

Nowe krystalizatory ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem w procesie wydzielania struwitu z wodnych roztworów rozcieńczonych zawierających jony fosforanowe

Andrzej MATYNIA, Agata MAZIENCZUK, Bogusława WIERZBOWSKA, Anna KOZIK – Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław; Krzysztof PIOTROWSKI – Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2010, 64, 11, 747-758

Wstęp

W większości krystalizatorów regulację poziomu przesylenia roboczego osiąga się przez wywołanie w aparacie kontrolowanej wewnętrznej cyrkulacji zawiesiny (krystalizatory typu DTM (*Draft Tube Magma*)) [1]. Ruch zawiesiny powoduje wyrównanie temperatury i stężeń ośrodka, utrzymuje wydzielające się i wzrastające kryształki w zawieszeniu oraz przeciwdziała ich aglomeracji. Urządzeniem mechanicznym wymuszającym wewnętrzną przepływ zawiesiny w aparacie jest zazwyczaj mieszadło lub wewnętrzna pompa cyrkulacyjna. Znacznie prostszym konstrukcyjnie urządzeniem wymuszającym zadaną cyrkulację zawiesiny w krystalizatorze, chociaż wciąż rzadko stosowanym w praktyce, jest strumienica [2 ÷ 4]. W typowych konstrukcjach aparatów ze strumienicą czynnikiem roboczym jest możliwie klarowny roztwór macierzysty pobierany z przelewu krystalizatora i kierowany następnie za pomocą zewnętrznej pompy obiegowej do dyszy zasilającej strumienicy [4 ÷ 7]. Alternatywnym rozwiązaniem może być zastąpienie cyrkulowanego roztworu macierzystego powietrzem. Sprężone powietrze, podawane do dyszy zasilającej, staje się wtedy czynnikiem roboczym wymuszającym cyrkulację wewnętrzną/mieszanie zawiesiny w objętości roboczej aparatu [8 ÷ 14]. W tym przypadku zamknięty system cyrkulacji roztworu macierzystego, obejmujący strefę klarowania i obieg zewnętrzny (z pompą), może być tu zastąpiony systemem otwartym do atmosfery (pobieranie powietrza atmosferycznego przez sprężarkę, jego kompresja, podawanie do dyszy zasilającej strumienicy, rozprężanie w objętości roboczej aparatu, uwalnianie rozprężonego powietrza do atmosfery). W przypadku użycia innego medium niż powietrze atmosferyczne (np. azotu) istnieje możliwość zastosowania obiegu zamkniętego gazowego medium roboczego, w którym sprężarka kompensować będzie straty ciśnienia związane z rozprężaniem medium w aparacie.

Poniżej przedstawiono nowe, oryginalne konstrukcje krystalizatorów ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem, opracowywane z myślą o ich zastosowaniu w procesach ciągłego wytrącania i krystalizacji trudno rozpuszczalnych soli fosforanowych z wodnych roztworów rozcieńczonych. Zaprojektowano i wykonano laboratoryjne instalacje doświadczalne z krystalizatorami o działaniu ciągłym: DTM MSMR (*Draft Tube Magma, Mixed Suspension Mixed Product Removal*) oraz typu FB MSZ (*Fluidized Bed with Mixing Suspension Zone*). Instalacje te są przeznaczone w szczególności do badania wydajności, kinetyki i optymalizacji procesów krystalizacji z reakcją chemiczną wytrącania struwitu ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, MAP) z rozcieńczonych roztworów wodnych, wstępnie oczyszczonych ścieków bytowo-gospodarczych, przemysłowych, gnojowicy itp., zawierających jony fosforanowe(V) [15, 16]. Chemiczne odzyskiwanie fosforanów z roztworów odpadowych zalicza się do tzw. recyklingu fosforu [17 ÷ 19], a uzyskane w wyniku tych procesów produkty – trudno rozpuszczalne sole wapnia lub magnezu w postaci krystalicznej, szczególnie struwit – mogą być wykorzystywane jako nawóz mineralny [20, 21].

Wydzielanie struwitu w proponowanych krystalizatorach ze strumienicą gazowo-cieczową przeprowadzono z wodnych roztworów rozcieńczonych przy zachowaniu stałych parametrów procesowych w każdym z aparatów. Umożliwiło to porównanie jakości otrzymanych produktów i kinetyki krystalizacji struwitu, a także ocenę pracy samych krystalizatorów.

Do obu krystalizatorów podawano w sposób ciągły roztwór zasilający o stężeniu 0,2 lub 1,0% mas. jonów fosforanowych(V) i – w proporcjach stechiometrycznych – pozostałe reagenty, których stężenia wynosiły odpowiednio: $[Mg^{2+}] = 0,0512$ lub $0,256$ i $[NH_4^+] = 0,0380$ lub $0,190$ mas. Proces prowadzono w temperaturze 298K przy wartościach pH = 9, 10 lub 11. Zakładano średni czas przebywania zawiesiny w objętości roboczej krystalizatorów $\tau = 900\text{--}3600$ s. Z rozkładów rozmiarów kryształów (CSD) otrzymanych produktów oszacowano wartości podstawowych parametrów kinetycznych procesu. Do obliczeń przyjęto najbardziej uproszczony model kinetyki procesu krystalizacji masowej w krystalizatorze MSMR (*Mixed Suspension Mixed Product Removal*), tzw. model SIG (*Size Independent Growth*), w którym zakłada się, że w danych warunkach procesowych szybkość wzrostu wszystkich kryształów jest stała i nie zależy od ich rozmiarów. Charakterystykę otrzymanych produktów oraz wyniki obliczeń kinetycznych przedstawiono poniżej.

