

ANDRZEJ MATYNIA  
ROBERT LISZKA  
TOMASZ CIESIELSKI

Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

KRZYSZTOF PIOTROWSKI

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

# Zastosowanie krystalizatora o działaniu ciągłym ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem do odzyskiwania jonów fosforanowych z roztworów rozcieńczonych

## Wprowadzenie

Efektywne mieszanie i cyrkulację zawiesiny kryształów w krystalizatorach zapewnia najczęściej mieszadło lub pompa. Podejmuje się również próby adaptacji do tego celu układów strumienicowych [1]. W typowych konstrukcjach aparatów ze strumienicą czynnikiem roboczym jest możliwie klarowny roztwór macierzysty pobierany z przelewu krystalizatora i kierowany następnie za pomocą zewnętrznej pompy obiegowej do dyszy zasilającej strumienicy [2]. Alternatywnym rozwiązaniem może być zastąpienie cyrkulowanego roztworu macierzystego powietrzem [3]. Sprężone powietrze, podawane do dyszy zasilającej, staje się wtedy czynnikiem roboczym wymuszającym cyrkulację wewnętrzną / mieszanie zawiesiny w objętości roboczej aparatu. Przelew krystalizatora i pompa cyrkulacyjna, stwarzające problemy eksploatacyjne, stają się tym samym zbędne.

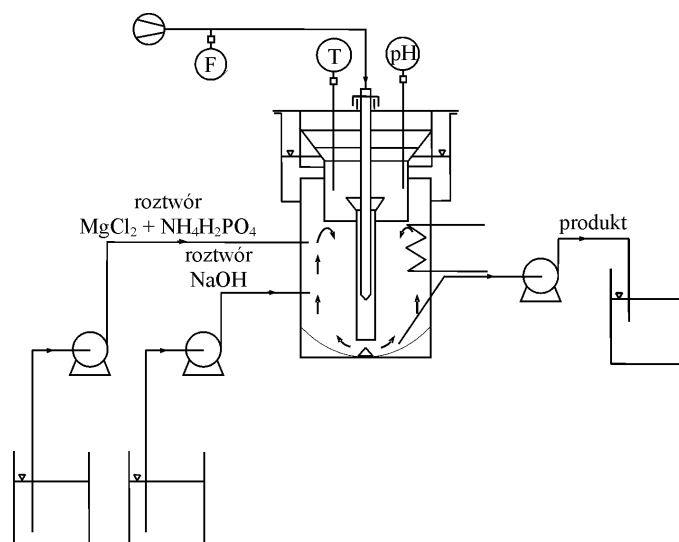
Zaprojektowano i wykonano laboratoryjne stanowisko badawcze z krystalizatorem typu FB MSZ (*Fluidized Bed with Mixing Suspension Zone*) o działaniu ciągłym. Stanowisko to przeznaczone jest w szczególności do badania wydajności, kinetyki i optymalizacji procesów krystalizacji z reakcją chemiczną strącania struwitu ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) z rozcieńczonych roztworów wodnych oraz wstępnie oczyszczonych ścieków, gnojowicy, itp. zawierających jony fosforanowe(V) [4, 5]. Chemiczne odzyskiwanie fosforanów z poprzemysłowych, rolniczych lub komunalnych roztworów odpadowych zalicza się do tzw. recyklingu fosforu [6–8], a uzyskane w wyniku tych procesów produkty – trudno rozpuszczalne sole wapnia lub magnezu w postaci krystalicznej – mogą być wykorzystywane jako nawóz mineralny [9].

Testowany krystalizator FB MSZ ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem miał objętość roboczą  $V_w = 1,2 \text{ dm}^3$ . Dysza zasilająca strumienicy zainstalowana była wewnątrz komory mieszania, w której ruch powietrza odbywał się ku dołowi. W przestrzeni między komorą mieszania strumienicy a korpusem krystalizatora wytwarzała się warstwa pseudofluidalna kryształów struwitu. Do krystalizatora podawano w sposób ciągły roztwór zasilający o stężeniu 0,20% mas. jonów fosforanowych i – w proporcjach stechiometrycznych – pozostałe reagenty, których stężenia wynosiły:  $[\text{Mg}^{2+}] =$

0,0512 i  $[\text{NH}_4^+] = 0,0380\%$  mas. Proces prowadzono w temperaturze 298 K przy wartościach pH = 9, 10 i 11. Zakładano średni czas przebywania zawiesiny w objętości roboczej krystalizatora  $\tau = 900\text{--}3600 \text{ s}$ . Wybrane wyniki badań przedstawiono poniżej.

