

NINA HUTNIK
BOGUSŁAWA WIERZBOWSKA
ANDRZEJ MATYNIA

Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

KRZYSZTOF PIOTROWSKI

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

Wpływ jonów potasu na jakość kryształów struwitu wydzielanego w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej

Wprowadzenie

Zapewnienie optymalnych warunków dla kontrolowanego procesu strącania i krystalizacji trudno rozpuszczalnych soli fosforanowych uzyskując jednocześnie efekt ich selektywnego usunięcia ze ścieków przemysłowych, rolniczych bądź komunalnych jest złożonym zagadnieniem technologiczno-aparaturowym [1, 2]. Obok zasadniczego składnika chemicznego rozpatrywanych ścieków – jonów fosforanowych(V) – równie istotny, a czasami nawet decydujący wpływ na przebieg i efekty tego procesu mają także zanieczyszczenia [2, 3]. Część tych zanieczyszczeń, czasami w nieoczekiwany i nie dający się dokładnie przewidzieć teoretycznie sposób (zależny m.in. od ich stężenia, postaci fizycznej, obecności i stężeń innych współobecnych w środowisku składników) inhibituje lub katalizuje przebieg reakcji chemicznej strącania ściśle zintegrowanej z następczymi procesami zarodkowania i wzrostu kryształów produktu. Tym samym obecność zanieczyszczeń w roztworze poddawany procesowi krystalizacji strąceniowej istotnie wpływa na ostateczny kształt kryształów, ich skład ziarnowy, ewentualną aglomerację oraz czystość chemiczną produktu (m.in. efekty współstrącania zanieczyszczeń), a w konsekwencji na możliwości jego praktycznego wykorzystania np. w rolnictwie [4].

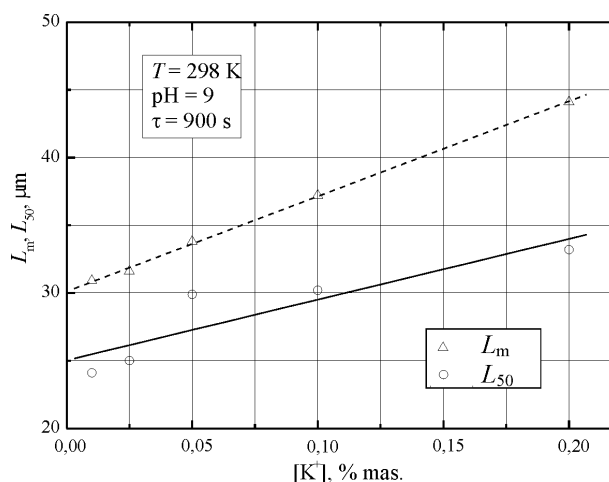
W pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych dotyczących eksperymentalnej, jakościowej i ilościowej identyfikacji wpływu obecności i stężenia jonów potasu w roztworze zasilającym na rezultaty procesu strącania i krystalizacji struwitu (wybrane parametry statystyczne rozkładu ziarnowego produktu: L_m , L_{50} , CV, kształt kryształów) w krystalizatorze laboratoryjnym typu DT MSMPR (*Draft Tube, Mixed Suspension Mixed Product Removal*) o działaniu ciągłym z mieszadłem śmigłowym. Objętość robocza krystalizatora wynosiła 0,6 dm³.

Część doświadczalna

Badania przeprowadzono w temperaturze 298 K przy pH = 9, ustalając za pomocą wartości strumienia wlotowego i wylotowego średni czas przebywania zawiesiny w objętości roboczej krystalizatora $\tau = 900$ s. W roztworze zasilającym krystalizator wprowadzano do układu rozpuszczone reagenty (jony podstawowych substratów reakcji syntezy struwitu) w zadanym stosunku molowym $\text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ = 1 : 1 : 1$ (w %

mas.: 1,0 : 0,256 : 0,190) oraz – dodatkowo – jony potasu (jako chlorek potasu) w ilości od 0,01 do 0,2% mas. Po ustaleniu się w krystalizatorze zadanych wartości parametrów, proces w stanie ustalonym prowadzono jeszcze przez czas równy 5τ . Po upływie tego czasu określano metodami analitycznymi stężenie fazy stałej w zawiesinie kryształów produktu (M_T), rozkład rozmiarów kryształów struwitu (CSD – laserowy analizator cząstek stałych COULTER LS-230), skład chemiczny roztworu macierzystego i fazy stałej (plazmowy spektrometr emisyjny ICP-AES CPU7000 PHILIPS, spektrometr IR PU 9712 PHILIPS) oraz kształt kryształów (analiza obrazu uzyskanego z elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM 5800LV). Stanowisko badawcze i sposób wykonania pomiarów opisano szczegółowo w pracy [5].