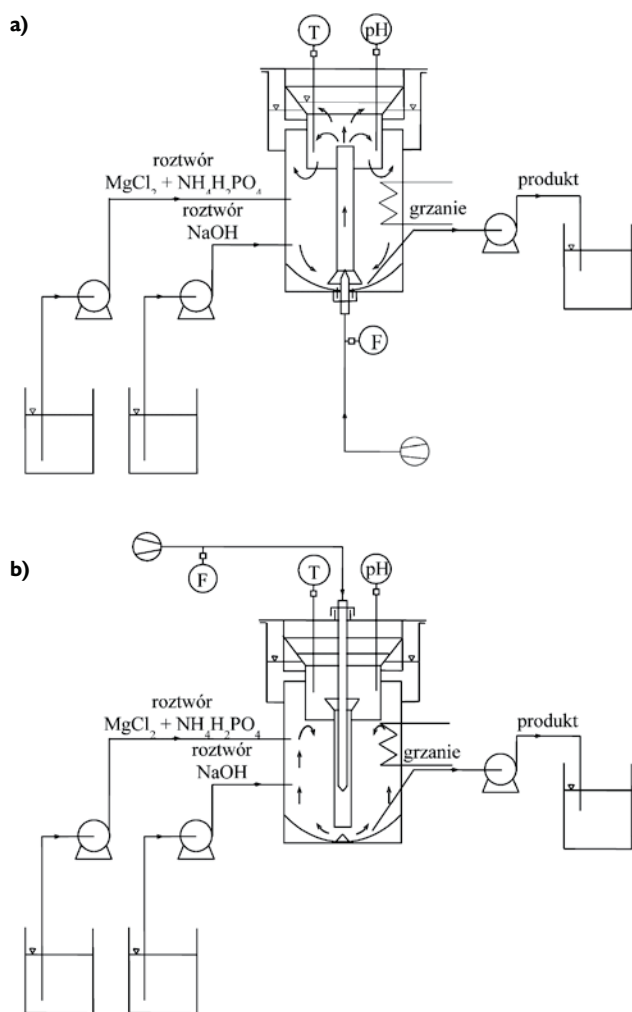
Wyniki badań nad zastosowaniem krystalizatorów ze strumienicą zasilaną roztworem macierzystym w procesie ciągłej krystalizacji z reakcją chemiczną wytrącania struwitu z roztworów rozcieńczonych i ścieku z przemysłu nawozowego przedstawiono w pracach [5 ÷ 7, 22, 23]. Zastosowanie sprężonego powietrza jako czynnika roboczego strumienicy zainstalowanej w krystalizatorze typu DTM MSMR omówiono m. in. w [9, 10, 14], a w krystalizatorze typu FB MSZ – w [11 ÷ 13].

Stanowiska badawcze i metodyka badań

Na rysunku 1 przedstawiono schematy laboratoryjnych instalacji doświadczalnych z krystalizatorem DTM MSMR i FB MSZ. Objętości robocze obu krystalizatorów były jednakowe i wynosiły $1,2\text{ dm}^3$. Sterowanie, kontrola i rejestracja danych pomiarowych odbywały się za pomocą komputera. Sprężone powietrze podawane do dyszy strumienicy zapewniała sprężarka Medic Air 150–25 Silent.

W pierwszym z krystalizatorów sprężone powietrze było kierowane bezpośrednio do dyszy zasilającej strumienicy, zamontowanej w dnie krystalizatora, a ruch zawiesiny w komorze mieszania odbywał się ku górze. W drugiej proponowanej konstrukcji dysza zasilająca układu strumienicowego była usytuowana poniżej swobodnego zwierciadła sklarowanego roztworu macierzystego w krystalizatorze, wewnątrz komory mieszania strumienicy, a ruch sprężonego powietrza odbywał się ku dołowi. Z uwagi na niewielką wartość jednostkowej mocy gazowego strumienia zasilającego, dużą gęstość struwitu (1710 kg/m^3) oraz uwarunkowania hydrauliczne przepływu, w tym przypadku nie wystę-

powoła zjawisko zasysania zawiesiny kryształów do komory mieszania. W tak zdefiniowanych warunkach procesowych tworzyła się warstwa pseudofluidalna kryształów w przestrzeni między komorą mieszania a korpusem krystalizatora.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnej instalacji doświadczalnej z krystalizatorem typu DTM MSMPR (a) oraz typu FB MSZ (b) ze strumienicą gazowo-cieczową

Do krystalizatorów podawano wstępnie wymieszane reagenty, którymi były: diwodorofosforan(V) amonu, chlorek magnezu i woda zdejonizowana oraz roztwór wodny o stężeniu 5% mas. $NaOH$ zapewniający pożądaną wartość pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu. Miejsca wprowadzania reagentów, roztworu alkalinizującego i odbioru zawiesiny krystalicznego produktu zaznaczono na rysunku 1. Do dyszy zasilającej strumienicy podawano ustalony doświadczalnie, minimalny strumień objętości sprężonego powietrza o wartości $0,37 \text{ dm}^3/\text{s}$ (DTM MSMPR) i $0,43 \text{ dm}^3/\text{s}$ (FB MSZ), niezbędny jedynie do utrzymania wszystkich cząstek stałych w ruchu lub w zawieszeniu. Intensywność cyrkulacji i mieszania była zatem również minimalna. Proporcje geometryczne krystalizatorów i układu strumienicowego, szczegółowy ich opis oraz metodykę wykonania pomiarów i analiz produktów przedstawiono szczegółowo w [8].

Proces ciągłego wytrącania i krystalizacji struwitu prowadzono przez czas równy 5τ (licząc od momentu ustabilizowania się zadanych parametrów procesu). Po upływie tego czasu można przyjąć, że uzyskane wartości zawartości kryształów w zawieszynie (M_T), jak i rozkłady ich rozmiarów (CSD) odpowiadają parametrom procesu (tzw. stan stacjonarny). Po separacji kryształów produktu, ich przemyciu i wysuszeniu przeprowadzono analizę chemiczną roztworu macierzystego i fazy stałej, wyznaczono rozkład rozmiarów kryształów (analyzer cząstek stałych COULTER LS-230) oraz wykonano ich zdjęcia (skaningowy mikroskop elektronowy JEOL JSM 5800LV).

