlorki, a także kationów magnezu, wapnia i sodu. Dopuszczalne wartości stężeń tych jonów w ściekach oczyszczonych nie są prawnie uregulowane. W badanych próbkach średnie stężenie siarczanów i chlorków było równe 92 mg SO<sub>4</sub>/L i 159 mg Cl/L (Tab. 2), natomiast w próbkach pochodzących z innych oczyszczalni ścieków stwierdzono zwykle wyższe wartości stężeń siarczanów, nawet do 300 mg SO<sub>4</sub>/L [26] oraz bardzo zróżnicowane stężenia chlorków – od 76,5 mg Cl/L w USA [30] do nawet 687 mg Cl/L w Hiszpanii [34]. Stężenia kationów magnezu, wapnia, sodu i potasu również mogą być bardzo zróżnicowane. We Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków stężenia kationów w ściekach oczyszczonych wynosiły: do 16 mg Mg/L, do 90 mg Ca/L, do 110 mg Na/L i do 22 mg K/L. Z kolei dla oczyszczalni w Hiszpanii odnotowano wyższe stężenia – do 90 mg Mg/L, do 114 mg Ca/L, do 360 mg Na/L oraz do 35 mg K/L [34]. Natomiast stężenie jonów wapnia i magnezu w wybranej oczyszczalni ścieków w USA było na niższym poziomie – do 8 mg Mg/L oraz 48 mg Ca/L [30]. Największe wartości stężeń analizowanych kationów stwierdzono natomiast w Grecji, gdzie stężenia jonów magnezu, wapnia, sodu i potasu wynosiły kolejno 100 mg Mg/L, 120 mg Ca/L, 585 mg Na/L oraz 37 mg K/L [41]. Ogólną wartość zasolenia można określić na podstawie pomiaru przewodności elektrycznej ścieków oczyszczonych. W badanych próbkach ścieków z WOŚ średnia wartość tego wskaźnika wynosiła ok. 1100 μS/cm. Wartość przewodności elektrycznej może mieć również szeroki zakres – w zebranych przykładach od 710 μS/cm [36], 2100 μS/cm [34], a nawet 4400 μS/cm [41]. Takie wartości przewodności elektrycznej świadczą o dużej ilości substancji rozpuszczonych, co potencjalnie może oznaczać większe możliwości odzysku surowców po wykonaniu dokładnej analizy składu ścieków oczyszczonych.

Niemal całkowite usunięcie fosforu ogólnego ze ścieków jest konieczne, gdyż wymagają tego odpowiednie uregulowania prawne [23][I9]. Jego stężenia w badanych próbkach ścieków oczyszczonych w WOŚ wynoszą średnio 0,31 mg P/L, podczas gdy norma europejska dopuszcza maksymalne stężenie 2 mg P/L [42][I10]. Jednakże lokalnie w Europie stężenia mogą być wyższe, na przykład w Grecji, gdzie stężenie fosforanów było w zakresie 12-17 mg PO<sub>4</sub>/L (w WOŚ 0,45 mg PO<sub>4</sub>/L), ale jak podkreślają badacze, ówczesne greckie prawo zezwalało w tej oczyszczalni na zrzut do morza ścieków oczyszczonych o stężeniu fosforanów 36 mg PO<sub>4</sub>/L (12 mg P/L) [41]. Przepisy europejskie określają, że maksymalne stężenia azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych może wynosić 15 mg N/L, a w przypadku większych oczyszczalni ścieków 10 mg N/L. W ściekach oczyszczonych w WOŚ wartość ta średnio wynosiła 9,7 mg N/L. Podobne wartości (3-11 mg N/L) obserwowano w ściekach pochodzących z innych europejskich oczyszczalni [33,36]. Z kolei w Chinach obowiązują mniej restrykcyjne ograniczenia, dlatego w badaniach Yang i in. [27] stężenie azotu ogólnego wynosiło ponad 30 mg N/L.

Wśród substancji szczególnie szkodliwych, które mogą występować w ściekach oczyszczonych wyróżnia się m.in. arsen, chrom (VI), cynk, miedź oraz węglowodory ropopochodne. W literaturze przedmiotu bardzo mało jest informacji na temat stężeń tych zanieczyszczeń stwierdzanych w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni. Przykładowo wśród znalezionych publikacji jedynie w Turcji monitorowano trzy z pięciu wymienionych substancji szczególnie szkodliwych o stężeniach 6,32 µg Cr (VI)/L, 146,35 µg Zn/L oraz 15,89 µg Cu/L [40]. Grupa tych substancji dopiero od niedawna pojawia się w legislacjach i dotyczy wód powierzchniowych, nie zaś odprowadzanych do środowiska ścieków oczyszczonych.

Ze względu na coraz bardziej zaostrzające się prawo wodne, oczyszczalnie ścieków muszą systematycznie optymalizować procesy oczyszczania, aby ścieki oczyszczone odprowadzane do wód powierzchniowych były coraz lepszej jakości. Wpływa to korzystnie nie tylko na środowisko naturalne, ale wspiera GOZ, ponieważ zmniejszając ładunek zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych, sprawia się, że są coraz bardziej atrakcyjnym źródłem dla odnowy wody i odzysku surowców.

### 2.2.2. Odzysk wody

Przewiduje się, że 2025 roku prawie 2/3 populacji na świecie będzie żyło na obszarach narażonych na stres wodny, czyli będzie występowała sytuacja, w której ilość wody



o odpowiedniej jakości nie jest wystarczająca, by zaspokoić potrzeby ludzi i środowiska. Kolejne 2 mld ludzi będzie wtedy żyło w obszarach o znacznym stresie wodnym [51]. Również Polska pod tym względem nie jest wyjątkiem, ponieważ zalicza się do krajów ubogich w zasoby wody słodkiej, gdzie na mieszkańca przypada ok. 1,6 tys. m<sup>3</sup> wody/rok, a w okresie suszy jedynie 1 tys. m<sup>3</sup> wody/rok [52,53]. Polska jest zatem razem z trzema innymi krajami UE (Maltą, Cyprzem i Czechami) krajami najbardziej zagrożonymi występowaniem stresu wodnego oraz poniżej poziomu bezpieczeństwa wodnego. Według ONZ minimalną granicą zagrożenia niedoborem wody jest 1,7 tys. m<sup>3</sup> na mieszkańca [53][I14]. Zatem poszukiwanie alternatywnych źródeł wody nie jest jedynie futurystyczną potrzebą, a realnym problemem dotyczącym ogół populacji na całym świecie.

Można wyróżnić dwa rodzaje sposobów ponownego wykorzystania ścieków:

- bezpośrednio, gdzie systemy oczyszczania ścieków, odnowy wody i odbioru wody są połączone ze sobą;
- pośrednio, gdzie odzyskana woda jest mieszana, a tym samym rozcieńczana przed ich ponownym użyciem, na przykład z wodami powierzchniowymi lub podziemnymi [51].

Odnowioną wodę, czyli wodę pozyskaną w wyniku doczyszczania ścieków oczyszczonych wcześniej metodami mechanicznymi i biologicznymi można wykorzystać na wiele sposobów i sprzyja temu prawo, ponieważ wiele krajów, nie tylko w UE, ale także poza nią wydaje odpowiednie pozwolenia w formie ustaw, uchwał i rozporządzeń zezwalających na konkretne użycie. Najczęstszym omawianym rozwiązaniem jest zastosowanie odnowionej wody w rolnictwie do nawadniania, jak na przykład w Niemczech od 1979 r., na Cyprze od 1992 r., we Francji od 1996 r. oraz we Włoszech od 2004 r. [54] oraz w przemyśle jako woda technologiczna, najczęściej jako źródło wody chłodzącej [55]. Nawadnianie odzyskaną wodą w rolnictwie, zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody [45][I13], może dotyczyć roślin do spożycia w stanie surowym, roślin do spożycia po przetworzeniu oraz roślin niespożywczych, czyli upraw, które nie są przeznaczone do spożycia przez ludzi. W zależności od kategorii upraw, do których woda może zostać użyta wyróżnia się 4 klasy jakości odzyskanej wody:

A – wszystkie rośliny do spożycia w stanie surowym,

- B – rośliny do spożycia w stanie surowym (których część jadalna jest produkowana powyżej poziomu gruntu i nie ma bezpośredniego kontaktu z wodą) oraz rośliny do spożycia po przetworzeniu i rośliny niespożywcze,
- C – rośliny do spożycia w stanie surowym (których część jadalna jest produkowana powyżej poziomu gruntu i nie ma bezpośredniego kontaktu z wodą) oraz rośliny do spożycia po przetworzeniu i rośliny niespożywcze; ale dla metody nawadniania kropelkowego lub innej, w której unika się bezpośredniego kontaktu z jadalną częścią uprawy,
- D – uprawy przemysłowe, energetyczne i uprawy, które są sadzone.

Wymagania, które musi spełniać odnowiona woda pod względem użytych procesów do jej podczyszczania oraz ilości bakterii *E. coli*, wartości BZT<sub>5</sub>, stężenia zawiesiny ogólnej, mętności oraz ilości bakterii *Legionella* spp. i nicieni jelitowych (jaj helmintów) zależą od kategorii nawadnianych upraw. Bliżej wymogi zostaną omówione w dyskusji wyników w rozdziale 5.1.5.

Do innych rozwiązań należą także zastosowania:

- w gospodarce komunalnej, na przykład podlewanie zieleni miejskiej, czyszczenie ulic;
- środowiskowe, na przykład w zwiększaniu przepływu wody w rzekach oraz do zasilania wód podziemnych oraz
- niebezpośrednim wykorzystaniu jako woda o parametrach wody zdatnej do spożycia.

W nielicznych krajach, np. w Singapurze oraz Namibii odnowiona woda może być także użyta jako woda do picia [56].

### *Wykorzystanie odnowionej wody w rolnictwie*

Największy udział w możliwościach ponownego użycia odnowionej wody ma wykorzystanie jej do nawadniania upraw. Aż 52% całości odnowionej wody jest przeznaczane na te cele [57]. Już w 2018 roku stopień wykorzystania odzyskanej wody ze ścieków komunalnych w Izraelu wynosił 85%, z czego większość była wykorzystywana w rolnictwie, co jest szczególnie ważne w tym regionie, gdzie dostęp do źródeł wody słodkiej jest wyjątkowo ograniczony. Dodatkowo 54% odzyskanej wody charakteryzowała bardzo wysoka jakość [58]. Również Cypr wykorzystuje do irygacji 76% wody pochodzącej z oczyszczonych ścieków [59]. Takie rozwiązanie stosuje się także w innych krajach Europy

Południowej, charakteryzujących się cieplejszym klimatem – w Hiszpanii, Włoszech oraz Grecji [60].

W badaniach przeprowadzonych przez Bermudez i in. [61] odzyskiwano wodę z oczyszczanych ścieków komunalnych z zastosowaniem bioreaktora membranowego. Dzięki usunięciu związków organicznych oznaczanych jako BZT<sub>5</sub> oraz ChZT odpowiednio na poziomie 96,9-97,9% oraz 87,9-93,1%, a także niemalże całkowitemu usunięciu zawiesin (96,8-97,8%) oraz liczbie bakterii *E. coli* poniżej 8 jkt/100 mL, stwierdzono, że otrzymany strumień oczyszczony nadaje się do nawadniania upraw, dodatkowo zezwalając na bezpośredni kontakt z częściami jadalnymi. Tylko w jednej serii badawczej mętność wody była zbyt wysoka (powyżej 10 NTU), toteż stwierdzono, że woda ta może posłużyć w rolnictwie, natomiast bez możliwości bezpośredniego kontaktu z częściami jadanymi przez ludzi, akwakultury oraz pastwisk dla zwierząt hodowlanych, od których pozyskuje się mleko lub mięso. Autorzy podkreślili jednak, że wyniki te są zgodne z przepisami obowiązującymi w Hiszpanii, natomiast jeśli wyniki otrzymanych badań porówna się z prawem UE, okazuje się, że ze względu na mętność, wynoszącą w każdej serii badawczej powyżej 5 NTU, odzyskaną wodę można użyć w rolnictwie, ale wykluczając bezpośredni kontakt z częściami jadalnymi roślin. W badaniach określono, że współczynnik odzysku wody wynosił 99,99%.

Badania przeprowadzone w Turcji na oczyszczonych ściekach komunalnych poddanych filtracji i dezynfekcji pokazały, że uzyskano wodę klasy A według tureckich wytycznych wody przeznaczonej do nawadniania (klasa ta obejmuje nawadnianie powierzchniowe lub rozpryskowe upraw bezpośrednio spożywanych, w tym również na surowo oraz nawadnianie krajobrazu w miejscach publicznych, jak na przykład parki) dla parametrów mętności oraz stężenia zawiesin, natomiast pod względem przewodności i liczby bakterii kałowych zaliczono wodę do klasy B (nawadnianie upraw takich jak sady i winnice, uprawy paszowe, pastwiska oraz obszary zielone o ograniczonym dostępie publicznym). Ponadto stwierdzono, że ze względu na zawartość substancji rozpuszczonych woda nadaje się do nawadniania uprawy roślin wrażliwych, takich jak fasola, marchew czy pomarańcze [40]. Z kolei Yan i in. [62] zbadali możliwość wykorzystania ścieków oczyszczonych do uprawy ryżu (*Oryza sativa* L.). W badaniach wykorzystali syntetyczne ścieki oczyszczone z mieszaninami najczęściej występujących antybiotyków w stężeniach od 0 do 500 µg/L, a następnie w uprawie hydroponicznej zbadano wzrost roślin w okresie 90 dni. Badania wykazały, że ścieki oczyszczone poddane jedynie dezynfekcji można bezpiecznie używać

w nawadnianiu pól ryżowych, ponieważ antybiotyki mogą być wykryte w korzeniach, natomiast w ziarnach ryżu nie stwierdzono ich obecności. Badacze wysnuli zatem wniosek, że skoro w ściekach oczyszczonych stężenie antybiotyków jest zwykle poniżej 10 µg/L, to zdezynfekowane ścieki oczyszczone mogą stanowić alternatywę dla innych źródeł słodkiej wody, która może posłużyć do ważniejszych celów, na przykład jako źródło wody do picia. Inne podejście zostało zaprezentowane również przez Rossi i in. [63], którzy wykorzystali ścieki po osadniku wstępnym poddane ozonowaniu i działaniu fal ultradźwiękowych jako źródła wody wykorzystanej w rolnictwie. W ten sposób odzyskano wodę do irygacji bogatą w cenne składniki odżywcze. Dzięki zastosowaniu ozonu i ultradźwięków w znaczący sposób zmniejszono liczbę bakterii i innych patogenów, co prawda nie do poziomu pozwalającego na użycie tej wody w rolnictwie, co określa włoskie prawo; ale badacze znaleźli rozwiązanie tego problemu, poprzez ich rozcieńczanie ściekami oczyszczonymi. Przedstawione procesy uzdatniania nie wpłynęły natomiast na stężenie składników odżywczych, dzięki czemu strumień odzyskany bogaty był w azot ogólny (21,13 mg N/L) oraz fosfor ogólny (5,80 mg P/L). Wartości te są dopuszczalne przez włoskie przepisy dotyczące użycia ścieków w rolnictwie, ale co ważniejsze, oprócz nawadniania, możliwe jest ograniczenie ilości używanych nawozów sztucznych, co generuje kolejne oszczędności.

### *Wykorzystanie wody odnowionej w przemyśle*

Innym zastosowaniem odnowionej wody jest jej użycie w przemyśle, gdy nie zawsze jest wymagane wykorzystanie wody pobieranej ze środowiska, na przykład w systemach chłodzących. Takie rozwiązanie zastosowano w przypadku ścieków z przemysłu spożywczego, które wykorzystano do otrzymania czynnika chłodzącego w chłodniach kominowych. Ścieki (wodę po myciu butelek) poddano oczyszczaniu stosując koagulację i flokulację oraz adsorpcję na węglu aktywnym. Instalacja wykorzystująca zaproponowaną technologię, o wydajności 5 m<sup>3</sup>/h w 100% zaspokoiła zapotrzebowanie systemu chłodzącego na wodę [64]. Często jednak problemem w tego typu systemach, gdzie wykorzystywana jest woda technologiczna (często są to ścieki oczyszczone) jest ilość zawieszin i substancji organicznych, a także twardość wody. W badaniach przeprowadzonych przez Gulamussen i in. [65] sprawdzono możliwość zmiękczenia syntetycznych ścieków oczyszczonych i mikrofiltracji w celu odzysku wody na cele chłodnicze. Zmiękczenie prowadzono z użyciem wodorotlenku wapnia w obecności fosforanów i alginianu sodu w celu wytrącenia ze ścieków węglanu wapnia, a tym samym obniżenia twardości wapniowej. Dodatek zasady wapniowej spowodował znaczące zmniejszenie twardości,

z kolei wpływ alginianu sodu i strąconego węgla na fouling ceramicznej membrany mikrofiltracyjnej był znikomy, dzięki czemu uzyskano zmiękczone i wolny od zawiesin i części substancji organicznych czynnik chłodzący do zastosowania przemysłowego. Badania nad pozyskaniem czynnika chłodzącego prowadzone były także we Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków „Janówek”, gdzie wcześniej ścieki oczyszczone wykorzystywano jako wodę technologiczną w suszarni osadów ściekowych [24]. W badaniach wykorzystano procesy membranowe, ultra- i nanofiltrację, do odzyskania wody do systemu chłodzącego, która nie będzie powodować zarastania instalacji przez biofilm oraz strącone sole. Wykorzystanie ultrafiltracji pozwoliło na usunięcie zawiesin oraz części związków organicznych, z kolei podczas nanofiltracji zatrzymywane były jony wapnia i magnezu, tym samym zmniejszona była twardość odzyskanej wody. Dzięki zastosowaniu procesów membranowych odzyskano wodę wysokiej jakości, którą można wykorzystywać jako czynnik chłodzący w suszarni osadów ściekowych w oczyszczalni, ale także w innych systemach chłodniczych, ponieważ, jak wykazano, woda ta ma parametry zbliżone do parametrów wody do picia.

### *Wykorzystanie odnowionej wody na cele spożywcze*

Najbardziej kontrowersyjnym rozwiązaniem jest wykorzystanie ścieków oczyszczonych jako źródła wody do picia. Najstarszy zakład odnowy wody, dostarczający wodę wykorzystywaną na cele spożywcze został uruchomiony w latach 60. XX w. w Windhoek w Namibii. Początkowa wydajność zakładu wynosiła 4 300 m<sup>3</sup>/d, lecz z czasem w wyniku szeregu modernizacji ostateczna wydajność wyniosła 7 500 m<sup>3</sup>/d. Jednym z powodów, dzięki którym udało się uruchomić zakład był początkowy rozdział ścieków powstających w mieście. Mianowicie ścieki oczyszczone pochodziły z oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych Gammams, a ścieki przemysłowe trafiały na inną oczyszczalnię, co uznawano za przełamanie pierwszej bariery w stworzeniu zakładu. Ścieki oczyszczone mieszane były z wodą podziemną, następnie przechodziły procesy koagulacji, flokulacji, flotacji rozpuszczonym powietrzem, filtracji pospiesznej na złożu piaskowym, adsorpcji z filtracją na granulowanym węglu aktywnym, chlorowaniu i korekcie pH. Był to tak zwany „stary” zakład odnowy wody Goreangab. W późniejszym czasie (w 2002 r.), przez rosnącą populację miasta koniecznym było wybudowanie „nowego” zakładu odnowy wody Goreangab na wydajność 21 000 m<sup>3</sup>/d, który to zakład zapewnia 35% dziennego zapotrzebowania miasta na wodę zdatną do picia. Technologia została poszerzona o ozonowanie oraz utlenianie z użyciem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, adsorpcję na biologicznie aktywnym na złożu

węglowym oraz ultrafiltrację. Goreangab jest doskonałym przykładem jednej z innowacji praktykowanych w kraju o niewielkich zasobach, zarówno naturalnych, jak i finansowych [66]. Jak również zauważono w regionach, w których brakuje wody, inwestycje związane z odzyskiwaniem wody zazwyczaj się zwracają, przynosząc długoterminowe zyski [67].

Światowym przykładem pokazującym, że bariery społeczne związane z wykorzystaniem ścieków do wytwarzania wody do picia są do przełamania jest miastopństwo, Singapur, w którym w kilku zakładach odnowy wody uzdatniane są miejskie ścieki oczyszczone. Badania nad tą technologią rozpoczęły się już na początku XXI wieku i opierały się na układzie składającym się z trzech procesów jednostkowych: mikro- lub ultrafiltracji, odwróconej osmozy oraz dezynfekcji z wykorzystaniem promieniowania UV [68]. W 2003 roku Zarząd Gospodarki Komunalnej w Singapurze rozpoczął dostarczanie wysokiej jakości wody po odnowie, nazwanej NEWater, do bezpośredniego użytku nieprzeznaczonego do spożycia oraz do pośredniego wykorzystania wody uzdatnionej. Pierwsze dwa zakłady NEWater, o łącznej wydajności 72 000 m<sup>3</sup>/d, powstały w Bedok i Kranji. Kolejny zakład powstał rok później, w 2004 roku w Seletar, lecz został zamknięty w 2011 roku. Dwa pierwsze zakłady zostały rozbudowane w 2008 i 2009 roku, zwiększając dwukrotnie swoją wydajność początkową – do 159 000 m<sup>3</sup>/d. W roku 2007 został uruchomiony kolejny zakład w Ulu Pandan o wydajności 148 000 m<sup>3</sup>/d. Najnowszym, a zarazem największym zakładem jest wybudowany w 2010 roku w zakład Changi o zdolności produkcyjnej 227 000 m<sup>3</sup>/d, co sumarycznie daje 532 000 m<sup>3</sup>/d wody odnowionej, zapewniając około 30% zapotrzebowania na wodę w Singapurze [68]. Obecnie, po kolejnych rozbudowach, jest to już 40% całkowitego zapotrzebowania, a do 2060 roku planowane jest zwiększenie tego udziału do 55% [68,69][I15]. Przykład ten ilustruje, że umiejętność zarządzania i koordynacja czynników politycznych, technologicznych, społecznych i ekonomicznych pozwala w stosunkowo krótkim czasie przestawić gospodarkę wodno-ściekową na cyrkularną.

Temat wykorzystania wody po odnowie na cele spożywcze został poruszony w badaniach nad uzdatnieniem ścieków surowych z jednoczesną produkcją struwitu i fosforanu wapnia [70]. W pierwszym etapie ścieki traktowano kalcynowanym magnezem, co zapewniło usunięcie zanieczyszczeń biologicznych i częściowo składników odżywczych. W ten sposób prowadzono strącanie wapnia i magnezu w postaci soli fosforanowych. Strumień oczyszczony z tego etapu poddawano chlorowaniu, a następnie kierowano na membrany do odwróconej osmozy, z których uzyskano permeat o parametrach

wody zdatnej do spożycia, a retentat zawracano na początek układu. Skala, w jakiej prowadzono badania pozwoliła na uzyskanie 3,4 m<sup>3</sup> wody z 3,5 m<sup>3</sup> ścieków surowych pochodzących z jednej z komunalnych oczyszczalni ścieków w RPA oraz uzyskaniu 52,5 kg struwitu. Badania potwierdziły, że odzyskana woda spełnia południowoafrykańskie normy jakości wody przeznaczonej do spożycia, a także normy ustanowione przez Światową Organizację Zdrowia. Koszty pozyskania wody były relatywnie wysokie, ze względu na zastosowanie procesu odwróconej osmozy, ale dzięki zastosowaniu jednoczesnego strącania struwitu, który może być sprzedawany jako nawóz, taka inwestycja staje się dużo bardziej opłacalna, szczególnie w regionach o utrudnionym dostępie do wody.

### *Zagrożenia*

Użytkowanie wody ze ścieków oczyszczonych może jednak nieść za sobą zagrożenia, dlatego ich użycie wymaga solidnych i przejrzystych procedur. Twórcy legislacji związanej z odnową i zagospodarowaniem wody muszą brać pod uwagę aspekty środowiskowe, ekonomiczne, techniczno-operacyjne, społeczne i administracyjne, co czyni cały proces skomplikowanym działaniem, ale koniecznym do bezpiecznego sposobu radzenia sobie z niedoborem wody [71]. Przykładem takich trudności jest pierwszy projekt produkcji sztucznego śniegu z wykorzystaniem wody z odzysku z lokalnej oczyszczalni ścieków z zastosowaniem technologii reaktora membranowego w ośrodku Kasina. Mimo że parametry jakościowe wody spełniają normy prawne, operator instalacji nie otrzymał pozwolenia wodnoprawnego [72]. Jak pokazują najnowsze badania wykorzystanie wody odzyskanej ze ścieków jest możliwe, i na przykład na Cyprze odzyskuje się 99,7% wody ze ścieków, z której 50% jest wykorzystywana w rolnictwie, zaś stopień odzysku wody ze ścieków w Chinach wynosi 15,7%, a w USA 12,2% [73].

#### 2.2.3. Odzysk surowców

Kolejnym istotnym aspektem związanym z wykorzystaniem oczyszczonych ścieków komunalnych jest odzysk surowców. Dla gospodarki europejskiej niektóre surowce mają kluczowe znaczenie. Zostały one nazwane surowcami krytycznymi (CRM, ang. *critical raw materials*), ponieważ z jednej strony są niezwykle ważne dla rozwoju Europy, a z drugiej występuje wysokie ryzyko związane z ich dostępnością w środowisku. Najnowsza aktualizacja listy surowców krytycznych została wydana w 2024 roku [74][I16] i dotyczy 34 pierwiastków i substancji. Zostały one przedstawione w Tab. 3. Lista ta rozwija się bardzo dynamicznie (w 2011 r. liczyła 14 pozycji, w 2014 r. – 20 i w 2017 r. – 27), należy więc

sądzić, że z kolejnymi latami będzie uzupełniania o kolejne pozycje. W 2020 r. dodano do listy 4 kolejne pozycje, ale usunięto hel, ze względu na spadek jego znaczenia w gospodarce, ale z czasem może powrócić jeśli znajdzie nowe zastosowanie. Lista surowców krytycznych wpisuje się w plan działania UE na rzecz wprowadzenia GOZ w ramach Europejskiego Zielonego Ładu, stąd też wynikła potrzeba odzysku surowców również ze ścieków.

Tabela 3. Surowce krytyczne w 2024 roku [74][116]

Surowce krytyczne w 2024 roku		
Antymon	Gal	Fosforyt
Arsen	German	Fosfor
Boksyt/tlenek glinu/aluminium	Hafn	Platynowce
Baryt	Hel	Skand
Beryl	Metale ciężkie ziem rzadkich	Krzem metaliczny
Bizmut	Metale lekkie ziem rzadkich	Stront
Bor	Lit	Tantal
Kobalt	Magnez	Tytan metaliczny
Węgiel koksowy	Mangan	Wolfram
Miedź	Grafit	Wanad
Skaleń	Nikiel	
Fluoryt	Niob	

Jak pokazano w rozdziale 2.2.1 ścieki są mieszaniną wielu związków organicznych i nieorganicznych, stąd też w oczyszczalniach ścieków można odzyskiwać szereg cennych substancji, wśród których znajdują się także surowce krytyczne. Ze ścieków i osadów ściekowych odzyskać można takie surowce jak:

- składniki odżywcze – fosfor (będący CRM), azot, w tym azot amonowy, potas,
- produkty o wysokiej wartości użytkowej, takie jak polifenole, białka, tłuszcze, fenole, składniki aktywne farmaceutycznie – chociaż ta grupa dotyczy konkretnych ścieków przemysłowych oprócz białek, które mogą być także odzyskiwane z osadów nadmiernych komunalnych oczyszczalni oraz osadów po procesie Anammox,
- metale ciężkie – miedź i nikiel (będące CRM), cynk, kadm, ołów, chrom, rtęć,
- adsorbenty – głównie z odwodnionych lub pofermentacyjnych osadów ściekowych,



- biopolimery – polihydroksyalkaniany (PHA) również z osadów ściekowych,
- materiały konstrukcyjne – z osadów ściekowych można wyprodukować eko-cement, cegły, materiały ceramiczne, uzupełniające materiały cementowe, kruszywa lekkie,
- enzymy hydrolityczne – lipaza, proteaza i amylaza z osadu czynnego przed lub po jego zagęszczeniu [56].

Z punktu widzenia surowców krytycznych odzysk fosforu jest kluczowym elementem GOZ w oczyszczalniach ścieków. Przekłada się to na ilość prac naukowych związanych z odzyskiem tego surowca, ponieważ jak zauważono najczęściej uwagi w literaturze poświęca się możliwościom pozyskania fosforu, nie tylko ze ścieków, ale również z osadów ściekowych.

W ściekach surowych stężenie fosforu wynosi około 10 mg P/L w postaci związanej i rozpuszczonej, z czego w samej urynie jest go od 150 do 250 mg P/L w postaci fosforu fosforanowego. W przefermentowanych osadach ściekowych jest około 1,4 g P/kg osadu, a w odciekach pofermentacyjnych od 20 do nawet 400 mg P/L fosforu fosforanowego. Osad po fermentacji poddaje się zagęszczeniu i odwodnieniu, a czasem jeszcze spalaniu, co przyczynia się do wzrostu stężenia fosforu kolejno do 4 g P/kg osadu, 12 g P/kg osadu oraz 50-130 g P/kg popiołu. Zakłada się, że potencjał odzysku fosforu z uryny waha się w przedziale 30-50%, a z odcieków pofermentacyjnych i osadów wskaźnik ten wynosi nawet 90% [75].

Najczęściej stosowaną formą odzysku fosforu jest strącanie go w formie fosforanów wapnia, magnezu (również struwitu), czy fosforu żelaza bądź glinu, lecz te ostatnie nie znajdują zastosowania w rolnictwie, ponieważ glin jest toksyczny dla większości roślin, a żelazo mocno wiąże fosfor [56]. Główną uwagę przykuwa struwit, czyli fosforan amonowo-magnezowy ze względu na swoje zastosowanie w rolnictwie, ponieważ jest słabo rozpuszczalny w wodzie, a tym samym stanowi doskonały nawóz o powolnym uwalnianiu składników odżywczych, dlatego może być bezpośrednio aplikowany do gleby [76]. Prowadzone były badania strącania struwitu, jak również innych soli fosforanowych zarówno ze ścieków, jak również z osadów ściekowych. Badania te były prowadzone na tak szerokiej skali, że obecnie oferowane są na rynku komercyjnie dostępne krystalizatory w oparciu o różne technologie – reaktory okresowe, reaktory ciągłe z mieszaniem, czy nawet reaktory ze złożem fluidalnym [77,78]. Zależnie od surowca (ścieki, osady lub popiół ściekowy) oraz technologii strącania możliwe jest odzyskanie od 70 do nawet 95% fosforu

[77–79]. Co jednak warte uwagi, wszystkie te metody zakładają zewnętrzny dodatek magnezu, czy to w postaci  $MgO$ ,  $MgCl_2$ ,  $Mg(OH)_2$ , czy naturalnych źródeł, na przykład w postaci magnezytu, a przecież magnez sam jest również surowcem krytycznym, stąd też przy strącaniu struwitu koniecznym jest także wzięcie pod uwagę ryzyka związanego z niemożliwością przeprowadzenia krystalizacji w przypadku niedostępności na rynku związków magnezowych.

Innymi procesami pozwalającymi na odzysk składników odżywczych są procesy membranowe, wymiana jonowa i adsorpcja [80–82]. Johir i in. [81] wykorzystali układ bioreaktora membranowego (MBR) oraz kolumny ze złożem jonowymiennym do oczyszczania komunalnych ścieków oraz odzysku fosforanów oraz azotanów. W trakcie oczyszczania ścieków w MBR usuwano głównie węgiel organiczny, a następnie strumień podczyszczony kierowano na anionit, który zatrzymywał fosforany oraz azotany. Następnie związki fosforu i azotu były odzyskiwane ze złoża podczas regeneracji roztworem  $NaCl$ . W ten sposób odzyskano 95-98% obu składników odżywczych. Inną formą azotu, która może być odzyskiwana jest azot amonowy, pochodzący z solanek powstałych w wyniku procesu wymiany jonowej ścieków komunalnych. Przy zastosowaniu kontaktorów membranowych możliwe było niemalże całkowite odzyskanie (do 99,8%) azotu amonowego [80]. Prowadzono również badania nad wykorzystaniem klinoptylolitu (zeolitu) jako adsorbentu składników odżywczych i chociaż uzyskano obiecujące wyniki – do 90% usunięcia azotu amonowego, do 80% usunięcia potasu i fosforanów z odcieków pofermentacyjnych, to jednak ze względu na koszty zeolitu, uznano proces za zbyt kosztowny, wskazując potencjalne użycie tylko w przypadku gleb wyjątkowo ubogich w składniki odżywcze [82].

Warto również zauważyć, że przepisy dopuszczają pewne stężenia fosforu w odprowadzanych do środowiska ściekach oczyszczonych. Badania nad odzyskiem tego fosforu także były prowadzone. Adsorpcja fosforanów ze ścieków oczyszczonych z użyciem adsorbentów żelazowych pozwala osiągnąć niemalże zerowe stężenie fosforanów reszkowych w strumieniu po oczyszczeniu. Ponadto, dzięki płukaniu adsorbentów roztworem zasady sodowej przeprowadzono jednocześnie strącanie osadu w postaci fosforanu wapnia o zawartości P 35,4% mas., który może stanowić nawóz również ze względu na prawie zerową zawartość metali ciężkich [41].

Ścieki komunalne, a w szczególności osady ściekowe mogą być źródłem wielu innych cennych surowców. Niewątpliwie do takich związków należą białka, które po odzysku mogą

zostać wykorzystane jako nawozy płynne, środki spieniające, kleje i pasze dla zwierząt [83], a mogą być odzyskane nawet w 80,5% [83–85]. Innymi związkami, które odzyskano z oczyszczanych ścieków są enzymy hydrolityczne, takie jak: lipaza [86], proteaza [87,88] oraz amylaza [89]; biodegradowalne polimery [90]; metale ciężkie [91]. Osady mogą znaleźć również zastosowanie w budownictwie jako domieszki do cementów [92], materiał do zapraw [93] czy do tworzenia kruszyw lekkich [94].

Są to przykłady zagospodarowania i odzysku cennych surowców ze ścieków i osadów ściekowych pochodzenia komunalnego. Oczywiście również ze ścieków pochodzących z konkretnych gałęzi przemysłu możliwy jest odzysk wartościowych składników, jak na przykład odzysk prozdrowotnych polifenoli ze ścieków pochodzących z produkcji oliwy z oliwek [95,96]; fenoli ze ścieków po gazyfikacji węgla [97], białek i tłuszczów ze ścieków mleczarskich [98] oraz z przetwórstwa soi [99], czy nawet amoksycyliny (antybiotyku) ze ścieków farmaceutycznych [100].

### *Odzysk składników odżywczych dla roślin uprawnych – biostymulatorów*

Ze ścieków oczyszczonych oprócz wody, także można odzyskiwać surowce, na przykład w postaci roztworów mających swoje zastosowanie w rolnictwie. W uprawie roślin wykorzystuje się wiele substancji pochodzenia naturalnego oraz substancji wytwarzanych na drodze syntezy chemicznej, które służą zapewnieniu odpowiednich warunków do wzrostu i rozwoju roślin. Biostymulatory mają pozytywny wpływ na rozwój upraw, niezależnie od ich stężenia, a jednocześnie nie mają działania nawozowego. Biostymulatory stymulują procesy życiowe roślin, zwiększają ich odporność na stres, zwiększają efektywność wchłaniania składników odżywczych oraz wpływają na poprawę jakości produktów rolnych [101]. Mogą być stosowane bezpośrednio na liście, nasiona lub strefę korzeniową do gleby. Biostymulatory roślin, dzięki mikroelementom, substancjom humusowym i innym związkom znajdującym się w ich składzie, przyczyniają się do wzrostu zawartości chlorofilu w liściach, co intensyfikuje proces fotosyntezy i w efekcie pozytywnie wpływa na przyrost biomasy i plonów [102]. Biostymulacja, jako rozwijająca się dziedzina nauki, swoje początki ma już w latach 80. XX wieku, jednakże dopiero od 2015 roku zauważono znaczący wzrost zainteresowania tymi badaniami, co powiązywane jest z Programem na Rzecz Zrównoważonego Rozwoju (Agendą 2030). Co ciekawe Polska jest na drugim miejscu (zaraz za Włochami) spośród 40 krajów w ilości publikacji, w których prowadzone są badania nad wykorzystaniem biostymulatorów w rolnictwie [103].

Obecnie zidentyfikowano następujące kategorie biostymulatorów wykorzystywanych w rolnictwie:

- 1) kwasy humusowe i fulwowe,
- 2) hydrolizaty białkowe i inne związki zawierające azot,
- 3) ekstrakty z wodorostów i innych roślin,
- 4) chitozan i inne biopolimery,
- 5) związki nieorganiczne,
- 6) pożyteczne grzyby i bakterie [104,105].

Z punktu widzenia gospodarki o obiegu zamkniętym wiele z tych składników można odzyskać z odpadów. Na przykład w badaniach Giordana i in. [106] użyto kwasów huminowych i fulwowych wyekstrahowanych ze stałego pofermentu z miejskich odpadów organicznych i po połączeniu z nieorganicznymi matrycami – hydroksyapatytem oraz nanocząstkami krzemionki – stworzono produkt, który z jednej strony miał właściwości biostymulujące oraz był nawozem o kontrolowanym uwalnianiu głównie fosforu lub krzemu. W innych badaniach, Fragalà i in. [107] przeanalizowali właściwości biostymulujące biopolimerów uzyskanych przez alkaliczną hydrolizę osadów pofermentacyjnych z miejskich odpadów biogenicznych. Aplikacja biopolimerów do gleby powodowała zwiększony wzrost sałaty oraz stymulowała metabolizm azotu, co skutkowało 40% zmniejszeniem ilości stosowanego nawozu oraz zmniejszeniem wymywania azotanów, co powodowało również złagodzenie wpływu na środowisko. Szersze badania odpadów jako biostymulatorów przeprowadzili Montoneri i in. [108], którzy wykorzystali osad pofermentacyjny z fermentacji beztlenowej oraz osady ściekowe przy uprawie kilku gatunków roślin ozdobnych (*Euphorbia*, *Lantana*, *Murraya*, *Hibiscus*) i warzyw (pomidor, czerwona papryka, szpinak, kukurydza, fasola, pszenica, tytoń, rzepak). Wszystkie bioodpady wykazały lepsze właściwości biostymulujące niż komercyjnie dostępne produkty zarówno we wzroście roślin, zawartości chlorofilu w liściach, dojrzewaniu owoców oraz zwiększały estetyczność roślin, poprawiając jakość kwiatów i owoców.

Wadą tych procesów jest konieczność obróbki wstępnych odpadów stałych poprzez ich alkalizację, hydrolizę, czyszczenie chemiczne roztworami [107–110]. W przypadku użycia produktów ubocznych z odnowy wody, roztwory te są bezpośrednio stosowane do podłoża, co czyni je bardziej konkurencyjnymi, gdyż nie wymagają dalszej obróbki przed użyciem, dzięki czemu jako strumienie odpadowe mogą zostać zagospodarowane praktycznie bezkosztowo.

## 2.2.4. Odzysk energii

Ostatnim, ale równie ważnym elementem GOZ w oczyszczalni ścieków jest odzysk energii. Zależenie od prowadzonych procesów oczyszczalnia ścieków zużywa od 0,45 do 1,25 kWh/m<sup>3</sup> oczyszczanych ścieków [56]. Natomiast w komunalnych ściekach drzemie ogromny potencjał energetyczny: według obliczeń nawet do 9,7 kWh/m<sup>3</sup> [111]. Większość tej energii, bo aż 60%, zgromadzona jest w osadach ściekowych, dlatego to głównie one są wykorzystywane do pozyskiwania energii [112]. Ze względu na rodzaj technologii oraz formę odzysku, energię można pozyskiwać w postaci:

- biogazu przy zastosowaniu fermentacji beztlenowej,
- biodiesla w procesie transestryfikacji,
- wodoru i gazu syntezowego w trakcie pirolizy gazyfikacyjnej,
- energii elektrycznej z wykorzystaniem mikrobiologicznych ogniw paliwowych lub elektrowni wodnych,
- energii cieplnej z użyciem pomp ciepła [56].

Najbardziej rozpowszechnionym procesem stabilizacji osadów ściekowych jest fermentacja anaerobowa, w trakcie którego głównym produktem jest biogaz, będący mieszaniną metanu (50-70%), ditlenku węgla (30-50%) oraz śladowych ilości innych gazów (azotu i wodoru) [113]. Głównym składnikiem jest metan, który zaliczany jest do gazów cieplarnianych, dlatego też jego odzysk jest nie tylko pożądanym ze względu na walory energetyczne, ale także korzystnym dla środowiska, ponieważ zapobiega się w ten sposób jego uwalnianiu ze składowisk osadów [114]. Z odzyskanego biogazu można wyprodukować energię elektryczną lub ciepłą, która mogłaby w znaczący sposób zaspokajać zapotrzebowanie energetyczne oczyszczalni ścieków.

W Polsce do grudnia 2024 roku było 148 oczyszczalni ścieków wyposażonych w instalacje do produkcji biogazu [115][117]. Niestety, aby wysokie koszty inwestycyjne oraz eksploatacyjne związane z uszlachetnianiem biogazu mogły być rentowne, do oczyszczalni musi trafiać co najmniej 12 000 m<sup>3</sup> ścieków/d [3]. Szacuje się jednak, że potencjał energetyczny polskich oczyszczalni jest znacznie wyższy i sięga ok. 899,5 GWh/rok [116].

Możliwości produkcyjne biogazu na oczyszczalniach można dodatkowo zwiększać poprzez przeprowadzanie procesu kofermentacji, czyli jednoczesnej fermentacji osadów

ściekowych z dodatkowymi odpadami spożywczymi. Oprócz zwiększonej produkcji biogazu uzyskuje się w ten sposób dodatkowy czynnik wprowadzający GOZ, mianowicie zagospodarowanie odpadów przemysłowych do odzysku surowców i energii [56].

Energię można również odzyskiwać przy jednoczesnym usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków. Takie rozwiązanie stanowią na przykład mikrobiologiczne ogniwa paliwowe. Wykorzystując mikrobiologiczne ogniwa paliwowe można odzyskać 0,65 kWh/m<sup>3</sup> oczyszczanych ścieków [117], co w przypadku niektórych oczyszczalni ścieków pokrywałoby niemal całkowite zapotrzebowanie energetyczne.

Energia może być również odzyskiwana bez zastosowania skomplikowanych procesów chemicznych, na przykład w postaci ciepła przy użyciu pomp ciepła i energii elektrycznej z turbin wodnych [118,119]. Wykorzystanie elektrowni wodnej jest stosunkowo prostym rozwiązaniem. Głównymi zaletami takiego rozwiązania są bezemisyjna produkcja energii elektrycznej, ciągłość produkcji energii bez względu na warunki pogodowe, nie wymaga kosztownych prac budowlanych na oczyszczalni oraz produkcja energii współgra z zapotrzebowaniem na energię (większe zużycie jest w okresach, gdy przyływa na oczyszczalnię więcej ścieków, ale niesie to też większy odzysk przez większy przepływ na turbinie) [118].

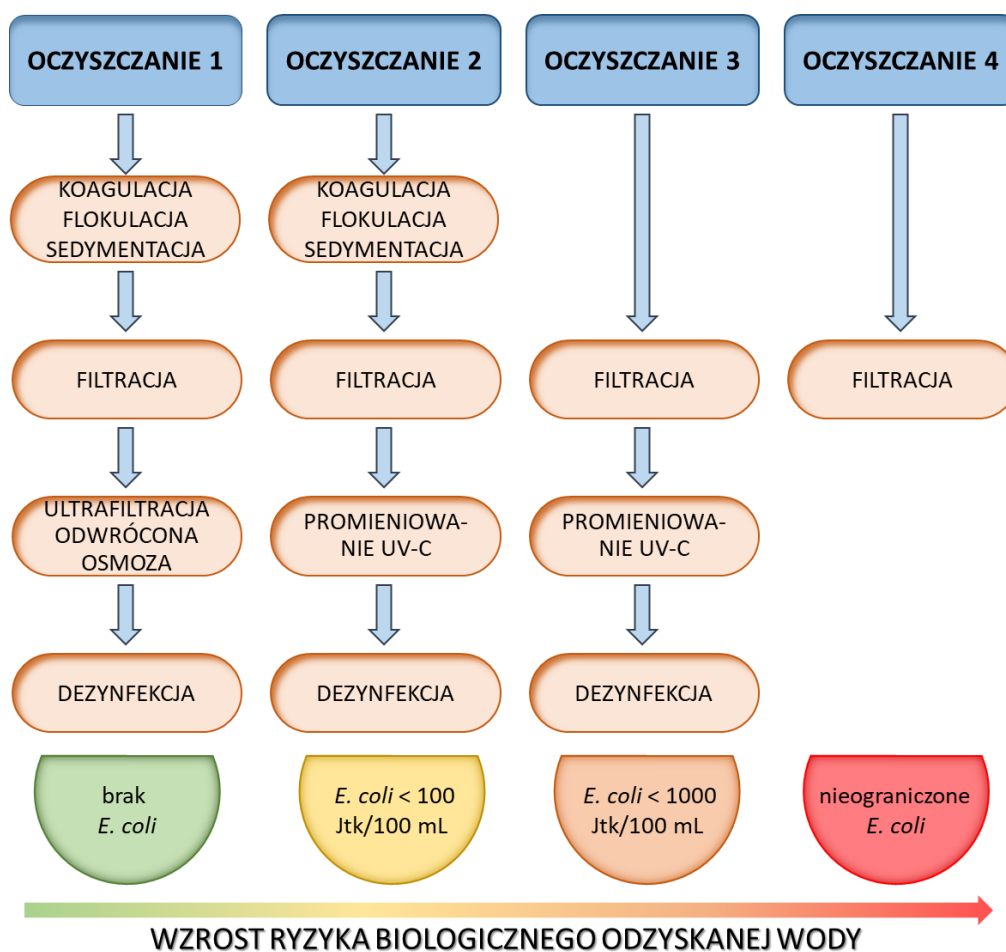
Ścieki są również źródłem ciepła (zwykle temperatura ścieków wynosi poniżej 30°C), które coraz częściej jest chętnie wykorzystywane na całym świecie, a którego główną zaletą jest dużo większa ilość energii odzyskanej niż w przypadku energii chemicznej [119,120]. Innym atutem tego rozwiązania jest tanie i niskoemisyjne ciepło, które może zostać ponownie wykorzystane, co jest ważne szczególnie w aspekcie kosztów, które w przypadku innych możliwości odzysku energii są zwykle wysokie.

### 2.3. Procesy technologiczne stosowane w odnowie wody

Istotnym zagrożeniem związanym z wykorzystaniem ścieków oczyszczonych jest zawartość w nich wielu zanieczyszczeń, w tym tych zagrażających zdrowiu. Do takich zanieczyszczeń należą m.in. patogeny (bakterie, wirusy, pierwotniaki), mikrozanieczyszczenia, w tym farmaceutyki, a w szczególności antybiotyki, geny odporne na antybiotyki, czy mikroplastik [56]. Dopuszczalne stężenia tych zanieczyszczeń często nie są normowane lub dopiero pojawiają się w ustawodawstwie, jak na przykład na Liście substancji przeznaczonych do monitorowania w ściekach oczyszczonych [121][118]. Zanieczyszczenia te mogą być niebezpieczne dla ludzi i zwierząt hodowlanych, nie tylko

w bezpośrednim użyciu wody nimi skażonymi, ale często również po pośrednim kontakcie, na przykład w przypadku wykorzystania wody w uprawie roślin. Dlatego zastanawiając się nad ponownym ich użyciem koniecznym jest wprowadzenie trzeciego stopnia oczyszczania ścieków określanego jako odnowa wody [3].

Podstawowym procesem, który jest obligatoryjny przy odnowie wody jest dezynfekcja. W ściekach oczyszczonych występują m.in. mikroorganizmy chorobotwórcze takie jak *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Clostridium perfringens*, *Staphylococcus aureus*, *Cryptosporidium parvum* [122–124]. Najpowszechniejszą metodą dezynfekcji jest chlorowanie. Jednakże w wypadku ścieków metoda ta nie sprawdza się zbyt dobrze, m.in. ze względu na ilość powstających chlorowcopochodnych ubocznych produktów dezynfekcji, które w swojej toksyczności potrafią być jeszcze bardziej szkodliwe niż substancje organiczne występujące w ściekach [125]. Dlatego też stosuje się inne metody dezynfekcji ścieków oczyszczonych takie jak: ozonowanie, promieniowanie ultrafioletowe, dodatek nadtlenku wodoru (głównie w zaawansowanych procesach utleniania) lub wykorzystując ciśnieniowe procesy membranowe [56]. Chemiczne procesy dezynfekcji, oprócz unieszkodliwiania mikroorganizmów, spełniają jeszcze jedną ważną funkcję – utleniają związki organiczne. Rozwój technologiczny przyczynił się do powstawania nowych substancji chemicznych, które wykorzystywane przez ludzi ostatecznie trafiają do kanalizacji, a następnie do oczyszczalni ścieków. Mowa tutaj m.in. o mikrozanieczyszczeniach, których stężenia są często niewykrywalne przy zastosowaniu tradycyjnych metod pomiaru, także grupa tych zanieczyszczeń jest niezwykle liczna oraz z racji złożoności tych związków, zwykle są one niezwykle stabilnie chemicznie i niebiodegradowalne, dlatego nie są usuwane w trakcie biologicznego oczyszczania ścieków [126]. W usuwaniu tych zanieczyszczeń sprawdzają się właśnie procesy zaawansowanego utleniania, które wykazują wysoką zdolnością degradacji większości substancji organicznych. Dodatkowo w ich usuwaniu mogą sprawdzić się także inne metody, takie jak koagulacja/flokulacja, filtracja, adsorpcja na węglu aktywnym, filtracja pospieszna, oczyszczanie w wykorzystaniem mikroglonów, bioreaktory membranowe czy ciśnieniowe procesy membranowe [56]. W zależności od tego, jakie klasy wody oczekuje się po trzecim stopniu oczyszczania, możliwe jest stworzenie kombinacji różnych procesów oczyszczania, jak zaprezentowano w przykładzie odnowy wody na Rys. 4, co wiąże się oczywiście z kosztami poniesionymi na każdym etapie.



Rysunek 4. Przykłady układów technologicznych odnowy wody według Mannina i in. [56]

Już na początku XXI wieku proces ozonowania ścieków był dobrze poznany i przewidywano wzrost popularności tej metody w odnowie wody [127]. Ozon posiada kilka kluczowych zalet; przede wszystkim jest wysoce reaktywny z szeroką gamą substancji oraz jest zdolny do dezaktywacji bakterii i wirusów oraz poprawia ogólną jakość ścieków oczyszczonych, obniżając wartości takich parametrów jak ChZT, BZT<sub>5</sub>, barwa, absorbancja UV. Ozon powoduje rozpad związków organicznych na małowcząstkowe związki pośrednie, jednak ich toksyczność w ściekach oczyszczonych może zostać minimalnie zwiększona lub zmniejszona, jednakże wpływ ten jest generalnie niewielki [127]. Nowsze badania z użyciem ozonowania dotyczą udoskonalenia procesów usuwania zanieczyszczeń ze ścieków oczyszczonych, na przykład z wykorzystaniem katalizatorów [128], AOP – fotokatalizy UVA-LED [129] czy kombinacji mikropełcherzyków i promieniowania UV [130]. Bai i in. [128] zaproponowali do zaawansowanego oczyszczania ścieków komunalnych katalityczne ozonowanie na kompozycie Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>-wielosłoiowe nanorurki węglowe w roli katalizatora. Katalityczny system ozonowania wykazał wysoką wydajność



degradacji zanieczyszczeń organicznych w ściekach oczyszczonych – ponad 46% obniżenie wartości ChZT rozpuszczonego oraz 36% substancji organicznych po procesie uległo dodatkowej mineralizacji, co jest wynikiem 4-krotnie wyższym w porównaniu do standardowego ozonowania. Ponadto znacznym zmniejszeniom uległy także stężenia białek, kwasów humusowych oraz absorbancja UV<sub>254</sub>. Z kolei Chávez i in. [129] udowodnili, że to ozon jest głównym czynnikiem rozkładającym substancje organiczne, jednakże stosowanie AOP pozwoliło na usunięcie niektórych mikrozanieczyszczeń w ponad 90%, a dodatkowo promieniowanie emitowane przez diody UVA-LED zadziałało jako destruktor resztek ozonu. Przeprowadzono również badania intensyfikacji ozonowania, które polegały na połączeniu procesu z mikropęcherzykami powietrza oraz promieniowania UV, co miało zapewnić lepszą rozpuszczalność O<sub>3</sub>, a w konsekwencji poprawę efektywności utleniania związków organicznych. Promieniowanie UV powodowało rozszczepienie ozonu, generując rodniki OH•, a z kolei mikropęcherzyki spowodowały zwiększenie rozpuszczalności ozonu, co w konsekwencji spowodowało zmniejszenie wartości ChZT o ok. 37,5% oraz zmniejszenie absorbancji UV<sub>254</sub> i UV<sub>400</sub> kolejno o 81% i 95%, poprawiając tym samym o nawet 36% efektywność samego ozonowania. Udowodniono także, że poprawiła się biodegradowalność substancji organicznych, na co wskazuje stosunek OWO/UV<sub>254</sub> oraz o ok. 16% zwiększona została zawartość frakcji małocząsteczkowych (<500 Da) [130]. Również reakcja Fentona skutkuje dwojakim działaniem – dezynfekująco-utleniającym na ścieki oczyszczone. Jest to reakcja, w której nadtlenek wodoru reaguje z jonami żelaza II, tworząc w ten sposób rodnik hydroksylowy. Metoda ta jest znana od dawna, dlatego nowsze badania pokazują możliwości uzyskania wyższych efektywności oczyszczania, przy zastosowaniu na przykład katalizatora Fe/zredukowany tlenek grafenu zamiast Fe<sup>2+</sup> [131], zintegrowanego procesu foto-Fentona [132], elektro-Fentona [133] czy kombinacji tych procesów – reakcji foto-elektro-Fentona [134]. We wszystkich tych badaniach efektywność procesu utleniania i dezynfekcji ścieków oczyszczonych została znacząco poprawiona, podobnie jak w przypadku ozonowania, uzyskano wysoki stopień dezaktywacji mikroorganizmów [41,134] oraz poprawę biodegradowalności substancji organicznych [131,133].

W ubiegłym dziesięcioleciu nastąpił także ogromny rozwój badań nad wykorzystaniem mikroglonów w bioremediacji wód i ścieków [135]. Mikroglony mogą wychwytywać ditlenek węgla, usuwać składniki odżywcze, metale ciężkie, a także prowadzone były badania nad usuwaniem bardziej złożonych związków organicznych, na przykład

farmaceutyków [135,136]. Oczyszczanie ścieków z użyciem mikroglonów stanowi rozwiązanie wielofunkcyjne, ponieważ z jednej strony te mikroorganizmy stanowią doskonały materiał sorpcyjny, a z drugiej mogą być wykorzystywane do produkcji nowych bioproduktów, na przykład omawianego w rozdziale 2.2.4 biodiesla. Mikroglony mogą być również wykorzystane do odnowy wody. W badaniach Beltrán-Rocha i in. [137] sprawdzono możliwość doczyszczania ścieków oczyszczonych z użyciem konsorcjum 12 gatunków mikroglonów. Badania te wykazały, że ze ścieków oczyszczonych usunięto do 79% azotu ogólnego oraz do 94% fosforu ogólnego. Analiza suchej biomasy wykazała jednak niski udział lipidów (do 4,3%), co nie sprzyja wykorzystaniu tej biomasy w produkcji biodiesla. Jednakże wysoka zawartość popiołów (do 53%) stwarza możliwość wykorzystania biomasy jako naturalnego nawozu, ze względu na walory mineralno-organiczne.

W doczyszczaniu ścieków oczyszczonych znajdują również zastosowanie metody powszechnie wykorzystywane w technologii uzdatniania wody, jak koagulacja czy adsorpcja na węglu aktywnym. Węgiel aktywny może zostać użyty w formie granulowanej – GAC [138,139] lub pylistej – PAC [140]. Nowsze badania skupiają się nad potencjałem użycia węgla aktywnego z poprzedzającym adsorpcję ozonowaniem [139] lub jako samodzielnego procesu [138] do usuwania sprawiających coraz większe zagrożenie mikrozanieczyszczeń organicznych. Badania wykazały, że możliwe jest usuwanie niektórych zanieczyszczeń z użyciem węgla aktywnego, jednakże zdecydowaną przewagę w efektywności usuwania zyskuje połączony proces ozonowania i adsorpcji. Jednakże ze względu na różnorodność mikrozanieczyszczeń, stopnie usunięcia ich ze ścieków oczyszczonych wykazują duże wahania i oscylują w przedziale od 20% (w przypadku związków wysoce problematycznych w utlenianiu) do 90% [138]. Pylisty węgiel aktywny badany był w układzie z reaktorem membranowym. Badania wykazały, że zastosowanie procesów adsorpcji i separacji membranowej pozytywnie wpływa na jakość strumienia oczyszczanego – osiągnięto 63% obniżenia OWO, 95% azotu amonowego oraz zmniejszenie mętności o 98%. Dodatkowo wykazano, że membrany pracowały wydajniej przy zastosowaniu PAC w porównaniu do procesu bez dawkowania węgla, co zaobserwowano poprzez dłuższy czas pracy związany z niskim potencjałem zanieczyszczenia membrany. Dlatego też stwierdzono, że jest to atrakcyjna metoda w doczyszczaniu ścieków oczyszczonych oraz poprawie wydajności pracy membran w reaktorach membranowych [140].

Koagulantami używanymi w odnowie wody są typowe związki, również sprawdzone w przypadku uzdatniania wody, jak: chlorek glinu, siarczan glinu, chlorek poliglinu, siarczan żelaza, chlorek żelaza lub siarczan poliżelaza [141–144]. Głównym zadaniem koagulacji jest usunięcie zawieszin drobnodyspergowanych oraz frakcji koloidalnej, ale badania wykazały również, że ze ścieków oczyszczonych możliwe jest usunięcie ponad 50% OWO [142], obniżenie stężenia RWO o 55-70% i zmniejszenia absorbancji  $UV_{254}$  o 72-79% [144]. Z tego też powodu, w odnowie wody koagulacja często jest wybierana jako proces oczyszczania wstępnego przed filtracją membranową [142].

Osobną grupą procesów separacyjnych wykorzystywanych w odnowie wody stanowią procesy membranowe, które obecnie znajdują szerokie zastosowanie zarówno w odnowie wody, jak i w innych sektorach związanych z ochroną środowiska lub gospodarką surowcami. Techniki te zastępują lub uzupełniają dotychczas stosowane procesy jednostkowe pozwalając na uzyskanie wody o wysokiej jakości, umożliwiając jednocześnie odzyskiwanie ze ścieków cennych surowców.

### *Procesy membranowe stosowane do oczyszczania ścieków oraz odzysku wody i surowców*

Ze względu na różne pochodzenie ścieków (komunalne, przemysłowe, odcieki ze składowisk odpadów), jak również ilość i stężenia zanieczyszczeń w nich występujących; nie tylko ich oczyszczanie, ale również odzysk wody, surowców i energii z nich stanowi ogromne wyzwanie technologiczne. I w tym aspekcie techniki membranowe znalazły swój potencjał. Przede wszystkim membrany mikrofiltracyjne (MF) i ultrafiltracyjne (UF) sprawdzają się m.in. jako fizyczne bariery w usuwaniu mikroorganizmów, co przyczynia się także do ograniczenia użycia dezynfektantów chemicznych, które same często tworzą inne szkodliwe substancje [56,145].

Powszechnie znaną i wykorzystywaną technologią membranową na oczyszczalniach ścieków są bioreaktory membranowe (MBR). Pierwotnie zewnętrzne jednostki membranowe połączone były z komorami osadu czynnego, jednakże wraz z rozwojem tej metody połączono oba etapy oczyszczania w jednej komorze, tworząc powszechnie dzisiaj znane reaktory membranowe. Zwykle pracują one przy niskim podciśnieniu i z napowietrzaniem reaktora, które ma m.in. przeciwdziałać foulingowi membran. Pierwsza w Europie pełnowymiarowa instalacja MBR do oczyszczania ścieków komunalnych powstała w Porlock (Wielka Brytania) w 1998 roku i od tego czasu technologia była

udoskonalana, dzięki czemu obecne MRB mogą obsługiwać duże oczyszczalnie ścieków [146]. Obecne badania nad wykorzystaniem MBR w technologii oczyszczania ścieków skupiają się także nad możliwościami odzysku zasobów ze ścieków. Jednym z przykładów jest wykorzystanie pilotażowego MBR z membraną UF do maksymalnego załadowania ścieków komunalnych i uzyskania koncentratu nadającego się do produkcji biogazu przy jednoczesnym odzysku wody z bioreaktora. Badania przeprowadzono na ściekach surowych, do których dawkowano mieszaninę koagulantu i adsorbentu, a następnie wprowadzono je do MBR [147]. Uzyskano zadowalające parametry fizykochemiczne permeatu, to znaczy ChZT w zakresie 20-38 mg O<sub>2</sub>/L, stężenie azotu ogólnego 22,14 mg/L, w tym azotu amonowego 13,34 mg/L oraz fosforu 0,46 mg/L. Uzyskane efekty pozwoliły badaczom na dojście do wniosku, że permeat może zostać potencjalnie wykorzystany w rolnictwie oraz do zasilania wód gruntowych oraz jezior. Natomiast w koncentraty uzyskano stężenie związków organicznych (mierzonych jako ChZT) w zakresie 6 050 – 10 000 mg O<sub>2</sub>/L, co jest odpowiednim w pozyskiwaniu biogazu w fermentacji beztlenowej. Osad pofermentacyjny w celu zmniejszenia jego objętości zagęszcza się, na przykład z użyciem pras filtracyjnych. Powstają w ten sposób odcieki, które ze względu na ilość i stężenia zanieczyszczeń nie mogą ani być odprowadzone do środowiska, ani bezpośrednio użyte w rolnictwie jako nawóz płynny. Zwyczajowo trafiają one na początek oczyszczalni ścieków, gdzie mieszane są ze ściekami surowymi lub poddaje się je dodatkowym procesom oczyszczania (np. w procesie Anammox). Przeprowadzono badania nad odzyskiwaniem wody z płynnej frakcji osadów pofermentacyjnych poprzez ich filtrację na płaskich mikro- i ultrafiltracyjnych membranach ceramicznych poprzedzonej wstępną sedymentacją. Badania wykazały, że najlepszą skuteczność w separacji zanieczyszczeń z odcieków uzyskano dla membrany najbardziej zwartej (MWCO – 1 kDa), co pozwoliło zmniejszyć stężenie rozpuszczonego węgla organicznego o 55%, BZT<sub>5</sub> o 51%, a ChZT o 43%, natomiast dzięki sedymentacji ograniczono intensywność foulingu membran [148]. Oczyszczanie ścieków komunalnych zawierających wysokie stężenie jonów amonowych może odbywać się także przy użyciu połączenia różnych procesów membranowych – zintegrowanego procesu wymuszonej osmozy i destylacji membranowej z wykorzystaniem roztworu odbierającego w postaci NaCl lub glukozy. Badania potwierdziły, że w podwyższonej temperaturze roztworu odbierającego możliwość odzyskania wody wzrasta o 23-35% przy wykorzystaniu glukozy oraz o 8-19% przy użyciu NaCl. Wykorzystanie roztworu glukozy było także korzystniejsze ze względu na to, że podniesienie temperatury roztworu NaCl do 50°C spowodowało jego zanieczyszczenie przenikającym jonem amonowym, czego nie

zaobserwowano przy użyciu glukozy. Ostatecznie uzyskano 70% odzysk wody z syntetycznych ścieków komunalnych oraz zauważono, że ze względu na prowadzenie tych procesów w podwyższonej temperaturze słusznym kierunkiem byłby także wewnętrzny odzysk ciepła [149].

Poszukiwane są także rozwiązania mające na celu odzysk wody i surowców ze ścieków przemysłowych. Również w tym przypadku technologie membranowe znajdują szereg zastosowań. Jednym z przykładów jest zastosowanie zintegrowanego procesu MBR z NF/RO. Takie badania prowadzono w celu odzysku wody ze ścieków pochodzących ze strefy przemysłowej w Turcji. Już sam proces w membranowym reaktorze biologicznym zapewniał dobrą jakość wody, jednakże wciąż o wysokim zasoleniu, stąd też dążąc do uzyskania wody wysokiej klasy dla rolnictwa zaistniała potrzeba wykorzystania bardziej selektywnych membran. Dzięki wykorzystaniu membran NF odzyskiwano 50,2-56% wody, a w przypadku RO – 62,3-64,5%. Jakość wody porównywano z przepisami dotyczącymi klas wód wykorzystywanych w rolnictwie. Dla dwóch membran NF parametry zasolenia wody odpowiadały trzeciej klasie wód (woda niezdatna do nawadniania), natomiast wszystkie pozostałe mierzone parametry odpowiadały klasie drugiej (woda możliwa do nawadniania przy zachowaniu odpowiedniej ostrożności). Użycie trzeciej – najbardziej selektywnej membrany NF i dwóch membran RO zapewniało otrzymanie wody pierwszej klasy czystości (woda do nawadniania z brakiem lub nieznacznym wpływem na infiltrację gleby). Dodatkowo porównano jakość permeatów NF i RO z normami wody chłodzącej i kotłowej oraz wody technologicznej do użytku w przemyśle celulozowo-papierniczym i stwierdzono, że woda po zastosowaniu najbardziej selektywnej membrany NF oraz obu membran RO nadaje się do takich zastosowań [150].

Z użyciem technik membranowych można również oczyszczać specyficzne ścieki powstające w wyniku stosowania wymiany jonowej w przemyśle, tym samym odzyskiwać z nich wodę [151] lub roztwór solanki do ponownego wykorzystania do regeneracji żywic jonowymiennych [152]. Do odzysku wody, ze względu na dużą ilość substancji rozpuszczonych ( $12\ 000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ) zastosowano RO, dzięki użyciu której zatrzymywano 99,4% wszystkich soli, a współczynnik odzysku wody w jednym stopniu wyniósł 9,1%, ale przy zastosowaniu cyrkulacji retentatu, współczynnik ten wzrósł do 55%. W ten sposób obniżono stężenie substancji rozpuszczonych, mierzonych jako przewodność, do  $300\ \mu\text{S}/\text{cm}$ , a stężenie chlorków i sodu wynosiło odpowiednio  $1,5\ \text{mmol}/\text{L}$  i  $1,7\ \text{mmol}/\text{L}$ , co spełnia standardy wód wykorzystywanych w rolnictwie [151]. Do sporządzenia roztworu

regenerującego żywice jonowymiennie zazwyczaj stosuje się NaCl. Chcąc więc go odzyskać z mieszaniny po oczyszczeniu żywicy proces odwróconej osmozy nie sprawdzi się, ponieważ zatrzyma również jony chlorkowe i sodowe. Stąd też konieczność wykorzystania innym procesów membranowych, jak UF, NF lub elektrodializa do usunięcia z solanek wysokich stężeń naturalnych substancji organicznych, np. substancji humusowych. Badania wykazały, że w trakcie elektrodializy możliwy jest niemalże 100-procentowy odzysk NaCl przy objęściowym stosunku dializatu do koncentratu 5:3. Również ciśnieniowe procesy membranowe sprawdziły się w odzyskiwaniu solanki – membrana UF zmniejszyła barwę zużytego roztworu poregeneracyjnego o 88%, a NF aż o 99% [152].

Ścieki z większości gałęzi przemysłu mogą stanowić źródło wody i cennych substancji, czego dowodem są kolejne przykłady. Ścieki z przetwórstwa korka zawierają wysokie stężenia związków organicznych i fenolowych (tanin), które są słabo biodegradowalne i toksyczne, więc nie mogą być usuwane w klasycznej metodzie osadu czynnego. Przeprowadzono więc badania z użyciem membran UF i NF, mające na celu sprawdzenie podatności na biodegradację poszczególnych frakcji ścieków uzyskanych dzięki separacji membranowej, możliwość odzysku tanin dla innych zastosowań przemysłowych oraz wody na cele przemysłowe. W badaniach wykorzystano membrany o MWCO w zakresie 0,125-91 kDa i zauważono zmniejszanie stężeń zanieczyszczeń i wzrost biodegradowalności wraz z malejącym MWCO membran. Korzystny stosunek BZT<sub>5</sub>/ChZT (0,8) uzyskano dla membrany o MWCO wynoszącym 3,8 kDa, co świadczy o możliwości poddania tych ścieków procesom biologicznego oczyszczania w komunalnych oczyszczalniach. Frakcja zatrzymana przez tą membranę ma również potencjał w odzysku tanin. Membrany o niższym MWCO prezentowały wysokie zmniejszenie stężenia substancji organicznych i fenoli, dzięki czemu odzyskana woda mogła być powtórnie wykorzystana w procesach przetwórstwa korka [153].

Potencjał w odzysku wody i surowców został zauważony też w sektorze górniczym. Procesy membranowe mogą być z powodzeniem stosowane do tego celu, pozwalając jednocześnie na zatężenie substancji rozpuszczonych do dalszego odzysku. Zbadano więc proces UF/MF-RO ścieków z kopalni złota zanieczyszczonych związkami azotu. W zintegrowanym procesie doprowadzono do odzysku 80% wody, a jej parametry jakościowe, po korekcie pH, spełniały normy dla ponownego użycia przemysłowego. Uzyskano tym samym do 81% zatrzymania jonów amonowych i azotanów. Wskazano również możliwy sposób zagospodarowania koncentratu po RO jako wody do fertygacji.

Obliczono, że po implementacji tego rozwiązania kopalnia zaoszczędziłaby około 367 000 m<sup>3</sup>/rok wody słodkiej [154].

Szacuje się, że przemysł mleczarski zużywa najwięcej wody w sektorze spożywczym. Dlatego też prowadzono badania nad wykorzystaniem RO do odzysku wody technologicznej w zakładach mleczarskich. Wyniki badań okazały się bardzo obiecujące. W przeprowadzonych badaniach uzyskano odzysk nawet 95% wody o parametrach spełniających wymogi wody do celów grzewczych, czyszczenia oraz chłodzenia o stężeniu OWO poniżej 7 mg C/L oraz przewodności elektrycznej poniżej 50  $\mu$ S/cm [155].

Woda może być również odzyskiwana ze ścieków z przemysłu elektronicznego, które są bardzo toksyczne, bo zawierają metale ciężkie, a zawartość związków organicznych oznaczanych jako ChZT sięga nawet 30 000 mg O<sub>2</sub>/L. Do ich wstępnego oczyszczenia wykorzystano proces Fentona oraz koagulację, które poprzedzały dwustopniową odwróconą osmozę, z czego pierwszy stopień RO miał za zadanie głównie uzyskać skoncentrowany strumień zanieczyszczeń, a drugi uzyskiwać wysokiej jakości permeat. W rezultacie po drugim stopniu RO odzyskując do 90% wody o przewodności poniżej 250  $\mu$ S/cm zmniejszono ChZT o 99,62%, a stężenie metali ciężkich było poniżej dopuszczalnych norm zrzutu [156].

Jak zauważono wcześniej, ze ścieków, oprócz wody można odzyskiwać również surowce, na przykład wiele gałęzi przemysłu (przemysł barwników, włókienniczy, papierniczy) generują barwione ścieki, tracąc tym samym cenne barwniki, które można odzyskać. W tym celu modelowe roztwory barwników zawierające także anionowy środek powierzchniowo czynny i sole mineralne poddano ultrafiltracji na membranach o MWCO 10 i 30 kDa. Badania wykazały, że obie membrany UF pozwoliły na ponad 97% zatrzymywanie barwnika, natomiast retencja surfaktantu była mniejsza niż 60% i zależna od jego początkowego stężenia, a obecność NaCl nie miała znaczącego wpływu na jakość permeatu. Tym samym badania wykazały, że strumień zanieczyszczeń można frakcjonować na dwa: koncentrat barwnika z pewnym zanieczyszczeniem surfaktantem oraz strumień wody odzyskanej ze środkiem powierzchniowo czynnym [157].

Ścieki przemysłowe można uzdatniać przy użyciu innych procesów membranowych, np. bipolarnej elektrodializy membranowej. Temu procesowi (z obróbką wstępną w postaci ozonowania oraz bez niej) poddano biologicznie oczyszczone ścieki z przemysłu włókienniczego. Ozonowanie zmniejszało barwę ścieków oraz ChZT, przyspieszając

osiągnięcie wymaganej skuteczności elektrodializy. Niemniej jednak uzyskano ponad 90% skuteczność odsalania, tym samym szacując ogromny potencjał odzysku kwasów (w przypadku ścieków o odczynie kwasowym) oraz zasad (w przypadku ścieków o odczynie alkalicznym). Jednocześnie podkreślono, że odzyskana woda może zostać ponownie wykorzystana w procesach produkcyjnych, dążąc tym samym do zerowego zrzutu ścieków z przemysłu włókienniczego [158].

Zmiany legislacji dotyczących komunalnych ścieków oczyszczonych odprowadzanych do odbiorników wodnych powodują konieczność stosowania opisywanego już wcześniej trzeciego stopnia oczyszczania ścieków. Prowadzone były również badania nad wykorzystaniem technik membranowych do tego celu. Pierwsze tego typu badania prowadzone były już na początku XXI wieku i przedstawiały możliwość wykorzystania ozonowania, promieniowania UV i mikrofiltracji ścieków oczyszczonych celem dezynfekcji i ogólnej poprawy jakości ścieków. W usuwaniu mikroorganizmów (*E. coli* i bakterii grupy coli) wszystkie trzy metody były skuteczne, natomiast poprawę innych parametrów jakościowych (stężenie związków organicznych) ścieków oczyszczonych wykazały jedynie ozonowanie i MF. Żadna z metod nie przyczyniła się również do wzrostu toksyczności badanych ścieków [159]. Badano również możliwość doczyszczania ścieków oczyszczonych z użyciem membran UF o MWCO 4 i 6 kDa w przepływie krzyżowym z recyrkulacją retentatu. Badania wykazały poprawę jakości ścieków oczyszczonych poprzez zmniejszenie zawartości związków organicznych (do 50% zmniejszenia wartości ChZT), 100-procentowe zatrzymywanie zawiesin oraz do 30% usunięcie związków fenolowych. Zauważono również zmniejszenie stężenia żelaza (o 80%), chromu (o 25%), miedzi (o 30%) oraz cynku (o 40%), które związane są głównie z usuwaną całkowicie zawiesiną. Należałoby jednak przyjrzeć się jeszcze stężeniu form azotu, które w trakcie UF nie były w ogóle zatrzymywane, a mogą stanowić przeszkodę, przy ponownym wykorzystaniu ścieków oczyszczonych [160].

