

Marek Romuald RYNKIEWICZ
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski

WYKORZYSTANIE ZWIĄZKU MAGNEZU DO OCZYSZCZANIA WÓD OSADOWYCH POPRZECZ STRĄCANIE STRUWITU

Reakcja wytrącania struwitu może zachodzić w sposób niekontrolowany i powodować zakłócenia w pracy oczyszczalni ścieków lub stanowić podstawę usuwania azotu amonowego i ortofosforanów ze ścieków. Niekontrolowane wytrącanie struwitu najczęściej jest następstwem zmniejszenia zawartości wolnego dwutlenku węgla, spadku temperatury osadów lub zmiany innego czynnika zaburzającego stan równowagi chemicznej w układzie. Efekt taki można również uzyskać, np. napowietrzając osady. Ponieważ stwierdzony w surowych osadach ściekowych stosunek azotu amonowego do ortofosforanów jest bardzo niekorzystny, ilość wytrącającego się struwitu (a jednocześnie azotu amonowego) jest bardzo mała, co ze względów eksploatacyjnych oczyszczalni ścieków może się wydawać nawet korzystne. Dopiero wprowadzanie do osadów ściekowych dodatkowych ilości ortofosforanów umożliwiło zwiększenie ilości usuwanego azotu amonowego. Przy uzyskanym w ten sposób stosunku stechiometrycznym $Mg:N:P = 1,0:1,25:0,95$ i przy początkowym $pH = 9,41$ maksymalnie usunięto 70,32% azotu amonowego i 98,4% ortofosforanów.

1. Wprowadzenie

Osady powstające w procesach oczyszczania ścieków charakteryzują się zazwyczaj bardzo niską zawartością suchej masy, dlatego procesy ich odwadniania stosowane w oczyszczalniach w różnych etapach są tak istotnym elementem ich przeróbki. W wyniku tych procesów powstają wody osadowe charakteryzujące się wysokim stężeniem zanieczyszczeń. Wody te, zwane również odciekami, zawierają wyjątkowo duże ilości związków biogenych (azotu i fosforu). Badania prowadzone w Polsce wskazują, że w zależności od miejsca pochodzenia ich zawartość może się wahać (odpowiednio) od 320 do 750 mg N/dm³ i od 220 do 650 mg P/dm³ [2]. Ponieważ większość zanieczyszczeń osiąga w odciekach wielokrotnie wyższe stężenia od tych występujących w ściekach surowych, gospodarka nimi może mieć kluczowe znaczenie w uzyskaniu odpowiednio wysokiej sprawności oczyszczania ścieków. Zatrzymanie ich w osadach jest możliwe tylko poprzez szybkie odwodnienie, z pominięciem procesu tleno-

wej czy beztlenowej stabilizacji. Ale nawet takie postępowanie nie gwarantuje uzyskania „czystych” odcieków [8].

Ilość wód osadowych, jaka może powstawać na oczyszczalni ścieków miejskich, jest niewielka i może się wahać od 1,0 do 2,9% ogólnej objętości oczyszczanych ścieków. Jednak często zwraca się uwagę na fakt, że wody osadowe mogą zwiększać stężenie azotu ogólnego w ściekach dopływających do oczyszczalni od 5,8% do 43,3%. Natomiast udział fosforu ogólnego wprowadzanego z tymi wodami może wahać się od 5,3% do 28,6%, w zależności od oczyszczalni [1]. Stanowi to poważną trudność, szczególnie w oczyszczalniach usuwających związki azotu i fosforu metodami biologicznymi, gdzie osady zawierają kilkakrotnie wyższe stężenia omawianych pierwiastków w porównaniu z osadami z układów konwencjonalnych. Uwzględniając przedstawione problemy, coraz częściej badane i rozwijane są nowatorskie metody usuwania zarówno związków azotu, np. w procesie DEAMOX, jak i fosforu [6, 11]. Inną możliwością jest jednoczesne zatrzymywanie związków azotu i fosforu poprzez ich wspólne strącanie w postaci struwitu. O ile struwit jako minerał występujący naturalnie w środowisku ma już dość długą historię, o tyle wytrącanie w tej formie związków azotu i fosforu ze ścieków wzbudziło większe zainteresowanie naukowców dopiero w ostatnich kilkunastu latach. Obecnie w produkcji tego związku, który jest wykorzystywany jako nawóz, najprawdopodobniej przoduje Japonia, gdzie do pozyskiwania tego minerału ze ścieków w procesie ich oczyszczania zostały uruchomione instalacje działające w skali technicznej [11]. Należy zwrócić uwagę, że jeszcze do niedawna był to związek niepożądany w oczyszczalniach, ponieważ wytrącał się w urządzeniach i rurociągach, powodując ich zatykanie, co nadal stanowi poważny problem eksploatacyjny. Ze względu na swoje właściwości struwit jest jednak doskonałym i bezpiecznym dla środowiska nawozem długodziałającym, dlatego także w Polsce należy wziąć pod rozwagę możliwość jego wytwarzania w procesie oczyszczania ścieków lub przeróbki osadów.

