

ANDRZEJ MATYNIA  
ROBERT LISZKA  
TOMASZ CIESIELSKI

Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

KRZYSZTOF PIOTROWSKI

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

# Strącanie i krystalizacja struwitu z rozcieńczonych roztworów wodnych w krystalizatorze typu DTM o działaniu ciągłym ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem

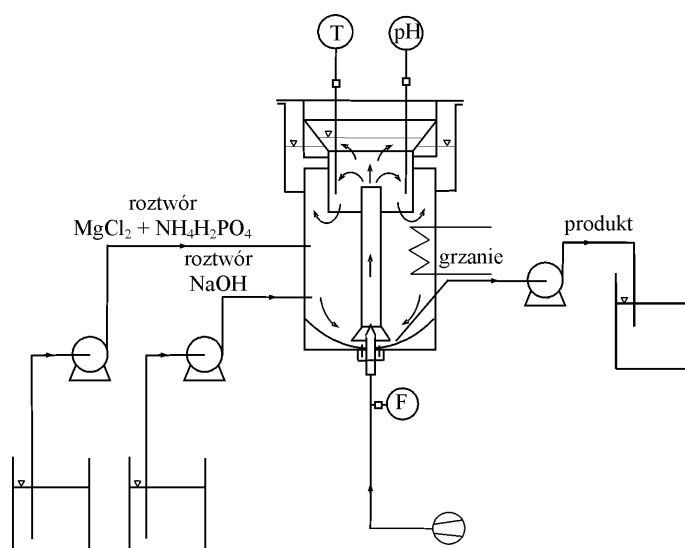
## Wprowadzenie

We wszystkich badanych do tej pory i zastosowanych w praktyce przemysłowej konstrukcjach krystalizatorów ze strumienicą czynnikiem wymuszającym wewnętrzną cyrkulację zawiesiny kryształów była część klarownego roztworu macierzystego, pobierana z przelewu krystalizatora i podawana za pomocą pompy do dyszy zasilającej strumienicę [1, 2]. Alternatywnym rozwiązaniem technicznym może być zastąpienie roztworu macierzystego czynnikiem gazowym [3]. Gaz (np. sprężone powietrze) podawany do dyszy zasilającej układu strumienicowego staje się czynnikiem roboczym wymuszającym cyrkulację wewnętrzną i mieszanie zawiesiny w objętości roboczej aparatu. Przelew krystalizatora i pompa cyrkulacyjna, stwarzające istotne problemy eksploatacyjne, stają się tym samym zbędne. Zaprojektowano i wykonano laboratoryjne stanowisko badawcze z krystalizatorem o działaniu ciągłym typu DTM MSMPR (*Draft Tube Magma, Mixed Suspension Mixed Product Removal*). Stanowisko to przeznaczone jest do badań nad selektywnym, fizykochemicznym odzyskiwaniem fosforanów z roztworów odpadowych (tzw. recykling fosforu) [4, 5], a wydzielane produkty – trudno rozpuszczalne fosforany wapnia lub magnezu w postaci krystalicznej – stanowiąc mogą użyteczny nawóz mineralny [6–9].

Testowany krystalizator DTM MSMPR ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem posiadał objętość roboczą  $V_w = 1,2 \text{ dm}^3$ . Do krystalizatora podawano w sposób ciągły roztwór zasilający o stężeniu 0,2% mas. jonów fosforanowych i – stechiometrycznie – pozostałe reagenty:  $[\text{Mg}^{2+}] = 0,0512$  i  $[\text{NH}_4^+] = 0,0380\%$  mas. Proces prowadzono w temperaturze 298 K, przy pH = 9, 10 i 11 (odczyn środowiska kontrolowano poprzez dozowanie roztworu wodnego NaOH o stałym stężeniu 5% mas.), zakładając średni czas przebywania zawiesiny w objętości roboczej krystalizatora  $\tau = 900\text{--}3600$  s. Poniżej przedstawiono i omówiono wybrane wyniki badań.

## Część doświadczalna

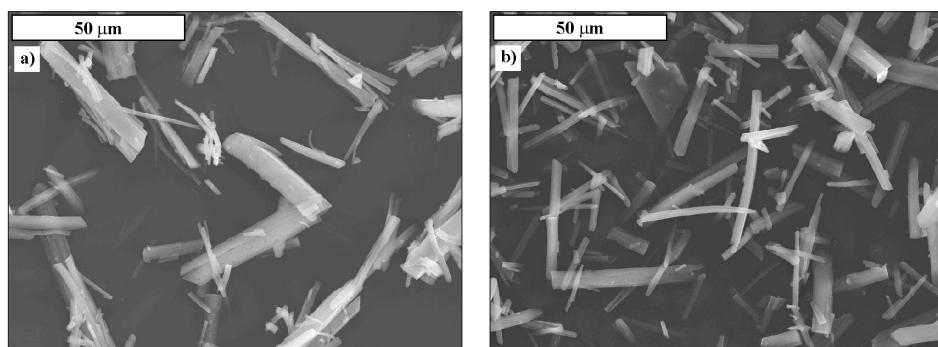
Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rys. 1. Do krystalizatora podawano wstępnie wymieszane reagenty, którymi były: diwodorofosforan(V) amonu, chlorek magnezu i woda zdejonizowana oraz roztwór wodny NaOH zapew-



