

Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska nr 55, 2012: 38–45
(Prz. Nauk. Inż. Kszt. Środ. 55, 2012)
Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences No 55, 2012: 38–45
(Sci. Rev. Eng. Env. Sci. 55, 2012)

Justyna CZAJKOWSKA

Katedra Inżynierii Budowlanej SGGW w Warszawie
Department of Building Engineering WULS – SGGW

Krystalizacja struwitu z roztworów przy pH 9,5 i zmiennych stężeniach analizowanych składników

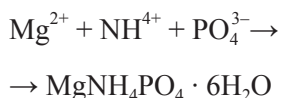
Struvite crystallization from solutions at pH 9.5 and variable concentrations of the analyzed components

Słowa kluczowe: struwit, oczyszczania ścieków

Key words: struvite, waste water treatment

Wprowadzenie

Struwit to uwodniony fosforan amonowo-magnezowy o wzorze chemicznym $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Największym naturalnym źródłem struwitu jest rozkładający się materiał organiczny. Obecność struwitu stwierdzono także w nerkach oraz w pęcherzu moczowym ludzi i zwierząt, gdzie może powodować infekcję. Jest on minerałem o strukturze krystalicznej, odkrytym w połowie XIX wieku (Tabernacki 2002), a jego syntezę przedstawia reakcja (Popławski i Mazierski 2006):



Z powyższej reakcji wynika, iż dla powstawania struwitu konieczny stosunek molowy wynosi (Malej i Majewski 2002):



Cechami charakterystycznymi struwitu są (Tabernacki 2002, Gorazda i in. 2004):

- barwa biała przejrzysta lub półprzejrzysta o połysku szklistym,
- przełom nierówny,
- łupliwość od dobrej do słabej,
- twardość w skali Mohsa – 2,
- masa właściwa – $1700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Struwit występuje często w osadach powstałych w procesach beztlenowej fermentacji ciekłych odpadów z hodowli zwierząt oraz w osadach po biologicznym oczyszczaniu ścieków. Po raz pierwszy stwierdzono jego obecność podczas prac modernizacyjnych na oczyszczalni

w Los Angeles w 1963 roku (Gorazda i in. 2004, Perera i in. 2009).

Proces wytrącania struwitu w ciągu przeróbki osadów w oczyszczalni ścieków wygląda następująco. Polifosforany zgromadzone w bakteriach defosfatacyjnych dostarczane do komór fermentacyjnych w trakcie procesu beztlenowego prawie w 100% ulegają hydrolizie do ortofosforanów PO_4^{3-} . W wyniku beztlenowego rozkładu związków organicznych faza wodna fermentującego osadu ulega wzbogaceniu w dwutlenek węgla i fosforany. Podczas przepływu ścieków przez rurociągi i inne urządzenia oczyszczalni następuje zmniejszenie stężenia rozpuszczonego dwutlenku węgla, podwyższenie odczynu, a w konsekwencji może w obecności jonów magnezu (naturalny składnik wody) dochodzić do krystalizacji struwitu. Przy odpowiednim stężeniu tych jonów następuje wytrącanie, a tym samym krystalizacja struwitu (Konieczny 2003, Popławski i Mazierski 2006).

