

# Wytrącanie i krystalizacja struwitu w obecności jonów żelaza(III)

Nina HUTNIK, Andrzej MATYNIA, Bogusława WIERZBOWSKA – Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2010, 64, 12, 816-823

## Wstęp

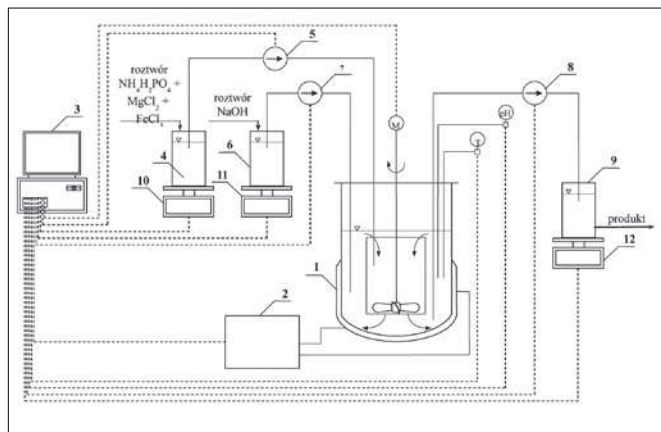
Jedną z możliwości odzyskiwania fosforanów z roztworów odpadowych, ścieków komunalnych, przemysłowych, gnojowicy itp. jest chemiczne ich wytrącanie w postaci trudno rozpuszczalnych soli [1, 2]. Efekt końcowy tego procesu – populacja kryształów o określonej czystości chemicznej i składzie ziarnowym, otrzymywana z zadowalającą wydajnością – zależy od wielu parametrów związanych ze środowiskiem, w którym te procesy przebiegają, od wartości tych parametrów, a także od przyjętych rozwiązań aparaturowych [3 ÷ 7]. Jednym z czynników wpływających na przebieg procesu, a w konsekwencji na jakość odbieranego produktu, są zanieczyszczenia obecne w roztworach odpadowych, głównie jony metali, siarczany(VI), azotany(V), fluorki, fluorokrzemiany [2, 4]. Inhibują lub katalizują one przebieg reakcji wytrącania, wpływają na szybkość zarodkowania i wzrost kryształów, ich kształt i ewentualną aglomerację ziaren [8 ÷ 12]. Niektóre jony metali w środowisku alkalicznym strącania mogą tworzyć trudno rozpuszczalne wodorotlenki lub fosforany, co w istotny sposób pogarsza skład chemiczny produktu i ogranicza możliwości jego dalszego wykorzystania [13, 14].

Jednym z zanieczyszczeń występujących w ściekach, m. in. z produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego [15], są jony żelaza. Poniżej przedstawiono wyniki badań doświadczalnych dotyczących wpływu obecności i stężenia jonów żelaza(III) na rezultaty wytrącania i krystalizacji struwitu ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , MAP) w krystalizatorze o działaniu ciągłym typu DT MSMR (*Draft Tube, Mixed Suspension Mixed Product Removal*) z mieszadłem śmigłowym. Zmierzono wydajność procesu wyrażoną jako końcowe stężenie jonów  $PO_4^{3-}$  w roztworze macierzystym, wyznaczono parametry statystyczne rozkładu ziarnowego produktu ( $L_m$ ,  $L_{50}$ , CV), oceniono kształt kryształów oraz ich aglomerację, a także przeprowadzono identyfikację wydzielonej fazy stałej. Wyniki badań wykorzystano do opracowania koncepcji instalacji do odzyskiwania jonów fosforanowych ze ścieku z przemysłu nawozowego [16, 17].

## Stanowisko badawcze i metodyka badań

Schemat stanowiska do badania wytrącania i krystalizacji struwitu w obecności jonów żelaza(III) przedstawiono na rysunku 1. Sterowanie, kontrola i rejestracja danych pomiarowych odbywały się za pomocą komputera. Do precyzyjnej kontroli pracy układu pomiarowego pracującego w stanie ustalonym wykorzystano oprogramowanie IKA labworldsoft. Objętość robocza krystalizatora wynosiła  $0,6 \text{ dm}^3$ .

