

NINA HUTNIK
BOGUSŁAWA WIERZBOWSKA
ANDRZEJ MATYNIA

Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

KRZYSZTOF PIOTROWSKI

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

Wpływ jonów cynku na jakość kryształów struwitu wydzielanego z wodnych roztworów rozcieńczonych w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej

Wprowadzenie

Tanimi, zasobnymi i stosunkowo łatwo dostępnymi wtórnymi źródłami pozyskiwania związków fosforu stają się ostatnio m.in. ścieki komunalne, przemysłowe i rolnicze (gnojowica) (tzw. recykling fosforu) [1]. Do najważniejszych form chemicznych odzyskiwanego w ten sposób fosforu zaliczyć można różne fosforany wapnia (hydroksyapatyt, bruszyt) oraz magnezu i amonu (struwit – $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [2, 3]. Ta ostatnia sól może być nawet wykorzystywana bezpośrednio w rolnictwie jako wartościowy nawóz mineralny [4].

Obok zasadniczego składnika ścieków – jonów fosforanowych, których stężenie zasadniczo determinuje ekonomiczną opłacalność danej technologii recyklingu – istotny wpływ na przebieg i efekty końcowe procesu ich strącania chemicznego wywierają zanieczyszczenia, występujące w różnym składzie, proporcjach i stężeniach w zależności od specyfiki miejsca ich powstawania. Część tych zanieczyszczeń znacząco i w nie zidentyfikowany dotąd teoretycznie sposób wpływa na kinetykę procesu, ostateczny rozmiar i kształt ziaren, ich ewentualną aglomerację oraz czystość chemiczną struwitu [5–7].

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych dotyczących wpływu obecności i stężenia jonów cynku(II) na charakterystykę ziarnową produktu – kryształów struwitu – otrzymanego w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej w krystalizatorze o działaniu ciągłym typu DT MSMRP (*Draft Tube, Mixed Suspension Mixed Product Removal*) z mieszadłem śmigłowym. Objętość robocza krystalizatora wynosiła $0,6 \text{ dm}^3$. Do krystalizatora podawano w roztworze zasilającym reagenty w stosunku molowym $\text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ = 1 : 1 : 1$ (stężenia odpowiednio: 1,0% mas., 0,256% mas. i 0,190% mas.) oraz jony Zn^{2+} (jako chlorek cynku(II)) o stężeniu zawartym w przedziale od $1 \cdot 10^{-5}$ do $10 \cdot 10^{-5}\%$ mas.

Część doświadczalna

Badania przeprowadzono w temperaturze 298 K przy pH = 9, ustalając za pomocą wartości objętościowego strumienia wlotowego i wylotowego średni czas przebywania zawiesiny w objętości roboczej krystalizatora $\tau = 900 \text{ s}$. W roztworze zasilającym krystalizator wprowadzano do układu rozpuszczone reagenty (jony podstawowych substratów reakcji syntezy struwitu) oraz – dodatkowo – jony cynku(II) (jako chlorek cynku ZnCl_2). 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 zawieszynie kryształów produktu (M_T), rozkład rozmiarów kryształów struwitu (CSD – laserowy analizator cząstek stałych COULTER LS–230), skład chemiczny roztworu macierzystego i fazy stałej (według procedur analitycznych stosowanych w *Institute Chemii Nieorganicznej* w Gliwicach) oraz kształt kryształów (analiza obrazu uzyskanego z elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM 5800LV). Stanowisko badawcze i sposób wykonania pomiarów opisano szczegółowo w [5]. Wyniki badań wpływu parametrów procesowych na strącanie i krystalizację struwitu w rozcieńczonych, syntetycznych wodnych roztworach fosforanów – bez dodatku jakichkolwiek jonów zanieczyszczeń – przedstawiono w [8].

Wyniki pomiarów i analiz przedstawiono w tablicy 1. Wynika z niej, że obecność jonów cynku(II) (od $1 \cdot 10^{-5}$ do $10 \cdot 10^{-5}\%$ mas.) w roztworze zasilającym krystalizator powoduje zmniejszenie średnich rozmiarów kryształów produktu. Ta tendencja spadkowa jest wyraźnie widoczna w wartościach obu parametrów statystycznego rozkładu rozmiarów kryształów (CSD) – L_m i L_{50} .