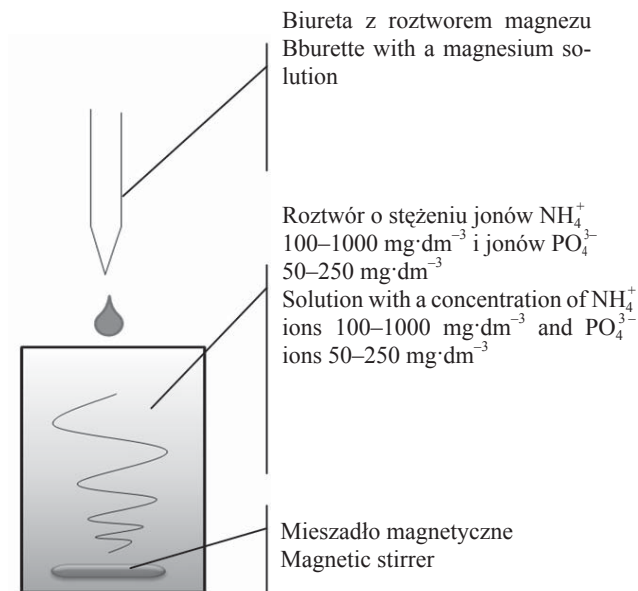
W oczyszczalniach ścieków wytrącanie to jest niekontrolowane i spontaniczne. Pociąga ono za sobą problemy związane z zarastaniem rurociągów, wirników pomp, urządzeń odwadniających osad itp. Konsekwencją tego zjawiska jest wzrost strat hydraulicznych, a niekiedy mechaniczne uszkodzenie urządzeń. Przeprowadzone wcześniej badania wykazały, iż jest to rzeczywiście istotny problem (Czajkowska i Siwec 2011a).

W części oczyszczalni struwit nie wtrąca się lub wytrąca w tak małej ilości, że nie stanowi to problemu technicznego. Jednak są takie obiekty, w których koszty usuwania powstałego w rurach, pompach itd. struwitu stanowią znaczne obciążenie eksploatacyjne.

Dlatego celem niniejszych badań było określenie, przy jakim stosunku wagowym poszczególnych składników wytrąca się struwit. Omawiane badania są uzupełnieniem badań nad krystalizacją struwitu przeprowadzonych dla odczynu pH w zakresie 7–9 (Czajkowska i Siwec 2011b).

Metodyka badań

W celu rozpoznania stężeń poszczególnych jonów budujących struwit, przy których następuje jego wytrącanie, przeprowadzono doświadczenie w ograniczonym zakresie temperatury panującej w laboratorium, tj. w granicach 20–22°C. Do badań założono dziesięć wartości stężenia jonów amonowych (100, 200, 300, ..., 1000 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) i pięć wartości stężenia jonów ortofosforanowych (50, 100, 150, ..., 250 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), co dało w sumie 50 próbek badawczych. Ponieważ, jak wiadomo z literatury, jednym z istotnych czynników wpływających na krystalizację struwitu jest odczyn, więc każdy z roztworów przed dawkowaniem roztworu magnezu doprowadzany był do jednakowej wartości pH ($9,5 \pm 0,1$) za pomocą KOH. Do tak sporządzonego na bazie wody destylowanej roztworu o objętości 200 ml, zawierającego odpowiednie (z wyżej wymienionych) stężenie jonów amonowych (źródło NH_4Cl) i ortofosforanowych (źródło KH_2PO_4), dodawano porcjami (po 0,1 ml) roztwór MgSO_4 – jako źródło magnezu, i mieszano mieszadłem magnetycznym przez 60 s z prędkością 1000 $\text{obr}\cdot\text{min}^{-1}$. Czynność tę powtarzano do momentu pojawienia się zmętnienia, świadczącego o wytrąceniu struwitu.



RYSUNEK 1. Schemat stanowiska badań
FIGURE 1. Diagram of test station

Przygotowany roztwór magnezu miał wysokie stężenie ($1480 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), tak aby podczas dawkowania miał minimalny wpływ na zmianę objętości próbek. Ilustracja graficzna stanowiska badań została przedstawiona na rysunku 1. Istota badań polegała na znalezieniu właściwego stężenia magnezu, przy którym w roztworach o ustalonych stężeniach fosforanów i amonu (każda z wymienionych 50 próbek) zaczęły wytrącać się struwity.

Wyniki badań i ich omówienie

W tabeli 1 i tabeli 2 przedstawiono uzyskane wyniki badań ze scharakteryzowanego powyżej doświadczenia. W tabeli 1 przedstawiono ilość dodawanego roztworu magnezu, przy której następowała krystalizacja przy $\text{pH} \sim 9,5$.