Jednak, jak wskazują dotychczasowe badania, wytrącanie się tego związku jest bardzo skomplikowane, kłopotliwe i wymaga spełnienia wielu warunków. Wielofazowy i polidispersyjny charakter osadów ściekowych uniemożliwia przewidywanie efektów tylko na podstawie założeń teoretycznych. Dlatego celem niniejszej pracy było określenie w warunkach laboratoryjnych efektywności wytrącania tego związku w osadach ściekowych, tak aby odpływające podczas ich odwadniania wody osadowe zawierały jak najmniejsze ilości związków azotu i fosforu.

2. Podstawy teoretyczne

Fosforan amonowo-magnezowy jest rzadkim minerałem występującym naturalnie w skorupie ziemskiej. W roztworach zasadowych jest praktycznie nie-

rozpuszczalny. Głównymi czynnikami wpływającymi na krystalizację struwitu są: odczyn, stopień nasycenia, temperatura, zawartość związków magnezu i pierwiastków biogennych oraz ich odpowiedni stosunek. Wytrącanie fosforanu amonowo-magnezowego zachodzi spontanicznie, gdy stosunki molowe $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ w roztworze są w przybliżeniu równe 1:1:1 [5]. Reakcja wytrącania struwitu jest następująca [7, 3]:



W literaturze można znaleźć również inną reakcję powstawania kryształów amonowo-magnezowych, która opiera się na założeniu, że skoro wytrącanie się struwitu redukuje pH, to w reakcji bierze udział HPO_4^{2-} [4]:



Precypitacja struwitu zachodzi, kiedy stężenie jonów Mg^{2+} , NH_4^+ i PO_4^{3-} przewyższa stałą rozpuszczalności struwitu K_{sp} , która określana jest wzorem:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}] \quad (3)$$

Stosowanie MgSO_4 , jako źródła magnezu przy równomolowym stosunku składników oraz w optymalnych warunkach, jakie można uzyskać przy stosowaniu czystych roztworów, pozwala na uzyskanie skuteczności wytrącania w granicach 97,8-98,4%. Proces ten zachodzi również w warunkach niedoboru reagentów.

3. Metodyka badań

Osady ściekowe wykorzystywane w badaniach pochodziły z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Łyna” w Olsztynie. W oczyszczalni tej zastosowano wysoko sprawne oczyszczanie ścieków z trójstopniowym układem usuwania związków węgla, azotu i fosforu.

Osady ściekowe powstające na tej oczyszczalni poddawane są procesowi przeróbki, opartej na beztlenowej fermentacji metanowej, która przebiega w warunkach mezofilowych (32-36°C). Po przeprowadzonym procesie prefermentowane osady są kierowane do otwartych basenów fermentacyjnych, w których zachodzą dalsze procesy ich stabilizacji. Charakterystykę użytych w badaniach osadów oraz uzyskiwanych wód osadowych zaprezentowano w tab. 1.

Symultaniczne wytrącanie azotu amonowego i ortofosforanów w osadach ściekowych prowadzono w warunkach laboratoryjnych w reaktorach modelowych. Eksperyment prowadzono w temperaturze otoczenia w granicach 18-21°C.