## Część doświadczalna

Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 1. Do krystalizatora podawano wstępnie wymieszane reagenty, którymi były: diwodorofosforan(V) amonu, chlorek magnezu i woda dejonizowana oraz roztwór wodny NaOH o stężeniu 5% mas. zapewniający pożądaną wartość pH środowiska strącania i krystalizacji struwitu. Miejsca wprowadzania reagentów, roztworu alkalicznego i odbioru zawiesiny krystalicznego produktu zaznaczono na rys. 1. Do dyszy zasilającej strumienicy podawano ustalony doświadczalnie, minimalny strumień objętości sprężonego powietrza o wartości  $q_{ve} = 0,43 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , niezbędny jedynie do utrzymania wszystkich cząstek stałych w ruchu. Intensywność cyrkulacji była zatem również minimalna. Proporcje geometryczne układu strumienicowego oraz jego usytuowanie w krystalizatorze, jak też metodykę



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego z krystalizatorem FB MSZ ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem

wykonania pomiarów i analiz produktów przedstawiono szczegółowo w pracy [3].

Wybrane wyniki badań zestawiono w tablicy 1. Wynika z niej, że wraz ze wzrostem pH środowiska strącania i krystalizacji struwitu rozmiary kryształów produktu maleją. Zwiększenie wartości pH od 9 do 11 powoduje, że średni rozmiar kryształów  $L_m$  zmniejsza się o ok. 44% ( $L_m = 27,1 \rightarrow 15,1 \mu\text{m}$  dla  $\tau = 900$  s). Wynika to z faktu, że ze wzrostem pH rozpuszczalność struwitu maleje, a tym samym potencjał jego wytrącania rośnie. Skróceniu ulega również czas indukcji, niezbędny do zainicjowania procesu zarodkowania w układzie procesowym. W efekcie zwiększają się odpowiednio wartości gęstości populacji zarodków oraz mniejszych kryształów struwitu, co skutkuje przesunięciem średniego rozmiaru kryształów w kierunku mniejszych wartości.

Dwukrotne wydłużenie średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze ( $\tau = 900 \rightarrow 1800$  s) powoduje, że średni rozmiar kryształów zwiększa się o ok. 33%:  $L_m = 27,1 \rightarrow 36,2 \mu\text{m}$ . Zmniejsza się bowiem przesycenie robocze roztworu (przy założeniu niezmienności pozostałych parametrów procesu), a zatem maleje związana z nim nieliniowo szybkość zarodkowania. Wprawdzie liniowa szybkość wzrostu kryształów również maleje wraz ze spadkiem przesylenia roztworu, niemniej wydłużenie średniego czasu przebywania kryształów w aparacie kompensuje ten spadek zapewniając dłuższy i bardziej stabilny proces zwiększania rozmiaru przez cząstki. Powoduje jednak także – szczególnie przy dłuższych czasach przebywania – zwiększenie ścierania i łamania się kryształów (dla  $\tau = 3600$  s określono  $L_m = 41,2 \mu\text{m}$ , a więc wzrost tylko o ok. 14% w stosunku do  $L_m = 36,2 \mu\text{m}$  dla  $\tau = 1800$  s).

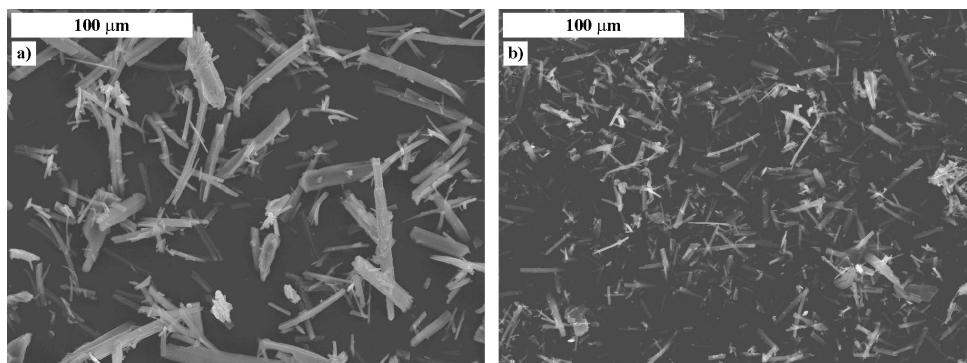
**Tablica 1**  
Wpływ wybranych parametrów ciągłego procesu strącania i krystalizacji struwitu w krystalizatorze FB MSZ ze strumienicą gazowo-cieczową na właściwości produktu