Jak widać z wyników przedstawionych w tabeli 1, ilość dodawanego magnezu, przy której następowała krystalizacja struwitu, nie jest stała. Otóż im większe było stężenie jonów amonowych, tym ilość dodawanego magnezu niezbędnego do krystalizacji malała. Ta sama tendencja uwidacznia się w przypadku jonów ortofosforanowych – im większe stężenie tego jonu, tym mniejsza ilość magnezu wywołuje krystalizację struwitu. Warto także zauważyć, iż przy stężeniu jonów ortofosforanowych na poziomie $200 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $250 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ilość magnezu wywołująca krystalizację jest taka sama.

W tabeli 2 przedstawiono stężenia jonów magnezu, przy których następowała krystalizacja przy $\text{pH} \sim 9,5$. Tabela ta jest przeliczeniem ilości roztworu stanowiącego źródło magnezu, pokazanych

TABELA 1. Ilość dodawanego jonu Mg^{2+} , przy której obserwowano krystalizację struwitu [ml]
 TABLE 1. The amount of added Mg^{2+} ion at which struvite crystallization was observed [ml]

NH_4^+ [$mg \cdot dm^{-3}$]	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
PO_4^{3-} [$mg \cdot dm^{-3}$]										
50	3,1	1,2	1,1	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	0,7	0,6
100	1,1	0,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
150	0,9	0,7	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
200	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
250	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

TABELA 2. Stężenie jonu Mg^{2+} , przy którym obserwowano krystalizację struwitu [$mg \cdot dm^{-3}$]
 TABLE 2. The concentration of Mg^{2+} ion at which struvite crystallization was observed [$mg \cdot dm^{-3}$]

NH_4^+ [$mg \cdot dm^{-3}$]	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
PO_4^{3-} [$mg \cdot dm^{-3}$]										
50	22,59	8,83	8,10	7,36	6,63	6,63	6,63	6,63	5,16	4,43
100	8,10	5,90	5,16	5,16	4,43	4,43	4,43	4,43	4,43	4,43
150	6,63	5,16	5,16	3,69	3,69	3,69	3,69	3,69	3,69	3,69
200	4,43	3,69	3,69	3,69	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95
250	4,43	3,69	3,69	3,69	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95

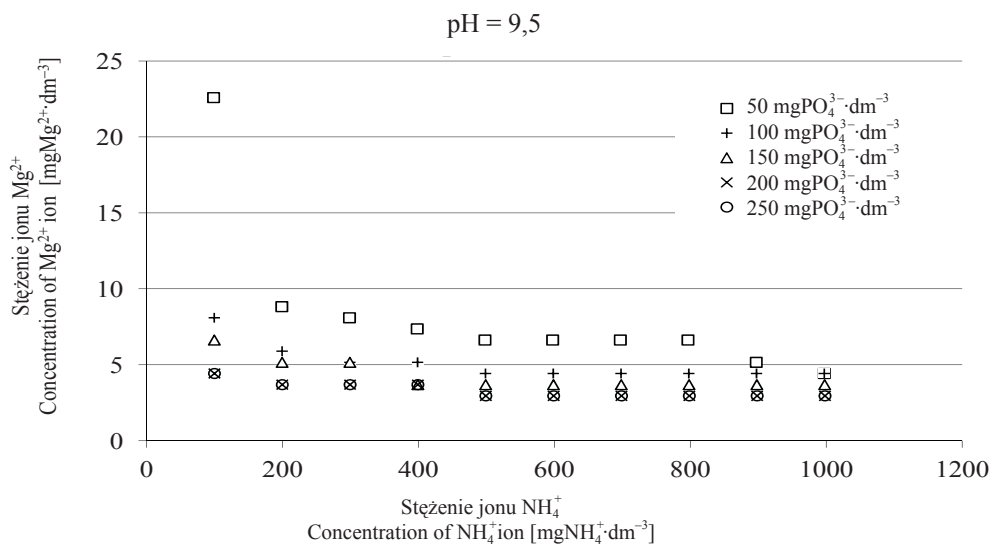
w tabeli 1, na stężenie jonów magnezu wyrażone w $mgMg \cdot dm^{-3}$.