Miejsca wprowadzania reagentów i odbiór zawiesiny kryształów produktu zaznaczono na rysunku 1. Do krystalizatora podawano w sposób ciągły roztwór wodny chlorku magnezu  $MgCl_2$ , diwodorofosforanu amonu  $NH_4H_2PO_4$  i chlorku żelaza  $FeCl_3$ . Roztwór ten wprowadzano do wnętrza rury cyrkulacyjnej (obroty mieszadła:  $6,6 \pm 0,1 \text{ 1/s}$ ; ruch zawiesiny – ku dołowi). Między korpus krystalizatora i rurę (ruch zawiesiny – ku górze) dozowano natomiast roztwór wodny wodorotlenku sodu o stężeniu 20% mas. NaOH w proporcjach zapewniających założoną, kontrolowaną wartość pH środowiska wytrącania fosforanów. Badania przeprowadzono w temperaturze



Rys. 1. Schemat stanowiska badawczego z krystalizatorem o działaniu ciągłym z mieszadłem śmigłowym do wytrącania i krystalizacji struwitu, 1 – krystalizator DT z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, 2 – termostat, 3 – komputer, 4 – zbiornik roztworu zasilającego: roztwór wodny  $NH_4H_2PO_4$ ,  $MgCl_2$  i  $FeCl_3$ , 5 – pompa dozująca surowiec, 6 – zbiornik roztworu alkalicznego: roztwór wodny NaOH, 7 – pompa dozująca roztwór NaOH, 8 – pompa odbioru zawiesiny kryształów produktu z krystalizatora, 9 – zbiornik magazynowy zawiesiny kryształów produktu, 10, 11, 12 – wagi, M – kontrola obrotów mieszadła, pH – kontrola odczynu, T – kontrola temperatury

298K zakładając pH 9 i średni czas przebywania zawiesiny w krystalizatorze  $\tau$  900 s. Stężenie reagentów w surowcu było stałe: 1,0% mas.  $PO_4^{3-}$ , 0,256% mas.  $Mg^{2+}$  i 0,190% mas.  $NH_4^+$  (stosunek molowy reagentów 1 : 1 : 1). Stężenie jonów żelaza(III) zmieniano natomiast w zakresie od  $1 \cdot 10^{-4}$  do  $10 \cdot 10^{-4}$ % mas. (od 1 do 10 mg/kg roztworu). Dla wybranych stężeń jonów  $Fe^{3+}$ , wykonano również pomiary przy pH 10 i 11 oraz dla  $\tau = 1800$  i 3600 s (tab. I). Po ustaleniu się w krystalizatorze zadanych wartości parametrów, proces w stanie ustalonym prowadzono jeszcze przez 5 $\tau$ . Po upływie tego czasu określono – metodami analitycznymi – stężenie fazy stałej w zawieszynie kryształów produktu ( $M_p$ ), rozkład rozmiarów kryształów struwitu (laserowy analizator cząstek stałych COULTER LS-230), skład chemiczny roztworu macierzystego i fazy stałej (m.in. plazmowy spektrometr emisyjny ICP-AES CPU7000, spektrometr IR PU9712) oraz kształt kryształów (analiza obrazu uzyskanego z elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM 5800LV).

## Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań i analiz zestawiono w tablicy I. Wynika z niej, że obecność jonów żelaza(III) w roztworze zasilającym krystalizator wpłynęła niekorzystnie na rozkład rozmiarów kryształów produktu. Zmniejszyły swoje wartości oba parametry statystyczne tego rozkładu  $L_m$  i  $L_{50}$ . Rozmiar średni kryształów  $L_m$  zmalał z 35,5 do 26,0  $\mu\text{m}$  (o ok. 27%), a rozmiar środkowy kryształów  $L_{50}$  – z 30,9 do 19,4  $\mu\text{m}$  (o ponad 37%) – rysunek 2. Dziesięciokrotne zwiększenie stężenia jonów żelaza(III) spowodowało ponadto spadek jednorodności populacji kryształów struwitu. Wartość współczynnika CV będącego miarą niejednorodności rozmiarów kryształów, zwiększyła się z 71 do ok. 97%.

