

Nina HUTNIK, Andrzej MATYNIA, Anna KOZIK, Agata MAZIĘCZUK

e-mail: nina.hutnik@pwr.wroc.pl

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

Wpływ obecności i stężenia zanieczyszczeń w roztworach fosforanów(V) na rozmiary kryształów struwitu wydzielanego z tych roztworów w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej

Wstęp

Znaczący wpływ na przebieg i rezultaty wytrącania i krystalizacji struwitu $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (MAP) z roztworów zawierających jony fosforanowe(V) mają zanieczyszczenia nieorganiczne [1]. Są to przede wszystkim jony metali, ale także siarczany(VI), azotany(V), chlorki i fluorki. Inhibują lub katalizują one przebieg reakcji otrzymywania struwitu, wpływają na szybkość zarodkowania i wzrostu jego kryształów, ich końcowy pokrój i ewentualną aglomerację [2, 3]. Niektóre jony metali w środowisku alkalicznym wytrącania struwitu mogą tworzyć współstrącające się trudno rozpuszczalne wodorotlenki lub fosforany [4–8], co w istotny sposób różnicuje skład chemiczny produktu i ogranicza możliwość jego dalszego wykorzystania [9].

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące wpływu obecności i stężenia wybranych jonów zanieczyszczeń w roztworze fosforanów(V) na średni rozmiar L_m kryształów struwitu wydzielanego z tego roztworu. Przebadano wpływ każdego z następujących jonów: Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Zn^{2+} , F^- , NO_3^- , SiF_6^{2-} i SO_4^{2-} przy ustalonych ich indywidualnych stężeniach (5 wartości) w roztworach fosforanów(V). Stężenie $[PO_4^{3-}]_{RM}$ wynosiło 1,0% mas. Badania przeprowadzono w krystalizatorze laboratoryjnym o działaniu ciągłym typu DT MSMPR (*Draft Tube, Mixed Suspension Mixed Product Removal*) z mieszałdem śmigłowym. Objętość robocza krystalizatora wynosiła 0,6 dm³.

Metodyka i zakres badań

Opis instalacji doświadczalnej o działaniu ciągłym i sposób wykonania badań przedstawiono szczegółowo w pracach [3, 6]. Sterowanie, kontrola i rejestracja danych pomiarowych odbywały się za pomocą komputera. Do precyzyjnej kontroli pracy układu pomiarowego pracującego w stanie ustalonym wykorzystano oprogramowanie *IKA labworldsoft*.

Do krystalizatora podawano w sposób ciągły roztwór zasilający przygotowany uprzednio w mieszalniku z chemicznie czystych substancji (cz.d.a. *POCH Gliwice*): diwodorofosforanu amonu $NH_4H_2PO_4$, chlorku magnezu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ i kolejno badanych zanieczyszczeń ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, KCl , $ZnCl_2$, NaF , $NaNO_3$, Na_2SiF_6 lub Na_2SO_4) oraz wody zdejonizowanej (*Barnstead – NANOpure Diamond*). Do krystalizatora wprowadzano również wodny roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 20% mas. NaOH w proporcjach zapewniających założoną, kontrolowaną wartość *pH* środowiska wytrącania i wzrostu kryształów struwitu. Badania przeprowadzono w temperaturze 298 K zakładając *pH* = 9 i średni czas przebywania zawiesiny w krystalizatorze τ = 900 s. Stężenia zasadniczych reagentów w roztworze zasilającym krystalizator DT MSMPR były stałe: $[PO_4^{3-}]_{RM}$ = 1,0% mas., $[Mg^{2+}]_{RM}$ = 0,256% mas. i $[NH_4^+]_{RM}$ = 0,190% mas. (stosunek mowy reagentów wynosił 1 : 1 : 1). Stężenia jonów zanieczyszczeń przyjęto w zakresie wartości ich stężeń w różnych ściekach komunalnych i przemysłowych (Tab. 1). Po ustaleniu się w krystalizatorze zadanych wartości parametrów, proces w stanie ustalonym prowadzono jeszcze przez 5τ (4500 s). Rozkład rozmiarów kryształów otrzymanych produktów wyznaczono za pomocą laserowego analizatora cząstek stałych COULTER LS-230, natomiast ich kształt – z obrazów z elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM 5800LV. Dokładność danych po-

miarowych rozpatrywanego procesu przebiegającego w laboratoryjnej instalacji o działaniu ciągłym oszacowano na ok. 10%.