Mając na uwadze wyniki przedstawione w tabeli 1 oraz w tabeli 2, zauważono istotną zależność, otóż im większe było stężenie jonów fosforanowych, tym krystalizacja struwitu występowała przy mniejszych stężeniach magnezu. Tendencja ta sukcesywnie malała, gdyż przy stężeniu $NH_4^+ = 100 mg \cdot dm^{-3}$ oraz stężeniu $PO_4^{3-} = 50 mg \cdot dm^{-3}$ potrzebne było około $23 mgMg^{2+} \cdot dm^{-3}$, natomiast przy $100 mg PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$ potrzeba było tylko około $8 mgMg^{2+} \cdot dm^{-3}$ oraz odpowiednio około $7 mgMg^{2+} \cdot dm^{-3}$ i $4,5 mgMg^{2+} \cdot dm^{-3}$. Natomiast przy większych stężeniach jonów amonowych stężenie magnezu nie było aż tak rozbieżne, gdyż dla stężenia $NH_4^+ = 1000 mg \cdot dm^{-3}$ oraz stężenia $PO_4^{3-} = 50 mg PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$ potrzebne było około

$4,43 mgMg^{2+} \cdot dm^{-3}$, a dla stężenia $PO_4^{3-} = 250 mg PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$ już przy stężeniu magnezu około $3 mgMg^{2+} \cdot dm^{-3}$ następowało wytrącanie struwitu.

Należy zauważyć, iż dla stężeń jonów PO_4^{3-} na poziomie 200 i $250 mg PO_4^{3-} \cdot dm^{-3}$ stężenia magnezu są identyczne.

Na rysunku 2 przedstawiono ilustrację graficzną badań. Z rysunku widać, iż przy wzrastających stężeniach azotu amonowego krzywe odpowiednich stężeń PO_4^{3-} zbliżają się do siebie, pokazując, że różnice między nimi stają się coraz mniejsze. Warto zwrócić uwagę na to, że na wymaganą ilość magnezu silny wpływ mają stężenia jonów amonu i jonów fosforanowych, ale w niskim zakresie stężeń. Przy stężeniach jonów amonowych powyżej $400 mgNH_4^+ \cdot dm^{-3}$ punkty układają się niemal



RYSUNEK 2. Stężenie magnezu, przy którym następowało krystalizowanie struwitu przy zadanym stężeniu PO_4^{3-} , stężeniu NH_4^+ oraz odczynie pH ~ 9,5

FIGURE 2. Magnesium concentration at which struvite crystallization followed depending on concentration of PO_4^{3-} , concentration NH_4^+ and pH ~ 9.5

poziomo, co świadczy o braku ich wpływu na wymaganą ilość jonów magnezowych i ustabilizowanych warunkach krystalizacji struwitu.

Podobny wniosek można sformułować w odniesieniu do jonów fosforanowych, co pokazane zostało na rysunku 3. Przy wzrastających stężeniach jonów PO_4^{3-} maleje potrzebna ilość magnezu do wytrącania się struwitu, lecz powyżej 200 mg PO_4^{3-} ·dm⁻³ ilość wymaganego magnezu ustala się na określonym poziomie. Poziom ten jest związany z ilością jonu amonowego.