Warto również wspomnieć o badaniach pilotażowych, których wyniki posłużyły do budowy zakładu odnowy wody w Changi z użyciem technologii NEWater, o którym wspomniano we wcześniejszej części pracy (w rozdziale 2.2.2). Badania te prowadzono na instalacji pilotażowej z wykorzystaniem UF i dwóch stopni RO, dzięki czemu możliwy był stały odzysk 75% wody ze ścieków oczyszczonych. Instalacja na odpływie była wyposażona w analizator on-line ogólnego węgla organicznego, dzięki czemu ustalono, że przy niższym strumieniu ( $8,5 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ ) wartość OWO mieści się w zakresie 65-95  $\mu\text{g C/L}$ , a przy większym

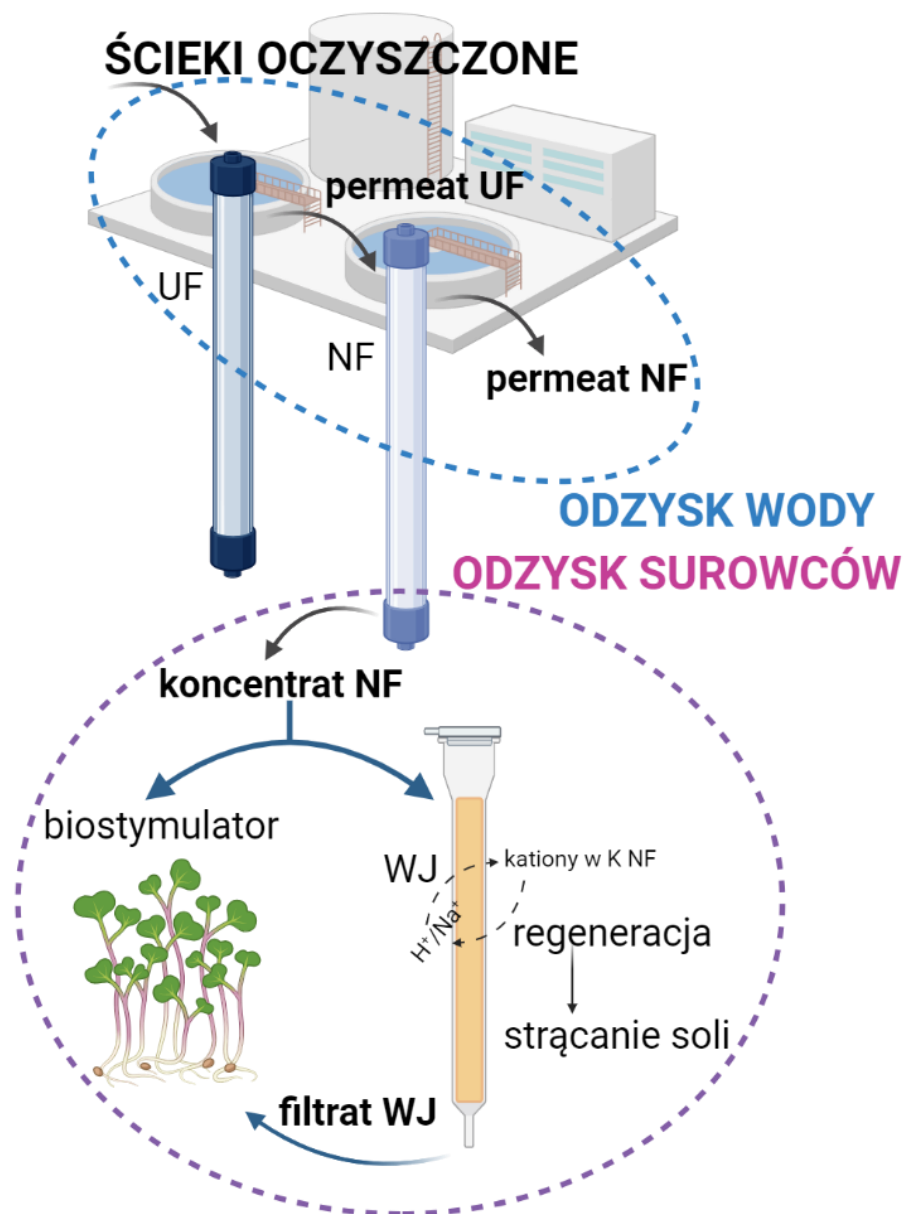


(17 L/h·m<sup>2</sup>) wartość maleje i jest w zakresie 45-60 µg C/L (co przekłada się na 99% usunięcia OWO). Z kolei przewodność permeatu RO była mniejsza niż 40 µS/cm, przy zmiennej wielkości tego parametru w nadawie od 600 do 1 000 µS/cm. Z bardzo dużą skutecznością usuwane były również jony amonowe (96%), fluorki (98%), azotany (97%) oraz bor (75%). Dopracowano również sposób czyszczenia membran, aby skutecznie przywrócić ich wydajność hydrauliczną oraz dobrany został odpowiedni antyskalant do specyficznych ścieków zawierających fluorki. Badacze stwierdzili, że wahania zawartości azotu w formie jonów amonowych mogą być potencjalnym problemem [161].

Badania możliwości wykorzystania procesów membranowych do odzysku wody różnej jakości były także prowadzone we Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków. W badaniach wykorzystano zintegrowany układ MF/UF-NF-RO w doczyszczaniu ścieków oczyszczonych. Przeprowadzone analizy jakości strumieni oczyszczonych po każdym etapie, a następnie porównywanie z przepisami prawnymi dotyczącymi parametrów jakości wody wykorzystywanych w różnych sektorach, pokazały, że ze ścieków oczyszczonych można odzyskać wodę na cele przemysłowe (jako medium chłodzące), w rolnictwie, w miejskim wykorzystaniu jako woda do zastosowań niekonsumpcyjnych (np. nawadnianie zieleni miejskiej wodą z mikroelementami), surowiec do produkcji wody zdatnej do spożycia czy remediacji wód gruntowych. W przypadku etapu początkowego, UF wykazywała lepszą efektywność usuwania zawieszin i częściowej eliminacji związków organicznych niż MF. Kolejny proces – NF – w znaczący sposób zmniejszał twardość wody (o ponad 90%) oraz usuwał inne zanieczyszczenia jak związki organiczne (ponad 95% obniżenie wartości ChZT), fosfor (o ponad 95%) i siarczany (o ponad 80%). Końcowy proces - RO - zatrzymywał pozostałe w permeacie po NF jony jednowartościowe w stopniu nie mniejszym niż 80% (azot ogólny, azotany V, azotany III i chlorki) i w ponad 90% resztę substancji humusowych. W badaniach udowodniono, że parametry wody po procesie UF-NF były wystarczająco dobre, aby móc wykorzystać ją jako wodę chłodniczą, tym samym mogąc zmniejszać ilość zrzucanych ścieków oczyszczonych do odbiornika, a także zużycie wody wodociągowej poprzez ograniczenie czyszczenia urządzeń, w których ścieki oczyszczone jako woda technologiczna powodują osadzanie zanieczyszczeń [24]. Zwiększając cyrkularność przedstawionego rozwiązania przeprowadzono także badania nad zagospodarowaniem strumienia po czyszczeniu chemicznym membrany ultrafiltracyjnej [162] oraz odzysk substancji ze strumienia koncentratu po nanofiltracji [163].

### 3. Cel pracy i hipotezy badawcze

Celem niniejszej rozprawy było określenie możliwości odzyskiwania wody i wartościowych składników z oczyszczonych mechaniczno-biologicznie ścieków komunalnych z wykorzystaniem ciśnieniowych procesów membranowych (ultra- i nanofiltracji) uzupełnionych o wymianę jonową oraz strącanie chemiczne, co ideowo przedstawiono na Rys. 5. Celem užitarnym pracy było opracowanie technologii, która pozwalałaby na otrzymanie wody o wysokiej jakości, jak i innych wartościowych produktów, mogących mieć m.in. zastosowanie w rolnictwie.



Rysunek 5. Schemat ideowy badań

Do uzyskania powyższego celu wyznaczono zadania szczegółowe (Z) i sformułowano hipotezy badawcze (H):

Z1:	Przeprowadzenie ultrafiltracji jako wstępnego etapu doczyszczania oczyszczonych mechaniczno-biologicznie ścieków komunalnych do usuwania zawiesin i koloidów i częściowo związków organicznych;	H1:	Ultrafiltracja pozwoli na usuwanie zawiesin i koloidów w ok. 100% oraz usuwanie związków organicznych (mierzonych jako chemiczne zapotrzebowanie na tlen) w ponad 15%;
Z2:	Sprawdzenie składu permeatu po ultrafiltracji jako wody dla rolnictwa, zgodnie z obowiązującą legislacją;	H2:	Woda po ultrafiltracji spełnia wymogi jakościowe wody dla rolnictwa zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r.;
Z3:	Zbadanie wydajności i efektywności nanofiltracji z recyrkulacją retentatu w odzysku wody oraz sprawdzenie składu permeatu po nanofiltracji jako wody użytkowej w rolnictwie, przemyśle i surowiec do produkcji wody do spożycia zgodnie z obowiązującą legislacją;	H3:	Nanofiltracja prowadzona z cyrkulacją retentatu pozwoli na odzyskanie ok. 90% wody, a efektywność usunięcia wielkocząsteczkowych związków organicznych oraz kluczowych jonów dwuwartościowych (siarczanów, jonów wapnia i magnezu) będzie nie mniejsza niż 70%; dodatkowo woda po nanofiltracji spełnia wymogi jakościowe wody dla rolnictwa (zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r.) i przemysłu zgodnie z obowiązującą legislacją oraz potencjalnie może służyć jako surowiec do produkcji wody do spożycia (zgodnie z Dz.U. 2017 poz. 2294)

Z4:	Zbadanie wymiany jonowej na żywicy kationowymiennej do separacji kationów z koncentratu po nanofiltracji;	H4:	Wymiana jonowa pozwoli na odseparowanie 90% kationów wapnia i magnezu;
Z5:	Zbadanie regeneracji kationitu z użyciem roztworów kwasu lub soli oraz porównanie składu roztworów poregeneracyjnych pod względem stężenia wapnia i magnezu względem koncentratu po nanofiltracji;	H5:	Regeneracja kationitu z użyciem roztworu kwasu solnego lub chlorku sodu pozwoli na otrzymanie w roztworze poregeneracyjnym (koncentracie wapniowo-magnezowym) co najmniej 5-krotności stężenia wapnia i magnezu w porównaniu z koncentratem po nanofiltracji;
Z6:	Sprawdzenie właściwości biostymulujących wzrost roślin koncentratu po nanofiltracji oraz filtratu po wymianie jonowej w testach kiełkowania;	H6:	Koncentrat po nanofiltracji oraz filtrat po wymianie jonowej nie powodują fitotoksyczności oraz mogą biostymulować wzrost kiełków rzodkiewki <i>Raphanus sativus</i> ;
Z7:	Strącenie soli wapnia z koncentratu wapniowo-magnezowego;	H7:	Koncentrat wapniowo-magnezowy może zostać wykorzystany do strącania soli wapnia: kalcytu i hydroksyapatytu;
Z8:	Strącenie soli magnezu z koncentratu magnezowego po usunięciu wapnia;	H8:	Koncentrat magnezowy może zostać wykorzystany do strącania struwitu (fosforanu amonowo-magnezowego).

## 4. Materiały i metody badawcze

### 4.1. Roztwory badawcze

#### 4.1.1. Oczyszczone ścieki komunalne

Głównym surowcem wykorzystanym w badaniach były ścieki oczyszczone pochodzące z Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków „Janówek”. Jest to oczyszczalnia ścieków komunalnych o przepustowości ok. 150 000 m<sup>3</sup>/d i projektowym RLM 1 050 000. Ścieki poddawane są dwustopniowemu oczyszczaniu – mechanicznemu oraz biologicznemu z wykorzystaniem metody osadu czynnego z okresowym oczyszczaniem chemicznym przy wzmożonej defosfatacji z użyciem koagulantu. W Tab. 4 przedstawiono średni skład ścieków oczyszczonych z okresów przeprowadzania eksperymentów na instalacji pilotażowej (marzec 2022 – marzec 2023).

Tabela 4. Średni skład ścieków oczyszczonych z Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków

Parametr	Jednostka	Wartość
mętność	NTU	2,69±0,70
zawiesiny ogólne	mg/L	2,66±1,41
ChZT	mg O <sub>2</sub> /L	26,7±2,1
SH	mg SH/L	2,13±0,31
OWO	mg C/L	10,5±0,6
RWO	mg C/L	10,1±0,4
pH	-	7,47±0,23
zasadowość	mval/L	4,81±0,50
przewodność elektryczna	μS/cm	1296±67
barwa	mg Pt/L	36,6±1,3
twardość	°dH	19,1±3,4
Ca <sup>2+</sup>	mg Ca/L	97,0±10,3
Mg <sup>2+</sup>	mg Mg/L	21,2±3,1
K <sup>+</sup>	mg K/L	25,3±2,9
Na <sup>+</sup>	mg Na/L	175±9
N <sub>og</sub>	mg N/L	11,5±3,2
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg N/L	0,343±0,055
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg N/L	2,34±0,53
P <sub>og</sub>	mg P/L	0,126±0,067
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg P/L	0,115±0,073
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> /L	121±17
Cl <sup>-</sup>	mg Cl/L	192±34
Fe <sub>og</sub>	mg Fe/L	0,190±0,041
Fe <sup>2+</sup>	mg Fe(II)/L	0,079±0,012
Fe <sup>3+</sup>	mg Fe(III)/L	0,111±0,036
Cu <sup>2+</sup>	mg Cu/L	0,071±0,009
Al <sup>3+</sup>	mg Al/L	0,025±0,007
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	mg BO <sub>3</sub> /L	0,181±0,004
Cr <sub>og</sub> (III+VI)	mg Cr/L	0,016±0,002
Ni <sup>2+</sup>	mg Ni/L	0,160±0,029
Zn <sup>2+</sup>	mg Zn/L	0,147±0,014
UV <sub>254</sub>	l/m	18,7±0,4
UV <sub>272</sub>	l/m	15,9±0,3
SUVA <sub>254</sub>	L/mg C·m	1,86±0,10
SAR	-	4,18±0,09

#### 4.1.2. Odcieki pofermentacyjne

Innym surowcem wykorzystywanym w badaniach były odcieki pofermentacyjne. Odcieki są odpadem oczyszczalni ścieków pochodzącym z pras filtracyjnych odsączających osady ściekowe po fermentacji metanowej. W badaniach posłużyły jako źródło azotu amonowego oraz fosforanów w strącaniu soli fosforanowych wapnia i magnezu. Wybrane parametry odcieków pofermentacyjnych, istotne z punktu widzenia prowadzonych badań, zostały przedstawione w Tab. 5.

Tabela 5. Średni skład odcieków pofermentacyjnych

Parametr	Jednostka	Wartość
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/L	839±38
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg P/L	109±34
Mg <sup>2+</sup>	mg Mg/L	3,5±0,9
Ca <sup>2+</sup>	mg Ca/L	28,7±6,9

#### 4.2. Membrany i żywice jonowymienne

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano polimerowe membrany ultrafiltracyjne i nanofiltracyjne. Do procesu ultrafiltracji użyto asymetryczną, hydrofilową membranę typu W05-VC (Liqui-Flux<sup>®</sup>, USA) uformowaną w postaci włókien kanalikowych z warstwą aktywną z polieterosulfonu, o średnicy wewnętrznej włókien 0,8 mm. Membrana jest stabilizowana za pomocą przędzy P.E.T.<sup>®</sup>, która przeplata się z włóknami kanalikowymi. Cut-off membrany wynosi 80 kDa. Zgodnie z informacjami podanymi przez producenta [164][I19] membrana może pracować w układzie z przepływem jednokierunkowym (dead-end) oraz krzyżowym (cross-flow) przy maksymalnym ciśnieniu roboczym 6 bar, maksymalnej temperaturze 40°C i zakresie pH czyszczenia 1-13. Powierzchnia filtracyjna membrany w stosowanym module wynosiła 8,7 m<sup>2</sup>.

W procesie nanofiltracji użyty został moduł spiralny DK2540F1072 (GE Power&Water, USA) z membraną o cut-off 150-300 Da i powierzchni filtracji 2,6 m<sup>2</sup> [165][I20]. Szczegóły techniczne membrany znajdują się w Tab. 6.

Tabela 6. Dane techniczne i operacyjne membrany NF [165][120]

materiał membrany	kompozyt poliamidowy
typowy strumień pracy	8 – 34 L/m <sup>2</sup> h
maksymalne ciśnienie robocze	41,37 bar (przy temperaturze poniżej 35°C) i 30,0 bar (przy temperaturze powyżej 35°C)
maksymalna temperatura pracy	50°C
zakres pH pracy	3-9
zakres pH czyszczenia chemicznego	2-10,5
minimalne zatrzymanie MgSO <sub>4</sub> przy średnim przepływie dziennym	98% przy 2,0 m <sup>3</sup> /d

W procesie wymiany jonowej wykorzystano dwie żywice jonowymiennne: Dowex Marathon C oraz Amberlite™ IR120 Na (Lenntech, Holandia). Obie są silnie kwasowymi żywicami kationowymiennymi służącymi do demineralizacji wody. Parametry obu żywic przedstawiono w Tab. 7.

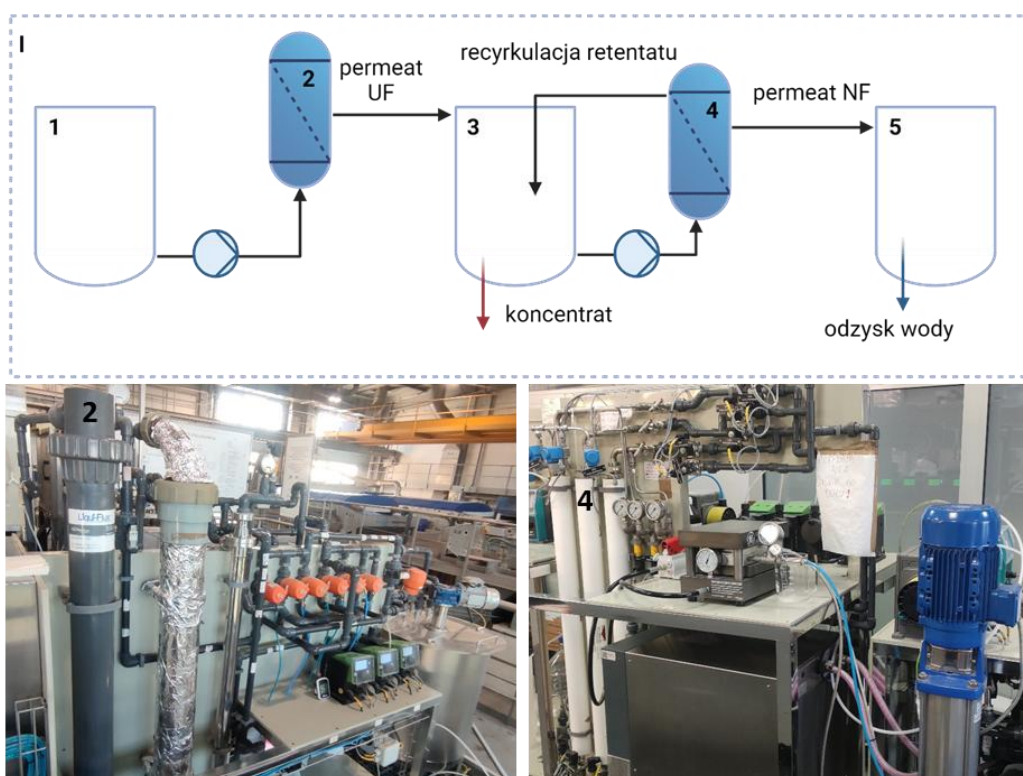
Tabela 7. Właściwości żywic jonowymiennych [166,167][121,122]

Parametr	Dowex Marathon C	Amberlite™ IR120 Na
Typ	silnie kwasowa kationowymienna	silnie kwasowa kationowymienna
Forma fizyczna	bursztynowe półprzezroczyste kulki 550-650 µm	bursztynowe kulki 600-800 µm
Matryca	żywica żelowa z matrycą z kopolimeru diwinylobenzenu i styrenu	żywica żelowa z matrycą z kopolimeru diwinylobenzenu i styrenu
Grupa funkcyjna	sulfonowa	sulfonowa
Forma jonowa	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Całkowita zdolność jonowymienna [val/L]	1,8	≥2,00
Maksymalna temperatura pracy [°C]	120	135
Roztwór regenerujący	8% HCl	10% NaCl

### 4.3. Instalacje badawcze oraz sposób prowadzenia badań

#### 4.3.1. Procesy separacji membranowej

Procesy ultra- i nanofiltracji z wykorzystaniem modułów membranowych opisanych w rozdziale 4.2. prowadzono z wykorzystaniem instalacji przedstawionej na Rys. 6. Instalacja składa się ze zbiornika surowca o pojemności 100 L – ścieków oczyszczonych (1), pompy membranowej typu S1F Non-Metallic Pump podającej ścieki oczyszczone na membranę, modułu z ultrafiltracyjną membraną polimerową (2), zbiornika permeatu po ultrafiltracji o pojemności 100 L (3), z którego za pomocą wysokociśnieniowej pompy wirowej Lowara serii e-HM permeat UF podawany jest na moduł z membraną nanofiltracyjną (4). Układ wyposażony jest także w zbiornik permeatu po nanofiltracji (5) o pojemności 100 L. Przed modułami membranowymi (2) i (4) znajdują się przepływomierze elektromagnetyczne, dzięki którym możliwy jest pomiar przepływu strumieni wejściowych (ścieków oczyszczonych w przypadku ultrafiltracji oraz permeatu po ultrafiltracji w przypadku nanofiltracji) oraz wyjściowych (permeatu po ultra- i nanofiltracji).

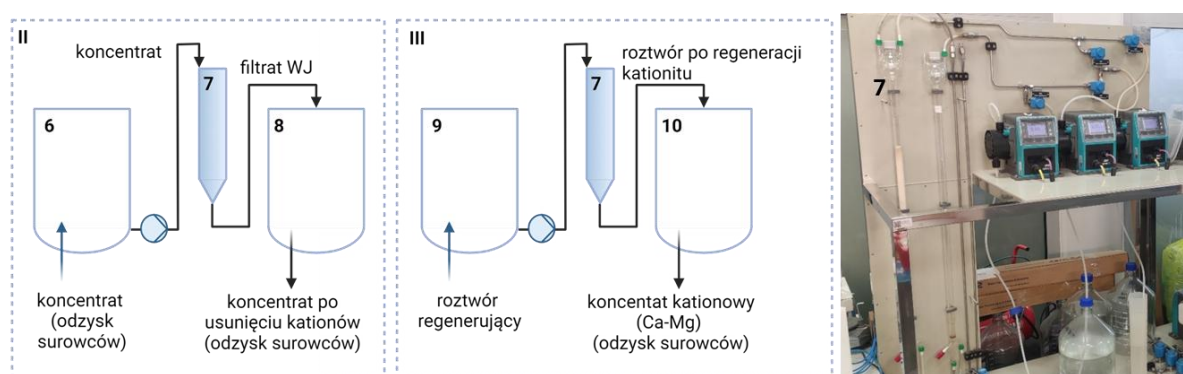


Rysunek 6. Schemat i zdjęcia instalacji membranowej: 1 – zbiornik surowca (ścieków oczyszczonych), 2 – moduł z membraną ultrafiltracyjną, 3 – zbiornik permeatu po ultrafiltracji/zbiornik nadawy do nanofiltracji, 4 – moduł z membraną nanofiltracyjną, 5 – zbiornik permeatu po nanofiltracji



### 4.3.2. Wymiana jonowa

Proces wymiany jonowej prowadzono z wykorzystaniem układu zaprezentowanego na Rys. 7. Układ składa się ze zbiornika nadawy do wymiany jonowej o pojemności 100 L (6), kolumny jonowymiennej o wymiarach części walcowej  $L=1$  m,  $d_z=24,5$  mm wypełnionej złożem silnie kwasowej żywicy kationowymiennej (ok. 250 g żywicy) na wysokość 95 cm (7) zasilanej pompą perystaltyczną Watson-Marlow Pumps serii Qdos 30 Profibus, zbiornika filtratu po wymianie jonowej o pojemności 100 L (8), zbiornika roztworu regenerującego kationit o pojemności 10 L (9) z pompą perystaltyczną Watson-Marlow Pumps serii Qdos 30 Profibus oraz zbiornika roztworu poregeneracyjnego o pojemności 10 L (10).



Rysunek 7. Schemat i zdjęcie układu do wymiany jonowej: 6 – zbiornik nadawy do wymiany jonowej, 7 – kolumna jonowymienna ze złożem żywicy kationowymiennej, 8 – zbiornik filtratu po wymianie jonowej, 9 – zbiornik roztworu regeneracyjnego, 10 – zbiornik roztworu poregeneracyjnego.

### 4.3.3. Sposób prowadzenia badań

Proces odzysku wody i surowców polegał na doczyszczaniu ścieków oczyszczonych w zintegrowanym procesie ultrafiltracji (UF) – nanofiltracji (NF) oraz wymiany jonowej (WJ) wykorzystując w tym celu w pełni automatyczną ćwierć-techniczną instalację pracującą we Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków „Janówek” opisaną w punktach 4.3.1 i 4.3.2.

Badania podzielono na 3 etapy:

- I. separacja membranowa (Rys. 6), która miała na celu odzyskanie wody ze ścieków oraz zatężenie składników: ze zbiornika nadawy (1), wypełnionego ściekami oczyszczonymi, pompowano ścieki na membranę UF (2). Ultrafiltrację prowadzono w trybie dead-end przy ciśnieniu roboczym 3 bary, a strumień oczyszczony kierowano do zbiornika permatu UF (3), będącego jednocześnie zbiornikiem nadawy

do NF. Zbiornik 3 napełniano 100 L permeatu po UF, po czym wyłączano jego dopływ. Permeat UF za pomocą pompy wysokociśnieniowej podawano pod ciśnieniem 12 bar na membranę NF (4). Nanofiltrację prowadzono z recyrkulacją retentatu, to znaczy wodę oczyszczaną odprowadzano do zbiornika permeatu NF (5) – jest to jeden z produktów końcowych; odzyskana woda, natomiast retentat zawracano do zbiornika (3). Proces prowadzono do uzyskania 10-krotnego zmniejszenia początkowej objętości roztworu (3), to znaczy do uzyskania ok. 10 L koncentratu. Po tym czasie proces automatycznie wyłączano; koncentrat przelewano do zbiornika nadawy WJ (6), a etap I powtarzano kilkakrotnie w celu uzyskania większej ilości koncentratu do przeprowadzenia procesu wymiany jonowej (do przeprowadzenia WJ wystarczyło powtórzenie 3-krotnie, w badaniach wydajności hydraulicznej membrany NF proces powtórzono 10-krotnie). Na końcu przeprowadzono bilans masowy procesu UF-NF, który stworzono na podstawie wyników średnich, a nie pojedynczego eksperymentu, i w którym błąd względny ( $\delta$ ) bilansu masy został obliczony na podstawie różnicy ładunków na wlocie (P UF) do sumy ładunków wyjściowych (P NF + K NF).

- II. wymiana jonowa (Rys. 7), która miała na celu zateżenie wybranych składników z koncentratu po NF: koncentrat po nanofiltracji podawano do kolumny (7) wypełnionej żywicą jonowymienną. Proces prowadzono przy przepływie 30 L/h. Filtrat (odpływ z kolumny jonowymiennnej) kierowano do zbiornika (8). Roztwór ten, czyli koncentrat po NF z zamienionymi kationami na kation  $H^+$  lub  $Na^+$ , stanowił produkt uboczny procesu wymiany jonowej. Proces wymiany jonowej prowadzono do momentu przebicia złoża, które kontrolowano mierząc twardość wody. Po wyczerpaniu zdolności jonowymiennnej żywicy przeprowadzano jej regenerację –
- III. regeneracja żywicy jonowymiennnej (Rys. 7), która miała na celu odzyskanie kationów (głównie Ca i Mg): do zbiornika (9) doprowadzano roztwór regenerujący – w zależności od użytej żywicy 8% HCl lub 10% NaCl, który przy przepływie 5 L/h przepuszczano przez kationit (7). Zbierano frakcje odpływu z kolumny jonowymiennnej po 500 mL, w których oznaczano stężenia magnezu – miało to na celu określenie wymaganej ilości roztworu regenerującego potrzebnej do regeneracji kationitu. Następnie zebrane frakcje zmieszano w zbiorniku (10), zawierającym końcowy produkt procesu, czyli koncentrat wapniowo-magnezowy (ze względu na największą zawartość właśnie tych dwóch pierwiastków).

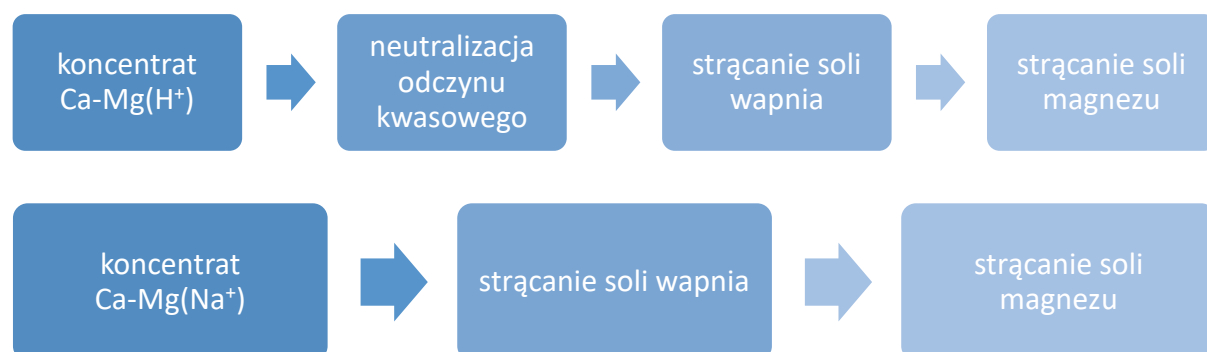
Na każdym etapie pobierano próbki: ścieków oczyszczonych, permeatów po UF i NF, koncentratu po NF, roztworu po wymianie jonowej oraz koncentratu Ca-Mg, które poddano analizom fizykochemicznym opisanym w rozdziale 4.4.

#### 4.3.4. Procedura strącania soli

W badaniach strącania soli jako surowiec wykorzystano dwa koncentraty wapniowo-magnezowe (roztwory po regeneracji kationitów):

- koncentrat Ca-Mg (Kt-H) – pochodzący z zintegrowanego procesu ultrafiltracja-nanofiltracja-wymiana jonowa na kationicie pracującym w cyklu  $H^+$  (regeneracja kationitu roztworem HCl),
- koncentrat Ca-Mg (Kt-Na) – pochodzący z zintegrowanego procesu ultrafiltracja-nanofiltracja-wymiana jonowa na kationicie pracującym w cyklu  $Na^+$  (regeneracja kationitu roztworem NaCl).

Ogólny procedura strącania została przedstawiona na Rys. 8:



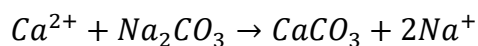
Rysunek 8. Procedura strącania soli Ca i Mg

Sposób otrzymania koncentratów Ca-Mg został przedstawiony w rozdziale 4.3.3. Ze względu na kwasowy charakter koncentratu Ca-Mg otrzymanego po regeneracji kationitu pracującego w cyklu wodorowym konieczna była jego neutralizacja (do  $pH \sim 7,0$ ). Neutralizację roztworu prowadzono dawkując roztwór NaOH o stężeniu od 5 do 10 M.

##### 4.3.4.1. Strącanie soli wapnia

W przeprowadzonych badaniach postanowiono odzyskiwać dwie formy soli wapnia w postaci węglanu wapnia (kalcytu) oraz fosforanu wapnia (hydroksyapatytu).

Węglan wapnia strącano z wykorzystaniem węglanu sodu zgodnie ze stechiometrią reakcji:



Strącania dokonywano poprzez odmierzenie objętości (zależnej od ilości potrzebnego koncentratu do dalszych badań) koncentratu Ca-Mg, przygotowanie naważki  $Na_2CO_3$ , tak aby stosunek wapnia i węglańu sodu w roztworze wynosił 1:1, umieszczenie roztworu w zlewce na mieszadle magnetycznym i przy prędkości obrotów 200 obr/min dosypywano węglan sodu, a następnie zawartość zlewki mieszano przez 30 min. Po upływie zadanego czasu zatrzymywano mieszadło magnetyczne i z użyciem zestawu do sączenia z filtrem z włókna szklanego o średnicy 47 mm i średnicy porów 1,2  $\mu m$  oddzielano osad od roztworu. Osad – wytrącony węglan wapnia - suszono w temperaturze pokojowej, a następnie ważono i poddano analizie instrumentalnej – FT-IR, XRD, SEM-EDS oraz określono rozkład wielkości cząstek. Roztwór poreakcyjny, pozbawiony wapnia, nazwano koncentratem Mg (K Mg), który był surowcem w kolejnym etapie – strącania soli magnezu.

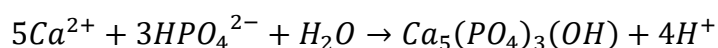
Stopień odzysku wapnia policzono jako stopień konwersji Ca, korzystając ze wzoru (1):

$$\text{stopień konwersji jonu} = \left( 1 - \left( \frac{\text{liczność po wytrącaniu}}{\text{liczność przed wytrącaniem}} \right) \cdot 100 \right) [\%] \quad (1)$$

Fosforan wapnia wytrącano z koncentratu Ca-Mg stosując dwie procedury:

- 1) z wykorzystaniem  $KH_2PO_4$  jako źródła fosforanów, przy stosunku molowym Ca:P 1,67:1 oraz pH korygowanym do wartości 9,
- 2) z wykorzystaniem odcieków pofermentacyjnych jako źródła fosforanów, przy stosunku molowym Ca:P 1,6:1 oraz pH korygowanym do wartości 9,5.

Stosunek molowy 1,6(1,67):1 ustalono na podstawie doniesień literaturowych na temat strącania hydroksyfosforanu wapnia - hydroksyapatytu ( $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ ), według reakcji [168]:



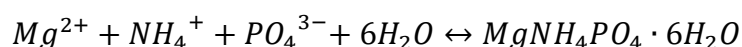
Podobnie jak w przypadku strącania węglańu wapnia, odmierzano do zlewki objętość koncentratu Ca-Mg wynikającą ze stechiometrii reakcji, którą umieszczano na mieszadle magnetycznym. Następnie dodawano źródło fosforanów (w formie naważki lub odcieku pofermentacyjnego). Odczyn roztworu ustalano dawkując do zlewki 1 M roztwór NaOH i pozostawiono na czas 30 min (w przypadku użycia  $KH_2PO_4$ ) lub 1 h (w przypadku użycia odcieków pofermentacyjnych). Po upływie zadanego czasu wytrącony osad wydzielano z użyciem zestawu filtracyjnego z filtrem z włókna szklanego o średnicy 47 mm i średnicy

porów 1,2  $\mu\text{m}$ . Osady z testów 1 i 2 wysuszone w temperaturze pokojowej i poddano analizom instrumentalnym – FT-IR i XRD, SEM-EDS oraz określono rozkład wielkości cząstek. Stopnie konwersji jonów obliczono ze wzoru (1).

Roztwór po teście 1, czyli po reakcji K Ca-Mg z zewnętrznym źródłem fosforanów w postaci  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – koncentrat Mg (K Mg) wykorzystano do strącania soli magnezowych w kolejnym etapie.

#### 4.3.4.2. Strącanie soli magnezu

Koncentraty Mg poddano badaniom możliwości wytrącenia fosforanu amonowo-magnezowego (struwitu) według następującej procedury: odmierzano odpowiednią objętość K Mg, wynikającą ze stechiometrii reakcji, przygotowywano naważkę lub odmierzano objętość źródła azotu amonowego i fosforanów, umieszczano wszystko w reaktorze z płaszczem grzejnym, mieszano, dokonywano pomiaru i ustalano pH do wartości  $\pm 9,0$ , reaktor umieszczano na mieszadle magnetycznym, gdzie przy prędkości mieszania 200 obr/min, temperaturze w reaktorze  $25^\circ\text{C}$  przez 2 h ustalano równowagę reakcji strącania struwitu, zgodnie z reakcją [169]:



Po upływie zadanego czasu zatrzymywano mieszadło magnetyczne, dokonywano pomiaru pH, a następnie za pomocą zestawu do sączenia z filtrem z włókna szklanego o średnicy 47 mm i średnicy porów 1,2  $\mu\text{m}$  oddzielano osad od roztworu. Osad – wytrącony fosforan amonowo-magnezowy suszono w temperaturze pokojowej, a następnie ważono i poddano analizie instrumentalnej – FT-IR, XRD, SEM-EDS oraz określono rozkład wielkości cząstek. Stopnie konwersji jonów obliczono ze wzoru (1).

Zestawienie parametrów poszczególnych eksperymentów strącania struwitu przedstawiono w Tab. 8.

Tabela 8. Charakterystyka procesów strącania struwitu. (K Mg (Kt-H/Na) – koncentrat magnezowy wytworzony z wykorzystaniem kationu Kt-H/Na, OP – odcieki pofermentacyjne)

Grupa	I		II		III		IV		V		VI		
	MAP1	MAP2	MAP3	MAP4	MAP5	MAP6	MAP7	MAP8	MAP9	MAP10	MAP11		
źródło Mg	K Mg (Kt-Na)												
sposób odzysku Ca	kalcyt		HAp	kalcyt		HAp	kalcyt		kalcyt				
źródło P	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		OP + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		OP		OP + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>						
źródło N	NH <sub>4</sub> Cl												
stosunek molowy N:P:Mg	1:1:1				(13,5-25,9):1:1	13,4:1:1	1:1,2 (P:Mg)	1:2 (P:Mg)	1:2:1	1:1:1			
sposób ustalania pH	1M NaOH		10% KOH		1M NaOH							5M + 1M NaOH*	10M + 1M NaOH*

\*oprócz sposobu ustalania pH mieszaniny reakcyjnej z użyciem 1M NaOH, uwzględniono stężenie roztworu NaOH użytego do neutralizacji K Ca-Mg (Kt-H), w teście MAP10 – 5M oraz MAP11 – 10M.

#### 4.3.5. Testy biostymulacji roślin

W testach mających na celu ocenę przydatności koncentratów po nanofiltracji oraz roztworu koncentratu po NF poddanego wymianie jonowej na kationicie pracującym w cyklu sodowym (filtratu po wymianie jonowej) jako biostymulatora roślin zastosowano roztwory zawierające 20, 40, 60, 80 oraz 100% odpowiedniego roztworu (rozcieńczenia wykonywano dawkując wodę dejonizowaną). Na 24 szalki Petriego odważono po 2,5 g waty bawełnianej, w ten sposób, aby powstała płaska powierzchnia. Szalki podzielono na 6 grup (po 4 szalki dla każdego rozcieńczenia (20-80%) i nierozcieńczonego koncentratu (100%) oraz dla próby kontrolnej na wodzie dejonizowanej). Na każdej z 4 szalek w danej grupie rozpylano atomizerem po 5 mL odpowiedniego roztworu. Na tak przygotowane podłoże nakładano po 25 nasion kiełków rzodkiewki *Raphanus sativus* w rzędach 5x5, w równych odstępach. Nasiona zostały uprzednio wysterylizowane w 0,5% roztworze podchlorynu sodu przez 30 min, następnie przepłukane wodą dejonizowaną i pozostawione w wodzie dejonizowanej przez 30 min, a na końcu wysuszone w temperaturze pokojowej. Każda z szalek została przykryta pokrywką w kształcie stożka z otworem wentylacyjnym. Szalki umieszczono pod światłem w zakresie długości fali od 380 do 495 nm w systemie 12/12h na okres jednego tygodnia. Co dwa dni nasiona nawadniano 2 mL wody dejonizowanej. Po tygodniu wzrostu zmierzono długość kiełków, świeżą masę kiełków, liczbę wykiełkowanych nasion oraz zawartość chlorofilu w liściach (za pomocą chlorofilomierza SPAD 502 Plus). Spektrofotometrycznie oznaczono też stężenie chlorofilu A, B oraz całkowitego.

#### 4.4. Metody analityczne

Skład strumieni procesowych (ścieków oczyszczonych, permeatów, koncentratów i filtratu WJ) określono ilościowo za pomocą systemu testów kuwetowych LCK firmy Hach [170][123]. Procedura ta (bazująca na pomiarze spektrofotometrycznym) została wykorzystana do określenia takich parametrów jak ChZT,  $N_{og}$ ,  $P_{og}$ ,  $P-PO_4^{3-}$ ,  $N-NH_4^+$ ,  $N-NO_2^-$ ,  $N-NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_2$ , twardość,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $Fe_{og}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $F^-$ ,  $Al^{3+}$ ,  $BO_3^{3-}$ ,  $Cr_{og}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ . Pomiarów dokonywano za pomocą spektrofotometru UV-VIS LANGE DR-3900.

Stężenie sodu oznaczano za pomocą fotometru płomieniowego Model BWB – XP firmy MS SPEKTRUM w warunkach otoczenia 20,0°C oraz ciśnieniu 1005 hPa.

Pomiar mętności próbek przeprowadzono za pomocą przenośnego mętnościomierza 2100Q firmy Hach, wartości pH mierzono za pomocą pH-metru Elmetron CX-551 z elektrodą kombinowaną IJ-44A firmy Elmetron przeznaczoną do pomiaru pH ścieków, próbek zanieczyszczonych, a także substancji organicznych i smarów, zaś przewodność elektryczną mierzono przy użyciu konduktometru HQD firmy Hach.

Pomiaru barwy rzeczywistej oraz absorpcji UV dokonywano za pomocą spektrofotometru Shimadzu UV-1900 przy długości fali 410 nm (barwa rzeczywista), 254 nm (UV<sub>254</sub>) i 272 nm (UV<sub>272</sub>) z użyciem kuwet kwarcowych o drodze optycznej 5 cm. Do pomiarów spektrofotometrycznych próbki sączono na sączku o średnicy porów 0,45 µm.

Zasadowość ogólną roztworów oznaczano metodą miareczkową stosując jako wskaźnik oranż metylowy [171].

Pomiar stężenia ogólnego węgla organicznego (OWO) oraz rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) dokonano przy użyciu analizatora całkowitego węgla organicznego TOC-L firmy Shimadzu. Stężenie RWO oznaczano po uprzednim przesączeniu próbki przez sączek membranowy o średnicy porów 0,45 µm.

Oznaczanie stężenia substancji humusowych (SH) przeprowadzono metodą ekstrakcji [171]. Próbkę wody o objętości 50 mL umieszczono w rozdzielaczu o pojemności 100 mL i dodano 1 mL 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zawartość rozdzielacza mieszano i dodawano 5 mL alkoholu amylowego (pentanolu). Zawartość rozdzielacza wytrząsano przez 1 minutę i pozostawiono w temperaturze pokojowej na 1 godzinę. Po tym czasie z naczynia usunięto dolną warstwę wody, a pozostawiono warstwę alkoholu i interfazę. Do ekstraktu alkoholowego dodano 5 mL 0,5% roztworu NaOH i wytrząsano przez 20 sekund, a następnie odstawiono na 10 minut. Po tym czasie usuwano pierwsze 2 mL warstwy wodnej. Następnie do próbki odprowadzono około 3-4 mL zabarwionego roztworu wodnego i schłodzono w strumieniu zimnej wody do uzyskania przezroczystego roztworu, który przelano do kuwety. Absorbancję roztworu mierzono w kuvecie 5 cm przy długości fali 420 nm względem próby ślepej przygotowanej z 50 mL wody dejonizowanej. Stężenie substancji humusowych w mg/L obliczono ze wzoru (2):

$$C_{SH} = \frac{Abs_{420} \cdot 34 \cdot V_t}{V} \left[ \frac{mg}{L} \right] \quad (2)$$



gdzie  $Abs_{420}$  – absorbancja przy długości fali 420 nm,  $V_t$  – sumaryczna objętość próbki wody dejonizowanej (dodanej w celu rozcieńczenia badanej próby, jeśli to konieczne) [mL],  $V$  – objętość próbki użytej do oznaczenia [mL].

Współczynnik adsorpcji sodu (SAR) obliczono ze wzoru (3):

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{\frac{[Mg^{2+}] + [Ca^{2+}]}{2}}} \quad (3)$$

gdzie  $[Na^+]$ ,  $[Mg^{2+}]$  i  $[Ca^{2+}]$  to stężenie jonów sodu, magnezu i wapnia w wyrażone w mval/L.

Wartość absorbancji właściwej w nadfiolecie  $SUVA_{254}$  (*specific UV absorbance*) [172] obliczono ze wzoru (4):

$$SUVA_{254} = \frac{UV_{254}}{RWO} \cdot 100 \left[ \frac{L}{mg \cdot m} \right] \quad (4)$$

Wszystkie wartości wymienionych powyżej parametrów podano z dokładnością do trzech cyfr znaczących. Wyjątek stanowią wartości poniżej 0,1, w których podano dwie cyfry znaczące oraz poniżej 0,01, w których podano jedną cyfrę znaczącą.

Oznaczenie stężenia chlorofilu w próbkach roztworów wykonano dwiema metodami: chlorofilomierzem oraz metodą ekstrakcji. Użyty w pierwszej z metod miernik zawartości chlorofilu SPAD 502P pozwala określić stan jakościowy roślin uprawnych. Jest to nieinwazyjny sposób pomiaru zawartości chlorofilu. Natomiast spektrofotometryczne oznaczenie stężenia chlorofilu zostało przeprowadzone zgodnie z procedurą opisaną przez Arnon i in. [173]. W pierwszym etapie oddzielono łodygi z liśćmi od korzeni, następnie zważono po 0,2 g próbki (liści). Odważone próbki przeniesiono do moździerza i ucierano do momentu uzyskania jednolitej konsystencji z użyciem 2,5 mL 80% acetonu. Otrzymany ekstrakt przesączono przez średni sączek filtracyjny z bibuły typu 640m do kolby stożkowej o pojemności 25 mL i uzupełniono 80% acetonem. Zawartość kolby wytrząsano ok. 3 min. Następnie wykonano pomiar absorbancji barwnego roztworu w kuwecie 1 cm przy długości fali 663 nm oraz 645 nm, stosując roztwór czystego acetonu jako odnośnik. Powyższą analizę wykonano w dwóch powtórzeniach.

Do wyznaczenia stężenia chlorofilu w mg/L (mg chlorofilu na 1 L ekstraktu) lub zawartości w mg/g świeżej masy, wykorzystano następujące zależności (5-8):

$$C Chl_A = 12,7 \cdot Abs_{663} - 2,69 \cdot Abs_{645} \left[ \frac{mg}{L} \right] \quad (5)$$

$$C Chl_B = 22,9 \cdot Abs_{645} - 4,68 \cdot Abs_{663} \left[ \frac{mg}{L} \right] \quad (6)$$

$$C Chl_{total} = C Chl_A + C Chl_B = 20,2 \cdot Abs_{645} + 8,02 \cdot Abs_{663} \left[ \frac{mg}{L} \right] \quad (7)$$

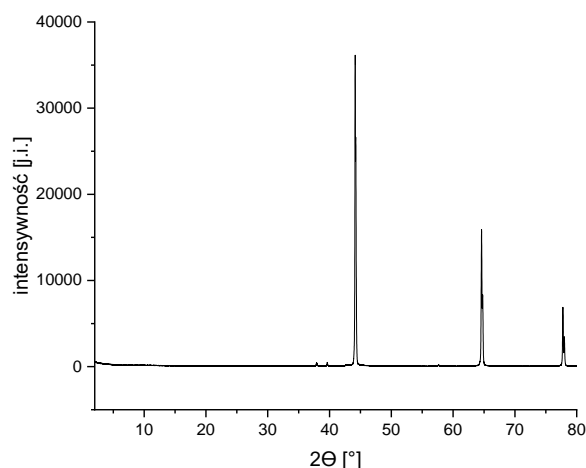
$$C Chl_{total} = (20,2 \cdot Abs_{645} + 8,02 \cdot Abs_{663}) \cdot \frac{V}{1000 \cdot W} \left[ \frac{mg}{g_{\text{świeżej masy}}} \right] \quad (8)$$

gdzie:  $C Chl_A$  – stężenie chlorofilu A,  $C Chl_B$  – stężenie chlorofilu B,  $C Chl_{total}$  – całkowite stężenie chlorofilu, V – objętość użytego ekstrahenta, W – naważka liści.

#### 4.5. Metody instrumentalne

Widma ATR-FTIR (*attenuated total reflectance - Fourier transform infrared*) wytrąconych form i ich składników zarejestrowano na urządzeniu Bruker Vertex 70V wyposażonym w akcesorium ATR w zakresie skanowania 4000 - 400  $cm^{-1}$  i rozdzielczości 4  $cm^{-1}$ .

Strukturę krystaliczną wysuszonych kryształów scharakteryzowano przy użyciu proszkowego dyfraktometru rentgenowskiego Ultima IV. Pomiary przeprowadzono metodą rejestracji krokowej z przesunięciem  $\Delta 2\Theta = 0,005^\circ$  w zakresie kątów ( $2\Theta$ )  $2^\circ$ - $80^\circ$ . Dyfraktogramy zawierają sygnały od podłoża aluminiowego, co zaprezentowano na Rys. 9.



Rysunek 9. Sygnały podłoża aluminiowego na dyfraktogramach

Morfologię osadów badano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej przy użyciu FE-SEM Nova NanoSEM 230 wyposażonego w mikroanalizator EDAX. Próbkę w postaci zdyspergowanych zawiesin w etanolu nanoszono na wypolerowane płytki

grafitowe, które po odparowaniu rozpuszczalnika umieszczano w komorze mikroskopu. Do rejestracji obrazów SEM i widm EDS zastosowano napięcie przyspieszające odpowiednio 3,0 i 30,0 kV. Widma EDS mierzono dla selektywnie wybranych obszarów z całkowitym czasem zliczania 250s. Zarejestrowane w ten sposób widma zostały następnie poddane analizie ilościowej z wykorzystaniem korekcji ZAF.

Rozkład wielkości kryształów został określony przy użyciu analizatora wielkości cząstek LS 13 320 XR z modułem próbkowania Universal Liquids Module. Na podstawie wyników rozkładu wielkości cząstek obliczono względną szerokość (rozpiętość) rozkładu (*Span*) stosując wzór (9):

$$Span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (9)$$

gdzie:  $d_{10}$  – średnica 10% próbki [ $\mu\text{m}$ ],  $d_{50}$  – średnica 50% próbki [ $\mu\text{m}$ ] (mediana),  $d_{90}$  – średnica 90% próbki [ $\mu\text{m}$ ].

Obrazowanie mikroskopowe próbek pobranych w trakcie reakcji wykonano za pomocą mikroskopu optycznego DMi8 firmy Leica.

Zawartość pierwiastków (Mg, Ca, P, Na i K) w wytrąconych kryształach MAP1 oznaczono ilościowo za pomocą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES, Thermo Scientific iCAP 7400 Duo). Próbkę przygotowano poprzez mineralizację w piecu mikrofalowym z użyciem kwasów mineralnych.

#### 4.6. Metody statystyczne

Wyniki uzyskane w testach użycia strumieni odpadowych (koncentratu po nanofiltracji oraz filtratu po wymianie jonowej) jako stymulatory wzrostu roślin zostały poddane testom statystycznym w celu ustalenia różnic statystycznie istotnych między zastosowanymi stężeniami względem grupy kontrolnej oraz pozostałych grup stężeń. Analizy statystyczne przeprowadzone zostały za pomocą programu Statistica z wykorzystaniem testów statystycznych opisanych przez Malska i in. [174]. W pierwszej kolejności ustalano normalność rozkładu danych z wykorzystaniem testu Shapiro-Wilka. Jeśli rozkład danych był normalny (wynik  $p > 0,05$  w teście Shapiro-Wilka) sprawdzano jednorodność wariancji testem Browna-Forsythe'a. Następnie dla wariancji jednorodnych ( $p > 0,05$  w teście Browna-Forsythe'a) dokonywano analizy wariancji z wykorzystaniem testów ANOVA, w tym przypadku testu Tukeya dla równych bądź różnych licznosci w grupach badawczych.

Różnice statystycznie istotne ustalono dla wartości  $p < 0,05$  w teście Tukeya. Dla wariancji niejednorodnych przeprowadzane było jedynie porównanie wielu prób niezależnych. Podobnie, gdy rozkład danych był inny niż normalny, przechodzono do statystyki nieparametrycznej i wykonywano porównanie wielu prób niezależnych w grupach. W wyżej przedstawiony sposób zostały statystycznie przebadane takie parametry jak ilość wykiełkowanych nasion, mokra biomasa (liście i łodygi), długość kiełków, wyniki SPAD oraz stężenie chlorofilu A, B, całkowitego oraz całkowitego w jednostce masy.

Badanie istotności statystycznej przeprowadzono także w porównaniu filtratu po wymianie jonowej oraz koncentratu po nanofiltracji w poszczególnych grupach badawczych. Istotność statystyczna została przetestowana za pomocą testu Tukeya w oprogramowaniu OriginPro 9.7 i została uznana za istotną z uwzględnieniem trzech poziomów istotności: przy  $p \leq 0,05$ , przy  $p \leq 0,01$  i przy  $p \leq 0,001$ .

Wszystkie produkty powstające w ramach zrealizowanej pracy doktorskiej wraz z procesami, w jakich powstały, metodologią, charakterystyką i sposobem zagospodarowania zostały zestawione w Załączniku nr 1.

## 5. Wyniki badań i ich dyskusja

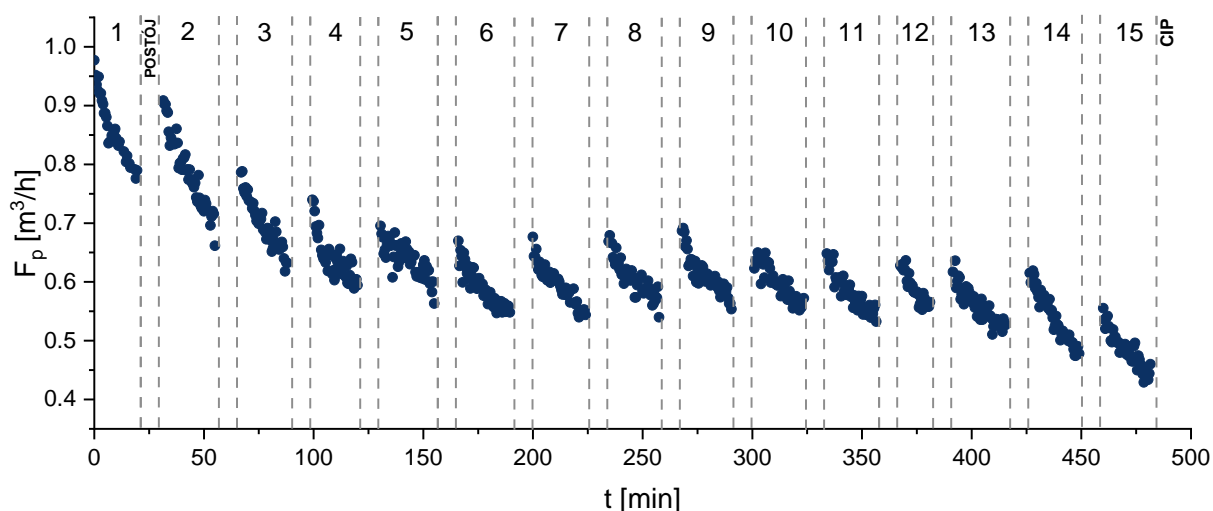
### 5.1. Odzysk wody

Pierwszym z celów, które zamierzano osiągnąć realizując niniejszą rozprawę doktorską był odzysk wody ze ścieków oczyszczonych z wykorzystaniem sekwencji ciśnieniowych procesów membranowych. Przeanalizowano właściwości transportowe zastosowanych membran do ultrafiltracji i nanofiltracji, jak również właściwości separacyjne poprzez charakterystykę jakościową strumieni po UF i NF. Na tej podstawie zaproponowano sposoby zagospodarowania odzyskanej wody po każdym z etapów filtracji membranowej (UF i NF).

#### 5.1.1. Wydajność hydrauliczna membran ultrafiltracyjnych i nanofiltracyjnych

W celu osiągnięcia jak największego odzysku wody zdecydowano o wsadowym charakterze procesu, to znaczy ultrafiltracja była prowadzona z przerwami, zobrazowanymi na Rys. 10 jako „postój”, w których prowadzona była nanofiltracja z cyrkulacją retentatu. Dzięki wsadowemu charakterowi możliwe było zmaksymalizowanie odzysku wody oraz zwiększenie zateżenia składników ścieków oczyszczonych, co było bardzo istotne przy odzysku surowców. Eksperymenty prowadzone były zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.3.3. Chociaż w eksperymencie do osiągnięcia odpowiedniej objętości koncentratu wystarczyły 3 cykle zateżenia, nie znaczy to, że nie prowadzono większej ilości cykli zateżeń, a co za tym idzie sprawdzono możliwości hydrauliczne prowadzenia ultrafiltracji znacznie dłużej, czego efekty zaprezentowano na Rys. 10. Uzyskane wyniki badań pokazują, że początkowa wydajność hydrauliczna modułu UF wynosi ok.  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  (co odpowiada strumieniowi permeatu  $0,112 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ). Wydajność ta w pierwszych 3-4 szarżach dopełniania permeatu UF wykazywała gwałtowny spadek do wartości ok.  $0,6 \text{ m}^3/\text{h}$  (obniżenie strumienia permeatu do  $0,068 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ). W kolejnych cyklach można zaobserwować, że spadki hydraulicznej wydajności były zdecydowanie mniejsze, co skutkowało możliwością dłuższego prowadzenia procesu. Po około trzynastu cyklach, kiedy wydajność hydrauliczna modułu osiągnęła połowę wydajności początkowej, ok.  $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$  (co odpowiada strumieniowi permeatu  $0,059 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ), można zaobserwować, że krzywa spadku wydajności przełamuje plateau i z każdym kolejnym cyklem obserwuje się większy spadek wydajności. Pod koniec piętnastego cyklu, wynosiła ona ok.  $0,45 \text{ m}^3/\text{h}$  ( $0,051$

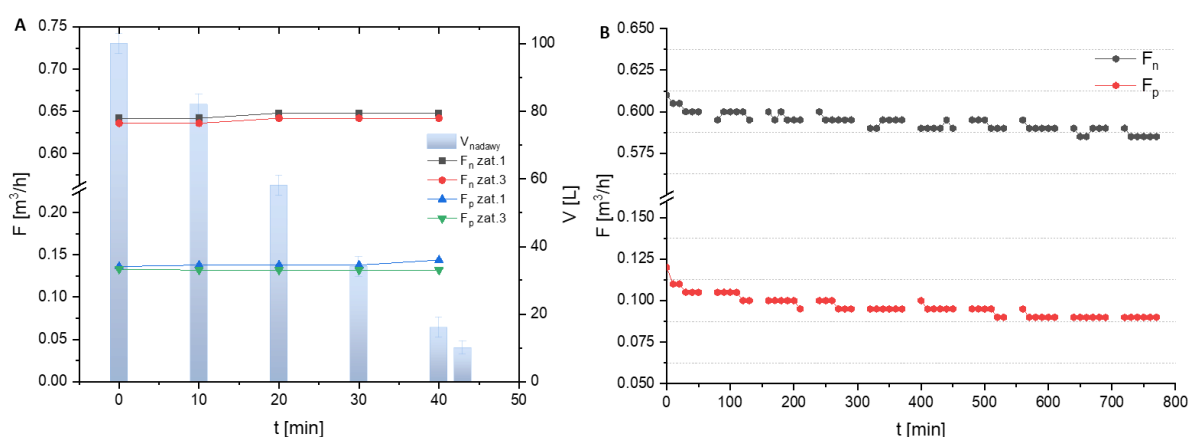
$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ), a więc poniżej 50% początkowej wydajności membrany, co skutkowało koniecznością przeprowadzenia czyszczenia chemicznego membrany (CIP). Kształt krzywych obrazujących zmiany wydajności modułu UF w czasie ma typową postać dla ultrafiltracji ograniczanej foulingiem powodowanym przez narastanie tzw. placka filtracyjnego (początkowy ostry spadek wydajności hydraulicznej) oraz blokowania membrany w dalszym czasie procesu (stopniowy, dużo mniej wyraźny spadek wydajności w czasie) [175]. Jak wykazano we wcześniejszych badaniach, zarówno prowadzenie procesu w układzie z przepływem krzyżowym [24], jak i eksploatacja modułu w systemie z płukaniem wstecznym membrany, przy różnej częstotliwości i długości płukania wstecznego [162], nie spowodowały znaczącego ograniczenia intensywności narastania placka filtracyjnego oraz blokowania membrany, dlatego chcąc uzyskać jak największą objętość permeatu UF oraz zmniejszając straty wody na płukanie wsteczne, które nie przyniosłoby oczekiwanego rezultatu, postanowiono o realizacji procesu ultrafiltracji w układzie z przepływem jednokierunkowym bez płukania wstecznego.



Rysunek 10. Zmiany wydajności modułu ultrafiltracyjnego z czasem prowadzenia procesu (Postoje symbolicznie oznaczają czas nanofiltracji z cyrkulacją, kiedy ultrafiltracja nie pracowała.)

W kolejnym etapie, zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.3.3, permeat po ultrafiltracji poddawano nanofiltracji prowadzonej z recyrkulacją retentatu, osiągając 10-krotne objętościowe zateżenie surowca, z początkowej objętości ok. 100 L w zbiorniku surowca do ok. 10 L produktu końcowego – koncentratu po NF. Jednostkowy proces NF trwał ok. 40 min (Rys. 11A) i w trakcie realizacji poszczególnych cykli zateżania nie zaobserwowano znaczących spadków wydajności hydraulicznej modułu NF. Niewielkie różnice w wydajności obserwowano jednakże porównując kolejne cykle NF. Na Rys. 11A

przedstawiono wydajność hydrauliczną modułu NF w czasie dla pierwszego i trzeciego cyklu zateżenia w omawianym eksperymencie. Jak można zaobserwować wielkości strumieni na tym wykresie tylko nieznacznie różnią się od siebie, a dopiero wraz z kolejno następującymi po sobie cyklami NF (Rys. 11B) widoczny jest spadek wydajności hydraulicznej modułu. Początkowa wydajność modułu wynosiła  $0,13 \text{ m}^3/\text{h}$  (co odpowiadało strumieniowi permeatu  $0,05 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ), a pod koniec ostatniego cyklu procesu  $0,09 \text{ m}^3/\text{h}$  (strumień permeatu  $0,035 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ), co oznaczało ok. 30% spadek wydajności hydraulicznej membrany NF. Należy zatem wnioskować, że dochodzi do foulingu i/lub skalingu membrany NF. Problemu tego nie zauważono przy procesie bez recyrkulacji retentatu [24], ponieważ skład surowca – permeatu UF był względnie stały w czasie. W przypadku prowadzenia procesu w trybie zateżenia obserwuje się wzrost stężenia składników w roztworze zasilającym, co skutkuje większym narażeniem membrany na wyższe stężenia zanieczyszczeń. Już stosunkowo niewielkie stężenia związków organicznych (OWO  $4,8 \pm 0,4 \text{ mg C/L}$ ) może powodować, że na powierzchni membrany NF może powstawać warstwa w formie placka/żelu [176]. Również na powierzchni membrany może dochodzić do krystalizacji związków nieorganicznych, szczególnie gdy w nadawie NF występują wysokie stężenia jonów, na przykład kationów wapnia i siarczanów, co może skutkować wytrącaniem gipsu [177,178]. Na powierzchni membrany NF może również powstać biofilm [179] i jak wykazały poprzednie badania Czuba i in. [24] w permeacie po ultrafiltracji obecne są bakterie grupy coli, *E. coli*, enterokoki kałowe, *Clostridium perfringens*, a ogólna liczba mikroorganizmów była powyżej 300 jtk/mL.



Rysunek 11. Zmiany przepływu nadawy ( $F_n$ ) do nanofiltracji (permeatu UF) oraz perematu NF ( $F_p$ ) w kolejnych cyklach zateżenia: A – w czasie pierwszego i trzeciego cyklu zateżenia z uwzględnieniem zmniejszania objętości nadawy ( $V_{\text{nadawy}}$ ) w czasie procesu z cyrkulacją retentatu, B – w ujęciu kolejnych 10 następujących po sobie cyklach zateżeń

### 5.1.2. Charakterystyka jakościowa strumieni oczyszczonych po ultrafiltracji i nanofiltracji

W każdym z zastosowanych w układzie zintegrowanym procesów membranowych możliwe jest odzyskanie wody, jednakże m.in. ze względu na różne właściwości separacyjne membran UF i NF ma ona inną jakość. Wyższą jakość permeatu uzyskano oczywiście z wykorzystaniem nanofiltracji, jednakże również permeat po ultrafiltracji może znaleźć swoje zastosowanie jako woda użytkowa. W Tab. 9 przedstawione zostały parametry fizykochemiczne permeatów po ultrafiltracji i nanofiltracji.

Jednym z podstawowych parametrów jakościowych wody jest mętność wynikająca z obecności cząstek zawieszonych. Po UF występuje niewielka zawartość zawiesin o stężeniu  $0,071 \pm 0,189$  mg/L, co przekłada się na mętność o średniej wartości  $1,43 \pm 0,36$  NTU. Po NF, zgodnie z przewidywaniami, zawiesiny nie stwierdzono, co widoczne jest także w średniej wartości mętności  $0,270 \pm 0,162$  NTU. Wartości te obarczone są dużymi błędami uwidocznionymi w odchyleniach standardowych, co wynika z trudności pomiarów tak małych wartości zarówno zawiesiny, jak i mętności.

Innym wskaźnikiem jakościowym, bardzo istotnym z punktu widzenia wykorzystania odzyskanej wody, jest zawartość związków organicznych. W badaniach posłużono się siedmioma parametrami obrazującymi ich stężenie i właściwości: ChZT, OWO, RWO,  $UV_{254}$ ,  $UV_{272}$ ,  $SUVA_{254}$  oraz stężenie substancji humusowych. W permeacie po UF wartość ChZT była nieznacznie mniejsza od zmierzonej w ściekach oczyszczonych i osiągała średnią wartość  $22,9 \pm 4,2$  mg  $O_2$ /L. Zawartość związków organicznych zawierających w swojej strukturze pierścienie aromatyczne oraz wiązania podwójne charakteryzuje wartość absorbancji w ultrafiolecie przy długości fali 254 nm ( $UV_{254}$ ), której średnia wartość w permeacie po UF wynosiła  $17,9 \pm 0,2$  1/m. Średnia wartość absorbancji zmierzonej przy długości fali 272 nm w permeacie po UF wynosiła  $15,2 \pm 0,2$  1/m. Pomiar absorbancji przy długości fali 272 nm ( $UV_{272}$ ) jest bardziej specyficzny i charakteryzuje ilość naturalnych związków organicznych (NOM), które mogą stanowić prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji [180]. Najlepszym wskaźnikiem charakteryzującym zawartości związków organicznych w wodzie jest OWO i RWO [181]. Ilość rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie po UF ( $8,77 \pm 0,16$  mg C/L) była zbliżona do zawartości całkowitego węgla organicznego ( $8,88 \pm 0,04$  mg C/L), co jest zrozumiałe wobec faktu, że frakcja nierozpuszczonego węgla organicznego (większa od  $0,45 \mu m$ ) została zatrzymana na



membranie UF. Część rozpuszczonych związków organicznych stanowią substancje humusowe. Podczas, gdy wielkocząsteczkowe związki zostały zatrzymane na membranie UF, małowcząsteczkowe (w tym związki humusowe) przeszły przez membranę i ich średnie stężenie w permeacie po UF wynosi  $1,80 \pm 0,17$  mg SH/L. O tym, że większość materii organicznej stanowią substancje niehumusowe, hydrofilowe o małych masach cząsteczkowych świadczy niska wartość specyficznej absorpcji w ultrafiolecie  $SUVA_{254}$  wynosząca  $2,05 \pm 0,02$  L/mg C·m.

Tabela 9. Parametry fizykochemiczne permeatów po ultrafiltracji i nanofiltracji

Parametr	Jednostka	Permeat	
		ultrafiltracja	nanofiltracja
mętność	NTU	$1,43 \pm 0,36$	$0,270 \pm 0,162$
zawiesiny	mg/L	$0,071 \pm 0,189$	$0 \pm 0$
ChZT	mg O <sub>2</sub> /L	$22,9 \pm 4,3$	$3,47 \pm 1,54$
SH	mg SH/L	$1,80 \pm 0,17$	$0,138 \pm 0,077$
OWO	mg C/L	$8,88 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,08$
RWO	mg C/L	$8,77 \pm 0,16$	$0,737 \pm 0,078$
pH	-	$7,49 \pm 0,10$	$7,56 \pm 0,16$
zasadowość	mval/L	$4,66 \pm 0,60$	$3,13 \pm 0,33$
przewodność elektryczna	μS/cm	$1268 \pm 113$	$895 \pm 105$
barwa	mg Pt/L	$33,9 \pm 1,9$	$1,33 \pm 0,58$
twardość	°dH	$18,4 \pm 3,0$	$5,00 \pm 1,12$
Ca <sup>2+</sup>	mg Ca/L	$96,3 \pm 15,1$	$26,7 \pm 7,2$
Mg <sup>2+</sup>	mg Mg/L	$21,3 \pm 3,3$	$3,72 \pm 1,60$
K <sup>+</sup>	mg K/L	$26,2 \pm 3,2$	$25,4 \pm 4,1$
Na <sup>+</sup>	mg Na/L	$183 \pm 5$	$204 \pm 12$
N <sub>og</sub>	mg N/L	$11,1 \pm 3,2$	$10,4 \pm 3,6$
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/L	$0,836 \pm 0,431$	$0,816 \pm 0,369$
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg N/L	$0,315 \pm 0,091$	$0,363 \pm 0,013$
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg N/L	$5,06 \pm 3,27$	$3,02 \pm 1,50$
P <sub>og</sub>	mg P/L	$0,102 \pm 0,015$	$0,005 \pm 0,006^*$

P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg P/L	0,098±0,025	0,007±0,007*
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> /L	119±18	12,2±1,1
Cl <sup>-</sup>	mg Cl/L	192±34	183±32
Fe <sub>og</sub>	mg Fe/L	0,218±0,090	0,050±0,023
Fe <sup>2+</sup>	mg Fe(II)/L	0,068±0,007	0,030±0,009
Fe <sup>3+</sup>	mg Fe(III)/L	0,149±0,084	0,026±0,019
Cu <sup>2+</sup>	mg Cu/L	0,071±0,009	0,037±0,016
Al <sup>3+</sup>	mg Al/L	0,018±0,001	0,007±0,001
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	mg BO <sub>3</sub> /L	0,247±0,114	0,138±0,017
Cr <sub>og</sub> (III+VI)	mg Cr/L	0,018±0,001	0,015±0,001
Ni <sup>2+</sup>	mg Ni/L	0,177±0,034	0,113±0,020
Zn <sup>2+</sup>	mg Zn/L	0,190±0,057	0,115±0,028
F <sup>-</sup>	mg F/L	0,250±0,080	0,059±0,005
CO <sub>2</sub> (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg HCO <sub>3</sub> /L	199±36	144±33
UV <sub>254</sub>	1/m	17,9±0,2	1,63±0,25
UV <sub>272</sub>	1/m	15,2±0,2	1,45±0,21
SUVA <sub>254</sub>	L/mg C·m	2,05±0,02	2,20±0,13
SAR	-	4,25±0,40	8,37±1,52

\*wartości poniżej 0,05 obarczone są większym błędem ze względu na zakres pomiarowy metody

Permeat po NF cechuje natomiast zdecydowanie mniejsza zawartość substancji organicznych. Dwa podstawowe parametry, czyli ChZT i UV<sub>254</sub> mają średnie wartości 3,47±1,54 mg O<sub>2</sub>/L oraz 1,63±0,25 1/m. Proporcjonalnie jest też mniejsza zawartość związków organicznych, które mogą stworzyć halogenowe pochodne podczas chlorowania, a ich wartość opisywana przez UV<sub>272</sub> średnio wynosi 1,45±0,21 1/m. Stężenia OWO i RWO wskazują na niską zawartość związków organicznych i wynoszą odpowiednio 1,02±0,08 mg C/L oraz 0,737±0,078 mg C/L, zaś zawartość substancji humusowych wynosi 0,138±0,077 mg SH/L. Wartość SUVA<sub>254</sub> wynosząca średnio 2,20±0,13 L/mg C·m jest zbliżona do wyznaczonej w permeacie po ultrafiltracji. Biorąc pod uwagę wartość cut-off używanej membrany nanofiltrycyjnej można przyjąć, że związki organiczne obecne w permeacie po NF mają masę cząsteczkową mniejszą od 150-300 Da.