Tablica I

**Wpływ stężenia jonów żelaza(III) i parametrów procesu ciągłej krystalizacji strąceniowej na charakterystykę ziarnową otrzymanych kryształów struwitu i ich skład chemiczny**

Lp.	Stężenie Fe <sup>3+</sup> w roztworze zasilającym, % mas.	pH	τ, s	Charakterystyka kryształów			Zawartość Fe <sub>e</sub> (całk.) w produkcie, mg/kg
				L <sub>m</sub> , μm	L <sub>50</sub> , μm	CV, %	
1	1·10 <sup>-4</sup>	9	900	35,5	30,9	71,1	41
2	2·10 <sup>-4</sup>	9	900	33,9	29,0	73,9	80
3	3·10 <sup>-4</sup>	9	900	29,9	24,0	81,2	123
4	5·10 <sup>-4</sup>	9	900	28,2	23,1	79,1	202
5	10·10 <sup>-4</sup>	9	900	26,0	19,4	96,8	418
6	2·10 <sup>-4</sup>	10	900	25,4	19,6	89,1	82
7	2·10 <sup>-4</sup>	11	900	19,7	13,8	92,0	84
8	5·10 <sup>-4</sup>	10	900	21,4	16,5	86,3	206
9	5·10 <sup>-4</sup>	11	900	20,0	13,9	82,0	206
10	5·10 <sup>-4</sup>	9	1800	37,1	26,6	80,9	200
11	5·10 <sup>-4</sup>	9	3600	43,4	28,9	86,6	205

Temperatura w krystalizatorze: 298K

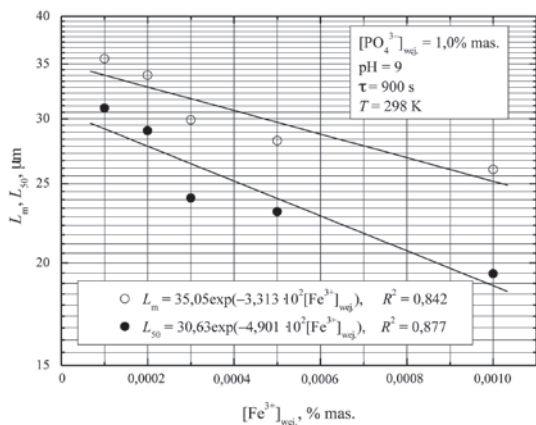
Stężenia jonów reagentów w roztworze zasilającym: 1,0% mas. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 0,256% mas. Mg<sup>2+</sup>, 0,190% mas. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (warunki stechiometryczne)

Średnia zawartość kryształów w zawieszynie: MT = 23,6 ± 0,4 kg struwitu/m<sup>3</sup> zawiesziny

Stężenie jonów żelaza w roztworze macierzystym (jako Fe całkowite): 0,05 – 0,07 mg/kg

Stężenie jonów fosforanowych w roztworze macierzystym: 0,011 ± 0,003% mas.

L<sub>m</sub> = Σx<sub>i</sub>L<sub>i</sub>, gdzie: x<sub>i</sub> – udział masowy frakcji kryształów o średnim rozmiarze L<sub>i</sub>; L<sub>50</sub> – środkowy rozmiar kryształów dla podziarna równego 50% mas.; CV = 100(L<sub>84</sub> - L<sub>16</sub>)/2L<sub>50</sub>, gdzie: L – rozmiar kryształów dla podziarna równego odpowiednio 84, 16 i 50% mas