Rozkład rozmiarów kryształów uzyskany z analizy granulometrycznej produktu przeliczono na rozkład gęstości ich populacji. Obliczone wartości wykorzystano do wyznaczenia parametrów kinetycznych rozpatrywanego procesu. Przyjęto model kinetyczny dla krystalizatora MSMPR o działaniu ciągłym [1], w którym zakłada się, że proces krystalizacji przebiega w stanie ustalonym w idealnie wymieszanej zawieszynie kryształów. Przy dodatkowym założeniu upraszczającym, że liniowa szybkość wzrostu kryształów nie zależy od ich rozmiarów ($G(L) = G = \text{const}$ dla danego przesylenia, tzw. model SIG), równanie bilansu populacji kryształów można zapisać w postaci [24]:

$$n(L) = n_0 \exp\left(-\frac{L}{G\tau}\right) \quad (1)$$

Równanie umożliwia określenie wartości podstawowych parametrów kinetycznych procesu krystalizacji masowej w idealnym krystalizatorze MSMPR. Zależność graficzna $\ln n(L)$ przybiera w tym przypadku postać linii prostej, której punkt przecięcia z osią rzędną dla $L = 0$ interpretuje się jako $\ln n_0$, natomiast jej nachylenie jako $-1/(G\tau)$. Jeżeli znany jest średni czas przebywania zawiesiny τ w objętości roboczej krystalizatora, liniowa szybkość wzrostu kryształów G może być wyznaczona bezpośrednio z wartości nachylenia tej prostej. Wartość szybkości zarodkowania B oblicza się z wartości gęstości populacji zarodków n_0 i liniowej szybkości wzrostu kryształów G ze wzoru:

$$B = n_0 G \quad (2)$$

Wyniki badań i ich omówienie

Wybrane wyniki badań zestawiono w tabelcy 1. Wynika z niej, że wraz ze wzrostem pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu, rozmiary kryształów produktu maleją. Zwiększenie wartości pH od 9 do 11 powoduje, że średni rozmiar kryształów L_m zmniejsza się nawet dwukrotnie (z ok. 27 do ok. 15 μm dla $\tau = 900 \text{ s}$). Wynika to z faktu, że ze wzrostem pH rozpuszczalność struwitu maleje, a tym samym potencjał jego wytrącania rośnie [15]. Skróceniu ulega również czas indukcji, niezbędny do zainicjowania procesu 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.

Tabela 1

Porównanie wpływu wybranych parametrów technologicznych ciągłego procesu wytrącania i krystalizacji struwitu w wodnych roztworach jonów fosforanowych(V) w krystalizatorach typu DTM MSMPR i FB MSZ na średni rozmiar L_m populacji cząstek produktu, szybkość zarodkowania B i liniową szybkość wzrostu G jego kryształów

Typ krystalizatora	$[PO_4^{3-}]_{\text{weji}}$, % mas.	Parametry procesowe		Parametry wynikowe procesu			Literatura
		pH	τ , s	L_m , μm	G , m/s	B , $1/(\text{s m}^3)$	
DTM MSMPR	0,2	9	900	26,0	$1,41 \cdot 10^{-8}$	$9,1 \cdot 10^7$	[9, 10]
		11	900	21,3	$9,37 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^8$	
		9	3600	41,3	$4,60 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^7$	
	1,0	9	900	27,3	$1,45 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^8$	[14]
		11	900	14,4	$7,69 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^9$	
		9	3600	38,1	$4,83 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^7$	
FB MSZ	0,2	9	900	27,1	$1,34 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^8$	[11, 13]
		11	900	15,1	$7,31 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^9$	
		9	3600	41,2	$3,15 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^7$	
	1,0	9	900	26,1	$1,33 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^8$	[12]
		11	900	14,8	$6,62 \cdot 10^{-9}$	$5,9 \cdot 10^9$	
		9	3600	39,0	$4,21 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^8$	

Temperatura w krystalizatorach: 298 K

Stosunek molowy reagentów $[PO_4^{3-}] : [Mg^{2+}] : [NH_4^+] = 1 : 1 : 1$

Średnie stężenie jonów fosforanowych w poprocesowym roztworze macierzystym: $0,012 \pm 0,002\%$ mas.

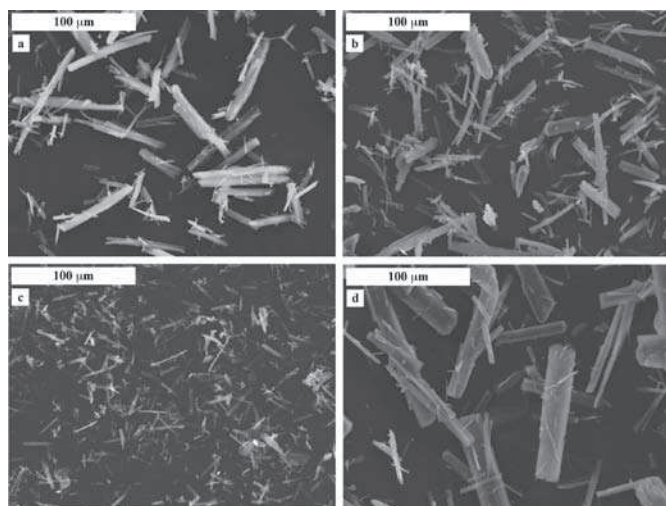
Średnia zawartość fazy krystalicznej w zawieszynie produktu M_T : $4,80 \pm 0,1$ i $24,6 \pm 0,2$ kg kryształów/ m^3 zawiesiny (odpowiednio dla $[PO_4^{3-}]_{\text{weji}} = 0,2$ i $1,0\%$ mas.)

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

Tablica 2

Zależności średniego rozmiaru L_m kryształów struwitu i liniowej szybkości ich wzrostu G od parametrów procesowych w krystalizatorach DTM MSMPR i FB MSZ o działaniu ciągłym