Na jakość odzyskanej wody i jej ewentualne wykorzystanie ma wpływ ilość rozpuszczonych substancji (organicznych i nieorganicznych). Zmierzona wartość

przewodności elektrycznej permeatu po UF wynosząca  $1268 \pm 113 \mu\text{S/cm}$ , odpowiada szacunkowo stężeniu substancji rozpuszczonych wynoszącym  $811 \text{ mg/L}$  [ $\text{TDS} = 0,64 \cdot \text{przewodność elektryczna}$ , zgodnie z [182]]. Na całkowitą zawartość substancji rozpuszczonych mają wpływ przede wszystkim jony o największym stężeniu w permeacie, czyli aniony takie jak wodorowęglany ( $199 \pm 36 \text{ mg HCO}_3/\text{L}$ ), chlorki ( $192 \pm 34 \text{ mg Cl/L}$ ), siarczany ( $119 \pm 18 \text{ mg SO}_4/\text{L}$ ) i azot azotanowy ( $5,06 \pm 3,27 \text{ mg N/L}$ ) oraz kationy sodu ( $183 \pm 5 \text{ mg Na/L}$ ), wapnia ( $96,3 \pm 15,1 \text{ mg Ca/L}$ ), potasu ( $26,2 \pm 3,2 \text{ mg K/L}$ ) oraz magnezu ( $21,3 \pm 3,3 \text{ mg Mg/L}$ ). Pozostałe mierzone jony występują w stężeniu mniejszym niż  $1 \text{ mg/L}$ , (malejąco: jony amonowe  $0,836 \pm 0,431 \text{ mg N/L}$ , azot azotynowy  $0,315 \pm 0,091 \text{ mg N/L}$ , fluorki  $0,250 \pm 0,080 \text{ mg F/L}$ , jony boranowe  $0,247 \pm 0,114 \text{ mg BO}_3/\text{L}$ , jony cynku  $0,190 \pm 0,057 \text{ mg Zn/L}$ , niklu  $0,177 \pm 0,034 \text{ mg Ni/L}$ , żelaza (III)  $0,149 \pm 0,084 \text{ mg Fe(III)/L}$ , fosfor fosforanowy  $0,098 \pm 0,025 \text{ mg P/L}$ , jony miedzi  $0,071 \pm 0,009 \text{ mg Cu/L}$ , żelaza (II)  $0,068 \pm 0,007 \text{ mg Fe(II)/L}$  oraz w tym samym stężeniu jonów chromu i glinu  $0,018 \pm 0,001 \text{ mg/L}$ ) i nie wpływają znacząco na stężenie substancji rozpuszczonych. Wysokie stężenia jonów wapnia i magnezu powodują również, że permeat po UF jest klasyfikowany jako woda o znacznej twardości  $18,4 \pm 3,0 \text{ }^\circ\text{dH}$ . Nanofiltracja jednak służy m.in. zmiękczeniu wody i permeat po NF klasyfikuje się już jako woda bardzo miękka lub miękka ( $5,00 \pm 1,12 \text{ }^\circ\text{dH}$ ). Usunięcie twardości wiąże się ze zmniejszeniem stężenia kationów wapnia i magnezu, których średnie stężenie po NF wynosi odpowiednio  $26,7 \pm 7,2 \text{ mg Ca/L}$  oraz  $3,72 \pm 1,60 \text{ mg Mg/L}$ . To znacząco wpływa na obniżenie przewodności do  $895 \pm 105 \mu\text{S/cm}$ , co odpowiada stężeniu substancji rozpuszczonych ok.  $572 \text{ mg/L}$ . Również usunięcie siarczanów na membranie nanofiltracyjnej jest znaczące i powoduje zmniejszenie stężenia tego jonu do  $12,2 \pm 1,1 \text{ mg SO}_4/\text{L}$ . Wśród substancji rozpuszczonych największy udział mają jednak jony jednowartościowe, które nie są znacząco zatrzymywane podczas NF, a ich średnie stężenia w permeacie po nanofiltracji wynoszą  $204 \pm 12 \text{ mg Na/L}$ ,  $183 \pm 32 \text{ mg Cl/L}$ ,  $144 \pm 33 \text{ mg HCO}_3/\text{L}$ ,  $25,4 \pm 4,1 \text{ mg K/L}$  oraz  $3,02 \pm 1,50 \text{ mg N/L}$  (azot azotanowy). Stężenia pozostałych kationów metali są w porównaniu z nimi bardzo małe –  $0,115 \pm 0,028 \text{ mg Zn/L}$ ,  $0,113 \pm 0,020 \text{ mg Ni/L}$ ,  $0,037 \pm 0,016 \text{ mg Cu/L}$ ,  $0,030 \pm 0,009 \text{ mg Fe(II)/L}$ ,  $0,026 \pm 0,019 \text{ mg Fe(III)/L}$ ,  $0,015 \pm 0,001 \text{ mg Cr/L}$  i  $0,007 \pm 0,001 \text{ mg Al/L}$ . Również stężenia takich anionów jak jony boranowe i fluorki są na niskim poziomie i wynoszą, kolejno  $0,138 \pm 0,017 \text{ mg BO}_3/\text{L}$  oraz  $0,059 \pm 0,005 \text{ mg F/L}$ . Stężenia te więc również nie mają większego wpływu na przewodność elektryczną.

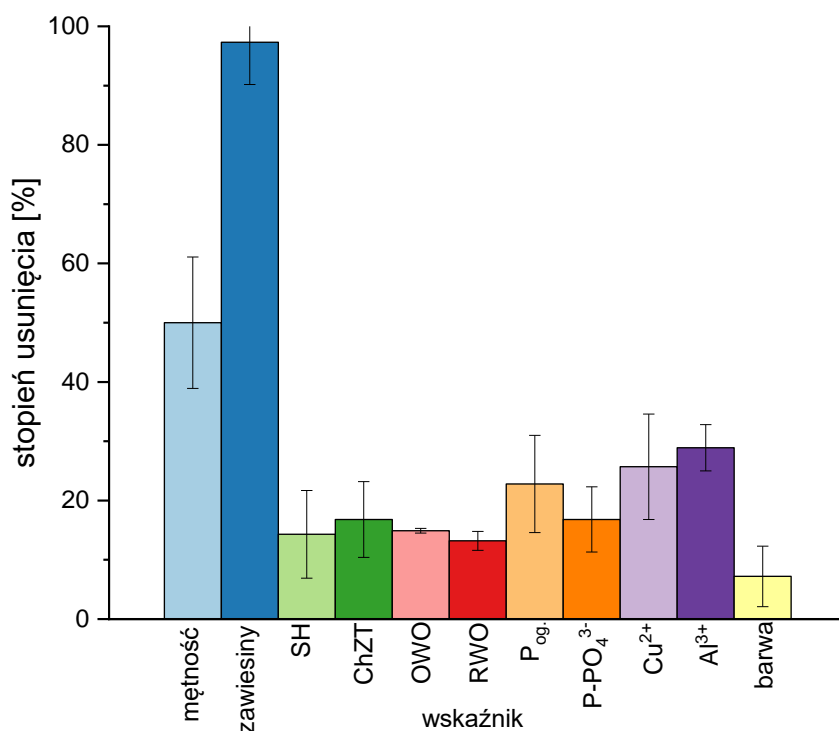
Znaczenie techniczne i gospodarcze oraz drugorzędnie higieniczne ma zasadowość wody oraz związany z nią odczyn [183]. Odczyn wody zarówno po UF, jak i po NF ma odczyn obojętny/lekko zasadowy – pH  $7,49 \pm 0,10$  po UF oraz  $7,56 \pm 0,16$  po NF. Przy takim pH zasadowość tworzą głównie wodorowęglany wapnia i magnezu obecne w wodzie. Powodują one średnią zasadowość  $4,66 \pm 0,60$  mval/L w wodzie po UF oraz  $3,13 \pm 0,33$  mval/L w permeacie po NF. Zasadowość nie ma aż tak dużego wpływu na użyteczność wody, natomiast neutralny odczyn jest bardzo korzystnym czynnikiem. W wypadku odzyskiwania wody ze ścieków drugorzędne znaczenie ma barwa rzeczywista wody. Co prawda, ma ogromne znaczenie przy ocenie jakości wody zdatnej do spożycia, natomiast w przypadku oczyszczania ścieków, mówimy raczej o zwiększeniu pogładowej oceny jakości wody poprzez usunięcie barwy rzeczywistej. Lekko żółtą barwę wody wywołują głównie substancje humusowe, a zatem ich niewielkie zatrzymywanie podczas UF (Rys. 12) powoduje średnią barwę rzeczywistą  $33,9 \pm 1,9$  mg Pt/L, co może nie zachęcać do użytkowania, ze względu na barwę bardzo zbliżoną do ścieków oczyszczonych. Natomiast woda po NF jest praktycznie bezbarwna ( $1,33 \pm 0,58$  mg Pt/L), co pod tym względem można porównać do wody zdatnej do spożycia.

Bardzo istotne znaczenie, zarówno w wypadku odprowadzenia ścieków do środowiska, jak i ich ponownego użycia ma zawartość substancji biogenych, czyli związków fosforu i azotu. Usuwanie ich ze ścieków to podstawowe zadanie każdej oczyszczalni ścieków, dlatego też ich stężenie w ściekach oczyszczonych jest relatywnie niskie i nie wpływa znacząco chociażby na stężenie substancji rozpuszczonych. Fosfor w ściekach oczyszczonych mechaniczno-biologicznie występuje głównie w postaci fosforanów, a dzięki zatrzymywaniu związków fosforu na membranie UF stężenie fosforu ogólnego w wodzie po UF wynosi  $0,102 \pm 0,015$  mg P/L (a zawartego w fosforanach  $0,098 \pm 0,025$  mg P/L). Z kolei reszta związków fosforu zatrzymywana jest na membranie NF, co powoduje, że w permeacie po NF praktycznie nie ma tych substancji – stężenie fosforu ogólnego wynosi  $0,005 \pm 0,006$  mg P/L ( $0,007 \pm 0,007$  mg P/L w fosforanach). Azot jonowy występuje w ściekach oczyszczonych mechaniczno-biologicznie w postaci azotu azotanowego oraz azotu azotynowego oraz jako jednowartościowy kation, jon amonowy. To powoduje, że znaczące usunięcie azotu w układzie UF-NF jest niemożliwe. Woda po UF zawiera średnio  $11,1 \pm 3,2$  mg N/L azotu ogólnego, w tym azotu azotanowego  $5,06 \pm 3,27$  mg N/L, azotu amonowego  $0,836 \pm 0,431$  mg N/L oraz  $0,315 \pm 0,091$  mg N/L azotu azotynowego; z kolei po NF średnie stężenie azotu ogólnego wynosi  $10,4 \pm 3,6$  mg N/L,

w tym azotu azotanowego  $3,02 \pm 1,50$  mg N/L, azotu amonowego  $0,816 \pm 0,369$  mg N/L oraz azotu azotynowego  $0,363 \pm 0,013$  mg N/L. Stężenia te nie są wysokie i nie mają istotnego wpływu na sumaryczną zawartość substancji rozpuszczonych lub ingerują w tę wartość w niewielkim stopniu (w przypadku azotu azotanowego) i można uznać, że nie będą wpływały na wartości użytkowe odzyskanej wody.

### 5.1.3. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w zintegrowanym procesie ultrafiltracja i nanofiltracja.

Zadaniem wykorzystanych w badaniach procesów membranowych było odzyskanie wody ze ścieków oraz zateżenie wybranych składników organicznych i nieorganicznych. Użyte w eksperymentach membrany różniły się m.in. graniczną rozdzielczością, co skutkowało różną skutecznością separacji poszczególnych składników ścieków. Na Rys. 12 i Rys. 13 przedstawiono średnie wartości skuteczności usuwania wybranych zanieczyszczeń uzyskane dla separacji na membranach ultrafiltracyjnych oraz nanofiltracyjnych. Na Rys. 12 przedstawiono wskaźniki, których stopnie usunięcia były większe niż 1%.



Rysunek 12. Skuteczność usunięcia zanieczyszczeń w procesie ultrafiltracji względem ścieków oczyszczonych mechaniczno-biologicznie

W przeprowadzonych badaniach pierwszy etap separacji membranowej – ultrafiltracja, został wykorzystany głównie do klarowania ścieków oczyszczonych. Za mętność

komunalnych ścieków oczyszczonych odpowiada obecność zawiesiny ogólnej o średnim stężeniu  $2,66 \pm 1,41$  mg/L. Niewielkie stężenie zawiesin powoduje niewielką mętność ścieków, wynoszącą średnio  $2,69 \pm 0,70$  NTU. Zastosowanie separacji z użyciem polimerowej membrany UF pozwoliło bardzo skutecznie usunąć frakcję zawieszoną ( $97,3 \pm 7,1\%$  usunięcia), co skutkowało znaczącym zmniejszeniem mętności ścieków oczyszczonych ( $50,0 \pm 11,1\%$ ). Membrana ultrafiltracyjna o cut-off 80 kDa z ograniczoną skutecznością zatrzymuje substancje organiczne. Związki organiczne obecne w ściekach oczyszczonych to głównie niebiodegradowalne lub trudno-biodegradowalne, które nie zostały unieszkodliwione w poprzednich etapach oczyszczania ścieków i zwykle o rozbudowanej strukturze chemicznej. Należą do nich m.in. pozostałości farmaceutyków, substancji endokrynnie czynnych i środków higieny osobistej, rozpuszczalników i produktów ubocznych z produkcji chemicznej, pestycydów i herbicydów, detergentów i innych [184–186]. Jak pokazały przeprowadzone badania skuteczność usunięcia tej grupy zanieczyszczeń, mierzona poprzez zmiany wartości ChZT oraz stężenia OWO i RWO, była relatywnie mała i wynosiła odpowiednio  $16,8 \pm 6,4\%$ ,  $14,9 \pm 0,4\%$  oraz  $13,2 \pm 1,6\%$ . Do związków organicznych zaliczane są także substancje humusowe, których retencja na membranie UF wyniosła  $17,3 \pm 7,4\%$ . Badania wykazały, że w ściekach oczyszczonych komunalnych jest to mieszanina jedynie kwasów fulwowych i substancji hydrofilowych (frakcji o niższej masie cząsteczkowej) z niewielkim dodatkiem kwasów huminowych [187], które często mogą w ogóle nie występować [188]. Skoro frakcji o wyższej masie cząsteczkowej (kwasów huminowych) jest najmniej nie dziwi zatem niewielki stopień zatrzymywania substancji humusowych z użyciem jedynie ultrafiltracji, co potwierdzają także badania Wang i in. [189]. Substancje humusowe są odpowiedzialne za barwę rzeczywistą ścieków, dlatego też ich częściowe usunięcie spowodowało zmniejszenie intensywności barwy o  $7,2 \pm 5,1\%$ . Do związków nieorganicznych związanych w zawiesinie oraz frakcji o masie cząsteczkowej powyżej 80 kDa należą związki fosforu (w tym fosforany), kationy miedzi oraz glinu. Usunięcie ich ze ścieków w wyniku zastosowania separacji na membranie ultrafiltracyjnej było większe niż w przypadku związków organicznych i wynosiło kolejno  $22,8 \pm 8,2\%$ , ( $16,8 \pm 5,5\%$  dla fosforu zawartego w fosforanach),  $25,7 \pm 8,9\%$  oraz  $28,9 \pm 3,9\%$ . Wykazany większy stopień usunięcia związków nieorganicznych nie jest jednak związany z właściwościami membrany, a raczej jest efektem różnicy rzędu wielkości stężeń związków organicznych do nieorganicznych. Podczas gdy związki organiczne występowały w zakresie stężeń od kilku do kilkunastu mg/L (zależnie od mierzonego parametru), to stężenia związków nieorganicznych (fosforu,

miedzi i glinu) wynosiły poniżej 1 mg/L – od kilkudziesięciu do nieco ponad 100 µg/L. Zatem nawet niewielkie zmiany zawartości związków nieorganicznych będą przekładały się na wyższe stopnie retencji. Ultrafiltracja ma niską zdolność usuwania związków o małej masie cząsteczkowej, w tym jonów metali, dlatego zatrzymanie ich związane jest z formowaniem placka filtracyjnego, który stanowi dodatkową barierę zwiększając możliwości retencji mniejszych cząstek [190,191]. Zatem za fouling powierzchniowy membrany UF odpowiadają głównie związki organiczne z domieszkami nieorganicznymi w postaci fosforanów, jonów miedzi i glinu, ale nie tylko. W badaniach przeprowadzonych na tej samej membranie UF i tym samym surowców stwierdzono, że w placku filtracyjnym tworzącym się na powierzchni membrany znajdują się pierwiastki takie jak żelazo, wapń, sód, potas, siarka, magnez i wiele innych stanowiących niewielką część osadu. W dużym udziale oznaczono również tlenek krzemu (IV) [162].

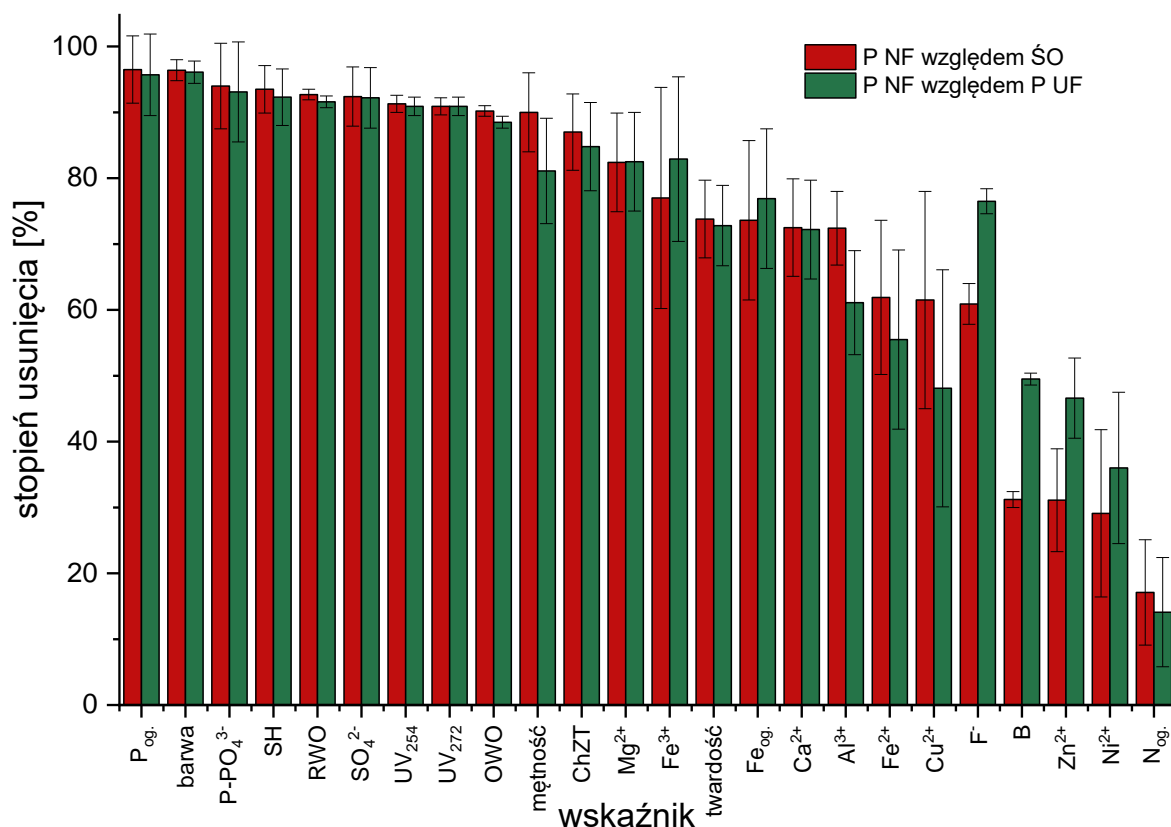
Przy doborze membrany UF ważnym aspektem jest ustalenie wymaganej wielkości cut-off. Badania Căilean i in. [160] wykazały, że możliwe jest osiągnięcie wyższych współczynników usunięcia zanieczyszczeń wykorzystując ultrafiltracyjne membrany polieterosulfonowe o mniejszej granicznej masie cząsteczkowej (4-6 kDa). Przy ich użyciu usuwa się ze ścieków oczyszczonych do 50% ChZT, 60% OWO, 30% fosforu, 80% żelaza, 25% chromu, 30% miedzi i 40% cynku. Jednakże zastosowanie procesu ultrafiltracji z użyciem membrany o zbyt małym cut-off jako metody wstępnego oczyszczenia ścieków przed jej dalszym oczyszczaniem w procesie odwróconej osmozy może nasilić skaling membrany RO. Wykazano, że makrocząsteczki materii organicznej o masie cząsteczkowej powyżej 10 kDa (przy stężeniu związków organicznych (OWO) ok. 1 mg C/L) obecne w permeacie po UF zapobiegają osadzaniu się kamienia na membranach RO [192]. Zatem istnieją przesłanki do stosowaniem membran o większych wartościach cut-off, jak wykorzystana membrana o MWCO wynoszącym 80 kDa, po której permeat poddawany będzie dalszemu doczyszczaniu z wykorzystaniem membrany nanofiltrycyjnej. Innym ważnym parametrem jest konfiguracja membrany. Badania doczyszczania ścieków oczyszczonych mechaniczno-biologicznie udowadniają, że płaskie membrany UF są bardziej odporne na fouling niż membrany UF w formie włókien kanalikowych (*hollow fibers*), przy uzyskanej porównywalnej jakości permeatu [193]. Nieznacznie lepsze możliwości w ograniczaniu foulingu dla membrany płaskiej nie rekompensują kluczowej zalety użytej membrany kapilarnej – znacząco większa gęstość upakowania membran

w modułach przemysłowych, co powoduje że do uzyskania tej samej ilości permeatu potrzebna jest znacząco mniejsza powierzchnia zajmowana przez moduły.

Po wstępnym oczyszczeniu roztworu, skutkującym przede wszystkim usunięciem frakcji zawieszonych, permeat po UF poddany został nanofiltracji z recyrkulacją retentatu. Ze względu na recyrkulację retentatu oraz proces wsadowy, charakterystyka surowca zmieniała się w czasie (nadawa, czyli permeat po UF ulegał zateżaniu) przez co współczynniki usunięcia zanieczyszczeń są nieznacznie mniejsze (Rys. 13), niż w przypadku procesu ciągłego, jak przedstawiono w Czuba i in. [24]. Analizując wartości współczynników retencji poszczególnych zanieczyszczeń wyznaczone względem jakości ścieków po oczyszczaniu mechaniczno-biologicznym oraz względem permeatu po UF można stwierdzić, że nanofiltracja poprzedzona ultrafiltracją pozwala na skuteczne usunięcie jonów wielowartościowych ze ścieków oczyszczonych, dlatego też uzyskano wysokie współczynniki usunięcia dla takich związków jak (w nawiasach podano współczynniki R względem P UF): fosfor ogólny –  $96,5 \pm 5,1\%$  ( $95,7 \pm 6,2\%$ ), fosfor fosforanowy –  $94,0 \pm 6,5\%$  ( $93,1 \pm 7,6\%$ ), siarczany –  $92,3 \pm 4,5\%$  ( $92,2 \pm 4,6\%$ ), jony magnezu –  $82,4 \pm 7,5\%$  ( $82,5 \pm 7,5\%$ ) i wapnia –  $72,5 \pm 7,4\%$  ( $72,2 \pm 7,5\%$ ), co spowodowało obniżenie twardości o  $73,8 \pm 5,9\%$  ( $72,8 \pm 6,1\%$ ), żelazo ogólne –  $73,6 \pm 12,1\%$  ( $76,6 \pm 10,6\%$ ), w tym żelazo (II) o  $61,9 \pm 11,7\%$  ( $55,5 \pm 13,6\%$ ) oraz żelazo (III) o  $77,0 \pm 16,8\%$  ( $82,9 \pm 12,5\%$ ), jonów glinu –  $72,4 \pm 5,6\%$  ( $61,1 \pm 7,9\%$ ). W znacznym stopniu usuwane były także jony miedzi –  $61,5 \pm 16,5\%$  ( $48,1 \pm 18,0\%$ ) oraz fluorki –  $60,9 \pm 3,1\%$  ( $76,5 \pm 1,9\%$ ). Z mniejszą skutecznością zostały usunięte jony boranowe –  $31,2 \pm 1,2\%$  ( $49,5 \pm 0,9\%$ ), cynku –  $31,1 \pm 7,8\%$  ( $46,6 \pm 6,1\%$ ), niklu –  $29,1 \pm 12,7\%$  ( $36,0 \pm 11,5\%$ ) oraz azot ogólny –  $17,1 \pm 8,0\%$  ( $14,1 \pm 8,3\%$ ). Nanofiltracja pozwoliła też na znaczące usunięcie frakcji organicznej. Podczas gdy wielkocząsteczkowe związki organiczne usunięte zostały w procesie UF, małowartościowe zostały swobodnie przetransportowane przez membranę UF i zostały zatrzymane w trakcie separacji na membranie nanofiltracyjnej. Największy współczynnik retencji uzyskano dla SH –  $93,5 \pm 3,6\%$  ( $92,3 \pm 4,3\%$ ), a co za tym idzie zmniejszono barwę rzeczywistą o  $96,4 \pm 1,6\%$  ( $96,1 \pm 1,7\%$ ). Substancje humusowe, a w szczególności kwasy fulwowe, są odporne na biodegradację i funkcjonują w ściekach oczyszczonych jako nośniki mikrozanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych, w tym farmaceutyków [194]. Zatem ich niemalże całkowite zatrzymanie przyczynia się do zniwelowania zanieczyszczenia odzyskanej wody mikrozanieczyszczeniami. Również wysoki stopień usunięcia uzyskano dla RWO –  $92,7 \pm 0,8\%$  ( $91,6 \pm 0,9\%$ ) oraz OWO –  $90,2 \pm 0,8\%$  ( $88,5 \pm 0,9\%$ ). Wartości innych parametrów



pośrednio określających ilość materii organicznej także zostały znacząco obniżone: to znaczy zmniejszono  $UV_{254}$  o  $91,3\pm 1,3\%$  ( $90,9\pm 1,4\%$ ),  $UV_{272}$  o  $90,0\pm 1,3\%$  ( $90,9\pm 1,4\%$ ) oraz ChZT o  $87,0\pm 5,8\%$  ( $84,8\pm 6,7\%$ ). Głównie UF odpowiada za klarowanie, ale podczas NF usunięto zmętnienie resztkowe o  $81,1\pm 8,0\%$  względem P UF.



Rysunek 13. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń (względem ŚO oraz P UF) w zintegrowanym procesie ultrafiltracja-nanofiltracja

Jak zauważają Nataraj i in. [195] wraz ze wzrostem wartości ciśnienia transmembranowego w procesie nanofiltracji wzrasta efektywność usuwania zanieczyszczeń z roztworu zasilającego. Badania przedstawione w niniejszym doktoracie prowadzono przy ciśnieniu 12 bar, ale podobne badania (z użyciem membrany NF DK w doczyszczaniu oczyszczonych mechaniczno-biologicznie ścieków komunalnych) prowadzono przy znacznie większym ciśnieniu 20 bar, a nawet 30 bar [196]. Na podstawie porównania wyników wspomnianych badań z przedstawionymi w dysertacji można stwierdzić, że z punktu widzenia skuteczności usuwania związków organicznych wielkość zastosowanej siły napędowej procesu nie odgrywa znaczącej różnicy – stopień zmniejszenia parametru  $UV_{254}$  był na poziomie 87,0-97,0%, natomiast w badaniach realizowanych w ramach dysertacji  $91,3\pm 1,3\%$ . Inaczej jest jednak w przypadku efektywności usuwania

związków azotu. Różnica w usuwaniu azotu ogólnego jest znacząca– 17,1±8,0% uzyskano dla ciśnienia 12 bar (w dysertacji) w porównaniu do 45,0-70,2% u Acero i in. przy ciśnieniu 20-30 bar. Zatem zwiększenie ciśnienia mogłoby spowodować zwiększenie usuwania związków azotu, jednakże w permeacie po NF stężenie azotu ogólnego jest relatywnie niskie (10,4±3,6 mg N/L), co może nie powodować utrudnień w zagospodarowaniu wody z odzysku, a co za tym idzie może być ekonomicznie nieuzasadnione.

Zastosowanie zintegrowanego układu ultrafiltracja-nanofiltracja pozwala na skuteczne doczyszczanie oczyszczonych ścieków komunalnych przy zachowaniu optymalnych warunków pracy obu procesów. Możliwe jest pominięcie obróbki wstępnej w postaci ultrafiltracji, jak udowodniono w badaniach Ngo i in. [197], jednakże niniejsze badania udowadniają, że ultrafiltracja skutecznie zatrzymuje zawiesinę ogólną oraz częściowo związki organiczne, w tym wielkocząsteczkowe substancje humusowe, związki fosforu i jony metali, jak miedzi czy glinu. Jednocześnie ze względu na prowadzenie UF w przepływie jednokierunkowych ogranicza się straty wody do minimum (ok. 5%). Długofalowo taka konfiguracja może być bardziej opłacalna, ponieważ żywotność membran NF może być większa, dzięki zmniejszeniu ilości zanieczyszczeń, które są wcześniej zatrzymywane podczas UF.

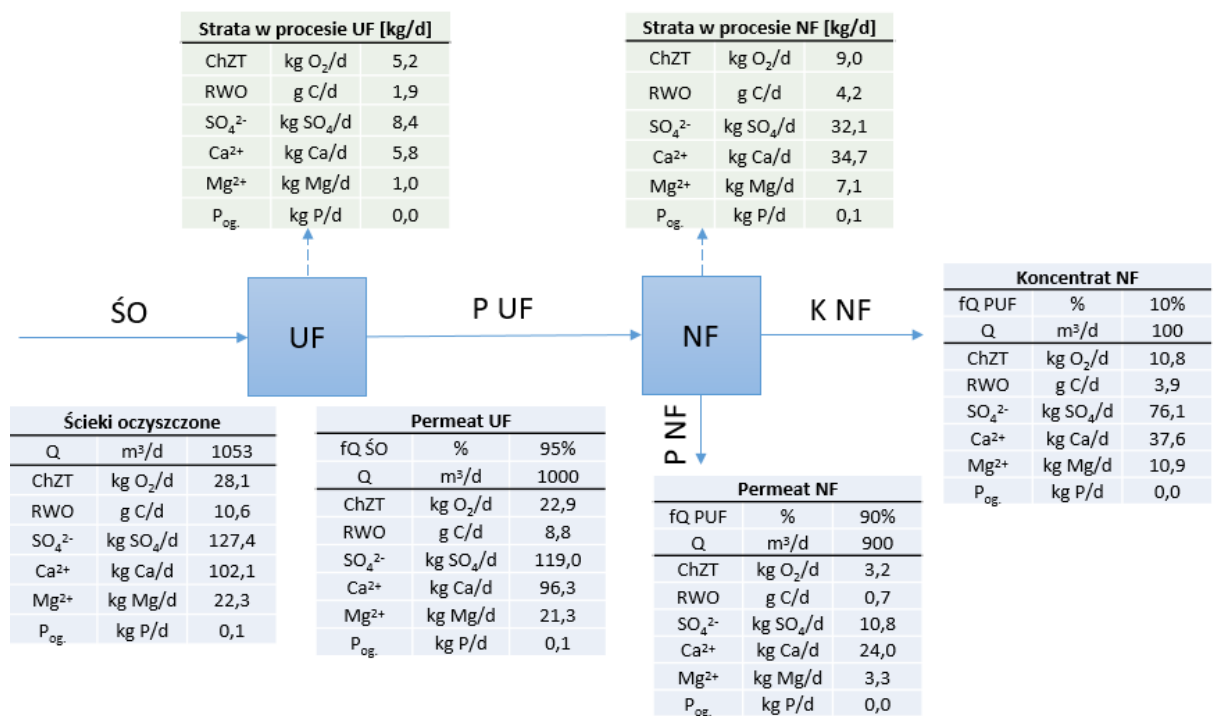
#### 5.1.4. Bilans masowy procesów membranowych

W celu weryfikacji efektywności w usuwaniu zanieczyszczeń ze ścieków oczyszczonych z użyciem zintegrowanego układu ultrafiltracja-nanofiltracja w większej skali oraz oszacowaniu strat wynikających z występowania foulingu i skalingu membran sporządzono bilans masy, który dokonano na podstawie kilku założeń:

- Ze względu na odzysk 90% wody jako permeat z NF i realizację procesu w trybie szarżowym (okresowym) przyjęto dzienny przepływ permeatu UF równy 1000 m<sup>3</sup>/d. Procesy membranowe są łatwoskalowalne, więc taka wartość została przyjęta dla uproszczenia obliczeń.
- Zakłada się zapotrzebowanie na ścieki oczyszczone mechaniczno-biologicznie w wartości zwiększonej, ponieważ przyjęta została strata w wysokości 5%, wynikająca z warunków prowadzenia procesu UF (dead-end). Jest to wartość potencjalnie wypełniająca układ membranowy (przewody, moduł) po procesie.

- Bilans sporządzono dla wybranych zanieczyszczeń, których stężenia znacząco zmieniają się w zintegrowanym procesie UF-NF: związki organiczne (mierzone jako ChZT oraz RWO), siarczany, wapń, magnez i fosfor ogólny.
- Błąd względny ( $\delta$ ) bilansu masy został obliczony na podstawie różnicy ładunków na wlocie (P UF) do sumy ładunków wyjściowych (P NF + K NF).
- Bilans masy procesu UF-NF stworzono na podstawie wyników średnich, a nie pojedynczego eksperymentu.

Na Rys. 14 przedstawiono ogólny bilans masowy kluczowych składników w zintegrowanym procesie UF-NF z recyrkulacją. W procesie wsadowym, w którym retentat z NF cyrkuluje możliwe jest odzyskanie 90% permeatu UF jako czysta woda (permeat po NF) oraz uzyskanie strumienia zatężonego w postaci koncentratu po NF, stanowiącego 10% ilości permeatu po UF.



Rysunek 14. Założenia ilościowo-jakościowe do sporządzenia bilansu masy kluczowych komponentów. (fQ - procentowa frakcja z surowca)

Różnice w ładunkach składników bilansu między ściekami oczyszczonymi, a permeatem po UF wynikają ze straty wody w procesie oraz akumulacji zanieczyszczeń w porach i na powierzchni membrany ultrafiltracyjnej. Wyniki bilansu są zbieżne z badaniami nad foulingiem membrany UF przeprowadzonymi przez Czuba i in. [162] eksploatowanej w przepływie jednokierunkowym, które wskazują, że materia organiczna,

mikroorganizmy i związane związki nieorganiczne oraz tlenek krzemu (IV) stanowią główne zanieczyszczenia zatrzymywane na powierzchni membrany w postaci placka filtracyjnego, ale mogą również powodować fizycznie nieodwracalne zanieczyszczenie porów membrany. Podobne straty uzyskano w bilansie masy – strata związków organicznych wyniosła 5,2 kg O<sub>2</sub>/d (ChZT) oraz 1,9 kg C/d (RWO), natomiast związków nieorganicznych, zmierzonych jako ładunki SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>, w sumie 15,2 kg/d. W badaniach zamieszczonych w przytoczonej publikacji widocznym zanieczyszczeniem zidentyfikowanym w osadzie był także fosfor, jednakże jego ładunek w ściekach oczyszczonych jest zbyt mały nawet w skali 1000 m<sup>3</sup>/d, aby był znaczący w bilansie ultrafiltracji. Niemniej jednak formą fosforu zatrzymywaną podczas ultrafiltracji jest fosfor organiczny, którego zawartość stanowi zwykle mniej niż 25% P<sub>og</sub> i którego usuwanie jest zbieżne z usuwaniem RWO [198]

Podobnie w przypadku nanofiltracji, różnice ładunków wejściowych i wyjściowych w procesie nanofiltracji określono jako straty w procesie. Można zaobserwować w tym przypadku większe straty (Tab. 10), niż w trakcie ultrafiltracji. Błędy względne dla składników osiągnęły wartości 55% (dla fosforu ogólnego), 48% (dla RWO), 39% (dla ChZT), 36% (dla Ca<sup>2+</sup>), 33% (dla Mg<sup>2+</sup>) oraz 27% (dla SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Różnice te wynikają z przyjęcia wartości średnich, a nie rozpatrywania procesów w osobnych eksperymentach oraz z akumulacji zanieczyszczeń m.in. na powierzchni membrany NF i innych elementach układu (rurociągi, zawory, zbiornik). Fouling membrany NF może być konsekwencją kilku czynników. Przede wszystkim zbliżony ładunek siarczanów 32,1 kg/d oraz wapnia 34,7 kg/d jako strata sugeruje, że między jonami dochodzi do tworzenia pary jonowej [199], a obecność kationów dwuwartościowych (Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>) i naturalnych związków organicznych zwiększa zanieczyszczenie membran, szczególnie nanofiltracyjnych i odwróconej osmozy [200,201], na co wskazują inne badania nad wykorzystaniem membran NF w recyklingu wody ze ścieków [178].

Tabela 10. Weryfikacja bilansu masy oraz akumulacja na membranie NF.  $\delta$  – błąd względny składnika w bilansie

Weryfikacja bilansu masy – P UF = K NF + P NF			
	ładunek na wlocie (P UF) [kg/d]	ładunek wyjściowy (K NF + P NF) [kg/d]	$\delta$ [%]
ChZT	22,9	13,9	39
RWO	8,8	4,6	48
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	119,0	86,9	27
Ca <sup>2+</sup>	96,3	61,7	36
Mg <sup>2+</sup>	21,3	14,2	33
P <sub>og.</sub>	0,1	0,0	55

Jedną z zalet procesów membranowych jest ich łatwa skalowalność ze skali pilotażowej do przemysłowej, ze względu na fizyczny charakter procesu. Dlatego też przyjęta wydajność do bilansu, zależnie od potrzeb, może zostać łatwo przniesiona na większą skalę. Potencjalnie można odzyskiwać wodę z całego strumienia ścieków oczyszczonych, gdzie np. Wrocławska Oczyszczalnia Ścieków może wytwarzać do 150 tys. m<sup>3</sup>/d ścieków oczyszczonych mechaniczno-biologicznie.

#### 5.1.5. Sposoby zagospodarowania strumieni po ultrafiltracji i nanofiltracji

Odzyskana woda ze ścieków oczyszczonych mechaniczno-biologicznie mogłaby znaleźć zastosowanie zarówno w przemyśle, jak i w rolnictwie oraz jako woda niebezpośrednio używana do produkcji wody do celów spożywczych lub sanitarnych.

Minimalne wymogi dotyczące ponownego wykorzystania wody w rolnictwie opisuje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE z dnia 25 maja 2020 r. Wymogi te zostały przedstawione w Tab. 11.

Tabela 11. Wymogi dotyczące jakości odzyskanej wody do nawadniania w rolnictwie [45][I13]

Klasa jakości wody	Wymogi dotyczące jakości				
	<i>E. coli</i> [jtk/100mL]	BZT <sub>5</sub> [mg/L]	zawiesina ogólna [mg/L]	mętność [NTU]	Inne
A	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 5	<i>Legionella</i> spp.: < 1 000 cfu/L, jeżeli istnieje ryzyko powstawania (lub wytwarzania) aerozolu Nicienie jelitowe (jaja helmintów): ≤ 1 jajo/L dla nawadniania pastwisk lub upraw roślin pastewnych
B	≤ 100	≤ 25*	≤ 35*	-	
C	≤ 1 000			-	
D	≤ 10 000			-	

\* zgodnie z dyrektywą 91/271/EWG (załącznik I, tabela 1) [42][I10]

Analiza parametrów wody po UF (Tab. 9) wskazuje, że spełnia ona część wymagań dla klasy A wody przeznaczonej do nawadniania w rolnictwie. Klasa A odnosi się do wszystkich metod nawadniania oraz wszystkich roślin do spożycia, w stanie surowym, których część jadalna ma bezpośredni kontakt z odzyskaną wodą oraz roślin okopowych do spożycia w stanie surowym. Średnia mętność permeatu po ultrafiltracji wynosi  $1,43 \pm 0,36$  NTU, a stężenie zawiesiny ogólnej  $0,071 \pm 0,189$  mg/L. Analiz dotyczących pomiarów mikroorganizmów w niniejszych badaniach nie prowadzono, natomiast były one prowadzone na potrzeby badań przedstawionych w publikacji Czuba i in. [24] i zostały przedstawione w Tab. 12. Jak pokazały te badania woda po samodzielnej ultrafiltracji odpowiada jakością klasie B wód po odnowie, które mogą być użyte do nawadniania roślin, które mogą być spożywane w stanie surowym, których część jadalna jest powyżej gruntu i nie ma kontaktu bezpośredniego z odzyskaną wodą oraz roślin, które spożywane są po przetworzeniu oraz roślin niespożywczych, zaś poddana dezynfekcji fizycznej pod względem występowania bakterii *E. coli* również będzie się zaliczać do klasy A wody do nawadniania, ponieważ rozporządzenie wymaga wprowadzenia etapu dezynfekcji, która w przypadku użycia lampy UV spowodowała całkowite usunięcie bakterii coli. Wtedy woda ta będzie mogła służyć do nawadniania wszystkich roślin do spożycia w stanie surowym mających bezpośredni kontakt z wodą odzyskaną oraz roślin okopowych. Kolejnym monitorowanym parametrem jest BZT<sub>5</sub>. Parametr ten również nie był mierzony

w niniejszych badaniach, ale jest stale mierzony w Laboratorium MPWiK Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków. Jak wynika z tych badań średnia wartość BZT<sub>5</sub> w ściekach oczyszczonych za okres 2023-2024 wynosi 7,7±4,3 mg O<sub>2</sub>/L, dzięki czemu woda zarówno po UF i NF będzie miała wartość BZT<sub>5</sub> poniżej wymogu stawianego wodzie klasy A, czyli 10 mg O<sub>2</sub>/L. Ostatnim z parametrów limitowanych Rozporządzeniem jest ilość jaj helmintów. Według danych literaturowych rozmiary jaj helmintów wynosi ok. 1 μm [202], a ich całkowite usunięcie możliwe jest dzięki zastosowaniu filtracji na złożach połączonej z koagulacją i dezynfekcją UV [203]. Skoro zatem możliwe jest usunięcie jaj helmintów z użyciem filtracji pospiesznej, to membrany o wielkościach porów rzędu nm, a takie występują w membranach ultrafiltracyjnych, będą z nie gorszą skutecznością usuwały te zanieczyszczenia.

Tabela 12. Parametry mikrobiologiczne wody po UF i NF [24]

Parametr	Woda po ultrafiltracji	Woda po nanofiltracji
Bakterie z grupy coli [jtk/100mL]	>100 0*	>100 0*
<i>Escherichia coli</i> [jtk/100mL]	20 0*	0 0*
Enterokoki kałowe [jtk/100mL]	2 0*	0 0*
<i>Clostridium perfringens</i> [jtk/100mL]	>100 1*	0 0*

\*po dodatkowej dezynfekcji promieniowaniem UV.

Innym aspektem użycia wody po UF są korzyści płynące z zawartości składników mineralnych w wodzie, które mogą wspomagać wzrost roślin. Obecnie nienormowanym przez UE parametrem wpływającym na użyteczność wody do nawadniania jest stężenie sodu oraz wskaźnik SAR (ang. *sodium adsorption ratio*). Zbyt wysokie stężenie sodu może powodować fizyczne problemy z uprawą roślin związane ze zmniejszeniem poboru wody przez ich korzenie [204]. W przepisach różnych krajów obowiązują limity wartości SAR w wodzie do nawadniania upraw, a maksymalna wielkość tego parametru wynosi 10 [205]. Wartość SAR w wodzie po UF wynosi 4,25±0,40, natomiast po NF – 8,37±1,52, a więc obie wody mogłyby być wykorzystywane w nawadnianiu. Jak pokazano we wzorze (2) rozdziału 4.4 na wartość SAR ma wpływ stężenie jonów sodu, wapnia i magnezu, stąd też, kiedy

stężenie wapnia i magnezu zmalało w permeacie po nanofiltracji, a wartość stężenia sodu pozostała niemalże niezmienna, wartość SAR po NF jest większa niż po UF. Samo stężenie wapnia i magnezu w wodzie używanej do nawadniania upraw również ma znaczenie, ponieważ zbyt duże stężenie obu tych składników (powyżej 200 mg/L) może powodować wzrost pH, czego skutkiem jest zmniejszenie przyswajalności fosforu [204]. Stężenia jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  w wodzie po UF nie przekraczają tego progu –  $96,3 \pm 15,1$  mg Ca/L oraz  $21,3 \pm 3,3$  mg Mg/L (Tab. 9). W parametrach wody po UF można także odnaleźć składniki, które są makroelementami – potas oraz azot. Potas wpływa na rozwój chloroplastów, fotosyntezę i oddychanie komórkowe liści, poprawia odporność na choroby, wspiera transport składników mineralnych oraz spowalnia starzenie się roślin [206]. Według Zhang i wsp. [206] zapotrzebowanie roślin na potas jest znacznie większe niż zmierzone stężenie w wodzie po UF ( $26,2 \pm 3,2$  mg K/L), co może zmniejszyć ilość potasu dodawanego do gleby w postaci nawozów sztucznych. W okresie letnim (lipiec-sierpień) średnie zapotrzebowanie roślin na wodę wynosi  $35\text{-}50$  m<sup>3</sup>/ha dziennie [207], co przy zastosowaniu do nawadniania upraw permeatu po UF daje nawet  $1,3$  kg/ha·d mniejsze zapotrzebowanie na potas. Podobnie z azotem, jego średnie stężenie w wodzie po UF wynosi  $11,1 \pm 3,2$  mg N/L co daje do  $0,5$  kg/ha·d oszczędności na nawozach azotowych; z czego 53% stanowią azotany i azot amonowy, które są najlepiej przyswajalnymi formami azotu przez rośliny.

W wodzie po UF znajdują się także pierwiastki, które są bardzo istotnymi z punktu widzenia wzrostu roślin mikroelementami: żelazo, miedź, cynk, bor oraz chlorki. Żelazo i miedź są niezbędne do fotosyntezy oraz są składnikiem enzymów, także cynk jest składnikiem wielu enzymów oraz jest niezbędny dla równowagi hormonalnej roślin, bor bierze udział w transporcie cukru, podziale komórek oraz produkcji aminokwasów, a chlorki wspomagają odporność na choroby i reakcje fotosyntezy [208]. Niewielkie ilości żelaza ( $0,218$  mg Fe/L), miedzi ( $0,071$  mg Cu/L), cynku ( $0,190$  mg Zn/L) oraz boranów ( $0,247$  mg  $\text{BO}_3$ /L) występują w permeacie po UF (Tab. 9), co również sprzyja użyciu do nawadniania upraw. Stężenie chlorków jako mikroelementu może wydawać się duże w porównaniu z wymienionymi wcześniej, natomiast ich stężenie w wodzie po UF wynosi  $5,4$  mmol/L (z przeliczeń stężenia w Tab. 9), a dopiero stężenie powyżej  $10$  mmol/L powoduje toksyczność w postaci zmniejszonej ilości plonów [209].

Jednakże woda do nawadniania pól uprawnych to nie jedyne możliwe zastosowanie odzyskanej wody z oczyszczonych ścieków. Permeat po ultrafiltracji lub nanofiltracji może także zostać wykorzystana do podlewania zieleni miejskiej, na przykład parków, obiektów



sportowych, szczególnie ogromnych połaci pól golfowych, tak jak jest to stosowane w Hiszpanii od 2003 r. czy Wielkiej Brytanii od 2011 r. [54,210]. Do niespożywczych miejskich zastosowań permeatów można także zaliczyć użytkowanie jej jako woda gaśnicza, woda do splukiwania toalet (głównie w obiektach komercyjnych lub przemysłowych), woda zasilająca stawy i jeziora [210,211]. Jak wynika z analizy stanu przepisów i norm w sierpniu 2024 w Unii Europejskiej nie było jeszcze przepisów dotyczących ponownego wykorzystania wody do celów innych niż nawadnianie w rolnictwie [212][I24]. Te i więcej zastosowań może mieć woda po ultrafiltracji uzupełnionej o dezynfekcję lub samodzielnej nanofiltracji. Permeat po nanofiltracji jako woda zmięczona może znaleźć szereg zastosowań jako woda procesowa, czynnik chłodzący czy surowiec do produkcji wody o szczególnych wymaganiach (na przykład woda kotłowa), czy po dalszym doczyszczeniu jako wody do pośredniego lub bezpośredniego spożycia [24,211,213].

Jednym z najbardziej popularnych i potrzebnych zastosowań wody w przemyśle jest jej użycie jako czynnika chłodniczego. Nie ma jednak jednoznacznych przepisów określających parametry fizykochemiczne wody do jej zastosowania w układach chłodniczych. Jakość wody chłodzącej zależy od typu wymiennika ciepła lub chłodzonego silnika. Często jako czynnik chłodzący są wykorzystywane ścieki oczyszczone (na przykład w suszarni osadów Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków) lub podczyszczona woda z rzeki lub zbiorników wodnych, zwłaszcza w przypadku wykorzystania wody chłodniczej w zakładach energetycznych [214]. W Tab. 13 zestawiono typowe wartości parametrów jakościowych wody w najczęściej używanych systemach chłodzenia [215][I25]. Znaczącą rolę w eksploatacji systemów chłodzących odgrywają twardość wody, jej przewodność elektryczna oraz stężenie krzemionki [214]. Krzemionka została wykryta w osadzie po UF [162], gdzie była powiązana z zawiesinami, które zostały całkowicie zatrzymane w zintegrowanym procesie separacji membranowej. Woda po NF ma obniżoną twardość,  $5,00 \pm 1,12$  °dH (Tab. 9), a więc jest wodą miękką, dzięki czemu w rurociągach ciepłowniczych i na elementach chłodzonych urządzeń nie będzie dochodziło do wytrącania osadów wapniowych i magnezowych. W przeliczeniu na jednostkę mg CaCO<sub>3</sub>/L twardość wody po NF wynosi  $89 \pm 20$  mg CaCO<sub>3</sub>/L, zatem spełnia wymagania poniżej 250 mg CaCO<sub>3</sub>/L (Tab. 13). Również przewodność elektryczna i stężenie substancji rozpuszczonych są obniżone poniżej 1000 µS/cm i  $573 \pm 67$  mg/L, co również może zmniejszyć występowanie skalingu w rurociągach, tym bardziej że typowe wartości to poniżej 3000 µS/cm oraz poniżej 5000 mg/L. Zatem woda po nanofiltracji jest lepsza pod

względem parametrów jakościowych niż typowa woda używana w systemach chłodniczych (Tab. 13) oraz lepsza pod względem przewodności elektrycznej, zasadowości, twardości, mętności, stężenia siarczanów i OWO niż podczyszczona woda z rzeki opisana w badaniach Boguniewicz-Zablockiej i in. [214], co może przekładać się na zmniejszony wpływ na rurociągi, a tym samym zwiększyć ich żywotność oraz zmniejszyć konieczność czyszczenia czy wymiany.

Tabela 13. Typowe wartości parametrów jakościowych wody w najczęściej używanych systemach chłodzenia [215][I25]

Parametr*	Typowa wartość lub zakres	Woda po nanofiltracji	
		Wartość	Czy spełnia wymóg?
pH	6,5-9	7,56±0,16	+
twardość [mg CaCO <sub>3</sub> /L]	≤250	89±20	+
zasadowość [mg CaCO <sub>3</sub> /L]	100-500	156,5±16,5	+
ChZT [mg O <sub>2</sub> /L]	≤30	3,47±1,54	+
zawiesiny [mg/L]	≤10	0±0	+
substancje rozpuszczone [mg/L]	≤5 000	573±67	+
przewodność elektryczna [μS/cm]	≤3 000	895±105	+
chlorki [mg/L]	≤300 (stal nierdzewna) ≤1 000 (pozostałe metale)	183±32	+
Enterokoki [jtk/100mL]	≤200	0	+
azot amonowy [mg/L]	≤5 ≤1 (jeśli obecna jest miedź)	0,816±0,369	+
siarczany [mg/L]	≤800	12,2±1,1	+
żelazo [mg/L]	≤0,3	0,050±0,023	+
fosforany [mg/L]	≤3	0,007±0,007	+

\*Uwzględniono jedynie parametry mierzone w badaniach

Ostatnim z proponowanych zastosowań wody po NF jest wykorzystanie jej jako surowca do produkcji wody do spożycia. Proponuje się rozwiązanie niebezpośrednie, to znaczy odprowadzanie wody do naturalnego odbiornika, skąd po zmieszaniu z wodami

naturalnymi mogłaby zostać czerpana do uzdatniania w zakładzie oczyszczania wody [211]. Może to wpłynąć na inne postrzeganie wody z odzysku eliminując tzw. „czynnik fuj” (ang. „*yuck factor*”) [210], związany z postrzeganiem wody z odzysku „od toalety do kranu”. Takie rozwiązanie sprawdziło się m.in. w Singapurze, gdzie odzyskana woda ze ścieków mieszana jest w zbiornikach powierzchniowych z wodą deszczową przed jej ponownym uzdatnieniem [68]. Takie rozwiązanie jest hipotetycznie możliwe również w kontekście sposobu pozyskania wody dla miasta Wrocławia. W sąsiedztwie Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków zlokalizowane są trzy rzeki: Odra, Bystrzyca i Widawa. Po zmieszaniu wody powierzchniowej z wodą po ultrafiltracji i nanofiltracji ścieków oczyszczonych otrzymywano by cenne źródło wody do uzdatnienia jako woda do spożycia dla mieszkańców Wrocławia. Parametry wody po NF spełniają niektóre wymagania dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. [216][I26], co zostało zaprezentowane w Tab. 14. Jak wynika z analizy tylko 4 z mierzonych parametrów nie spełniają parametrów stawianych wodzie do spożycia, a wśród nich są nikiel ( $0,113 \pm 0,020$  mg Ni/L w wodzie po NF), azot amonowy ( $0,816 \pm 0,369$  mg N/L), sód ( $204 \pm 12$  mg Na/L) i magnez ( $3,72 \pm 1,60$  mg Mg/L). Jednakże uwzględniając odchylenie standardowe, stężenie sodu jest na granicy akceptowalności. Z kolei stężenie magnezu jest zbyt niskie, ale ogólna twardość (magnezowa i wapniowa) mieści się w granicach normy. Biorąc pod uwagę fakt, że woda miałaby być mieszana z innymi źródłami wody i dopiero poddawana uzdatnianiu, problem parametrów niezgodnych z rozporządzeniem zostałby rozwiązany bądź przez mieszanie z innym rodzajem wody bądź przez uzdatnianie w zakładzie uzdatniania wody.

*Tabela 14. Parametry fizykochemiczne wody zdanej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2017 r.); +/- oznacza spełnienie/niespełnienie wymagania przez wodę po NF. Wartości po nanofiltracji parametrów mikrobiologicznych zaczerpnięte z Tab. 12, a pozostałe parametry fizykochemiczne z Tab. 9.*

Parametr*	Wartość z Rozporządzenia	Woda po nanofiltracji	
		Wartość	Czy spełnia wymóg?
<i>Escherichia coli</i> [jtk/100mL]	0	0	+**
Bakterie grupy coli [jtk/100mL]	0	0	+**
Enterokoki [jtk/100mL]	0	0	+**

<i>Clostridium perfringens</i> [jtk/100mL]	0	0	+**
Azotany [mg/L]	50	3,02±1,50	+
Azotyny [mg/L]	0,50	0,363±0,013	+
Bor [mg/L]	1,0	0,138±0,017	+
Chrom [µg/L]	50	15±1	+
Fluorki [mg/L]	1,5	0,059±0,005	+
Miedź [mg/L]	2,0	0,037±0,016	+
Nikiel [µg/L]	20	113±20	-
Glin [µg/L]	200	7±1	+
Jon amonu [mg/L]	0,50	0,816±0,369	-
Barwa [mg Pt/L]	Akceptowalna i bez nieprawidłowych zmian	1,33±0,58	+
Chlorki [mg/L]	250	183±32	+
Mętność [NTU]	Akceptowalna i bez nieprawidłowych zmian; zalecana wartość do 1,0	0,270±0,162	+
OWO [mg C/L]	Bez nieprawidłowych zmian	1,02±0,08	+
pH	6,5-9,5	7,56±0,16	+
Przewodność elektryczna [µS/cm]	2 500	895±105	+
Siarczany [mg/L]	250	12,2±1,1	+
Sód [mg/L]	200	204±12	+/-
Żelazo [µg/L]	200	50±23	+
Magnez [mg/L]	7-125	3,72±1,60	-
Twardość [mg/L]	60-500	89±20	+

\*Uwzględniono jedynie parametry mierzone w badaniach

\*\*z danych z Tab. 12 zaczerpniętych z [24]

Niezależnie od sposobu wykorzystania odzyskanej ze ścieków wody, najważniejszym aspektem jest sam fakt jej recyklingu i ponownego użycia, który jest perspektywą przeciwdziałania niedoborom wody, które występują na całym świecie. Dodatkową zaletą w użytkowaniu wody pochodzącej ze ścieków doczyszczonych z wykorzystaniem zintegrowanych procesów membranowych (UF + NF) jest niskie lub średnie ryzyko dla organizmów wodnych pod względem mikrobiologicznym [217].

## 5.2. Zateżenie surowców

Kolejnym etapem prowadzonych badań był odzysk surowców ze strumienia odpadowego po odzysku wody – koncentratu po nanofiltracji. Analizie poddano jakość uzyskanego koncentratu oraz stopień koncentracji składników względem ścieków oczyszczonych mechaniczno-biologicznie oraz permeatu po ultrafiltracji. W dalszej części badań koncentrat po NF poddano wymianie jonowej z użyciem kationitów, mając na celu zatrzymanie kluczowego jonu w odzysku (magnezu). Kationity, po wyczerpaniu ich zdolności jonowymiennej, były poddawane regeneracji, a uzyskany roztwór poregeneracyjny (koncentrat wapniowo-magnezowy) został poddany analizie w celu określenia jego składu fizykochemicznego oraz stopni koncentracji składników względem koncentratu po nanofiltracji. Wykonany został też bilans masowy procesu.

### 5.2.1. Charakterystyka koncentratu po nanofiltracji

Zgodnie z przyjętymi założeniami w trakcie zintegrowanego procesu ultrafiltracji i nanofiltracji powstaje objętościowo około 10% odpadu w postaci koncentratu po nanofiltracji (K NF). Zawiera on skoncentrowane zanieczyszczenia pochodzące ze ścieków oczyszczonych w ilości pomniejszonej o część zanieczyszczeń zatrzymanych na membranie UF oraz tych, które przetransportowane zostały przez membranę NF do permeatu. Skład fizykochemiczny koncentratu po nanofiltracji przedstawiono w Tab. 15, natomiast stopnie zateżenia wybranych składników zostały przedstawione na Rys. 15.

Tabela 15. Parametry fizykochemiczne koncentratu po nanofiltracji

Parametr	Jednostka	K NF	twardość	°dH	81,7±16,0
mętność	NTU	1,68±0,84	Ca <sup>2+</sup>	mg Ca/L	376±84
ChZT	mg O <sub>2</sub> /L	107±14	Mg <sup>2+</sup>	mg Mg/L	109±20
SH	mg SH/L	8,92±1,50	K <sup>+</sup>	mg K/L	47,8±9,8
OWO	mg C/L	39,0±5,8	Na <sup>+</sup>	mg Na/L	230±7
RWO	mg C/L	38,8±5,5	N <sub>og</sub>	mg N/L	16,9±4,7
pH	-	8,05±0,25	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/L	0,875±0,636
zasadowość	mval/L	12,5±2,0	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg N/L	0,522±0,012
przewodność elektryczna	µS/cm	3193±310	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg N/L	4,45±1,45
barwa	mg Pt/L	162±13	P <sub>og</sub>	mg P/L	0,412±0,163
			P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg P/L	0,275±0,128

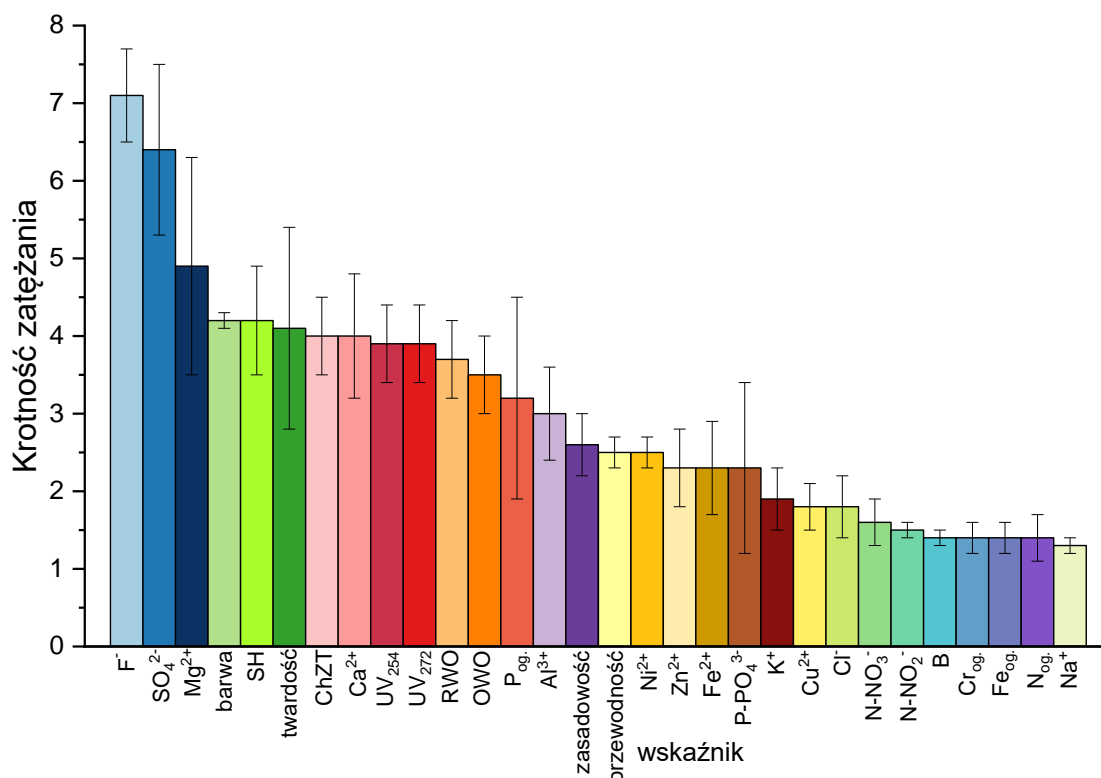
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> /L	761±134
Cl <sup>-</sup>	mg Cl/L	348±83
Fe <sub>og</sub>	mg Fe/L	0,278±0,036
Fe <sup>2+</sup>	mg Fe(II)/L	0,184±0,045
Fe <sup>3+</sup>	mg Fe(III)/L	0,094±0,024
Cu <sup>2+</sup>	mg Cu/L	0,178±0,030
Al <sup>3+</sup>	mg Al/L	0,075±0,014
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	mg BO <sub>3</sub> /L	0,263±0,018

Cr <sub>og (III+VI)</sub>	mg/L	0,023±0,003
Ni <sup>2+</sup>	mg/L	0,415±0,042
Zn <sup>2+</sup>	mg/L	0,329±0,070
F <sup>-</sup>	mg/L	1,10±0,10
UV <sub>254</sub>	1/m	74,7±8,7
UV <sub>272</sub>	1/m	65,4±9,5
SUVA <sub>254</sub>	L/mg C·m	1,93±0,11
SAR	-	2,90±0,16

Jak pokazują uzyskane wyniki analiz najbardziej zażęzione względem ścieków oczyszczonych zostały fluorki (7,1±0,6-krotnie). Mimo że fluorki w wodzie występują jako anion jednowartościowy, wiele badań potwierdza ich wysokie współczynniki zatrzymania na membranach nanofiltracyjnych (od 50% do nawet 98%) [218,219], często osiągając efektywność ich usunięcia podobną jak podczas odwróconej osmozy [220]. Ich stężenie w koncentracie wzrosło do 1,10±0,10 mg F/L. Stężenie to jest jednak niskie w porównaniu ze stężeniami innych kationów i anionów jednowartościowych. One także ulegają zażęczeniu, jednakże znacznie mniejszemu, np. kation potasu (1,9±0,4-krotny wzrost stężenia do 47,8±9,8 mg K/L) i sodu (1,3±0,1-krotny wzrost stężenia do 230±7 mg Na/L) oraz anion chlorkowy (1,8±0,4-krotny wzrost stężenia do 348±83 mg Cl/L). Dzieje się tak, ponieważ ze względu na swój mały rozmiar i ładunek ujemny fluor ma stosunkowo wysoką gęstość ładunku, co skutkuje silniejszymi oddziaływaniami elektrostatycznymi z powierzchnią membrany. Natomiast zarówno jony sodu, potasu i chlorki mają większe promienie jonowe, tym samym gęstość ich ładunków jest mniejsza i nie oddziałują tak silnie z membranami poliamidowymi. Może działać także efekt wykluczenia Donnana, to znaczy obecność ujemnie naładowanych grup na membranie poliamidowej może prowadzić do preferencyjnego wykluczenia większych kationów, takich jak sód i potas, przy jednoczesnym zatrzymaniu mniejszych anionów, takich jak fluor [221]. Membrana nanofiltracyjna DK (MWCO 200 Da) posiada średni promień porów ok. 0,39 nm [222], co jest bardzo zbliżoną wartością do promienia uwodnionych siarczanów 0,38 nm [223], co spowodowało, że bardziej zażęconymi anionami są siarczany (6,4±1,1-krotnie), których stężenie w koncentracie jest najwyższe ze wszystkich zanieczyszczeń i wynosi 761±134 mg SO<sub>4</sub>/L. W przypadku siarczanów ważnym aspektem jest także ich stężenie w nadawie (permeacie po UF). Membrany poliamidowe pomimo wysokich stężeń początkowych jonu

$\text{SO}_4^{2-}$  (nawet 30 g  $\text{SO}_4/\text{L}$ ) potrafią utrzymać wysokie współczynniki zatrzymania tego jonu, często jednak kosztem zmniejszenia strumienia permeatu [224]. Porównując do tego stężenia, wartość  $119 \pm 18$  mg  $\text{SO}_4/\text{L}$  (Tab. 9) w permeacie po UF nie jest na tyle wysoka, żeby wywołać znaczące pogorszenie wydajności hydraulicznej membrany NF, a jednocześnie stężenie to jest jednym z największych przez co również w koncentracji ma największy udział. Zatrzymywanie siarczanów jest jednak bardziej złożone, bo jak donoszą badania na ich retencję mają wpływ także ciśnienie, pH, zasadowość czy substancje rozpuszczone [224,225]. Najbardziej zażęzionym kationem jest jon magnezowy, którego stężenie wzrosło  $4,9 \pm 1,4$ -krotnie (do  $109 \pm 20$  mg  $\text{Mg}/\text{L}$ ), co również jest spodziewanym efektem, ponieważ promień kationu magnezu w roztworach wodnych wynosi nawet 0,43 nm [223]. Jest to bardzo korzystny efekt z punktu widzenia badań opisanych w dalszej części rozprawy, w których omówiono badania biostymulacji roślin (Mg jest makroelementem) oraz strącania struwitu (gdzie stanowi źródło magnezu). Drugim w kolejności najbardziej zażęzionym kationem jest jon wapniowy, którego  $4,0 \pm 0,8$ -krotne zażęzienie powoduje wzrost stężenia tego jonu do  $376 \pm 84$  mg  $\text{Ca}/\text{L}$ , co jest spowodowane zbliżoną wielkością promieni uwodnionych jonów  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ , który w przypadku kationów wapnia wynosi do 0,41 nm [223]. Rola kationów wapnia jest szczególnie ważna, z jednej strony tworzą one kompleksy wapniowo-organiczne przez reakcje z grupami karboksylowymi związków organicznych, co powoduje fouling membrany, zaobserwowany także w bilansie masowym opisanym w rozdziale 5.1.4., ale również mogą one neutralizować ładunki ujemne na powierzchni membrany poliamidowej i zanieczyszczeń organicznych, dzięki czemu efektywność zatrzymywania związków organicznych i anionów wzrasta [226], co widać także na Rys. 13. Jony wapnia mogą także tworzyć mostki z grupami karboksylowymi aktywnej warstwy poliamidowej membrany, co powoduje zwiększenie hydrofilowości membrany, a tym samym zwiększa odporność na zanieczyszczenia, poprzez wypieranie cząsteczek z powierzchni [227], co tłumaczyłoby znikome występowanie foulingu przy prowadzeniu procesu zażęzienia do uzyskania jedynie 10% objętości surowca (Rys. 11). Razem ze związkami magnezu, kation wapnia odpowiedzialny jest za twardość roztworu, która średnio względem ŚO wzrosła  $4,1 \pm 1,3$ -krotnie. Następne, w kolejności stopnia zażęzienia są związki organiczne, których stężenie oznaczane za pomocą różnych wskaźników uzyskały porównywalne stopnie koncentracji: ChZT  $4,0 \pm 0,5$ -krotnie (osiągając wartość  $107 \pm 14$  mg  $\text{O}_2/\text{L}$ ),  $\text{UV}_{254}$  oraz  $\text{UV}_{272}$   $3,9 \pm 0,5$ -krotnie (osiągając wartość kolejno  $74,7 \pm 8,7$  1/m oraz  $65,4 \pm 9,5$  1/m), RWO  $3,7 \pm 0,5$ -krotnie ( $38,8 \pm 5,5$  mg  $\text{C}/\text{L}$ ) i OWO  $3,5 \pm 0,5$ -krotnie ( $39,0 \pm 5,8$  mg  $\text{C}/\text{L}$ ). Ponieważ zarówno dla RWO, jak i  $\text{UV}_{254}$  stwierdzono podobne stopnie zażęzienia,

również wskaźnik SUVA<sub>254</sub> pozostaje porównywalnie niski –  $1,93 \pm 0,11$  L/mg C·m, jak w przypadku odzyskiwanych strumieni wody opisanym w poprzednim rozdziale. Zatężeniu ulegają także substancje humusowe. Nanofiltracja posiada unikatowe właściwości w usuwaniu związków organicznych o niskiej biodegradowalności, takich jak związki humusowe [228], stąd ich zatężenie w koncentracie. Osiągnięto  $4,2 \pm 0,7$ -krotny stopień zatężenia SH, które powoduje wzrost żółtawo-brązowej barwy koncentratu ( $4,2 \pm 0,1$ -krotnie intensywniejsza barwa rzeczywista w stosunku do ścieków oczyszczonych) i choć stężenie SH wzrasta relatywnie niewiele (do  $8,92 \pm 1,50$  mg SH/L), to równocześnie powoduje to znaczący wzrost barwy rzeczywistej do  $162 \pm 13$  mg Pt/L, co wskazuje że zatężane są przede wszystkim SH wielkocząsteczkowe, odpowiedzialne za barwę roztworu.



Rysunek 15. Krotności zatężania składników w koncentracie po nanofiltracji (względem ścieków oczyszczonych)

Pozostałe mierzone jony charakteryzują się zarówno niskimi stężeniami i/lub niskimi krotnościami zatężeń w koncentracie. Największą krotnością zatężenia w tej grupie wykazują fosfor ogólny oraz jony glinu, uzyskując kolejno stopnie koncentracji  $3,2 \pm 1,3$  oraz  $3,0 \pm 0,6$ ; mimo to ich stężenia w koncentracie nie przekraczają 1 mg/L i wynoszą kolejno  $0,412 \pm 0,163$  mg P/L i  $0,075 \pm 0,014$  mg Al/L. Współczynnik zatężania fosforu fosforanowego jest mniejszy niż fosforu ogólnego –  $2,3 \pm 1,1$  osiągając stężenie  $0,275 \pm 0,128$



mg P/L. Fosforany są skutecznie zatrzymywane przez membrany poliamidowe ze względu na ich ujemny ładunek, który oddziałuje z dodatnio naładowanymi miejscami na membranie [229]. Również jony glinu o małych promieniach jonowych i wysokiej gęstości ładunku, poprzez silne oddziaływania elektrostatyczne z ujemnie naładowanymi częściami membrany skutecznie ulegają retencji. Udowodniono także, że obecność innych jonów oraz związków organicznych, a także zdolność tworzenia kompleksów z anionami wpływa na retencję jonów glinu [229,230]. Kationy metali mają promienie zbliżone do wielkości porów membrany (0,28-0,43 nm [223]), dlatego zostały zatrzymane odpowiednio: 2,5±0,2-krotnie – kationy niklu, 2,3±0,5-krotnie – cynku, 2,3±0,6-krotnie żelaza dwuwartościowego, 1,8±0,3-krotnie – miedzi, 1,4±0,2-krotnie chromu i 1,4±0,2-krotnie żelaza ogólnego, jednak w przypadku żadnego z nich stężenie w koncentracie nie przekroczyło 0,5 mg/L: 0,415±0,042 mg Ni/L, 0,329±0,070 mg Zn/L, 0,278±0,036 mg Fe/L, 0,184±0,045 mg Fe(II)/L, 0,178±0,030 mg Cu/L i 0,023±0,003 mg Cr/L. Membrany poliamidowe ze względu na wysoki współczynnik odrzucania metali, szczególnie metali ciężkich, są skuteczną metodą usuwania ich ze ścieków [231]. Dzieje się tak na skutek kilku powodów: wspomnianej relacji pomiędzy wielkością jonów i średnicą porów membrany, przyciągania elektrostatycznego kationów przez ujemnie naładowane miejsca na powierzchni membrany, czy obecność polarnych grup funkcyjnych odpowiadających za hydrofilowość powierzchni membrany [232]. W niewielkim stopniu zatrzymane zostały także związki azotu – azot ogólny 1,4±0,3-krotnie, azot azotanowy 1,6±0,3-krotnie i azot azotynowy 1,5±0,1-krotnie oraz jony boranowe – 1,4±0,1-krotnie; powodując wzrost stężenia w koncentracie kolejno do 16,9±4,7 mg N/L, 4,45±1,45 mg N/L, 0,552±0,012 mg N/L oraz 0,263±0,018 mg BO<sub>3</sub>/L. Stosunkowo niewielkie promienie uwodnionych jonów boranowych, azotynów i azotanów powodują, że łatwiej przechodzą one przez pory membrany. Jednocześnie ich ujemne ładunki powodują odpychanie się z ujemnie naładowanymi częściami powierzchni membrany, co powinno powodować ich zatrzymanie w koncentracie i tym samym zmniejszając retencję; jednakże ze względu na konkurencję z dużo większymi jonami oraz o znacznie wyższych stężeniach, obserwuje się zarówno niewielką retencję oraz niewielkie zatrzymanie w koncentracie [229,233,234]. Stężenie azotu amonowego pozostało średnio bez zmian – 0,875±0,636 mg N/L, natomiast stężenie trójwartościowego żelaza zmniejszyło się do 0,094±0,024 mg Fe(III)/L – lekko zasadowe pH stwarza warunki wytrącania Fe(OH)<sub>3</sub>, a ładunek membrany zwiększa jego adsorpcję głównie do powierzchni [235,236], co mogło zajść w tym przypadku przyczyniając się do niewielkiego foulingu membrany NF. Ogólny wzrost stężenia rozpuszczonych soli obrazuje wzrost przewodności elektrycznej – 2,5±0,2-krotnie

zwiększenie wartości w stosunku do ŚO, wykazując średnią wartość  $3193 \pm 310 \mu\text{S/cm}$ , co odpowiada około  $2043 \pm 198 \text{ mg/L}$  substancji rozpuszczonych [182]. W klasycznej nanofiltracji ścieków oczyszczonych (bez recyrkulacji retentatu) również zaobserwowano wzrost przewodności, w podobnej zależności jak z recyrkulacją, na przykład z  $2600 \mu\text{S/cm}$  w ŚO do  $3440 \mu\text{S/cm}$  w retentacie (1,3-krotny wzrost) [237] czy z  $846 \mu\text{S/cm}$  w ŚO do  $2204 \mu\text{S/cm}$  w retentacie (2,6-krotny wzrost) [238]. Zmienia się także w niewielkim stopniu równowaga chemiczna poprzez wzrost odczynu na zasadowy – pH  $8,05 \pm 0,25$ .  $2,6 \pm 0,4$ -krotnie wzrasta także zasadowość do wartości  $12,5 \pm 2,0 \text{ mval/L}$ , co odpowiada  $625 \pm 100 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ . Niewiele zwiększa się także mętność –  $1,68 \pm 0,08 \text{ NTU}$ . Zmniejszony natomiast został współczynnik adsorpcji sodu – bardzo dobrze zatrzymywane na membranie/koncentrowane w retentacie są jony wapnia i magnezu, natomiast słabo sodu, co powoduje poprawę wartości stosunku przyswajaniu sodu – SAR poniżej 3 ( $2,90 \pm 0,16$ ) co wskazuje na możliwość zastosowaniu koncentratu w rolnictwie.

Koncentrat po nanofiltracji ścieków oczyszczonych stanowi strumień poboczny z odnowy wody. Jedną z możliwości jego zagospodarowania jest jego zawrócenie do ciągu głównego oczyszczalni ścieków, ale mogłoby to spowodować ogólny wzrost niesionego ładunku zanieczyszczeń [239]. Prowadzone były badania nad dalszą obróbką retentatu/koncentratu po nanofiltracji ścieków oczyszczonych przez poddanie ich bardziej zaawansowanym procesom doczyszczania, jak odwrócona osmoza [237] czy procesy utleniania [238]. Innym podejściem, którego brakuje w literaturze naukowej jest przedstawione w pracy doktorskiej poddanie ścieków oczyszczonych (po ultrafiltracji) procesowi nanofiltracji z recyrkulacją retentatu, maksymalizując odzysk wody, i tym samym minimalizując ilość powstającego koncentratu, a następnie zagospodarowanie go w celu odzysku surowców. W kolejnych seriach badawczych koncentrat po nanofiltracji został wykorzystany jako biostymulator wzrostu roślin (w rozdziale 5.3.2), ale także jako źródło jonów Ca i Mg, po dodatkowej obróbce w trakcie wymiany jonowej i regeneracji kationitu (w rozdziale 5.2.2), w testach strącania soli (w rozdziale 5.4).