Tabela 1. Skład fizyczno-chemiczny osadów ściekowych oraz wód osadowych

Wskaźnik	Jednostka	Stężenie
Odczyn	pH	7,10-7,40
Uwodnienie	[%]	99,63-99,73
Sucha masa	[% s.m.]	2,74-3,68
Pozostałość po prażeniu	[% s.m.]	37,67-40,53
Substancje lotne	[% s.m.]	59,47-62,33
Wody osadowe		
Azot amonowy	[mg N-NH ₄ ⁺ /dm ³]	546,2-776,0
Fosforany	[mg PO ₄ ³⁻ /dm ³]	280,5-419,4

Podczas prowadzenia badań dawki reagentów określano w zależności od stężenia początkowego poszczególnych składników w osadach ściekowych. Źródłem magnezu był 20% roztwór siarczany (VI) magnezu [MgSO₄ · 7H₂O], a jako źródła fosforu używano roztworu fosforanu (V) potasu [K₃PO₄ · 3H₂O]. Korekty odczynu dokonywano przed wprowadzeniem reagentów roztworem 30% wodorotlenku sodu [NaOH].

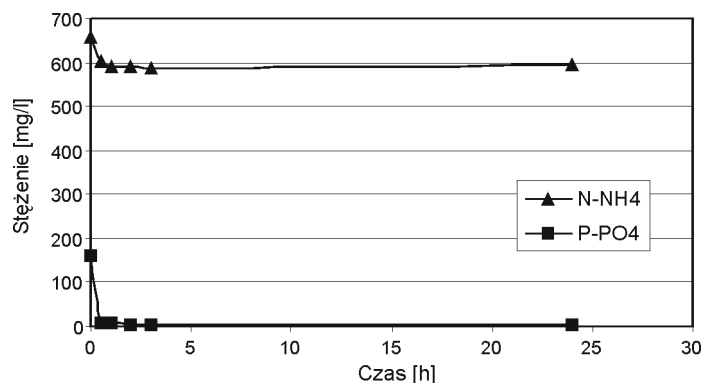
Pobierane do badań próby osadów poddawano wirowaniu, a w uzyskanych wodach osadowych oznaczano zawartość azotu amonowego metodą destylacji (PN-ISO 5664:2002) i ortofosforanów metodą z molibdenianem amonowym i kwasem askorbinowym (PN-89/C-04537/03) oraz odczyn.

4. Omówienie i dyskusja wyników

Wody osadowe uzyskiwane z osadów podczas badań zawierały 658,3 mg N-NH₄⁺/dm³ oraz 159,4 mg P-PO₄³⁻/dm³. Do osadów tych wprowadzono siarczan magnezu w dawce 250 mg Mg/dm³, wcześniej zmieniając ich pH do wartości 9,0. W ten sposób w osadach uzyskano stosunek molowy Mg:N-NH₄:P-PO₄ wynoszący 1:4,57:0,5. Otrzymane wyniki wskazują, że dodatek magnezu powodował szybkie i skuteczne usunięcie ortofosforanów, natomiast zawartość azotu amonowego ulegała tylko stosunkowo niewielkiemu zmniejszeniu (rys. 1.). Zakładając, że przebieg wytrącania struwitu jest zgodny z reakcją (1), to przy zastosowanej dawce siarczany magnezu powinno się wytrącić ok. 144 mg N oraz 318,5,0 mg P. Natomiast zawarta w osadach surowych ilość ortofosforanów wynosiła tylko 159,4 mg P-PO₄³⁻/dm³. Przy tej ilości fosforu w reakcji wytrącania struwitu mogło uczestniczyć maksymalnie 72,13 mg azotu amonowego, co jest zgodne z rzeczywście uzyskanymi wynikami.