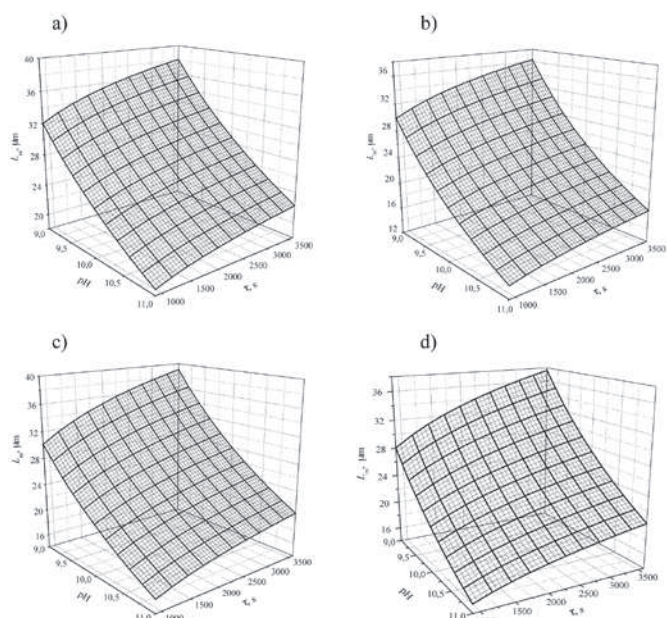
Typ krystalizatora	$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{wej.}}$, % mas.	Korelacja	R^2	Średni błąd względny, %
DTM MSMPR	0,2	$L_m = 4,83 \cdot 10^3 \text{pH}^{-2,67} \tau^{0,125}$, μm (3)	0,775	12,4
		$G = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{pH}^{-3,29} \tau^{-0,907}$, m/s (4)	0,965	11,5
	1,0	$L_m = 5,17 \cdot 10^4 \text{pH}^{-3,83} \tau^{0,141}$, μm (5)	0,978	4,8
		$G = 3,34 \cdot 10^{-2} \text{pH}^{-3,72} \tau^{-0,420}$, m/s (6)	0,989	12,7
	0,2 – 1,0	$L_m = 2,03 \cdot 10^4 \text{pH}^{-3,25} M_T^{-0,133} M_T^{-0,106}$, μm (7)	0,883	10,4
		$G = 2,10 \cdot 10^{-2} \text{pH}^{-3,53} \tau^{-0,914} M_T^{-0,047}$, m/s (8)	0,976	9,5
FB MSZ	0,2	$L_m = 8,94 \cdot 10^3 \text{pH}^{-3,17} \tau^{0,187}$, μm (9)	0,933	7,3
		$G = 6,68 \cdot 10^{-4} \text{pH}^{-1,89} \tau^{-0,975}$, m/s (10)	0,948	12,8
	1,0	$L_m = 5,68 \cdot 10^3 \text{pH}^{-3,07} \tau^{0,211}$, μm (11)	0,960	5,6
		$G = 3,41 \cdot 10^{-3} \text{pH}^{-2,89} \tau^{-0,894}$, m/s (12)	0,948	9,4
	0,2 – 1,0	$L_m = 7,53 \cdot 10^3 \text{pH}^{-3,12} \tau^{0,199} M_T^{-0,023}$, μm (13)	0,946	6,5
		$G = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{pH}^{-2,39} \tau^{-0,934} M_T^{-0,025}$, m/s (14)	0,942	14,1
Zakres stosowania: pH = 9 – 11, $\tau = 900 - 3600$ s, $M_T = 4,8 - 25,0$ kg struwitu/m ³ zawiesiny				



Rys. 2. Przykładowe zdjęcia mikroskopowe kryształów struwitu otrzymane z krystalizatorów DTM MSMPR (a) i FB MSZ (b ÷ d) ze strumienicą gazowo-cieczową: a) $L_m = 26,0 \mu\text{m}$ (pH = 9, $\tau = 900$ s), b) $L_m = 27,1 \mu\text{m}$ (pH = 9, $\tau = 900$ s), c) $L_m = 15,1 \mu\text{m}$ (pH = 11, $\tau = 900$ s), d) $L_m = 41,2 \mu\text{m}$ (pH = 9, $\tau = 3600$ s) przy zasilaniu krystalizatorów roztworem o stężeniu 0,2% mas. jonów $[\text{PO}_4^{3-}]$. Powiększenie 500x

Jednoczesny wpływ pH środowiska w zakresie 9 – 11 i średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorach $900 < \tau < 3600$ s na średni rozmiar kryształów struwitu opracowano w postaci korelacji (równania (3), (5), (9) i (11)), które przedstawiono w tabelicy 2. Podano wartości współczynników korelacji R^2 dziewięciu wyników pomiarów dla zasilania krystalizatorów roztworem o stężeniu 0,2 lub 1,0% mas. PO_4^{3-} oraz wartości średniego błędę względnego. Graficzny przebieg tych zależności przedstawiono na rysunku 3. Uwzględnienie w opracowanych równaniach dodatkowej zmiennej – zawartości kryształów struwitu M_T w mieszanej w krystalizatorze zawieszynie – prowadzi do zależności (7) i (13), odpowiednio dla krystalizatora DTM MSMPR i FB MSZ (tab. 2).

Z analizy danych (tab. 1 i 2, rys. 2 i 3) wynika, że odprowadzając z krystalizatorów produkty niejednorodne o zróżnicowanych rozmiarach cząstek. Współczynnik niejednorodności CV populacji kryształów przyjmował wysokie wartości w przedziale $80 \div 100\%$ [9 ÷ 14]. Można zauważyć ogólnie, że ze wzrostem wartości pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu, jednorodność populacji jego kryształów malała. Podobnie wpłynęło wydłużenie czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze. Można sądzić, że jest to efekt złożonego, sumarycznego wpływu pH i średniego czasu przebywania zawiesiny oraz ścierania i łamania się kryształów na poziom przesylenia roztworu macierzystego. Oryginalne konstrukcje krystalizatorów (brak części ruchomych), sposób ich pracy (mieszanie za pomocą sprężonego powietrza, warstwa pseudofluidalna kryształów) oraz mała zawartość fazy stałej w zawieszynie ($M_T = 4,8 - 25$ kg struwitu/m³ zawiesiny) nie przyczyniały się do nadmiernej ścierania i łamania się kryształów (rys. 2). Zaobserwowano pojedyncze połamane kryształy, uszkodzenia ich powierzchni, zaokrąglone naroża, ale liczba tych kryształów nie była zbyt duża.