## 5.2.2. Zateżnienie kationów Ca i Mg z wykorzystaniem wymiany jonowej

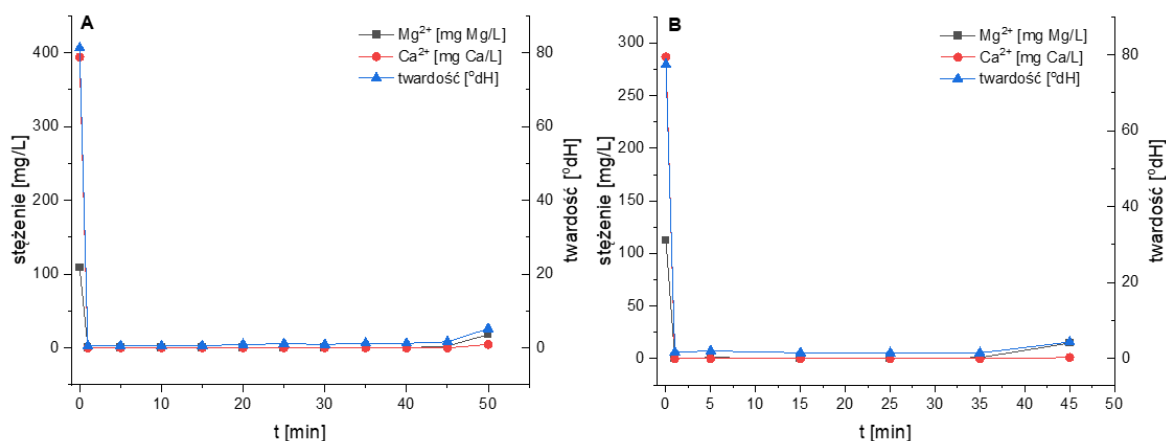
### 5.2.2.1. Kinetyka i efektywność zatrzymywania kationów, charakterystyka filtratu po wymianie jonowej

W celu odzyskania jonów wapnia i magnezu z koncentratu po nanofiltracji zateżniony strumień został poddany wymianie jonowej, podczas której kationy z roztworu wymieniane

były na kation wodorowy lub sodowy. Podobne badania nad dalszą obróbką koncentratu po nanofiltracji i ówczesnej mikrofiltracji ścieków oczyszczonych przeprowadziła grupa badawcza Wang i in. [240]. Jednakże w ich przypadku procesem, dzięki któremu odzyskiwali jednocześnie jony wapnia, magnezu i siarczany była elektroliza z zastosowaniem membran jonowymiennych. W opisanym w literaturze procesie w komorze katodowej po godzinie procesu odzyskano w postaci wytrąconych soli do 100% jonów wapnia i magnezu oraz ponad 60% siarczanów. W opisanym procesie wytrącane były sole wyłącznie ze składników, które występowały w roztworze i zależenie od warunków były to kalcyt, wodorotlenek magnezu lub ettringit (uzyskany po dodaniu dodatkowego źródła glinu).

Na Rys. 16 przedstawiona została zmiana stężenia wapnia i magnezu oraz twardości w czasie prowadzenia wymiany jonowej na każdym z testowanych jonitów (Kt-H i Kt-Na). Analizując poniższe wykresy można zauważyć, że większą rzeczywistą pojemnością jonowymienną cechował się kationit w formie H (Rys. 16A), w wypadku którego nawet przy większych stężeniach początkowych – 394 mg Ca/L i 109 mg Mg/L oraz twardości 81,3 °dH, przebicie następowało po 50 min. Pojemność jonowymienna kationitu w formie Na zaczęła się wyczerpywać po około 45 min (Rys. 16B) przy początkowym stężeniu wapnia 287 mg/L i magnezu 113 mg/L oraz twardości 77,7 °dH. Również pod względem efektywności korzystniejszym było użycie Kt-H, pomimo że w procesie sumaryczny ładunek kationów wapnia i magnezu był niewiele większy (14,3 g/proces) niż w procesie z użyciem kationitu w cyklu Na (11,0 g/proces), to uzyskano zmniejszenie ładunku kationów kolejno do wartości 0,4 g/proces (97,2% zatrzymania kationów na jonicie w cyklu H) oraz 0,8 g/proces (92,9% zatrzymania kationów na jonicie w cyklu Na). Niemniej jednak zatrzymanie kationów w ponad 90% w obu przypadkach znacząco może wpływać na opłacalność odzysku surowców z wykorzystaniem wymiany jonowej. Jak zauważono w literaturze, proces wymiany jonowej może być prowadzony dłużej, ponieważ dalsze wyczerpywanie się kationitu ma charakter powolny, a nie skokowy, więc wciąż można odbierać strumień podczyszczony na odpływie z kolumny jonowymiennej. W badaniach prowadzonych przez Víctor-Ortega i in. [241] usuwano jony sodu i chlorki z użyciem takiej samej żywicy kationowymiennej Dowex Marathon C (Kt-H) oraz połączonej z nią żywicy anionowymiennej i po 150 min procesu osiągnięto usunięcie na poziomie od 50% do 80% obu jonów. Jednak w przypadku takiego prowadzenia procesu zwiększana jest strata pierwiastków w strumieniu odpływającym z kolumny, a tym samym zmniejszona jest

efektywność odzyskiwania jonów. Chcąc jak najbardziej zwiększać odzysk pierwiastków ze strumienia pobocznego, jakim jest w przeprowadzanych w ramach dysertacji badaniach koncentrat po nanofiltracji, słusznym jest przerywanie procesu po zaobserwowanym rozpoczęciu wyczerpywania się pojemności złoża jonowymiennego.



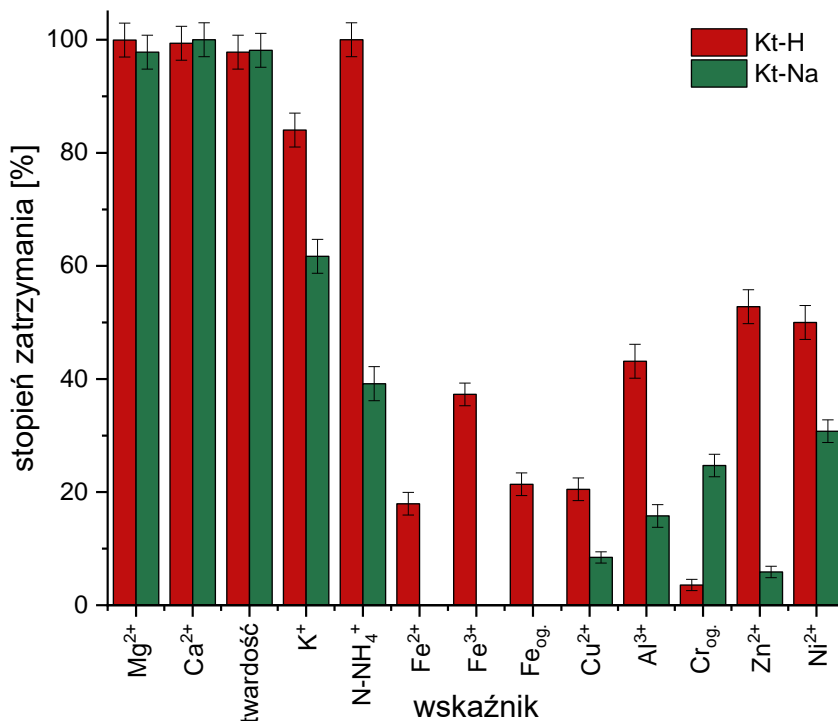
Rysunek 16. Kinetyka wymiany jonowej na kationicie: A – w formie H, B – w formie Na

Na sumaryczne usunięcie kationów w procesie wymiany jonowej mają wpływ stopnie zatrzymania poszczególnych mierzonych jonów, które przedstawione są na Rys. 17. oraz w Tab. 16., wśród których są kationy magnezu, wapnia, potasu, azotu amonowego, żelaza, miedzi, glinu, chromu, cynku oraz niklu. Można zaobserwować, że stopnie zatrzymania jonów na Kt-H są wyższe niż uzyskane dla Kt-Na, a w przypadku związków żelaza nie stwierdzono ich usunięcia na Kt-Na. Na Kt-H w ponad 99% zostały zatrzymane kationy wapnia i magnezu (stężenie w filtracie po WJ wyniosło kolejno  $2,42 \pm 0,36$  mg Ca/L i  $0,060 \pm 0,009$  mg Mg/L), a całkowicie usunięto z koncentratu azot amonowy. W 84,0% zatrzymane zostały jony potasu, których stężenie w F WJ wyniosło  $13,1 \pm 2,0$  mg K/L, co jest najwyższym stężeniem ze wszystkich kationów. Na podstawie stopni zatrzymania tych trzech jonów o najwyższym mierzonym stężeniu w K NF (wapnia, magnezu i potasu) można stwierdzić, że skuteczność wymiany jonowej jest związana z wielkością jonów, ponieważ uwodnione jony o promieniach  $0,428$  nm ( $Mg^{2+}$ ) i  $0,412$  nm ( $Ca^{2+}$ ) zostały lepiej zatrzymane niż jony potasu o promieniu  $0,331$  nm [242]. Wysoki stopień zatrzymania  $N-NH_4^+$  może być związany z identycznym promieniem jonu ( $0,331$  nm [242]) jak  $K^+$ , a co za tym idzie mógł być zatrzymywany kosztem usuwania jonów potasu. Kolejno wysoki stopień zatrzymania stwierdzono dla jonów cynku – 52,8% i niklu – 50,0%. Również ich stężenia są zbliżone do siebie w F WJ i wynoszą odpowiednio  $0,212 \pm 0,032$  mg Zn/L i  $0,226 \pm 0,034$  mg Ni/L. Podobne stężenie uzyskano także dla żelaza ogólnego,  $0,261 \pm 0,039$  mg Fe/L (głównie  $Fe^{2+}$

–  $0,224 \pm 0,034$  mg Fe(II)/L), chociaż stopień jego zatrzymania wyniósł 21,4% (17,9% dla Fe<sup>2+</sup>). Fe<sup>3+</sup> zatrzymano w 37,3% uzyskując stężenie w F WJ  $0,037 \pm 0,006$  mg Fe(III)/L. Pozostałe jony t.j. glinu, miedzi i chromu, usunięte zostały kolejno w 43,2%, 20,5% oraz 3,6% (stężenia odpowiednio  $0,054 \pm 0,008$  mg Al/L,  $0,159 \pm 0,024$  mg Cu/L,  $0,027 \pm 0,004$  mg Cr/L). Jak zauważają Kyriakou i Pashalidis [243] znaczący wpływ na efektywność zatrzymywania jonów o małym stężeniu mają obecność innych jonów o znacznie większym stężeniu oraz krzemionki czy kwasów humusowych. Przy usuwaniu jonów występujących w małych stężeniach nie obserwuje się także wpływu wielkości jonów na efektywność zatrzymywania, ponieważ najlepiej zatrzymywane jony w tej grupie mają promienie mniejsze ( $0,430$  nm Zn<sup>2+</sup> i  $0,404$  nm Ni<sup>2+</sup> [223,242]) niż gorzej zatrzymywany największy jon – Al<sup>3+</sup> o promieniu  $0,475$  nm [242] oraz równie duży jon – Cr<sup>3+</sup> (przyjęto, że główną formą Cr<sub>og.</sub> jest jego trójwartościowa forma) o promieniu  $0,461$  nm [244] został zatrzymany w najmniejszym stopniu. Z kolei jon o najmniejszym promieniu – Ni<sup>2+</sup> został lepiej zatrzymany niż jony o większych promieniach w tej grupie: Fe<sup>3+</sup> ( $0,451$  nm [245]), Fe<sup>2+</sup> ( $0,430$  nm [246]), Cu<sup>2+</sup> ( $0,419$  nm [223]), oraz wspomniane już jony glinu i chromu.

Podczas gdy na Kt-H stopnie usunięcia kationów malały w szeregu N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>Zn<sup>2+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Al<sup>3+</sup>>Fe<sup>3+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Fe<sup>2+</sup>>Cr<sub>og.</sub>, to na Kt-Na kolejność ta układa się zgodnie z szeregiem: Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>>Ni<sup>2+</sup>>Cr<sub>og.</sub>>Al<sup>3+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Zn<sup>2+</sup>. Całkowicie zatrzymane na Kt-Na zostały jony wapnia, a magnezu w 97,8%, których stężenie w F WJ wynosiło  $2,47 \pm 0,37$  mg Mg/L. Prowadząc wymianę jonową z użyciem Kt-Na zaobserwowano, że stężenie jonów potasu w F WJ, podobnie jak przy użyciu Kt-H, było najwyższe ze wszystkich mierzonych kationów i wyniosło  $19,3 \pm 2,9$  mg K/L, a jego zatrzymanie osiągnęło 61,7%. Także stężenie azotu amonowego w F WJ było wysokie w porównaniu ze stężeniami pozostałych zatrzymywanych kationów i wyniosło  $10,4 \pm 1,6$  mg N/L, co oznacza 39,2% usunięcie z roztworu. Należy jednak wziąć pod uwagę fakt, iż stężenia N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> w koncentracji poddanej wymianie jonowej na obu typach kationitów znacząco różniły się i wynosiły odpowiednio  $0,972 \pm 0,112$  mg N/L dla Kt-H i  $17,1 \pm 1,5$  mg N/L dla Kt-Na, co mogło znacząco wpłynąć na stopnie zatrzymania tego składnika przez jonity. Także w przypadku Kt-Na w grupie kationów o największych stężeniach w K NF obserwuje się wpływ wielkości jonu na efektywność zatrzymywania ich na jonicie. Dodatkowo różne stopnie zatrzymania N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oraz K<sup>+</sup>, które mają takiej samej wielkości promień ( $0,331$  nm [242]) wskazują, że wpływ na usuwanie ma również stężenie jonu w surowcu, ponieważ kation potasu, o stężeniu  $47,8$  mg K/L w K NF zostały lepiej

zatrzymane na Kt-Na niż jon amonowy, którego stężenie w K NF było mniejsze (17,1 mg N/L). Stężenia pozostałych kationów były podobne, mimo to ich stopnie usunięcia uzyskano znacznie niższe – niklu 30,8%, glinu 15,8%, miedzi 8,5% oraz cynku 5,9%. Mimo niższych stopni usunięcia, stężenia w F WJ po Kt-Na są zbliżone do stężeń w F WJ po Kt-H i wynoszą kolejno  $0,288 \pm 0,043$  mg Ni/L,  $0,056 \pm 0,007$  mg Al/L,  $0,157 \pm 0,025$  mg Cu/L i  $0,272 \pm 0,041$  mg Zn/L. Wyjątek stanowi tutaj  $Cr_{og}$ , którego procent usunięcia jest wyższy w przypadku użycia Kt-Na – 24,7%, jednak stężenie jest zbliżone do tego w F WJ po Kt-H,  $0,157 \pm 0,025$  mg Cr/L. Również i w przypadku użycia Kt-Na w usuwaniu jonów występujących w małych stężeniach nie obserwuje się wpływu wielkości jonów na stopień zatrzymania; promienie w kolejności zatrzymywania (od najmniejszych) układają się w zgoła przypadkowy szereg: 0,430 nm ( $Zn^{2+}$ ), 0,419 nm ( $Cu^{2+}$ ), 0,475 nm ( $Al^{3+}$ ), 0,461 nm ( $Cr^{3+}$ ) i 0,404 nm ( $Ni^{2+}$ ) [223,242,244]. Jako jedyne na Kt-Na nie zostało zatrzymane żelazo w żadnej analizowanej formie, całkowicie przechodząc przez jonit do F WJ, w którym jego stężenie całkowite wynosiło  $0,282 \pm 0,042$  mg Fe/L, z czego  $0,172 \pm 0,026$  mg Fe(II)/L stanowiło  $Fe^{2+}$ , a  $0,109 \pm 0,016$  mg Fe(III)/L  $Fe^{3+}$ .



Rysunek 17. Stopnie usunięcia składników z koncentratu po nanofiltracji w trakcie wymiany jonowej na kationicie (filtrat WJ względem K NF)

Przy porównywaniu przydatności obu kationitów bardzo ważna była też analiza odczynu strumienia po wymianie jonowej. Koncentrat po NF, jak opisywano w poprzednim rozdziale, ma odczyn zasadowy. Wymiana jonowa z użyciem Kt-H, poprzez przechodzenie jonów wodorowych do filtratu w miejsce zatrzymywanych innych kationów, skutkuje zakwaszeniem roztworu. Wymiana ta spowodowała obniżenie wartości pH do średnio  $1,87 \pm 0,04$ . Jest to mocny kwas – odpad bardzo trudny do zagospodarowania oraz trudny w usunięciu, ponieważ przed odprowadzeniem do kanalizacji koniecznym jest zneutralizowanie tak kwasowego odczynu, co wymaga użycia znacznych ilości zasad, powodując jednocześnie zwiększenie zanieczyszczenia. Istnieje jednak jego potencjalne zastosowanie. Mianowicie pod względem chemicznym filtrat po Kt-H stanowi mieszaninę głównie kwasu siarkowego (VI) oraz solnego przez wysokie stężenia siarczanów i chlorków, które po odzyskaniu mogą zostać wykorzystane do czyszczenia chemicznego membran ultra- i nanofiltracyjnych [247,248]. Problemu ze zbyt niskim pH nie ma w przypadku użycia Kt-Na, gdyż kationy z roztworu są wymieniane na jony sodu, zwiększając jego stężenie do  $782 \pm 38$  mg Na/L w F WJ i lekko podnosząc pH do wartości  $8,28 \pm 0,17$ . Ten filtrat nie stwarza takich trudności przy zagospodarowaniu i może być na przykład użyty jako stymulator wzrostu roślin, co zostało zaprezentowane w dalszej części pracy.

*Tabela 16. Parametry fizykochemiczne filtratu po wymianie jonowej (uwzględniono jedynie wskaźniki potencjalnie ulegające zmianie w trakcie procesu)*

Parametr	Jednostka	Filtrat WJ Kt-H	Filtrat WJ Kt-Na
Mg <sup>2+</sup>	mg Mg/L	0,060±0,009	2,47±0,37
Ca <sup>2+</sup>	mg Ca/L	2,42±0,36	0±0
twardość	°dH	1,78±0,27	1,40±0,21
K <sup>+</sup>	mg K/L	13,1±2,0	19,3±2,9
Na <sup>+</sup>	mg Na/L	-	782±24
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/L	0±0	10,4±1,6
Fe <sup>2+</sup>	mg Fe(II)/L	0,224±0,034	0,172±0,026
Fe <sup>3+</sup>	mg Fe(III)/L	0,037±0,006	0,109±0,016
Fe <sub>og</sub>	mg Fe/L	0,261±0,039	0,282±0,042
Cu <sup>2+</sup>	mg Cu/L	0,159±0,024	0,157±0,025
Al <sup>3+</sup>	mg Al/L	0,054±0,008	0,056±0,007

Cr <sub>og</sub> (III+VI)	mg Cr/L	0,027±0,004	0,016±0,002
Zn <sup>2+</sup>	mg Zn/L	0,212±0,032	0,272±0,041
Ni <sup>2+</sup>	mg Ni/L	0,226±0,034	0,288±0,043
pH	-	1,87±0,04	8,28±0,17

#### 5.2.2.2. Regeneracja kationitu i charakterystyka roztworu poregeneracyjnego – koncentratu wapniowo-magnezowego

Po przeprowadzeniu wymiany jonowej kationity poddano regeneracji z użyciem roztworu kwasu solnego (Kt-H) lub chlorku sodu (Kt-Na). W procesie tym powstaje kolejny strumień w postaci roztworu poregeneracyjnego, bogatego w cenne kationy. Roztwór ten zostanie w późniejszym etapie pracy wykorzystany jako koncentrat wapniowo-magnezowy – źródło pierwiastków do wytrącania soli wapnia i magnezu. Jak zauważają Pang i in. [249] roztwór poregeneracyjny kationitu może także znaleźć zastosowanie na oczyszczalni ścieków jako alternatywne źródło NaCl do wspomagania procesu fermentacji beztlenowej, bo jak udowodniono wpływa on na zwiększanie odzysku węgla podczas fermentacji osadów z oczyszczania ścieków.

Regenerację chemiczną obu kationitów prowadzono przy przepływie roztworu 5 L/h (co skutkuje obciążeniem hydraulicznym wynoszącym 0,082 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h). Jak przedstawiono w metodyce w punkcie 4.3.3 pobierano frakcje roztworu poregeneracyjnego po 500 mL i oznaczano w nich stężenie magnezu. W Tab. 17. przedstawiono pomiary stężenia magnezu w poszczególnych frakcjach roztworów poregeneracyjnych. Pomiary te miały na celu przede wszystkim zbadanie potrzebnej objętości roztworu kwasu lub soli do regeneracji kationitu, ale również kontrolę ilości frakcji, które po zmieszaniu utworzą koncentrat wapniowo-magnezowy, czyli zmieszane frakcje roztworu poregeneracyjnego. Badania miały na celu również ograniczyć udział frakcji o zbyt małym stężeniu magnezu w K Ca-Mg, aby końcowo uzyskać jak najwyższe jego stężenie po zmieszaniu frakcji. W przypadku regeneracji Kt-H pomiarów dokonano w trzech pierwszych frakcjach, gdzie stężenie w każdej kolejnej porcji drastycznie się zmieniało od 2830 mg Mg/L do 80,4 mg Mg/L. W kolejnych frakcjach udział niezwytego kwasu był zbyt duży, co uniemożliwiało pomiary z użyciem metody testów kuwetowych i spektrofotometru. Dlatego też zdecydowano o zmieszaniu trzech frakcji roztworu poregeneracyjnego, co dało sumarycznie 1,5 L roztworu 8% HCl zużytego na regenerację Kt-H. Z kolei we frakcjach poregeneracyjnych



Kt-Na stężenie magnezu nie maleje już tak gwałtownie. Początkowo, w pierwszej frakcji oznaczono podobne stężenie  $Mg^{2+}$  jak przy regeneracji Kt-H (2740 mg Mg/L), jednak kolejne miały już wyższe stężenia, przez co regenerację przeprowadzono dłużej. W ostatniej wziętej pod uwagę frakcji, VI, oznaczono stężenie 181 mg Mg/L. Z obawy przed zbyt dużym rozcieńczeniem K Ca-Mg powstałego po zmieszaniu wszystkich frakcji zdecydowano, że ta jako ostatnia wejdzie w skład mieszaniny, której końcowe parametry przedstawiono w Tab. 18. Sumarycznie zużyto 3 L 10% roztworu NaCl na stworzenie K Ca-Mg. Ze względu na niemożność oznaczenia stężenia magnezu we frakcjach czwartej i kolejnych w przypadku Kt-H oraz odrzucenie frakcji o małych stężeniach podczas regeneracji Kt-Na należy się liczyć ze „stratą” części kationów, która zostanie omówiona przy bilansie masowym wymiany jonowej w rozdziale 5.2.2.3.

*Tabela 17. Pomiary stężenia magnezu we frakcjach roztworów poregeneracyjnych obu kationitów*

Nr frakcji	Stężenie $Mg^{2+}$ w roztworze po regeneracji Kt-H [mg Mg/L]	Stężenie $Mg^{2+}$ w roztworze po regeneracji Kt-Na [mg Mg/L]
I	2830	2740
II	682	1292
III	80,4	677
IV	-	325
V	-	223
VI	-	181

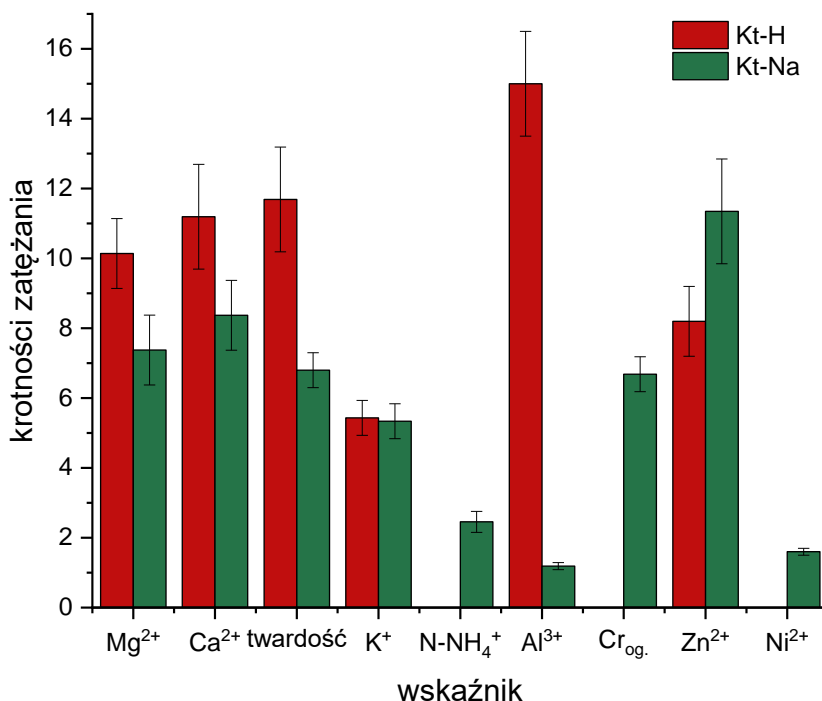
Parametry fizykochemiczne obu uzyskanych roztworów poregeneracyjnych (pochodzących ze zmieszania trzech frakcji po regeneracji Kt-H oraz sześciu frakcji po regeneracji Kt-Na) przedstawiono w Tab. 18. Podsumowując, otrzymano 1,5 L roztworu poregeneracyjnego z Kt-H oraz 3 L z Kt-Na. Zastosowanie małej ilości kwasu o większym stężeniu skutkuje osiągnięciem większych stężeń jonów w roztworze poregeneracyjnym, jednak jak zauważają Li i in. [250] stężenie kwasu nie może być zbyt małe, ponieważ zmierzone w roztworze poregeneracyjnym stężenia usuwanych z jonitu składników nie są wprost proporcjonalne ani do stężenia użytego kwasu (w opisanych badaniach kwasu solnego i siarkowego (VI)) ani do objętości użytego kwasu.

Tabela 18. Parametry fizykochemiczne roztworów poregeneracyjnych kationitów

Parametr	Jednostka	Roztwór po regeneracji Kt-H	Roztwór po regeneracji Kt-Na
Mg <sup>2+</sup>	mg Mg/L	1105±166	830±125
Ca <sup>2+</sup>	mg Ca/L	4410±662	2400±360
twardość	°dH	950±143	526±79
K <sup>+</sup>	mg K/L	446±67	269±40
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/L	0,350±0,048	42±6
Fe <sup>2+</sup>	mg Fe(II)/L	0,166±0,025	0,064±0,010
Fe <sup>3+</sup>	mg Fe(III)/L	0±0	0,109±0,016
Fe <sub>og</sub>	mg Fe/L	0,166±0,025	0,173±0,026
Cu <sup>2+</sup>	mg Cu/L	0,169±0,025	0,035±0,005
Al <sup>3+</sup>	mg Al/L	1,425±0,214	0,079±0,012
Cr <sub>og (III+VI)</sub>	mg Cr/L	0,017±0,003	0,142±0,021
Zn <sup>2+</sup>	mg Zn/L	3,68±0,55	4,72±0,71
Ni <sup>2+</sup>	mg Ni/L	0,228±0,034	0,462±0,069
pH	-	0,76±0,02	7,10±0,14
Na <sup>+</sup>	g Na/L	-	36,1±3,2

Mniejsza objętość kwasu użytego do regeneracji Kt-H skutkuje wyższymi stężeniami jonów w roztworze poregeneracyjnym, co jest ważne, ze względu na konieczność przekroczenia iloczynów rozpuszczalności na etapie odzyskiwania jonów w postaci soli. Niemniej jednak oba roztwory mają wysokie stężenia jonów, co przedstawiono na Rys. 18. jako krotności zateżeń względem surowca w tym etapie – koncentratu NF. Szerszy opis roztworów poregeneracyjnych stanowi niejaką nowość w literaturze. Do tej pory o procesie wymiany jonowej, a szczególnie połączeniu nanofiltracji i wymiany jonowej w procesie hybrydowym pisano głównie w oczyszczaniu wody [251–254] lub ścieków [255], bądź o usuwaniu specyficznych zanieczyszczeń, np. hormonów [256] czy metali ciężkich [257,258]. Jedyne badania, w których przeprowadzono odzysk jonów Ca<sup>2+</sup> z roztworu poregeneracyjnego przeprowadzili Jian-Hong i in. [259] i mimo, że w ich badaniach odzysk kationów wapnia był bardzo duży (99,9%), to jak badacze zauważają przesłanką zastosowania badanego procesu była konieczność oczyszczenia ścieków przed ich

zrzuceniem do środowiska, a nie potrzeba odzysku pierwiastka. Jednak wraz ze zwiększonym zainteresowaniem gospodarką o obiegu zamkniętym należy również zwracać uwagę na ten strumień odpadowy jako źródło cennych pierwiastków. W roztworze po regeneracji Kt-H najbardziej wzrosło stężenie glinu,  $15 \pm 1,5$ -krotnie, mimo to wyniosło  $1,425 \pm 0,214$  mg Al/L. Dla tego samego jonitu największe stężenia uzyskano dla kationów wapnia ( $4410 \pm 662$  mg Ca/L), magnezu ( $1105 \pm 166$  mg Mg/L) oraz potasu ( $446 \pm 67$  mg K/L), a względem K NF ich stężenie wzrosło kolejno  $11,2 \pm 1,5$ -krotnie,  $10,1 \pm 1,0$ -krotnie oraz  $5,4 \pm 0,5$ -krotnie. Oprócz tego stwierdzono  $8,2 \pm 1,0$ -krotny wzrost stężenia kationów cynku (do  $3,68 \pm 0,55$  mg Zn/L). Pozostałe kationy zostały także wypłukane z kationitu – azot amonowy, miedź, chrom i nikiel, jednakże ich stężenie pozostało prawie niezmienną względem K NF. Wyjątek stanowi stężenie żelaza ogólnego, które zmniejszyło się przez brak obecności trójwartościowej formy żelaza po regeneracji. Inaczej prezentują się wyniki po regeneracji Kt-Na; prawie każdy składnik został uwolniony z jonitu, a ich stężenie zwiększyło się względem K NF. Wyjątek w tym przypadku stanowi miedź oraz ponownie żelazo. Obecne są obie formy Fe (II i III), ale ich sumaryczne stężenie jest mniejsze od tego w K NF ( $0,173 \pm 0,026$  mg/L). Zmienia się także udział form żelaza – w K NF i F WJ po Kt-Na (a wcześniej również w ŚO, PUF i PNF)  $Fe^{2+}$  miało dominujący udział. W roztworze po regeneracji Kt-Na to stężenie  $Fe^{3+}$  jest niemalże dwukrotnie większe ( $0,109 \pm 0,016$  mg Fe(III)/L) od  $Fe^{2+}$  ( $0,064 \pm 0,010$  mg Fe(II)/L). Największy stopień koncentracji uzyskano dla jonów cynku –  $11,3 \pm 1,5$ -krotny, ale jego stężenie było relatywnie niskie ( $4,72 \pm 0,71$  mg Zn/L). Największe stężenia w roztworze po regeneracji Kt-Na zostały zmierzone dla kationów sodu, wapnia, magnezu oraz potasu. Oczywistym jest, że sód nie jest zatrzymywany z K NF na Kt-Na, więc w całości pochodzi z użytego do regeneracji tego jonitu 10%-owego roztworu NaCl, w którym stężenie sodu wynosi 39,33 g Na/L. W trakcie regeneracji ubywa go z roztworu wymieniając ponownie kationy i oddając je w roztworze poregeneracyjnym, w którym średnie stężenie kationów sodu wynosi  $36,1 \pm 3,2$  g Na/L. Stężenie wapnia w roztworze poregeneracyjnym było  $8,4 \pm 1,0$ -krotnie większe niż w K NF, magnezu  $7,4 \pm 1,0$ -krotnie, a potasu  $5,3 \pm 0,5$ -krotnie, co skutkuje stężeniem kolejno  $2400 \pm 360$  mg Ca/L,  $830 \pm 125$  mg Mg/L oraz  $269 \pm 40$  mg K/L.  $6,7 \pm 0,5$ -krotnie został zatężony  $Cr_{og.}$ , ale jego stężenie pozostało niskie –  $0,142 \pm 0,02$  mg Cr/L. Pozostałe kationy również zostały uwolnione z kationitu, ale względem K NF nie zostały mocno zatężone – azot amonowy  $2,5 \pm 0,3$ -krotnie ( $42 \pm 6$  mg N/L), nikiel  $1,6 \pm 0,1$ -krotnie ( $0,462 \pm 0,069$  mg Ni/L) oraz glin  $1,2 \pm 0,1$ -krotnie ( $0,079 \pm 0,012$  mg Al/L).



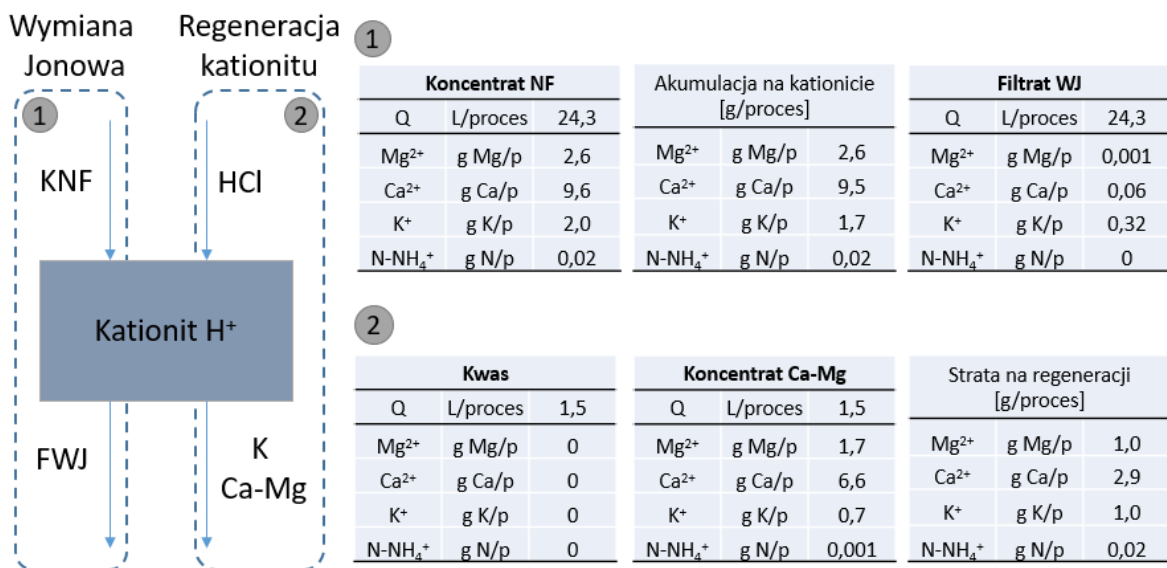
Rysunek 18. Krotności załadowania w roztworze poregeneracyjnym kationitów (względem K NF)

Bardzo ważnym parametrem charakteryzującym właściwości roztworów poregeneracyjnych jest odczyn. Ponownie, jak w przypadku filtratu po wymianie jonowej, odczyn uzyskanych roztworów poregeneracyjnych będzie wpływał na możliwości ich zagospodarowania. Po regeneracji Kt-Na chlorkiem sodu odczyn jest obojętny i pH średnio wynosi  $7,10 \pm 0,14$ . Dzięki temu w badaniach strącania soli nie ma potrzeby stosować korekty odczynu koncentratu Ca-Mg. Inaczej jest w przypadku kwasowego koncentratu po regeneracji Kt-H, którego pH wynosi średnio  $0,76 \pm 0,02$ . Niemożliwym jest użycie tak mocnego kwasu bez jego uprzedniego zobojętnienia. Zobojętnianie przeprowadzono z użyciem roztworu NaOH. Jednakże mieszanie dwóch roztworów, oprócz oczekiwanego podniesienia pH powoduje także rozcieńczenie koncentratu Ca-Mg. Użycie do neutralizacji 5M-owego roztworu NaOH skutkowało podwojeniem objętości koncentratu podnosząc pH do 7,87; natomiast chcąc uniknąć dużego rozcieńczenia, dodano bardziej stężony roztwór NaOH (10M), co z jednej strony pozwoliło nieznacznie zmniejszyć stężenia cennych z punktu widzenia dalszego odzysku jonów Ca i Mg (do 3756 mg Ca/L i 1016 mg Mg/L), ale z drugiej strony praca z roztworami bardziej stężonymi jest bardziej ryzykowna, co nie sprzyja zwiększaniu skali na przemysłową. Innym rozwiązaniem mogłoby być użycie do regeneracji Kt-H mniejszej objętości kwasu solnego o mniejszym stężeniu, co

poskutkowałoby większym pH roztworu poregeneracyjnego, tak jak w przypadku badań Li i in. [250], ale z drugiej strony nie ma pewności, czy taka ilość słabszego kwasu wystarczyłaby do pełnej regeneracji kationitu i odzyskania wszystkich cennych składników. Zmniejszenie ilości odczynników chemicznych mogłoby też zostać ograniczone poprzez zastosowanie elektrowspomaganej regeneracji wymiennicy jonowych, co zastosowali Dong i in. [260] do odzysku fosforanów ze ścieków. W badaniach wykorzystano elektrochemicznie wytworzone elektrolity o stężeniach 100-1000 razy mniejszych od typowych roztworów stosowanych do regeneracji jonitów, a po przeprowadzeniu regeneracji roztwory katolitu (z jonami fosforanów) oraz anolitu (z jonami wapnia) zmieszano i otrzymywano hydroksyapatyt. W roztworze katolitu stężenie fosforanów było pięciokrotnie większe niż w syntetycznych ściekach używanych w roztworze, więc jeśli badacze potwierdzą wyniki na strumieniu rzeczywistym, zaproponowana technologia może mieć ogromny potencjał użytkowy.

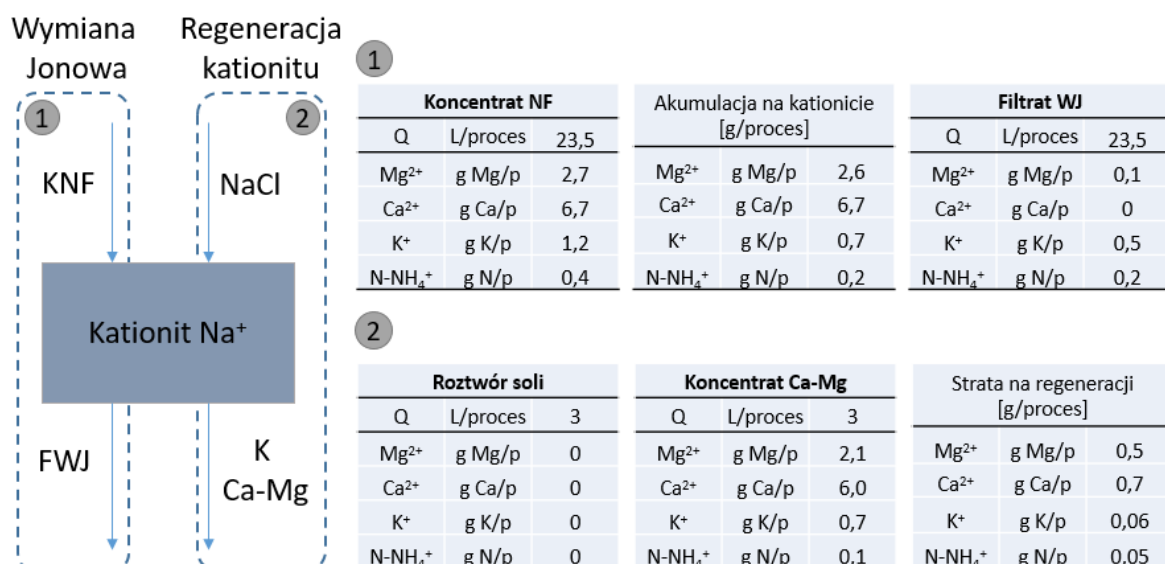
### 5.2.2.3. Bilans masowy procesu wymiany jonowej

Na Rys. 19. przedstawiono bilans masowy kationów mających największy udział w koncentracji po nanofiltracji: magnezu, wapnia, potasu i azotu amonowego w procesach wymiany jonowej (1) na Kt-H oraz regeneracji tego kationitu (2) z użyciem kwasu solnego. Najwięcej ilościowo zakumulowano na kationicie jonów wapnia, bo aż 9,5 g Ca/proces, następnie magnezu 2,6 g Mg/proces, potasu 1,7 g K/proces oraz azotu amonowego 0,02 g N/proces. Pozostałe składniki zostały zatrzymane w jeszcze mniejszej ilości niż azot amonowy, można zatem je pominąć w bilansie. Przy opisie regeneracji żywic jonowymiennych (5.2.2.2) wspomniano, że pomiary we frakcjach roztworu poregeneracyjnego Kt-H powyżej trzeciej były niemożliwe przy użyciu zastosowanych metod analitycznych, co wpłynęło na stratę podczas regeneracji. Zawartość wypłukiwanych jonów była zbyt niska, aby wystarczająco zmniejszyć stężenie jonów wodorowych, przez co w kontakcie prawie czystego kwasu z odczynnikami użytymi w testach kuwetowych, ulegały one natychmiastowej reakcji i nie nadawały się już do przeprowadzenia analizy. W odrzuconych frakcjach według przeprowadzonego bilansu utracono 2,9 g  $\text{Ca}^{2+}$ , po 1,0 g  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{K}^{+}$  oraz 0,02 g azotu amonowego.



Rysunek 19. Bilans masowy wymiany jonowej i regeneracji kationitu w formie H

Podobnie sporządzono bilans masowy kationów dla wymiany jonowej na Kt-Na (1) i regeneracji tego jonitu z użyciem roztworu chlorku sodu (2), który przedstawiono na Rys. 20. W tym przypadku na kationicie wymieniono taką samą jak przy użyciu Kt-H ilość magnezu 2,6 g Mg/proces, mniej wapnia – 6,7 g Ca/proces, mniej potasu – 0,7 g K/proces, ale więcej azotu amonowego – 0,2 g N/proces. Jak wspomniano wcześniej lepsza wymiana azotu amonowego spowodowana jest dużo wyższym stężeniem tego składnika w przeprowadzonym przy użyciu Kt-Na w procesie wsadowym. Regeneracja Kt-Na z użyciem chlorku sodu przebiegała wolniej (Tab. 17), przez co zgromadzono więcej frakcji roztworu poregeneracyjnego, które uwzględniono w bilansie, a pH roztworu poregeneracyjnego było obojętne, co nie przeszkadzało w pomiarach, jak to miało miejsce w przypadku regeneracji Kt-H. Dzięki temu strata składników w każdym procesie była dużo mniejsza i wynosiła 0,5 g Mg, 0,7 g Ca, 0,06 g K i 0,05 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.



Rysunek 20. Bilans masowy wymiany jonowej i regeneracji kationitu w formie Na

Pomimo że Kt-H wykazał większą pojemność jonowymienną względem składników koncentratu po nanofiltracji, w większym stopniu wymienił większość kationów, uzyskał większe stężenia kationów w roztworze po regeneracji oraz wyższe współczynniki koncentracji względem K NF, to jednak jego użycie niesie ze sobą kilka kluczowych wad, które spowodowały, że uznano iż bardziej przydatnym jest koncentrat wapniowo-magnezowy po regeneracji kationitu w formie Na. Przede wszystkim, tak jak wspomniano wcześniej, w wypadku użycia Kt-H koniecznym jest zobojętnienie kwasu obecnego w roztworze poregeneracyjnym, co w połączeniu z użyciem mniej stężonych zasad powoduje duże rozcieńczenie i zbyt duże obniżanie stężeń kluczowych składników (głównie magnezu). Bardzo niskie pH powoduje również warunki korozyjne, co stanowiłoby problem przy zwiększaniu skali oraz powodowało zagrożenie i utrudnione warunki pracy z mocnymi kwasami i zasadami. Przy zastosowaniu Kt-Na możliwe było znaczące zmniejszenie straty jonów podczas regeneracji, dzięki czemu możliwy jest większy odzysk tych składników w dalszych etapach zagospodarowania. Niemniej jednak kwasowy koncentrat Ca-Mg (po regeneracji Kt-H) został wykorzystany w kilku seriach badawczych strącania struwitu, jednakże większość badań opisanych w dalszej części rozprawy dotyczy sodowego koncentratu Ca-Mg (po regeneracji Kt-Na).

### 5.3. Odzysk składników odżywczych w testach biostymulatorów wzrostu roślin

Ponieważ ścieki oczyszczone mechaniczno-biologicznie zawierają jeszcze znaczące ilości związków organicznych i nieorganicznych, które następnie zostały zateżone

w koncentracji po nanofiltracji, przebadano przydatność tego strumienia jako biostymulatora wzrostu roślin. Podobne badania wykonano także z użyciem filtratu po wymianie jonowej na Kt-Na. Sprawdzony został ich wpływ na ilość wykiełkowanych nasion rzodkiewki (*Raphanus sativus*), długość i masę kiełków oraz stężenie organicznych związków chemicznych obecnych w liściach kiełków – chlorofili. Dokonano również porównania efektów użycia obu tych strumieni, traktowanych dotychczas jako strumienie odpadowe.

### 5.3.1. Analiza właściwości biostymulujących filtratu po wymianie jonowej

Filtrat po wymianie jonowej na kationice pracującym w cyklu sodowym, pomimo że pozbawiony jest większości kationów, to zawartość składników anionowych i organicznych pozostała praktycznie taka jak w koncentracji po nanofiltracji, a dodatkowo jest wzbogacony w sód. W Tab. 19. przedstawiono pozostałe (uzupełnienie do Tab. 16) parametry fizykochemiczne, które nie podlegały zmianie podczas wymiany jonowej – związki organiczne oraz aniony, a także uwzględniony został sód, który uwolniony został z żywicy Kt-Na. Parametry te są zbliżone wartościami do jakości koncentratu NF pokazanego w Tab. 15. Rozbieżność wynika z ilości danych, to znaczy w Tab. 15. przedstawiono średnie parametry z wielu eksperymentów, natomiast w Tab. 19. znajdują się wyniki pojedynczego eksperymentu.

Tabela 19. Parametry fizykochemiczne filtratu po wymianie jonowej na Kt-Na

Parametr	Jednostka	F WJ	SAR	-	107±9
N <sub>og</sub>	mg N/L	20,2±5,1	SH	mg SH/L	6,34±1,12
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg N/L	4,31±1,38	OWO	mg C/L	39,3±5,4
P <sub>og</sub>	mg P/L	0,570±0,184	RWO	mg C/L	38,8±5,6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> /L	571±116	UV <sub>254</sub>	1/m	81,2±9,0
Cl <sup>-</sup>	mg Cl/L	456±98	SUVA <sub>254</sub>	L/mg C·m	2,06±0,2
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	mg BO <sub>3</sub> /L	0,257±0,016			

Jednym z kluczowych dla wzrostu roślin pierwiastków jest azot, który rośliny przyswajają głównie w dwóch postaciach – azotanów(V) i azotu amonowego [261] i obie te formy występują w F WJ. Na Kt-Na wymiana azotu amonowego nie była znacząca, dlatego jego zawartość wynosi średnio 10,4±1,6 mg N/L (Tab. 16), natomiast azotu azotanowego(V)



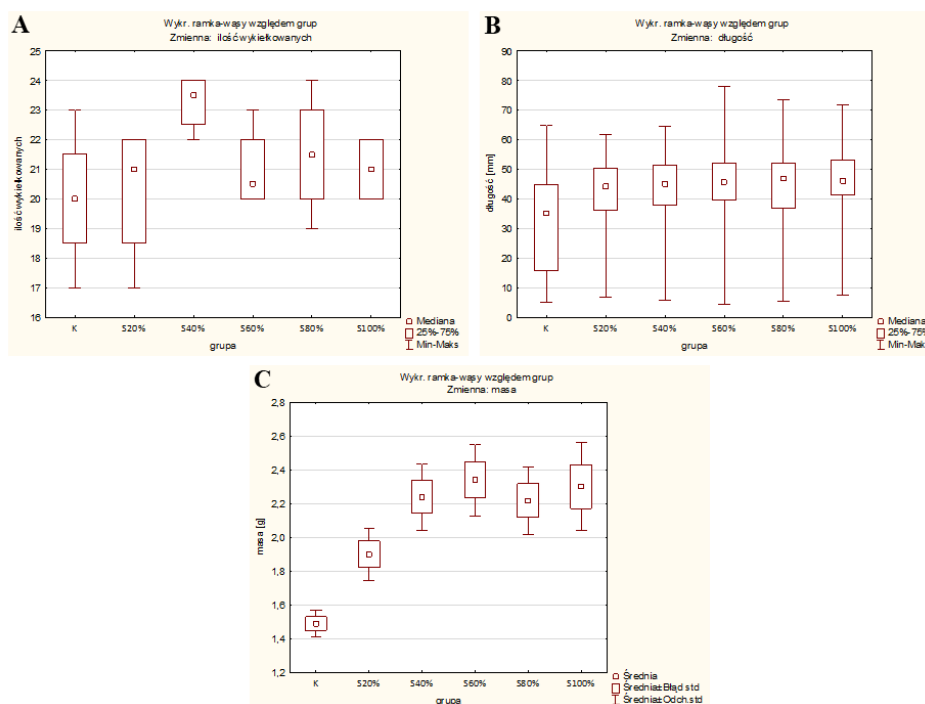
średnio  $4,31 \pm 1,38$  mg N/L, co sumarycznie z innymi formami daje średnią wartość azotu ogólnego  $20,2 \pm 5,1$  mg N/L. Występuje również inny makroskładnik – fosfor ogólny i jest go dużo mniej niż azotu (średnio  $0,570 \pm 0,184$  mg P/L), niemniej jego obecność może wspomóc działanie badanego roztworu jako biostymulatora. Ostatnim z makroskładników występującym w największym stężeniu jest siarka w postaci siarczanów ( $571 \pm 116$  mg  $\text{SO}_4/\text{L}$ ), w której to postaci jest pobierana z gleby i asymilowana przez rośliny do związków organicznych [261]. Z kationowych makroskładników w F WJ znajdują się potas ( $19,3 \pm 2,9$  mg K/L) oraz resztkowe ilości magnezu ( $2,47 \pm 0,37$  mg Mg/L) (Tab. 16). Mikroelementem występującym w największym stężeniu jest chlor w postaci chlorków ( $456 \pm 98$  mg Cl/L), a resztkowo z anionów występują również jony boranowe –  $0,257 \pm 0,016$  mg  $\text{BO}_3/\text{L}$ . Pozostałe mikroskładniki występują w formie kationów, więc ich stężenia są małe, ale występują wszystkie (oprócz manganu i molibdenu, które nie były mierzone): żelazo  $0,282 \pm 0,042$  mg Fe/L, miedź  $0,157 \pm 0,025$  mg Cu/L oraz cynk  $0,272 \pm 0,041$  mg Zn/L. Z pierwiastków korzystnych dla wzrostu roślin oznaczane były trzy: glin, nikiel oraz sód. Jonów glinu, podobnie jak kationowych mikroelementów była śladowa ilość ( $0,056 \pm 0,007$  mg Al/L), nieco więcej niklu –  $0,288 \pm 0,043$  mg Ni/L, natomiast najwięcej ze wszystkich pierwiastków było sodu, bo aż  $782 \pm 24$  mg Na/L. Wysoka zawartość sodu przy bardzo małej zawartości magnezu i wapnia powoduje, że współczynnik adsorpcji sodu jest bardzo wysoki ( $\text{SAR} = 107 \pm 9$ ). Może to być jednak pozytywny aspekt, ponieważ ze względu na swoje właściwości chemiczne może zastępować potas, dzięki czemu w okresach z niedoborem opadów, zwiększa on tolerancję roślin na suszę [262][127]. W F WJ są także związki organiczne, sprzyjające użyciu tego strumienia odpadowego jako biostymulatora, substancje humusowe w stężeniu  $6,34 \pm 1,12$  mg SH/L, ale również inne, o czym świadczy pomiar OWO –  $39,3 \pm 5,4$  mg C/L, w tym prawie cały węgiel organiczny występuje w formie rozpuszczonej (RWO  $38,8 \pm 5,6$  mg C/L.) Z kolei małe wartości  $\text{SUVA}_{254}$  ( $2,06 \pm 0,2$  L/mg C·m) informują, że występujące związki organiczne są głównie hydrofilowe o małych masach cząsteczkowych, więc będą łatwiej przyswajalne przez rośliny.

### *Wpływ filtratu po wymianie jonowej na ilość wykiełkowanych nasion, długość kiełków i ich biomasę*

Zgodnie z procedurą przeprowadzania testów biostymulacji roślin opisaną w rozdziale 4.3.5, po tygodniu wzrostu kiełki rzodkiewki zebrano i w pierwszej kolejności dokonano pomiarów ilości wykiełkowanych nasion, długości oraz masy mokrych kiełków. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 21.

Mediana w każdej z grup badawczych (kontrola i roztwory w których filtrat po WJ stanowił 20, 40, 60, 80 i 100%) ilości wykiełkowanych nasion wynosi ponad 20 na 25 zasadzonych. Dzięki temu uzyskano duże licznosci w grupach, zwiększając ilość danych w kolejnych badaniach statystycznych innych parametrów. Użyto nasion komercyjnie dostępnych, a nie certyfikowanych, więc nie było gwarancji, że wszystkie nasiona wykiełkują. Dzięki tak licznej ilości nasion, które wykiełkowały, w każdej grupie badawczej dokonano od 80 (grupa kontrolna) do 93 (grupa stężenia 40%) pomiarów długości. Sumarycznie wykiełkowało 508 kiełków na 600 nasion. Najkrótsze kiełki w każdej grupie osiągnęły jedynie 5 mm, za to najdłuższe osiągnęły ok. 80 mm. Średnio kiełki w grupach badawczych (20-100%) są dłuższe od próby kontrolnej kolejno o 32%, 38%, 44%, 42% oraz 44%. Między grupami zauważono dodatkowo, że w bardziej rozcieńczonym F WJ (20-40%) najdłuższe kiełki odpowiadają długości najdłuższych kiełków grupy kontrolnej. Najdłuższe kiełki uzyskano w grupie stężenia 60%, a następnie wraz ze wzrostem udziału filtratu po WJ długość kiełków wykazuje tendencję spadkową. Na podstawie tych pomiarów można stwierdzić, że istnieje zależność między zawartością filtratu w przygotowanym roztworze biostymulującym a długością kiełków. Większy wpływ filtratu obserwuje się analizując wartości mokrej biomasy roślin. W tym wypadku średnia biomasa w grupach badawczych jest większa, kolejno o 28%, 50%, 57%, 49% oraz 55% w porównaniu do grupy kontrolnej. Wpływ najmniejszej zawartości F WJ jest zatem niewielki, za to w pozostałych grupach (40-100%) wartości średnie są do siebie bardzo zbliżone.

W celu sprawdzenia, czy wpływ F WJ jest znaczący, przeprowadzono analizę istotności statystycznej. Rozkład danych ilości wykiełkowanych w grupie stężenia 100% jest inny niż normalny ( $p=0,024$  w teście Shapiro-Wilka), więc badanie różnic statystycznie istotnych przeprowadzono według statystyk nieparametrycznych. Wyniki tego porównania nie wykazały różnic statystycznie istotnych w ilości wykiełkowanych nasion. Ze względu na rozkład danych inny niż normalny skategoryzowany wykres ramka-wąsy (Rys. 21A) przedstawia medianę ilości wykiełkowanych nasion w każdej z grup. Choć wykres ramka-wąsy sugeruje największą ilość wykiełkowanych nasion w grupie stężenia 40%, to jednak brak różnic statystycznie istotnych w teście Kruskala-Wallisa jasno wskazuje, że nie jest to przyczyna wpływu tego konkretnego stężenia na mierzony parametr.



Rysunek 21. Skategoryzowane wykresy ramka-wąsy zmiennych: A - ilość wykiełkowanych; B - długość kielków; C - mokra biomasa przy użyciu filtratu po wymianie jonowej jako biostymulatora

Podobnie jak w przypadku ilości wykiełkowanych nasion, również rozkład długości kielków w grupach jest inny niż normalny ( $p < 0,05$  w teście Shapiro-Wilka), stąd badanie różnic statystycznie istotnych przeprowadzono z użyciem testów nieparametrycznych. Wykazano, że dla poziomu ufności  $p < 0,05$  w teście Kruskala-Wallisa istnieją różnice statystycznie istotne we wszystkich grupach badawczych względem grupy kontrolnej. Różnice widać już na wykresie ramka-wąsy (Rys. 21B) oraz na zdjęciach na Rys. 22, gdzie grupa kontrolna wyraźnie odstaje od pozostałych grup badawczych. Ze względu na rozkład danych inny niż normalny na wykresie przedstawiono mediany, które w grupach 20-100% mieściły się w zakresie 40-50 mm, podczas gdy w grupie kontrolnej były poniżej 40 mm. Także rozkład danych w kwartylach 25-75% był znacznie większy w grupie kontrolnej niż w pozostałych grupach. Wartości minimalne były bardzo zbliżone i sięgały zaledwie kilku mm, natomiast wartości maksymalne osiągnięto znacząco większe w grupach o zwiększonym udziale F WJ (60-100%) do blisko 80 mm, a w grupach 20% i 40% wartości maksymalne zbliżone były do grupy kontrolnej i wynosiły nieco ponad 60 mm. Można zatem stwierdzić, że F WJ ma zatem znaczny wpływ na wzrost roślin.



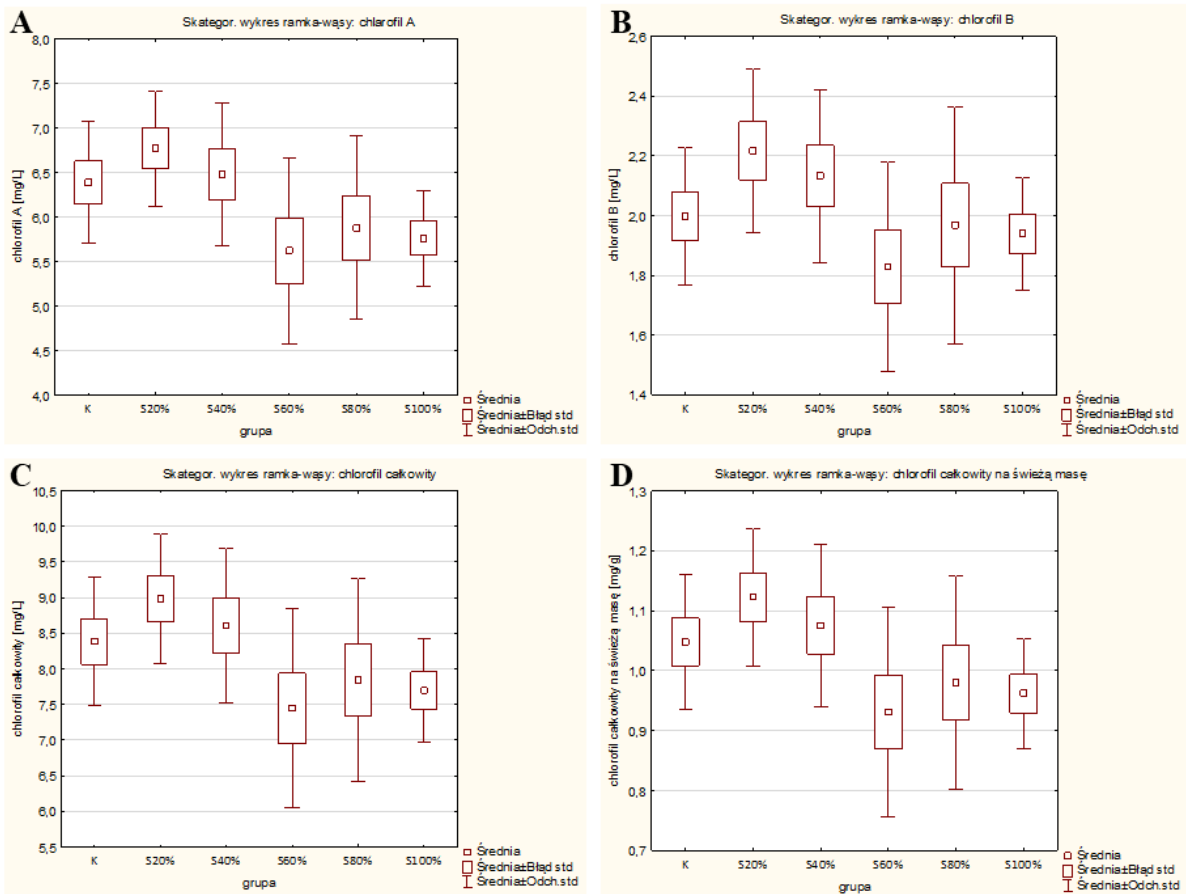
Rysunek 22. Wzrost poszczególnych grup: kontrolnej (1) i badawczych (2 – 20%, 3 – 40%, 4 – 60%, 5 – 80%, 6 – 100% F WJ) pierwszego dnia, po 2, 4 i 6 dniach przy użyciu filtratu po wymianie jonowej jako biostymulatora

W teście Shaphiro-Wilka rozkład danych biomasy kielków rzodkiewki jest normalny ( $p > 0,05$ ), a wariancja jednorodna ( $p > 0,05$  w teście Browna-Forsythe'a), a więc zróżnicowanie wyników w grupach jest podobne. Zatem można było wykonać badanie różnic statystycznie istotnych z użyciem testów parametrycznych, w tym wypadku testu Tukeya dla równych licznosci. Dla poziomu ufności  $p = 0,05$  wykazano różnice statystycznie istotne w grupach stężeń 40%, 60%, 80% oraz 100% względem grupy kontrolnej oraz między grupami 20% i 60% względem siebie. Różnice widoczne są także na wykresie ramka-wąsy (Rys. 21C); grupy stężeń 40-100% wyraźnie odbiegają wartościom od grupy 20%, a jeszcze bardziej od grupy kontrolnej. Średnia wartość w tych grupach wynosiła ponad 2,2 g, w grupie 20% - 1,90 g, a w grupie kontrolnej jedynie 1,49 g. Największą wartość średnią zmierzono w grupie stężenia 60% - 2,34 g, stąd też wykazanie różnic statystycznie istotnych względem grupy 20%. Pozwala to wnioskować, że F WJ ma wpływ również na ilość wyhodowanej biomasy.

### *Wpływ filtratu po wymianie jonowej na stężenie chlorofilu*

Dokonano również oceny wpływu F WJ na stężenie chlorofilu mierzonego klasyczną metodą ekstrakcji oraz za pomocą chlorofilomierza. Średnie wartości tych parametrów w grupach badawczych przedstawiono na Rys. 23 i Rys. 24.

Średnie wartości stężenia chlorofilu A, uwzględniając odchylenie standardowe pomiarów, są we wszystkich grupach zbliżone. Niemniej jednak średnie w grupach badawczych stężeń 20% i 40% są nieznacznie większe od grupy kontrolnej, odpowiednio o 6% i 1%. Wartości błędów i odchyleń standardowych są także podobne do siebie, co świadczy o podobnej jednorodności w tych grupach badawczych. W kolejnych grupach stężeń obserwuje się negatywny wpływ bardziej skoncentrowanego F WJ na średnie stężenie chlorofilu A. W grupach tych średnie wartości są mniejsze niż w grupie kontrolnej o 12% (w grupie 60%), 8% (w grupie 80%) oraz 10% (w grupie 100%). W grupach 60% i 80% liście cechowały się jednak większą różnorodnością, co można zaobserwować przez największe odchylenia standardowe, sięgające wartościom średnim grupy kontrolnej, dla stężeń 20% i 40%. Dopiero grupa największego stężenia F WJ (100%) charakteryzowała się faktycznie najmniejszą różnorodnością i można wnioskować, że jedynie w tej grupie wykazuje się rzeczywisty inhibujący wpływ tak dużego stężenia składników obecnych w F WJ na ilość chlorofilu A. Podobna zależność charakteryzuje średnie stężenia chlorofilu B: uzyskano większe średnie stężenie o 11% i 7% oraz mniejsze o 8%, 2% i 3% w kolejnych grupach badawczych względem kontroli. Można zaobserwować, że dla chlorofilu B wartości średnie w grupach 60-100% są bardziej zbliżone do średniej wartości kontroli niż w przypadku chlorofilu A. Ostatecznie uzyskano wartości średnie zawartości chlorofilu całkowitego (także chlorofilu całkowitego na jednostkę masy) większe od średniej grupy kontrolnej o 7% w grupie stężenia 20% F WJ oraz 3% w grupie 40%. Z kolei mniejsze w grupach stężeń 60% (o 11%), 80% (o 6%) i 100% (o 8%). Wartości te są zbliżone do uzyskanych wyników stężenia chlorofilu A, ponieważ udział tej formy chlorofilu w chlorofilu całkowitym wynosi  $\frac{3}{4}$ .

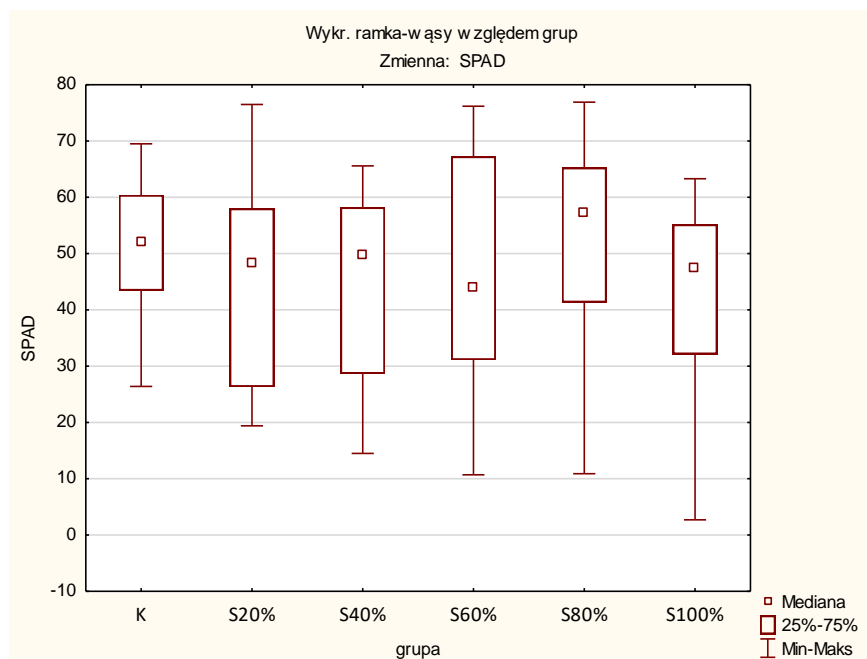


Rysunek 23. Skategoryzowane wykresy ramka-wąsy zmiennych stężenia: A - chlorofilu A; B - chlorofilu B; C - chlorofilu całkowitego; D - chlorofilu całkowitego z uwzględnieniem mokrej biomasy przy użyciu filtratu po wymianie jonowej jako biostymulatora

Dla stężenia chlorofilu A i B oraz całkowitego, będącego w tym przypadku sumą chlorofilu A i B, a także chlorofilu całkowitego w jednostce masy przeprowadzono osobne badania statystyczne. W każdym przypadku uzyskano ten sam schemat: rozkłady danych były normalne, wariancje jednorodne i brak różnic statystycznie istotnych ( $p > 0,05$  w teście Tukeya dla równych licznosci). W przypadku chlorofilu A (Rys. 23A) największe średnie stężenia oznaczono kolejno dla grup 20% (6,77 mg/L), 40% (6,47 mg/L) oraz kontroli (6,39 mg/L). Większe udziały F WJ skutkowały zmniejszeniem stężenia chlorofilu A, które średnio wynosiły poniżej 6 mg/L. Wskazuje to, że dla zawartości chlorofilu A, mimo braku różnic statystycznie istotnych, większe korzyści powoduje użycie bardziej rozcieńczonego F WJ. Wartości te są jednak bardzo zbliżone dla grupy kontrolnej, więc możemy zauważyć tutaj bardziej brak fitotoksyczności. Podobne rozkłady można zauważyć w przypadku stężenia chlorofilu B (Rys. 23B). Zwłaszcza dla grup 20% i 40%, które są porównywalne, ale jednak większe od grupy kontrolnej, a średnie stężenie chlorofilu B wynosiło w nich kolejno 2,22 mg/L, 2,13 mg/L i 1,99 mg/L. Pozostałe grupy są bardziej zbliżone do grupy

kontrolnej niż w przypadku stężenia chlorofilu A, a średnie stężenia chlorofilu B wynosiły 1,97 mg/L (grupa 80%), 1,94 mg/L (100%) oraz 1,83 mg/L (60%). Analizując zawartość chlorofilu B zaobserwowano, że we wszystkich grupach występował większy błąd standardowy i odchylenie standardowe niż w pomiarach chlorofilu A, co później wpływa na zbliżenie wartości grup względem siebie na wykresie ramka-wąsy stężenia chlorofilu całkowitego. Po zsumowaniu zawartości obu rodzajów chlorofilu (chlorofil całkowity – Rys. 23C) oraz uwzględniając masy naważki biomasy liści wziętych do badań (chlorofil całkowity na świeżą masę – Rys. 23D) porównano również te parametry statystycznie. Wykresy ramka-wąsy są identyczne w rozkładzie danych, jedynie wartości na osi rzędnych są różne, co wynika ze zmiany jednostki (po uwzględnieniu masy). Ze względu na to, że chlorofil A ma większy udział w chlorofilu całkowitym, wykresy ramka-wąsy są bardziej zbliżone do wykresu ramka-wąsy dla stężenia chlorofilu A. Dla najlepiej prezentującej się grupy 20% osiągnięto stężenie chlorofilu całkowitego 8,98 mg/L i 1,12 mg/g mokrej biomasy. Z kolei w grupie kontrolnej i najgorszej (60%) uzyskano kolejno stężenia 8,38 mg/L i 1,05 mg/g oraz 7,45 mg/L i 0,93 mg/g. Pomimo że nie wykazano różnic statystycznie istotnych między grupami badawczymi a kontrolną, to jednak uzyskane średnie wartości chlorofilu wskazują na większą przydatność bardziej rozcieńczonego F WJ, szczególnie gdy stanowi on 20% roztworu użytego jako biostymulator.

Drugim sposobem kontroli zawartości chlorofilu w liściach był pomiar z użyciem chlorofilomierza SPAD. Podczas gdy do ekstrakcji chlorofilu używano biomasy wielu liści kielków rzodkiewki, o tyle chlorofilomierzem mierzono ilość chlorofilu w pojedynczych liściach – w pięciu losowo wybranych liściach w każdej szalce. Stąd też inny rozkład wyników niż w przypadku chlorofilu mierzonego metodą spektrofotometryczną. Tylko w grupie stężenia 80% uzyskano średnio taką samą zawartość chlorofilu względem grupy kontrolnej, natomiast jest ona niższa w grupach stężeń 20% (o 13%), 40% (o 11%), 60% (o 8%) i 100% (o 19%). Na Rys. 24 można też zaobserwować, że wraz ze wzrastającym stężeniem F WJ maleje oznaczana minimalna zawartość chlorofilu, co potwierdza oznaczanie spektrofotometryczne, że lepsze z punktu widzenia wzrostu kielków rzodkiewki są niższe stężenia F WJ.



Rysunek 24. Skategoryzowany wykres ramka-wąsy stężenia chlorofilu mierzonego przy użyciu chlorofilomierza SPAD w liściach kielków rzodkiewki przy użyciu filtratu po wymianie jonowej jako biostymulatora

Rozkład danych uzyskanych podczas pomiarów przy użyciu chlorofilomierza SPAD jest inny niż normalny, z kolei badanie testem Kruskala-Wallisa nie wykazało różnic statystycznie istotnych dla poziomu ufności  $p=0,05$ . Na wykresie ramka-wąsy (Rys. 24) można zaobserwować, że mediana w każdej grupie zbliżona jest do wartości 50, a żadna grupa nie wyróżnia się szczególnie. Można także zauważyć, że ze wzrostem udziału F WJ mniejsza jest wartość minimalna, co wskazuje, tak jak w przypadku pomiarów spektrofotometrycznych, że mniejsze udziały F WJ są korzystniejsze dla hodowli kielków rzodkiewki. Niemniej nawet przy większych zawartościach F WJ nie obserwuje się jego fitotoksyczności.

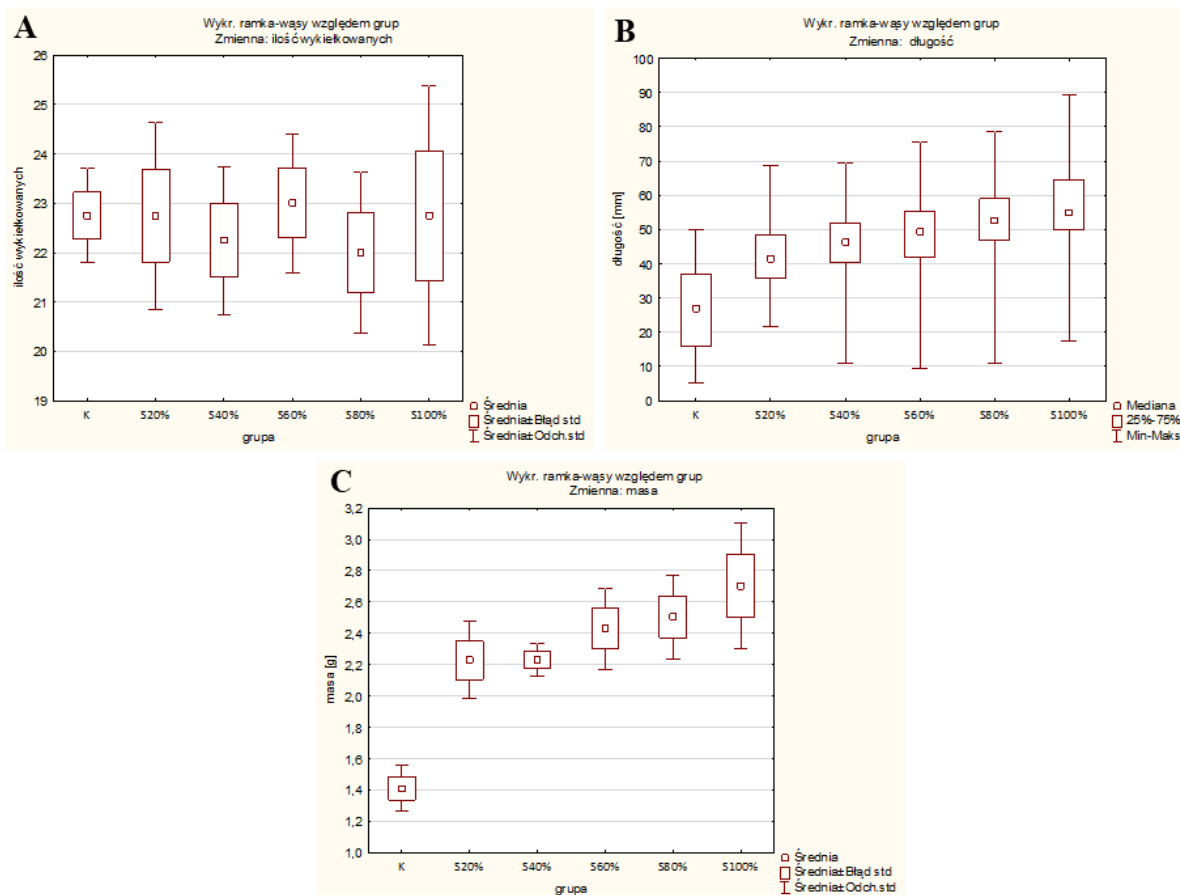
### 5.3.2. Analiza właściwości biostymulujących koncentratu po nanofiltracji

Koncentrat po nanofiltracji, oprócz tego, że może podlegać dalszej obróbce celem wyselekcjonowania z niego kationów wapnia i magnezu, sam stanowi mieszaninę związków organicznych i mineralnych, które mogą biostymulować wzrost roślin. Dlatego też do zagospodarowania koncentratu po nanofiltracji zastosowano podejście dwutorowe: odzysk składników w postaci płynnego biostymulatora oraz odzysk kationów wapnia i magnezu celem strącania soli, co zaprezentowano w dalszej części pracy w rozdziale 5.4.