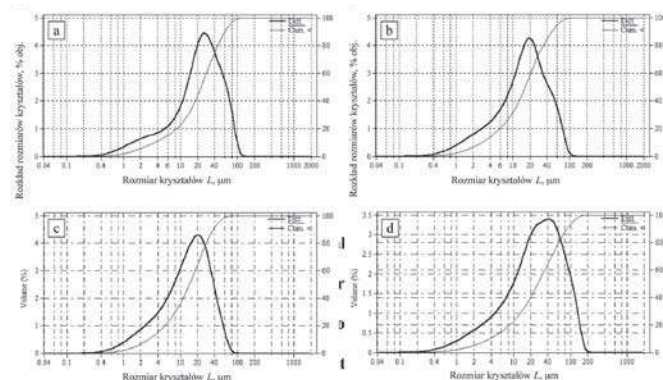


**Rys. 2. Wpływ stężenia jonów żelaza(III) w roztworze zasilającym krystalizator na średni L<sub>m</sub> i środkowy L<sub>50</sub> rozmiar kryształów produktu**

Wrzaz ze wzrostem wartości pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu rozmiary kryształów produktu również zmalały. Zwiększenie wartości pH z 9 do 11 spowodowało, że średni rozmiar kryształów L<sub>m</sub> zmniejszył się o ok. 42%: z 33,9 do 19,7 μm przy stężeniu 2·10<sup>-4</sup>% mas. jonów żelaza(III) w roztworze zasilającym i z 28,2 do 20,0 μm przy dwupółkrotnie większym ich stężeniu w tym roztworze. Tendencja ta jest jeszcze bardziej widoczna w porównaniu wartości tzw. środkowego rozmiaru kryształów L<sub>50</sub> (tab. I). Zwiększenie odczynu środowiska w krystalizatorze nie sprzyjało również jednorodności kryształów wytwarzanego produktu. Ze wzrostem pH bowiem rozpuszczalność struwitu maleje, a potencjał jego wytrącania rośnie [2, 4]. Ulega skróceniu również czas indukcji niezbędny do zainicjowania procesu zarodkowania [18]. Wszystko to sprawia, że zwiększa się gę-

stość populacji zarodków struwitu, co skutkuje przesunięciem średniego lub środkowego rozmiaru kryształów w kierunku mniejszych wartości [7].

Wydluzenie średniego czasu przebywania zawiesziny w krystalizatorze spowodowało natomiast zwiększenie rozmiarów kryształów produktu, nawet o ponad 50% (tab. I). W obecności 5·10<sup>-4</sup>% mas. jonów żelaza(III) kryształy struwitu osiągnęły średni rozmiar L<sub>m</sub> większy nawet od 43 μm (pH 9, τ 3600 s). Z wydłużeniem czasu przebywania zmalało bowiem przesylenie roztworu, zmniejszyły się zatem wartości obu składowych kinetycznych procesu: szybkości zarodkowania fazy stałej i liniowej szybkości jej wzrostu. Dłuższy czas przebywania kryształów w przesyconym roztworze sprawia jednak, że efekt końcowy procesu jest korzystny, kryształy rosną wprawdzie wolniej, ale stabilniej i osiągają tym samym większe rozmiary. Jednorodność ich populacji jednak nieco zmalała (tab. I), co spowodowane jest zwiększeniem ścierania i łamania się kryształów z wydłużeniem czasu ich przebywania w mieszanej zawieszynie.