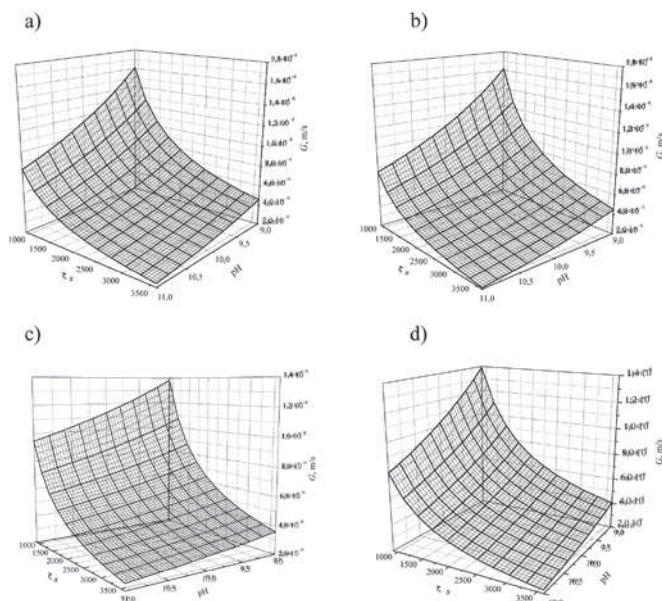
Rys. 3. Wpływ pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu oraz średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorach DTM MSMPR (a, b) i FB MSZ (c, d) na średni rozmiar L_m kryształów produktu. Stężenie jonów fosforanowych w roztworze zasilającym krystalizatory: 0,2% mas. (a, c) i 1,0% mas. (b, d)

Świadczy to korzystnie o warunkach procesowych, jakie stworzono w krystalizatorach dla zarodkowania i wzrostu kryształów struwitu. Biorąc pod uwagę wszystkie składowe procesy wytrącania i krystalizacji struwitu można zauważyć, że głównym czynnikiem wpływającym na rezultaty procesu jest przesylenie roztworu, bardzo silnie zależne (przy stałym składzie roztworu zasilającego, stałej temperaturze oraz stałej intensywności mieszania/cyrkulacji) od pH środowiska i średniego czasu przebywania zawiesiny w objętości roboczej krystalizatora.

Na zamieszczonych na rysunku 2 zdjęciach kryształów produktów wyraźnie widoczne są mniejsze rozmiary cząstek odpowiadające wyższej wartości pH, środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu (rys. 2c). Z analizy obrazów wynika również, że wraz ze zwiększaniem pH kryształy struwitu stają się także cieńsze, nieznacznie wzrasta też stopień ich aglomeracji. Z wydłużeniem średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze, kryształy stają się lepiej wykształcone, o większych rozmiarach (rozmiary niektórych cząstek nawet powyżej 200 μm) i mniej zaglomerowane (rys. 2d).

W tabelicy 1 podano określoną analitycznie średnią wartość stężenia jonów fosforanowych: $0,012 \pm 0,002\%$ mas. w poprocesowym roztworze macierzystym odprowadzonym z krystalizatorów wraz z kryształami produktu. Można przyjąć, że stężenie jonów fosforanowych w roztworze macierzystym utrzymywało się na względnie stałym i niskim poziomie. Skuteczność usuwania jonów fosforanowych wynosiła zatem $93 \div 94\%$ ($[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{wej.}} = 0,2\%$ mas.) lub $98 \div 99\%$ ($[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{wej.}} = 1,0\%$ mas.).

Analizując dane kinetyczne przedstawione w tabelicy 1 można zauważyć spadek wartości liniowej szybkości wzrostu kryształów G wraz ze wzrostem wartości pH środowiska oraz z wydłużaniem średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze. Ogólnie wyższe wartości szybkości wzrostu kryształów obserwuje się dla najkrótszych średnich czasów ich przebywania w aparacie, co zgodne jest z obserwacjami dotyczącymi klasycznych, ciągłych procesów krystalizacji masowej. Średnia wartość G dla $\tau = 900$ s wynosi $1,43 \times 10^{-8}$ i $1,34 \times 10^{-8}$ m/s, a dla $\tau = 3600$ s – tylko $4,72 \times 10^{-9}$ i $3,68 \times 10^{-9}$ m/s, odpowiednio w krystalizatorze DTM MSMPR i FB MSZ. Z kolei, względny spadek wartości szybkości wzrostu kryształów, spowodowany zwiększaniem wartości pH środowiska od 9 do 11 ($\tau = 900$ s), wynosi odpowiednio 33 i 47% oraz 45 i 50% dla $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{wej.}} = 0,2$ i 1,0% mas. Nie jest to zjawisko korzystne. Znaczący spadek wartości tej szybkości skutkuje bowiem otrzymywaniem produktu o wyraźnie mniejszych rozmiarach kryształów (tab. 1) [9 ÷ 14]. Jednoczesny wpływ pH środowiska w zakresie $9 \div 11$ i średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorach $900 < \tau < 3600$ s na liniową szybkość wzrostu kryształów struwitu przedstawiono w postaci korelacji (równania (4), (6), (10) i (12)), które zamieszczono w tabelicy 2 i przedstawiono na rysunku 4. Dodatkowy wpływ zawartości fazy stałej M_T w poszczególnych krystalizatorach ujęto w zależnościach (8) i (14).



Rys. 4. Wpływ pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu oraz średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorach DTM MSMPR (a, b) i FB MSZ (c, d) na liniową szybkość wzrostu G kryształów produktu. Stężenie jonów fosforanowych w roztworze zasilającym krystalizatory: 0,2% mas. (a, c) i 1,0% mas. (b, d)

Szybkość zarodkowania B , podobnie jak liniowa szybkość wzrostu kryształów G , maleje wraz z wydłużeniem średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze. Wydłużanie bowiem tego czasu istotnie obniża poziom przesylenia roboczego w układzie procesowym. Przykładowo, wydłużenie τ z 900 do 3600 s powoduje, że szybkość zarodkowania maleje kilka, a nawet kilkanaście razy, w zależności od pH, stężenia jonów fosforanowych w roztworze zasilającym krystalizatory i typu krystalizatora (tab. 1, rys. 4). Natomiast ze wzrostem wartości pH środowiska (w zakresie od 9 do 11) szybkość zarodkowania, przeciwnie niż szybkość wzrostu kryształów, zwiększa swoje wartości od 5

do 10 razy. Większa szybkość zarodkowania oznacza więcej drobnych cząstek w zawieszynie, a w rezultacie mniejszy średni rozmiar kryształów produktu.