## *Wpływ koncentratu po nanofiltracji na ilość wykiełkowanych nasion, długość kielków i ich biomasę*

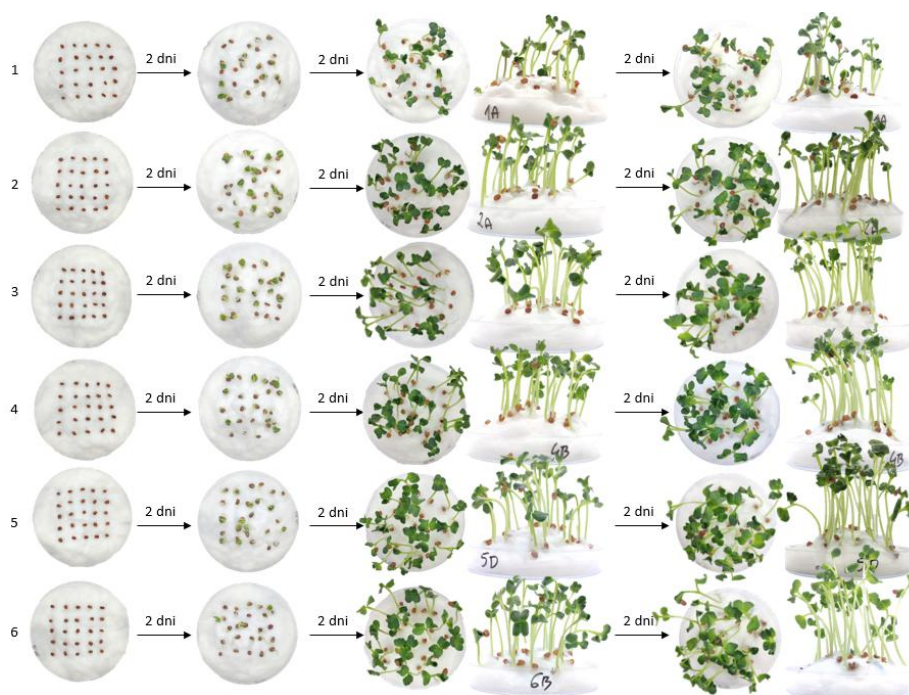
W pierwszej kolejności oceniono wpływ K NF na ilość wykiełkowanych nasion, długość i masę mokrych kielków. Średnia liczba nasion, z których wyrosły kielki była bardzo zbliżona do siebie we wszystkich grupach, dzięki czemu ilość kielków poddawanych dalszym analizom wynosiła od 88 (w grupie stężenia 80%) do 92 (w grupie udziału K NF 60%). Sumaryczna ilość nasion, które wykiełkowały wyniosła 541 na 600 użytych w testach. Na wykresie ramka-wąsy (Rys. 25B) oraz na zdjęciach na Rys. 26. wyraźnie można zaobserwować zmianę w długościach kielków wraz ze wzrastającym udziałem K NF, uzyskując najdłuższe kielki dla grupy nierozcieńzonego koncentratu. W grupach badawczych od 20% do 100% uzyskano średnio dłuższe kielki od grupy kontrolnej, kolejno o 57%, 70%, 79%, 94% i 110%. Grupa kontrolna znacząco odstaje od grup badawczych, dzięki czemu można stwierdzić, że już najmniejsza ilość K NF (20%) wpływa pozytywnie na wzrost kielków. Minimalne wartości w grupach badawczych mieszczą się w zakresie 10-20 mm, podczas gdy wartości maksymalne wykazują tendencję wzrostową wraz ze zwiększającym się udziałem K NF, osiągając w grupie 100% niemalże 90 mm, co jest już wartością bliską maksymalnej, ze względu na wysokość kapturka, którym były nakrywane szalki Petriego. Im więcej dłuższych kielków, tym większa ich masa, co obserwuje się na Rys. 25. W przypadku tego parametru, grupa kontrolna jeszcze bardziej odstaje od grup badawczych niż w pomiarach długości. Ponownie obserwuje się także wzrost średniej masy mokrych kielków wraz ze wzrostem stężenia K NF, z wyjątkiem grupy stężenia 40%, gdzie średnia wartość biomasy jest równa średniej grupy 20%. Grupa ta jest także dużo bardziej jednorodna od pozostałych – wyznaczone zostały bardzo małe błędy i odchylenia standardowe. Ma to jednak charakter przypadkowy, niepowiązany ze stężeniem K NF. Podobnie jak przy pomiarach długości, wszystkie pomiary masy w grupach badawczych są procentowo dużo większe od grupy kontrolnej: o 58% (w grupach 20% i 40%), o 72% (w grupie 60%), o 78% (w grupie 80%) i o 92% (w grupie 100%). Tak duże wartości długości i masy wskazują, że istnieje znaczny wpływ stężenia K NF na właściwości biostymulujące wzrost roślin, co powinno zostać potwierdzone w badaniu statystycznej istotności różnic.



Rysunek 25. Skategoryzowane wykresy ramka-wąsy zmiennych: A - ilość wykiełkowanych nasion; B - długość kielków; C - mokra biomasa przy użyciu koncentratu po nanofiltracji jako biostymulatora

Rozkład danych ilości wykiełkowanych nasion rzodkiewki jest normalny, a wariancje są jednorodne, jednakże badanie testem Tukeya dla równych ilości w grupach nie wykazało różnic statystycznie istotnych. Podobnie jak w przypadku wcześniej opisanych badań nad wpływem F WJ jako biostymulatora (rozdz. 5.3.1), niewykiełkowanie niektórych nasion wiąże się raczej z użyciem nasion niecertyfikowanych, a więc bez gwarancji wzrostu wszystkich nasion. Mimo to na wykresie ramka-wąsy (Rys. 25A) możemy zauważyć, że średnia we wszystkich grupach była w zakresie 22-23 wykiełkowanych nasion na 25 zasadzonych, co jest dobrym wynikiem jak na użycie nasion niecertyfikowanych. Największy błąd standardowy obliczony został w grupie udziału 100%, niemniej brak różnic statystycznie istotnych wskazuje, że nie wpływa na to zawartość K NF. Rozkład danych długości kielków jest inny niż normalny (wartość p w grupach stężeń 40%-80% oraz w grupie kontrolnej jest mniejszy niż 0,05 w teście Shaphiro-Wilka), a więc badanie różnic statystycznie istotnych przeprowadzono z użyciem testów nieparametrycznych. W tym przypadku w teście Kruskala-Wallisa z porównania wielu grup niezależnych wykazano

występowanie różnic statystycznie istotnych między: grupami 20-100% względem kontroli, grup 60-100% względem grupy 20%, grup 80% i 100% względem grupy 40% oraz grupy 100% względem 60%. Badanie to wykazało najwięcej różnic statystycznie istotnych nie tylko względem kontroli, ale także grupami między sobą. Zatem wpływ K NF na długości kiełków jest zdecydowanie istotny i chcąc hodować wysokie rośliny powinno stosować się nierozcieńczony koncentrat po NF.



Rysunek 26. Wzrost poszczególnych grup: kontrolnej (1) i badawczych (2 – 20%, 3 – 40%, 4 – 60%, 5 – 80%, 6 – 100% K NF) pierwszego dnia, po 2, 4 i 6 dniach w testach z użyciem koncentratu po NF jako biostymulatora

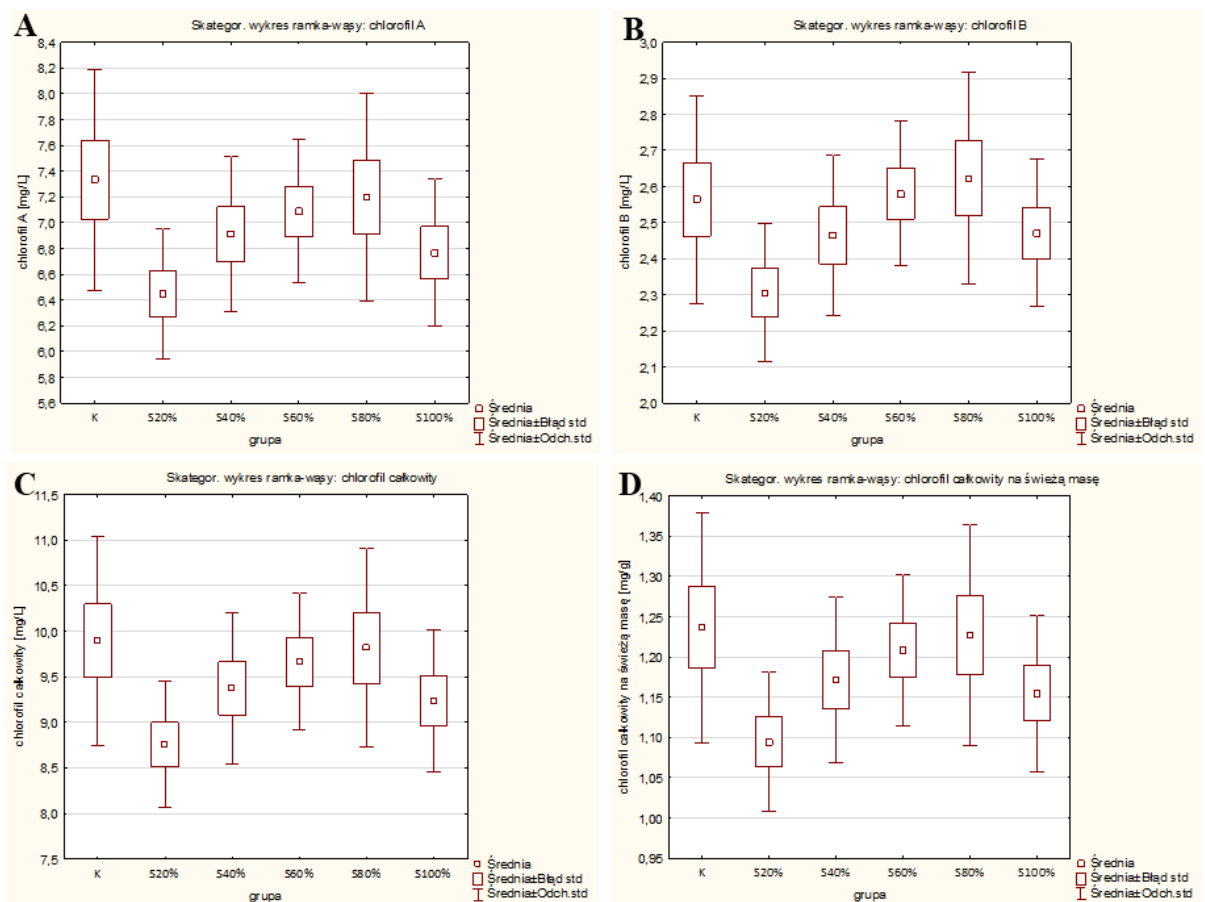
Masa mokrej biomasy kiełków również wykazuje rozkład danych normalny, jednorodnie wariacje, natomiast różnice statystycznie istotne w teście Tukeya dla równych licznosci w grupach wykazują wszystkie grupy badawcze 20-100% względem grupy kontrolnej. Ma to bezpośredni związek z długością kiełków; im więcej długich kiełków, tym większa masa świeżo ściętych roślin. Jednakże nie zaobserwowano w tym przypadku wystąpienia różnic statystycznie istotnych między grupami badawczymi, jedynie względem kontroli. Na wykresie ramka-wąsy (Rys. 25C) można zaobserwować wyraźną różnicę między grupą kontrolną, gdzie średnia masa wyniosła 1,41 g, a grupami badawczymi 20-100%, gdzie średnie masy wyniosły kolejno 2,23 g, 2,23 g, 2,43 g, 2,51 g oraz 2,70 g. Dla grupy największego stężenia jest to zatem niemalże dwukrotnie więcej w porównaniu do grupy kontrolnej. W grupach badawczych (20-100%) tak jak w przypadku długości, tak tutaj widoczna jest tendencja wzrostowa wraz ze zwiększającym się udziałem K NF. Zmiany te,

mimo że nie są statystycznie istotne, to jednak obserwowalne. Na masę kiełków udział K NF ma zatem również wpływ, sugerując wykorzystanie K NF nierozcieńczonego jako biostymulatora wzrostu roślin.

### *Wpływ koncentratu po nanofiltracji na stężenie chlorofilu*

Oceny wpływu K NF na zawartość chlorofilu dokonano na podstawie zestawienia dwóch rodzajów pomiarów: spektrofotometrycznego oraz z użyciem chlorofilomierza SPAD, jak tak w badaniu wpływu F WJ opisanego w rozdziale 5.3.1.

Średnie stężenie chlorofilu A (Rys. 27A) we wszystkich grupach badawczych jest mniejsze niż w grupie kontrolnej, kolejno o 12%, 6%, 3%, 2% i 8% (w grupach od 20% do 100%). Szczególnie grupa 80% jest bardzo podobna do grupy kontrolnej: zbliżone wartości średnie oraz podobna różnorodność pomiarów – zbliżone wartości błędów i odchylenia standardowego. Inaczej jest w przypadku chlorofilu B (Rys. 27B), ponieważ jedynie grupy stężeń 20%, 40% i 100% wykazują średnie wartości mniejsze od grupy kontrolnej, kolejno o 10% i o 4% (tylko samo dla grup 40% i 100%). Natomiast w grupie stężenia 60% średnio o 1% jest więcej chlorofilu B, a w grupie 80% o 2%. Podobnie jak w przypadku chlorofilu A, widoczne jest podobieństwo grupy stężenia 80% do grupy kontrolnej w wartościach średnich, wielkości błędów i odchylenia standardowego. Chlorofil A stanowi  $\frac{3}{4}$  całkowitej zawartości chlorofilu. Dlatego też średnie stężenie chlorofilu całkowitego oraz chlorofilu całkowitego odniesionego do masy naważki liści (Rys. 27C i D), wykazuje zbliżoną tendencję do średniego stężenia chlorofilu A w porównaniu grup badawczych z grupą kontrolną. Średnio chlorofilu całkowitego jest mniej we wszystkich grupach badawczych, kolejno od grupy 20% do 100% o 12%, 5%, 2%, 1% i 7%. Widać zatem, że grupy 60% i 80% są najbliższe kontroli, a zatem są neutralne pod względem właściwości biostymulujących.

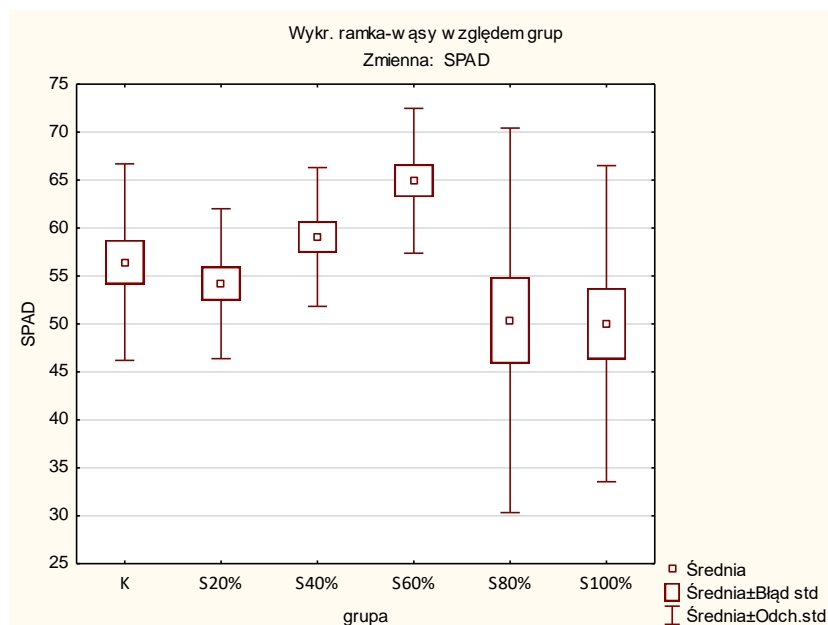


Rysunek 27. Skategoryzowane wykresy ramka-wąsy zmiennych stężenia: A - chlorofilu A; B - chlorofilu B; C - chlorofilu całkowitego; D - chlorofilu całkowitego z uwzględnieniem mokrej biomasy w testach z użyciem koncentratu po nanofiltracji jako biostymulatora

Tak jak w przypadku użycia F WJ jako biostymulatora wzrostu roślin, także w badaniach z użyciem K NF dla stężenia chlorofilu A i B oraz całkowitego, a także chlorofilu całkowitego w przeliczeniu na jednostkę masy przeprowadzono osobne badania statystyczne. W każdym badaniu uzyskano ten sam schemat: rozkłady danych były normalne, wariancje jednorodne i stwierdzono brak różnic statystycznie istotnych. Inaczej natomiast rozkładają się dane na wykresach ramka-wąsy (Rys. 27). Największe stężenie chlorofilu A (Rys. 27A) oznaczono w grupie kontrolnej - średnio 7,33 mg/L. Jednakże błąd standardowy oraz odchylenie standardowe były na tyle duże, że wynik grupy kontrolnej nie wpływa niekorzystnie na badanie różnic statystycznie istotnych. Grupy badawcze 20-100% wykazują natomiast najpierw wzrost średniego stężenia chlorofilu A od 6,45 mg/L (w grupie 20%) do 7,20 mg/L (w grupie 80%), a na końcu dla grupy 100% spadek do stężenia 6,77 mg/L. Różnice są jednak niewielkie, więc K NF nie wpływa fitotoksycznie na kondycję roślin oznaczoną poprzez stężenie chlorofilu A. Podobne rozkłady można zauważyć

w przypadku stężenia chlorofilu B (Rys. 27B). Grupy badawcze wykazują identyczną tendencję w stężeniu chlorofilu B, to znaczy wzrost średniego stężenia w grupach 20-80% oraz spadek w grupie 100%. Inaczej natomiast charakteryzuje się stężenie chlorofilu B w grupie kontrolnej - średnie stężenie jest porównywalne do grupy 60% i 80%; i wynoszą 2,56 mg/L (kontrola), 2,58 mg/L (60%) oraz 2,62 mg/L (80%). Średnie stężenia dla grup 40% i 100% są zbliżone do siebie - wynoszą kolejno 2,46 mg/L i 2,47 mg/L. Najmniejsze stężenie chlorofilu B (2,31 mg/L) uzyskano dla największego rozcieńczenia - zawartość 20% K NF. Ze względu jednak na duże rozbieżności w wynikach, oznaczone jako odchylenie standardowe, nie można stwierdzić, że udział K NF ma istotny wpływ na stężenie chlorofilu B. Po zsumowaniu zawartości obu rodzajów chlorofilu (chlorofil całkowity – Rys. 27C) oraz uwzględnieniu masy nawózki biomasy liści wziętych do badań (chlorofil całkowity na świeżą masę – Rys. 27D) porównano również te parametry statystycznie. Wykresy ramka-wąsy są identyczne w rozkładzie danych, jedynie wartości na osi Y są różne, co wynika ze zmiany jednostki (po uwzględnieniu masy). Ze względu na to, że to chlorofil A ma większy udział w chlorofilu całkowitym, wykresy ramka-wąsy są bardziej zbliżone do wykresu ramka-wąsy dla stężenia chlorofilu A. Dla najlepiej prezentującej się grupy 80% osiągnięto stężenie chlorofilu całkowitego 9,82 mg/L i 1,23 mg/g mokrej biomasy, które są zbliżone do grupy kontrolnej, w której osiągnięto średnie stężenie chlorofilu całkowitego 9,89 mg/L i 1,24 mg/g. Z kolei w najgorszej grupie (20%) średnie stężenie chlorofilu całkowitego wyniosło 8,75 mg/L i 1,09 mg/g. Brak różnic statystycznie istotnych w stężeniu chlorofilu w liściach wyhodowanych roślin wskazuje na brak właściwości biostymulujących.

W badaniu zawartości chlorofilu z użyciem chlorofilomierza SPAD (Rys. 28) zależności między grupami badawczymi i kontrolną są inne niż w przypadku pomiarów spektrofotometrycznych. Przede wszystkim średnie wartości chlorofilu w grupach stężenia 40% i 60% są większe od kontroli o 5% i 15%. Średnia wartość w grupie 20% jest mniejsza jedynie o 4%, a w grupach 80% i 100% o 11%. W pomiarach SPAD widoczne jest także, że liście kiełków w grupach 20%-60% są dużo bardziej jednorodne – o małych wartościach błędów i odchylen standardowych. Zwłaszcza porównując je z grupami stężeń 80% i 100%, gdzie zakres odchylenia standardowego wynosi od 30 do 70.



Rysunek 28. Skategoryzowany wykres ramka-wąsy stężenia chlorofilu mierzonego poprzez SPAD przy użyciu koncentratu po nanofiltracji jako biostymulatora

Poddając dane analizie statystycznej, ustalono, że rozkład danych jest normalny, jednakże nie uzyskano jednorodności wariancji, co oznacza, że różnorodność uzyskanych wyników w poszczególnych grupach nie jest podobna, co można zauważyć na wykresie ramka-wąsy (Rys. 28). Ponadto w pomiarze z użyciem chlorofilomierza SPAD uzyskano różnice statystycznie istotne między grupą 60% względem 20%, 80% i 100%, czego nie stwierdzono stosując pomiar spektrofotometryczny. Jak można jednak zauważyć, odchylenia standardowe w grupach 80% i 100% są bardzo duże, wynoszą kolejno 20,0 i 16,5; średnie natomiast wynoszą 50, co przełożyło się na oznaczenie różnic statystycznie istotnych względem grupy 60%, w której średnia wielkość SPAD wyniosła 64,9. Badania spektrofotometryczne wskazywały udział K NF równy 80% jako najlepszy dla uzyskania dużego stężenia chlorofilu; badanie SPAD również wskazuje konieczność rozcieńczenia K NF, w tym przypadku do stężenia 60%. W grupie kontrolnej średni wynik SPAD wynosi  $56,5 \pm 10,2$ , a różnic statystycznie istotnych nie ustalono w grupach badawczych względem niej, co świadczy także o potwierdzeniu braku fitotoksyczności K NF na kiełki rzodkiewki.

### 5.3.3. Porównanie obu surowców jako biostymulatorów wzrostu roślin

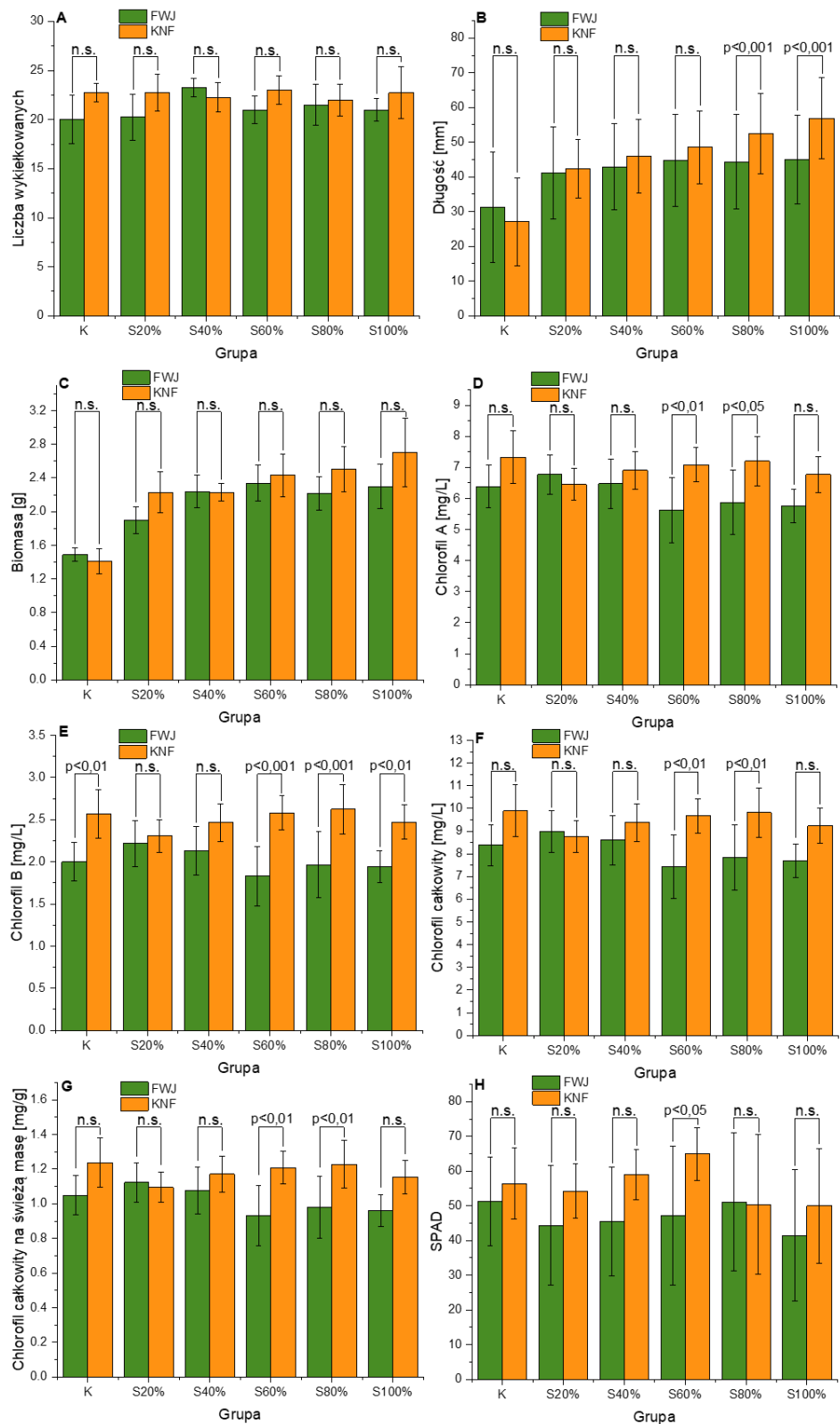
Dokonano również porównania wpływu filtratu po wymianie jonowej prowadzonej na Kt-Na oraz koncentratu po nanofiltracji na wzrost kiełków rzodkiewki wraz z analizą statystyczną między poszczególnymi grupami badawczymi.

Średnia ilości wykiełkowanych nasion (Rys. 29A) w przypadku użycia F WJ jest mniejsza niż gdy używano K NF jako biostymulatora, jednakże dla obu surowców nie wykazano różnic statystycznie istotnych. Tak jak wspomniano wcześniej nie użyto w badaniach nasion certyfikowanych, więc liczba roślin, które wzrosły jest zupełnie przypadkowa. Nie wykazano również różnic statystycznie istotnych między ilością wykiełkowanych nasion w poszczególnych grupach badania F WJ i K NF. W każdej grupie średnio wyrosło około 20 nasion na szalkę, co pozwoliło na uzyskanie dużej ilości materiału do pomiaru innych parametrów.

Parametry długości kiełków (Rys. 29B) oraz ich masy (Rys. 29C) są ze sobą skorelowane. Wyższe łodygi przekładają się na większą masę, co widać także na wykresach porównawczych. Chociaż w przypadku grupy kontrolnej w testach użycia F WJ stwierdzono większe wartości długości i masy niż w grupie kontrolnej w testach z K NF, to jednak przy najmniejszym stężeniu K NF wartości obydwu mierzonych parametrów są większe niż zmierzone dla najmniejszego stężenia F WJ. Na wykresach porównawczych widać także, że użycie K NF skutkuje tendencją wzrostową wraz ze wzrostem stężenia K NF, podczas gdy użycie F WJ powoduje, że wartości ilości biomasy i długości kiełków początkowo rosną ze wzrostem zawartości F WJ, ale już od 40% można zaobserwować wypłaszczenie trendu wzrostu i masy. Ta zależność powoduje, że w zestawieniu tych samych grup stężeń 80% i 100% F WJ i K NF występują różnice statystycznie istotne na poziomie ufności  $p < 0,001$  w pomiarach długości kiełków. Między grupami nie występują jednak różnice statystycznie istotne w zestawieniu mas tych grup.

Mimo że w użyciu obu roztworów i dla obu parametrów (długości kiełków i ilości biomasy) wykazano różnice statystycznie istotne względem grup kontrolnych (i nie tylko), to jednak porównanie obu roztworów wskazuje na widocznie lepsze zastosowanie nierozcieńzonego koncentratu po nanofiltracji niż filtratu po wymianie jonowej, co potwierdza również badania statystyczne między surowcami. Zmniejszenie stężenia kationów w koncentracie i zastąpieniem ich kationem sodu podczas wymiany jonowej znacząco wpływa na długość i masę wyhodowanych roślin, niemniej jednak wszystkie grupy badawcze wykazały tendencję wzrostową względem grup kontrolnych.





Rysunek 29. Wpływ rodzaju biostymulatora na wzrost roślin. A – liczba wykiełkowanych roślin; B – długość kielków; C – mokra biomasa; D – stężenie chlorofilu A; E – stężenie chlorofilu B; F – stężenie chlorofilu całkowitego; G – stężenie chlorofilu całkowitego z uwzględnieniem biomasy; H – stężenie chlorofilu mierzonego chlorofilomierzem SPAD; n.s. oznacza brak istotnych statystycznie różnic między oznaczonymi grupami

Także w przypadku stężenia dwóch typów chlorofili (Rys. 29D-H) obserwuje się większe wartości dla K NF niż F WJ. Jednakże w tym wypadku także grupa kontrolna w testach z K NF osiągnęła większe zawartości chlorofilu niż kontrola w testach z F WJ. Porównując oba roztwory można wyraźnie zaobserwować, że wpływ zawartości K NF na stężenie chlorofili jest niewielki, gdyż we wszystkich grupach badawczych stężenia są podobne do stężeń w grupie kontrolnej; natomiast wpływ większych ilości F WJ znacząco negatywny wpływa na zawartość chlorofili. Nie oznaczono jednak różnic statystycznie istotnych względem grupy kontrolnej, co jest potwierdzeniem braku fitotoksyczności nierozcieńczonego filtratu wymiany jonowej na kiełki rzodkiewki. Porównując poszczególne grupy do siebie, można zauważyć, że przy pomiarach stężenia chlorofilu A w grupach stężeń 60% i 80% występują różnice statystycznie istotne na poziomie istotności, kolejno  $p < 0,01$  i  $p < 0,05$ , między F WJ i K NF. Więcej różnic statystycznie istotnych obserwuje się między grupami w pomiarach chlorofilu B, jednak w tym przypadku różnice występują także między grupami kontrolnymi, co powoduje, że badanie istotności między kolejnymi grupami badawczymi obarczone jest dużym błędem. Po zsumowaniu zawartości obu mierzonych typów chlorofili, czyli w pomiarach chlorofilu całkowitego oraz całkowitego z uwzględnieniem naważki świeżej masy, można zaobserwować, że ponownie w grupach stężeń 60% i 80% na poziomie istotności  $p < 0,01$  występują różnice statystycznie istotne między F WJ i K NF, co potwierdza korzystniejszy wpływ koncentratu po nanofiltracji na kiełki rzodkiewki.

Odchylenia standardowe w pomiarach SPAD są na tyle duże, że porównanie tego parametru jest znacznie utrudnione. Widocznym jest, że w badaniach nad użyciem K NF osiągnięto większe wartości SPAD, jednak nie widać tendencji wyraźnie wzrostowej wraz ze wzrostem zawartości tego roztworu. Podobnie nie widać trendu spadku zawartości chlorofilu wraz ze wzrostem stężenia F WJ, tak jak było to widoczne przy pomiarach metodą spektrofotometryczną. Mimo to w zestawieniu grup stężenia 60% F WJ i K NF zaobserwowano na poziomie istotności  $p < 0,05$  różnice statystycznie istotne.

Użycie dwóch metod pomiaru chlorofilu skłania do porównania ich pod względem dokładności i przydatności. Pomiar SPAD ma kilka kluczowych zalet; jest znacznie szybszy i wygodniejszy niż pomiary spektrofotometryczne, nie wymaga odczynników chemicznych, a charakter pomiaru jest nieniszczący, dzięki czemu ten sam liść może być analizowany kilka razy. Niemniej jednak chlorofilomierz SPAD dostarcza wyniki względne, które są mniej dokładne. Nie dość, że metoda spektrofotometryczna zapewnia dokładniejsze pomiary

stężenia chlorofilu, to dodatkowo umożliwi rozróżnienie jego różnych form. Dlatego też jest to metoda klasyczna, uznana za standardową w badaniach naukowych. Względność wyników SPAD jest na tyle zróżnicowana i obciążona na tyle dużymi błędami (odchyleniem standardowym), że bez pomiarów spektrofotometrycznych nie byłoby możliwe zbadanie wpływu K NF i F WJ na kiełki rzodkiewki.

W kontekście całości badań nad wykorzystaniem koncentratu po nanofiltracji oraz filtratu po wymianie jonowej realizowanej na Kt-Na można stwierdzić, że oba roztwory nie wykazują fitotoksyczności, a w niektórych przypadkach wykazują właściwości biostymulujące wzrost roślin. Wyniki badań wskazują, że najlepszy w zastosowaniu jest koncentrat po NF nierozcieńczony lub nieznacznie rozcieńczony (80%), natomiast filtrat po wymianie jonowej na Kt-Na charakteryzuje się bardziej zróżnicowanymi wynikami – dla uzyskania większego stężenia chlorofilu najlepiej stosować roztwór bardziej rozcieńczony (20-40%), natomiast z punktu widzenia produkcji biomasy i długości kiełków lepsze wyniki uzyskano dla bardziej stężonego filtratu (60-80%). Biostymulujące właściwości testowanych roztworów wynikają z faktu, iż w strumieniach odpadowych – K NF oraz F WJ występuje duża różnorodność zarówno pod względem ilości składników organicznych i nieorganicznych, jak również ich stężeń. Jednymi z tych substancji są substancje humusowe, które od dawna uznawane są za główny czynnik odpowiedzialny za żyzność gleby, wpływając na jej właściwości chemiczne, fizyczne i biologiczne, a ich stężenie wynosiło  $8,92 \pm 1,50$  mg SH/L (Tab. 15) w K NF i  $6,34 \pm 1,12$  mg SH/L w F WJ (Tab. 19). Badania wykazały, że kwasy humusowe stosowane jako biostymulatory w niskich stężeniach stymulują wzrost pędów i korzeni oraz poprawiają pobieranie składników odżywczych przez rośliny warzywne, podczas gdy w wysokich stężeniach hamują stymulację roślin, co widać poprzez uzyskanie dłuższych kiełków w badaniach K NF. Stymulują również przyswajanie makro- i mikroelementów. Badania El-Nemr i in. [263] wykazały pozytywny wpływ substancji humusowych na pobieranie takich pierwiastków jak N, P, Ca, Mg, Fe i Zn w przypadku uprawy kukurydzy. Substancje humusowe mogą promować wzrost roślin poprzez wywoływanie efektów bardzo podobnych do hormonów [109]. Innymi ważnymi składnikami, które zasługują na szczególną uwagę jako biostymulatory wzrostu roślin i występującymi w K NF i F WJ (Tab. 15, Tab. 16 i Tab. 19) są pierwiastki odpowiedzialne za mineralne żywienie roślin [102]. Dzieli się je na trzy grupy: makroskładniki, występujące w ilości powyżej 0,1% suchej masy roślin (z mierzonych w badaniach: N, K, Ca, Mg, P oraz S); mikroskładniki w ilościach poniżej

0,1% suchej masy (Cl, Fe, Cu, B, Zn) oraz pierwiastki korzystne, które nie należą do grup niezbędnych do funkcjonowania roślin, ale ich obecność jest dla nich korzystna (Na, Al oraz Ni) [264,265]. Sporo z tych składników zostało usuniętych w większym bądź w mniejszym stopniu z K NF poprzez zastosowanie wymiany jonowej. W F WJ występują przez to o wiele mniejsze stężenia makroskładników – wapnia, magnezu, potasu, mikroskładników – miedzi i cynku oraz pierwiastków korzystnych – glinu i niklu, przez co wyniki osiągnięte w testach użycia F WJ są gorsze niż przy wykorzystaniu K NF. Nie ulega także wątpliwości, że znaczące podniesienie współczynnika SAR w F WJ, poprzez wzbogacenie roztworu o jony sodu podczas wymiany jonowej oraz usunięcie jonów wapnia i magnezu, również wpłynęło niekorzystnie na biostymulację kiełków roślin w porównaniu z użyciem K NF.

W literaturze fachowej nie znaleziono jak dotąd badań nad wykorzystaniem bioodpadów w testach biostymulatorów rzodkiewki. Dostępne są jedynie badania nad substancjami komercyjnie dostępnymi lub ekstraktami z glonów [266–268]. Opisane w literaturze badania wykazują, że komercyjnie dostępne biostymulatory roślin zwiększają ilość biomasy rzodkiewki, nie wpływają na wzrost roślin, ale znacząco potrafią zwiększać zawartość chlorofilu, nawet do 75% w porównaniu do grupy kontrolnej [266]. W przeprowadzonych w ramach realizowanej pracy doktorskiej badaniach uzyskano zatem efekt odwrotny, zwiększenie długości kiełków i ilości biomasy, ale bez znaczącego wpływu na zawartość chlorofilu. Związane to jest ze składem biostymulatorów – aby zwiększyć zawartość chlorofilu koniecznym jest obecność aminokwasów, głównie glicyny, seryny i proliny, które są odpowiedzialne za syntezę chlorofilu [269,270]. W K NF i F WJ zawartość aminokwasów albo jest bardzo niska lub nie występują one wcale, co ma związek z dobrą biodegradowalnością aminokwasów i ich skutecznemu usuwaniu w oczyszczaniu biologicznym ścieków komunalnych [271]. Daje to szerokie pole dalszych badań nad optymalizacją składu biostymulatora i stworzeniem biokompozytu, który mógłby jednocześnie spowodować zwiększenie stężenia chlorofilu w liściach. Strumienie odpadowe pochodzące z procesu doczyszczania komunalnych ścieków oczyszczonych mogą stanowić alternatywę lub dodatek/nośnik dla innych surowców do hodowli roślin w celu dalszego zwiększania właściwości biostymulujących.

#### 5.4. Odzysk wapnia i magnezu w testach strąceniowych

Kolejnym, zaproponowanym w niniejszej pracy doktorskiej sposobem zagospodarowywania strumieni odpadowych powstających po doczyszczaniu ścieków

oczyszczonych mechaniczno-biologicznie jest odzysk wybranych pierwiastków poprzez ich wytrącenie z roztworu koncentratu powstającego podczas regeneracji wymienniczy jonowych. W tym przypadku podejście do zagospodarowywania jest nieco inne niż w przypadku testów biostymulatorów wzrostu roślin, nie wykorzystuje się całego strumienia jako potencjalne źródło cennych surowców, ale odseparowuje się szczególnie istotne pierwiastki. W tym przypadku najistotniejszym pierwiastkiem jest magnez, który jak wcześniej wspomniano znajduje się na liście surowców krytycznych UE, stąd koniecznym jest szukanie alternatywnych jego źródeł. Takim źródłem mogą być ścieki oczyszczone, które po odpowiedniej obróbce mogą w przyszłości stanowić alternatywne źródło pozyskiwania tego pierwiastka. W tym celu po odzyskaniu wody w postaci permeatu po NF, koncentrat poddano dalszej obróbce – wymianie jonowej na kationitach, a następnie owe wyczerpane kationity zregenerowano, a roztwory poregeneracyjne (koncentrat wapniowo-magnezowy) stanowiły strumień o wysokiej zawartości głównie wapnia i magnezu, z których w badaniach strąceniowych odzyskiwano wapń i magnez w postaci soli węglanowych i fosforanowych.

#### 5.4.1. Odzysk wapnia

Ponieważ roztwór po regeneracji jonitów stanowi mieszaninę wielu kationów, w tym jonów Ca i Mg, więc aby odzyskiwać magnez, w pierwszej kolejności trzeba odseparować wapń. Oba pierwiastki są do siebie podobne – należą do drugiej grupy w układzie okresowym pierwiastków (metali ziem alkalicznych), występują w tej samej formie jonowej  $2+$  i są bardzo reaktywne chemicznie. Z tym, że wapń jest bardziej reaktywny, a dodatkowo w ściekach oczyszczonych, a co za tym idzie również i w strumieniach procesowych, jest go kilkukrotnie więcej niż magnezu, przez co, jak wykazały wcześniejsze badania [163], również w badaniach precypitacyjnych jest wydzielany w pierwszej kolejności.

Zdecydowano o odzysku wapnia w formie węglanu i fosforanu wapnia. Oba te związki znajdują swoje szerokie zastosowanie w przemyśle budowlanym, chemicznym, rolniczym [272,273], a także spożywczym i farmaceutycznym, ale ze względu na rozważane w niniejszej pracy źródło tych soli, dwa ostatnie obszary zastosowania nie są brane pod uwagę pod względem potencjalnego wykorzystania.

#### 5.4.1.1. Strącanie węglanu wapnia

Węglan wapnia strącano dodając do K Ca-Mg węglan sodu w stosunku molowym 1:1 ( $\text{Ca}^{2+}:\text{CO}_3^{2-}$ ). Do reaktora szklanego najpierw wlewano koncentrat wapniowo-magnezowy (K Ca-Mg), a następnie dodawano odmierzoną ilość  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . W przypadku użycia K Ca-Mg pochodzącego z regeneracji kationitu kwasem solnym (Kt-H), roztwór uprzednio neutralizowano. Szczegółową procedurę prowadzenia testów opisano w rozdziale 4.3.4.1. Wyniki eksperymentów przedstawiono w Tab. 20., gdzie zamieszczono licznosci jonów wapnia przed i po wytrącaniu. Niezależnie czy koncentrat pochodził z regeneracji kationitu prowadzonej przy użyciu NaCl czy HCl, średnia odzysku jonów wapnia wyniosła  $99,99\pm 0,02\%$ . Jednakże jak wykazały późniejsze badania EDS struwitu, przedstawione w kolejnym rozdziale (5.4.2), prawie całkowity odzysk wapnia jest tu jedynie pozorny. W pomiarach spektrofotometrycznych dochodzi do zaniżania stężenia jonów wapnia. Dzieje się tak na skutek zbyt wysokiego stężenia jonów magnezu w K Mg, co zaburza wynik pomiaru, ponieważ pomiarów stężeń obu tych jonów dokonuje się za pomocą jednego testu kuwetowego. Możemy zatem mówić o pozornym odzysku jonów wapnia, ponieważ z użyciem przedstawionych metod analitycznych nie jest możliwe zbadanie rzeczywistego stężenia  $\text{Ca}^{2+}$  po reakcji. Niemniej jednak metoda ta w kilku powtórzeniach potwierdziła odzysk jonów wapnia z roztworu, co zaobserwowano również w literaturze, gdzie węglan sodu został wykorzystany do wytrącania różnych form węglanu wapnia [274]. W celu identyfikacji wytrąconych związków chemicznych osad poddano m.in. analizie z wykorzystaniem spektroskopii FT-IR (Rys. 30A), która pozwoliła stwierdzić, że wydzielony węglan wapnia występuje w postaci kalcytu.

Tabela 20. Licznosci jonów wapnia przed i po wytrącaniu oraz procentowy odzysk jonów wapnia

Nr serii	Źródło wapnia	Liczność przed wytrącaniem [mmol]	Liczność po wytrącaniu [mmol]	Pozorny stopień konwersji $\text{Ca}^{2+}$ [%]
1	K Ca-Mg z	55,0	0,012	99,98
2	Kt-H	46,9	0	100
3	K Ca-Mg z Kt-Na	27,9	0	100
4		29,9	0,012	99,96
5		26,8	0	100
6		26,8	0	100

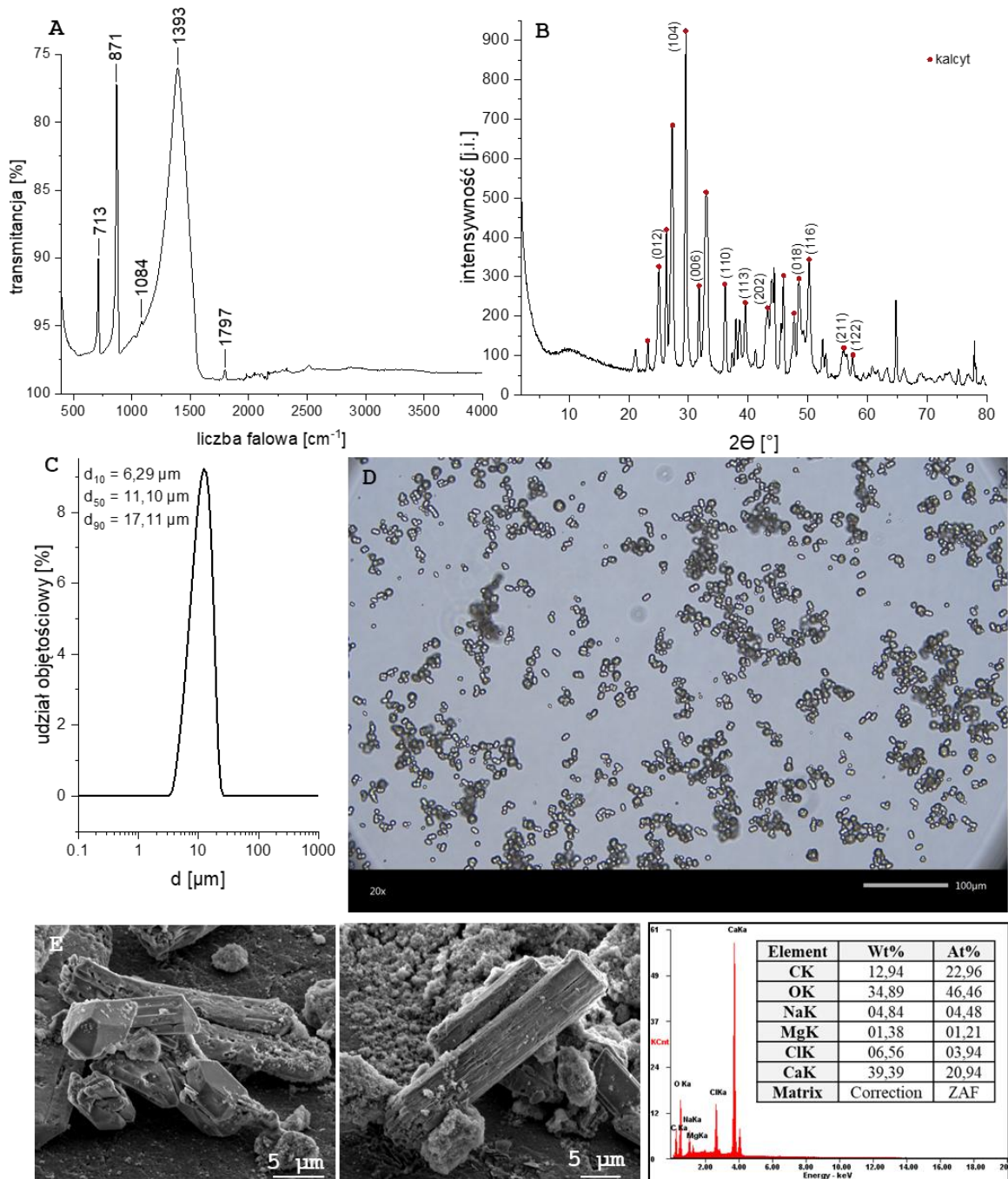
Do identyfikacji kalcytu wykorzystano analizę widma FT-IR zaprezentowaną na Rys. 30A. Można wyróżnić trzy charakterystyczne piki dla tego polimorfu węglanu wapnia,

pasmo wibracyjne przy liczbie falowej  $713\text{ cm}^{-1}$  przypisane drganiom  $\nu_4$ , symetrycznym zginaniu wiązania C-O, przy  $871\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom  $\nu_2$ , czyli asymetrycznym zginaniu wiązania C-O oraz najintensywniejszy pik przy  $1393\text{ cm}^{-1}$  oznaczający asymetryczne drgania rozciągające ( $\nu_3$ ) jonu  $\text{CO}_3^{2-}$  [275,276]. Obserwowany jest także niewielki szczyt przy  $1084\text{ cm}^{-1}$ , pochodzący od symetrycznych drgań rozciągających ( $\nu_1$ ) dla węglanów. Zwykle, tak jak w tym przypadku, jest on bardzo niewielki i na ogół pomijany w identyfikacji kalcytu. Brak istotnych szczytów w innych zakresach sugeruje, że próbka jest stosunkowo czysta i głównie składa się z kalcytu.

Na wykresie widma XRD (Rys. 30B) widoczne są liczne piki, które wskazują na obecność faz krystalicznych w próbce. Typowe wartości indeksów Millerowskich (hkl) wskazujących płaszczyzny krystaliczne kalcytu to (104), (012), (006), (110), (113), (202), (018), (116), (211) i (122) [275,277]. Najwyższy pik pokazuje ostrą dyfrakcję powierzchni (104), co wskazuje na bardzo regularne i intensywne ułożenie atomów w tej płaszczyźnie krystalicznej oraz że struktura kryształu składa się z dobrze wykrywalnych kryształów kalcytu. Jest to najbardziej charakterystyczny pik dla kalcytu [278]. Wynik analizy XRD potwierdza, że próbka poddana badaniu zawiera kalcyt jako główną fazę krystaliczną, a brak innych pików dyfrakcyjnych wskazuje, że w próbce nie ma znaczących zanieczyszczeń.

Na wykresie rozkładu wielkości cząstek (Rys. 30C) obserwuje się pojedynczy pik, co oznacza, że rozkład wielkości cząstek jest jednolity. Dodatkowo wąski rozkład (rozpiętość rozkładu  $\text{Span}_{\text{kalcytu}}=0,97$ ) wskazuje na jednorodność wielkości cząstek, co oznacza, że uzyskane kryształy mają zbliżoną wielkość, co potwierdza również ich obraz mikroskopowy (Rys. 30D), a średnia wielkość kryształów, oznaczona przez wielkość cząstek, które są najczęściej reprezentowane w próbce wynosi  $11,1\text{ }\mu\text{m}$ . Ponadto symetryczny rozkład wskazuje na równomierny rozkład wielkości cząstek wokół średniej. Na Rys. 30E przedstawiono kryształy kalcytu zobrazowane z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego. Na zdjęciu widoczne są różne kształty kryształów kalcytu. Jeśli nie ma żadnych czynników zakłócających strącanie, kalcyt zwykle przybiera formę romboedrycznych kryształów [279–281]. W obecności innych jonów, w zależności od ich stężenia i rodzaju, mogą tworzyć się różne kształty kryształów kalcytu. Na podstawie analizy EDS ustalono, że na powierzchni kryształów stwierdzono zanieczyszczenia w postaci Na, Mg oraz Cl, stanowiące sumarycznie  $9,63\%$  (procenta atomowego). Jak zauważają Kralj i in. [280] zwiększenie udziału jonów  $\text{Mg}^{2+}$  oraz  $\text{Cl}^-$  powoduje, że romboedryczne kryształy mają tendencję do rozwijania jednej z płaszczyzn, tworząc bardziej pryzmatyczne kryształy

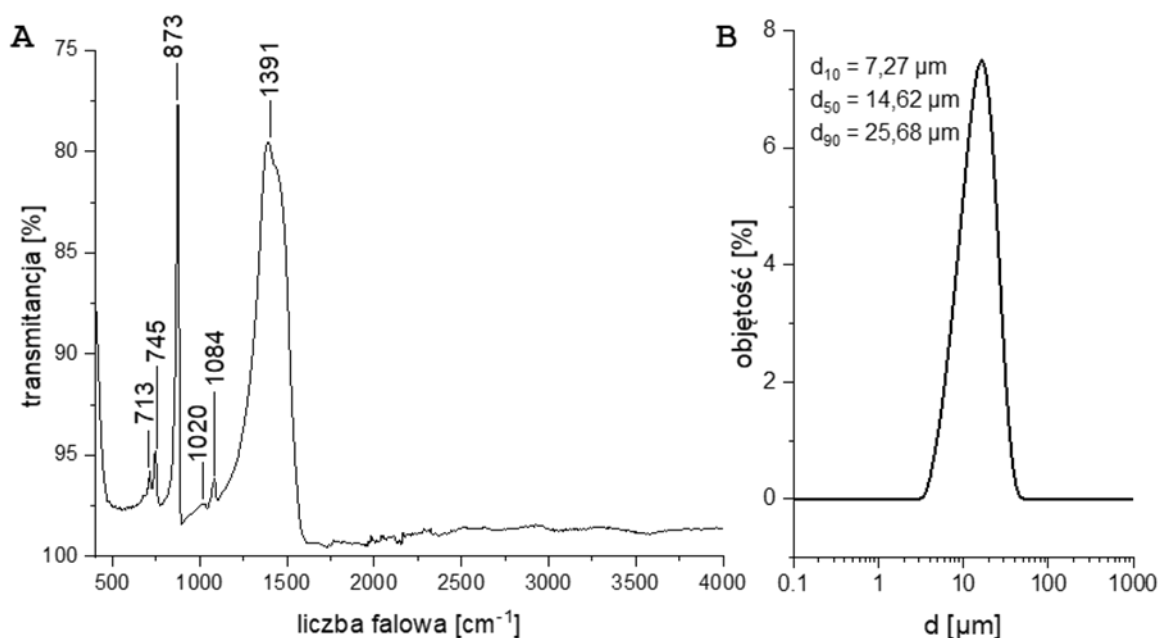
w kształcie pręta, widoczne na Rys. 30E. Romboedryczny kształt może być także zaburzany przez obecność innych jonów, szczególnie dwuwartościowych [281]. Niemniej jednak, jak pokazały wyniki analizy EDS, największy udział atomowy na powierzchni uzyskanych kryształów mają kolejno tlen – 46,46%, węgiel – 22,96% oraz wapń – 20,94%, co niewątpliwie potwierdza występowanie kalcytu.



Rysunek 30. Widma FT-IR (A) i XRD (B), rozkład wielkości cząstek (C), mikroskopowy obraz kryształów (D) oraz obrazy SEM z analizą EDS (E) kalcytu uzyskanego po strącaniu z koncentratu po regeneracji Kt-Na



Podsumowując, wykorzystując metodę strącania wapnia z użyciem węgla sodu możliwe jest otrzymanie krystalicznego kalcytu, czego dowodzą przedstawione analizy jakościowe i ilościowe. Trudnym do zmierzenia jest jednak stopień konwersji jonów wapnia, ze względu na wspomniane zakłócenia w użytej metodzie pomiaru. Głównym celem badań jest odzysk magnezu, do którego spełnienia koniecznym jest usunięcie wapnia. Dlatego też w rozdziale przedstawiono analizy jakościowe i ilościowe kalcytu uzyskanego po strącaniu z koncentratu po regeneracji Kt-Na. Kalcyt po strącaniu z koncentratu po regeneracji Kt-H zbadano z użyciem FT-IR oraz określono rozkład wielkości cząstek, co przedstawiono na Rys. 31. Zarówno widmo FT-IR oraz rozkład wielkości cząstek są bardzo zbliżone do przedstawionych na Rys. 30A i C, zatem należy wnioskować, że koncentraty po regeneracji Kt-Na i Kt-H w równym stopniu nadają się do strącania kalcytu.



Rysunek 31. Widmo FT-IR (A) oraz rozkład wielkości cząstek (B) kalcytu uzyskanego po strącaniu z koncentratu po regeneracji Kt-H

#### 5.4.1.2. Strącanie fosforanu wapnia

Inną metodą odzysku wapnia jest jego strącanie w formie fosforanu wapnia. W tym przypadku źródło fosforanów można znaleźć nie tylko w zewnętrznym dodatku, diwodorofosforanie potasu, ale również w innym odpadzie z oczyszczalni ścieków jakim są odcieki pofermentacyjne (Tab. 5). Przeprowadzono dwa eksperymenty, których celem było strącenie szczególnej formy hydroksyfosforanu wapnia – hydroksyapatytu  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  lub  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  z wykorzystaniem zewnętrznego i odpadowego

źródła fosforanów (Tab. 21). Źródło Ca stanowił koncentrat po regeneracji Kt-Na. Procedurę przeprowadzania tych eksperymentów szczegółowo opisano w rozdziale 4.3.4.

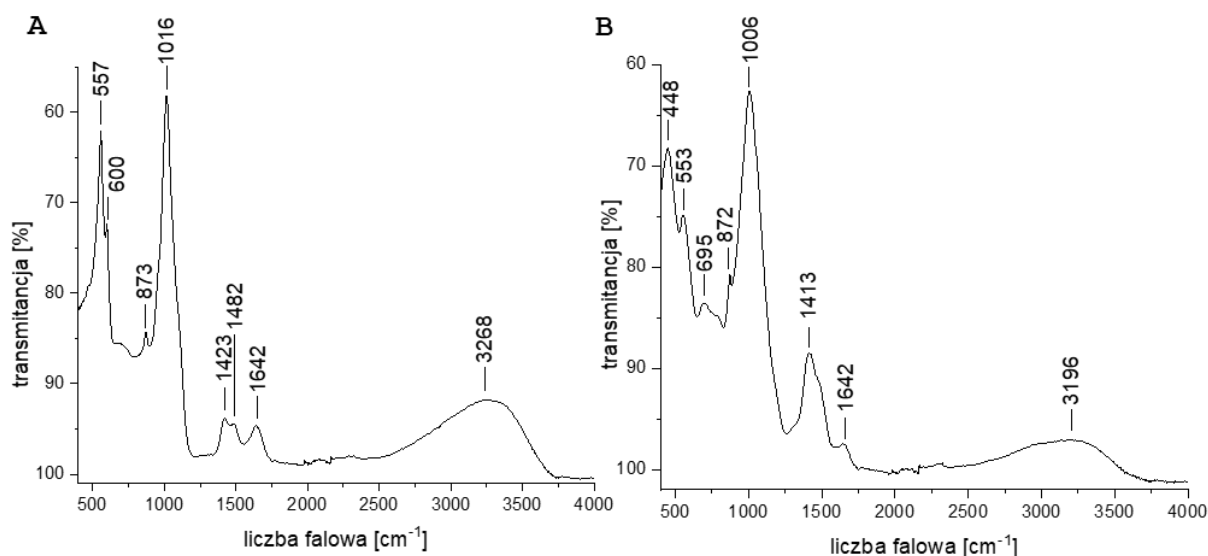
Tabela 21. Warunki eksperymentów wytrącania hydroksyapatytu oraz stopnie konwersji kluczowych składników

	HAp1	HAp2
źródło Ca	K Ca-Mg (Kt-Na)	
źródło P	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	odcieki pofermentacyjne (OP)
stosunek molowy Ca:P	1,67:1	1,6:1
sposób ustalania pH	1M NaOH	1M NaOH
pH po zmieszaniu substratów	4,70	7,70
pH ustalone	9,0	9,5
pH końcowe	8,90	9,40
stopień konwersji Ca [%]	100	86,7
stopień konwersji P [%]	99,9	97,2
stopień konwersji Mg [%]	36,9	57,8

W procesie syntezy HAp1 przy pH reakcji ~9 osiągnięto całkowity odzysk jonów wapnia i niemalże całkowitą konwersję fosforu. Zmierzono także stężenie kationu magnezu, od którego stężenia zależy proporcja składników w następnym etapie (strącaniu struwitu) i stwierdzono ok. 37% ubytek Mg<sup>2+</sup>. Oznacza to, że przy optymalnym stosunku molowym Ca:P oraz w optymalnym zakresie wartości pH dla strącania HAp, stężenie Mg<sup>2+</sup> jest na tyle znaczące, że dochodzi do jego strącania, również w postaci fosforanu. Można o tym wnioskować po stopniu konwersji P. Zwykle przy wartości pH~9, jego odzysk z roztworu wynosi maksymalnie do 90% [168], podczas gdy w przypadku syntezy HAp1 osiągnięto odzysk 99,9% fosforu. Z kolei eksperyment z użyciem strumienia OP jako źródła fosforanów pokazał 57,8% ubytek Mg<sup>2+</sup> z K Ca-Mg. Razem z fosforanami z OP wprowadzono do reaktora również źródło azotu amonowego, co w połączeniu ze zwiększonym pH stworzyło korzystne warunki do wytrącania się struwitu. Spowodowało to stworzenie możliwości jednoczesnego strącania HAp oraz struwitu, co widoczne jest w zmniejszonym odzysku Ca<sup>2+</sup>, wynoszącym 86,7% oraz nieprzereagowaniem całkowitej ilości fosforu (konwersja 97,2%) mimo warunków do strącania obu soli fosforanowych. Również w tym przypadku, pomimo współstrącania jonów magnezu, może dochodzić do zakłócenia pomiarów jonów wapnia, więc ich konwersja może przybierać charakter

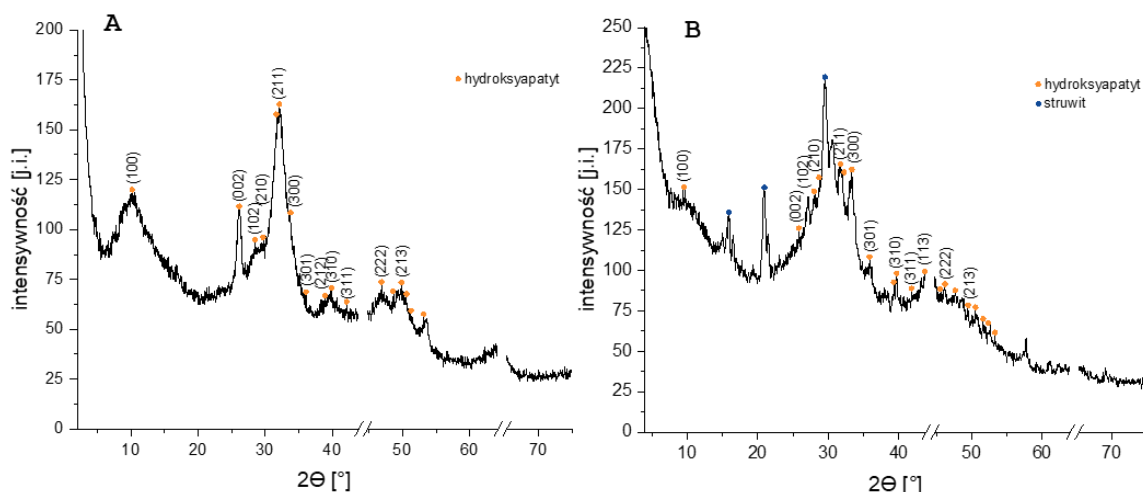
pozorny. Identyfikacji obu związków dokonano za pomocą badań FT-IR oraz XRD, których wyniki przedstawiono na Rys. 32. i Rys. 33.

Przeprowadzona analiza widma FT-IR wytrąconego osadu (Rys. 32) pozwoliła stwierdzić, że w uzyskanych widmach obserwuje się pasma charakterystyczne dla hydroksyapatytu. Piki przy liczbie falowej  $557\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 32A) oraz  $553\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 32B) odpowiadają drganiom deformacyjnym  $\nu_4(\text{PO}_4)$ ,  $873\text{ cm}^{-1}$  oraz  $872\text{ cm}^{-1}$ , odpowiednio, są związane z drganiami grupy  $\text{PO}_4^{3-}$ , najintensywniejsze piki przy  $1016\text{ cm}^{-1}$  i  $1006\text{ cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla drgań rozciągających  $\nu_3(\text{PO}_4)$ ,  $1642\text{ cm}^{-1}$  na obu wykresach to drgania deformacyjne wody, a  $3268\text{ cm}^{-1}$  oraz  $3196\text{ cm}^{-1}$  wywołane są przez drganie rozciągające grupy hydroksylowej O-H [282,283]. Widoczne są różnice w pasmach w zakresie  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , które odpowiadają innym domieszkom HAp. Dużo bardziej widoczną różnicą jest ta w drugim zakresie. Dla HAp2 (Rys. 32B) pik przy długości fali  $1413\text{ cm}^{-1}$  jest intensywniejszy niż obserwowany w przypadku widma dla HAp1 (Rys. 32A). Pasma przy tych liczbach falowych mogą odpowiadać asymetrycznym drganiom zginającym  $\nu_2(\text{NH}_4)$  [284], charakterystycznym dla struwitu. Ich większa intensywność na wykresie HAp2 wynika z większej ilości jonów amonowych z odcieków pofermentacyjnych wykorzystanych jako źródło fosforanów, z kolei w przypadku HAp1 azot amonowy występuje w stosunkowo niewielkim stężeniu (w porównaniu do zawartości w odciekach pofermentacyjnych), stąd też pik o małej intensywności, co widoczne jest także w mniejszym stopniu konwersji jonów  $\text{Mg}^{2+}$  (Tab. 21). Analizy FT-IR wykazują obecność hydroksyapatytu z domieszkami innych związków, najprawdopodobniej struwitu w mniejszej (HAp1), bądź większej (HAp2) ilości.



Rysunek 32. Widma FT-IR wytrąconego hydroksyapatytu (HAp1 (A) i HAp2 (B))

Intensywność pików na wykresie dyfraktogramów hydroksyapatytu (Rys. 33) jest dużo mniejsza niż w przypadku kalcytu (Rys. 30B). Z tego powodu początkowo sądzono, że otrzymane próbki są amorficznymi formami fosforanu wapnia. Spodziewano się takiego efektu również dlatego, że jak dowodzą badania przeprowadzone przez innych naukowców, fosforanowe sole wapnia wytrącane ze ścieków zwykle przyjmują formę amorficzną [285]. Jednakże po dokładniejszym zbadaniu i porównaniu z wzorcami znaleziono płaszczyzny krystaliczne charakterystyczne dla hydroksyapatytu. Płaszczyzną o największej intensywności HAp powinna być płaszczyzna oznaczona indeksem hkl (211) przy  $2\Theta \approx 32^\circ$  [286]. Tak jest w przypadku widma HAp1 (Rys. 33A). Natomiast wykres dyfrakcji HAp2 (Rys. 33B) jest zaburzony innym, dużo intensywniejszym pikiem. Dzięki analizie FT-IR ustalono, że domieszką w próbkach HAp2 jest struwit i w przypadku wykresu dyfrakcji również zaobserwowano charakterystyczne płaszczyzny krystaliczne struwitu przy  $2\Theta \approx 16^\circ$ ,  $21^\circ$  i  $29^\circ$  [163]. Ponadto pik przy  $2\Theta \approx 29^\circ$  jest najintensywniejszy w próbce HAp2, co świadczy o tym, że wprowadzenie do reaktora nadmiaru azotu amonowego w postaci odcieków pofermentacyjnych powoduje współstrącanie hydroksyapatytu oraz struwitu, kosztem zmniejszenia odzysku kationów wapnia, ze 100% dla HAp1 (Tab. 21) do 86,7% dla HAp2. Kolejną płaszczyzną o dużej intensywności powinna być (300), która dla HAp1 ma niewielką intensywność, za to dla HAp2 jest już dużo bardziej widoczna. Jak wykazują jednak badania innych badaczy, płaszczyzna (300) nie musi być tak bardzo intensywna w porównaniu z innymi, na przykład z płaszczyzną (002) [287]. Tak też jest w przypadku HAp1, gdzie drugim najbardziej intensywnym pikiem dyfrakcyjnym jest odpowiadający płaszczyźnie (002). Ostatnimi najbardziej intensywnymi pikami dyfraktogramu powinny być piki z zakresu  $2\Theta \approx 46-50^\circ$  oznaczające płaszczyzny (222) oraz (213). Są one lepiej widoczne dla HAp1, jednakże niewielkie piki znajdują się także na wykresie HAp2. Odnaleziono także w literaturze większe zakresy kąta  $2\Theta$ , w których zidentyfikowano również początkowy znacząco duży pik dla HAp1 przy  $2\Theta \approx 10^\circ$  jako krystaliczna płaszczyzna hydroksyapatytu (100) [288,289]. Zidentyfikowano również tę płaszczyznę na dyfraktogramie HAp2, choć już nie tak intensywną, jak w przypadku HAp1.

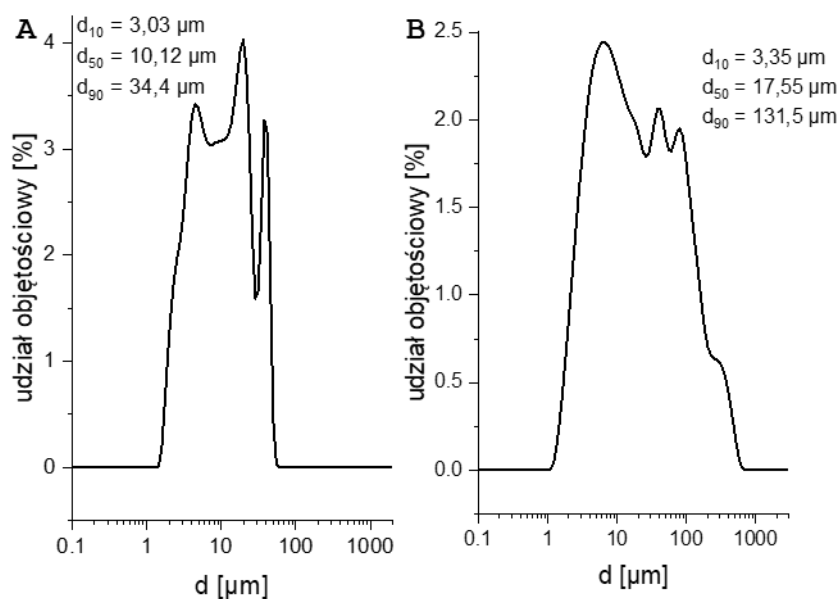


Rysunek 33. Widma XRD wytrąconego hydroksyapatytu (HAp1 (A) i HAp2 (B))

Jak pokazały analizy rozkładu wielkości cząstek 50% cząstek ma średnicę mniejszą lub równą 10,12  $\mu\text{m}$  w próbce HAp1 (Rys. 34A), z kolei w próbce HAp2 (Rys. 34B) wartość ta jest 1,7-krotnie większa i wynosi 17,55  $\mu\text{m}$ . Różnica w  $d_{90}$  (34,4  $\mu\text{m}$  dla HAp1 vs. 131,5  $\mu\text{m}$  dla HAp2) wskazuje, że największe cząstki w osadzie HAp2 są dużo większe (prawie czterokrotnie) w porównaniu do HAp1. Jedynie w najmniejszych wartościach, czyli 10% cząstek mających średnicę mniejszą lub równą wartości  $d_{10}$ , obserwuje się podobieństwo w obu próbkach. Wartości te wynoszą 3,03  $\mu\text{m}$  oraz 3,35  $\mu\text{m}$ , odpowiednio dla HAp1 i HAp2. Wartości te pozwalają obliczyć rozpiętość rozkładu, która jest dużo mniejsza dla HAp1 i wynosi  $\text{Span}_{\text{HAp1}}=3,1$  w porównaniu do  $\text{Span}_{\text{HAp2}}=7,30$  dla HAp2.

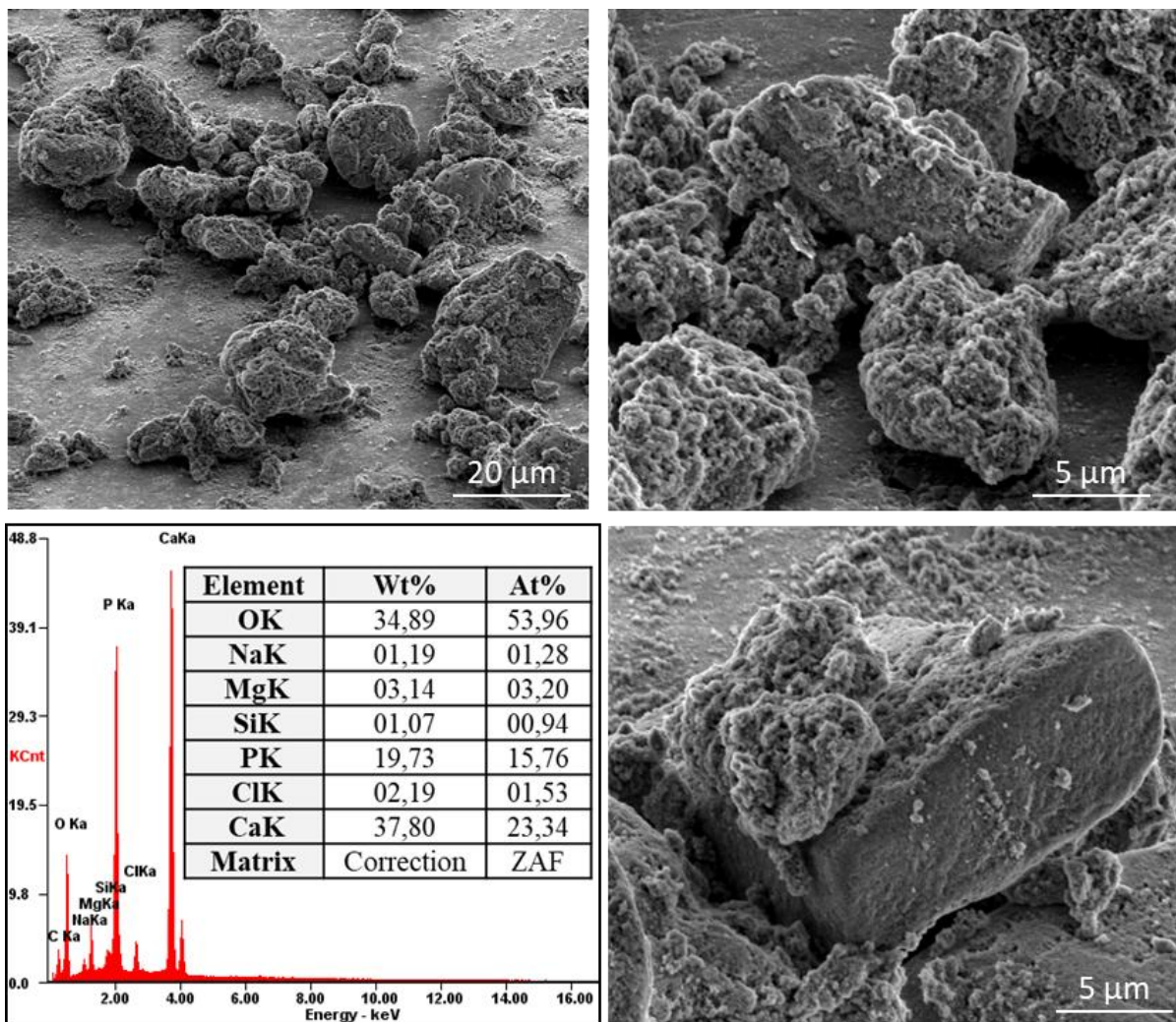
W próbce HAp1 obserwuje się bardziej równomierny rozkład wielkości cząstek z dwoma wyraźnymi pikami, co sugeruje obecność dwóch populacji cząstek o różnych wielkościach, z kolei w HAp2 również widoczne są dwa piki, ale z bardziej przesuniętą i szerszą dystrybucją, co sugeruje większe zróżnicowanie wielkości cząstek w większym zakresie rozkładu do ok. 500  $\mu\text{m}$  w porównaniu do zakresu rozkładu HAp1 kończącego się przy ok. 60  $\mu\text{m}$ .