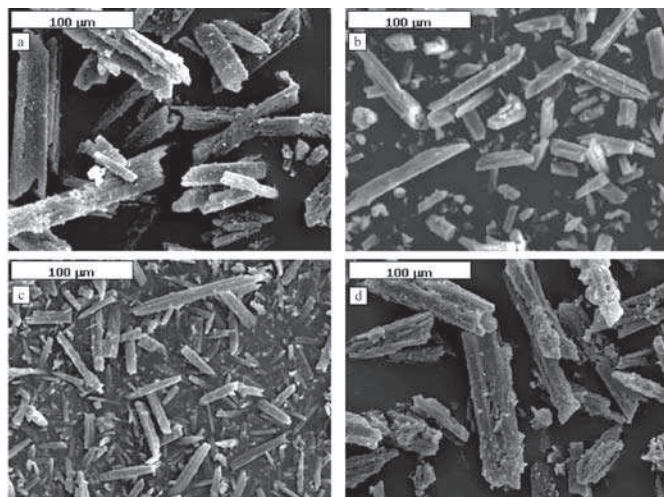


**Rys. 3. Przykładowe różniczkowe (skala lewa) i skumulowane (skala prawa) rozkłady objętościowe (masowe) rozmiarów kryształów struwitu otrzymanych w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej w obecności 5·10<sup>-4</sup>% mas. jonów żelaza(III) (a, b, c i d – poz. w tab. I odpowiednio 4, 8, 9 i 11)**

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe objętościowe (masowe) rozkłady rozmiarów kryształów produktów otrzymanych w krystalizatorze przy wartościach pH 9, 10 i 11 dla τ 900 s (rys. 3, odpowiednio a, b i c) oraz przy pH 9 dla τ 3600 s (rys. 3d). Stężenie jonów żelaza(III) w roztworze zasilającym wynosiło 5·10<sup>-4</sup>% mas. Dla bardzo małych kryształów (0,4 ÷ 4 μm) obecnych w produkcie otrzymanym przy pH 9 i τ 900 s (rys. 3a) obserwuje się wyraźną zmianę przebiegu krzywej różniczkowej rozkładu (maksimum lokalne). W tym zakresie rozmiarów kryształów mamy do czynienia z ich nadmierną liczbą, co związane jest – jak wykazała analiza fizykochemiczna (tab. I) – z obecnością w populacji kryształów produktu jeszcze innego rodzaju cząstek niż tylko kryształy struwitu. Należy przypuszczać, że są to przede wszystkim cząstki wodorotlenku żelaza(III) (iloczyn rozpuszczalności Fe(OH)<sub>3</sub> w temperaturze 298K: K<sub>sp</sub> = 1,1·10<sup>-36</sup>, pK<sub>sp</sub> = 35,96). Ze wzrostem wartości pH środowiska maksimum lokalne krzywej rozkładu różniczkowego staje się mniej wyraźne (pH 10, rys. 3b), a nawet zanika (pH 11, rys. 3c). Jest to związane z ogólnym zwiększaniem się liczby najdrobniejszych kryształów struwitu w populacji cząstek produktu. Przy pH 11 rozmiary kryształów struwitu poniżej 4 μm są praktycznie nieodróżnialne od rozmiarów cząstek wodorotlenku żelaza(III). W konsekwencji rozmiar dominujący kryształów (L<sub>d</sub>, odpowiadający maksimum rozkładu różniczkowego) przesuwa się w kierunku mniejszych wartości rozmiarów kryształów (25,0, 18,5 i 14,3 μm odpowiednio przy pH 9, 10 i 11), a w produkcie maleje liczba i rozmiar największych kryształów. Największy rozmiar cząstek struwitu otrzymanych przy pH 9, to ok. 125 μm (rys. 3a), przy pH 10 ok. 100 μm (rys. 3b), a przy pH 11 tylko ok. 83 μm (rys. 3c). Jednocześnie rośnie udział cząstek o najmniejszych rozmiarach. Przy pH 9, udział kryształów o rozmiarach poniżej 10 μm wynosił w produkcie

22,8%, a przy pH 11 udział ten wzrósł do 36,3%, a więc zwiększył się o ok. 60% (rys 3a i c). W rezultacie średni rozmiar kryształów produktu zmalał znacząco z 28,2 do 20,0  $\mu\text{m}$  (tab. 1). Wydłużenie średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze do 3600 s ( $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{wej.}} = 5 \cdot 10^{-4}\%$  mas., pH 9) spowodowało natomiast, że rozmiar dominujący  $L_d$  cząstek struwitu zwiększył się do 34,2  $\mu\text{m}$ , a rozmiar największych kryształów w całej ich populacji – do 188  $\mu\text{m}$ . Nie zmalał znacząco jednak udział najdrobniejszych cząstek. Poniżej 10  $\mu\text{m}$  było ich w produkcie 22,0% (rys. 3d). Należy sądzić, że jest to sumaryczny efekt zarodkowania struwitu, wytrącania cząstek wodorotlenku żelaza(III) i ścierania kryształów.