Wyniki badań

Wyniki badań ciągłego procesu wytrącania i krystalizacji struwitu z roztworów wodnych zawierających 1,0% mas. jonów fosforanowych(V), jony magnezu i amonu w proporcjach stechiometrycznych oraz wybrane jony zanieczyszczeń przedstawiono w tab. 1. Ponieważ temperatura procesu $T = 298 \pm 0,2$ K, *pH* = 9 $\pm 0,1$, średni czas przebywania zawiesiny kryształów w krystalizatorze $\tau = 900 \pm 20$ s oraz intensywność mieszania i cyrkulacji zawiesiny (obroty mieszałda wynosiły 6,6 $\pm 0,1$ 1/s) były we wszystkich pomiarach stałe, możliwe było bezpośrednie porównanie wpływu wybranych jonów zanieczyszczeń na jakość odbieranych z krystalizatora produktów. Do porównań przyjęto średni rozmiar kryształów L_m oraz stosunek długości kryształów L_a do ich szerokości L_b . Tę ostatnią wielkość, L_a/L_b , obliczono na podstawie pomiarów planimetrycznych 50 kryształów losowo wybranych z trzech zdjęć mikroskopowych próbki każdego produktu. W tab. 1 zamieszczono wartość średnią L_a/L_b [3]. Wpływ stężenia badanych jonów c_j [% mas.] w roztworze zasilającym krystalizator o działaniu ciągłym na średni rozmiar L_m [μm] kryształów produktu opracowano w postaci korelacji:

$$L_m = a + b c_j \quad (1)$$

Do wyznaczenia parametrów *a* i *b* wykorzystano pięć wartości L_m produktów otrzymanych przy *pH* = 9 i τ = 900 s, w zakresie stężeń zanieczyszczeń podanych w tab. 1. Wartości obliczonych parametrów *a* i *b* oraz średni błąd względny s_w korelacji zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Wpływ stężenia jonów zanieczyszczeń nieorganicznych w wodnym roztworze jonów fosforanowych(V) na średni rozmiar kryształów struwitu wydzielanego z tych roztworów w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej

Jony	Zakres stężenia % mas.	Korelacja $L_m = a + b c_j, \mu m$		s_w %	$L_m^*)$ μm	$L_a/L_b^{**})$ [3]
		<i>a</i>	<i>b</i>			
Al^{3+}	$(1-20) \cdot 10^{-3}$	31,8	$5,52 \cdot 10^2$	3,0	32,2–42,3	6,0
Ca^{2+}	$(1-20) \cdot 10^{-2}$	36,8	-74,3	10,2	34,2–18,4	4,2
Cu^{2+}	$(1-10) \cdot 10^{-5}$	27,0	$3,13 \cdot 10^4$	2,6	26,3–29,6	6,6
Fe^{2+}	$(1-10) \cdot 10^{-4}$	36,9	$-8,29 \cdot 10^3$	1,0	36,5–28,6	5,0
Fe^{3+}	$(1-10) \cdot 10^{-4}$	34,9	$-9,98 \cdot 10^3$	4,9	35,5–26,0	4,6
K^+	$(1-20) \cdot 10^{-2}$	30,1	70,1	4,8	30,9–44,1	5,3
Zn^{2+}	$(1-10) \cdot 10^{-5}$	33,1	$-6,43 \cdot 10^4$	3,0	34,0–27,2	8,4
F^-	$(2,5-25) \cdot 10^{-3}$	32,1	$4,97 \cdot 10^2$	2,5	32,5–44,1	5,9
NO_3^-	0,0443–0,886	31,1	-9,86	2,6	31,0–21,9	6,4
SiF_6^{2-}	$(1,25-5) \cdot 10^{-2}$	26,2	$2,74 \cdot 10^2$	1,1	30,0–40,1	5,1
SO_4^{2-}	$(5-100) \cdot 10^{-2}$	29,7	-1,30	9,6	32,6–30,4	7,5
Bez dodatku jonów zanieczyszczenia					27,5	6,0