Wyniki pomiarów i analiz przedstawiono na rys. 1. Z rysunku tego wynika, że obecność jonów potasu (od 0,01 do 0,2% mas.) w roztworze zasilającym krystalizator powoduje zwiększenie rozmiarów kryształów produktu. Ta tendencja wzrostowa jest wyraźnie widoczna w wartościach obu parametrów statystycznego rozkładu rozmiarów kryształów (CSD) – L_m i L_{50} . W przypadku zasilania krystalizatora DT MSMPR wyłącznie wodnymi roztworami fosforanów – bez dodatku jonów potasu – w porównywalnych warunkach procesowych

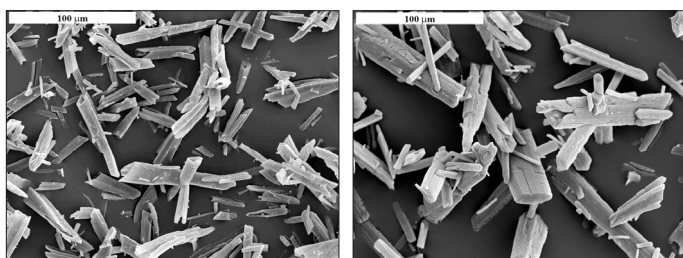


Rys. 1. Wpływ stężenia jonów potasu w roztworze zasilającym krystalizator DT MSMPR na średni rozmiar L_m i rozmiar środkowy L_{50} populacji kryształów struwitu. Średnie stężenie jonów fosforanowych w roztworze macierzystym: $0,012 \pm 0,003\%$ mas. Średnie stężenie kryształów w zawiesinie produktu $M_T = 24,1 \text{ kg m}^{-3}$

otrzymano kryształy struwitu o znacznie mniejszych wartościach rozmiarów średnich [6].

Ze wzrostem stężenia jonów potasu w środowisku strącania i krystalizacji struwitu zwiększa się o ponad 42% średni rozmiar kryształów produktu ($L_m = 30,9 \rightarrow 44,1 \mu\text{m}$). Drugi parametr rozkładu – L_{50} (tzw. środkowy rozmiar kryształów dla podziarna równego 50% mas.) również jednoznacznie potwierdza tę zależność: $L_{50} = 24,1 \rightarrow 33,2 \mu\text{m}$ (wzrost o ok. 38%). Dwudziestokrotne zwiększenie stężenia jonów potasu w roztworze zasilającym krystalizator powoduje ponadto zwiększenie jednorodności składu ziarnowego populacji kryształów produktu. Wartości współczynnika CV ($CV = 100(L_{84} - L_{16})/2L_{50}$, gdzie L – rozmiar kryształów dla podziarna równego odpowiednio 84, 16 i 50% mas.), będącego miarą niejednorodności rozmiarów kryształów, zmniejszyły się od 83,1 do 73,5%.

Na rys. 2 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe populacji kryształów struwitu otrzymanych w wyniku procesu krystalizacji strąceniowej w obecności jonów potasu, których stężenie w roztworze zasilającym wynosiło odpowiednio 0,01% mas. i 0,2% mas. Wyższe stężenie jonów potasu w roztworze zasilającym (a tym samym i w macierzystym) powoduje, że w produkcie obserwuje się przewagę dłuższych i szerszych (grubszych) kryształów struwitu, ale ich pokrój nie zmienia się. Na podstawie wyników pomiarów planimetrycznych 50 kryształów losowo wybranych z otrzymanej populacji określono, że stosunek ich długości L_a do ich szerokości (średnicy) L_b zmienia się w granicach od 5 do 5,3. Proporcja ta utrzymuje stałą wartość niezależnie od stężenia dodawanych jonów potasu. W analizowanej populacji kryształów struwitu są również obecne charakterystyczne w kształcie kryształy rurowe. Według Secklera i van Leeuwena [7] kryształy struwitu najczęściej wykazują ten typ budowy przy wartości pH = 7. W przypadku badanego procesu strącania i krystalizacji struwitu – przy pH = 9 i w obecności jonów potasu – kryształy rurowe pojawiły się w produkcie w znaczącej liczbie, i to tym większej, im wyższe było stężenie jonów potasu w roztworze zasilającym krystalizator. W tych warunkach były one również lepiej wykształcone.