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego z krystalizatorem DTM MSMPR ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem

niający pożądaną wartość pH środowiska strącania i krystalizacji struwitu. Miejsca wprowadzania reagentów, roztworu alkalizującego i odbioru zawiesiny krystalicznego produktu zaznaczono na rys. 1. Do dyszy zasilającej strumienicę podawano ustalony doświadczalnie, minimalny strumień objętości sprężonego powietrza o wartości  $q_{ve} = 0,37 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ , niezbędny jedynie do utrzymania wszystkich cząstek stałych zawiesiny w ruchu. Intensywność cyrkulacji była zatem również minimalna. Proporcje geometryczne układu strumienicowego oraz jego usytuowanie w krystalizatorze, jak też metodykę wykonania pomiarów i analiz produktów przedstawiono w [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. 20% ( $L_m = 26,0 \rightarrow 21,3 \mu\text{m}$  dla  $\tau = 900$  s). Ze wzrostem bowiem pH rozpuszczalność struwitu maleje, a potencjał jego wytrącania rośnie. Ulega skróceniu również czas indukcji, niezbędny do zainicjowania proce-



Rys. 2. Zdjęcia mikroskopowe populacji kryształów struwitu otrzymanych w krystalizatorze DTM MSMR: a) pH = 9 i b) pH = 11 ( $\tau = 900$  s, powiększenie 1000  $\times$ )

su 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. 60%:  $L_m = 26,0 \rightarrow 42,3$   $\mu\text{m}$ . Zmniejsza się bowiem przesylenie robocze roztworu (przy założeniu niezmienności pozostałych parametrów procesu), a zatem maleje związana z nim nieliniowo szybkość zarodkowania. Dłuższy czas przebywania oznacza również stworzenie korzystniejszych warunków dla stabilnego wzrostu kryształów. Wprawdzie liniowa szybkość wzrostu kryształów również maleje ze spadkiem przesylenia roztworu, niemniej wydłużenie średniego czasu przebywania kryształów w aparacie rekompensuje ten spadek zapewniając dłuższy i bardziej stabilny proces zwiększania rozmiaru przez cząstki. Powoduje jednak także, szczególnie przy dłuższych czasach przebywania, wzrost intensywności ścierania i łamania się dużych kryształów ( $\tau = 3600$  s,  $L_m = 40,3$   $\mu\text{m}$ ).

Tablica 1

Wpływ wybranych parametrów ciągłego procesu strącania i krystalizacji struwitu w krystalizatorze DTM ze strumieniową 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	26,0	19,3	91,4
10	900	22,5	15,5	88,0
11	900	21,3	17,0	82,7
9	1800	42,3	31,4	89,1
9	3600	40,3	31,5	85,7

Roztwór zasilający:  $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,20\%$  mas.,  $[\text{Mg}^{2+}] = 0,0512\%$  mas.,  $[\text{NH}_4^+] = 0,0380\%$  mas.

Roztwór macierzysty:  $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,012 \pm 0,001\%$  mas.

Średnie stężenie kryształów w zawieszynie produktu:  $M_T = 4,80$   $\text{kg m}^{-3}$ .

Z krystalizatora odprowadzano w sposób ciągły kryształy struwitu o zróżnicowanych rozmiarach. Jak wynika z danych zestawionych w tablicy 1, współczynnik CV ( $\text{CV} = 100(L_{84} - L_{16})/2L_{50}$ , gdzie  $L$  – rozmiar kryształów dla podziarna równego odpowiednio 84, 16 i 50% mas.), będący miarą niejednorodności kryształów, przyjmował stosunkowo duże wartości,

mieszczące się w przedziale 82,7–91,4%. Można jednak zauważyć, że zwiększenie wartości pH ( $\text{CV} = 91,4 \rightarrow 82,7\%$ ) i wydłużenie średniego czasu przebywania ( $\text{CV} = 91,4 \rightarrow 85,7\%$ ) wpływa korzystnie na wzrost jednorodności populacji kryształów.

Na rys. 2. zamieszczono przykładowe zdjęcia populacji kryształów struwitu. Wyraźnie widoczne są mniejsze rozmiary cząstek odpowiadające wyższej wartości pH środowiska strącania i krystalizacji. Ze zdjęć kryształów wynika również, że wraz ze zwiększaniem pH środowiska kryształy struwitu stają się cieńsze, nieznacznie rośnie też ich aglomeracja.

W tablicy 1 podano także określoną analitycznie średnią wartość stężenia jonów fosforanowych:  $0,012 \pm 0,001\%$  mas. w poprocesowym roztworze macierzystym odprowadzanym wraz z kryształami produktu. Praktycznie można przyjąć, że stężenie jonów fosforanowych w roztworze macierzystym utrzymywało się na względnie stałym i niskim poziomie. Skuteczność usuwania jonów fosforanowych wynosiła zatem 94–95%.

## Wnioski

Stwierdzono, że laboratoryjny krystalizator DTM MSMR pracował stabilnie w ruchu ciągłym. Otrzymano dobrze wykształcone kryształy struwitu o średnim rozmiarze kryształów większym od 20  $\mu\text{m}$ . Jakość produktu krystalicznego była wyższa od otrzymanego – w porównywalnych warunkach technologicznych – w krystalizatorach ze strumieniową 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 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. A. Matynia: Inż. Ap. Chem. **36**, nr 6, 9 (1997).
2. Z. Rojkowski, J. Synowiec: Krystalizacja i krystalizatory, Warszawa, WNT, 1991.
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 R05 053 01.