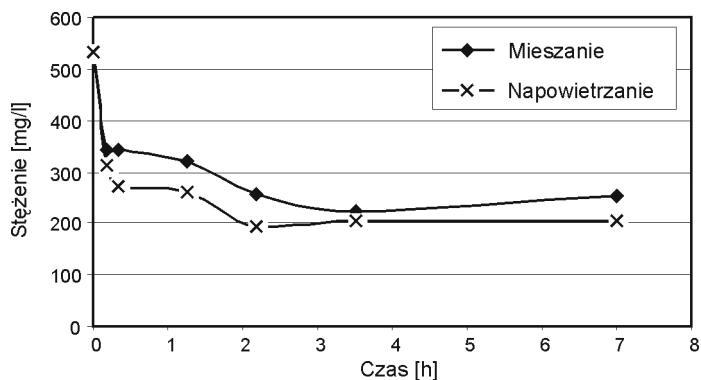
W opisanych warunkach sprawność usuwania azotu amonowego wynosiła tylko 11,1%. Wyniki te wskazują na niską efektywność procesu strącania struwitu przy naturalnej ilości azotu i fosforu w osadach ściekowych. Przyczyną niskiej efektywności jest niekorzystny stosunek azotu do fosforu, którego wartość

w tym przypadku wynosiła 1:0,11. Niekorzystny stosunek stechiometryczny związków biogennych może dotyczyć znacznej większości osadów, jakie powstają w oczyszczalniach ścieków. Korzystając z wyników zawartych w pracy Boruszko [1, 2], dotyczących zawartości związków biogennych w wodach osadowych, określono, że stosunek ten może się wahać od 1:0,06 do 1:0,39. Jednocześnie ten niekorzystny stosunek stechiometryczny prawdopodobnie zapobiega nadmiernemu samoistnemu wytrącaniu się struwitu i osadzaniu w urządzeniach czy rurociągach, stosowanych np. w transporcie osadów.

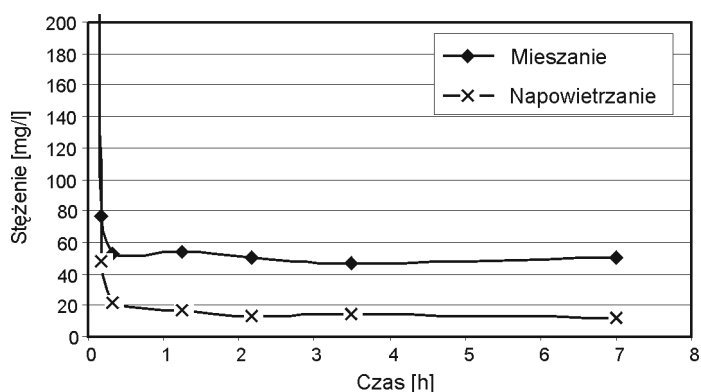


Rys. 1. Wpływ wprowadzania siarczanu magnezu (250 mg Mg/dm^3) na zawartość azotu amonowego i ortofosforanów, $\text{pH} = 9,0$

Ponieważ pierwiastkami limitującymi proces wytrącania struwitu jest zarówno magnez, jak i fosfor, podczas dalszych badań – wraz z siarczanem magnezu – do osadów dodatkowo wprowadzano ortofosforany. Aby poprawić warunki przebiegu procesu, podczas badań osady mieszano mechanicznie lub napowietrzano. W serii tej do osadów zawierających w wodach osadowych $572,7 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ azotu amonowego oraz $99,82 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ ortofosforanów wprowadzano jednorazowo siarczan (VI) magnezu w ilości $990,0 \text{ mg Mg/dm}^3$ oraz $990,0 \text{ mg P/dm}^3$ w postaci fosforanu (V) potasu. Po dodaniu związków magnezu i fosforu w osadzie uzyskano stosunek molowy $\text{Mg:N-NH}_4\text{:P-PO}_4 = 1,0:1,0:0,88$. Początkowy naturalny odczyn osadów wynosił $7,45 \text{ pH}$. Otrzymane wyniki zaprezentowano na rys. 2. i 3. W przeciągu 7 godzin badań zawartość azotu amonowego uległa znacznemu obniżeniu, zarówno w próbach mieszanych mechanicznie, jak i napowietrzanych (rys. 2.). Lepsze wyniki uzyskano jednak w osadzie napowietrzanym, gdzie po 2 godzinach zawartość azotu amonowego obniżyła się nawet do $192,8 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$, a sprawność usuwania azotu amonowego osiągnęła wartość $66,33\%$.