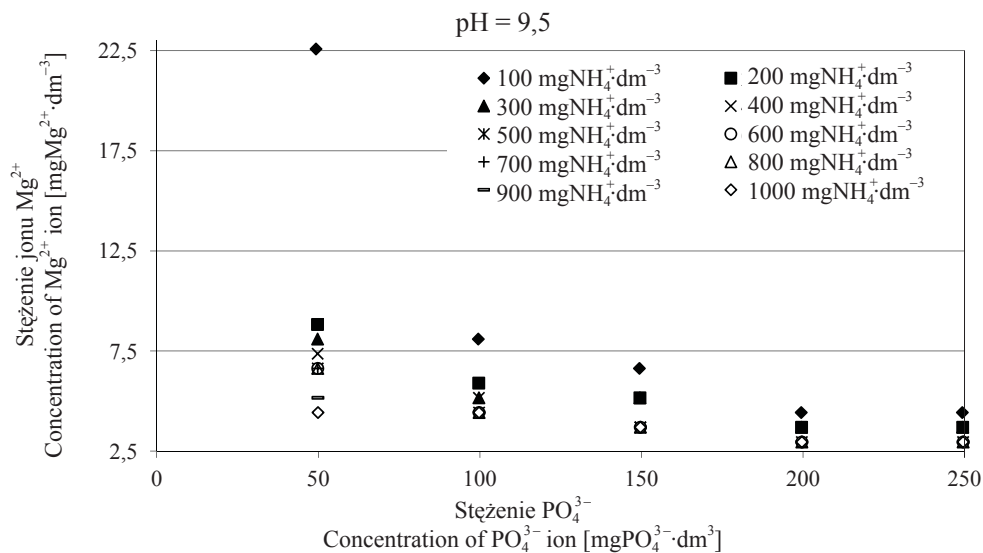
Analogiczne tendencje odnośnie do jonów amonowych i fosforanowych zauważono w poprzednich badaniach wykonanych dla pH ~ 9,0 (Czajkowska i Siwiec 2011b). Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono wyniki badań dla pH ~ 9.

Porównanie wykresów pokazanych na rysunkach 2 i 4 oraz analogicznie na

rysunkach 3 i 5 pokazuje, że wpływ odczynu na krystalizację struwitu jest bardzo silny. Wymagane stężenie magnezu przy pH 9,5, stężeniu PO_4^{3-} 50 mg·dm⁻³ i stężeniu NH_4^+ 100 mg·dm⁻³ wyniosło 22,5 mg·dm⁻³, natomiast przy odczynie 9,0 i tych samych stężeniach PO_4^{3-} i NH_4^+ wyniosło 39 mg·dm⁻³. Porównanie innych punktów odpowiadających innym stężeniom obu składników pokazuje analogiczną tendencję.

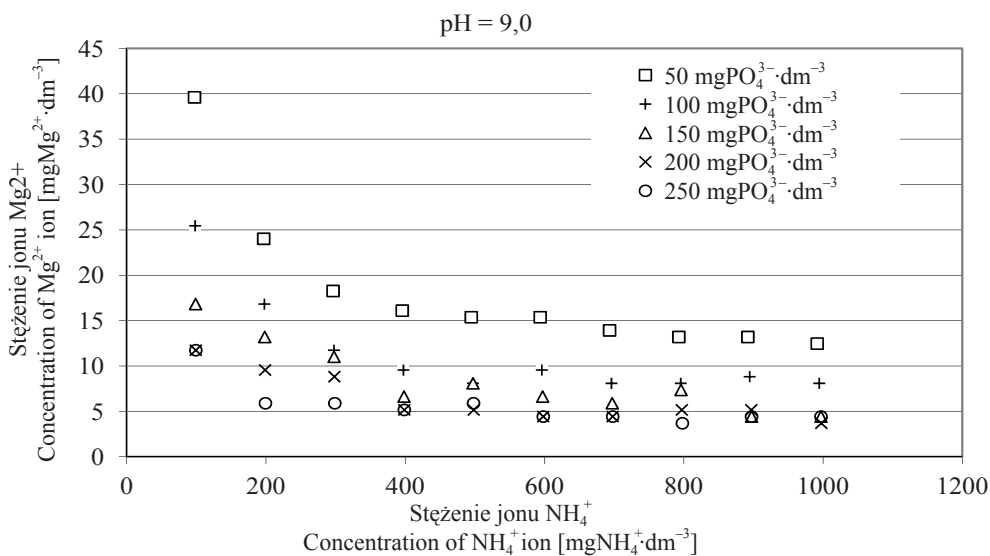
Podsumowanie i wnioski

Jak wynika z przeprowadzonych badań, krystalizacja struwitu zależy od stężenia poszczególnych jonów. Stężenie jonów magnezu, przy którym następuje krystalizacja struwitu, maleje wraz ze wzrostem stężenia ortofosforanów, przy czym w zakresie 100–200 mg NH_4^+ skok jest znaczny, a dla większych stę-