Porównując prezentowane dane z wynikami badań przeprowadzonych w tych samych warunkach procesowych i w tym samym krystalizatorze, ale w obecności jonów żelaza(II) [12] należy zauważyć, że w tym drugim przypadku otrzymano produkty lepszej jakości i bardziej jednorodne. Średni rozmiar  $L_m$  i rozmiar środkowy  $L_{50}$  cząstek struwitu był większy średnio o ponad 10%. Większa też była liczba i rozmiar największych kryształów w całej ich populacji. Można przypuszczać, że jedną z przyczyn tych różnic może być większa wartość iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku żelaza(II) ( $K_{\text{sp}} = 1,8 \cdot 10^{-14}$ ,  $\text{p}K_{\text{sp}} = 13,74$ ) niż wodorotlenku żelaza(III).

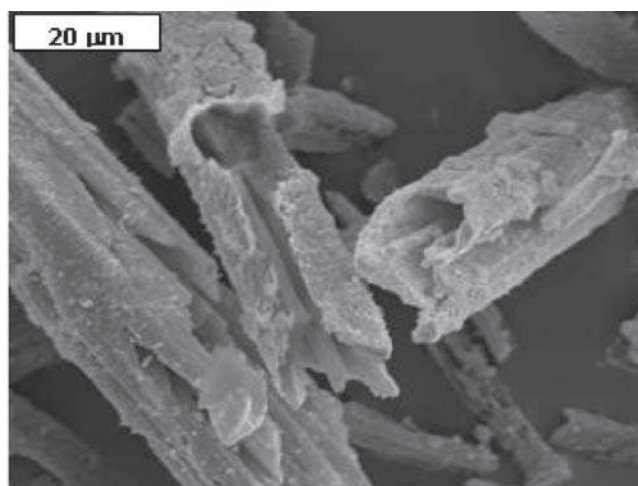


**Rys. 4. Zdjęcia mikroskopowe kryształów struwitu otrzymanych w obecności jonów żelaza(III) o stężeniu  $5 \cdot 10^{-4}\%$  mas. Parametry procesu: a) pH 9, b) pH 10 i c) pH 11 ( $\tau$  900 s) oraz d) pH 9 ( $\tau$  3600 s). Rozkłady rozmiarów tych kryształów przedstawiono na rysunku 3. Powiększenie: 500x**

Na rysunku 4 zamieszczono zdjęcia kryształów produktów, których rozkłady rozmiarów przedstawiono na rysunku 3. Wyraźnie widoczne są mniejsze kryształy struwitu wydzielanego w krystalizatorze przy większych wartościach pH środowiska. Natomiast pokrój kryształów praktycznie nie ulegał istotnej zmianie. Na podstawie wyników pomiarów planimetrycznych 50 kryształów losowo wybranych z każdej otrzymanej populacji stwierdzono, że stosunek ich długości  $L_s$  do ich szerokości  $L_b$  wynosił średnio  $4,7 \pm 0,3$ , niezależnie od pH w krystalizatorze i stężenia jonów żelaza(III) w roztworze zasilającym (w obecności jonów żelaza(II) wartość średnia  $L_s/L_b$ :  $5,0 \pm 0,2$  [12]). Na powierzchni kryształów  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  można zauważyć aglomerację powierzchniową wyraźnie mniejszych cząstek wodorotlenku żelaza (ułatwianą przez występowanie nierówności powierzchni kryształów, tzw. szorstkości). Cząstki wodorotlenku żelaza widoczne są również w całej populacji kryształów, najczęściej jako aglomeraty. Natomiast dla kryształów struwitu obserwuje się mniej niż umiarkowaną aglomerację, szczególnie dla kryształów o dużych rozmiarach. Można zatem uznać, że w krystalizatorze stworzono korzystne warunki procesowe, ograniczające nadmierne sklejanie i zrastanie się kryształów głównego składnika produktu.