Rys. 2. Wpływ mieszania i napowietrzania na stężenie azotu amonowego (N-NH_4^+) w wodach osadowych



Rys. 3. Wpływ mieszania i napowietrzania na stężenie ortofosforanów (P-PO_4^{3-}) w wodach osadowych

Na skutek intensywnego napowietrzania następuje obniżenie ciśnienia, co powoduje zmniejszenie zawartości dwutlenku węgla w osadach ściekowych. Konsekwencją tego zjawiska jest podwyższenie odczynu, co z kolei wpływa na stan równowagi chemicznej i sprzyja wytrącaniu zarówno azotu amonowego, jak i jonów fosforanowych. Podwyższenie odczynu może powodować również częściowe usuwanie azotu amonowego z osadów ściekowych poprzez jego wydychanie w postaci amoniaku.

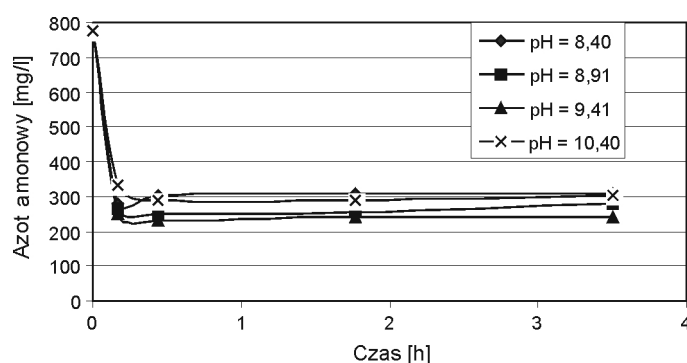
W tych samych próbach stężenie ortofosforanów w wodach osadowych z układu z mieszaniem mechanicznym zmniejszyło się do $50,67 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ i $13,04 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$ w osadzie napowietrzanym za pomocą sprężonego powietrza (rys. 3.). Sprawność usuwania ortofosforanów po ponad 1 godzinie od wprowadzenia reagentów wynosiła 95,51% dla osadów mieszanych mechanicznie i 98,51% dla osadów napowietrzanych.

Innym zagadnieniem jest czas przebiegu reakcji. Jak wynika z przebiegu krzywych wytrącania azotu amonowego, największe zmiany zawartości obserwowano w pierwszych 2 godzinach badań. Natomiast spadek zawartości ortofosforanów przebiegał znacznie szybciej i praktycznie po ok. 20 minutach ulegał już niewielkim wahaniom. Według badań przeprowadzonych przez Shin i Lee [9] minimalny wymagany czas do wytrącenia kryształów struwitu przy odpowiedniej ilości jonów będących jego budulcem to 10 min. Brali oni pod uwagę również pH roztworu, które oscylowało w granicach optymalnego (od 8 do 9,4) dla procesów wytrącania struwitu. Jak wskazują zaprezentowane wyniki, spadek stężenia azotu amonowego jest znacznie dłuższy, co może być związane ze złożonym charakterem osadów, jak również z wahaniami pH osadów, ponieważ wraz ze zmianą odczynu zmienia się jego rozpuszczalność i kinetyka procesu wytrącania struwitu. Jednocześnie ocenia się, że wzrost kryształów struwitu w warunkach laboratoryjnych może przebiegać nawet 3 godziny, przy czym w miarę upływu czasu tempo procesu znacznie maleje [10].