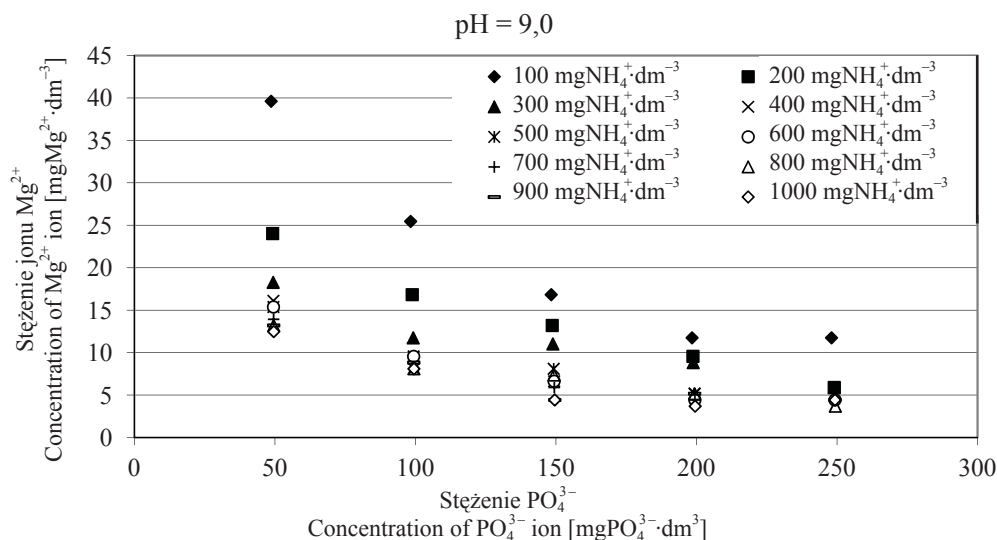
RYSUNEK 3. Stężenie magnezu, przy którym następowało krystalizowanie struwitu przy zadanym stężeniu PO_4^{3-} , stężeniu NH_4^+ oraz odczynie pH ~ 9,5

FIGURE 3. Magnesium concentration at which followed struvite crystallization for a given concentration of PO_4^{3-} , concentration of NH_4^+ and pH ~ 9.5



RYSUNEK 4. Stężenie magnezu, przy którym następowało krystalizowanie struwitu przy zadanym stężeniu PO_4^{3-} , stężeniu NH_4^+ oraz odczynie pH ~ 9,5

FIGURE 4. Magnesium concentration at which struvite crystallization followed depending on concentration of PO_4^{3-} , concentration NH_4^+ and pH ~ 9.5



RYSUNEK 5. Stężenie magnezu, przy którym następowało krystalizowanie struwitu przy zadanym: stężeniu PO_4^{3-} , stężeniu NH_4^+ oraz odczynie pH $\sim 9,5$

FIGURE 5. Magnesium concentration at which followed struvite crystallization for a given concentration of PO_4^{3-} , concentration of NH_4^+ and pH $\sim 9,0$

żeń ustala się na jednakowym poziomie. Zależność ta obowiązuje dla wszystkich przebadanych wartości stężeń jonów PO_4^{3-} .