Porównując wyniki badań i obliczeń (tab. 1 i 2, rys. 3 i 4) można zauważyć, że spadkowi wartości obu analizowanych parametrów kinetycznych, B i G , wraz z wydłużaniem średniego czasu przebywania, towarzyszy wzrost rozmiaru L_m kryształów produktu. Mniejsze wartości liniowej szybkości wzrostu są bowiem kompensowane z nadmiarem dłuższym czasem kontaktu kryształów z przesyconym roztworem macierzystym. Jednocześnie zmniejszające się wartości szybkości zarodkowania również korzystnie wpływają na proces wzrostu fazy krystalicznej i ustalający się w tych warunkach skład ziarnowy zawiesiny. W efekcie wytwarzają się bardziej dogodne warunki wymiany masy pomiędzy fazą ciekłą a fazą stałą, zapewniające dodatkowo stabilniejszy wzrost kryształów. W warunkach procesowych, charakteryzujących się stosunkowo długim średnim czasem przebywania zawiesiny w krystalizatorze, wytwarzany jest produkt o wyższej jakości. Wówczas jednak jednostkowa wydajność procesu jest mała, a tym samym i niższa jest efektywność ekonomiczna instalacji produkcyjnej.

Z porównania rezultatów badań w obu testowanych krystalizatorach wynika, że w porównywalnych warunkach procesowych, zarówno średni rozmiar L_m kryształów otrzymanych produktów, jak i jednorodność ich populacji były do siebie zbliżone. Różnice wartości L_m zawierały się w granicach $1 \div 2 \mu\text{m}$ (rys. 3), a różnice współczynników niejednorodności kryształów CV nie przekraczały 10%. Różnice kształtu i pokroju kryształów, stopnia ich aglomeracji i uszkodzeń mechanicznych nie były również znaczące (rys. 2a, b). Ogólnie można przyjąć, że jakość kryształów struwitu odprowadzanych z obu krystalizatorów była podobna. Ocenic ją można jako dobrą, szczególnie w porównaniu z jakością produktów otrzymanych (w porównywalnych warunkach) z krystalizatorów ze strumienicą zasilaną roztworem macierzystym [5 ÷ 7, 22, 23]. Średni rozmiar L_m kryształów był tu nawet dwukrotnie większy. W testowanych nowych konstrukcjach krystalizatorów zyskano tym samym korzystniejsze warunki do wymiany masy między powstającą i rosnącą fazą stałą a przesyconym roztworem macierzystym, przy równoczesnym wyeliminowaniu źródła intensywnego niszczenia kryształów, jakim była pompa cyrkulacyjna obiegu zewnętrznego.

W krystalizatorze FB MSZ zanotowano mniejsze wartości liniowej szybkości wzrostu G kryształów (rys. 4) i większe wartości szybkości zarodkowania B (tab. 1). Ponieważ wartości te są obliczone z rozkładu rozmiarów kryształów produktów (model kinetyki SIG MSMPR), należy sądzić, że jest to efekt sumarycznego oddziaływania wszystkich składowych procesu w danym krystalizatorze: od wytworzenia przesylenia, przez jego rozładowanie w mieszanej i cyrkulującej zawieszynie (DTM MSMPR) lub w warstwie pseudofluidalnej (FB MSZ), po odbiór kryształów w roztworze o resztkowym przesyleniu. Można sądzić, że pierwotną przyczyną różnic wartości parametrów kinetycznych jest odmienna hydrodynamika zawiesiny w obu krystalizatorach. W krystalizatorze FB MSZ zawieszina kryształów nie jest intensywnie mieszana. Istnieje zatem większe prawdopodobieństwo występowania lokalnych gradientów przesylenia (a tym samym większe odstępstwa od idealnego krystalizatora MSMPR), co rzutuje na intensywność zarodkowania, a w konsekwencji na rozkład rozmiarów kryształów produktu. W rezultacie, obliczone z tego rozkładu wartości parametrów kinetycznych są obarczone stosunkowo dużym błędem przyjętego modelu kinetyki.

Podsumowanie i wnioski

Prezentowano dwie nowe konstrukcje krystalizatorów o działaniu ciągłym, w których ruch zawiesiny wewnątrz każdego z nich wymuszała strumienica zasilana sprężonym powietrzem. Krystalizatory przeznaczone są do prowadzenia procesów krystalizacji z reakcją chemiczną strącania trudno rozpuszczalnych soli fosforanowych, głównie struwitu

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. W przypadku pierwszej konstrukcji (krystalizator typu DTM MSMMPR), dysza zasilająca strumienicy była zamontowana w dnie krystalizatora – proces przebiegał w mieszanej i cyrkulującej wewnątrz aparatu zawieszinie. W drugiej konstrukcji (krystalizator typu FB MSZ), dysza zasilająca strumienicy była usytuowana poniżej zwierciadła sklarowanego roztworu macierzystego w krystalizatorze – wytrącanie i krystalizacja struwitu przebiegały w samorzutnie wykształconej warstwie pseudofluidalnej kryształów unoszonych barbotującym, rozprężającym się powietrzem. W obu typach krystalizatorów o identycznej objętości roboczej $1,2 \text{ dm}^3$ przeprowadzono badania wytrącania i krystalizacji struwitu z rozcieńczonych roztworów wodnych zawierających 0,2 lub 1,0% mas. jonów fosforanowych. Proces prowadzono w warunkach stechiometrycznych (proporcje reagentów), w temperaturze 298 K, przy pH 9, 10 lub 11 i średnim czasie przebywania zawiesziny w objętości roboczej krystalizatora, wynoszącym od 900 do 3600 s.

Oba krystalizatory pracowały stabilnie w ruchu ciągłym. Otrzymano dobrze wykształcone kryształy struwitu o średnim rozmiarze $L_m 14 \div 41 \mu\text{m}$. Stwierdzono, że zwiększenie wartości pH (od 9 do 11) środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu w krystalizatorach powodowało prawie dwukrotne zmniejszenie średniego rozmiaru kryształów. Natomiast wydłużenie średniego czasu przebywania zawiesziny w krystalizatorach z 900 do 3600 s powodowało znaczące zwiększenie (nawet o 50%) tego rozmiaru. Z krystalizatorów odprowadzono produkty o malej jednorodności kryształów. Z analizy rezultatów badań w obu testowanych krystalizatorach wynika, że w porównywalnych warunkach procesowych, średni rozmiar kryształów produktów i ich jednorodność były do siebie zbliżone. Również różnice kształtu i pokroju kryształów, ich aglomeracja i stopień ścierania nie były znaczące.