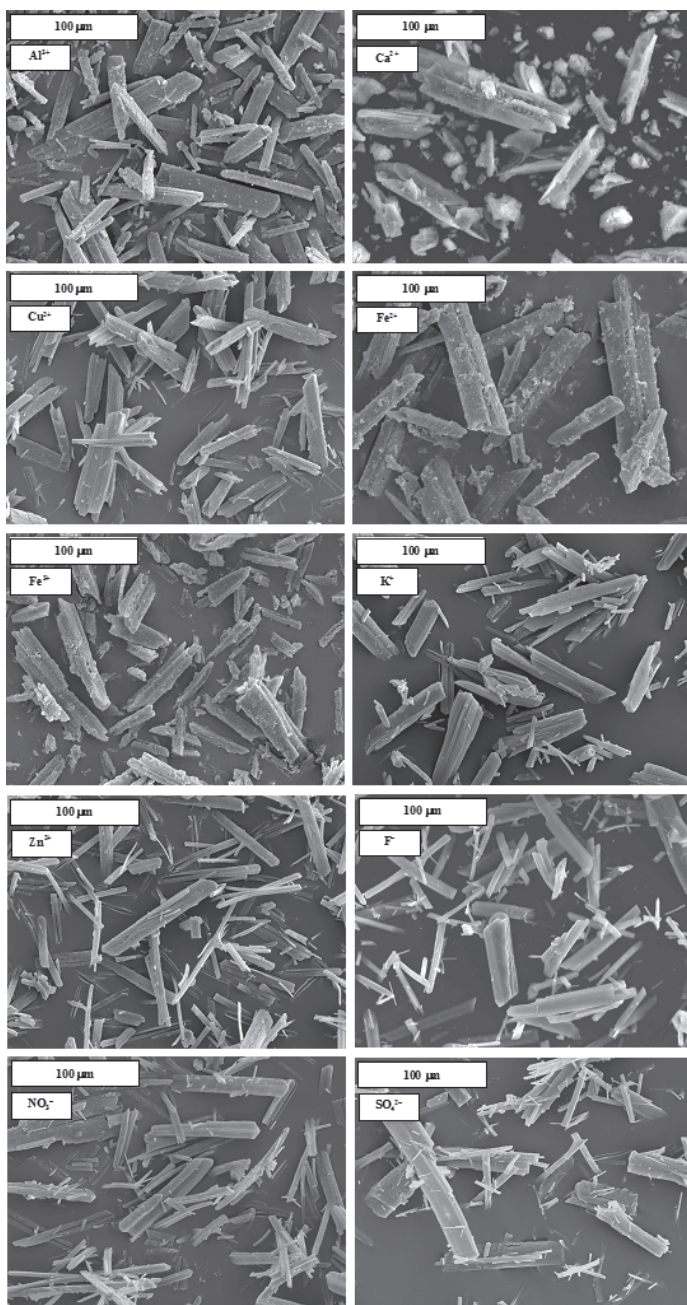
*) Średni rozmiar L_m kryształów produktu dla najmniejszej i największej wartości stężenia badanego jonu zanieczyszczenia (wartości doświadczalne)

***) Wartość średnia

Średnia zawartość kryształów w zawieszynie: 24,8 $\pm 0,1$ kg/m³ zawiesiny
Zawartość fosforanów w poprocesowym roztworze macierzystym: 0,002–0,020% mas.

$L_m = \sum x_i L_i$, gdzie: x_i – udział masowy frakcji kryształów o średnim rozmiarze L_i

Obecność jonów zanieczyszczeń w wyraźny sposób wpłynęła na rozmiary kryształów struwitu. Korzystnie oddziaływały jony glinu, miedzi(II), potasu, fluorkowe i fluorokrzemianowe. Średni rozmiar kryształów struwitu zwiększył się średnio o ponad 30%. Największy przyrost wartości L_m zanotowano w obecności jonów potasu (o 42,7%, z 30,9 do 44,1 μm). Natomiast obecność jonów wapnia, żelaza(II) i (III), cynku, azotanowych(V), siarczanowych(VI) nie sprzyjała otrzymywaniu produktu o dużych rozmiarach kryształów. Ich średni rozmiar zmniejszył się średnio o ok. 25%. Największy spadek wartości L_m odpowiadał obecności jonów wapnia (o ponad 46%, z 34,2 do 18,4 μm). Na tak znaczące zmniejszenie się wartości tego parametru rozkładu rozmiarów kryształów miała wpływ również obecność w produkcie cząstek hydroksyapatytu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, których rozmiary nie przekraczały 3 μm [8]. Podobnie wpływały na rozkład rozmiarów populacji kryształów wodorotlenki glinu [4], żelaza(II) [5] i żelaza(III) [6].



Rys. 1. Obrazy mikroskopowe przykładowych produktów otrzymanych z krystalizatora DT MSMRP w obecności: 0,002% mas. Al^{3+} , 0,05% mas. Ca^{2+} , $2 \cdot 10^{-5}$ % mas. Cu^{2+} , $5 \cdot 10^{-4}$ % mas. Fe^{2+} , $2 \cdot 10^{-4}$ % mas. Fe^{3+} , 0,025% mas. K^+ , $2 \cdot 10^{-5}$ % mas. Zn^{2+} , 0,01% mas F^- , 0,0886% mas. NO_3^- , 0,10% mas. SO_4^{2-} [3]. Parametry procesu: $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 9$, $\tau = 900 \text{ s}$. Powiększenie: 500 \times