Wraz ze wzrostem stężenia jonów cynku(II) w środowisku strącania i krystalizacji struwitu zmniejsza się o 20% średni

Tablica 1
Wpływ stężenia jonów cynku(II) na parametry rozkładu rozmiarów kryształów struwitu otrzymanego w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej w krystalizatorze DT

Lp.	Stężenie Zn^{2+} w roztworze zasilającym [% mas.]	Charakterystyka kryształów struwitu		
		L_m [μm]	L_{50} [μm]	CV [%]
1	$1 \cdot 10^{-5}$	34,0	26,6	82,7
2	$2 \cdot 10^{-5}$	31,4	24,5	84,0
3	$3 \cdot 10^{-5}$	30,0	21,6	90,5
4	$5 \cdot 10^{-5}$	29,3	21,2	90,0
5	$10 \cdot 10^{-5}$	27,2	19,3	90,4

$T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 9$, $\tau = 900 \text{ s}$

Roztwór zasilający: $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,0\%$ mas., $[\text{Mg}^{2+}] = 0,256\%$ mas.,

$[\text{NH}_4^+] = 0,190\%$ mas.

Średnie stężenie jonów fosforanowych w roztworze macierzystym: $0,011 \pm 0,002\%$ mas.

Średnie stężenie kryształów struwitu w zawieszynie produktu:

$M_T = 24,6 \text{ kg m}^{-3}$

rozmiar kryształów produktu ($L_m = 34,0 \rightarrow 27,2 \mu\text{m}$). Drugi parametr rozkładu – L_{50} (tzw. środkowy rozmiar kryształów dla podziarna równego 50% mas.) również jednoznacznie potwierdza tę tendencję: $L_{50} = 26,6 \rightarrow 19,3 \mu\text{m}$ (spadek o ok. 27%). Dziesięciokrotne zwiększenie stężenia jonów cynku(II) w roztworze zasilającym krystalizator powoduje ponadto zmniejszenie jednorodności składu ziarnowego populacji kryształów produktu. Wartość współczynnika CV, będącego miarą niejednorodności rozmiarów kryształów, zwiększyła się od 82,7 do ok. 90% (o ok. 9%).

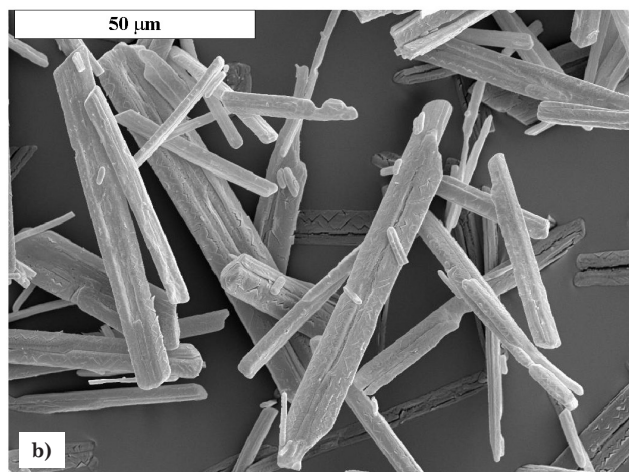
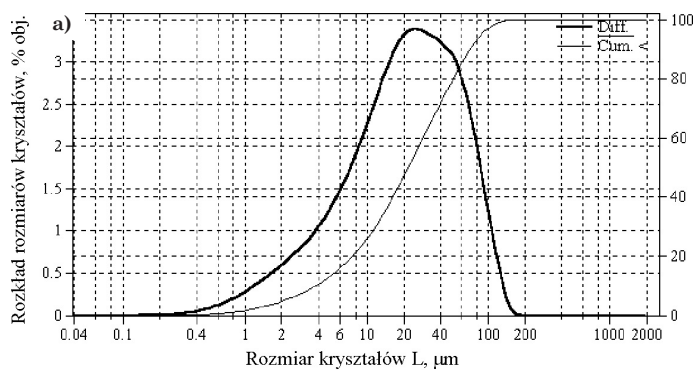
Na rys. 1a przedstawiono przykładowy objętościowy (masowy) rozkład rozmiarów kryształów struwitu (laserowy analizator cząstek stałych COULTER LS-230) otrzymanych przy wartości pH = 9 dla $\tau = 900 \text{ s}$ w obecności $3 \cdot 10^{-5}\%$ mas. jonów cynku(II) w roztworze zasilającym krystalizator (poz. 3 w tabelicy 1). Z krzywej rozkładu różniczkowego wynika, że w jej przebiegu nie występują maksima lokalne. Pozwala to na stwierdzenie, że w całym zakresie rozmiarów kryształów produktu nie mamy do czynienia z nadmierną liczbą cząstek w wybranym przedziale rozmiarów co sugerowałoby występowanie intensywnych zjawisk ścierania lub/i aglomeracji. Największe kryształy struwitu nie przekraczają $160 \mu\text{m}$, natomiast udział kryształów o rozmiarach poniżej $0,4 \mu\text{m}$ wynosi około 10,6%.