Z przedstawionych zdjęć produktu wynika ponadto, że w populacji kryształów struwitu są obecne charakterystyczne w kształcie kryształy

rurowe. Według Secklera i in. [19] kryształy struwitu wykazują ten typ budowy przy wartości pH 7. W analizowanym przypadku, w obecności jonów żelaza(III), kryształy rurowe pojawiły się w produkcie w znaczącej liczbie. Większość z nich jednak wykazywała, szczególnie kryształy o większych rozmiarach, wyraźne pęknięcia wzdłuż osi podłużnej, liczne pęknięcia na powierzchni i zdeformowane końce, świadczące o znacznych naprężeniach występujących w ich strukturze (rys. 5). Tak wykształcone w wyniku swobodnego wzrostu kryształy są szczególnie podatne na działanie sił ścinających wywołanych przepływem turbulentnym roztworu, a także na zjawiska nukleacji wtórnej kontaktowej (intensywne mieszanie, duże stężenie kryształów w cyrkulującej zawieszynie). Kryształy struwitu o podobnym charakterystycznym kształcie otrzymano również w obecności jonów żelaza(II) [12].



**Rys. 5. Charakterystyczne kryształy rurowe struwitu otrzymane w obecności jonów żelaza(III). Parametry procesu:  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{wej.}} = 0,001\%$  mas., pH = 10,  $\tau$  = 900 s,  $T$  = 298K. Powiększenie: 1500x**

W tabelicy 1 podano określone analitycznie wartości stężenia jonów fosforanowych i jonów żelaza w roztworze macierzystym, a także zawartość żelaza w produkcie. Można praktycznie przyjąć, że stężenie jonów fosforanowych w roztworze macierzystym utrzymywało się na względnie stałym i niskim poziomie  $0,011 \pm 0,003\%$  mas. Natomiast stężenie jonów żelaza (liczone jako Fe całkowite) zmniejszyło się do  $0,05 \div 0,07$  mg/kg roztworu. A zatem nastąpiło prawie całkowite ich wytrącenie jako wodorotlenku żelaza, który pojawił się w fazie stałej w ilości od 41 do 418 mg/kg produktu (w przeliczeniu na żelazo) w zależności od stężenia jonów żelaza(III) w roztworze zasilającym krystalizator.

## Podsumowanie i wnioski

Przedstawiono wyniki badań dotyczących ciągłego usuwania jonów fosforanowych(V), za pomocą jonów magnezu i amonu, z roztworów rozcieńczonych zawierających jony żelaza(III). Badania przeprowadzono w warunkach stechiometrycznych w krystalizatorze typu DT z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny wymuszaną mieszadłem śmigłowym. Stwierdzono, że ze wzrostem stężenia jonów żelaza w roztworze zasilającym krystalizator średni rozmiar kryształów produktu zmniejszył się o ok. 27% (z 35,5 do 26,0  $\mu\text{m}$  przy pH 9 i  $\tau$  900 s). Zmalała również jednorodność populacji odbieranych kryształów. Zwiększenie pH środowiska wpłynęło dodatkowo niekorzystnie na jakość produktu. Otrzymano kryształy o mniejszych rozmiarach ( $L_m = 19,7$   $\mu\text{m}$  przy pH 11 i stężeniu jonów żelaza  $2 \cdot 10^{-4}\%$  mas. w roztworze zasilającym) i mniej jednorodne. Wydłużenie natomiast średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze (do 3600 s), czyli zmniejszenie przesylenia roboczego roztworu macierzystego, spowodowało zwiększenie rozmiaru odbieranych kryształów produktu o ponad 50%. Wytrącanie jonów fosforanowych(V) w obecności jonów żelaza(III), skutkuje wydzielaniem z roztworu nie tylko kryształów struwitu, ale i cząstek wodorotlenku żelaza(III). Otrzymano zatem produkt zanieczyszczony, co obniża jego wartość użytkową