Na rys. 1 przedstawiono przykładowe obrazy mikroskopowe populacji kryształów struwitu. Widoczne są różnice rozmiarów i kształtu kryształów struwitu oraz uszkodzenia ich powierzchni i końców. Widoczne są także cząstki innych ciał stałych, przede wszystkim wodorotlenków $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oraz hydroksyapatytu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Produkty te zawierały (bez przemywania kryształów wodą na filtrze) odpowiednio 0,054% mas. Al [4], 0,0205% mas. $\text{Fe}_{(\text{total})}$ (Fe^{2+}) [5], 0,008% mas. $\text{Fe}_{(\text{total})}$ (Fe^{3+}) [6], 1,8% mas. $\text{Ca}_{(\text{total})}$ [8].

Kryształy struwitu wydzielane z roztworu nie zawierającego jonów zanieczyszczeń charakteryzowały się stosunkiem ich długości L_a do ich szerokości L_b wynoszącym średnio 6,0. Obecność jonów zanieczyszczeń w tym roztworze spowodowała w niektórych badanych przypadkach znaczące zmiany tych proporcji. Kryształy struwitu produkowane w obecności jonów cynku i jonów siarczanowych(V) były wyraźnie cieńsze ($L_a/L_b = 8,4$ (Zn^{2+}), 7,5 (SO_4^{2-}), natomiast w obecności jonów wapnia, żelaza(II) i (III), fluorokrzemianowych i potasu – wyraźnie grubsze ($L_a/L_b = 4,2$ –5,3). Pozostałe badane jony nie wpływały znacząco na kształt kryształów struwitu ($L_a/L_b = 5,9$ –6,6).

Wnioski

W procesie ciągłego usuwania jonów fosforanowych(V) za pomocą jonów magnezu i amonu z rozcieńczonych wodnych roztworów zawierających dodatkowo zanieczyszczenia nieorganiczne stwierdzono, że niektóre z badanych jonów zanieczyszczeń powodowały znaczące zmiany rozmiarów kryształów wydzielanego struwitu, a także zmiany w ich budowie, kształcie i pokroju.

Na średni rozmiar odbieranych z krystalizatora kryształów struwitu korzystnie oddziaływały jony glinu, miedzi(II), potasu, fluorkowe i fluorokrzemianowe. Natomiast w obecności jonów wapnia zanotowano największy spadek wartości średniego rozmiaru kryształów produktu (o ponad 46%).

Kryształy struwitu w obecności jonów cynku i jonów siarczanowych(VI) były wyraźnie cieńsze, natomiast w obecności jonów wapnia, żelaza(II) i (III), fluorokrzemianowych i potasu – wyraźnie grubsze.

Na zdjęciach mikroskopowych można dostrzec różne formy, w jakich może występować struwit, w tym przede wszystkim charakterystyczne w kształcie kryształy rurowe. Większość z nich, szczególnie kryształy o większych rozmiarach, wykazywała wyraźne pęknięcia wzdłuż osi podłużnej, liczne pęknięcia na powierzchni i zdeformowane końce, świadczące o znacznych naprężeniach występujących w ich strukturze. Różnorodność form kryształów struwitu była spowodowana przede wszystkim wysokim przesyleniem roboczym w roztworze macierzystym, obecnością w tym roztworze innych jonów (głównie badanych zanieczyszczeń, ale także jonów chlorkowych i sodu), intensywnością mieszania i cyrkulacji wewnętrznej zawiesiny, lokalnymi wahaniami wartości pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu, itp.

LITERATURA

- [1] K. S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S. A. Parsons: Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **39**, 433 (2009).
- [2] J. Doyle, S. A. Parsons: Wat. Res. **36**, 3925 (2002).
- [3] N. Hutnik, K. Piotrowski, J. Gluzińska, A. Matynia: Progr. Environ. Sci. Technol. **3** (2011) – w druku.
- [4] N. Hutnik, B. Wierzbowska, A. Matynia, K. Piotrowski, J. Gluzińska: Chemik **61**, 505 (2008).
- [5] N. Hutnik, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia: Proceedings of 19th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA, Prague, Czech Republic, CD-ROM No. 0398 (2010).
- [6] N. Hutnik, A. Matynia, B. Wierzbowska: Chemik **64**, 820 (2010).
- [7] K. S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S. A. Parsons: J. Cryst. Growth **283**, 514 (2005).
- [8] N. Hutnik, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia: Cryst. Res. Technol. (2011) – w druku.
- [9] L.E. de-Bashan, Y. Bashan: Wat. Res. **38**, 4222 (2004).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy własne: NN209 0108 34 (2008–2011) i NN209 1174 37 (2009–2012).