Zatem próbka HAp1 przedstawia bardziej jednorodny próbek z mniejszymi cząstkami, a próbka HAp2 przedstawia próbki o większym zróżnicowaniu wielkości cząstek i większych cząstkach średnich i maksymalnych. Wynika to oczywiście ze współtrącania struwitu i HAp. Wytrącane kryształy miały tendencję do aglomerowania i tworzenia kompleksów obu związków, które powodują kształt widma XRD charakterystyczny dla form amorficznych (Rys. 33), trudne do rozbicia nawet przy zastosowaniu ultradźwięków w trakcie pomiarów rozkładu wielkości cząstek.



Rysunek 34. Rozkład wielkości wytrąconych cząstek HAp1 (A) i HAp2 (B)

Hydroksyapatyt na obrazach SEM może przyjmować różne kształty – od form dobrze krystalicznych [290], poprzez bardziej nieregularne formy płytkowe [291], pojedyncze chropowate sferyczne kryształy [292] do zaglomerowanych kryształów o nieokreślonym kształcie [293]. Na Rys. 35 można zaobserwować kryształy o sferycznej formie oraz takie o bliżej nieokreślonej, amorficznej postaci. Z analizy EDS wynika, że pierwiastki takie jak tlen, fosfor i wapń, czyli budujące HAp1 stanowią 93,06% wszystkich oznaczonych pierwiastków na powierzchni kryształów. Duży udział wapnia – 23,34% i fosforu – 15,76% może pochodzić nie tylko od HAp, ale także jego prekursora – fosforanu ośmiowapniowego, który pojawia się w początkowej fazie wytrącania [290]. Zanieczyszczenia występują tutaj w postaci magnezu (3,20%), chloru (1,53%), sodu (1,28%) oraz krzemu (0,94%). Udział magnezu wydaje się tutaj stosunkowo niewielki w stosunku do tego co mogłoby wynikać ze stopnia konwersji tego jonu (Tab. 21), co może być konsekwencją powierzchniowego pomiaru EDS, co niekoniecznie musi przekładać się na oznaczenie zawartości pierwiastków w całej objętości wytrąconych kryształów. Krzem, pojawiający się podczas analizy EDS, pochodzi prawdopodobnie z pojedynczych włókien szklanych używanych do filtracji mieszanin reakcyjnych.



Rysunek 35. Obrazy SEM z analizą EDS próbki HAp1

Podsumowując, można stwierdzić, że możliwym jest otrzymanie hydroksyapatytu jedynie z wykorzystaniem surowców odpadowych, korzystając z odpadowego źródła fosforanów w postaci odcieków pofermentacyjnych, ale także kationów wapnia pochodzących ze strumienia odpadowego z odzysku wody ze ścieków oczyszczonych (koncentratu po NF), po ich zatężeniu przy użyciu wymiany jonowej. Jednakże ze względu na warunki prowadzenia procesu, uzyskany produkt ma tendencję do tworzenia tak zwanego słabo krystalicznego hydroksyapatytu [294] z domieszką struwitu. Jak pokazują doniesienia literaturowe możliwym jest wytrącenie bardziej krystalicznych form HAp ze ścieków, a przede wszystkim z odcieków pofermentacyjnych, ze względu na największe stężenia fosforanów, jednakże z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, że krystaliczne formy uzyskuje się, gdy kationy wapnia dodaje się ze źródła zewnętrznego w postaci chlorku wapnia [295–297], gdy nie występuje problem współwystępowania wysokiego stężenia magnezu. Niezależnie od formy, jak udowodniły badania [298], hydroksyapatyt

odzyskiwany ze ścieków może stanowić nawóz, a także wspomagać samo oczyszczanie ścieków, ponieważ HAp jest bardzo dobrym materiałem sorpcyjnym i może być stosowany, na przykład przy oczyszczaniu ścieków zanieczyszczonych ołowiem [299]. Metoda wytrącania krystalicznego hydroksyapatytu z surowców odpadowych, zarówno pod względem źródła wapnia, jak i fosforanów mogłaby być rozwijana w dalszych badaniach, uzyskując całkowite przejście z formy amorficznej do krystalicznej.

#### 5.4.2. Odzysk magnezu w postaci fosforanu amonowo-magnezowego

Magnez to jeden z kluczowych pierwiastków w odzysku surowców ze ścieków oczyszczonych. Zdecydowano, że formą, w jakiej będzie odzyskiwany to fosforan amonowo-magnezowy, inaczej struwit, który ma różne zastosowania, jednakże z punktu widzenia jego ściekowego pochodzenia, to zastosowanie w rolnictwie jest szczególnie istotne. Jak wykazała przeprowadzona analiza wszystkie komponenty struwitu mogą pochodzić z oczyszczalni ścieków – magnez ze strumienia odpadowego z odzysku wody z użyciem ultrafiltracji i nanofiltracji, a fosforany i azot amonowy z odcieków pofermentacyjnych, co pozwala na realizację założeń gospodarki cyrkularnej, a przy okazji zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska. Inną zaletą wytrącania struwitu jako dodatku nawozowego jest jego umiarkowana rozpuszczalność w wodzie, co sprawia, że jest dobrym źródłem wolno uwalniających się składników odżywczych (magnezu, fosforanów oraz azotu w formie najlepiej przyswajalnej przez rośliny – jonu amonowego), a ponadto każdy z trzech komponentów jest niezbędny w rolnictwie.

Do strącania struwitu dochodzi, gdy przekroczony zostanie jego iloczyn rozpuszczalności i zostaną utrzymane warunki, od których proces jest zależny, takie jak przesylenie roztworu, pH, temperatura i obecność obcych jonów, na przykład wapnia [169,300]. Dlatego też przeprowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej badania strącania struwitu uwzględniały wiele czynników zmiennych, takich jak źródło magnezu (koncentrat „sodowy” lub „kwasowy”), źródło azotu (zewnętrzne lub w postaci OP), źródło fosforu (zewnętrzne, w postaci OP lub mieszanina OP i zewnętrznego), stosunek molowy substratów, sposób ustalania pH oraz sposobu przygotowania K Mg (odzysk wapnia w postaci kalcytu lub HAp). Szczegóły dotyczące każdego z eksperymentów przedstawiono w Tab. 8 w rozdziale 4.3.4.2. Parametrami stałymi utrzymywanymi w każdym eksperymencie są pH mieszaniny reakcyjnej równe  $9,0 \pm 0,1$ , czas reakcji 2 h, temperatura mieszaniny reakcyjnej  $25^{\circ}\text{C}$  oraz mieszanie z użyciem mieszadła magnetycznego, które to



warunki zostały wyselekcjonowane jako optymalne do wytrącania struwitu we wcześniej przeprowadzonych badaniach [163].

#### 5.4.2.1. Strącanie struwitu z „sodowego” koncentratu magnezowego

Najbardziej rozbudowaną serią badawczą była grupa badań z wykorzystaniem K Mg pochodzącego z regeneracji kationitu Kt-Na. Badania podzielono na 5 grup, które obejmowały następujące eksperymenty:

- I. test modelowy – eksperyment sprawdzający możliwość wytrącania struwitu (MAP1) z użyciem zewnętrznych źródeł fosforu i azotu amonowego,
- II. testy przy stosunku molowym N:P:Mg=1:1:1, w których wykorzystano różny sposób odzysku kationów wapnia: jako kalcyt (MAP2) i HAp (MAP4), prowadząc korektę odczynu przy użyciu NaOH oraz stosując inny odczynnik do ustalania pH – KOH (MAP3) w celu sprawdzenia możliwości wytrącania specyficznej formy struwitu, K-struwitu,
- III. testy z przy stosunku molowym P:Mg=1:1 i ponad 10-krotnym nadmiarem N (testy bez zewnętrznego źródła fosforanów), w których wykorzystano różny sposób odzysku kationów wapnia: jako kalcyt (MAP5) oraz HAp (MAP6),
- IV. testy przy stosunku molowym N:Mg=1:1 i nadmiarem Mg i N względem P, w których nadmiar Mg i N wynosił 1,2 (MAP7) oraz 2 (MAP8),
- V. test z przy stosunku molowym N:Mg=1:1 i nadmiarem P (MAP9) w celu zwiększenia odzysku jonów magnezu.

#### *Grupa I – test modelowy*

Badania rozpoczęto od eksperymentu sprawdzającego możliwość wytrącania struwitu z koncentratu magnezowego pochodzącego z regeneracji kationitu pracującego w cyklu sodowym oraz po usunięciu kationów wapnia w formie kalcytu. Struwit zwykle krystalizuje w formie kryształów ortorombowych przy stosunku molowym N:P:Mg równym 1:1:1, zgodnie ze stechiometrią reakcji (rozdział 4.3.4.2) [169] i taki stosunek molowy przyjęto za początkowy. Jako źródło fosforanów wykorzystano diwodorofosforan potasu, a źródło azotu amonowego stanowił chlorek amonu. Zawartość składników N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (azotu zawartego w jonie amonowym), P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (fosforu zawartego w jonie fosforanowym) i Mg-Mg<sup>2+</sup>

(magnezu oznaczanego jako jon magnezowy) przed i po wytrącaniu przedstawione zostały w Tab. 22, razem ze stopniami konwersji (odzysku) każdego ze składników.

Pomiary stężeń w roztworze poreakcyjnym wykazują, że N odzyskano w 40,0%, P w 99,5%, a Mg w 73,6%. W literaturze nie odnaleziono informacji odnośnie stopni konwersji tych wszystkich trzech składników w jednym eksperymencie. Zwykle badania skupiają się na odzysku fosforu ze ścieków, który może być odzyskiwany w ponad 90% [301–303], rzadziej pojawia się odzysk azotu, który zwykle nie jest odzyskiwany w dużych ilościach (do 25%) przy strącaniu struwitu [302]. Szczególnie rzadko pojawiają się informacje na temat odzysku magnezu, który zazwyczaj jest dodawany w formie  $MgCl_2$ ,  $MgO$ ,  $MgSO_4$  czy  $MgCO_3$  [304–307], więc jego odzysk nie jest brany pod uwagę lub jeśli nawet jony magnezu pochodzą ze strumienia odpadowego, na przykład z solanki z odsalania wody, badania skupiają się na charakterystyce kryształów, a nie są omawiane stopnie konwersji magnezu [300]. Wysoki odzysk fosforu w przeprowadzonym eksperymencie wskazuje na duży potencjał w odzysku tego składnika ze ścieków (odcieków). 40-procentowy odzysk azotu może wynikać z czystości zewnętrznego źródła, gdyż jony mogące zaburzać jego odzysk pochodziły jedynie z K Mg. Odzysk magnezu w 73,6% świadczy o dobrym stopniu odzysku tego pierwiastka, ale w kolejnych badaniach podjęto próby zwiększenia stopnia odzysku.

*Tabela 22. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymencie MAP1.*

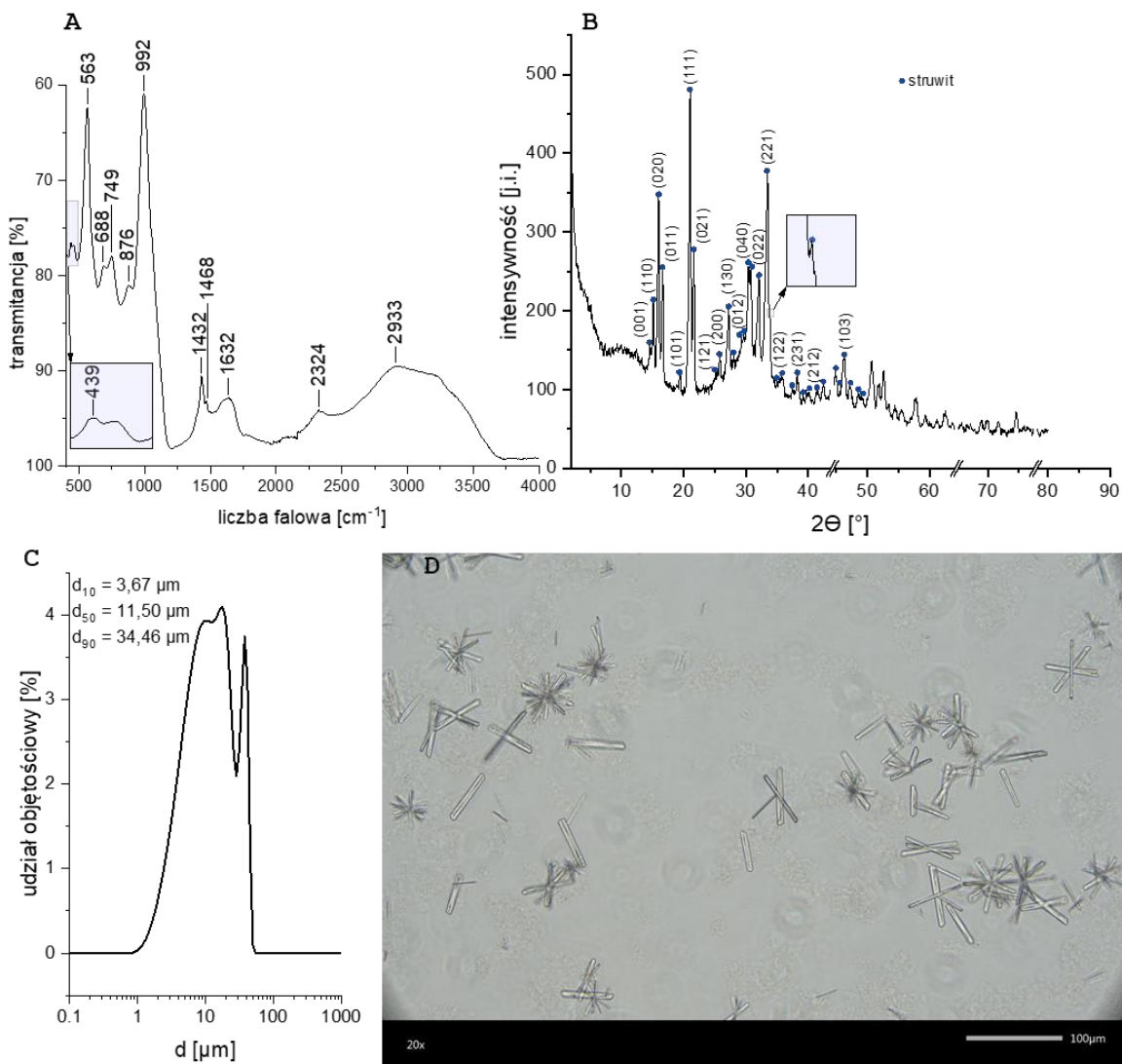
MAP1	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mmol]	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mmol]	Mg-Mg <sup>2+</sup> [mmol]
K Mg	0,005	0	5,43
Dodatek	5,42	5,43	0
Razem (przed wytr.)	<b>5,43</b>	<b>5,43</b>	<b>5,43</b>
Po wytrącaniu	0,008	0,025	1,43
stopień konwersji [%]	40,0	99,5	73,6

Identyfikacji wytrąconego struwitu dokonano za pomocą analizy FT-IR (Rys. 36A) oraz XRD (Rys. 36B). Najintensywniejsze piki widma IR są charakterystyczne dla drgań grup fosforanowych: przy liczbie falowej 563 cm<sup>-1</sup> przypisuje się asymetrycznemu zginaniu  $\nu_4(PO_4)$ , a przy 992 cm<sup>-1</sup> odpowiednio symetrycznemu i asymetrycznemu rozciąganiu  $\nu_1(PO_4)$  i  $\nu_3(PO_4)$  [284,308]. Początkowy pik przy 439 cm<sup>-1</sup> może odpowiadać dwóm rodzajom wiązań: symetrycznemu zginaniu  $\nu_2(PO_4)$  lub M-O, chociaż bliżej mu do tego pierwszego [308,309]. W późniejszych widmach zwykle występują oba pasma, w tym

jednak przypadku trudno jednoznacznie stwierdzić, którym konkretnie wiązaniom odpowiadają. Bardzo charakterystyczne dla struwitu są także dwa pasma w zakresie 1430-1470  $\text{cm}^{-1}$ , ponieważ odpowiadają one za asymetryczne zginanie  $\nu_2(\text{NH}_4^+)$ . W widmie występują także pasma odpowiadające drganiom wody (libracjom,  $\delta\text{H}_2\text{O}$  i  $\nu\text{H}_2\text{O}$ ). Należą do nich piki przy 668, 749, 876, 1632, 2324 oraz 2933  $\text{cm}^{-1}$  [284]. Widmo FT-IR potwierdza, że otrzymanym produktem reakcji jest struwit. Intensywne i wyraźne piki w widmie XRD (Rys. 36B) sugerują dobrze zarysowaną strukturę krystaliczną struwitu. Brak dodatkowych, nieznanymi pików może wskazywać na brak zanieczyszczeń i innych faz krystalicznych. Jednakże poszczególne piki nie rozpoczynają się od pionowej linii bazowej, a w niektórych miejscach wręcz scalają się ze sobą. Oznacza to, że w próbkach występuje zanieczyszczenie o amorficznym charakterze. Obecność charakterystycznych pików na wykresie XRD jest zgodna z danymi literaturowymi dotyczącymi struwitu. Niezależnie od formy, w jakiej struwit występuje, najbardziej intensywne piki dyfrakcyjne odpowiadają zawsze płaszczyznom (020), (111) oraz (221) [310–312]. Jednakże największa intensywność płaszczyzny (111) wskazuje, że następuje wzrost kryształu względem niej, przez co charakter kryształów będzie bardziej lejkowaty lub w kształcie litery X [313].

Rozkład wielkości cząstek (Rys. 36C) wykazuje rozkład dwumodalny, w próbce występują dwie główne frakcje wielkości cząstek, co może być związane z aglomeracją cząstek lub ze złożoną strukturą przestrzenną kryształów widoczną na obrazie mikroskopowym (Rys. 36D), na którym oprócz pojedynczych wydłużonych kryształów oraz X-kształtnych widoczne są także mniej wyraźne rozgałęzione iglaste struktury krystaliczne. W trakcie badania rozkładu wielkości cząstek użyto ultradźwięków do rozbijania aglomeratów struwitu na mniejsze, indywidualne kryształy, co doprowadziło do uzyskania bardziej jednorodnego rozkładu wielkości cząstek, ale również spowodowało, że kryształy są mniejsze niż na obrazie mikroskopowym. Mediana rozmiaru kryształów wynosi 11,50  $\mu\text{m}$ , natomiast 90% kryształów w próbce ma średnicę mniejszą niż 34,46  $\mu\text{m}$ , co powoduje, że mimo występowania dwóch różnych wielkości populacji rozpiętość rozkładu jest niewielka,  $\text{Span}_{\text{MAPI}}=2,68$ , zdecydowanie mniejszy niż dla HAp. Jak podają dane literaturowe średni rozmiar kryształów struwitu wytrąconych ze ścieków może być jednak większy i mieścić się w przedziale 20-90  $\mu\text{m}$  [314,315]. Już we wcześniej przeprowadzonych badaniach średnia wielkość kryształów wynosiła 20,5  $\mu\text{m}$  [163], a w tym przypadku strumień koncentratu stanowi jeszcze większe zanieczyszczenie kationów ze ścieków oczyszczonych, co najprawdopodobniej wpłynęło na ograniczenie wielkości powstającego

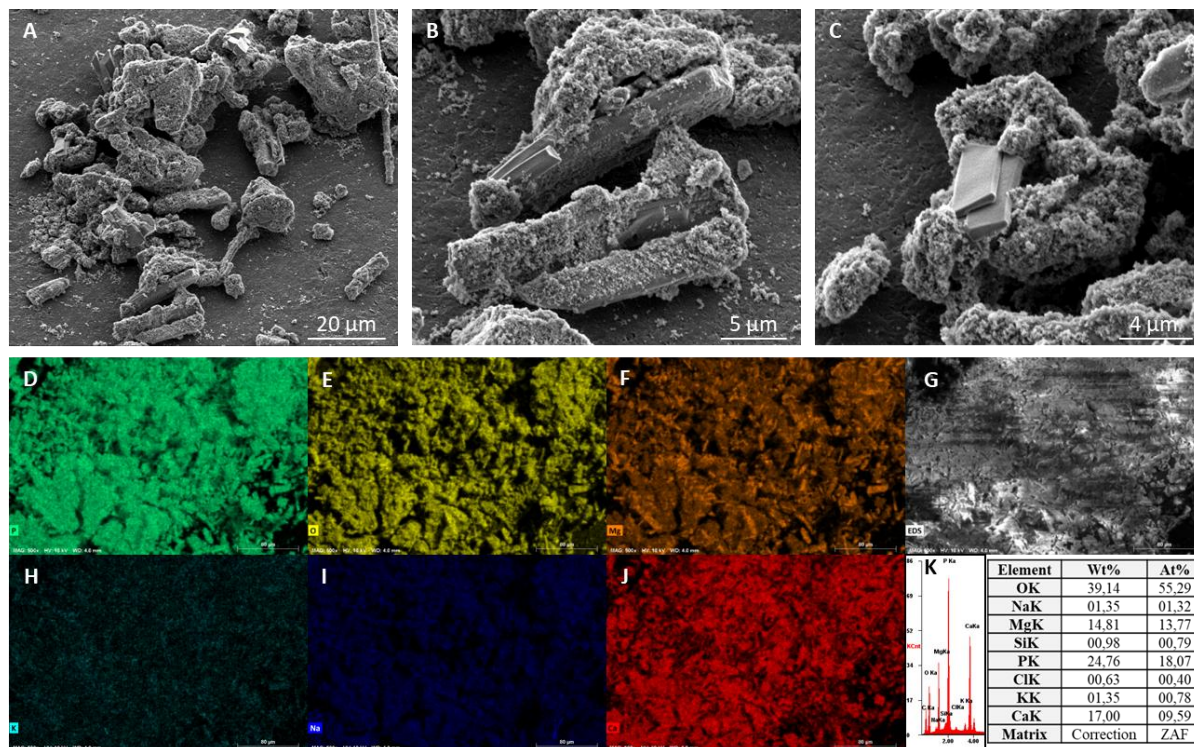
MAP. Innym powodem powstawania mniejszych kryształów jest większe przesycenie w roztworze reakcyjnym. Badania wykazały, że mniejsze cząstki powstają, gdy przesycenie układu jest wysokie. Powoduje to zwiększoną szybkość zarodkowania na początku, przez co wytwarza się więcej cząstek struwitu, które następnie zużywają składniki roztworu do wzrostu kryształów [316].



Rysunek 36. Widma FT-IR (A) i XRD (B) oraz rozkład wielkości cząstek (C) oraz mikroskopowy obraz kryształów (D) struwitu w teście modelowym MAP1

Chociaż na obrazie mikroskopowym, na którym próbki struwitu były pobierane w trakcie wytrącania w reaktorze, pojawiały się struktury bardzo złożone, rozgałęzione iglaste i x-kształtne (Rys. 36D), to po wysuszeniu na obrazach skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys. 37) widoczne są obudowane innymi związkami wydłużone, bardziej prostopadłościowe formy struwitu. Podobnie zanieczyszczone powierzchnie kryształów

obserwuje się w literaturze, gdzie stwierdzono znaczne ilości wapnia w roztworze reakcyjnym [317].



Rysunek 37. Obrazy SEM (A,B,C,G) próbki MAP1 oraz analiza pierwiastkowa EDS (K) wraz z mapowaniem: fosfor – D, tlen – E, magnez – F, potas – H, sód – I oraz wapń – J

Dla próbki MAP1 oprócz podstawowej analizy EDS wykonano również mapowanie rozkładu pierwiastków na powierzchni badanej próbki. Jak można zauważyć pierwiastków, których jest najwięcej (atomowo) to tlen – 55,29%, fosfor – 18,07%, magnez – 13,77% oraz wapń – 9,59%, sumarycznie stanowiąc ponad 95% wszystkich oznaczonych pierwiastków. Analiza EDS stanowi jednak tylko powierzchniowe oznaczenie, zatem aby upewnić się, że kationy wapnia występują również w całej objętości próbki, przeprowadzono analizę ICP, którego wyniki przedstawiono w Tab. 23. Okazuje się, że w próbce największy procentowy udział molowy mają fosfor (39,1%) oraz magnez (32,2%), a w dalszej kolejności jest wapń (23,9%). Oznacza to, że związki, które nadbudowują się na powierzchni struwitu, stanowią głównie związki wapnia o amorficznym kształcie. W badaniach McIntosh i in. [318] zaobserwowali, że na kryształach struwitu może odkładać się w taki sposób hydroksyapatyt, ale brak charakterystycznych pików HAp na wykresach XRD (Rys. 36B) sugeruje, że jest to raczej jego prekursor – amorficzny fosforan ośmiowapniowy [290]. Analiza EDS potwierdziła również występowanie sodu i potasu na powierzchni kryształów, odpowiednio w ilości atomowej 1,32% oraz 0,78%, co zostało również potwierdzone w analizach ICP,

gdzie ich zawartość molowa w całości próbki MAP1 wyniosła kolejno 2,7% oraz 2,1%. W analizie EDS ujawniono również obecność krzemu (0,79% atomowo), co jest skutkiem obecności włókien szklanych z filtra oraz pozostałości chloru (0,40%).

Tabela 23. Wyniki analizy ICP kluczowych składników próbki MAP1.

Pierwiastek	Ilość [mg/kg]	Niepewność [mg/kg]	Udział procentowy [%]	Liczba moli [mol]	Procentowy udział molowy [%]
Ca	76594	4151	31,0	1,91	23,9
Na	5041	273	2,0	0,22	2,7
K	6508	364	2,6	0,17	2,1
Mg	62058	3884	25,1	2,59	32,2
P	97245	4711	39,3	3,14	39,1
Suma	247446	-	100	8,02	100

Podsumowując, w teście modelowym skutecznie wytracono struwit z użyciem zewnętrznych dodatków fosforanów, w postaci diwodorofosforanu potasu oraz azotu amonowego, w postaci chlorku amonu. Badania ilościowe i jakościowe potwierdziły, że główną wytraconą fazą krystaliczną jest struwit, ale występuje również domieszka innych pierwiastków, takich jak wapń, sód oraz potas. Pojawienie się wapnia na obrazach mapowania powierzchni oraz analizie EDS, a także po potwierdzeniu znacznych ilości wapnia w całej objętości próbki podczas analizy ICP, potwierdza wcześniejszy wniosek o zaburzaniu pomiarów stężenia wapnia oraz pozornym stopniu konwersji tego jonu w trakcie strącania soli wapnia. Niemniej jednak obecność wapnia nie jest przeszkodą w użyciu takiego struwitu jako dodatku nawozowego, ponieważ wapń również stanowi ważny element nawozowy.

### Grupa II – testy przy stosunku molowym N:P:Mg=1:1:1

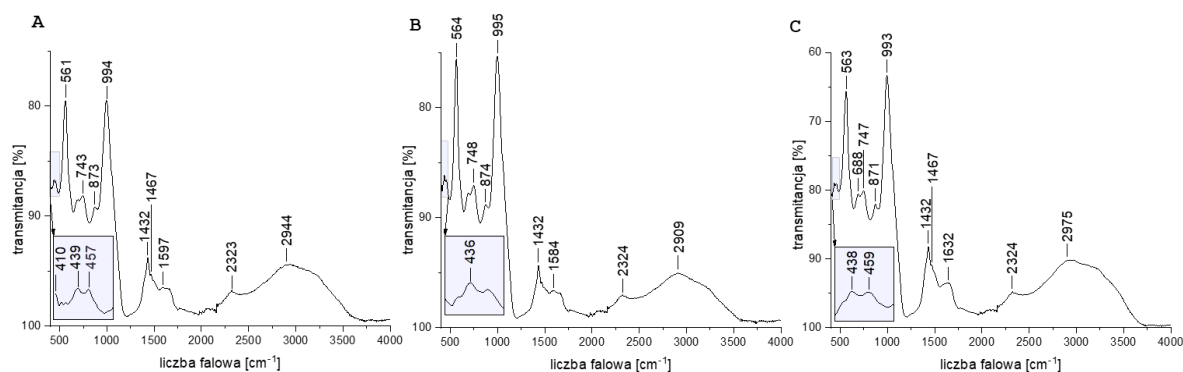
W kolejnym etapie badań nad wytrącaniem struwitu zewnętrzny dodatek azotu amonowego oraz częściowo fosforanów zostały zastąpione przez odcieki pofermentacyjne. Stężenie fosforanów w OP jest jednak stosunkowo małe w porównaniu do stężenia azotu amonowego i kationu magnezu, dlatego też udział P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> z OP jest bardzo niewielki (od 4,0% do 7,8%) względem zewnętrznego dodatku (92,2-96,0%) w postaci KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Jednakże gdyby nie dodatek zewnętrzny, to przy zachowaniu stosunku molowego N:Mg równego 1:1, fosforu byłoby 25-krotnie za mało. W Tab. 24 przedstawiono licznosci składników w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej wraz ze stopniami konwersji dla eksperymentów MAP2, MAP3 i MAP4.

Badania wykazują, że sposób odzysku kationów wapnia (jako kalcytu dla MAP2 lub hydroksyapatyt dla MAP4) oraz czynnik regulujący pH nie wpływają na stopnie konwersji składników MAP. W przypadku MAP2 (korekta pH roztworem NaOH) i MAP3 (korekta pH roztworem KOH), przed którymi jony wapniowe usunięto w postaci kalcytu, stopnie konwersji N wyniosły odpowiednio 24,2%, i 25,3%; P odpowiednio 98,1% i 97,4%, a Mg 76,9% i 79,2%. W przypadku MAP4, gdzie wcześniej otrzymywaną solą wapnia był HAp, osiągnięte stopnie konwersji wyniosły 18,3% (N), 96,5% (P) i 78,9% (Mg). Wartości te, szczególnie uzyskane dla fosforu i magnezu są bardzo zbliżone do siebie, a także zbliżone do wartości otrzymanych w reakcji syntezy MAP1 – 99,5% (P) i 73,6% (Mg) (Tab. 22). Inaczej jest przy porównaniu stopni konwersji azotu z użyciem źródeł zewnętrznych do testów z OP. W tym przypadku z 40,0% (Tab. 22) wartości spadają nawet do 18,3% dla MAP4. Powodem różnicy w konwersji azotu jest najprawdopodobniej ilość wprowadzanych do układu zanieczyszczeń z odciekami pofermentacyjnymi, które mogą zaburzać strącanie struwitu, na przykład związki organiczne w postaci substancji humusowych [319].

*Tabela 24. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymentach MAP2, MAP3 i MAP4*

<b>MAP2</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0,003	0	3,80
OP	3,82	0,153	0,006
Dodatek	0	3,66	0
Razem (przed wytr.)	3,82	3,81	3,81
Po wytrącaniu	2,90	0,071	0,880
stopień konwersji [%]	24,2	98,1	76,9
<b>MAP3</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0,003	0	3,80
OP	3,82	0,153	0,006
Dodatek	0	3,66	0
Razem (przed wytr.)	3,82	3,81	3,81
Po wytrącaniu	2,86	0,100	0,831
stopień konwersji [%]	25,3	97,4	78,2
<b>MAP4</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0,004	0	3,51
OP	3,58	0,275	0,004
Dodatek	0	3,24	0
Razem (przed wytr.)	3,58	3,51	3,51
Po wytrącaniu	2,93	0,123	0,741
stopień konwersji [%]	18,3	96,5	78,9

Widma FT-IR struwitu uzyskanego w testach MAP2, MAP3 i MAP4, przedstawione na Rys. 38, są podobne do siebie oraz do widma FT-IR MAP1 (Rys. 36A). Wyróżnia je to, że na Rys. 38A i C widoczne są osobne pasma przy odpowiednio 439 i 438  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadające symetrycznemu zginaniu  $\nu_2(\text{PO}_4)$  oraz 457 i 459  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadające symetrycznemu zginaniu Mg-O. Na wykresie Rys. 38B drugie pasmo nie jest tak intensywne. Również widoczna jest dużo mniejsza intensywność pasm w zakresie liczby falowej od 1430-1470  $\text{cm}^{-1}$ , odpowiadających za asymetryczne zginanie  $\nu_2(\text{NH}_4^+)$  – widoczne jest tylko jedno pasmo przy 1432  $\text{cm}^{-1}$ . W syntezie MAP3 zwiększony został udział potasu, ponieważ oprócz obecności tego pierwiastka w K Mg (Tab. 18), w zewnętrznym źródle fosforanów ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), to dodatkowo pH korygowano za pomocą roztworu KOH, co spowodowało na tyle znaczący wzrost stężenia kationu potasu, że zaczął on konkurować z jonem amonowym w strukturze struwitu, tworząc jego specyficzną odmianę K-struwit,  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [320].

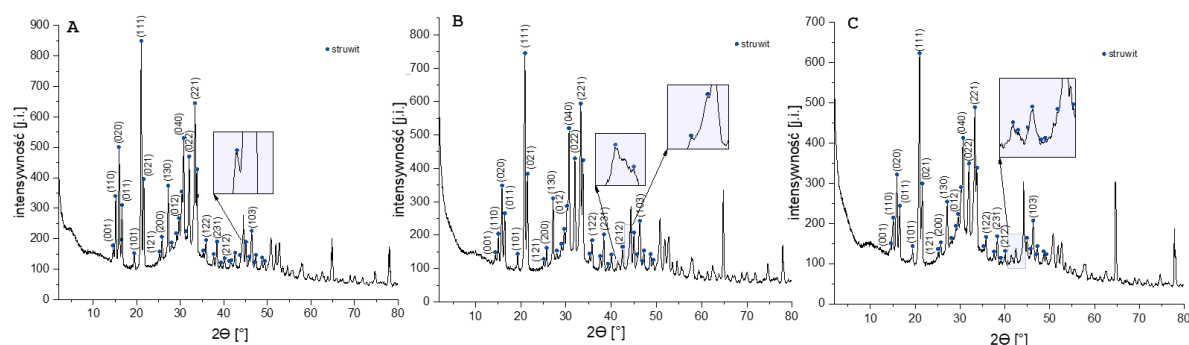


Rysunek 38. Widma FT-IR struwitu otrzymane w testach: A - MAP2, B - MAP3 i C - MAP4

Analizując widma XRD próbek MAP2-MAP4 (Rys. 39) można zauważyć, że są one do siebie bardzo podobne, ale wykazują większe różnice względem MAP1 (Rys. 36B). Największą różnicę widać w intensywności pików dyfrakcyjnych, gdzie na przykład najbardziej charakterystyczna płaszczyzna (111) na Rys. 39C sięga powyżej 600 j.i. do ponad 800 j.i., zaś na Rys. 39A, gdzie w teście modelowym osiąga nieco ponad 450 j.i. (Rys. 36B). Inną zauważalną różnicą jest intensywność płaszczyzny (040), która jest w próbkach MAP2-MAP4 nawet bardziej intensywna niż (020), która to razem z (111) i (221) powinny być głównymi płaszczyznami w struwicie. Płaszczyzna ta jest zależna od stężenia azotu amonowego [313] i choć powinna być w takim wypadku bardziej intensywna w MAP1, to jednak użycie OP pozwoliło na wzrost kryształu w tej płaszczyźnie. Wskazuje to zatem, że rozcieńczenie K Mg przez dodatek OP powoduje zmniejszenie wysokiego stężenia  $\text{Na}^+$ , który przy odpowiednich warunkach zastępuje jon  $\text{NH}_4^+$  w strukturze struwitu, tworząc jego kolejną formę – Na-struwit,  $\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [321], co mogło mieć miejsce przy użyciu

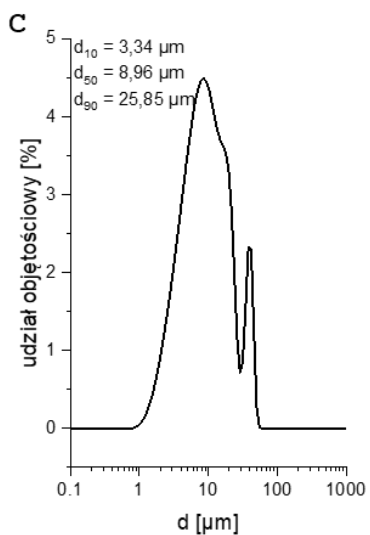
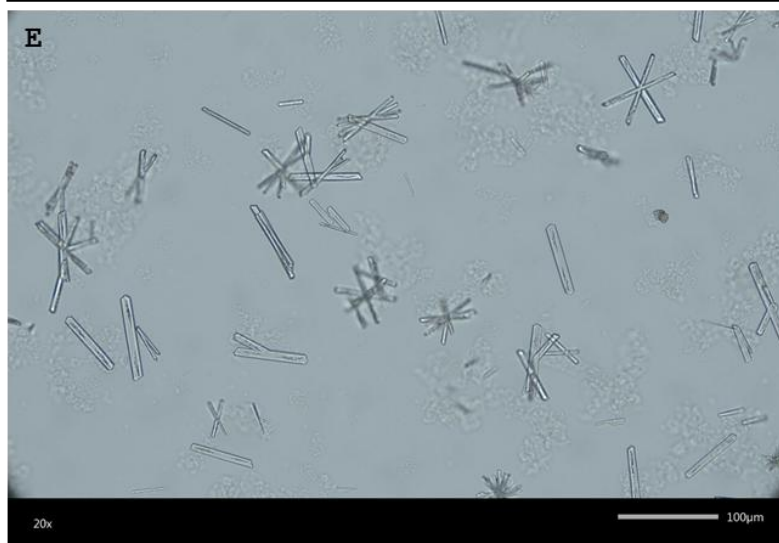
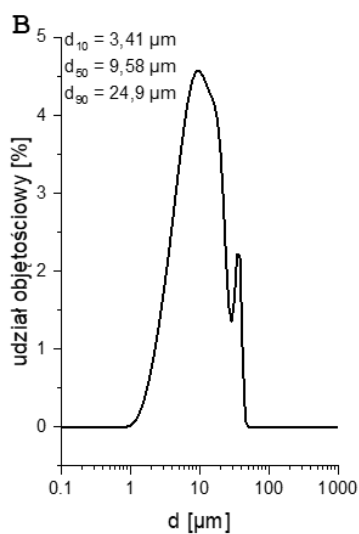
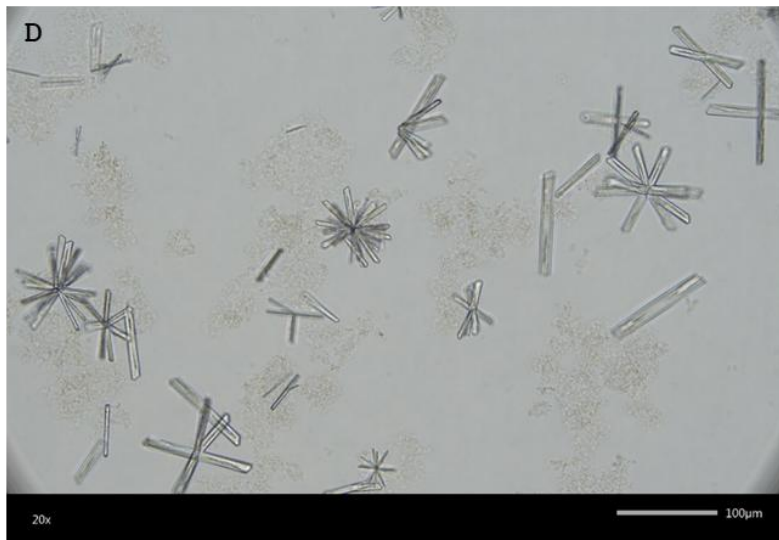
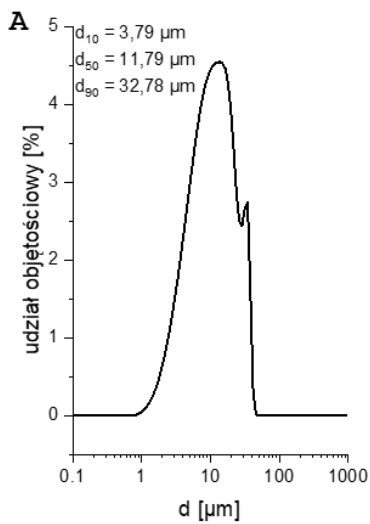


zewewnętrznych źródeł P i N. Wykorzystanie odcieków pofermentacyjnych jest zatem korzystne nie tylko z powodu odzysku fosforu i azotu ze ścieków, ale także pozwala na wytrącenie właściwego struwitu. Widmo XRD (Rys. 39B) próbki MAP3 nie wskazuje, że K-struwit mógłby być dominującą formą, ponieważ wykresy czystego struwitu i jego potasowej formy różnią płaszczyzny zależne od stężenia azotu amonowego – (020) i (040) [313] i jak pokazują inne badania naukowe [322,323] oba te piki dyfrakcyjne powinny mieć dużo mniejszą intensywność, ze względu na zastępowanie jonu  $\text{NH}_4^+$  przez kation  $\text{K}^+$ , a są bardzo podobne do wykresów XRD dla MAP2 i MAP4 (Rys. 39A i C).



Rysunek 39. Widma XRD struwitu otrzymane w testach: A - MAP2, B - MAP3 i C - MAP4

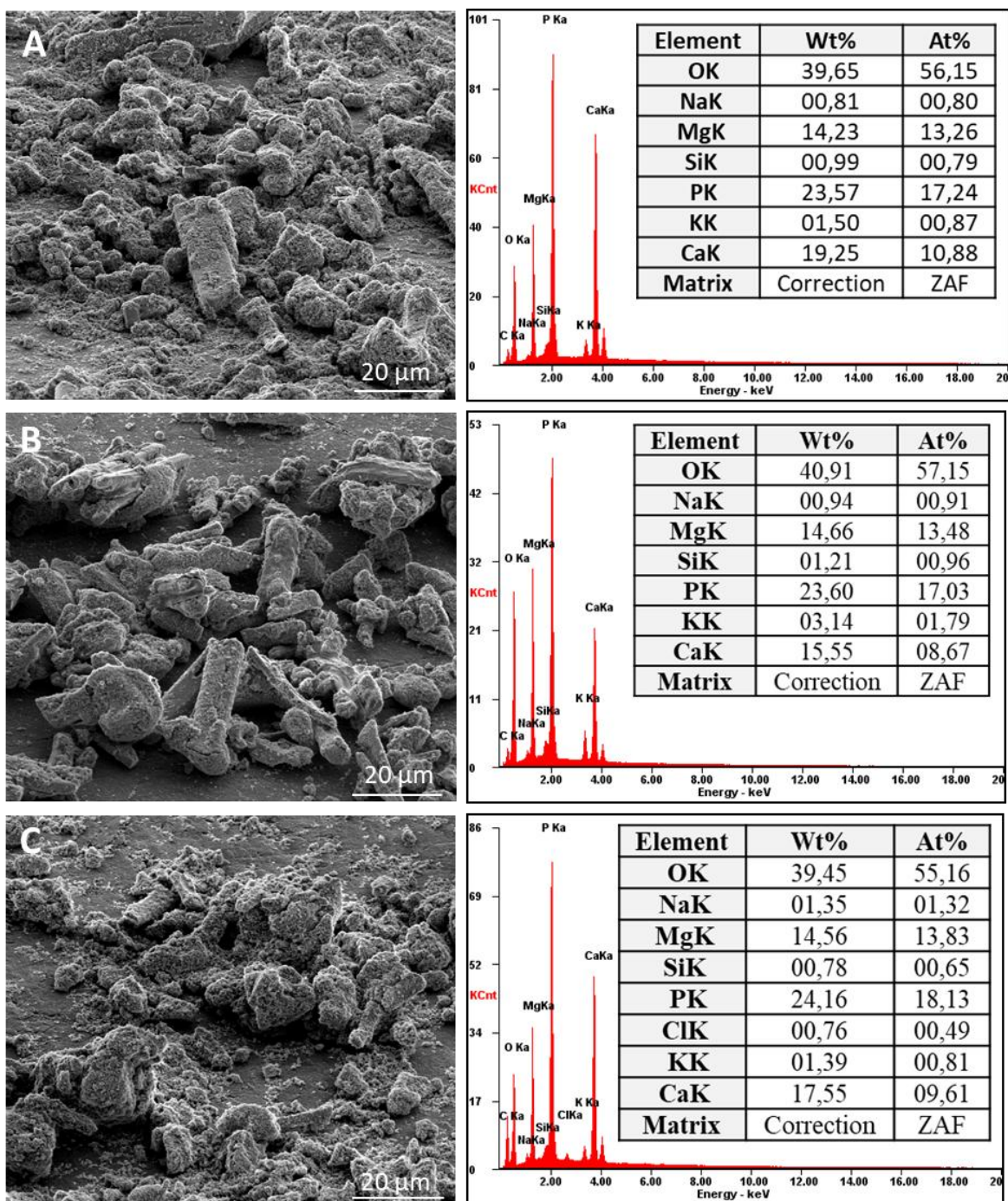
Rozkłady wielkości cząstek próbek MAP2-4 (Rys. 40A-C) podobnie jak MAP1 (Rys. 36C) wykazują dwie główne frakcje cząstek, z tym że drugi pik na każdym z wykresów jest zdecydowanie mniejszy od drugiego piku dla MAP1. Wskazuje to, że rozcieńczenie K Mg, nawet innym zanieczyszczonym strumieniem jak np. OP pozytywnie wpływa na zmniejszenie agregacji cząstek struwitu, przy zachowaniu złożoności mierzonych struktur, co widoczne jest na obrazach mikroskopowych na Rys. 40D-F. Nieznacznie zmniejszyła się także rozpiętość rozkładu Span, z 2,68 dla próbki MAP1 do 2,57 w przypadku MAP2, 2,51 dla MAP4 i 2,24 dla MAP3, co również wskazuje na pozytywny wpływ rozcieńczenia. Największe podobieństwo w rozmiarach wykazuje próbka MAP2, gdzie mediana wielkości kryształów wynosi  $11,79 \mu\text{m}$  ( $11,50 \mu\text{m}$  dla MAP1), a 90% kryształów jest mniejsza niż  $32,78 \mu\text{m}$  ( $34,46 \mu\text{m}$  dla MAP1). Mediany wielkości kryształów dla próbek MAP3 i MAP4 są mniejsze (odpowiednio  $9,58 \mu\text{m}$  i  $8,96 \mu\text{m}$ ), jednakże różnice te są niewielkie, bo wynoszą zaledwie do  $3 \mu\text{m}$ , co nie stanowi różnicy w ich potencjalnym zastosowaniu.



Rysunek 40. Rozkłady wielkości cząstek struwitu (A-C) oraz mikroskopowy obraz kryształów (D-F) otrzymane w testach: A i D - MAP2, B i E - MAP3 oraz C i F - MAP4

Podobnie jak w próbce MAP1 po wysuszeniu (Rys. 37), podczas obrazowania SEM próbek MAP2-MAP4 (Rys. 41) zatracono bardziej rozbudowane formy rozgałęzione iglaste, które prawdopodobnie zostały zabudowane przez jony wapnia i zatraciły swój unikatowy wygląd, przechodząc w widoczne formy przypominające sfery. Zachowały się jednak wydłużone prostopadłościennie kształty, szczególnie dobrze widoczne na Rys. 41B próbki MAP3. Z analizy składu EDS wynika, że największy atomowy udział procentowy we wszystkich próbkach struwitu MAP2-MAP4 mają w kolejności: tlen (55,16-57,15%), fosfor (17,03-18,13%) oraz magnez (13,26-13,83%), co jest potwierdzeniem, że głównym produktem reakcji jest struwit. Sumarycznie ich udział wynosi 86,65% at. w MAP2, 87,66% at. w MAP3 oraz 87,12% at. w MAP4. W dalszej kolejności można zaobserwować, że kolejnym istotnym pierwiastkiem w uzyskanych kryształach jest wapń. W próbce MAP3, gdzie jest go najmniej, 8,67% at., kryształy mają najbardziej wyraźny kształt. Również w tej próbce udział potasu jest największy i wynosi 1,79% at., w porównaniu z 0,87% at. w MAP2 oraz 0,81% at. w MAP4. Zatem zmiana odczynnika do korekty pH na KOH spowodowała niewielką zmianę w ilości potasu na powierzchni kryształów. W próbce MAP4 z kolei jest najwięcej sodu – 1,32% at., w porównaniu do 0,8% at. w MAP2 i 0,91% at. w MAP3. I ponownie nie są to znaczące zmiany, które przekładałyby się na jakość struwitu. Tak jak zauważono wcześniej, mamy tu raczej do czynienia z początkiem podstawiania jonów  $K^+$  oraz  $Na^+$  za jon  $NH_4^+$ .

Podsumowując, sposób odzysku kationów wapnia, czy to w formie kalcytu czy HAp nie wpływa na możliwość wytrącania struwitu, natomiast zmiana roztworu do korekty pH z wodorotlenku sodu na wodorotlenek potasu powoduje możliwość podstawiania jonów  $K^+$  w miejsce  $NH_4^+$ , skutkując domieszką K-struwitu. Ponadto zastąpienie zewnętrznego dodatku P i N strumieniem odpadowym w postaci odcieków pofermentacyjnych powoduje rozcieńczenie koncentratu magnezowego i zmniejszenie ryzyka podstawiania jonu  $Na^+$  w miejsce  $NH_4^+$  skutkującego powstawaniem Na-struwitu. Kryształy są jednak pokryte także innymi jonami – przede wszystkim wapnia, co powoduje, że po wysuszeniu nie są widoczne tak liczne struktury stwierdzone na obrazach mikroskopowych podczas prowadzenia reakcji. Podobnie jak w przypadku testu modelowego, również w tym przypadku nie wpływa to znacząco na użyteczność uzyskanego produktu, ponieważ wciąż główną oznaczoną fazą krystaliczną jest struwit.



Rysunek 41. Obrazy SEM i analizy EDS próbek MAP2 (A), MAP3 (B) oraz MAP4 (C)

### Grupa III – testy z nadmiarem N i przy stosunku molowym P:Mg=1:1

Kolejna grupa badawcza to testy z wykluczeniem zewnętrznych źródeł fosforanów i azotu amonowego, w których źródła tych składników stanowią odcieki pofermentacyjne. Ponieważ fosforanów w odciekach jest mniej niż azotu amonowego (Tab. 5), to proporcje między OP a K Mg dobierano tak, aby stosunek molowy P:Mg wynosił 1:1, pozwalając na bardzo dużą nadwyżkę N (od 13,5 do 25,9-krotnie więcej).

W Tab. 25 przedstawiono zawartość substratów przed i po reakcji wytrącania. Eksperyment z wytrącaniem MAP5 (gdzie we wcześniejszych procesach wapń odzyskiwano w postaci kalcytu) powtórzono trzykrotnie (testy MAP5.1, MAP5.2 i MAP5.3), ze względu na konieczność zebrania wystarczającej ilości materiału do badań XRD. Średni odzysk N, P i Mg w teście MAP5 wyniósł kolejno  $9,5 \pm 1,3\%$ ,  $83,2 \pm 3,8\%$  oraz  $81,1 \pm 2,0\%$ . Nieco lepsze stopnie konwersji uzyskano w eksperymencie MAP6 (wapń odzyskiwany w postaci HAp), które wynosiły odpowiednio 17,6%, 87,4% i 82,6%. Szczególnie niemalże dwukrotnie większy odzysk N w stosunku do testu MAP5 może wydawać się znaczący, jednakże z powodu ubytku jonów magnezu przy strącaniu HAp, objętościowy udział K Mg w mieszaninie reakcyjnej MAP6 wynosił 15,5%, podczas gdy w teście MAP5 jedynie 8%. Skoro tak, to również objętość OP była mniejsza przy wytrącaniu MAP6, co skutkowało wyższymi stopniami odzysku. Stopnie konwersji P i Mg w teście MAP6 (87,4% i 82,6%) są bardzo zbliżone do wyników uzyskanych w teście MAP5.3 (88,6% i 82,3%), szczególnie pod względem konwersji P, co może mieć związek z wielkością nadmiaru N względem nich w mieszaninie reakcyjnej, ponieważ w obu tych przypadkach nadmiar moli wynosił 13:1. W testach MAP5.1 i MAP5.2 nadmiar N:P wynosił 23,5:1 oraz 25:1, a stopnie konwersji P i Mg wyniosły 80,3% i 78,4% (MAP5.1) oraz 80,7% i 82,8% (MAP5.2).

Porównując wyniki testów w grupie II, z udziałem molowym N:P:Mg wynoszącym 1:1:1 (Tab. 24), do wyników testów grupy III z nadmiarem N, można stwierdzić, że nadwyżka molowa azotu powoduje zmniejszenie przereagowania nie tylko jego samego o kilkanaście punktów procentowych, ale także fosforu o 10%, a nawet ok. 20%, przy zachowaniu stopnia przereagowania magnezu na bardzo zbliżonym poziomie, ok. 80%.

*Tabela 25. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymentach MAP5 i MAP6*

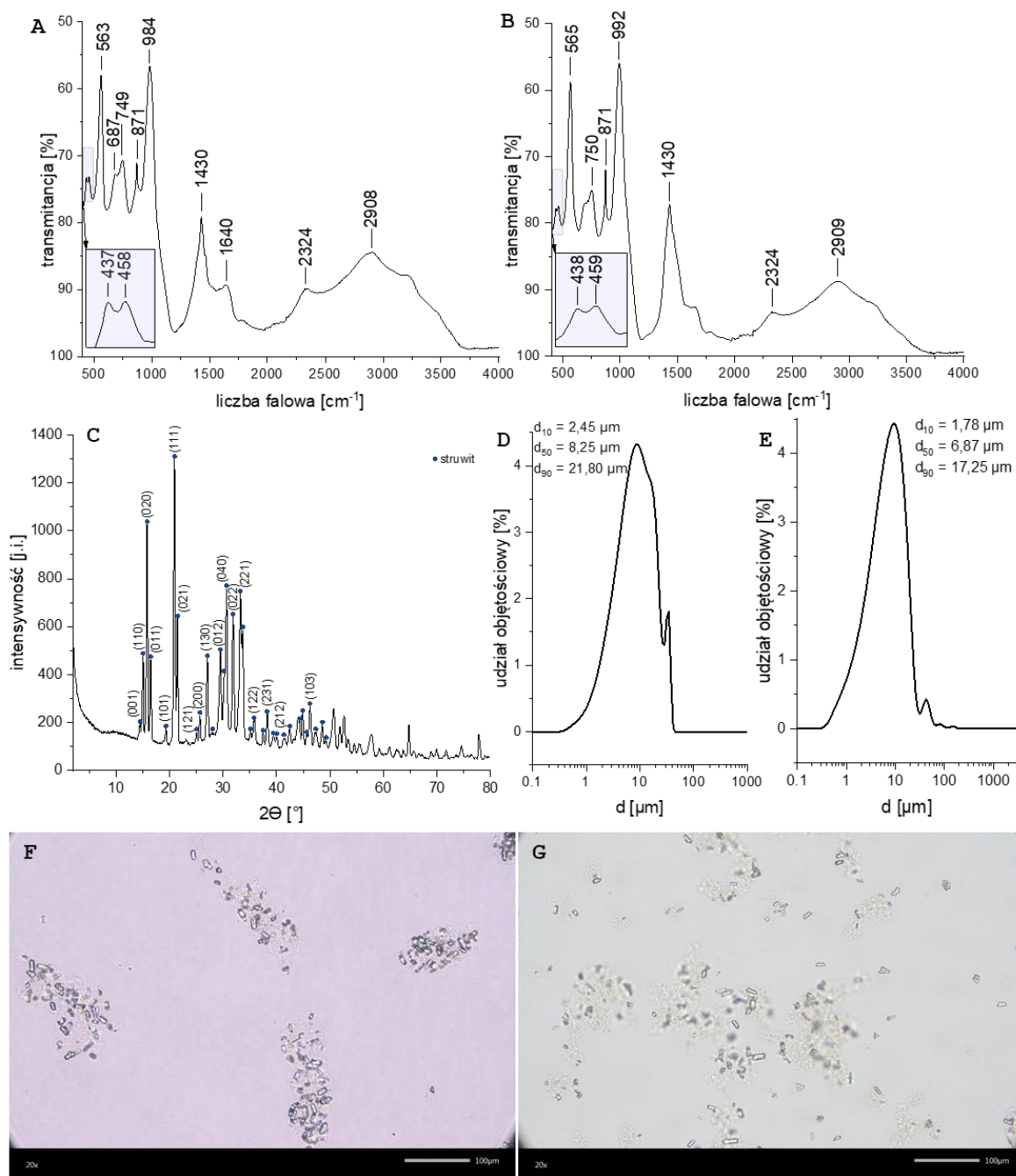
<b>MAP5.1</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0,001	0	0,979
OP	27,6	1,17	0,191
Razem (przed wytr.)	27,6	1,17	1,17
Po wytrącaniu	24,9	0,231	0,253
stopień konwersji [%]	9,7	80,3	78,4
<b>MAP5.2</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0	0	0,434
OP	11,7	0,469	0,018
Razem (przed wytr.)	11,7	0,469	0,452

Po wytrącaniu	10,4	0,090	0,078
stopień konwersji [%]	11,3	80,7	82,8
<b>MAP5.3</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0,001	0	1,93
OP	26,5	2,04	0,028
Razem (przed wytr.)	26,5	2,04	1,96
Po wytrącaniu	24,5	0,232	0,348
stopień konwersji [%]	7,6	88,6	82,3
<b>MAP6</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0,001	0	0,765
OP	10,4	0,802	0,011
Razem (przed wytr.)	10,4	0,802	0,776
Po wytrącaniu	8,60	0,101	0,135
stopień konwersji [%]	17,6	87,4	82,6

Krzywe przedstawiające widma IR próbek z testu MAP5 i MAP6 (Rys. 42A i B) są do siebie bardzo podobne i przedstawiają typowy rozkład pików dla struwitu. Jednakże jedno pasmo na obu krzywych wyróżnia się znacząco na tle widm struwitów w poprzednich testach. Można zaobserwować, że intensywność pasma przy liczbie falowej 1430 cm<sup>-1</sup> jest dużo większa. Pasma to, jak wcześniej ustalono, odpowiada za asymetryczne zginanie ν<sub>2</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) [284]. Z jednej strony ma to oczywiście związek z nadmiarem azotu amonowego w testach grupy III, ale również ze składem mieszaniny reakcyjnej. Jak wcześniej wspomniano, udział objętościowy K Mg w reaktorze był bardzo mały (8-15,5%), dlatego też znaczącemu zmniejszeniu, na skutek rozcieńczenia, uległo stężenie jonów potasu i sodu do poziomu, w którym oba te jony przestały konkurować z jonem NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o udział w strukturze krystalicznej struwitu, co pozwoliło na wytrącenie czystszej formy MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Dodatkowo pH po zmieszaniu reagentów bliskie było 8,0, dzięki czemu dodatek jonów sodu w postaci (NaOH) dla korekty pH był znacznie mniejszy, niż w przypadku innych testów, gdzie po zmieszaniu pH bliższe było 6.

Widmo XRD (Rys. 42C) struwitu uzyskanego w eksperymentach z nadmiarem N w mieszaninie reakcyjnej (MAP5) wyróżnia się pod względem intensywności pików dyfrakcyjnych, w porównaniu z dotychczas omawianymi widmami. Najbardziej charakterystyczna płaszczyzna (111) ma niemalże dwukrotnie większą intensywność w porównaniu z grupą II i prawie trzykrotnie w porównaniu do grupy I. Wysoką intensywnością charakteryzuje się także płaszczyzna (020), której intensywność zależy od stężenia NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [313]. Intensywność płaszczyzn krystalicznych jest na tyle duża, że

niezauważalnym stały się piki dyfrakcyjne przy  $2\Theta \approx 45^\circ, 65^\circ$  i  $77^\circ$  odpowiadające uchwytowi (Rys. 9), które na wcześniejszych widmach XRD były dużo bardziej widoczne. Świadczy to o wysokiej krystaliczności próbki. Brak dodatkowych pików sugeruje, że próbka jest czysta i nie zawiera innych zanieczyszczeń krystalicznych.



Rysunek 42. Widma FT-IR MAP5 (A) i MAP6 (B) oraz XRD MAP5 (C), rozkład wielkości cząstek MAP5 (D) i MAP6 (E) oraz mikroskopowy obraz kryształów MAP5 (F) i MAP6 (G)

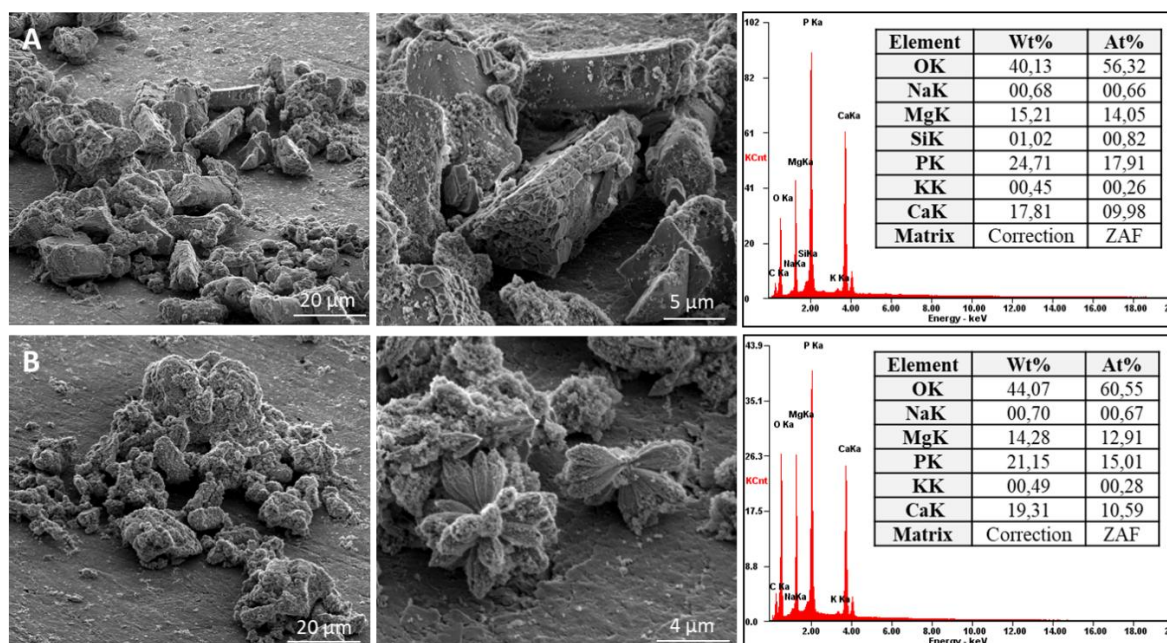
Nadmiar azotu powoduje, że rozkłady wielkości cząstek (Rys. 42D i E) są bardziej jednorodny. Morfologia kryształów jest zupełnie inna niż obserwowana w wypadku struwitu uzyskanego w poprzednich seriach badawczych, co widać na obrazach mikroskopowych (Rys. 42F i G), kryształy mają kształt bipiramidalny, a nie x-kształtny czy rozgałęziony iglasty, jak w stwierdzono w poprzednich badaniach. Obrazy mikroskopowe pokazują, że wielkość kryształów struwitu wytrąconego w seriach MAP5 i MAP6 (Rys. 42F i G) jest znacząco mniejsza niż w poprzednich grupach badawczych MAP1 (Rys. 36D) i MAP2-MAP4 (Rys. 40D-F). Mimo to mediana rozmiaru nie różni się aż tak bardzo: w teście MAP5 wyniosła ona 8,25  $\mu\text{m}$ , a w MAP6 6,87  $\mu\text{m}$ , gdzie w grupie II średnia median wyniosła 10,11  $\mu\text{m}$ . Ze względu na mniej skomplikowaną morfologię, bardziej trapezową i mniej rozbudowaną przestrzennie, pomiar wielkości cząstek był łatwiejszy do wykonania, co również widać w rozpiętości rozkładu, która jest nieznacznie mniejsza i wynosi  $\text{Span}_{\text{MAP5}}=2,34$  oraz  $\text{Span}_{\text{MAP6}}=2,25$ .

Również w badaniach morfologii kryształów z użyciem SEM widoczne są znaczne różnice w porównaniu do pozostałych grup badawczych. Kryształy przedstawione na Rys. 43A są zdecydowanie krótsze niż w grupach I i II oraz bardziej wyraźne. Z kolei na Rys. 43B można zauważyć jeszcze jeden kształt, który został utracony na poprzednich obrazach SEM. Mianowicie widoczne są kryształy o rozgałęzionym iglastym i wałkowatym kształcie, które pokryte są znaczą ilością innych jonów. Co jednak ciekawe, takie formy nie były wcześniej dostrzegane podczas badań mikroskopowych w trakcie reakcji, jednakże może to być spowodowane zbyt małymi rozmiarami tych kryształów – ok. 4  $\mu\text{m}$  na Rys. 43B. Pod względem składu pierwiastkowego na powierzchni próbki grupy III są bardzo podobne do siebie. Najwięcej jest w nich tlenu (56,32% at. w MAP5 i 60,55% w MAP6), fosforu (17,91% at. w MAP5 i 15,01% w MAP6) i magnezu (14,05% at. w MAP5 i 12,91% w MAP6). Podobnie dużo jest w nich wapnia: 9,98% at. w MAP5 i 10,59% at. w MAP6. Z kolei sód i potas stanowią w nich niewielkie domieszki: odpowiednio 0,66% at. i 0,26% at. w MAP5 oraz 0,67% at. i 0,28% at. w MAP6. Domieszki te są mniejsze również w porównaniu z grupami I i II, gdzie jony te w większym stopniu podstawiały się za jony amonowe.

Podsumowując, można stwierdzić, że duża nadwyżka azotu w mieszaninie reakcyjnej powoduje, że struwit wytrąca się z K Mg w najczystszej postaci – z najmniejszym podstawianiem się jonów sodu lub potasu za jon  $\text{NH}_4^+$ . Tak duża ilość azotu powoduje także



inną morfologię uzyskanych kryształów oraz ich zmniejszenie, jak również zawężenie rozkładu wielkości cząstek, w jakim kryształy występują.



Rysunek 43. Obrazy SEM i analizy EDS próbek MAP5 (A) oraz MAP6 (B)

#### Grupa IV – testy z nadmiarem Mg względem P

Według doniesień literatury struwit najlepiej wytrąca się przy stosunku molowym Mg:P 1,2:1 oraz 2:1 [324,325], natomiast w odpadach/strumieniach odpadowych z oczyszczalni ścieków azot występuje w znacznym nadmiarze względem fosforu, 4:1 lub nawet 12:1 [326]. Przeprowadzając kolejne eksperymenty postanowiono zachować stosunek N:Mg 1:1, powodując, że N będzie także w nadmiarze do P, takim samym jak stosunek Mg:P, odpowiednio 1,2:1 w teście MAP7 oraz 2:1 w teście MAP8. Przeprowadzono dodatkowe badania, w których stosunek molowy N:P:Mg wynosił 2:1:1, jednakże otrzymane wyniki stopni przereagowania komponentów (29,5% dla N, 97,5% dla P oraz 76,6% dla Mg) wykazały brak znaczącego wpływu dwukrotnego nadmiaru azotu na wytrącanie struwitu, dlatego też postanowiono o niewyodrębnianiu tego testu jako osobnej grupy badawczej. W tej grupie badawczej (IV) ma to o tyle znaczenie, że zmiany, które zachodzą, wynikają ze zmiany stosunku Mg:P.

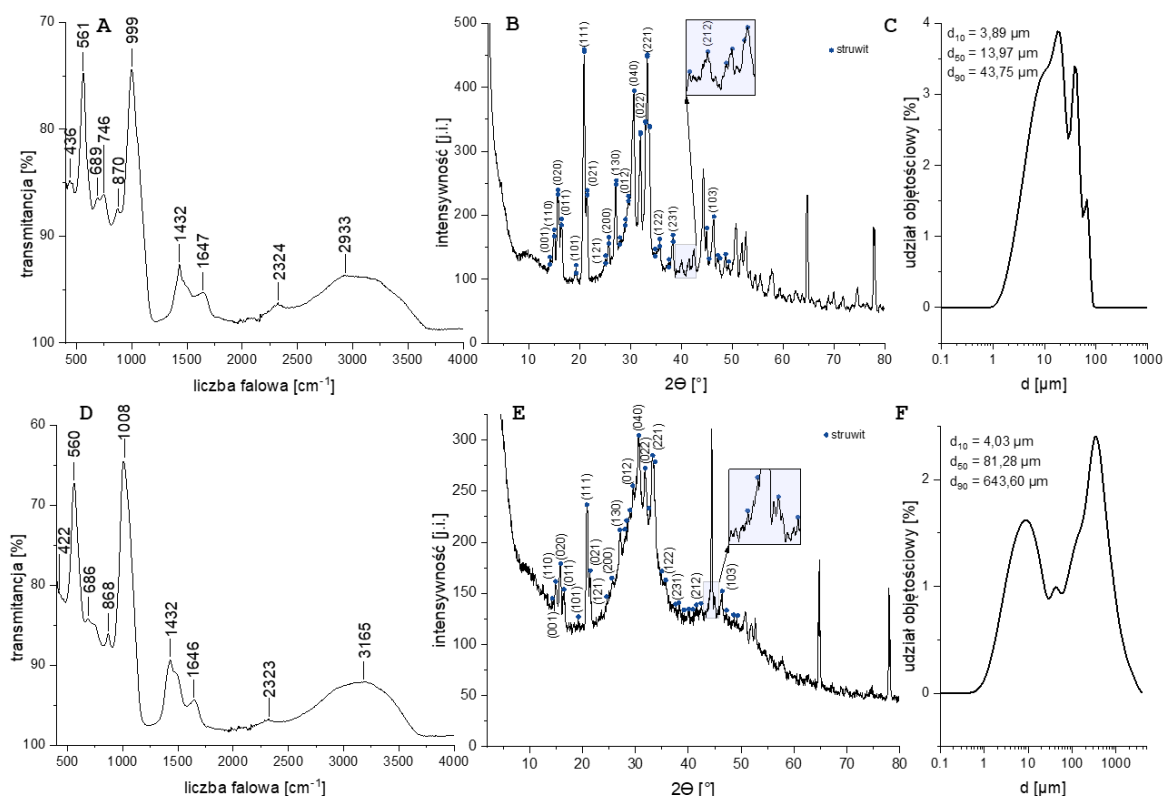
Jak pokazały wyniki uzyskane w tej serii badawczej niewielki nadmiar Mg w stosunku do P w teście MAP7 nie wpływa znacząco na stopnie konwersji azotu oraz fosforu, kolejno 25,6% oraz 97,1% (Tab. 26), względem 24,2% i 98,1% (Tab. 24) w najbardziej podobnym teście grupy II – MAP2. Stechiometria reakcji jest jednak niezmienna i jedynie 1 mol

magnezu przereaguje z 1 molem fosforu, a co za tym idzie, nadmiar magnezu nie przereaguje, co wiąże się ze znacznym zmniejszeniem stopnia konwersji tego składnika wynoszącym 66,6%, podczas gdy w teście MAP2 wynosił on 76,9% (Tab. 24). Dwukrotny nadmiar magnezu w teście MAP8 powoduje, że względem stopnia konwersji azotu test jest podobny do testów grupy III (z bardzo dużym nadmiarem N, średnio 11,5% w Tab. 25), który wynosi 8,2% (Tab. 26), a względem stopnia konwersji fosforu – 97,5% (Tab. 26) jest wciąż podobny do grupy II, testu MAP2 (98,1% w Tab. 24). Najgorzej wypada stopień przereagowania magnezu, który wynosi w tym teście 31,0%.

Tabela 26. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymentach MAP7 i MAP8

<b>MAP7</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0,003	0	3,64
OP	3,78	0,249	0,009
Dodatek	0	2,78	0
Razem (przed wytr.)	3,78	3,03	3,65
Po wytrącaniu	2,81	0,089	1,22
stopień konwersji [%]	25,6	97,1	66,6
<b>MAP8</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0,003	0	3,64
OP	3,78	0,249	0,009
Dodatek	0	1,57	0
Razem (przed wytr.)	3,78	1,82	3,65
Po wytrącaniu	3,47	0,046	2,52
stopień konwersji [%]	8,2	97,5	31,0

Analiza widm FT-IR i XRD (Rys. 44) potwierdza przypuszczenia, że otrzymaną solą w testach MAP7 i MAP8 jest struwit. Widma IR w kształcie i wartościach pasm najbardziej charakterystycznych są bardzo zbliżone do widm grup I i II, gdzie stosunek składników wynosił 1:1:1 (MAP1-MAP4). Podobnie, brak jest na wykresach innych pików, mogących pochodzić od zanieczyszczeń. Ponownie charakterystyczna jest także mniejsza intensywność pików w zakresie liczb falowych 1400-1700 cm<sup>-1</sup>, oznaczająca wbudowywanie w miejsce NH<sub>4</sub><sup>+</sup> innych kationów (Na<sup>+</sup> lub K<sup>+</sup>).