Parametry procesowe		Charakterystyka produktu		
pH	$\tau$ [s]	$L_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	$L_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	CV [%]
9	900	27,1	19,9	90,3
10	900	23,0	16,7	90,8
11	900	15,1	10,6	94,0
9	1800	36,2	26,0	90,1
9	3600	41,2	30,8	90,4

$L_m = \sum x_i L_i$ , gdzie:  $x_i$  – udział masowy frakcji kryształów o średnim rozmiarze  $L_i$ ;  $L_{50}$  – środkowy rozmiar kryształów dla podziarna równego 50% mas.;  $CV = 100(L_{84} - L_{16})/2L_{50}$ , gdzie:  $L$  – rozmiar kryształów dla podziarna równego odpowiednio 84, 16 i 50% mas.

Z krystalizatora odprowadzano w sposób ciągły zawiesinę, w której średnie stężenie kryształów struwitu wynosiło tylko  $4,81 \text{ kg/m}^3$ . Rozmiary tych kryształów były jednak zróżnicowane. Współczynnik zmienności CV (wskaźnik niejednorodności rozmiarów kryształów) przyjmował duże wartości, powyżej 90% (Tablica 1).

Na rys. 2 przedstawiono przykładowe obrazy populacji kryształów struwitu. Wyraźnie widoczne są mniejsze rozmiary



**Rys. 2.** Obrazy mikroskopowe populacji kryształów struwitu otrzymanych w krystalizatorze FB MSZ: a) pH = 9, b) pH = 11 ( $\tau = 900$  s, powiększenie 500  $\times$ )

ry cząstek odpowiadające wyższej wartości pH środowiska strącania i krystalizacji. Z analizy obrazów kryształów wynika również, że wraz ze zwiększaniem pH środowiska kryształy struwitu stają się cieńsze, nieznacznie wzrasta też stopień ich aglomeracji.

Stwierdzono, że w poprocesowym roztworze macierzystym odprowadzanym z krystalizatora wraz z kryształami produktu, średnie stężenie jonów fosforanowych utrzymywało się na względnie stałym, niskim poziomie i wynosiło  $0,012 \pm 0,001\%$  mas. Skuteczność usuwania tych jonów z roztworu osiągnęła zatem wartość 94–95%.

## Wnioski

Otrzymano dobrze wykształcone kryształy struwitu o średnim rozmiarze kryształów od 15 do 41  $\mu\text{m}$ . Jakość produktu krystalicznego była wyższa od otrzymywanego – w porównywalnych warunkach technologicznych – w krystalizatorach ze strumienicą zasilaną recykulowanym roztworem macierzystym [4, 5]. W testowanej konstrukcji krystalizatora stworzono tym samym korzystniejsze warunki do wymiany masy między powstającą fazą stałą a przesyconym roztworem, przy równoczesnym wyeliminowaniu istotnego źródła niszczenia kryształów jakim była pompa cyrkulacyjna w obiegu zewnętrznym. Stężenie jonów fosforanowych w roztworze po strąceniu i krystalizacji struwitu zmniejszyło się o ok. 95%, co można uznać za bardzo dobry wynik procesu ich selektywnego usuwania z roztworu.

## LITERATURA

1. Z. Rojkowski, J. Synowiec: Krystalizacja i krystalizatory, Warszawa, WNT, 1991.
2. A. Matynia: Inż. Ap. Chem. **36**, nr 6, 9 (1997).
3. A. Matynia, K. Piotrowski, T. Ciesielski, R. Liszka: Przem. Chem. **88** (2009) – w druku.
4. J. Koralewska, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia: Am. J. Agril. Biol. Sci. **2**, 260 (2007).
5. J. Koralewska, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia: Chem. Eng. Technol. **30**, 1576 (2007).
6. E. Valsami-Jones: CEEP Scope Newslett. **41**, 8 (2001).
7. S. Parsons: CEEP Scope Newslett. **41**, 15 (2001).
8. J. Doyle, S. Parsons: Wat. Res. **36**, 3925 (2002).
9. L. E. de-Bashan, Y. Bashan: Wat. Res. **38**, 4222 (2004).

*Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2006–2009 jako Projekt badawczy rozwojowy R 05 053 01 i jako Projekt badawczy własny nr N 205 071 31.*