Do obliczeń parametrów kinetycznych procesu przyjęto najprostsz model kinetyki dla idealnego krystalizatora MSMMPR. Stwierdzono, że wartości liniowej szybkości wzrostu kryształów struwitu zawierały się w zakresie $2,06 \cdot 10^{-9} \div 1,41 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$, natomiast szybkość zarodkowania w przedziale $1,5 \cdot 10^7 \div 5,9 \cdot 10^8 \text{ 1/(sm}^3\text{)}$. Wraz z wydłużaniem średniego czasu przebywania wartości obu parametrów kinetycznych malały. Jednak dłuższy czas kontaktu kryształów z przesyconym roztworem kompensował z nadmiarem mniejsze szybkości ich wzrostu. Dzięki temu w produkcie pojawiły się kryształy o większych rozmiarach. Ze wzrostem pH natomiast zwiększała się szybkość zarodkowania i jednocześnie malała liniowa szybkość wzrostu. W rezultacie otrzymano produkt o wyraźnie mniejszych rozmiarach kryształów. W krystalizatorze FB MSZ zanotowano wyższe wartości szybkości zarodkowania i niższe wartości liniowej szybkości wzrostu niż w krystalizatorze DTM MSMMPR. Należy sądzić, że zasadniczą przyczyną tych rozbieżności jest odmienna hydrodynamika zawiesziny w obu krystalizatorach. W wytwarzanej w krystalizatorze FB MSZ warstwie pseudofluidalnej kryształów nie występuje tak intensywne mieszanie, jak w cyrkulującej zawieszinie w krystalizatorze DTM MSMMPR. Odstępstwa od przyjętego do obliczeń modelu kinetyki SIG MSMMPR są tu znacznie większe.

Jednoczesny wpływ pH środowiska i średniego czasu przebywania zawiesziny w krystalizatorach, a także zawartości kryształów w zawieszinie na średni rozmiar kryształów produktu i liniową szybkość ich wzrostu opracowano w postaci stosownych korelacji, które zestawiono w tablicy 2. Graficzny przebieg tych zależności przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

Proponowane krystalizatory ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem, uwzględniając prostotę ich konstrukcji i niezawodność działania, mogą być rekomendowane do odzyskiwania jonów fosforanowych z roztworów rozcieńczonych w procesie recyklingu fosforu.

**Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2008 – 2011 i 2009 – 2012 jako projekt badawczy własny
NN209 010834 i NN209 117437**

Literatura

- Mullin J.W.: *Crystallization*, Butterworth–Heinemann, Oxford 1993.
- Rojkowski Z., Synowiec J.: *Krystalizacja i krystalizatory*, WNT, Warszawa 1991.
- Synowiec P.: *Krystalizacja przemysłowa*, WNT, Warszawa 2008.
- Matynia A.: *Krystalizatory ze strumienicą*. Inż. Ap. Chem. 1997, **36**(6), 9.
- Koralewska J., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A.: *Nucleation and crystal growth rates of struvite in DTM type crystallizer with jet–pump of descending suspension flow in a mixing chamber*. Am. J. Agril. Biol. Sci. 2007, **2**, 260.
- Koralewska J., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A.: *Reaction–crystallization of struvite in a continuous liquid jet–pump DTM MSMMPR crystallizer with upward circulation of suspension in a mixing chamber – an SDG kinetic approach*. Chem. Eng. Technol. 2007, **30**, 1576.
- Koralewska J., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A.: *Kinetics of reaction–crystallization of struvite in the continuous Draft Tube Magma type crystallizers – influence of different internal hydrodynamics*. Chinese J. Chem. Eng. 2009, **17**, 330.
- Matynia A., Piotrowski K., Ciesielski T., Liszka R.: *Nowe rozwiązania konstrukcyjne krystalizatorów ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem w technologii recyklingu fosforu*. Przem. Chem. 2009, **88**, 505.
- Matynia A., Piotrowski K., Liszka R., Ciesielski T.: *Reaction crystallization of struvite in a continuous DTM type crystallizer with jet–pump driven by compressed air*. Proceedings of 36th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, 2009, CD–ROM No. 067, 067.1.
- Matynia A., Liszka R., Ciesielski T., Piotrowski K.: *Strącanie i krystalizacja struwitu z rozcieńczonych roztworów wodnych w krystalizatorze typu DTM o działaniu ciągłym ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem*. Inż. Ap. Chem. 2009, **48**(4), 83.
- Matynia A., Liszka R., Ciesielski T., Piotrowski K.: *Zastosowanie krystalizatora o działaniu ciągłym ze strumienicą zasilaną sprężonym powietrzem do odzyskiwania jonów fosforanowych z roztworów rozcieńczonych*. Inż. Ap. Chem. 2009, **48**(5), 75.
- Liszka R., Ciesielski T., Piotrowski K., Mazieńczyk A., Matynia A.: *Application of a continuous FB MSZ type crystallizer with jet pump driven by compressed air for recovery of phosphate ions from their diluted water solution*. Proceedings of 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranské Matliare, Slovakia, 2010, CD–ROM, 149.
- Ciesielski T., Liszka R., Piotrowski K., Matynia A., Mazieńczyk A., Kozik A.: *Reaction crystallization of struvite in a continuous FB MSZ type crystallizer with jet pump driven by compressed air*, Proceedings of 19th International Congress of Chemical and Process Engineering. Prague, Czech Republic, 2010, CD–ROM No. 0429, 0429.1.
- Matynia A., Mazieńczyk A., Wierzbowska B., Kozik A., Piotrowski K.: *Continuous DTM type crystallizer with a compressed air driven jet–pump for removing phosphates from wastewaters*. Pol. J. Chem. Technol. 2011, **13** – w druku.
- Parsons S.A.: *Recent scientific and technical developments: struvite precipitation*. CEEP Scope Newslett. 2001, **41**, 15.
- Doyle J., Parsons S.A.: *Struvite formation, control and recovery*. Wat. Res. 2002, **36**, 3925.
- Grzmił B., Wronkowski J.: *Technologie usuwania i odzyskiwania fosforanów ze ścieków*. Przem. Chem. 2004, **83**, 275.
- Goździa K., Wzorek Z., Jodko M., Nowak A.K.: *Struwit – metody wytwarzania*. Chemik 2004, **57**, 317.
- Matynia A., Koralewska J., Piotrowski K., Wierzbowska B.: *The influence of process parameters on struvite continuous crystallization kinetics*. Chem. Eng. Comm. 2006, **193**, 160.
- Bridger G.: *Fertiliser value of struvite*, CEEP Scope Newslett. 2001, **43**, 3.
- de–Bashan L.E., Bashan Y.: *Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer*. Wat. Res. 2004, **38**, 4222.
- Matynia A., Hutnik N., Piotrowski K., Wierzbowska B., Koralewska J.: *Recovery of phosphate ions by continuous precipitation and crystallization of struvite in DTM type crystallizer with jet pump*. Progr. Environ. Sci. Technol. 2009, **2**, 986.