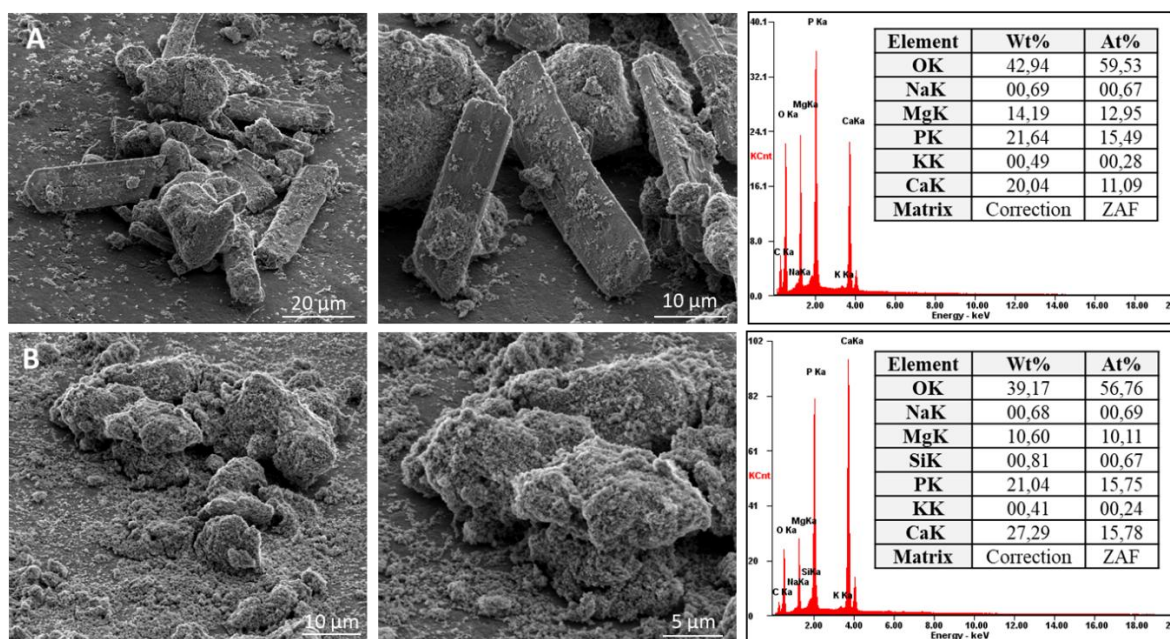


Rysunek 44. Widma FT-IR struwitu otrzymane w testach: A - MAP7 i D - MAP8; widma XRD struwitu otrzymane w testach: B - MAP7 i E - MAP8; rozkłady wielkości cząstek struwitu otrzymane w testach: C - MAP7 i F - MAP8

Tak dużego podobieństwa do rezultatów serii MAP1-MAP4 nie widać na wykresach dyfrakcji XRD (Rys. 44B i E). Oba wykresy odróżnia od grup I i II przede wszystkim intensywność pików dyfrakcyjnych. W próbce MAP7 bardzo maleje główna płaszczyzna (111), zrównując się intensywnością z płaszczyzną (221). Widocznym jest także, że minima dyfrakcji między  $2\theta$  w zakresie  $30-35^\circ$  są znacznie wyższe niż w wykresach XRD grup I i II, powodując scalanie się poszczególnych pasm dyfrakcyjnych w jedno. Podobne zjawisko występuje także w pasmach przy  $2\theta$  od  $14^\circ$  do  $18^\circ$  oraz od  $20^\circ$  do  $22^\circ$ . Oznacza to rozpoczęcie zanikania płaszczyzn krystalicznych – przechodzenia w formę amorficzną [327]. Jeszcze bardziej ten proces jest widoczny na dyfraktogramie MAP8. W tym przypadku scalanie pasm adsorpcji jest w większym zakresie  $2\theta$  – od  $25^\circ$  do  $35^\circ$ . Powstające pasmo z widocznymi wciąż płaszczyznami (040), (022) i (221) wskazuje na przekształcanie tych płaszczyzn z strukturą amorficzną. Pasma te ma większą intensywność niż dotąd najwyższa płaszczyzna (111). W obu seriach badawczych (MAP7 i MAP8) zwiększona ilość jonów magnezu, inaczej niż w dotychczas opublikowanych pracach [324,325] wpływa niekorzystnie na wytrącanie struwitu. Im większa ilość molowa Mg tym większy stopień aglomerowania się cząstek, co widoczne jest także na wykresach rozkładu wielkości cząstek

(Rys. 44C i F). Rozpiętość rozkładu cząstek Span<sub>MAP7</sub> jest trochę większa niż wartości uzyskiwane dla grup I i II i wynosi 2,85 przy medianie wielkości równej 13,97  $\mu\text{m}$ , podczas gdy w próbce MAP8 rozpiętość Span<sub>MAP8</sub> jest trzykrotnie większa niż dla MAP7 i wynosi 7,86 przy medianie wymiaru wynoszącej 81,28  $\mu\text{m}$ . Charakter rozkładu MAP7 jest bardzo zbliżony do obserwowanego dla grup I i II – wyróżniają się dwie grupy wielkości kryształów bardzo zbliżone wielkością do siebie, podczas gdy na wykresie rozkładu wielkości cząstek MAP8 dwie grupy wielkości kryształów znacząco się od siebie różnią. O tworzeniu aglomeratów można wnioskować również na podstawie wartości  $d_{90}$ , która dla MAP8 wynosi 643,60  $\mu\text{m}$ . Tak duże kryształy (63-krotnie większe niż średnia median w grupie II) w tej reakcji nie mogły powstać.

Korzystny wpływ zwiększonego udziału Mg:P (1,2:1) zaobserwowano w badaniu morfologii wytrąconych kryształów struwitu, Rys. 45A – MAP7. Podczas gdy w poprzednich grupach badawczych I-III kryształy pokryte były domieszkami innych pierwiastków, tak w przypadku próbki MAP7 obserwuje się bardzo wyraźne, wydłużone bipiramidalne kryształy. Podobnie jednak jak w poprzednich grupach po wysuszeniu nie obserwuje się rozgałęzionych iglastych struktur, a bardziej sferyczne formy, pod którymi mogą kryć się owe kształty. Według Kemacheevakul i in. [325] nie powinno być większej różnicy w morfologii struwitu, gdy nadmiar  $\text{Mg}^{2+}$  wynosi 1,2:1 lub 2:1. Jednakże w przypadku próbki MAP8 podobieństwa w morfologii względem MAP7 nie widać na obrazach SEM (Rys. 45A i B). Na obrazach SEM próbki MAP8 obserwuje się niejednorodne kształty, które w dużej mierze pokryte są innymi związkami, co bardzo utrudnia określenie ich morfologii. Obie powierzchnie wyróżnia też zawartość wapnia, podczas gdy na powierzchni MAP7 oznaczono go 11,09% at., to w MAP8 jest go 15,78% at. Na powierzchni obu próbek jest podobna zawartość fosforu – 15,49% at. i 15,75% at., natomiast w MAP7 zmierzono więcej tlenu (59,53% at.) i magnezu (12,95% at.) niż w MAP8 (kolejno 56,76% at. i 10,11% at.). Również zawartość domieszek w postaci sodu i potasu jest bardzo zbliżona w obu próbkach: odpowiednio, 0,67% at. i 0,28% at. w MAP7 oraz 0,69% at. i 0,24% at. w MAP8. Ilości tych pierwiastków są bardzo zbliżone do wartości uzyskanych dla grupy III, co sugeruje, że nadmiar jonów magnezu korzystnie wpływa na otrzymywanie krystalicznej struktury struwitu i mniejsze podstawianie jonów sodu i potasu.



Rysunek 45. Obrazy SEM i analizy EDS próbek MAP7 (A) oraz MAP8 (B)

Podsumowując, również w przypadku występowania nadmiaru magnezu w mieszaninie reakcyjnej możliwe jest wytrącanie struwitu z mieszaniny K Mg oraz OP. Zwiększony (dwukrotny) udział Mg powoduje jednak powstawanie słabokrystalicznej formy MAP z tendencją do aglomeracji kryształów przy jednoczesnej zwiększającej się stracie w postaci nieprzereagowanych jonów magnezowych. Zatem mimo wspomnianych doniesień literaturowych, w których nadmiar magnezu ma wpływ na morfologię, ilość i czystość struwitu oraz odzysk fosforu [324,325], z punktu widzenia gospodarki o obiegu zamkniętym i odzysku jonów magnezu ze ścieków oczyszczonych, tak duża strata tego pierwiastka jest bardzo niekorzystna i nieuzasadniona.

#### Grupa V – test z nadmiarem P i przy stosunku molowym N:Mg=1:1

W dotychczas przedstawionych badaniach maksymalny stopień przereagowania/odzysku magnezu nie był większy niż 83%. Skoro celem badań prowadzonych w ramach realizowanej pracy doktorskiej był m.in. odzysk tego pierwiastka, to podjęto próbę zmiany innego parametru mieszaniny reakcyjnej lub sposobu prowadzenia procesu w celu zwiększenia dotychczas osiągniętego stopnia odzysku magnezu. Zmiana stosunku molowego w postaci nadwyżki azotu w grupie III nie przyniosła zwiększenia przereagowania magnezu, z kolei zwiększenie pH do 10 może spowodować, że magnez zacznie wytrącać się w postaci wodorotlenku magnezu [328], co zwiększy stopień jego przereagowania, ale udział struwitu zostanie zmniejszony, przez pierwszeństwo strącania

wodorotlenku magnezu, co wynika z jego mniejszego iloczynu rozpuszczalności [329,330] oraz przez to, że w  $\text{pH} > 9$  struwit staje się bardziej rozpuszczalny [331]. Zmiana temperatury reakcji z kolei wpływa na szybkość inicjacji procesu [332], ale nie na odzysk magnezu. Także mieszanie nie zwiększa stopnia przereagowania substratów [163]. Parametrem, który może potencjalnie wpłynąć na wzrost stopnia odzysku magnezu jest zwiększony udział molowy fosforu.

W serii badawczej V przeprowadzono eksperyment, w którym stosunek P do N i Mg wynosił 2:1:1. W teście MAP9 zewnętrzny dodatek fosforu stanowi 96,9% całkowitej zawartości fosforu, co stanowi jedynie niewielki wzrost w porównaniu do testów grupy II (92,2-96,0%), mimo że ilość fosforu została podwojona w przeliczeniu molowym. Okazuje się, że podwojenie ilości fosforu skutkuje zwiększeniem stopnia konwersji nie tylko magnezu (97,3%), ale również azotu (56,9%) (Tab. 27). W kontekście odzysku surowców ze ścieków oczyszczonych jest to wynik, który minimalizuje stratę jonów magnezu, co znacząco wpłynie na ekonomikę procesu. Dodatkowo do tej pory największy odzysk azotu uzyskano w eksperymencie modelowym (gr. I – MAP1) – 40,0%, a z użyciem OP w gr. II MAP3 – 25,3% oraz w gr. IV MAP7 – 25,6%, a zatem poprawiono odzysk azotu nawet ponad dwukrotnie, przewyższając wynik przy wykluczeniu zanieczyszczeń pochodzących z OP.

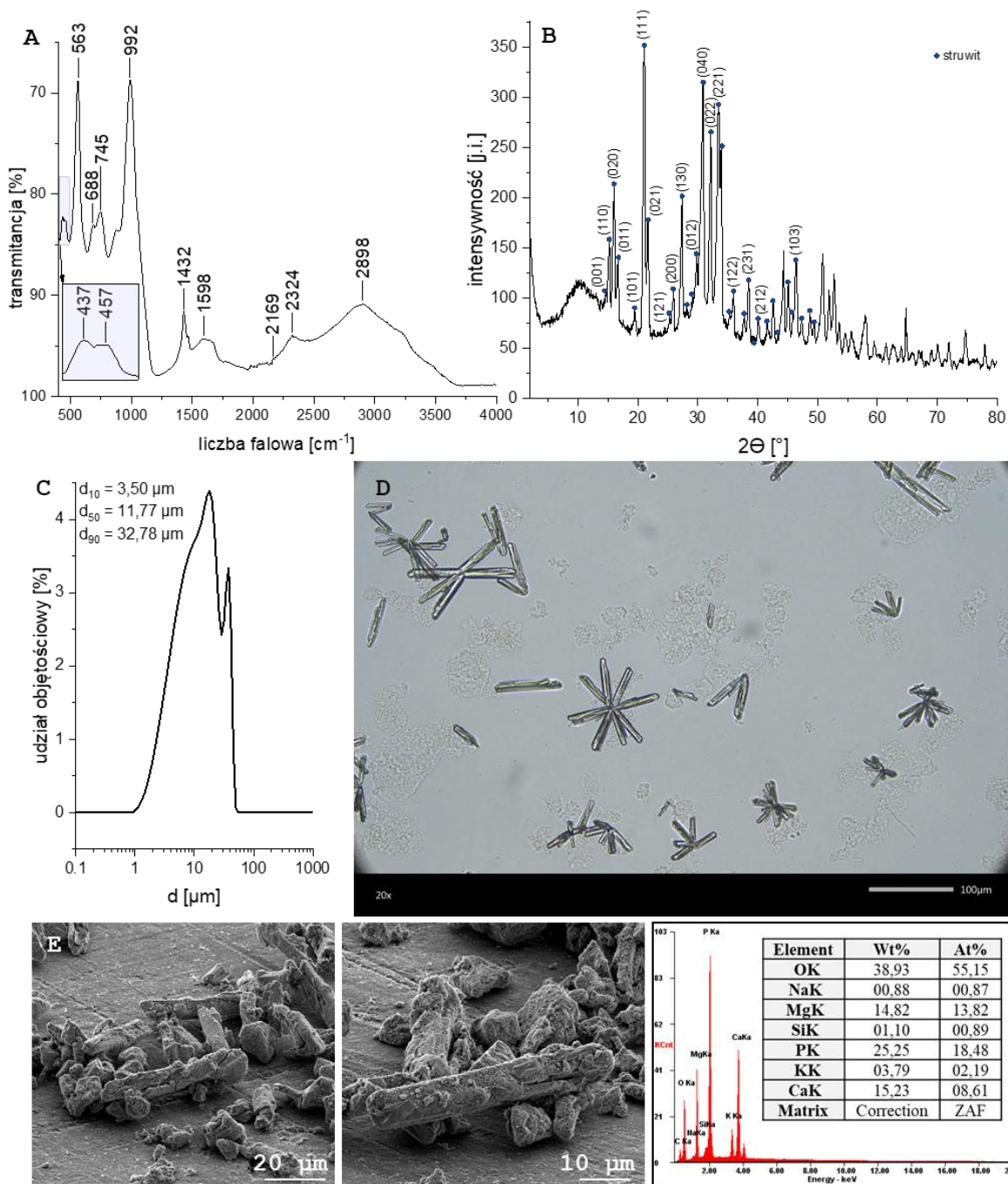
*Tabela 27. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymencie MAP9*

MAP9	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mmol]	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mmol]	Mg-Mg <sup>2+</sup> [mmol]
K Mg	0,420	0	4,15
OP	3,89	0,257	0,009
Dodatek	0	8,09	0
Razem (przed wytr.)	4,31	8,34	4,15
Po wytrącaniu	1,86	2,05	0,114
stopień konwersji [%]	56,9	75,4	97,3

Widmo FT-IR uzyskanych kryształów (Rys. 46A) w kształcie i wartościach liczb falowych głównych pików bardzo zbliżone jest do widm uzyskanych dla grup I i II. Liczność moli Mg:N była w stosunku 1:1, a więc tak jak w wymienionych grupach, stąd wynikają zaobserwowane podobieństwa. Przede wszystkim widoczne jest takie samo zmniejszenie intensywności pasma przy  $1432 \text{ cm}^{-1}$ , wywołane tym samym zjawiskiem podstawiania innych kationów z koncentratu w miejsce NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. W przypadku wykresu dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 46B) podobieństwo również jest duże do wspomnianych grup, jednak

z drobnymi różnicami. Mianowicie płaszczyzna (040) posiada na wykresie drugi co do intensywności pik, bardzo zbliżony do płaszczyzny (111). Pik (040) jest tym wyższy, im więcej  $\text{NH}_4^+$  w strukturze krystalicznej [313], a więc dwukrotny nadmiar fosforu spowodował promowanie azotu amonowego w struwicie, zmniejszając podstawianie innych kationów. Wzrost stężenia fosforu nie wpływa natomiast na rozkład wielkości cząstek (Rys. 46C). Mediana wielkości kryształów wynosi  $11,77 \mu\text{m}$  przy rozpiętości rozkładu  $\text{Span}_{\text{MAP9}}$  równej 2,49, a więc osiągając wielkości bardzo zbliżone do grupy II (Rys. 40). Obserwuje się także podobną morfologię kryształów na obrazie mikroskopowym (Rys. 46D), gdzie dominują rozgałęzione i pojedyncze iglaste kształty, które jednak nie są już widoczne po wysuszeniu podczas analizy SEM (Rys. 46E). Dodatkowo można zauważyć, że morfologia kryształów, mimo podobieństwa do wcześniej przedstawionych grup I, II i IV różni się poprzez zmianę morfologii na końcu kryształu w kierunku morfologii igły, co związane jest z dużym gradientem stężenia substratów w roztworze reakcyjnym oraz obecnością jonów wapnia [313,333]. Analiza EDS jest bardzo zbliżona do wartości wspomnianych grup badawczych. W próbce MAP9 sumarycznie 87,45% at. stanowią tlen (55,15% at.), magnez (13,82% at.) oraz fosfor (18,48% at.). Na powierzchni obserwuje się także wapń (8,61% at.), potas (2,19% at.) oraz sód (0,87% at.). Należy pamiętać, że EDS jest pomiarem powierzchniowym, więc występowanie jonów sodu czy potasu na jego powierzchni nie wyklucza wcześniej zauważonej tendencji do promowania jonów  $\text{NH}_4^+$  w kryształach struwitu.

Dotychczasowe badania przedstawione w literaturze skupiają się na odzysku fosforu i azotu ze ścieków w postaci struwitu [301,334], a magnez był zwykle dodawany jako zewnętrzne źródło, nawet jeśli odpadowe, to wciąż nie pochodzące z oczyszczalni ścieków [335]. W przypadku prowadzonych w ramach tej pracy doktorskiej badań jest inaczej, ponieważ skupiając się na zagospodarowywaniu ścieków oczyszczonych, to jony magnezu występują w nadmiarze względem azotu amonowego i fosforanów, stąd większa uwaga skierowana jest na odzysk tego składnika. Maksymalizując odzysk Mg zdecydowano o zwiększeniu udziału molowego P, co poskutkowało niemalże całkowitym odzyskiem magnezu oraz zwiększeniem możliwości usuwania azotu amonowego z odcieków pofermentacyjnych, co jest dodatkową zaletą tego rozwiązania.



Rysunek 46. Widma FT-IR (A) i XRD (B), rozkład wielkości cząstek (C), mikroskopowy obraz kryształów (D) oraz obrazy SEM z analizą EDS (E) MAP9

#### 5.4.2.2. Strącanie struwitu z „kwasowego” koncentratu magnezowego

Sprawdzono także możliwość wytrącania struwitu z użyciem koncentratu powstałego po kationicie pracującym w cyklu wodorowym. Grupa badawcza jest niewielka – przedstawiono jedynie dwa testy strącania struwitu, ponieważ w rozdziałach 5.2.2.2 i 5.2.2.3 wskazano na kluczowe wady wytwarzania tego koncentratu (straty w procesie oraz



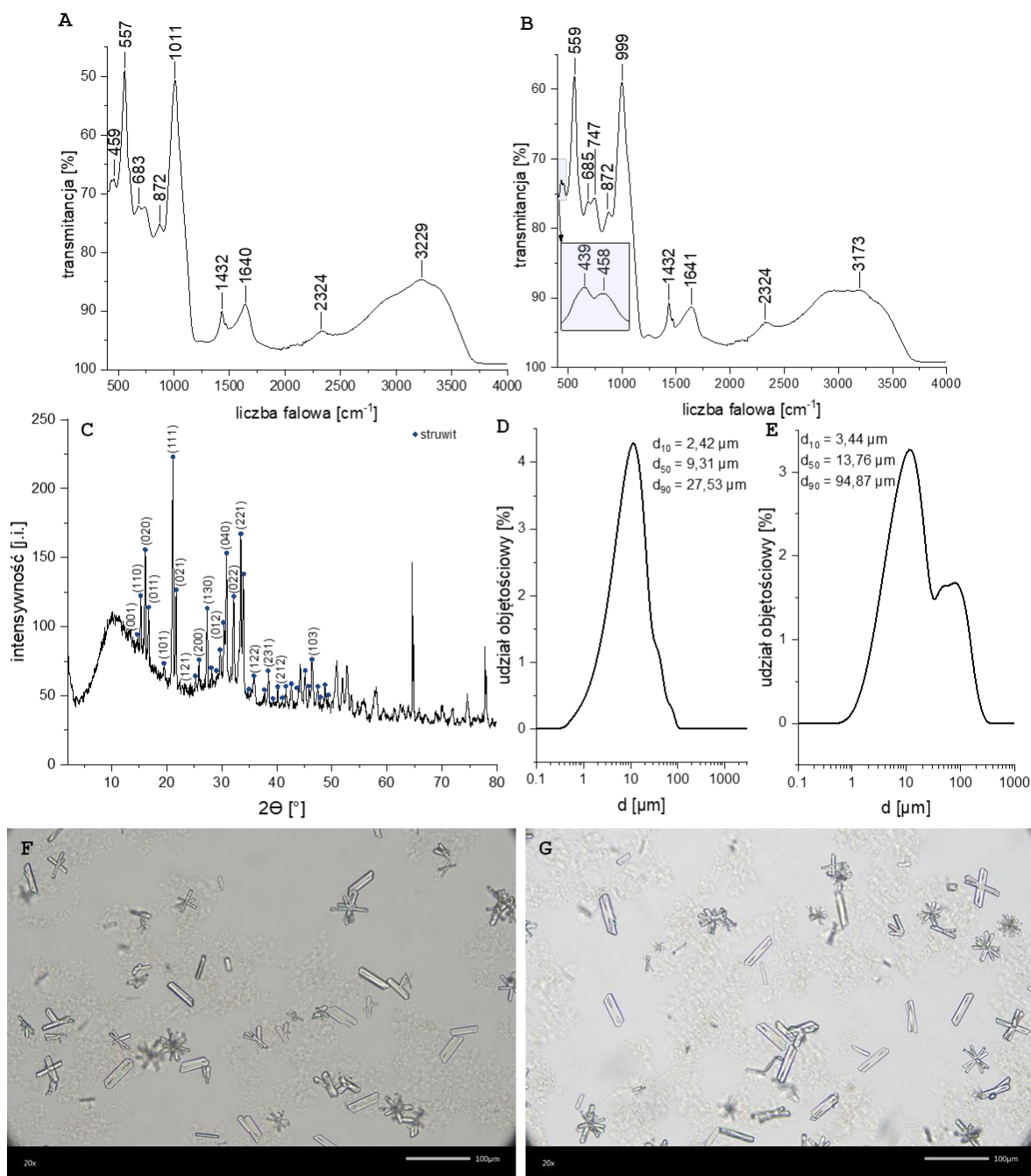
ekonomiczne aspekty neutralizacji kwasu). Niemniej jednak mając do dyspozycji powstały strumień odpadowy przeprowadzono na nim badania.

W eksperymentach grupy VI zastosowano stosunek molowy N:P:Mg równy 1:1:1, gdzie źródłem azotu amonowego były OP, a fosforanów OP z zewnętrznym źródłem w postaci  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Różnicą między oboma testami jest stężenie roztworu NaOH użytego do neutralizacji: 5M do testu MAP10 oraz 10M do MAP11. Ze względu na podobieństwo procesy grupy VI można porównać do grupy II, przeprowadzonych przy takim samym stosunku molowym N:P:Mg. Duże podobieństwo występuje w stopniach przereagowania azotu – w reakcji MAP10 wynosił 20,0%, a w MAP11 19,3% (Tab. 28) względem 18,3-25,3% w grupie II (Tab. 24). Stopnie konwersji pozostałych składników między grupami są jednak znacząco różne. Przereagowanie fosforu jest znacznie mniejsze w grupie VI (65,9% w reakcji MAP10 i 41,9% w MAP11) względem grupy II (96,5-98,1% w Tab. 24). Z kolei stopień przereagowania magnezu wykazuje odwrotną tendencję – jest znacząco większy w grupie VI (96,0% w MAP10 i 95,9% w MAP11) względem 76,9-78,9% (Tab. 24) w grupie II. Tak duże różnice sugerują, że jony magnezu wytrącają się jako inny związek (najprawdopodobniej wodorotlenek magnezu), kosztem fosforanu amonowo-magnezowego.

*Tabela 28. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymentach MAP10 i MAP11*

<b>MAP10</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0,003	0	10,3
Odcieki	10,5	0,369	0,106
OP	0	10,1	0
Razem (przed wytr)	10,5	10,4	10,4
Po wytrącaniu	8,39	3,55	0,418
stopień konwersji [%]	20,0	65,9	96,0
<b>MAP11</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [mmol]</b>	<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [mmol]</b>	<b>Mg-Mg<sup>2+</sup> [mmol]</b>
K Mg	0,003	0	10,7
OP	10,8	0,380	0,109
Dodatek	0	10,4	-
Razem (przed wytr)	10,8	10,8	10,8
Po wytrącaniu	8,71	6,26	0,448
stopień konwersji [%]	19,3	41,9	95,9

Uzyskane widma FT-IR (Rys. 47A i B) tylko nieznacznie różnią się od widm grupy II (Rys. 38). Różnicę można zaobserwować w intensywności pasma położonego przy liczbie falowej  $1432\text{ cm}^{-1}$ . Jest to zrozumiałe, ponieważ jeśli mniej struwitu wytrąciło się w trakcie reakcji, co zaobserwowano przez mniejszy stopień konwersji fosforanów, to również mniejszy udział azotu amonowego, odpowiedzialnego za pasmo przy tej liczbie falowej. Dodatkowo jon  $\text{NH}_4^+$  miał większą konkurencję przez jeszcze bardziej zwiększone stężenie  $\text{Na}^+$ , pochodzącego z K Mg oraz stabilizatora pH oraz  $\text{K}^+$  z K Mg. Przesunięty względem widm na Rys. 38 jest również wierzchołek szerokiego pasma przy  $3229\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 47A) i  $3173\text{ cm}^{-1}$  (Rys. 47B). Wyjaśnieniem tego zjawiska może być współstrącanie wodorotlenku magnezu, co sugerowałaby zwiększona konwersja magnezu w mieszaninie reakcyjnej. Widmo FT-IR  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  w kluczowych miejscach pokrywa się z widmem struwitu, szczególnie w paśmie poniżej  $500\text{ cm}^{-1}$  oraz przy  $872\text{ cm}^{-1}$  (odpowiedzialnym za wiązanie  $\text{MgO}$ ), a także w pasmach przy  $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  odpowiedzialnych za drgania zginające grupy OH. Szczególnie wyróżniający pik występuje przy  $3700\text{ cm}^{-1}$  [336,337], co może powodować przesunięcie pasma ku tej wartości (Rys. 47A i B). Brak wyraźnego pasma może być spowodowany domieszkowaniem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  w MAP10 i MAP11, przez co pozornie może być niezauważalny. Podobnie jest z wykresem dyfrakcji rentgenowskiej (Rys. 47C) – zauważalne są tylko nieliczne różnice względem widm XRD grupy II (Rys. 39). Także wykres dyfrakcji wodorotlenku magnezu w kluczowych punktach pokrywa się z XRD struwitu. Kluczowe piki dyfrakcyjne występują przy  $2\Theta \approx 22^\circ$ ,  $45^\circ$  oraz mniej intensywne przy  $60^\circ$  i  $70^\circ$  [336]. Na Rys. 47C najintensywniejsze piki pokrywają się z płaszczyznami (111) oraz (103) struwitu, z kolei pik przy  $2\Theta \approx 70^\circ$  jest w niewielkim stopniu intensywniejszy od analogicznych pików zaobserwowanych dla MAP2-MAP4 (Rys. 39). Innym pasmem odróżniającym widma XRD testów grupy VI od II jest nieoznakowana płaszczyzna o szczycie piku położonym przy  $2\Theta \approx 10^\circ$ . Nie jest to żadna z płaszczyzn struwitu, natomiast podobne pasmo obserwowane jest na wykresie dyfrakcji  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [336]. Wyniki sugerują zatem, że tak duży odzysk magnezu spowodowany jest współstrącaniem wodorotlenku magnezu, które z kolei może być wywołane bardzo wysokim stężeniem jonów magnezu w „kwasowym” K Mg oraz nadmierną alkalizacją roztworu poregeneracyjnego – pH po neutralizacji było lekko zasadowe (7,8-8,0).

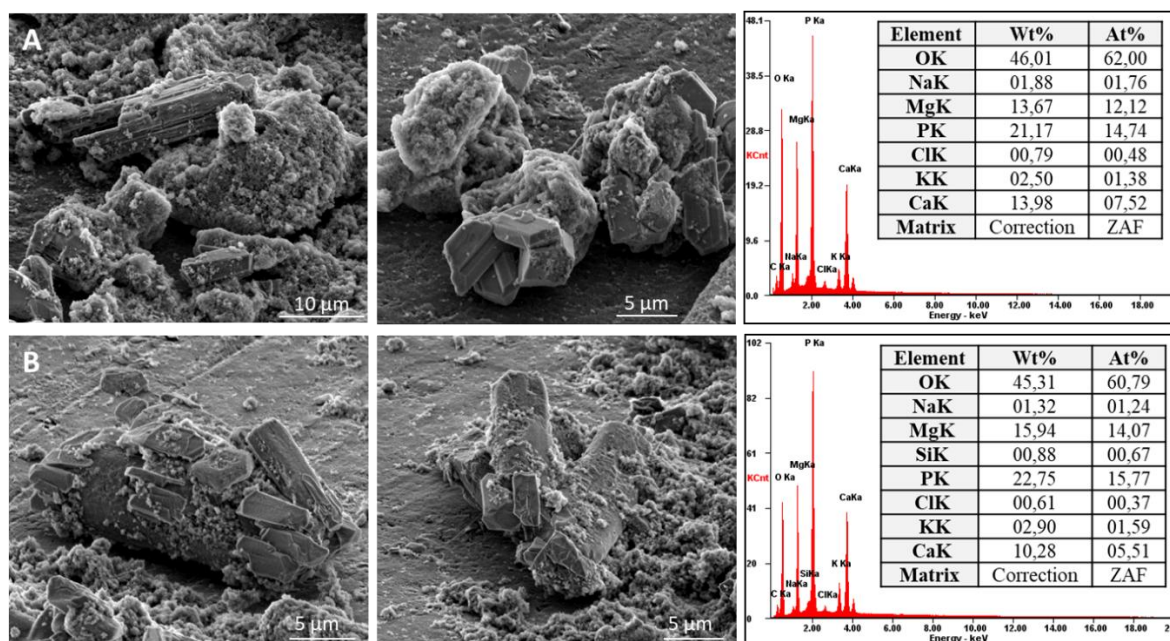


Rysunek 47. Widma FT-IR MAP10 (A) i MAP11 (B) oraz XRD MAP11 (C), rozkład wielkości cząstek MAP10 (D) i MAP11 (E) oraz mikroskopowy obraz kryształów MAP10 (F) i MAP11 (G)

Kształt kryształów w mieszaninie reakcyjnej przedstawiony na obrazach mikroskopowych (Rys. 47F i G) również wskazuje, że w reakcji promowane było w pierwszej kolejności strącanie wodorotlenku magnezu, a następnie struwitu. Wnioskuje się to po kształcie kryształów. Zgodnie z Shaddel i in. [313] obniżenie przesylenia roztworu powoduje zmianę x-kształtnych kryształów w wydłużone formy bipiramidalne obserwowane w większości na obrazach mikroskopowych, choć nie brak również form x-kształtnych, jak również rozgałęzionych iglastych. Rozkład wielkości cząstek (Rys. 47D

i E) dla próbki MAP10 jest bardzo jednorodny, jest to pierwszy rozkład struwitu z pojedynczym pikiem wielkości cząstek. Z kolei dla próbki MAP11, podobnie jak w pozostałych przypadkach występują dwa pasma wielkości cząstek, z tą różnicą, że drugie, mniejsze, pasmo nie jest tak ostre i rozciągnięte na większą rozpiętość niż w przypadku rozkładów grupy II (Rys. 40). Mediany rozkładu wielkości cząstek są natomiast bardzo zbliżone do wielkości uzyskanych w badaniach grupy II. Dla próbki MAP10 mediana wynosi 9,31  $\mu\text{m}$  przy rozpiętości rozkładu  $\text{Span}_{\text{MAP10}}$  2,70, a dla MAP11 13,76  $\mu\text{m}$  i rozpiętości 6,64, co wynika z szerokiego drugiego pasma spowodowanego najprawdopodobniej aglomeracją cząstek. Aglomerację zaobserwowano także po wysuszeniu próbek – podczas gdy próbki grupy II były raczej sypkie, tak w przypadku struwitu wytrącanego z „kwasowego” K Mg nawet po wysuszeniu miał on strukturę sklejonych bryłek, które rozbiły dopiero ultradźwięki zastosowane przy pomiarach rozkładu wielkości cząstek.

Na Rys. 48 przedstawiono morfologię kryształów uzyskanych w seriach badawczych wytrącania MAP10 i MAP11. Mimo że próbki, tak jak w poprzednich seriach badawczych, są „oblepione” głównie wapniem, można rozróżnić wśród nich morfologię kryształów struwitu. Tak jak zaobserwowano na Rys. 47D i E, kryształy o prostopadłościennym kształcie próbki MAP10 są nieco mniejsze od MAP11. Na powierzchni obserwuje się mniej wapnia niż w analogicznych próbkach MAP1-MAP4 (gr. I i II), gdzie jest go 7,52% at. w MAP10 i 5,51% at. w MAP11, za to sumarycznie więcej sodu i potasu: odpowiednio 1,76% at. i 1,38% at. w MAP10 oraz 1,24% at. 1,59% at. w MAP11. Nie są to jednak bardzo znaczące wartości, ponieważ głównych pierwiastków – tlenu, fosforu i magnezu, sumarycznie jest 88,86% at. w MAP10 i 90,63% at. w MAP11. W obu próbkach pojawił się także chlor w nieznaczej ilości, odpowiednio 0,48% at. i 0,37% at., który pojawił się także jedynie w próbce MAP1 i MAP4.



Rysunek 48. Obrazy SEM i analizy EDS próbek MAP10 (A) i MAP11 (B)

Podsumowując rezultaty badań uzyskane w tej serii badawczej można stwierdzić, że istnieje możliwość wytrącania struwitu z użyciem koncentratu po regeneracji kationitu pracującego w cyklu wodorowym, jednakże najpierw konieczna jest neutralizacja koncentratu, co prowadzi do rozcieńczenia roztworu oraz wprowadza dodatkowe źródło jonów sodu, które razem z obecnymi w K Mg jonami potasu mogą konkurować z jonami amonowymi w strukturze struwitu, co potwierdzają badania EDS (Rys. 48) oraz jak wynika z badań promowane jest także wytrącanie innego związku magnezu, najprawdopodobniej w postaci wodorotlenku, co obniża wydajność odzysku fosforanów z odcieków pofermentacyjnych. Jak wynika z badań, dla wytrącania struwitu lepszym rozwiązaniem neutralizacji kwasowego odczynu K Ca-Mg było zastosowanie mniej stężonego NaOH – 5 M (MAP10). Poskutkowało to większym rozcieńczeniem koncentratu, a tym samym zmniejszeniem przesylenia składników w roztworze, co poskutkowało większym odzyskiem fosforu (fosforanów), bardziej jednolitym rozkładem wielkości kryształów w próbce oraz otrzymaniem bardziej krystalicznej próbki przez mniejsze wytrącanie innych związków magnezu, w porównaniu do MAP11. Pomimo rozcieńczenia, stężenia jonów wapnia i magnezu były na tyle duże, że w badaniach strącania jonów wapnia nie udało się zmierzyć właściwego stężenia tego jonu po reakcji, co poskutkowało zanieczyszczeniem kryształów struwitu. Zatem łatwiejszym w zagospodarowaniu w aspekcie wytrącania struwitu jest koncentrat po regeneracji kationitu w formie Na.

## 6. Wnioski

Przeprowadzone badania nad oceną możliwości zastosowania zintegrowanego układu ultrafiltracja-nanofiltracja-wymiana jonowa do odzyskiwania wody i surowców z oczyszczonych mechaniczno-biologicznie ścieków komunalnych oraz analiza uzyskanych wyników pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków (W):

**W1:** Ultrafiltracja pozwoliła na całkowite usunięcie zawiesin i koloidów ze ścieków oczyszczonych z jednoczesnym usunięciem 50% mętności i zatrzymywaniem związków organicznych mierzonych do 20% oraz nieorganicznych takich jak fosfor ogólny, jony miedzi oraz glinu do 30%; **co udowadnia hipotezę badawczą H1.**

**W2:** Permeat po ultrafiltracji spełnia wymogi klasy B dotyczące ponownego wykorzystania wody w rolnictwie opisane w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady UE z dnia 25 maja 2020 r., a więc woda może zostać użyta do nawadniania roślin, które mogą być spożywane w stanie surowym, których część jadalna jest powyżej gruntu i nie ma kontaktu bezpośredniego z odzyskaną wodą oraz roślin, które spożywane są po przetworzeniu oraz roślin niespożywczych. Rozporządzenie wymaga wprowadzenia dezynfekcji, a wtedy permeat po ultrafiltracji spełnia wymogi klasy A, czyli do nawadniania wszystkich roślin do spożycia, w stanie surowym, których część jadalna ma bezpośredni kontakt z odzyskaną wodą oraz roślin okopowych do spożycia w stanie surowym; **co udowadnia hipotezę badawczą H2.**

**W3:** Odzysk wody w zintegrowanym procesie doczyszczania komunalnych ścieków oczyszczonych z wykorzystaniem ultrafiltracji i nanofiltracji z recyrkulacją retentatu wynosi ok. 90%. Podczas nanofiltracji usunięto z permeatu po ultrafiltracji mętność (do 90%) oraz barwę rzeczywistą (do 98%), a także związki organiczne do 96%. Usunięto także związki nieorganiczne takie jak: fosfor ogólny (niemalże całkowicie), siarczany (do 97%), jony magnezu (do 90%) i wapnia (do 80%), żelazo ogólne (do 87%) oraz fluorki (do 78%). W mniejszym stopniu odseparowano także jony glinu (do 68%), jony miedzi (do 66%), jony boranowe (do 50%), jony cynku (do 52%), jony niklu (do 47%) oraz azot ogólny (do 22%). Dodatkowo permeat po nanofiltracji spełnia wymogi klasy A dotyczące ponownego wykorzystania wody w rolnictwie opisane w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady UE z dnia 25 maja 2020 r. Spełnia także wszystkie typowe wartości parametrów jakościowych wody w systemach chłodzenia, które nie są normowane, a także większość wymogów jakościowych Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody

przeznaczonej do spożycia przez ludzi z 2017 r., za wyjątkiem zbyt wysokiego stężenia niklu i jonu amonowego oraz zbyt niskiego stężenia magnezu, a co za tym idzie bezpośrednio nie może zostać użyty jako woda do spożycia, ale stanowi cenne źródło wody do jej produkcji; **co udowadnia hipotezę badawczą H3.**

**W4:** Wymiana jonowa na jonitach kationowymiennych koncentratu po nanofiltracji pozwala na zatrzymanie ponad 99% jonów wapnia i magnezu z użyciem Kt-H oraz ponad 97% obu jonów z użyciem Kt-Na; **co udowadnia hipotezę badawczą H4.**

**W5:** W roztworach po regeneracji jonitów, zwanych koncentratami wapniowo-magnezowymi, osiągnięto ponad 10-11-krotne zateżenie (względem koncentratu po nanofiltracji) jonów magnezu i wapnia w wypadku zastosowania kationitu pracującego w cyklu wodorowym oraz ponad 7-8-krotne zateżenie tych jonów, gdy stosowano kationit pracujący w cyklu sodowym; **co udowadnia hipotezę badawczą H5.**

**W6:** Zarówno koncentrat po nanofiltracji, jak i filtrat po wymianie jonowej nie wykazują fitotoksycznego wpływu na kiełki rzodkiewki oraz wykazują właściwości biostymulujące wzrost roślin we wszystkich grupach badawczych względem kontroli długości kiełków oraz wszystkich grup badawczych K NF oraz grup 40-100% F WJ względem kontroli biomasy. Wyniki badań wskazują, że najkorzystniejsze, z punktu widzenia wzrostu roślin, jest stosowanie nierozcieńczonego lub nieznacznie rozcieńczonego (80%) koncentratu po NF, natomiast gdy stosowany jest filtrat po wymianie jonowej na Kt-Na dla uzyskania większego stężenia chlorofilu najlepiej stosować roztwór bardziej rozcieńczony (20-40%), natomiast z punktu widzenia produkcji biomasy i długości kiełków lepsze efekty uzyskano dla bardziej stężonego filtratu (60-80%); **co udowadnia hipotezę badawczą H6.**

**W7:** Z koncentratu wapniowo-magnezowego możliwe jest strącenie wapnia w postaci kalcytu oraz słabokrystalicznego hydroksyapatytu, czego dowodzi analiza badań jakościowych i ilościowych (FT-IR, XRD, SEM-EDS); **co udowadnia hipotezę badawczą**

**H7.** Średnia wielkość uzyskanych kryształów kalcytu wynosiła 11,1  $\mu\text{m}$ , miały one wydłużony romboedryczny kształt, a na którego powierzchni oznaczono domieszki innych pierwiastków: Na, Mg i Cl. Średnia wielkość wytrąconych kryształów hydroksyapatytu wynosiła 10,12-17,55  $\mu\text{m}$ , charakteryzował się bardziej amorficzną formą z domieszkami struwitu, a na jego powierzchni oznaczono również Na i Cl.

**W8:** Badania nad wytrącaniem jonów magnezu wykazały, że możliwe jest wytrącenie struwitu we wszystkich zbadanych konfiguracjach reakcji (ze zmiennymi takimi jak źródło

Mg, N i P, stosunek molowy oraz sposób ustalania pH), co potwierdzone zostało przez badania jakościowe i ilościowe (FT-IR, XRD, SEM EDS, ICP); **co udowadnia hipotezę badawczą H8**. We wszystkich próbkach uzyskanego struwitu na powierzchni występują jednak domieszka innych jonów, głównie wapnia, ale także potasu i sodu. Badanie ICP potwierdza również domieszki wapnia, sodu i potasu w objętości próbki. Najbardziej korzystnym, z punktu widzenia odzysku jonów magnezu stosunkiem molowym N:P:Mg reakcji strącania jest 1:1:1. Mimo doniesień literaturowych o pozytywnym wpływie nadmiaru magnezu na morfologię struwitu, z punktu widzenia odzysku jonów magnezu, które traci się w tej reakcji oraz gospodarki o obiegu zamkniętym jest to nieuzasadniona utrata. Zwiększając odzysk magnezu poprzez zwiększenie udziału molowego fosforu możliwe jest także zwiększenie usuwania azotu amonowego z odcieków pofermentacyjnych, co jest bardzo korzystnym efektem badania.



## Podsumowanie i dalsze badania

Badania przedstawione w rozprawie doktorskiej udowadniają możliwość odzysku wody i surowców z oczyszczonych ścieków komunalnych z zastosowaniem technik membranowych – ultrafiltracji i nanofiltracji, a także wymiany jonowej. Dodatkowo w badaniach wykorzystuje się inny strumień odpadowy – odcieki pofermentacyjne jako źródło fosforanów i azotu amonowego. Zwiększa to możliwości odzysku wody i wykorzystania odpadów w oczyszczalni ścieków, co wpisuje się w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym.

Wartym dalszej uwagi jest kontynuowanie badań nad kompozytowym biostymulatorem, łączącym wykorzystane strumienie odpadowe z potencjalnymi surowcami, których połączenie zapewni nie tylko lepszy wzrost i większą biomasę roślin, ale także wpłynie na zwiększoną zawartość chlorofilu.

Ciekawym obszarem badań jest także kontynuowanie strącania krystalicznej formy hydroksyapatytu, a także badania wartości użytkowej dodatków nawozowych takich jak kalcyt, hydroksyapatyt i struwit z dodatkami jonów sodu i potasu. W tym obszarze dodatki innych jonów nie stanowią zagrożenia, ponieważ użytkowanie strąconych soli ogranicza się do zastosowania jako dodatek nawozowy do uprawy roślin ze względu na ściekowe pochodzenie. Dodatki jonów potasu i sodu sprzyjają ich użyciu, ze względu na ich pozytywny wpływ na rośliny.

## 7. Bibliografia

- [1] C. Wallis-Lage, P. Scanlan, C. DeBarbadillo, J. Barnard, A. Shaw, S. Tarallo, The paradigm shift: wastewater plants to resource plants, *Proc. Water Environ. Fed.* 14 (2011) 2680–2692. <https://doi.org/10.2175/193864711802721037>.
- [2] A. Punia, S.K. Singh, R. Bharti, Chapter 3 - Effect of climate change on urban water availability and its remediation in different continents, in: A.L. Srivastav, S. Madhav, A.K. Bhardwaj, E.B.T.-C.D. in W.S.R. Valsami-Jones (Eds.), *Urban Water Cris. Manag.*, Elsevier, 2022: pp. 45–63. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91838-1.00002-6>.
- [3] M.J. Kacprzak, I. Kupich, The specificities of the circular economy (CE) in the municipal wastewater and sewage sludge sector—local circumstances in Poland, *Clean Technol. Environ. Policy.* (2021) 519–535. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02178-w>.
- [4] J. Kirchherr, N.-H.N. Yang, F. Schulze-Spüntrup, M.J. Heerink, K. Hartley, Conceptualizing the Circular Economy (Revisited): An Analysis of 221 Definitions, *Resour. Conserv. Recycl.* 194 (2023) 107001. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107001>.
- [5] Komisja Europejska, Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym, 2015. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A52015DC0614>.
- [6] Rada Ministrów, Mapa Drogowa transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym, 2019. <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologie/rada-ministrow-przyjela-projekt-mapy-drogowej-goz>.
- [7] Komisja Europejska, Europejski Zielony Ład, (2019) 28. [https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0016.02/DOC\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0016.02/DOC_1&format=PDF).
- [8] GOZ w praktyce, Regulacje wspierające wdrażanie GOZ, (n.d.). <https://gozwpraktyce.pl/regulacje/>.
- [9] Circle Economy, The circularity gap report 2023, 2023. <https://www.circularity-gap.world/2023>.
- [10] United Nations, The UN 2030 Agenda for Sustainable Development, 2015. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-07461-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-031-07461-5_1).
- [11] Komisja Europejska, Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów w sprawie monitorowania gospodarki o obiegu zamkniętym, 29 (2018). <https://www.who.int/ru/news/item/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>.
- [12] Eurostat, Statistics for the European Green Deal, (n.d.). <https://ec.europa.eu/eurostat/cache/egd-statistics/>.
- [13] Z. Kledyński, A. Bogdan, W. Jackiewicz-Rek, K. Lelicińskaserafin, A. MacHowska, P. Manczarski, D. Masłowska, A. Rolewicz-Kalińska, J. Rucińska, T. Szczygielski, J. Walczak, M. Wojtkowska, M. Zubrowska-Sudol, Condition of circular economy in Poland, *Arch. Civ. Eng.* 66 (2020) 37–80. <https://doi.org/10.24425/ace.2020.131820>.
- [14] Główny Urząd Statystyczny, Ochrona środowiska w 2023 roku, 2024. <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochrona-srodowiska-w-2023-roku,12,7.html>.
- [15] M. Furness, R. Bello-Mendoza, J. Dassonville, R. Chamy-Maggi, Building the ‘Bio-factory’: A bibliometric analysis of circular economies and Life Cycle Sustainability Assessment in wastewater treatment, *J. Clean. Prod.* 323 (2021) 129127. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129127>.
- [16] M. Smol, C. Adam, M. Preisner, Circular economy model framework in the European water and wastewater sector, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 22 (2020) 682–697. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00960-z>.
- [17] T. Tobin, R. Gustafson, R. Bura, H.L. Gough, Integration of wastewater treatment into process design of lignocellulosic biorefineries for improved economic viability, *Biotechnol. Biofuels.* 13 (2020) 1–16. <https://doi.org/10.1186/s13068-020-1657-7>.
- [18] R. Pott, M. Johnstone-Robertson, B. Verster, S. Rumjeet, L. Nkadimeng, T. Raper, S. Rademeyer, S.T.L. Harrison, Wastewater biorefineries: Integrating water treatment and value recovery, *Green Energy Technol.* 0 (2018) 289–302. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-63612-2\\_18](https://doi.org/10.1007/978-3-319-63612-2_18).
- [19] X. You, C. Valderrama, J.L. Cortina, Nutrients recovery from Treated Secondary Mainstream in an Urban Wastewater Treatment Plant: A financial assessment case study, *Sci. Total Environ.* 656 (2019) 902–909. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.420>.
- [20] T.K. Thakur, M.P. Barya, J. Dutta, P. Mukherjee, A. Thakur, S.L. Swamy, J.T. Anderson, Integrated phytobial remediation of dissolved pollutants from domestic wastewater through constructed wetlands: an interactive macrophyte-microbe-based green and low-cost decontamination technology with prospective resource recovery, *Water.* 15 (2023). <https://doi.org/10.3390/w15223877>.
- [21] M. Darwish, H.K. Abdulrahim, A.N. Mabrouk, A. Hassan, Reclaimed wastewater for agriculture irrigation in Qatar, *Glob. Sci. Res. Journals.* 3 (2015) 106–120.
- [22] L.S. Pereira, E. Duarte, R. Frago, Water use: recycling and desalination for agriculture, *Encycl.*

- Agric. Food Syst. 5 (2014) 407–424. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52512-3.00084-X>.
- [23] Minister Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej, Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej 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 wpadowy, 2019. <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20190001311/O/D20191311.pdf>.
- [24] K. Czuba, A. Bastrzyk, A. Rogowska, K. Janiak, K. Pacyna, N. Kosińska, M. Kita, P. Chrobot, D. Podstawczyk, Towards the circular economy — A pilot-scale membrane technology for the recovery of water and nutrients from secondary effluent, *Sci. Total Environ.* 791 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148266>.
- [25] K. Szymański, A.W. Morawski, S. Mozia, Effectiveness of treatment of secondary effluent from a municipal wastewater treatment plant in a photocatalytic membrane reactor and hybrid UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–ultrafiltration system, *Chem. Eng. Process.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.11.015>.
- [26] Z. Xu, X. Chen, H. Li, D. Wan, J. Wan, Combined heterotrophic and autotrophic system for advanced denitrification of municipal secondary effluent in full-scale plant and bacterial community analysis, *Sci. Total Environ.* 717 (2020) 136981. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136981>.
- [27] J. Yang, C. Jiang, G.A.N. Yi-ping, G.A.O. Jin-hua, The removal of inorganic anions from municipal secondary effluent using magnetic ion exchange resin, *Adv. Mater. Res.* 377 (2012) 1170–1178. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.374-377.1170>.
- [28] Y. He, J.W. Liu, P.B. Song, S. Chen, H.L. Liu, S.T. Liu, H.Z. Zhao, Magnetic hybrid coagulant for rapid and efficient removal of nitrogen compounds from municipal wastewater and its mechanistic investigation, *Chem. Eng. J.* 417 (2021) 127990. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127990>.
- [29] J. Zhao, W. Jiang, H. Wang, H. Zhang, J. Wang, J. Yang, D. Lin, H. Liang, Ferrate-enhanced electrocoagulation/ultrafiltration system on municipal secondary effluent treatment: Identify synergistic contribution of coagulant and oxidation, *Sep. Purif. Technol.* 298 (2022) 121587. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121587>.
- [30] X. Wei, R.C. Viadero, S. Bhojappa, Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants, *Water Res.* 42 (2008) 3275–3284. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.005>.
- [31] M.W. Beutel, S.R. Dent, R.L. Newcombe, G. Möller, Mercury removal from municipal secondary effluent with hydrous ferric oxide reactive filtration, *Water Environ. Fed.* (2019) 132–143. <https://doi.org/10.1002/wer.1007>.
- [32] M.J. Reaume, R. Seth, K.N. Mchedran, E. Fidalgo, L.A. Porter, Effect of media on biofilter performance following ozonation of secondary treated municipal wastewater effluent: sand vs. GAC, *Ozone Sci. Eng.* 37 (2015) 143–153. <https://doi.org/10.1080/01919512.2014.939741>.
- [33] M. Chys, K. Demeestere, A.S. Ingabire, J. Dries, H. Van Langenhove, S.W.H. Van Hulle, Enhanced treatment of secondary municipal wastewater effluent: comparing (biological) filtration and ozonation in view of micropollutant removal, unselective effluent toxicity, and the potential for real-time control, *Water Sci. Technol.* 76.1 (2017) 236–246. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.207>.
- [34] S. Papoutsakis, I. Oller, J.L.G. Sanchez, C. Pulgarin, S. Malato, Microcontaminant degradation in municipal wastewater treatment plant secondary effluent by EDDS assisted photo-Fenton at near-neutral pH: An experimental design approach, *Catal. Today.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.02.005>.
- [35] D.H. Quiñones, P.M. Álvarez, A. Rey, F.J. Beltrán, Removal of emerging contaminants from municipal WWTP secondary effluents by solar photocatalytic ozonation. A pilot-scale study, *Sep. Purif. Technol.* 149 (2015) 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.033>.
- [36] J.L. Acero, F.J. Benitez, F. Teva, A.I. Leal, Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration, *Chem. Eng. J.* 163 (2010) 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.060>.
- [37] J.I. Nieto-Juárez, R.A. Torres-Palma, A.M. Botero-Coy, F. Hernández, Pharmaceuticals and environmental risk assessment in municipal wastewater treatment plants and rivers from Peru, *Environ. Int.* 155 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106674>.
- [38] M. Meng, F. Pellizzari, S.O.B. Boukari, N. Karpel, V. Leitner, Impact of e-beam irradiation of municipal secondary effluent on MF and RO membranes performances, *J. Memb. Sci.* 471 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.046>.
- [39] J.A. Malvestiti, R.F. Dantas, Influence of industrial contamination in municipal secondary effluent disinfection by UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2019).
- [40] Z. Talipoğlu, S.K.A. Solmaz, G.E. Ustun, The reclamation of municipal effluent for irrigation by a pilot-scale advanced treatment plant, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 5317–5326. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.806226>.

- [41] K. Kalaitzidou, M. Mitrakas, C. Raptopoulou, A. Tolkou, P.A. Palasantza, A. Zouboulis, Pilot-scale phosphate recovery from secondary wastewater effluents, *Environ. Process.* 3 (2016) 5–22. <https://doi.org/10.1007/s40710-016-0139-1>.
- [42] Rada Wspólnot Europejskich, Dyrektywa Rady z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych, 1991. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1991/271/oj>.
- [43] EU SME Centre, China industrial wastewater policy overview and opportunities for EU SMEs in Qingdao and Chengdu, 2019. [https://www.cewp.eu/sites/default/files/files/event\\_files/Industrial Wastewater Report\\_\(6th September 2019\).pdf](https://www.cewp.eu/sites/default/files/files/event_files/Industrial Wastewater Report_(6th September 2019).pdf).
- [44] US EPA, Technology-based effluent limitations, in: NPDES Permit Writ. Man., 2010: pp. 1–49. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/pwm\\_chapt\\_05.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/pwm_chapt_05.pdf).
- [45] Parlament Europejski i Rada UE, Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody, *Dz. Urzędowy Unii Eur.* 741 (2020) 32–55. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32020R0741>.
- [46] R. Huang, J. Zhang, L. Ma, A. Jiang, X.J. Kong, X.K. Li, L. Bao, Efficiencies of residual organic pollutants removal from secondary effluent by switching of coagulation-air flotation-filtration processes, *Water Sci. Technol.* 54 (2006) 215–224. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.850>.
- [47] D. Giokas, A. Vlessidis, M. Angelidis, G. Tsimarakis, M. Karayannis, Systematic analysis of the operational response of activated sludge process to variable wastewater flows. A case study, *Clean Technol. Environ. Policy.* 4 (2002) 183–190. <https://doi.org/10.1007/s10098-002-0145-z>.
- [48] M. Samer, Biological and chemical wastewater treatment processes, in: *Wastewater Treat. Eng.*, 2015: pp. 1–50. <https://doi.org/10.5772/61250>.
- [49] Water Environment Federation, Biological nutrient removal processes, in: *Oper. Munic. Wastewater Treat. Plants MoP No. 11, Sixth Ed.*, 2008.
- [50] Water Environment Federation, Activated sludge, in: *Oper. Munic. Wastewater Treat. Plants MoP No. 11, Sixth Ed.*, 2008.
- [51] K. Kalemba, Circular economy in wastewater treatment plant, *Archit. Civ. Eng. Environ.* 13 (2020) 93–97. <https://doi.org/10.21307/acee-2020-033>.
- [52] P. Kowalczak, Z.W. Kundzewicz, Water-related conflicts in urban areas in Poland, *Hydrol. Sci. J. – J. Des Sci. Hydrol.* 56 (2011) 588–597. <https://doi.org/10.1080/02626667.2011.572554>.
- [53] Główny Urząd Statystyczny, Raport Polska na drodze zrównoważonego rozwoju, (2020). <https://raportsdg.stat.gov.pl/2020/cel6.html>.
- [54] J. Fawell, K. Le Corre, P. Jeffrey, Common or independent? The debate over regulations and standards for water reuse in Europe, *Int. J. Water Resour. Dev.* 32 (2016) 559–572. <https://doi.org/10.1080/07900627.2016.1138399>.
- [55] C. Cherchi, M. Kesaano, M. Badruzzaman, K. Schwab, J.G. Jacangelo, Municipal reclaimed water for multi-purpose applications in the power sector: A review, *J. Environ. Manage.* 236 (2019) 561–570. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.102>.
- [56] S. Guerra-Rodríguez, P. Oulego, E. Rodríguez, D.N. Singh, J. Rodríguez-Chueca, Towards the implementation of circular economy in the wastewater sector: Challenges and opportunities, *Water (Switzerland)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/w12051431>.
- [57] G. Mannina, H. Gulhan, B.J. Ni, Water reuse from wastewater treatment: The transition towards circular economy in the water sector, *Bioresour. Technol.* 363 (2022) 127951. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127951>.
- [58] I. Avgar, Israeli Water Sector — Key Issues Table of Contents, *Knesset Res. Inf. Cent.* (2018) 42. [www.knesset.gov.il/mmm](http://www.knesset.gov.il/mmm).
- [59] I. Kirhensteine, V. Cherrier, N. Jarritt, A. Farmer, G. de Paoli, G. Delacamara, A. Psomas, EU-level instruments on water reuse, 2016. <https://doi.org/10.2779/974903>.
- [60] N. Voulvoulis, Water reuse from a circular economy perspective and potential risks from an unregulated approach, *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* 2 (2018) 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.01.005>.
- [61] L. Antiñolo-Bermúdez, J.C. Leyva Díaz, J. Martín Pascual, M. del M. Muñoz Martínez, J.M. Poyatos Capilla, Study of the potential for agricultural reuse of urban wastewater with membrane bioreactor technology in the Circular Economy Framework, *Agronomy*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/agronomy12081877>.
- [62] Q. Yan, Y. Xu, L. Chen, Z. Cao, Y. Shao, Y. Xu, Y. Yu, C. Fang, Z.W. Zhu, G. Feng, M. Chen, Irrigation with secondary municipal-treated wastewater: Potential effects, accumulation of typical antibiotics and grain quality responses in rice (*Oryza sativa* L.), *J. Hazard. Mater.* 410 (2021) 124655. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124655>.
- [63] G. Rossi, M. Mainardis, E. Aneghi, L.K. Weavers, D. Goi, Combined ultrasound-ozone treatment for

- reutilization of primary effluent—a preliminary study, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 700–710. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10467-y>.
- [64] B.G. Arias, N. Merayo, A. Millán, C. Negro, Sustainable recovery of wastewater to be reused in cooling towers: Towards circular economy approach, *J. Water Process Eng.* 41 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102064>.
- [65] N.J. Gulamussen, D. Donse, A.M. Arsénio, S.G.J. Heijman, L.C. Rietveld, Softening with ceramic micro-filtration for application on water reclamation for industrial recirculating cooling systems, *Membranes (Basel)*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12100980>.
- [66] P.L. du Pisani, Direct reclamation of potable water at Windhoek’s Goreangab reclamation plant, *Desalination*. 188 (2006) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.104>.
- [67] I. Heinz, M. Salgot, S. Koo-Oshima, Water reclamation and intersectoral water transfer between agriculture and cities - A FAO economic wastewater study, *Water Sci. Technol.* 63 (2011) 1067–1073. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.292>.
- [68] H. Lee, T.P. Tan, Singapore’s experience with reclaimed water: NEWater, *Int. J. Water Resour. Dev.* 32 (2016) 611–621. <https://doi.org/10.1080/07900627.2015.1120188>.
- [69] PUB, Innovation in Water Singapore Volume 10, 2018. [www.pub.gov.sg/research](http://www.pub.gov.sg/research).
- [70] A. Mavhungu, V. Masindi, S. Foteinis, R. Mbaya, M. Tekere, I. Kortidis, E. Chatzisyneon, Advocating circular economy in wastewater treatment: Struvite formation and drinking water reclamation from real municipal effluents, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103957>.
- [71] V. Torretta, I. Katsoyiannis, M.C. Collivignarelli, M. Xanthopoulou, Water reuse as a secure pathway to deal with water scarcity, *MATEC Web Conf.* 305 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1051/mateconf/202030500090>.
- [72] K. Ramm, Considerations related to the application of the EU water reuse regulation to the production of snow from reclaimed water, *Circ. Econ. Sustain.* 2 (2022) 569–587.
- [73] S. Radini, J. Gonzalez-Camejo, C. Andreola, A.L. Eusebi, F. Fatone, Risk management and digitalisation to overcome barriers for safe reuse of urban wastewater for irrigation – A review based on European practice, *J. Water Process Eng.* 53 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103690>.
- [74] Parlament Europejski i Rada UE, Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2024/1252 z dnia 11 kwietnia 2024 r. w sprawie ustanowienia ram na potrzeby zapewnienia bezpiecznych i zrównoważonych dostaw surowców krytycznych oraz zmiany rozporządzeń (UE) nr 168/2013, (UE) 2018/858, *Dz. Urzędowy Unii Eur.* 1252 (2024) 1–67. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32024R1252>.
- [75] L. Egle, H. Rechberger, M. Zessner, Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater, *Resour. Conserv. Recycl.* 105 (2015) 325–346. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.09.016>.
- [76] B. Cieślík, P. Konieczka, 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, *J. Clean. Prod.* 142 (2017) 1728–1740. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.116>.
- [77] E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, Y. Zhang, L. Pinoy, B. Van Der Bruggen, W. Verstraete, K. Rabaey, B. Meesschaert, Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45 (2015) 336–384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>.
- [78] L. Egle, H. Rechberger, J. Krampe, M. Zessner, Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies, *Sci. Total Environ.* 571 (2016) 522–542. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.019>.
- [79] M.C. Chrispim, M. Scholz, M.A. Nolasco, Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries, *J. Environ. Manage.* 248 (2019) 109268. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109268>.
- [80] S. Guida, L. Van Peteghem, B. Luqmani, M. Sakarika, A. McLeod, E.J. McAdam, B. Jefferson, K. Rabaey, A. Soares, Ammonia recovery from brines originating from a municipal wastewater ion exchange process and valorization of recovered nitrogen into microbial protein, *Chem. Eng. J.* 427 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130896>.
- [81] M.A.H. Johir, J. George, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, A. Grasmick, Removal and recovery of nutrients by ion exchange from high rate membrane bio-reactor (MBR) effluent, *Desalination*. 275 (2011) 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.054>.
- [82] N.P. Kocatürk-Schumacher, S. Bruun, K. Zwart, L.S. Jensen, Nutrient recovery from the liquid fraction of digestate by clinoptilolite, *Clean – Soil, Air, Water.* x (2017) 0–1.
- [83] J. Hwang, L. Zhang, S. Seo, Y.W. Lee, D. Jahng, Protein recovery from excess sludge for its use as animal feed, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8949–8954. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.001>.
- [84] C. Feng, T. Lotti, Y. Lin, F. Malpei, Extracellular polymeric substances extraction and recovery from

- anamnox granules: Evaluation of methods and protocol development, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.127>.
- [85] J. Gao, W. Weng, Y. Yan, Y. Wang, Q. Wang, Comparison of protein extraction methods from excess activated sludge, *Chemosphere.* 249 (2020) 126107. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126107>.
- [86] D. Nabarlantz, J. Vondrysova, P. Jenicek, F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, C. Bengoa, Hydrolytic enzymes in activated sludge: Extraction of protease and lipase by stirring and ultrasonication, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 923–931. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.02.006>.
- [87] J. Jung, X.H. Xing, K. Matsumoto, Recoverability of protease released from disrupted excess sludge and its potential application to enhanced hydrolysis of proteins in wastewater, *Biochem. Eng. J.* 10 (2002) 67–72. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(01\)00163-2](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(01)00163-2).
- [88] A. Gessesse, T. Dueholm, S.B. Petersen, P.H. Nielsen, Lipase and protease extraction from activated sludge, *Water Res.* 37 (2003) 3652–3657. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00241-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00241-0).
- [89] S.K. Karn, A. Kumar, Sludge: next paradigm for enzyme extraction and energy generation, *Prep. Biochem. Biotechnol.* 49 (2019) 105–116. <https://doi.org/10.1080/10826068.2019.1566146>.
- [90] F. Morgan-Sagastume, F. Valentino, M. Hjort, D. Cirne, L. Karabegovic, F. Gerardin, P. Johansson, A. Karlsson, P. Magnusson, T. Alexandersson, S. Bengtsson, M. Majone, A. Werker, Polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sludge and municipal wastewater treatment, *Water Sci. Technol.* 69 (2014) 177–184. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.643>.
- [91] J. Tang, J. He, T. Liu, X. Xin, H. Hu, Removal of heavy metal from sludge by the combined application of a biodegradable biosurfactant and complexing agent in enhanced electrokinetic treatment, *Chemosphere.* 189 (2017) 599–608. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.104>.
- [92] F. Rezaee, S. Danesh, M. Tavakkolizadeh, M. Mohammadi-Khatami, Investigating chemical, physical and mechanical properties of eco-cement produced using dry sewage sludge and traditional raw materials, *J. Clean. Prod.* 214 (2019) 749–757. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.153>.
- [93] A. Hamood, J.M. Khatib, C. Williams, The effectiveness of using Raw Sewage Sludge (RSS) as a water replacement in cement mortar mixes containing Unprocessed Fly Ash (u-FA), *Constr. Build. Mater.* 147 (2017) 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.159>.
- [94] Z. Suchorab, D. Barnat-Hunek, M. Franus, G. Lagód, Mechanical and physical properties of hydrophobized lightweight aggregate concrete with sewage sludge, *Materials (Basel).* 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/ma9050317>.
- [95] A. Yangui, M. Abderrabba, Towards a high yield recovery of polyphenols from olive mill wastewater on activated carbon coated with milk proteins: Experimental design and antioxidant activity, *Food Chem.* 262 (2018) 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.04.091>.
- [96] H. Kiai, J. Raiti, A. El-Abbassi, A. Hafidi, Recovery of phenolic compounds from table olive processing wastewaters using cloud point extraction method, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 1569–1575. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.007>.
- [97] C. Guo, Y. Tan, S. Yang, Y. Qian, Development of phenols recovery process with novel solvent methyl propyl ketone for extracting dihydric phenols from coal gasification wastewater, *J. Clean. Prod.* 198 (2018) 1632–1640. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.161>.
- [98] G.G. Kurup, B. Adhikari, B. Zisu, Recovery of proteins and lipids from dairy wastewater using food grade sodium lignosulphonate, *Water Resour. Ind.* 22 (2019) 100114. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2019.100114>.
- [99] X. Li, J. Long, Y. Hua, Y. Chen, X. Kong, C. Zhang, Protein recovery and anti-nutritional factor removal from soybean wastewater by complexing with a high concentration of polysaccharides in a novel quick-shearing system, *J. Food Eng.* 241 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.07.034>.
- [100] A. Shahtalebi, M.H. Sarrafzadeh, M.M. Rahmati, Application of nanofiltration membrane in the separation of amoxicillin from pharmaceutical wastewater, *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* 8 (2011) 109–116.
- [101] Y. Rouphael, G. Colla, Biostimulants in agriculture, *Front. Plant Sci.* 11 (2020). <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00040>.
- [102] P. du Jardin, Plant biostimulants: Definition, concept, main categories and regulation, *Sci. Hortic. (Amsterdam).* 196 (2015) 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.09.021>.
- [103] S. Corsi, G. Ruggeri, A. Zamboni, P. Bhakti, L. Espen, A. Ferrante, M. Nosedà, Z. Varanini, A. Scarafoni, A bibliometric analysis of the scientific literature on biostimulants, *Agronomy.* 12 (2022). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/agronomy12061257>.
- [104] X. Tang, Q. Tian, Sources and applications of biostimulants, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 1035 (2022). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1035/1/012007>.