Na rys. 1b zamieszczono zdjęcie (elektronowy mikroskop skaningowy) kryształów struwitu których rozkłady rozmiarów przedstawiono na rys. 1a. Na zdjęciu widać, że otrzymano dobrze wykształcone kryształy struwitu, bez nadmiernych uszkodzeń, wzrostów czy aglomeratów. Można zauważyć, że efekty ścierania i łamania się kryształów podczas ich mieszania i cyrkulacji wewnątrz krystalizatora były umiarkowane. Widoczne są tylko zaokrąglone naroża i lokalne defekty powierzchni niektórych cząstek. Tym samym można wnioskować, że stworzone w krystalizatorze DT MSMRP warunki procesowe dla kontrolowanego strącania jonów fosforanowych i krystalizacji struwitu sprzyjały otrzymaniu produktu o dobrej jakości, a skład ziarnowy był wynikiem ustabilizowanej relacji kinetycznej pomiędzy szybkością wzrostu molekularnego i szybkością zarodkowania. Na podstawie pomiarów planimetrycznych 50 kryształów losowo wybranych z otrzymanej populacji określono, że stosunek ich długości L_a do ich szerokości (średnicy) L_b wynosi średnio 8,4. Wartość ta jest stała niezależnie od stężenia obecnych w roztworze jonów cynku(II).

W tabelicy 1 podano określoną analitycznie średnią wartość stężenia jonów fosforanowych ($0,011 \pm 0,002\%$ mas.) w roztworze macierzystym odprowadzanym z krystalizatora wraz z kryształami produktu. Praktycznie można przyjąć, że stężenie jonów fosforanowych w roztworze macierzystym utrzymywało się na względnie stałym i niskim poziomie. Skuteczność usuwania tych jonów w obecności jonów cynku(II) wynosiła zatem 98–99%.

Wnioski

Otrzymano dobrze wykształcone kryształy struwitu, których średni rozmiar zmniejszał się ze wzrostem stężenia jonów cynku(II) w roztworze zasilającym krystalizator: od $34,0$ do $27,2 \mu\text{m}$, a zatem o 20%. Maksymalny rozmiar kryształów struwitu nie przekraczał $160 \mu\text{m}$. Jony cynku(II) obecne w środowisku strącania i krystalizacji powodowały zmniejszenie jednorodności populacji kryształów struwitu. Otrzy-



Rys. 1. Kryształy struwitu otrzymane w obecności jonów cynku(II) o stężeniu $3 \cdot 10^{-5}\%$ mas. z roztworu zawierającego 1,0% mas. jonów fosforanowych(V) (poz. 3 w tabelicy 1): a) rozkład różniczkowy (skala lewa) i skumulowany (skala prawa) rozmiarów kryształów, b) zdjęcie mikroskopowe populacji kryształów, powiększenie 1000×

mane produkty wykazywały mniej niż umiarkowany stopień aglomeracji cząstek. Nie stwierdzono wyraźnych efektów mechanicznego ścierania i łamania się cząstek podczas ich mieszania i cyrkulacji wewnątrz krystalizatora, co związane jest m.in. ze stosunkowo niskim stężeniem kryształów w zawiesinie (średnia wartość $M_T = 24,6 \text{ kg m}^{-3}$). Stężenie jonów fosforanowych zmniejszyło się z 1,0% mas. w roztworze zasilającym krystalizator do $0,011 \pm 0,002\%$ mas. w roztworze macierzystym, co można uznać za bardzo dobry wynik procesu ich usuwania z roztworu.

LITERATURA

1. B. Grzmił, J. Wronkowski: *Przem. Chem.* **83**, 275 (2004).
2. S. Parsons: *CEEP Scope Newslett.* **41**, 15 (2001).
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. N. Hutnik, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia: *Prog. Environ. Sci. Technol.* **2** (2009) – w druku.
7. N. Hutnik, B. Wierzbowska, K. Piotrowski, A. Matynia: *Inż. Ap. Chem.* **48**, nr 4, 54 (2009).
8. A. Matynia, J. Koralewska, K. Piotrowski, B. Wierzbowska: *Chem. Eng. Comm.* **193**, nr 2, 160 (2006).

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.