Badania pokazały, iż im większe stężenie jonów amonowych, tym mniejsze stężenie jonów magnezu wywołuje wytrącanie struwitu. Taka sama zasada obowiązuje dla stężenia jonów ortofosforanowych. Konsekwencją tego jest sugestia, aby w oczyszczalniach ścieków tak skutecznie usuwać fosforany i jony amonowe, aby przy dowolnych stężeniach soli magnezu w wodzie wodociągowej ilość wytrącającego magnezu nie stanowiła problemu technicznego.

Obecnie realizowane są badania dla rozszerzonego zakresu odczynu pH oraz przy wprowadzeniu dodatkowej zmiennej niezależnej w postaci jonów wapnia. Często bowiem równolegle z kryształami struwitu powstaje hydrok-

syapatyt ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$). To z kolei będzie istotne z punktu widzenia eksploatacji oczyszczalni ścieków, dla których będzie można wyznaczyć „bezpieczne” zakresy jonów budujących struwit, przy których problem jego wytrącania będzie marginalny.

Badania stanowią wstęp do rozpoznania warunków krystalizacji struwitu, które dzięki szczegółowemu rozpoznaniu pomogą w ograniczeniu spontanicznej krystalizacji w urządzeniach oczyszczalni ścieków.

Literatura

- CZAJKOWSKA J., SIWIEC T. 2011a: Krystalizacja struwitu ze ścieków syntetycznych w instalacji doświadczalnej w warunkach przepływowych. *Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* 20 (2): 130–139.

- CZAJKOWSKA J., SIWIEC T. 2011b: Krystalizacja struwitu w zmiennych warunkach odczynu i stężeń analizowanych składników. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich* 7: 145–154.
- GORAZDA K., WZOREK Z., JODKO M., NOWAK A.K. 2004: Struwit – właściwości fizykochemiczne i zastosowanie. Część I. *Chemik. Nauka – Technika – Rynek* 57: 8–13.
- KONIECZNY P. 2003: Stosowanie PIX-113 w zapobieganiu krystalizacji struwitu. *Przebieg Komunalny* 4: 64.
- MALEJ J., MAJEWSKI A. 2002: Wybrane problemy oczyszczania wód osadowych. *Rocznik Ochrony Środowiska* 4: 11–48.
- PERERAA., WU W.-X., CHEN Y.-X., HAN Z.-Y. 2009: Struvite recovery from swine waste biogas digester effluent through a stainless steel device under constant pH conditions. *Biomedical and Environmental Sciences* 22: 201–209.
- POPLAWSKI S., MAZIERSKI J. 2006: Kinetyka wytrącania fosforanu amonowo-magnezowego. *Chemik. Nauka – Technika – Rynek* 59: 333–336.
- TABERNACKI K. 2002: Struwit w miejskich oczyszczalniach ścieków. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 12: 447–449.
- ZYCH B. 2001: Struwit – korzyści czy kłopoty. *Forum Eksploatatora* 10: 9.
- formula $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, which by the occurrence of specific conditions has a tendency to create in a line of wastewater treatment plant sludge. Tests were performed at the Laboratory of Chemistry and Technology of Water and Sewage of Warsaw University of Life Sciences. Precipitated struvite was obtained from a solution prepared on the basis of the following compounds: NH_4Cl (NH_4^+ source), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (Mg^{2+} source) and KH_2PO_4 (PO_4^{3-} source) and distilled water by raising the pH to ~ 9.5 . Tests were performed assuming three independent variables, namely: the concentration of NH_4^+ ions, the concentration of PO_4^{3-} ions and Mg^{2+} ions. The objective was to determine the concentration of magnesium ions, which occurs by struvite crystallization. The studies are a continuation of initiated research about conditions of struvite crystallization.

Summary

Struvite crystallization from solutions at pH 9.5 and variable concentrations of the analyzed components. The paper presents the results of crystallization of hydrated magnesium ammonium phosphate (struvite), with the chemical

Author's address:

Justyna Czajkowska
 Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
 Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
 Katedra Inżynierii Budowlanej
 ul. Nowoursynowska 159, 02-787 Warszawa
 Poland
 e-mail: justyna_czajkowska@sggw.pl