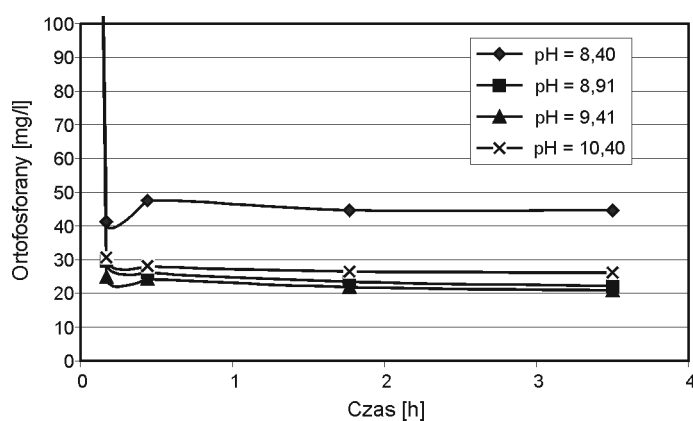
Oprócz odpowiedniego stosunku stechiometrycznego związków biorących udział w wytrącaniu struwitu innym istotnym czynnikiem wpływającym na sprawność procesu jest odczyn. W licznych badaniach eksperymentalnych starano się ustalić optymalny zakres pH roztworu, przy którym następuje skuteczne wytrącanie struwitu. Uzyskane wyniki nie definiują jednoznacznie, jakie pH jest optymalne, jednak określają przedział, w którym strącanie zachodzi najefektywniej. Dlatego w kolejnych badaniach odczyn osadów ściekowych zmieniano z 8,40 na 10,40 pH. Początkowe stężenie azotu amonowego w filtracie otrzymywanym z takich osadów ściekowych wynosiło $776,0 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$, a ortofosforanów – $136,72 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$. Natomiast dawki siarczanu (VI) magnezu oraz fosforanu (V) potasu wynosiły odpowiednio $1080,0 \text{ mg Mg}/\text{dm}^3$ i $1170,2 \text{ mg P}/\text{dm}^3$. Po ich wprowadzeniu w osadach uzyskano stosunek stechiometryczny $\text{Mg:N-NH}_4^+:\text{P-PO}_4^{3-} = 1,0:1,25:0,95$. Reagenty zostały wprowadzone do osadów jednorazowo na początku badań. Otrzymane wyniki zaprezentowano graficznie na rys. 4. i 5. Sugerują one, że czas reakcji jest dosyć krótki w badanym zakresie pH. Po około 10 min od wprowadzenia reagentów nie obserwowano większych zmian stężenia azotu amonowego i ortofosforanów. Różnice w zawartości azotu amonowego w poszczególnych próbach są również niewielkie (rys. 4.). Jednak najwyższą sprawność usuwania azotu amonowego uzyskano dla osadów o początkowym pH = 9,41, przy którym maksymalnie usunięto 70,32% azotu amonowego.

Podobnie przebiegały zależności podczas wytrącania ortofosforanów (rys. 5.). Różnice zawartości ortofosforanów w badanym zakresie odczynu były niewielkie, biorąc pod uwagę ich początkową, bardzo wysoką zawartość wynoszącą $1306,92 \text{ mg P-PO}_4^{3-}/\text{dm}^3$. Największą ich ilość usunięto w początkowym odczynie osadów pH = 9,41, przy którym sprawność wynosiła 98,4%. Najmniejsze

ilości wytrącały się przy $\text{pH} = 8,4$, a maksymalna sprawność dla tej próby to 96,85%.



Rys. 4. Wpływ odczynu oraz czasu reakcji na stężenie azotu amonowego ($\text{mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$) w wodach osadowych



Rys. 5. Wpływ odczynu na stężenie ortofosforanów (P-PO_4^{3-}) w wodach osadowych

Porównanie efektywności przebiegu procesu wytrącania azotu i fosforu przy różnym odczynie osadów sugeruje, że po ok. 25 min od wprowadzenia reagentów rozbieżność w sprawności wytrącania azotu amonowego pomiędzy skrajnymi wartościami wynosi $100 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{dm}^3$ (12,89%). W przypadku ortofosforanów różnice te są znacznie mniejsze. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że związek ten może się wytrącać również bez udziału azotu amonowego.