23. Koralewska J., Hutnik N., Wierzbowska B., Piotrowski K., Matynia A.: *Wydzielanie struwitu z roztworów rozcieńczonych w krystalizatorze DTM ze strumienicą o zstępującym ruchu zawiesiny w komorze mieszania*. Przem. Chem. 2010, **89**, 1087.
24. Randolph A.D., Larson M.A.: *Theory of Particulate Processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*. Academic Press, New York 1988.

Prof. dr hab. inż. Andrzej MATYNIA jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (1970). Profesor zwyczajny na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Specjalizuje się w technologii chemicznej nieorganicznej oraz inżynierii chemicznej i procesowej, a Jego zainteresowania naukowe i techniczne to krystalizacja masowa z roztworów, konstrukcja krystalizatorów i projektowanie procesowe. Jest autorem i współautorem ponad 260 prac opublikowanych, 15 patentów oraz 13 wdrożeń przemysłowych.

Mgr inż. Agata MAZIENIŃCZUK w 2009 r. ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Jest asystentem w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej. Specjalność – technologia chemiczna nieorganiczna i inżynieria procesowa. Jest współautorem 4 prac opublikowanych.

Dr inż. Bogusława WIERZBOWSKA absolwentka Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (1973) jest adiunktem w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej. Specjalizuje się w technologii chemicznej nieorganicznej, a w szczególności w zagadnieniach kinetyki procesów krystalizacji masowej z roztworów. Jest współautorem ok. 140 artykułów opublikowanych w czasopismach, 5 patentów i 7 wdrożeń przemysłowych.

Mgr inż. Anna KOZIK ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej (2010). Jest doktorantem w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej. Specjalność – inżynieria chemiczna. Jest współautorem 2 prac opublikowanych.

Dr inż. Krzysztof PIOTROWSKI ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach (1997). Obecnie jest adiunktem w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Śląskiej. Specjalizuje się w modelowaniu procesów inżynierii chemicznej, w szczególności kinetyki krystalizacji z reakcją chemiczną. Jest współautorem ok. 130 artykułów opublikowanych w czasopismach krajowych i zagranicznych.

Chemiczny Polski Nobel 2010

Już po raz 19. Fundacja na Rzecz Nauki Polskiej uhonorowała najwybitniejszych polskich naukowców nagrodami, które ze względu na swoją rangę, nazywane są polskimi Nobelami. Tegorocznym laureatem w obszarze nauk ścisłych jest wybitny polski chemik **prof. dr hab. Tadeusz Marek Krygowski** z Uniwersytetu Warszawskiego.

Fundacja na rzecz Nauki Polskiej doceniła prof. dr hab. Tadeusza Marka Krygowskiego za stworzenie metody ilościowego określania aromatyczności związków organicznych. Opracowana przez prof. Krygowskiego nowa metoda ilościowego charakteryzowania związków aromatycznych, jaką jest indeks HOMA, zyskała już uznanie międzynarodowej społeczności naukowej i jest odkryciem o fundamentalnym znaczeniu dla rozwoju chemii. Aromatyczne związki organiczne stanowią dużą i ważną grupę związków chemicznych. Mają one ogromne znaczenie w życiu codziennym, począwszy od przemysłu chemicznego (produkcja polimerów, detergentów, materiałów wybuchowych), poprzez medycynę (przemysł farmaceutyczny), a skończywszy na ich znaczeniu biologicznym (składniki zasadowe DNA i RNA mają charakter aromatyczny). Badania, których celem było znalezienie ogólnej definicji aromatyczności, od dłuższego czasu stanowiły poważne wyzwanie dla współczesnej chemii - aromatyczność wpływa, poprzez strukturę geometryczną cząsteczki, na jej właściwości fizyczne, chemiczne oraz biologiczne. Nagroda Fundacji na rzecz Nauki Polskiej nie jest pierwszym zaszczytnym wyróżnieniem dla Profesora, który opublikował w swojej karierze 270 oryginalnych prac naukowych i należy do ścisłej czołówki najbardziej cytowanych polskich naukowców. Otrzymał także wiele innych nagród za wybitne osiągnięcia, m.in.: Medal Jana Zawadzkiego (2001), Nagrodę Premiera (2002), Medal Marii Curie - Skłodowskiej (2004), Medal im. Jędrzeja Śniadeckiego (2008). Jest również Członkiem Honorowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego (2005).

Krzyż Oficerski Orderu Odrodzenia Polski dla Profesora Jacka Kijeńskiego



Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej Bronisław Komorowski, nadał order i odznaczenia zasłużonym działaczom oraz członkom Stowarzyszenia Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów. Aktu dekoracji, w imieniu Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej, dokonał, podczas otwarcia IV Międzynarodowej Warszawskiej Wystawy Innowacji – IWIS 2010, Sekretarz Stanu minister Olgierd Dziekoński.

Za wybitne zasługi w działalności na rzecz Stowarzyszenia Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów, za osiągnięcia w pracy naukowej i publicystycznej **KRZYŻEM OFICERSKIM ORDERU ODRODZENIA POLSKI** odznaczony został **prof. Jacek KIJENSKI**, prezes ZG SITPChem, członek Rady Programowej miesięcznika CHEMIK nauka • technika • rynek.

Gratulujemy!