Rys. 2. Zdjęcia mikroskopowe populacji kryształów struwitu otrzymanych w obecności jonów potasu o stężeniu: a) 0,01% mas., b) 0,2% mas. w roztworze zasilającym. Powiększenie 500 \times

Z przykładowych dwóch obrazów mikroskopowych produktów można również wnioskować o mniej niż umiarkowanym stopniu aglomeracji kryształów struwitu. Tym samym można zauważyć, że wytworzone w krystalizatorze DT MSMRP warunki procesowe do strącania jonów fosforanowych i krystalizacji struwitu nie powodowały nadmiernego sklejanie i zraśnięcia się kryształów produktu. Nie zauważono również

znaczących efektów ścierania i łamania się kryształów podczas ich mieszania i cyrkulacji wewnętrznej w objętości roboczej krystalizatora. Widoczne są tylko nieznaczne uszkodzenia kryształów, zaokrąglone naroża oraz lokalne defekty powierzchni cząstek. Należy jednak zwrócić uwagę, że niektóre kryształy rurowe, szczególnie te o stosunkowo dużych rozmiarach, wykazywały wyraźne pęknięcia wzdłuż osi podłużnej, liczne pęknięcia na powierzchni i zdeformowane końce, świadczące o znacznych naprężeniach występujących w ich strukturze. Niektóre z tych kryształów wskutek wystąpienia mechanizmu wzrostu dendrytycznego zostały „przebite” poprzecznie mniejszymi kryształami, i to nawet dwu, trzykrotnie. Tak wykształcone i uformowane w wyniku swobodnego wzrostu kryształy są jednak szczególnie podatne na działanie sił ścinających wywołanych turbulentnym przepływem roztworu, a także na zjawiska nukleacji wtórnej kontaktowej (rozmnażanie dendrytyczne – *dendrical breeding*), szczególnie w przypadkach wysokich wartości stężenia kryształów w zawiesinie.

Wnioski

W wyniku procesu krystalizacji strąceniowej przeprowadzanej w krystalizatorze DT MSMRP otrzymano dobrze wykształcone kryształy struwitu, których średni rozmiar zwiększał się monotonicznie wraz ze wzrostem stężenia jonów potasu w roztworze zasilającym krystalizator: od 30,9 do 44,1 μm , a zatem o ok. 43%. Obecność jonów potasu w środowisku krystalizacji z reakcją chemiczną sprzyjała również poprawie jednorodności populacji kryształów struwitu. Powodowała również, że w produkcie pojawiały się kryształy dłuższe i grubsze, a nawet charakterystyczne kryształy rurowe – ich udział w populacji produktu był tym większy, im większe było stężenie jonów potasu w roztworze zasilającym układ procesowy. Otrzymane produkty wykazywały umiarkowany stopień aglomeracji cząstek. Nie stwierdzono wyraźnych efektów mechanicznego ścierania i łamania się cząstek podczas ich mieszania i cyrkulacji wewnętrznej w krystalizatorze, co związane jest ze stosunkowo niskim stężeniem kryształów w zawiesinie (średnie stężenie kryształów w zawiesinie produktu $M_T = 24,1 \text{ kg m}^{-3}$), skutecznie obniżającym prawdopodobieństwo aktywnych zderzeń pomiędzy cząstkami populacji.

LITERATURA

1. S. Parsons: CEEP Scope Newslett. **41**, 15 (2001).
2. B. Grzmił, J. Wronkowski: Przem. Chem. **83**, 275 (2004).
3. J. Doyle, S. A. Parsons: Wat. Res. **36**, 3925 (2002).
4. L.E. de-Bashan, Y. Bashan: Wat. Res. **38**, 4222 (2004).
5. N. Hutnik, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, J. Gluzińska, A. Matynia: Chemik **61**, 505 (2008).
6. A. Matynia, J. Koralewska, K. Piotrowski, B. Wierzbowska: Chem. Eng. Comm. **193**, nr 2, 160 (2006).
7. M.M. Seckler, M.L.J. van Leeuwen, O. S. L. Bruinsma, G. M. van Rosmalen: Wat. Res. **30**, nr 7, 1589 (1996).

Praca finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2006–2009 jako projekt badawczy rozwojowy R05 053 01 i w latach 2008–2011 jako projekt badawczy własny nr N N209 010834.