5. Podsumowanie

Wytrącanie struwitu może zachodzić w sposób niekontrolowany, powodować zakłócenia pracy oczyszczalni ścieków lub może stanowić podstawę usuwania azotu amonowego i ortofosforanów ze ścieków. Najczęściej niekontrolowane wytrącanie struwitu jest następstwem zmniejszenia zawartości wolnego dwutlenku węgla, spadku temperatury osadów lub zmiany innego czynnika zaburzającego stan równowagi chemicznej w układzie. Taki efekt można uzyskać, np. napowietrzając osady. Zmiana pH prowadzi do przesunięcia równowagi dysocjacji jonów fosforanowych obecnych w roztworze w kierunku tworzenia jonów HPO_4^{2-} i PO_4^{3-} , które są substratami w reakcji wytrącania struwitu. Jednocześnie osady naturalne zawierają bardzo niekorzystny stosunek stechiometryczny azotu amonowego do ortofosforanów, co w przypadku kosztów eksploatacyjnych jest korzystne, ponieważ zapobiega niekontrolowanemu wytrącaniu się tego związku w znacznych ilościach. Wprowadzenie do ścieków dodatkowych ilości ortofosforanów w postaci fosforanu potasu wykazało, że jednocześnie znacznie wzrasta ilość usuwanego azotu amonowego. Przy uzyskanym w osadach stosunku $\text{Mg:N:P} = 1,0:1,25:0,95$ i przy początkowym $\text{pH} = 9,41$ maksymalnie usunięto 70,32% azotu amonowego i 98,4% ortofosforanów.

Literatura

1. Boruszko D.: Gospodarka wodami osadowymi – aspekty techniczno-ekonomiczne, Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Inżynieria Środowiska, z.16, 2003, s. 258-267.
2. Boruszko D., Wierzbicki T.L.: Charakterystyka wód nadosadowych powstających na oczyszczalniach ścieków oraz ich wpływ na pracę oczyszczalni i środowisko, Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Nowe technologie w uzdatnianiu wody, oczyszczaniu ścieków i gospodarce osadowej”, Politechnika Częstochowska, nr 15, 1997, s. 165-172.
3. Doyle J.D., Parsons S.A.: Struvite formation, control and recovery, Water Research, nr 36, 2002, s. 3925-3940.
4. Durrant A.E., Scrimshaw M.D., Stratfuland I., Leter J.N.: Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry, Environmental Technology, no 20, 1999, s. 749-758.
5. Jaffer Y., Clark T.A., Pearce P., Parsons S.A.: Assessing the potential of full scale phosphorus recovery by struvite formation, 2nd Int. Conf. on Recovery of Phosphates from sewage and animal wastes, Holland 2001, s. 142-146.
6. Masłoń A., Tomaszek J.A.: Anaerobic ammonium nitrogen oxidation in Deamox process, Environ. Prot. Eng., no 35(2), 2009, s. 123-130.
7. Parsons S.A., Wall F., Doyle J., Oldring K., Churchley J.: Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment works, Environmental Technology, no 22, 2001, s. 1279-1286.
8. Pitman A.R.: Management of biological nutrient removal plant sludge – change the paradigms, Water Research, no 33(5), 1999, s. 1141-1146.

9. Shin H.S., Lee S.M.: Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts, *Environmental Technology*, no 19, 1998, s. 283-290.
10. Stratful I., Scrimshaw M.D., Lester J.N.: Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate, *Water Research*, no 35, 2001, s. 4191-4199.
11. Tomaszek J.A.: Azot i fosfor w środowisku i technologiach środowiskowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2006, s. 1-319.

APPLICATION OF MAGNESIUM COMPOUNDS IN THE PURIFICATION OF SLUDGE WATERS THROUGH PRECIPITATION WITH MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE (STRUVITE)

A b s t r a c t

Struvite precipitation may occur spontaneously and disturb the functioning of waste-water treatment plants or it may result in the removal of ammonium nitrogen or orthophosphates from sewage. This uncontrolled precipitation of struvite is most frequently the result of a reduction in the content of free carbon dioxide and the sludge temperature or a change in another factor disturbing the chemical equilibrium in the system. Since the ammonium nitrogen-toorthophosphate ratio found in the raw sludge waters is very unfavourable, the amount of precipitating struvite (including ammonium nitrogen) is very small. This is quite desirable in respect to exploitation of a waste-water treatment plant. Only after the introduction of additional amounts of orthophosphates into waste sludge was the removal of increased amounts of ammonium nitrogen possible. At a stoichiometric ratio of $Mg:N:P = 1,0:1,25:0,95$, and an initial $pH = 9,41$, a maximum of 70,32% of ammonium nitrogen and 98,4% of orthophosphates were removed.

Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.