- [105] V. V. Padmaja, K. Pavani, P. Srilatha, K. Lalitha, G. Sarada, M.R. Naik, Y.D. Kiran, K. Gopal, Role of biostimulants in horticulture: a review, *Int. J. Environ. Clim. Chang.* 13 (2023) 1146–1157. <https://doi.org/10.9734/ijecc/2023/v13i82054>.
- [106] A. Giordana, M. Malandrino, A. Zambon, G. Lusvardi, L. Operti, G. Cerrato, Biostimulants derived from organic urban wastes and biomasses: An innovative approach, *Front. Chem.* 11 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.969865>.
- [107] F. Fragalà, I. Puglisi, E. Padoan, E. Montoneri, P. Stevanato, J.M. Gomez, N. Herrero, E. La Bella, E. Salvagno, A. Baglieri, Effect of municipal biowaste derived biostimulant on nitrogen fate in the plant-soil system during lettuce cultivation, *Sci. Rep.* 13 (2023) 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-35090-y>.
- [108] E. Montoneri, A. Baglieri, G. Fascella, Biostimulant effects of waste derived biobased products in the cultivation of ornamental and food plants, *Agric.* 12 (2022) 1–19. <https://doi.org/10.3390/agriculture12070994>.
- [109] P. Ávila-Pozo, J. Parrado, P. Caballero, M. Tejada, Use of a biostimulant obtained from slaughterhouse sludge in a greenhouse tomato crop, *Horticultrae.* 8 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.3390/horticultrae8070622>.
- [110] R. Antón-Herrero, C. García-Delgado, M. Alonso-Izquierdo, J. Cuevas, N. Carreras, B. Mayans, R. Camacho-Arévalo, E. Eymar, New uses of treated urban waste digestates on stimulation of hydroponically grown tomato (*Solanum lycopersicon L.*), *Waste and Biomass Valorization.* 12 (2021) 1877–1889. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01137-8>.
- [111] V.G. Gude, Wastewater treatment in microbial fuel cells - An overview, *J. Clean. Prod.* 122 (2016) 287–307. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.022>.
- [112] R. Cano, S.I. Pérez-Elvira, F. Fdz-Polanco, Energy feasibility study of sludge pretreatments: A review, *Appl. Energy.* 149 (2015) 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.132>.
- [113] Y. Shen, J.L. Linville, M. Urgun-Demirtas, M.M. Mintz, S.W. Snyder, An overview of biogas production and utilization at full-scale wastewater treatment plants (WWTPs) in the United States: Challenges and opportunities towards energy-neutral WWTPs, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50 (2015) 346–362. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.129>.
- [114] V.K. Tyagi, S.L. Lo, Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery?, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 25 (2013) 708–728. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.029>.
- [115] P. Mrowiec, J. Plebański, Biogas and biomethane in Poland – state aid and investment prospects, *Rödl Partn.* (2024). <https://www.roedl.com/insights/renewable-energy/2024/april/biogas-biomethane-poland-investment-prospect>.
- [116] J. Ciuła, I. Wiewiórska, M. Banaś, T. Pająk, P. Szewczyk, Balance and energy use of biogas in Poland: prospects and directions of development for the circular economy, *Energies.* 16 (2023) 1–12. <https://doi.org/10.3390/en16093910>.
- [117] A. Gherghel, C. Teodosiu, S. De Gisi, A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy, *J. Clean. Prod.* 228 (2019) 244–263. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.240>.
- [118] C. Bousquet, I. Samora, P. Manso, L. Rossi, P. Heller, A.J. Schleiss, Assessment of hydropower potential in wastewater systems and application to Switzerland, *Renew. Energy.* 113 (2017) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.05.062>.
- [119] C. Shen, Z. Lei, Y. Wang, C. Zhang, Y. Yao, A review on the current research and application of wastewater source heat pumps in China, *Therm. Sci. Eng. Prog.* 6 (2018) 140–156. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.03.007>.
- [120] X. Hao, J. Li, M.C.M. van Loosdrecht, H. Jiang, R. Liu, Energy recovery from wastewater: Heat over organics, *Water Res.* 161 (2019) 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.106>.
- [121] Komisja Europejska, Decyzja wykonawcza Komisji (UE) 2022/1307 z dnia 22 lipca 2022 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE, 2022. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32022D1307>.
- [122] C. Ajonina, C. Buzie, I.U. Ajonina, A. Basner, H. Reinhardt, H. Gulyas, E. Liebau, R. Otterpohl, Occurrence of cryptosporidium in a wastewater treatment plant in north germany, *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part A Curr. Issues.* 75 (2012) 1351–1358. <https://doi.org/10.1080/15287394.2012.721167>.
- [123] R. Mosteo, M.P. Ormad, P. Goñi, J. Rodríguez-Chueca, A. García, A. Clavel, Identification of pathogen bacteria and protozoa in treated urban wastewaters discharged in the Ebro River (Spain): Water reuse possibilities, *Water Sci. Technol.* 68 (2013) 575–583. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.201>.
- [124] A. López, J. Rodríguez-Chueca, R. Mosteo, J. Gómez, E. Rubio, P. Goñi, M.P. Ormad, How does urban wastewater treatment affect the microbial quality of treated wastewater?, *Process Saf. Environ.*

- Prot. 130 (2019) 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.07.016>.
- [125] Z. Li, X. Liu, Z. Huang, S. Hu, J. Wang, Z. Qian, J. Feng, Q. Xian, T. Gong, Occurrence and ecological risk assessment of disinfection byproducts from chlorination of wastewater effluents in East China, *Water Res.* 157 (2019) 247–257. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.072>.
- [126] A.T. Beshia, A.Y. Gebreyohannes, R.A. Tufa, D.N. Bekele, E. Curcio, L. Giorno, Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2395–2414. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.027>.
- [127] P. Paraskeva, N.J.D. Graham, Ozonation of municipal wastewater effluents, *Water Environ. Res.* 74 (2002) 569–581. <https://doi.org/10.2175/106143002x140387>.
- [128] Z. Bai, J. Wang, Q. Yang, Advanced treatment of municipal secondary effluent by catalytic ozonation using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>/MWCNTs as efficient catalyst, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 9337–9349. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8619-z>.
- [129] A.M. Chávez, A.R. Ribeiro, N.F.F. Moreira, A.M.T. Silva, A. Rey, P.M. Álvarez, F.J. Beltrán, Removal of organic micropollutants from a municipal wastewater secondary effluent by UVA-LED photocatalytic ozonation, *Catalysts*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9050472>.
- [130] Y. Gao, Y. Duan, W. Fan, T. Guo, M. Huo, W. Yang, S. Zhu, W. An, Intensifying ozonation treatment of municipal secondary effluent using a combination of microbubbles and ultraviolet irradiation, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 21915–21924. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05554-8>.
- [131] Z. Wan, J. Wang, Fenton oxidation of municipal secondary effluent: comparison of Fe/Ce-RGO (reduced graphene oxide) and Fe<sup>2+</sup> as catalysts, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 31358–31367. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3150-4>.
- [132] Y. Aguas, M. Hincapie, A.B. Martínez-Piernas, A. Agüera, P. Fernández-Ibáñez, S. Nahim-Granados, M.I. Polo-López, Reclamation of real urban wastewater using solar advanced oxidation processes: an assessment of microbial pathogens and 74 organic microcontaminants uptake in lettuce and radish, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 9705–9714. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00748>.
- [133] G. Ren, M. Zhou, P. Su, W. Yang, X. Lu, Y. Zhang, Simultaneous sulfadiazines degradation and disinfection from municipal secondary effluent by a flow-through electro-Fenton process with graphene-modified cathode, *J. Hazard. Mater.* 368 (2019) 830–839. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.109>.
- [134] P. Valero, M. Verbel, J. Silva-Agredo, R. Mosteo, M.P. Ormad, R.A. Torres-Palma, Electrochemical advanced oxidation processes for *Staphylococcus aureus* disinfection in municipal WWTP effluents, *J. Environ. Manage.* 198 (2017) 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.070>.
- [135] D. Pacheco, A.C. Rocha, L. Pereira, T. Verdelhos, Microalgae water bioremediation: Trends and hot topics, *Appl. Sci.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/app10051886>.
- [136] A. Dawiec-liśniewska, D. Podstawczyk, A. Bastrzyk, K. Czuba, K. Pacyna-iwanicka, O. Valentine, A. Shavandi, New trends in biotechnological applications of photosynthetic microorganisms, *Biotechnol. Adv.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.107988>.
- [137] J.C. Beltrán-Rocha, I.D. Barceló-Quintal, M. García-Martínez, L. Osornio-Berthet, N. Saavedra-Villarreal, J. Villarreal-Chiu, U. Javier López-Chuken, Polishing of municipal secondary effluent using native microalgae consortia, *Water Sci. Technol.* 75 (2017) 1693–1701. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.046>.
- [138] H. Vatankhah, S.M. Riley, C. Murray, O. Quiñones, K.X. Steirer, E.R.V. Dickenson, C. Bellona, Simultaneous ozone and granular activated carbon for advanced treatment of micropollutants in municipal wastewater effluent, *Chemosphere.* 234 (2019) 845–854. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.082>.
- [139] R. Guillossou, J. Le Roux, R. Mailler, E. Vulliet, C. Morlay, F. Nauleau, J. Gasperi, V. Rocher, Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment?, *Chemosphere.* 218 (2019) 1050–1060. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.182>.
- [140] H. Lin, F. Wang, L. Ding, H. Hong, J. Chen, X. Lu, Enhanced performance of a submerged membrane bioreactor with powdered activated carbon addition for municipal secondary effluent treatment, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1509–1514. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.071>.
- [141] H. Liu, L. Sun, Y. Wang, S. Xia, L. Le, Application of particle-size analysis in coagulation/flocculation for reclamation of a secondary effluent, *Water Sci. Technol.* 60 (2009) 1455–1463. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.485>.
- [142] A. Felder, R. Epsztein, N. Villensky, V. Gitis, Optimization of coagulation step in membrane treatment of municipal secondary effluents, *Desalin. Water Treat.* 35 (2011) 62–67. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.3130>.
- [143] Y. Liu, J. Duan, W. Li, S. Beecham, D. Mulcahy, Effects of organic matter removal from a wastewater



- secondary effluent by aluminum sulfate coagulation on haloacetic acids formation, *Environ. Eng. Sci.* 33 (2016) 484–493. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0446>.
- [144] S. Xue, Q. Zhao, L. Wei, X. Ma, Y. Wen, Z. Zhang, Reduction of dissolved organic matter in secondary municipal effluents by enhanced coagulation, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 00 (2014). <https://doi.org/10.1002/ep>.
- [145] M. Bodzek, K. Konieczny, M. Rajca, Membranes in water and wastewater disinfection – review, *Arch. Environ. Prot.* 45 (2019) 3–18. <https://doi.org/10.24425/aep.2019.126419>.
- [146] B. Lesjean, V. Ferre, E. Vonghia, H. Moeslang, Market and design considerations of the 37 larger MBR plants in Europe, *Desalin. Water Treat.* 6 (2009) 227–233. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.648>.
- [147] E.A. Odey, K. Wang, Z. Li, A.S. Giwa, B.O. Abo, Feasibility of wastewater resource recovery using pilot-scale membrane reactor with long-term operation, *Energy Environ.* 30 (2019) 662–671. <https://doi.org/10.1177/0958305X18802782>.
- [148] A. Urbanowska, M. Kabsch-Korbutowicz, The use of flat ceramic membranes for purification of the liquid fraction of the digestate from municipal waste biogas plants, *Energies.* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/en14133947>.
- [149] K. Almoalimi, Y.Q. Liu, A. Booth, S. Heo, Temperature effects of MD on municipal wastewater treatment in an integrated forward osmosis and membrane distillation process, *Processes.* 10 (2022). <https://doi.org/10.3390/pr10020355>.
- [150] M. Gündoğdu, Y.A. Jarma, N. Kabay, T. Pek, M. Yüksel, Integration of MBR with NF/RO processes for industrial wastewater reclamation and water reuse-effect of membrane type on product water quality, *J. Water Process Eng.* 29 (2019) 100574. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.02.009>.
- [151] K. Ghasemipanah, Treatment of ion-exchange resins regeneration wastewater using reverse osmosis method for reuse, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 5179–5183. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.768420>.
- [152] M. Kabsch-Korbutowicz, J. Wisniewski, S. Lakomska, A. Urbanowska, Application of UF, NF and ED in natural organic matter removal from ion-exchange spent regenerant brine, *Desalination.* 280 (2011) 428–431. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.068>.
- [153] M. Bernardo, A. Santos, P. Cantinho, M. Minhalma, Cork industry wastewater partition by ultra/nanofiltration: A biodegradation and valorisation study, *Water Res.* 45 (2011) 904–912. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.027>.
- [154] L.B. Grossi, N.C. Magalhães, B.M. Araújo, F. De Carvalho, L.H. Andrade, M.C.S. Amaral, Water conservation in mining industry by integrating pressure-oriented membrane processes for nitrogen-contaminated wastewater treatment: Bench and pilot-scale studies, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104779>.
- [155] M. Vourch, B. Balanec, B. Chaufer, G. Dorange, Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse, *Desalination.* 219 (2008) 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.05.013>.
- [156] N.A.D. Ho, V.H. Nguyen, S. Babel, Operation of different reverse osmosis (RO) membrane modules for the treatment of high-strength wastewater to enhance the recovery of clean water - a case study in Bac Ninh, Vietnam, *Sustain.* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/su142316105>.
- [157] K. Majewska-Nowak, M. Kabsch-Korbutowicz, T. Winnicki, Concentration of organic contaminants by ultrafiltration, *Desalination.* 221 (2008) 358–369. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.095>.
- [158] B. Yuzer, H. Selcuk, Recovery of biologically treated textile wastewater by ozonation and subsequent bipolar membrane electrodialysis process, *Membranes (Basel).* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/membranes11110900>.
- [159] P. Paraskeva, N.J.D. Graham, Treatment of a secondary municipal effluent by ozone, UV and microfiltration: Microbial reduction and effect on effluent quality, *Desalination.* 186 (2005) 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.057>.
- [160] D. Căilean, G. Barjoveanu, C. Teodosiu, L. Pintilie, I.G. Dăscălescu, C. Păduraru, Technical performances of ultrafiltration applied to municipal wastewater treatment plant effluents, *Desalin. Water Treat.* 56 (2015) 1476–1488. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.951693>.
- [161] J.J. Qin, K.A. Kekre, M.H. Oo, H. Seah, Pilot study for reclamation of the secondary effluent at Changi water reclamation plant, *Desalin. Water Treat.* 11 (2009) 215–223. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.804>.
- [162] K. Czuba, K. Pacyna-Iwanicka, A. Bastrzyk, M. Kabsch-Korbutowicz, A. Dawiec-Liśniewska, P. Chrobot, A. Shavandi, P. Daria, Towards the circular economy — Sustainable fouling mitigation strategies in ultrafiltration of secondary effluent, *Desalination.* 532 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115731>.
- [163] A. Bastrzyk, K. Pacyna-Iwanicka, A. Dawiec-Liśniewska, K. Czuba, K. Janiak, P. Chrobot, O.V. Okoro, A. Shavandi, D. Podstawczyk, Management of secondary effluent using novel membrane

- technology to recover water and magnesium ions for phosphate precipitation: An integrated pilot-scale study, *Sep. Purif. Technol.* 338 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126440>.
- [164] Liqui-Flux, Właściwości membrany ultrafiltracyjnej, (n.d.). <https://industrialh2osolutions.com/literature/Ultra-Filtration-W05-Membrane-Liqui-Flux-Literature.pdf>.
- [165] Lenntech, Właściwości membrany nanofiltracyjnej, (n.d.). <https://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-Osmotics-DK-Series-High-Rejection-Nanofiltration-RO-Elements-L.pdf>.
- [166] Lenntech, Właściwości żywicy Dowex Marathon C, (n.d.). <https://www.lenntech.com/Data-sheets/DOWEX-MARATHON-C.pdf>.
- [167] Lenntech, Właściwości żywicy Amberlite IRI20 Na, (n.d.). <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Amberlite-IR-120-Na-L.pdf>.
- [168] T.H. Muster, G.B. Douglas, N. Sherman, A. Seeber, N. Wright, Y. Güzükara, Towards effective phosphorus recycling from wastewater: Quantity and quality, *Chemosphere.* 91 (2013) 676–684. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.057>.
- [169] D. Crutchik, J.M. Garrido, Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallisation, *Chemosphere.* 154 (2016) 567–572. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.134>.
- [170] HACH, System testów kuwetowych LCK, (n.d.). <https://pl.hach.com/lck>.
- [171] W. Hermanowicz, Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Wydawnictwo Arkady, 1999.
- [172] M. Mołczan, M. Szlachta, A. Karpińska, A. Biłyk, Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody, *Ochr. Środowiska.* 28 (2006) 11–16.
- [173] D.I. Arnon, Copper enzymes in isolated chloroplasts. Polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*, *Plant Physiol.* 24 (1949) 1–15. <https://doi.org/10.1104/pp.24.1.1>.
- [174] W. Malska, B. Twaróg, Testy ANOVA jako narzędzie wspomagające weryfikację hipotez statystycznych, *ASO.A.* 10 (2017) 148–159.
- [175] R.W. Field, J.J. Wu, Permeate flux in ultrafiltration processes - understandings and misunderstandings, *Membranes (Basel).* 12 (2022) 1–18. <https://doi.org/10.3390/membranes12020187>.
- [176] N. Ogawa, K. Kimura, Y. Watanabe, Membrane fouling in nanofiltration/reverse osmosis membranes coupled with a membrane bioreactor used for municipal wastewater treatment, *Desalin. Water Treat.* 18 (2010) 292–296. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1795>.
- [177] Y. Jang, S. Park, Y. Choi, S. Lee, Assessment of membrane scaling in pilot-scale nanofiltration process, *Desalin. Water Treat.* 101 (2018) 37–44. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21656>.
- [178] K. Rathinam, Y. Oren, W. Petry, D. Schwahn, R. Kasher, Calcium phosphate scaling during wastewater desalination on oligoamide surfaces mimicking reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Water Res.* 128 (2018) 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.055>.
- [179] H. Ivnitsky, D. Minz, L. Kautsky, A. Preis, A. Ostfeld, R. Semiat, C.G. Dosoretz, Biofouling formation and modeling in nanofiltration membranes applied to wastewater treatment, *J. Memb. Sci.* 360 (2010) 165–173. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.007>.
- [180] G.S. Wang, S.T. Hsieh, Monitoring natural organic matter in water with scanning spectrophotometer, *Environ. Int.* 26 (2001) 205–212. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(00\)00107-0](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(00)00107-0).
- [181] M. Świdarska-Bróż, A.L. Kowal, *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009.
- [182] A.F. Rusydi, Correlation between conductivity and total dissolved solid in various type of water: A review, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 118 (2018). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/118/1/012019>.
- [183] B.M. Saalidong, S.A. Aram, S. Otu, P.O. Lartey, Examining the dynamics of the relationship between water pH and other water quality parameters in ground and surface water systems, *PLoS One.* 17 (2022) 1–17. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0262117>.
- [184] L.A. Schaidler, K.M. Rodgers, R.A. Rudel, Review of organic wastewater compound concentrations and removal in onsite wastewater treatment systems, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 7304–7317. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04778>.
- [185] S.R. Wild, K.C. Jones, Organic contaminants in wastewaters and sewage sludges: transfer to the environment following disposal, in: K.C. Jones (Ed.), *Org. Contam. Environ.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1991: pp. 133–158. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-4329-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4329-2_4).
- [186] B. Hande Gursoy-Haksevenler, I. Arslan-Alaton, Effects of treatment on the characterization of organic matter in wastewater: A review on size distribution and structural fractionation, *Water Sci. Technol.* 82 (2020) 799–828. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.403>.
- [187] H. Ma, H.E. Allen, Y. Yin, Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent, *Water Res.* 35 (2001) 985–996. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00350-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00350-X).
- [188] A.M. Anielak, M. Kryłów, D. Łomińska-Płatek, Characterization of fulvic acids contained in

- municipal sewage purified with activated sludge, *Arch. Environ. Prot.* 44 (2018) 70–76. <https://doi.org/10.24425/118183>.
- [189] J. Wang, X.C. Wang, Ultrafiltration with in-line coagulation for the removal of natural humic acid and membrane fouling mechanism, *J. Environ. Sci. (China)*. 18 (2006) 880–884. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(06\)60008-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(06)60008-9).
- [190] D.Q. Cao, X. Wang, Q.H. Wang, X.M. Fang, J.Y. Jin, X. Di Hao, E. Iritani, N. Katagiri, Removal of heavy metal ions by ultrafiltration with recovery of extracellular polymer substances from excess sludge, *J. Memb. Sci.* 606 (2020) 118103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118103>.
- [191] Y. Liu, H. Wang, Y. Cui, N. Chen, Removal of copper ions from wastewater: a review, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 20 (2023). <https://doi.org/10.3390/ijerph20053885>.
- [192] X. Tong, Z.W. Zhang, Y.H. Wu, Y. Bai, N. Ikuno, K. Ishii, H.Y. Hu, Ultrafiltration significantly increased the scaling potential of municipal secondary effluent on reverse osmosis membranes, *Water Res.* 220 (2022) 118672. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118672>.
- [193] M. Racar, K. Obajdin, D. Dolar, K. Košutić, Pretreatment for the reclamation of rendering plant secondary effluent with NF/RO: UF flat sheet versus UF hollow fiber membranes, *Clean Technol. Environ. Policy*. 22 (2020) 399–408. <https://doi.org/10.1007/s10098-019-01789-8>.
- [194] A.M. Anielak, K. Styszko, A. Kłeczek, D. Łomińska-Płatek, Humic substances - common carriers of micropollutants in municipal engineering, *Energies*. 15 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.3390/en15228496>.
- [195] S.K. Nataraj, K.M. Hosamani, T.M. Aminabhavi, Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures, *Desalination*. 249 (2009) 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.008>.
- [196] J.L. Acero, F.J. Benitez, A.I. Leal, F.J. Real, F. Teva, Membrane filtration technologies applied to municipal secondary effluents for potential reuse, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 390–398. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.045>.
- [197] M.T.T. Ngo, T. Ueyama, R. Makabe, X.T. Bui, L.D. Nghiem, T.T.V. Nga, T. Fujioka, Fouling behavior and performance of a submerged flat-sheet nanofiltration membrane system for direct treatment of secondary wastewater effluent, *J. Water Process Eng.* 41 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101991>.
- [198] H.E. Gray, T. Powell, S. Choi, D.S. Smith, W.J. Parker, Organic phosphorus removal using an integrated advanced oxidation-ultrafiltration process, *Water Res.* 182 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115968>.
- [199] E.H. Byrne, P. Raiteri, J.D. Gale, Computational insight into calcium-sulfate ion pair formation, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 25956–25966. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09820>.
- [200] S. Kum, D.F. Lawler, L.E. Katz, Separation characteristics of cations and natural organic matter in electrodialysis, *Sep. Purif. Technol.* 250 (2020) 117070. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117070>.
- [201] F. Zhao, K. Xu, H. Ren, L. Ding, J. Geng, Y. Zhang, Combined effects of organic matter and calcium on biofouling of nanofiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 486 (2015) 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.032>.
- [202] M.E. Sengupta, S.M. Thamsborg, T.J. Andersen, A. Olsen, A. Dalsgaard, Sedimentation of helminth eggs in water, *Water Res.* 45 (2011) 4651–4660. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.017>.
- [203] R. De Lima Isaac, L.U. Dos Santos, M.S. Tosetto, R.M.B. Franco, J.R. Guimarães, Urban water reuse: Microbial pathogens control by direct filtration and ultraviolet disinfection, *J. Water Health*. 12 (2014) 465–473. <https://doi.org/10.2166/wh.2014.221>.
- [204] M. Al-Shammiri, A. Al-Saffar, S. Bohamad, M. Ahmed, Waste water quality and reuse in irrigation in Kuwait using microfiltration technology in treatment, *Desalination*. 185 (2005) 213–225. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.02.078>.
- [205] D. Norton-Brandão, S.M. Scherrenberg, J.B. van Lier, Reclamation of used urban waters for irrigation purposes - A review of treatment technologies, *J. Environ. Manage.* 122 (2013) 85–98. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.012>.
- [206] S. Zhang, J. Fan, F. Zhang, H. Wang, L. Yang, X. Sun, M. Cheng, H. Cheng, Z. Li, Optimizing irrigation amount and potassium rate to simultaneously improve tuber yield, water productivity and plant potassium accumulation of drip-fertigated potato in northwest China, *Agric. Water Manag.* 264 (2022) 107493. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2022.107493>.
- [207] R. Wawer, J. Niedźwiecki, P. Łysoń, W. Treder, T. Szymczak, E. Kanecka-Geszke, W. Kasperska-Wołowicz, W. Dembek, J. Kozyra, Adaptacja gospodarki wodnej w rolnictwie do zmieniającego się klimatu, 2020.
- [208] S. Butzen, Micronutrients for crop production, *Pioneer Agron. Sci.* 20 (2010) 1–4.
- [209] U. Kafkafi, Effects of chlorides in effluents used for irrigation on the irrigated crops, *Isr. J. Plant Sci.* 59 (2011) 139–146. <https://doi.org/10.1560/IJPS.59.2-4.139>.

- [210] C. Rock, C.P. Gerba, I.L. Pepper, Recycled water treatment and reuse, in: *Environ. Microbiol.*, Elsevier Inc., 2015: pp. 625–634. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394626-3.00027-2>.
- [211] T. Wintgens, T. Melin, A. Schiller, S. Khan, M. Muston, D. Bixio, The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse, 178 (2005) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.12.014>.
- [212] ECOFILAE Reuse Water, State-of-the-art of national regulations and strategies in Mediterranean countries in the field of water reuse, 2024. [https://planbleu.org/wp-content/uploads/2023/12/Water\\_reuse\\_report\\_2024.pdf](https://planbleu.org/wp-content/uploads/2023/12/Water_reuse_report_2024.pdf).
- [213] K. Czuba, Technologie membranowe do odzysku wody ze ścieków oczyszczonych na cele energetyczne, (2020) 415–428.
- [214] J. Boguniewicz-Zablocka, P. Danisz, R. Gono, Evaluation of water quality influence on power plant cooling system, 22nd Int. Sci. Conf. Electr. Power Eng. (2022) 1–6. <https://doi.org/10.1109/EPE54603.2022.9814150>.
- [215] The International Organization for Standardization, ISO 22449-1:2020(E), 2020. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/73239/aa50d0d43e6148c3b3cdd221bec11d28/ISO-22449-1-2020.pdf>.
- [216] Minister Zdrowia, Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. Ustaw Rzeczyposp. Pol. (2017) 1–10. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20170002294>.
- [217] R. Xu, W. Qin, B. Zhang, X. Wang, T. Li, Y. Zhang, X. Wen, Nanofiltration in pilot scale for wastewater reclamation: Long-term performance and membrane biofouling characteristics, *Chem. Eng. J.* 395 (2020) 125087. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125087>.
- [218] V.B. Brião, F. Cuenca, A. Pandolfo, D.P.C. Favaretto, Is nanofiltration better than reverse osmosis for removal of fluoride from brackish waters to produce drinking water?, *Desalin. Water Treat.* 158 (2019) 20–32. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24237>.
- [219] S. Chakraborty, M. Roy, P. Pal, Removal of fluoride from contaminated groundwater by cross flow nanofiltration: Transport modeling and economic evaluation, *Desalination.* 313 (2013) 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.021>.
- [220] M. Tahaikt, A. Ait Haddou, R. El Habbani, Z. Amor, F. Elhannouni, M. Taky, M. Kharif, A. Boughriba, M. Hafsi, A. Elmidaoui, Comparison of the performances of three commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration. Continuous operations, *Desalination.* 225 (2008) 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.007>.
- [221] F.A.A. Ali, J. Alam, S.M.H. Qaid, A.K. Shukla, A.S. Al-Fatesh, A.M. Alghamdi, F. Fadhillah, A.I. Osman, M. Alhoshan, Fluoride removal using nanofiltration-ranged polyamide thin-film nanocomposite membrane incorporated titanium oxide nanosheets, *Nanomaterials.* 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/nano14080731>.
- [222] Z. Kovacs, W. Samhaber, Characterization of nanofiltration membranes with uncharged solutes, *Membrantechnika.* 12 (2008) 22–36.
- [223] L.A. Richards, B.S. Richards, A.I. Schäfer, Renewable energy powered membrane technology: Salt and inorganic contaminant removal by nanofiltration/reverse osmosis, *J. Memb. Sci.* 369 (2011) 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.069>.
- [224] A. Karabacak, F.B. Dilek, L. Yilmaz, M. Kitis, U. Yetis, Sulfate removal from drinking water by commercially available nanofiltration membranes: A parametric study, *Desalin. Water Treat.* 205 (2020) 296–307. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26398>.
- [225] S.H. Joo, B. Tansel, Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review, *J. Environ. Manage.* 150 (2015) 322–335. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.10.027>.
- [226] D.S. Mallya, G. Yang, W. Lei, S. Muthukumar, K. Baskaran, Tuning nanofiltration membrane performance: OH–MoS<sub>2</sub> nanosheet engineering and divalent cation influence on fouling and organic removal, *Discov. Nano.* 18 (2023). <https://doi.org/10.1186/s11671-023-03909-2>.
- [227] H. Han, R. Dai, Z. Wang, Fabrication of high-performance thin-film composite nanofiltration membrane by dynamic calcium carboxyl intra-bridging during post-treatment, *Membranes (Basel).* 10 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.3390/membranes10070137>.
- [228] R. de Almeida, J.M. de Souza Couto, R.M. Gouvea, F. de Almeida Oroski, D.M. Bila, B.R. Quintaes, J.C. Campos, Nanofiltration applied to the landfill leachate treatment and preliminary cost estimation, *Waste Manag. Res.* 38 (2020) 1119–1128. <https://doi.org/10.1177/0734242X20933333>.
- [229] G. Bargeman, Recent developments in the preparation of improved nanofiltration membranes for extreme pH conditions, *Sep. Purif. Technol.* 279 (2021) 119725. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119725>.
- [230] L. Gao, H. Wang, Y. Zhang, M. Wang, Nanofiltration membrane characterization and application: Extracting lithium in lepidolite leaching solution, *Membranes (Basel).* 10 (2020) 1–18.

- <https://doi.org/10.3390/membranes10080178>.
- [231] Z. Samavati, A. Samavati, P.S. Goh, A. Fauzi Ismail, M. Sohaimi Abdullah, A comprehensive review of recent advances in nanofiltration membranes for heavy metal removal from wastewater, *Chem. Eng. Res. Des.* 189 (2023) 530–571. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.11.042>.
- [232] A.E.D. Mahmoud, E. Mostafa, Nanofiltration membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions: preparations and applications, *Membranes (Basel)*. 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/membranes13090789>.
- [233] A. Popova, R. Rattanakom, Z.-Q. Yu, Z. Li, K. Nakagawa, T. Fujioka, Evaluating the potential of nanofiltration membranes for removing ammonium, nitrate, and nitrite in drinking water sources, *Water Res.* 244 (2023) 120484. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120484>.
- [234] C. Zhao, Y. Zhang, Y. Jia, B. Li, W. Tang, C. Shang, R. Mo, P. Li, S. Liu, S. Zhang, Polyamide membranes with nanoscale ordered structures for fast permeation and highly selective ion-ion separation, *Nat. Commun.* 14 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36848-8>.
- [235] D.F. Davidkova, M. Graham, S. Romero-Vargas Castrillón, A.J.C. Semião, Influence of colloidal iron oxide and natural organic matter fouling on nanofiltration membrane performance: role of feed composition and membrane properties, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 9 (2023) 2942–2953. <https://doi.org/10.1039/d3ew00495c>.
- [236] C.W. He, H. Wang, L.C. Wang, Z.Y. Lou, L. Bai, H.F. Zong, Z. Zhou, Fouling identification for nanofiltration membrane and the potential reduction of pollutants in the leachate by using Fe/Al/PAC coagulation, *Sustain.* 13 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.3390/su13031114>.
- [237] C. García-Figueruelo, A. Bes-Piá, J.A. Mendoza-Roca, J. Lora-García, B. Cuartas-Urbe, Reverse osmosis of the retentate from the nanofiltration of secondary effluents, *Desalination*. 240 (2009) 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.052>.
- [238] F. Rodrigues-Silva, C.S. Santos, J.A. Marrero, R. Montes, J.B. Quintana, R. Rodil, O.C. Nunes, M.C.V.M. Starling, C.C. Amorim, A.I. Gomes, V.J.P. Vilar, Continuous UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV-C/Chlorine applied to municipal secondary effluent and nanofiltration retentate: Removal of contaminants of emerging concern, ecotoxicity, and reuse potential, *Chemosphere*. 361 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142355>.
- [239] B. Van der Bruggen, Nanofiltration retentate treatment, *Nanofiltration Princ. Appl. New Mater.* 1–2 (2021) 933–960. <https://doi.org/10.1002/9783527824984.ch21>.
- [240] J. Wang, J. Jiao, J. Duan, C. Zheng, C. Wu, J. Luo, H. Wang, H. Zhang, X. Tang, H. Liang, Potential of divalent ion recovery from nanofiltration concentrate using hybrid ion exchange membrane processes with ettringite mineral transition: separation performance, recovered precipitates and membrane fouling, *Resour. Conserv. Recycl.* 209 (2024) 107745. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107745>.
- [241] M.D. Víctor-Ortega, J.M. Ochando-Pulido, A. Martínez-Ferez, Impacts of integrated strong-acid cation exchange and weak-base anion exchange process for successful removal of saline toxicity from model olive mill wastewater, *Ecol. Eng.* 77 (2015) 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.01.005>.
- [242] J. Han, A. Varzi, S. Passerini, The Emergence of aqueous ammonium-ion batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 61 (2022). <https://doi.org/10.1002/anie.202115046>.
- [243] M. Kyriakou, I. Pashalidis, Application of different types of resins in the radiometric determination of uranium in waters, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 287 (2011) 773–778. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0883-z>.
- [244] J.Y. Sum, A.L. Ahmad, B.S. Ooi, Selective separation of heavy metal ions using amine-rich polyamide TFC membrane, *J. Ind. Eng. Chem.* 76 (2019) 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.052>.
- [245] A. Uysal, D. Tuncer, E. Kir, T.S. Koseoglu, Recovery of nutrients from digested sludge as struvite with a combination process of acid hydrolysis and Donnan dialysis, *Water Sci. Technol.* 76 (2017) 2733–2741. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.450>.
- [246] B. Tansel, Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects, *Sep. Purif. Technol.* 86 (2012) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.033>.
- [247] A. Aguiar, L. Andrade, L. Grossi, W. Pires, M. Amaral, Acid mine drainage treatment by nanofiltration: A study of membrane fouling, chemical cleaning, and membrane ageing, *Sep. Purif. Technol.* 192 (2018) 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.043>.
- [248] L. Paugam, M. Rabiller-Baudry, D. Delaunay, Physico-chemical effect of simple alkaline and acid solutions in cleaning sequences of spiral ultrafiltration membranes fouled by skim milk, *Desalination*. 200 (2006) 192–194. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.292>.
- [249] H. Pang, X. Jiang, D. Li, J. He, Z. Yan, Y. Ma, S. Luo, J. Nan, Cation-exchange resin regeneration waste liquid as alternative NaCl source for enhancing anaerobic fermentation of waste activated sludge:

- Compositions of dissolved organic matters and chemical conditioning performance, *Bioresour. Technol.* 313 (2020) 123659. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123659>.
- [250] T. Li, X. Ji, D. Wang, Q. Zhang, M. Zhang, H. Zhang, G. Yu, S. Deng, Industrial-scale highly efficient nickel recovery from electroplating wastewater using resin adsorption followed by aeration mixing acid regeneration, *J. Water Process Eng.* 58 (2024) 104801. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104801>.
- [251] H. Al Abdulgader, V. Kochkodan, N. Hilal, Hybrid ion exchange - Pressure driven membrane processes in water treatment: A review, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 253–264. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.05.052>.
- [252] S. Sarkar, A.K. SenGupta, A new hybrid ion exchange-nanofiltration (HIX-NF) separation process for energy-efficient desalination: Process concept and laboratory evaluation, *J. Memb. Sci.* 324 (2008) 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.058>.
- [253] N. Hilal, V. Kochkodan, H. Al Abdulgader, S. Mandale, S.A. Al-Jlil, A combined ion exchange-nanofiltration process for water desalination: III. Pilot scale studies, *Desalination.* 363 (2015) 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.030>.
- [254] K. Saxena, U. Brighu, S. Jain, A. Meena, Hybrid configurations for brackish water desalination: a review of operational parameters and their impact on performance, *Environ. Technol. Rev.* 12 (2023) 1–17. <https://doi.org/10.1080/21622515.2023.2167125>.
- [255] H. Li, H. Cao, C. Yang, Pressure-driven membrane and ion exchange hybrid system for the treatment of wastewater containing sulfite and nitrite, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 4398–4405. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.995137>.
- [256] A. Imbrogno, P. Samanta, A.I. Schäfer, Fate of steroid hormone micropollutant estradiol in a hybrid magnetic ion exchange resin-nanofiltration process, *Environ. Chem.* 16 (2019) 630–640. <https://doi.org/10.1071/EN19126>.
- [257] R. Vidu, E. Matei, A.M. Predescu, B. Alhalaili, C. Pantilimon, C. Tarcea, C. Predescu, Removal of heavy metals from wastewaters: A challenge from current treatment methods to nanotechnology applications, *Toxics.* 8 (2020) 1–37. <https://doi.org/10.3390/toxics8040101>.
- [258] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- [259] L. Jian-Hong, L. Jun, L. Long-fei, Solvent extraction of calcium ion from cation-exchange resin regeneration wastewater using D2EHPA and saponified D2EHPA, *Desalin. Water Treat.* 53 (2015) 1286–1291. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.852134>.
- [260] H. Dong, L. Wei, W.A. Tarpeh, Electro-assisted regeneration of pH-sensitive ion exchangers for sustainable phosphate removal and recovery, *Water Res.* 184 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116167>.
- [261] M. Hasanuzzaman, M. Fujita, H. Oku, K. Nahar, B. Hawrylak-Nowak, Plant nutrients and abiotic stress tolerance, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-9044-8>.
- [262] C. Szewczuk, Sód w żywieniu roślin. Pierwiastek, który zwiększa tolerancję na suszę., *Wiadomości Rol. Pol.* (2022). <https://www.wrp.pl/sod-w-zywieniu-roslin-pierwiastek-ktory-zwieksza-tolerancje-na-susze/>.
- [263] M.A. El-Nemr, M. El-Desuki, A.M. El-Bassiony, Z.F. Fawzy, Response of growth and yield of cucumber plants (*Cucumis sativus* L.) to different foliar applications of humic acid and bio-stimulators, *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 6 (2012) 630–637.
- [264] X. Fan, X. Zhou, H. Chen, M. Tang, X. Xie, Cross-talks between macro- and micronutrient uptake and signaling in plants, *Front. Plant Sci.* 12 (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3389/fpls.2021.663477>.
- [265] R. Tripathi, R. Tewari, K.P. Singh, C. Keswani, T. Minkina, A.K. Srivastava, U. De Corato, E. Sansinenea, Plant mineral nutrition and disease resistance: A significant linkage for sustainable crop protection, *Front. Plant Sci.* 13 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.883970>.
- [266] S. Toscano, D. Romano, C. Patanè, Effect of application of biostimulants on the biomass, nitrate, pigments, and antioxidants content in radish and turnip microgreens, *Agronomy.* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/agronomy13010145>.
- [267] D. Santos, J. Cotas, L. Pereira, K. Bahcevandziev, Algae extracts in horticulture: characterization of algae-based extracts and impact on turnip germination and radish culture, *Sustain.* 16 (2024). <https://doi.org/10.3390/su16062529>.
- [268] S.H. Mahmoud, D.M. Salama, A.M.M. El-Tanahy, E.H. Abd El-Samad, Utilization of seaweed (*Sargassum vulgare*) extract to enhance growth, yield and nutritional quality of red radish plants, *Ann. Agric. Sci.* 64 (2019) 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.aoas.2019.11.002>.
- [269] Q.U.A. Raza, M.A. Bashir, A. Rehim, R. Ejaz, H.M.A. Raza, U. Shahzad, F. Ahmed, Y. Geng, Biostimulants induce positive changes in the radish morpho-physiology and yield, *Front. Plant Sci.* 13 (2022). <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.950393>.

- [270] D. Gendaszewska, P. Pipiak, K. Ławińska, M. Stanca, Effect of protein hydrolysate-based biostimulants on chlorophyll content in wheat leaves, *Technol. i Jakość Wyr.* 68 (2023) 2023. <https://doi.org/10.57636/68.2023.1.11>.
- [271] A. Rosa-Masegosa, L. Perez-Bou, B. Muñoz-Palazon, A. Monteoliva-García, A. Gonzalez-Martinez, J. Gonzalez-Lopez, D. Correa-Galeote, Effects of sulphur amino acids on the size and structure of microbial communities of aerobic granular sludge bioreactors, *Amino Acids.* 54 (2022) 1403–1419. <https://doi.org/10.1007/s00726-022-03168-y>.
- [272] L. Brecevic, D. Kralj, On calcium carbonates: from fundamental research to application, *Croat. Chem. Acta.* 39 (2008) 467–484. <https://doi.org/10.1002/chin.200805226>.
- [273] R. Karunanithi, A. Szogi, N.S. Bolan, R. Naidu, Y.S. Ok, S. Krishnamurthy, B. Seshadri, Phosphorus recovery from wastes, *Environ. Mater. Waste Resour. Recover. Pollut. Prev.* (2016) 687–705. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803837-6.00027-5>.
- [274] L. Minkowicz, A. Dagan, V. Uvarov, O. Benny, Controlling calcium carbonate particle morphology, size, and molecular order using silicate, *Materials (Basel).* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14133525>.
- [275] Y. Liu, H. Xu, G. Wu, Synthesis of calcite superstructures using water reducer as adjuster, *ChemistrySelect.* 5 (2020) 9709–9713. <https://doi.org/10.1002/slct.202002613>.
- [276] S. Calandra, E. Cantisani, B. Salvadori, S. Barone, L. Liccioli, M. Fedi, C.A. Garzonio, Evaluation of ATR-FTIR spectroscopy for distinguish anthropogenic and geogenic calcite., *J. Phys. Conf. Ser.* 2204 (2022). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2204/1/012048>.
- [277] D.L. Graf, Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates, *Am. Mineral.* 46 (1961) 1283–1316.
- [278] D. Xing, R. Sun, S. Ma, H. Wen, Z. Wang, J. Deng, Effect of sulfuric acid corrosion on flotation performance of calcite by changing surface roughness, *Molecules.* 29 (2024) 1–15. <https://doi.org/10.3390/molecules29051062>.
- [279] T. Siva, S. Muralidharan, S. Sathiyarayanan, E. Manikandan, M. Jayachandran, Enhanced polymer induced precipitation of polymorphous in calcium carbonate: calcite aragonite vaterite phases, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 27 (2017) 770–778. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0520-1>.
- [280] D. Kralj, J. Kontrec, L. Brečević, G. Falini, V. Nöthig-Laslo, Effect of inorganic anions on the morphology and structure of magnesium calcite, *Chem. - A Eur. J.* 10 (2004) 1647–1656. <https://doi.org/10.1002/chem.200305313>.
- [281] X. Zhang, J. Guo, S. Wu, F. Chen, Y. Yang, Divalent heavy metals and uranyl cations incorporated in calcite change its dissolution process, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73555-6>.
- [282] Ö. Kesmez, Preparation of anti-bacterial biocomposite nanofibers fabricated by electrospinning method, *J. Turkish Chem. Soc. Sect. A Chem.* 7 (2020) 125–142. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.590621>.
- [283] H. Gheisari, E. Karamian, M. Abdollahi, A novel hydroxyapatite -Hardystonite nanocomposite ceramic, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5967–5975. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.033>.
- [284] D. Sidorcuk, M. Kozanecki, B. Civalleri, K. Pernal, J. Prywer, Structural and optical properties of struvite. Elucidating structure of infrared spectrum in high frequency range, *J. Phys. Chem. A.* 124 (2020) 8668–8678. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c04707>.
- [285] E. Valsami-Jones, Mineralogical controls on phosphorus recovery from wastewaters, *Mineral. Mag.* 65 (2001) 611–620. <https://doi.org/DOI: 10.1180/002646101317018433>.
- [286] S. Shahabi, F. Najafi, A. Majdabadi, T. Hooshmand, M. Haghbin Nazarpak, B. Karimi, S.M. Fatemi, Effect of gamma irradiation on structural and biological properties of a PLGA-PEG-hydroxyapatite composite, *Sci. World J.* 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/420616>.
- [287] S. Rahman, K.H. Maria, M.S. Ishtiaque, A. Nahar, H. Das, S.M. Hoque, Evaluation of a novel nanocrystalline hydroxyapatite powder and a solid hydroxyapatite/Chitosan-Gelatin bioceramic for scaffold preparation used as a bone substitute material, *Turkish J. Chem.* 44 (2020) 848–900. <https://doi.org/10.3906/KIM-1912-40>.
- [288] M. de Souza Albernaz, G. Weissmuller, A. Linhares Rossi, A. Malta Rossi, R. Santos-Oliveira, Polymeric nano-hydroxyapatite coated with polylactic acid (PLA): considering new possibilities for radiopharmacy, *J. Diagnostic Imaging Ther.* 2 (2015) 9–17. <https://doi.org/10.17229/jdit.2015-0210-012>.
- [289] V. V. Kostov-Kytin, E. Dyulgerova, R. Ilieva, V. Petkova, Powder X-ray diffraction studies of hydroxyapatite and  $\beta$ -TCP mixtures processed by high energy dry milling, *Ceram. Int.* 44 (2018) 8664–8671. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.094>.
- [290] C. Chen, Z. Huang, W. Yuan, J. Li, X. Cheng, R.A. Chi, Pressure effecting on morphology of hydroxyapatite crystals in homogeneous system, *CrystEngComm.* 13 (2011) 1632–1637.

<https://doi.org/10.1039/c0ce00090f>.

- [291] M. Harkat, S. Alleg, R. Chemam, S. Azzaza, M. Mokhtari, E. Dhahri, Synthesis and characterization of thermally stable hydroxyapatite, *Ann. Chim. - Sci. Des Matériaux*. 45 (2021) 43–50.
- [292] S.D. Mustafiov, F. Sen, M.O. Seydibeyoglu, Preparation and characterization of diatomite and hydroxyapatite reinforced porous polyurethane foam biocomposites, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70421-3>.
- [293] M. Vidotto, T. Grego, B. Petrović, N. Somers, T. Antonić Jelić, D. Kralj, N. Matijaković Mlinarić, A. Leriche, M. Dutour Sikirić, I. Erceg, N. Maltar-Strmečki, A Comparative EPR study of non-substituted and Mg-substituted hydroxyapatite behaviour in model media and during accelerated ageing, *Crystals*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/cryst12020297>.
- [294] W.G. Harris, A.C. Wilkie, X. Cao, R. Sirengo, Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3036–3043. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.065>.
- [295] L. Lin, Y. Zhang, M. Beckman, W. Cao, T. Ouyang, S. Wang, Y.Y. Li, Process optimization of anammox-driven hydroxyapatite crystallization for simultaneous nitrogen removal and phosphorus recovery, *Bioresour. Technol.* 290 (2019) 121779. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121779>.
- [296] H. Dai, X. Lu, Y. Peng, Z. Yang, H. Zhssu, Effects of supersaturation control strategies on hydroxyapatite (HAP) crystallization for phosphorus recovery from wastewater, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 5791–5799. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8236-2>.
- [297] H. Zou, Y. Wang, Optimization of induced crystallization reaction in a novel process of nutrients removal coupled with phosphorus recovery from domestic wastewater, *Arch. Environ. Prot.* 43 (2017) 33–38. <https://doi.org/10.1515/aep-2017-0037>.
- [298] J. Chen, S. Tang, F. Yan, Z. Zhang, Efficient recovery of phosphorus in sewage sludge through hydroxylapatite enhancement formation aided by calcium-based additives, *Water Res.* 171 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115450>.
- [299] Q. Zhang, L. Lu, M. Liang, D. Wang, D. Huang, Y. Zhu, Efficient treatment of lead-containing wastewater using bagasse biochar modified via hydroxylapatite, *BioResources*. 17 (2022) 1205–1231. <https://doi.org/10.15376/biores.17.1.1205-1231>.
- [300] E. Heraldry, F. Rahmawati, Heriyanto, D.P. Putra, Preparation of struvite from desalination waste, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1666–1675. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.005>.
- [301] K.S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons, Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39 (2009) 433–477. <https://doi.org/10.1080/10643380701640573>.
- [302] W. Luo, Y. Fang, L. Song, Q. Niu, Production of struvite by magnesium anode constant voltage electrolytic crystallisation from anaerobically digested chicken manure slurry, *Environ. Res.* 214 (2022) 113991. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113991>.
- [303] O. Lahav, M. Telzhensky, A. Zewuhn, Y. Gendel, J. Gerth, W. Calmano, L. Birnhack, Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg(II) source, *Sep. Purif. Technol.* 108 (2013) 103–110. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2013.02.002>.
- [304] T. Zhang, K.E. Bowers, J.H. Harrison, S. Chen, Releasing phosphorus from calcium for struvite fertilizer production from anaerobically digested dairy effluent, *Water Environ. Res.* 82 (2010) 34–42. <https://doi.org/10.2175/106143009X425924>.
- [305] B. Etter, E. Tilley, R. Khadka, K.M. Udert, Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal, *Water Res.* 45 (2011) 852–862. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.007>.
- [306] I.D.A.A. Warmadewanthi, M.A. Zulkarnain, N. Ikhlas, S.B. Kurniawan, S.R.S. Abdullah, Struvite precipitation as pretreatment method of mature landfill leachate, *Bioresour. Technol. Reports*. 15 (2021) 100792. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100792>.
- [307] J. Ramaswamy, V. Solaiappan, G. Albasher, O. Alamri, N. Alsultan, K. Sathiasivan, Process optimization of struvite recovered from slaughterhouse wastewater and its fertilizing efficacy in amendment of biofertilizer, *Environ. Res.* 211 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113011>.
- [308] V. Stefov, B. Šoptrajanov, F. Spirovski, I. Kuzmanovski, H.D. Lutz, B. Engelen, Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. I. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium potassium phosphate hexahydrate, *J. Mol. Struct.* 689 (2004) 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.08.019>.
- [309] E.F. de Oliveira, Y. Hase, Infrared study and isotopic effect of magnesium hydroxide, *Vib. Spectrosc.* 25 (2001) 53–56. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(00\)00107-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0924-2031(00)00107-7).
- [310] P. Xia, X. Wang, X. Wang, J. Song, H. Wang, J. Zhang, Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO-loaded diatomite, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 506 (2016) 220–227.



- <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.101>.
- [311] I. Machdar, S.D. Depari, R. Ulfa, S. Muhammad, A.B. Hisbullah, W. Safrul, Ammonium nitrogen removal from urea fertilizer plant wastewater via struvite crystal production, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 358 (2018). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/358/1/012026>.
- [312] V.B. Aguilar-Pozo, J.M. Chimenos, B. Elduayen-Echave, K. Olaciregui-Arizmendi, A. López, J. Gómez, M. Guembe, I. García, E. Ayesa, S. Astals, Struvite precipitation in wastewater treatment plants anaerobic digestion supernatants using a magnesium oxide by-product, *Sci. Total Environ.* 890 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164084>.
- [313] S. Shaddel, S. Ucar, J.P. Andreassen, S.W. Sterhus, Engineering of struvite crystals by regulating supersaturation - Correlation with phosphorus recovery, crystal morphology and process efficiency, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102918. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102918>.
- [314] M. Hanhoun, L. Montastruc, C. Azzaro-Pantel, B. Biscans, M. Frèche, L. Pibouleau, Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of struvite using a thermodynamic modeling approach, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 903–912. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.038>.
- [315] N. Hutnik, A. Kozik, A. Mazieniczuk, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia, Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process, *Water Res.* 47 (2013) 3635–3643. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.026>.
- [316] C.M. Mehta, D.J. Batstone, Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization, *Water Res.* 47 (2013) 2890–2900. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.007>.
- [317] K.S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons, Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity, *J. Cryst. Growth.* 283 (2005) 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.06.012>.
- [318] S. McIntosh, L. Hunt, E. Thompson Brewster, A. Rose, A. Thornton, D. Erler, Struvite production from dairy processing waste, *Sustainability.* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/su142315807>.
- [319] Z. Zhou, D. Hu, W. Ren, Y. Zhao, L.M. Jiang, L. Wang, Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation, *Chemosphere.* 141 (2015) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.089>.
- [320] E. Qoku, M. Scheibel, T. Bier, A. Gerz, Phase development of different magnesium phosphate cements at room temperature and elevated temperatures, *Constr. Build. Mater.* 272 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121654>.
- [321] C.K. Chauhan, M.J. Joshi, Growth and characterization of struvite-Na crystals, *J. Cryst. Growth.* 401 (2014) 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.01.052>.
- [322] Y.S. Wang, J.G. Dai, L. Wang, D.C.W. Tsang, C.S. Poon, Influence of lead on stabilization/solidification by ordinary Portland cement and magnesium phosphate cement, *Chemosphere.* 190 (2018) 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.114>.
- [323] L.J. Gardner, S.A. Walling, S.M. Lawson, S. Sun, S.A. Bernal, C.L. Corkhill, J.L. Provis, D.C. Apperley, D. Iuga, J. V. Hanna, N.C. Hyatt, Characterization of and structural insight into struvite-K, MgKPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, an analogue of struvite, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 195–205. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02802>.
- [324] N.O. Nelson, R.L. Mikkelsen, D.L. Hesterberg, Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: Effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 229–236. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00076-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00076-2).
- [325] P. Kemacheevakul, S. Chuangchote, S. Otani, T. Matsuda, Y. Shimizu, Effect of magnesium dose on amount of pharmaceuticals in struvite recovered from urine, *Water Sci. Technol.* 72 (2015) 1102–1110. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.313>.
- [326] F. Corona, D. Hidalgo, J.M. Martín-Marroquín, J. Castro, S. Sanz-Bedate, G. Antolín, Study of the crystallisation reaction behaviour to obtain struvite, *Waste and Biomass Valorization.* 13 (2022) 3767–3786. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01797-8>.
- [327] C. Nunes, A. Mahendrasingam, R. Suryanarayanan, Quantification of crystallinity in substantially amorphous materials by synchrotron X-ray powder diffractometry, *Pharm. Res.* 22 (2005) 1942–1953. <https://doi.org/10.1007/s11095-005-7626-9>.
- [328] C. Morgante, F. Vassallo, G. Battaglia, A. Cipollina, F. Vicari, A. Tamburini, G. Micale, Influence of operational strategies for the recovery of magnesium hydroxide from brines at a pilot scale, *Ind. Eng. Chem. Res.* 61 (2022) 15355–15368. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02935>.
- [329] M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Müller, T. Fanghänel, Solid-liquid equilibria of Mg(OH)<sub>2</sub>(cr) and Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl·4H<sub>2</sub>O(cr) in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H<sub>2</sub>O at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67 (2003) 3595–3601. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00165-0).
- [330] M. Hanhoun, L. Montastruc, C. Azzaro-Pantel, B. Biscans, M. Frèche, L. Pibouleau, Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach, *Chem. Eng.*

- J. 167 (2011) 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.001>.
- [331] J. Wu, Y. Li, B. Xu, M. Li, J. Wang, Y. Shao, F. Chen, M. Sun, B. Liu, Effects of physicochemical parameters on struvite crystallization based on kinetics, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 19 (2022). <https://doi.org/10.3390/ijerph19127204>.
- [332] E. Ariyanto, H.M. Ang, T.K. Sen, Impact of various physico-chemical parameters on spontaneous nucleation of struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) formation in a wastewater treatment plant: kinetic and nucleation mechanism, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 6620–6631. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.821042>.
- [333] D.S. Perwitasari, S. Muryanto, J. Jamari, A.P. Bayuseno, Crystallization of struvite in the presence of calcium ions: Change in reaction rate, morphology and chemical composition, *Cogent Eng.* 9 (2022) 1–19. <https://doi.org/10.1080/23311916.2022.2049962>.
- [334] Q. Guan, Y. Li, Y. Zhong, W. Liu, J. Zhang, X. Yu, R. Ou, G. Zeng, A review of struvite crystallization for nutrient source recovery from wastewater, *J. Environ. Manage.* 344 (2023) 118383. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118383>.
- [335] S. Katakai, H. West, M. Clarke, D.C. Baruah, Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential, *Resour. Conserv. Recycl.* 107 (2016) 142–156. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.12.009>.
- [336] K. Kroftová, D. Škoda, I. Kuřitka, J. Kubát, Technology of preparation of barium and magnesium hydroxide nanodispersion and possibilities of their use in monument care, *Acta Polytech. CTU Proc.* 21 (2019) 21–23. <https://doi.org/10.14311/APP.2019.21.0021>.
- [337] M.H. Zahir, M.M. Rahman, K. Irshad, M.M. Rahman, Shape-stabilized phase change materials for solar energy storage: MgO and  $mg(OH)_2$  mixed with polyethylene glycol, *Nanomaterials*. 9 (2019) 1–21. <https://doi.org/10.3390/nano9121773>.

## 8. Spis źródeł internetowych

- [I1] Komisja Europejska, Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym, 2015. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A52015DC0614>.
- [I2] Rada Ministrów, Mapa Drogowa transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym, 2019. <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologie/rada-ministrow-przyjela-projekt-mapy-drogowej-goz>.
- [I3] Komisja Europejska, Europejski Zielony Ład, (2019) 28. [https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0016.02/DOC\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0016.02/DOC_1&format=PDF).
- [I4] GOZ w praktyce, Regulacje wspierające wdrażanie GOZ, (n.d.). <https://gozwpraktyce.pl/regulacje/>.
- [I5] Circle Economy, The circularity gap report 2023, 2023. <https://www.circularity-gap.world/2023>.
- [I6] Komisja Europejska, Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów w sprawie monitorowania gospodarki o obiegu zamkniętym, 29 (2018). <https://www.who.int/ru/news/item/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>.
- [I7] Eurostat, Statistics for the European Green Deal, (n.d.). <https://ec.europa.eu/eurostat/cache/egd-statistics/>.
- [I8] Główny Urząd Statystyczny, Ochrona środowiska w 2023 roku, 2024. <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/ochrona-srodowiska-w-2023-roku,12,7.html>.
- [I9] Minister Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej, Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej 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 wpadowy, 2019. <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20190001311/O/D20191311.pdf>.
- [I10] Rada Wspólnot Europejskich, Dyrektywa Rady z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych, 1991. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1991/271/oj>.
- [I11] EU SME Centre, China industrial wastewater policy overview and opportunities for EU SMEs in Qingdao and Chengdu, 2019. [https://www.cewp.eu/sites/default/files/files/event files/Industrial Wastewater Report\\_\(6th September 2019\).pdf](https://www.cewp.eu/sites/default/files/files/event%20files/Industrial%20Wastewater%20Report_(6th%20September%202019).pdf).
- [I12] US EPA, Technology-based effluent limitations, in: NPDES Permit Writ. Man., 2010: pp. 1–49. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/pwm\\_chapt\\_05.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/pwm_chapt_05.pdf).
- [I13] Parlament Europejski i Rada UE, Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody, *Dz. Urzędowy Unii Eur.* 741 (2020) 32–55. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32020R0741>.

- [I14] Główny Urząd Statystyczny, Raport Polska na drodze zrównoważonego rozwoju, (2020). <https://raportsdg.stat.gov.pl/2020/cel6.html>.
- [I15] PUB, Innovation in Water Singapore Volume 10, 2018. [www.pub.gov.sg/research](http://www.pub.gov.sg/research).
- [I16] Parlament Europejski i Rada UE, Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2024/1252 z dnia 11 kwietnia 2024 r. w sprawie ustanowienia ram na potrzeby zapewnienia bezpiecznych i zrównoważonych dostaw surowców krytycznych oraz zmiany rozporządzeń (UE) nr 168/2013, (UE) 2018/858, Dz. Urzędowy Unii Eur. 1252 (2024) 1–67. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32024R1252>.
- [I17] P. Mrowiec, J. Plebański, Biogas and biomethane in Poland – state aid and investment prospects, Rödl Partn. (2024). <https://www.roedl.com/insights/renewable-energy/2024/april/biogas-biomethane-poland-investment-prospect>.
- [I18] Komisja Europejska, Decyzja wykonawcza Komisji (UE) 2022/1307 z dnia 22 lipca 2022 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE, 2022. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A32022D1307>.
- [I19] Liqui-Flux, Właściwości membrany ultrafiltracyjnej, (n.d.). <https://industrialh2osolutions.com/literature/Ultra-Filtration-W05-Membrane-Liqui-Flux-Literature.pdf>.
- [I20] Lenntech, Właściwości membrany nanofiltracyjnej, (n.d.). <https://www.lenntech.com/Data-sheets/GE-Osmonics-DK-Series-High-Rejection-Nanofiltration-RO-Elements-L.pdf>.
- [I21] Lenntech, Właściwości żywicy Dowex Marathon C, (n.d.). <https://www.lenntech.com/Data-sheets/DOWEX-MARATHON-C.pdf>.
- [I22] Lenntech, Właściwości żywicy Amberlite IRI20 Na, (n.d.). <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Amberlite-IR-120-Na-L.pdf>.
- [I23] HACH, System testów kuwetowych LCK, (n.d.). <https://pl.hach.com/lck>
- [I24] ECOFILAE Reuse Water, State-of-the-art of national regulations and strategies in Mediterranean countries in the field of water reuse, 2024. [https://planbleu.org/wp-content/uploads/2023/12/Water\\_reuse\\_report\\_2024.pdf](https://planbleu.org/wp-content/uploads/2023/12/Water_reuse_report_2024.pdf).
- [I25] The International Organization for Standardization, ISO 22449-1:2020(E), 2020. <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/73239/aa50d0d43e6148c3b3cdd221bec11d28/ISO-22449-1-2020.pdf>.
- [I26] Minister Zdrowia, Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. Ustaw Rzeczyposp. Pol. (2017) 1–10. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20170002294>.
- [I27] C. Szewczuk, Sód w żywieniu roślin. Pierwiastek, który zwiększa tolerancję na suszę., Wiadomości Rol. Pol. (2022). <https://www.wrp.pl/sod-w-zywieniu-roslin-pierwiastek-ktory-zwieksza-tolerancje-na-susze/>.

## 9. Spis tabel

Tabela 1. Typowy skład ścieków komunalnych (na podstawie Darwish i in. oraz Pereira i in. [21,22]).....	18
Tabela 2. Parametry fizykochemiczne ścieków oczyszczonych.....	20
Tabela 3. Surowce krytyczne w 2024 roku [74][I16] .....	32
Tabela 4. Średni skład ścieków oczyszczonych z Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków ...	53
Tabela 5. Średni skład odcieków pofermentacyjnych .....	54
Tabela 6. Dane techniczne i operacyjne membrany NF [165][I20].....	55
Tabela 7. Właściwości żywic jonowymiennych [166,167][I21,I22] .....	55
Tabela 8. Charakterystyka procesów strącania struwitu. (K Mg (Kt-H/Na) – koncentrat magnezowy wytworzony z wykorzystaniem kationitu Kt-H/Na, OP – odcieki pofermentacyjne) .....	62
Tabela 9. Parametry fizykochemiczne permeatów po ultrafiltracji i nanofiltracji .....	73
Tabela 10. Weryfikacja bilansu masy oraz akumulacja na membranie NF. $\delta$ – błąd względny składnika w bilansie .....	85
Tabela 11. Wymogi dotyczące jakości odzyskanej wody do nawadniania w rolnictwie [45][I13].....	86
Tabela 12. Parametry mikrobiologiczne wody po UF i NF [24] .....	87
Tabela 13. Typowe wartości parametrów jakościowych wody w najczęściej używanych systemach chłodzenia [215][I25].....	90
Tabela 14. Parametry fizykochemiczne wody zdatnej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2017 r.); +/- oznacza spełnienie/niespełnienie wymagania przez wodę po NF. Wartości po nanofiltracji parametrów mikrobiologicznych zaczerpnięte z Tab. 12, a pozostałe parametry fizykochemiczne z Tab. 9. ....	91
Tabela 15. Parametry fizykochemiczne koncentratu po nanofiltracji.....	93
Tabela 16. Parametry fizykochemiczne filtratu po wymianie jonowej (uwzględniono jedynie wskaźniki potencjalnie ulegające zmianie w trakcie procesu).....	103
Tabela 17. Pomiar stężenia magnezu we frakcjach roztworów poregeneracyjnych obu kationitów.....	105
Tabela 18. Parametry fizykochemiczne roztworów poregeneracyjnych kationitów .....	106
Tabela 19. Parametry fizykochemiczne filtratu po wymianie jonowej na Kt-Na.....	112
Tabela 20. Liczności jonów wapnia przed i po wytrącaniu oraz procentowy odzysk jonów wapnia .....	134

Tabela 21. Warunki eksperymentów wytrącania hydroksyapatytu oraz stopnie konwersji kluczowych składników.....	138
Tabela 22. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymencie MAP1.	146
Tabela 23. Wyniki analizy ICP kluczowych składników próbki MAP1.....	150
Tabela 24. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymentach MAP2, MAP3 i MAP4.....	151
Tabela 25. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymentach MAP5 i MAP6.....	157
Tabela 26. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymentach MAP7 i MAP8.....	162
Tabela 27. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymencie MAP9.	166
Tabela 28. Liczności azotu, fosforu i magnezu w surowcach, mieszaninie reakcyjnej i poreakcyjnej oraz stopień konwersji każdego ze składników w eksperymentach MAP10 i MAP11.....	169

## 10. Spis ilustracji

Rysunek 1. Postęp w zmianach prawnych w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym [8][14].....	13
Rysunek 2. Dane z raportu wprowadzania GOZ w UE. A – ogólny wskaźnik cyrkularności materiałów, B – udział poszczególnych krajów UE w wyniku za rok 2022 [12][17].....	14
Rysunek 3. Cele GOZ w oczyszczalniach ścieków (według Kacprzak i Kupich [3] na podstawie Wallis-Lage i in. [1]) .....	17
Rysunek 4. Przykłady układów technologicznych odnowy wody według Mannina i in. [56] .....	40
Rysunek 5. Schemat ideowy badań .....	50
Rysunek 6. Schemat i zdjęcia instalacji membranowej: 1 – zbiornik surowca (ścieków oczyszczonych), 2 – moduł z membraną ultrafiltracyjną, 3 – zbiornik permeatu po ultrafiltracji/zbiornik nadawy do nanofiltracji, 4 – moduł z membraną nanofiltracyjną, 5 – zbiornik permeatu po nanofiltracji.....	56

Rysunek 7. Schemat i zdjęcie układu do wymiany jonowej: 6 – zbiornik nadawy do wymiany jonowej, 7 – kolumna jonowymienna ze złożem żywicy kationowymiennej, 8 – zbiornik filtratu po wymianie jonowej, 9 – zbiornik roztworu regeneracyjnego, 10 – zbiornik roztworu poregeneracyjnego.....	57
Rysunek 8. Procedura strącania soli Ca i Mg .....	59
Rysunek 9. Sygnały podłoża aluminiowego na dyfraktogramach.....	66
Rysunek 10. Zmiany wydajności modułu ultrafiltracyjnego z czasem prowadzenia procesu (Postoje symbolicznie oznaczają czas nanofiltracji z cyrkulacją, kiedy ultrafiltracja nie pracowała.).....	70
Rysunek 11. Zmiany przepływu nadawy ( $F_n$ ) do nanofiltracji (permeatu UF) oraz permeatu NF ( $F_p$ ) w kolejnych cyklach zateżenia: A – w czasie pierwszego i trzeciego cyklu zateżenia z uwzględnieniem zmniejszania objętości nadawy ( $V_{nadawy}$ ) w czasie procesu z cyrkulacją retentatu, B – w ujęciu kolejnych 10 następujących po sobie cykli zateżeń .....	71
Rysunek 12. Skuteczność usunięcia zanieczyszczeń w procesie ultrafiltracji względem ścieków oczyszczonych mechaniczno-biologicznie .....	77
Rysunek 13. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń (względem ŚO oraz P UF) w zintegrowanym procesie ultrafiltracja-nanofiltracja .....	81
Rysunek 14. Założenia ilościowo-jakościowe do sporządzenia bilansu masy kluczowych komponentów. (fQ - procentowa frakcja z surowca).....	83
Rysunek 15. Krotności zateżenia składników w koncentracie po nanofiltracji (względem ścieków oczyszczonych).....	96
Rysunek 16. Kinetyka wymiany jonowej na kationicie: A – w formie H, B – w formie Na .....	100
Rysunek 17. Stopnie usunięcia składników z koncentratu po nanofiltracji w trakcie wymiany jonowej na kationicie (filtrat WJ względem K NF).....	102
Rysunek 18. Krotności zateżenia w roztworze poregeneracyjnym kationitów (względem K NF) .....	108
Rysunek 19. Bilans masowy wymiany jonowej i regeneracji kationitu w formie H.....	110
Rysunek 20. Bilans masowy wymiany jonowej i regeneracji kationitu w formie Na .....	111
Rysunek 21. Skategoryzowane wykresy ramka-wąsy zmiennych: A - ilość wykiełkowanych; B - długość kiełków; C - mokra biomasa przy użyciu filtratu po wymianie jonowej jako biostymulatora.....	115

Rysunek 22. Wzrost poszczególnych grup: kontrolnej (1) i badawczych (2 – 20%, 3 – 40%, 4 – 60%, 5 – 80%, 6 – 100% F WJ) pierwszego dnia, po 2, 4 i 6 dniach przy użyciu filtratu po wymianie jonowej jako biostymulatora .....	116
Rysunek 23. Skategoryzowane wykresy ramka-wąsy zmiennych stężenia: A - chlorofilu A; B - chlorofilu B; C - chlorofilu całkowitego; D - chlorofilu całkowitego z uwzględnieniem mokrej biomasy przy użyciu filtratu po wymianie jonowej jako biostymulatora .....	118
Rysunek 24. Skategoryzowany wykres ramka-wąsy stężenia chlorofilu mierzonego przy użyciu chlorofilomierza SPAD w liściach kielków rzodkiewki przy użyciu filtratu po wymianie jonowej jako biostymulatora .....	120
Rysunek 25. Skategoryzowane wykresy ramka-wąsy zmiennych: A - ilość wykiełkowanych nasion; B - długość kielków; C - mokra biomasa przy użyciu koncentratu po nanofiltracji jako biostymulatora.....	122
Rysunek 26. Wzrost poszczególnych grup: kontrolnej (1) i badawczych (2 – 20%, 3 – 40%, 4 – 60%, 5 – 80%, 6 – 100% K NF) pierwszego dnia, po 2, 4 i 6 dniach w testach z użyciem koncentratu po NF jako biostymulatora.....	123
Rysunek 27. Skategoryzowane wykresy ramka-wąsy zmiennych stężenia: A - chlorofilu A; B - chlorofilu B; C - chlorofilu całkowitego; D - chlorofilu całkowitego z uwzględnieniem mokrej biomasy w testach z użyciem koncentratu po nanofiltracji jako biostymulatora..	125
Rysunek 28. Skategoryzowany wykres ramka-wąsy stężenia chlorofilu mierzonego poprzez SPAD przy użyciu koncentratu po nanofiltracji jako biostymulatora .....	127
Rysunek 29. Wpływ rodzaju biostymulatora na wzrost roślin. A – liczba wykiełkowanych roślin; B – długość kielków; C – mokra biomasa; D – stężenie chlorofilu A; E – stężenie chlorofilu B; F – stężenie chlorofilu całkowitego; G – stężenie chlorofilu całkowitego z uwzględnieniem biomasy; H – stężenie chlorofilu mierzonego chlorofilomierzem SPAD; n.s. oznacza brak istotnych statystycznie różnic między oznaczonymi grupami .....	129
Rysunek 30. Widma FT-IR (A) i XRD (B), rozkład wielkości cząstek (C), mikroskopowy obraz kryształów (D) oraz obrazy SEM z analizą EDS (E) kalcytu uzyskanego po strącaniu z koncentratu po regeneracji Kt-Na .....	136
Rysunek 31. Widmo FT-IR (A) oraz rozkład wielkości cząstek (B) kalcytu uzyskanego po strącaniu z koncentratu po regeneracji Kt-H .....	137
Rysunek 32. Widma FT-IR wytrąconego hydroksyapatytu (HAp1 (A) i HAp2 (B)) .....	139
Rysunek 33. Widma XRD wytrąconego hydroksyapatytu (HAp1 (A) i HAp2 (B)).....	141
Rysunek 34. Rozkład wielkości wytrąconych cząstek HAp1 (A) i HAp2 (B).....	142
Rysunek 35. Obrazy SEM z analizą EDS próbki HAp1 .....	143

Rysunek 36. Widma FT-IR (A) i XRD (B) oraz rozkład wielkości cząstek (C) oraz mikroskopowy obraz kryształów (D) struwitu w teście modelowym MAP1 .....	148
Rysunek 37. Obrazy SEM (A,B,C,G) próbki MAP1 oraz analiza pierwiastkowa EDS (K) wraz z mapowaniem: fosfor – D, tlen – E, magnez – F, potas – H, sód – I oraz wapń – J .....	149
Rysunek 38. Widma FT-IR struwitu otrzymane w testach: A - MAP2, B - MAP3 i C - MAP4 .....	152
Rysunek 39. Widma XRD struwitu otrzymane w testach: A - MAP2, B - MAP3 i C - MAP4 .....	153
Rysunek 40. Rozkłady wielkości cząstek struwitu (A-C) oraz mikroskopowy obraz kryształów (D-F) otrzymane w testach: A i D - MAP2, B i E - MAP3 oraz C i F - MAP4 .....	154
Rysunek 41. Obrazy SEM i analizy EDS próbek MAP2 (A), MAP3 (B) oraz MAP4 (C)	156
Rysunek 42. Widma FT-IR MAP5 (A) i MAP6 (B) oraz XRD MAP5 (C), rozkład wielkości cząstek MAP5 (D) i MAP6 (E) oraz mikroskopowy obraz kryształów MAP5 (F) i MAP6 (G) .....	159
Rysunek 43. Obrazy SEM i analizy EDS próbek MAP5 (A) oraz MAP6 (B) .....	161
Rysunek 44. Widma FT-IR struwitu otrzymane w testach: A - MAP7 i D - MAP8; widma XRD struwitu otrzymane w testach: B - MAP7 i E - MAP8; rozkłady wielkości cząstek struwitu otrzymane w testach: C - MAP7 i F - MAP8.....	163
Rysunek 45. Obrazy SEM i analizy EDS próbek MAP7 (A) oraz MAP8 (B) .....	165
Rysunek 46. Widma FT-IR (A) i XRD (B), rozkład wielkości cząstek (C), mikroskopowy obraz kryształów (D) oraz obrazy SEM z analizą EDS (E) MAP9 .....	168
Rysunek 47. Widma FT-IR MAP10 (A) i MAP11 (B) oraz XRD MAP11 (C), rozkład wielkości cząstek MAP10 (D) i MAP11 (E) oraz mikroskopowy obraz kryształów MAP10 (F) i MAP11 (G) .....	171
Rysunek 48. Obrazy SEM i analizy EDS próbek MAP10 (A) i MAP11 (B).....	173



## 11. Załączniki

**Załącznik nr 1.** Spis produktów powstających w ramach pracy doktorskiej, procesów, w których powstają oraz numery rozdziałów do metodologii procesów, charakterystyki produktów oraz sposobów ich zagospodarowania.

<b>Produkt</b>	<b>Inna nazwa</b>	<b>Proces, w jakim produkt powstał</b>	<b>Metodologia procesu (rozdział)</b>	<b>Charakterystyka produktu (rozdział)</b>	<b>Sposób zagospodarowania (rozdział)</b>
permeat po ultrafiltracji (P UF)	-	ultrafiltracja ścieków oczyszczonych	4.3.1. i 4.3.3. (I)	5.1.2.	5.1.5. – odzysk wody
permeat po nanofiltracji (P NF)	woda odzyskana/oczyszczona	nanofiltracja permeatu po UF	4.3.1. i 4.3.3. (I)	5.1.2.	5.1.5. – odzysk wody
koncentrat po nanofiltracji (K NF)	zateżony retentat	nanofiltracja permeatu po UF	4.3.1. i 4.3.3. (I)	5.2.1.	5.2.2. – zateżanie kationów Ca i Mg
filtrat po wymianie jonowej (F WJ)	-	wymiana jonowa koncentratu po nanofiltracji	4.3.2. i 4.3.3. (II)	5.2.2.1. i 5.3.1.	5.3.2. – testy biostymulacji roślin
koncentrat wapniowo-magnezowy (K Ca-Mg)	roztwór poregeneracyjny Kt-H lub Kt-Na	regeneracja kationitu w formie H (Kt-H) lub Na (Kt-Na)	4.3.2. i 4.3.3. (III)	5.2.2.2.	5.3.1. – testy biostymulacji roślin
koncentrat magnezowy (K Mg)	-	wytrącanie soli wapnia z K Ca-Mg po Kt-H lub Kt-Na	4.3.4.1.	-	5.4.1. – odzysk wapnia

## Załącznik nr 2. Dorobek naukowy

### 1. Publikacje:

- 1) Anna Bastrzyk, Kornelia Pacyna-Iwanicka, Anna Dawiec-Liśniewska, **Krystian Czuba**, Kamil Janiak, Przemysław Chrobot, Okoro Oseweuba, Amin Shavandi, Daria Podstawczyk, Management of secondary effluent using novel membrane technology to recover water and magnesium ions for phosphate precipitation: An integrated pilot-scale study. *Sep. Purif. Technol.* 2024, vol. 338, art. 126440, s. 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126440>
- 2) Katarzyna Smolińska-Kempisty, Joanna Wolska, Agnieszka Urbanowska, Barbara Dach, Daria Podstawczyk, Anna Bastrzyk, **Krystian Czuba**, Membrane separation processes in the treatment of municipal wastewater, *Journal of Membrane Science and Research.* 2023, vol. 9, nr 2, art. 1990721, s. 1-7. <https://doi.org/10.22079/jmsr.2023.1990721.1591>
- 3) Anna Dawiec-Liśniewska, Daria Podstawczyk, Anna Bastrzyk, **Krystian Czuba**, Kornelia Pacyna, Okoro Oseweuba, Amin Shavandi, New trends in biotechnological applications of photosynthetic microorganisms, *Biotechnology Advances*, 2022, vol. 59, art. 107988, s. 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.107988>
- 4) **Krystian Czuba**, Kornelia Pacyna-Iwanicka, Anna Bastrzyk, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Anna Dawiec-Liśniewska, Przemysław Chrobot, Amin Shavandi, Daria Podstawczyk, Towards the circular economy - sustainable fouling mitigation strategies in ultrafiltration of secondary effluent, *Desalination*, 2022, vol. 532, art. 115731, s. 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115731>
- 5) **Krystian Czuba**, Technologie membranowe do odzysku wody ze ścieków oczyszczonych na cele energetyczne. W: *Zeszyty Energetyczne. T. 7, Wyzwania naukowe w dobie światowej transformacji energetycznej / red. Henryk Kudela [i in.]*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2020. s. 415-428
- 6) **Krystian Czuba**, Anna Bastrzyk, Aleksandra Rogowska, Kamil Janiak, Kornelia Pacyna, Nina Kosińska, Michał Kita, Przemysław Chrobot, Daria Podstawczyk, „Towards the circular economy - a pilot-scale membrane technology for the recovery of water and nutrients from secondary effluent”, *Science of the Total Environment*. 2021, vol. 791, art. 148266, s. 1-11 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148266>

## 2. Patenty:

- 1) Patent o numerze Pat.245785 – Daria Podstawczyk, **Krystian Czuba**, Anna Bastrzyk, Kamil Janiak, Kornelia Pacyna, Małgorzata Żółtowska, Natalia Gemza, Przemysław Chrobot "Sposób otrzymywania koncentratu z komunalnych ścieków oczyszczonych do wykorzystania jako nawóz dla roślin, koncentrat, nawóz do roślin otrzymany z komunalnych ścieków oczyszczonych, układ do otrzymania koncentratu z komunalnych ścieków oczyszczonych", przyznany w 2024 r.
- 2) Patent o numerze zgłoszenia P.436860 – Kornelia Pacyna, Daria Podstawczyk, **Krystian Czuba**, Anna Bastrzyk, Kamil Janiak, Natalia Gemza, Małgorzata Żółtowska, Przemysław Chrobot "Sposób otrzymywania soli fosforanowych z oczyszczonych ścieków komunalnych i układ do otrzymywania koncentratu z wysokim stężeniem jonów wapnia i magnezu z oczyszczonych ścieków komunalnych", przyznany w 2024 r. (jeszcze nieopublikowany)
- 3) Zgłoszenie patentowe o numerze P.450649 – **Krystian Czuba**, Daria Podstawczyk, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Anna Dawiec-Liśniewska, Anna Bastrzyk, Małgorzata Żółtowska, Natalia Gemza, Przemysław Chrobot „Sposób otrzymywania koncentratu wapniowo-magnezowego z oczyszczonych ścieków komunalnych oraz układ do otrzymywania koncentratu wapniowo-magnezowego z oczyszczonych ścieków komunalnych”, zgłoszony w 2024 r.

## 3. Projekty:

- 1) Wykonawca w projekcie: „W kierunku gospodarki cyrkularnej – technologie odzysku wody i surowców ze ścieków oczyszczonych” POIR.04.01.04-00-0047/18-00, finansowanego z funduszy NCBiR w latach 2019-2022.
- 2) Kierownik projektu: „Obrazowanie powierzchni kryształów oraz wyznaczenie ilościowego składu chemicznego wytrąconych soli wapnia i magnezu pochodzących z odzysku pierwiastków ze ścieków oczyszczonych” Minigrant Szkoły Doktorskiej PWr, finansowanego z funduszy Szkoły Doktorskiej Politechniki Wrocławskiej w roku 2024.