i ogranicza jego ewentualne wykorzystanie w rolnictwie. Obecność jonów żelaza sprzyjała ponadto krystalizacji struwitu w postaci tzw. kryształów rurowych. Kryształy te mają pęknięcia wzdłuż osi podłużnej i na powierzchni oraz wyraźnie postrzępione końce. Usunięcie roztworu macierzystego z wnętrza takich rurek jest praktycznie niemożliwe podczas ich filtracji i przemywania. Wytrącane równocześnie z kryształami struwitu cząstki wodorotlenku żelaza charakteryzowały się bardzo małymi rozmiarami, nawet poniżej 1 μm, tworząc aglomeraty na powierzchni kryształów struwitu oraz aglomeraty niezwiązane. Obecność tych ostatnich w zawiesinie produktu zdecydowanie utrudniała rozdział faz, wydłużała czas filtracji i przemywania osadu. Zawartość wodorotlenku żelaza(III) w produkcie, w przeliczeniu na Fe, wynosiła od 41 do 418 mg/kg w zależności od stężenia jonów żelaza(III) w roztworze zasilającym. Praktycznie nastąpiło całkowite wytrącanie jonów żelaza, ich stężenie w poprocesowym roztworze macierzystym nie przekraczało bowiem 0,07 mg/kg. Stężenie jonów fosforanowych w tym roztworze wynosiło  $0,011 \pm 0,003\%$  mas., czyli zmniejszyło się o ok. 98% w stosunku do ich stężenia w roztworze zasilającym, co można uznać za dobry rezultat ich usuwania w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej.

### Analizy fizykochemiczne fazy krystalicznej i roztworu macierzystego wykonano w Instytucie Chemii Nieorganicznej w Gliwicach.

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

#### Literatura

- Valsami-Jones E.: *Recent scientific and technical developments: Calcium phosphate precipitation*. CEEP Scope Newslett. 2001, **41**, 8.
- Parsons S.: *Recent scientific and technical developments: struvite precipitation*. CEEP Scope Newslett. 2001, **41**, 15.
- Donnert D., Salecker M.: *Elimination of phosphorus from waste water by crystallization*. Environ. Technol. 1999, **20**, 735.
- Doyle J., Parsons S.: *Struvite formation, control and recovery*. Wat. Res. 2002, **36**, 3925.
- Grzmil B., Wronkowski J.: *Technologie usuwania i odzyskiwania fosforanów ze ścieków*. Przem. Chem. 2004, **83**, 275.
- Gorazda 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.
- Hutnik N., Wierzbowska B., Matynia A., Piotrowski K., Gluźnińska J.: *Wpływ jonów glinu na jakość kryształów struwitu wydzielanego w sposób ciągły z roztworów rozcieńczonych*. CHEMIK 2008, **61**, 505.
- Hutnik N., Piotrowski K., Wierzbowska B., Matynia A.: *Influence of sulphate(VI) and nitrate(V) ions on the quality of struvite crystals in a continuous reaction crystallization process for removing phosphates from diluted water solutions*. Progr. Environ. Sci. Technol. 2009, **2**, 1044.
- Hutnik N., Wierzbowska B., Matynia A., Piotrowski K.: *Wpływ jonów potasu na jakość kryształów struwitu wydzielanego w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej*. Inż. Ap. Chem. 2009, **48**(4), 54.
- Hutnik N., Wierzbowska B., Matynia A., Piotrowski K.: *Wpływ jonów cynku na jakość kryształów struwitu wydzielanego z wodnych roztworów rozcieńczonych w procesie ciągłej krystalizacji strąceniowej*. Inż. Ap. Chem. 2009, **48**(5), 38.
- Hutnik N., Wierzbowska B., Matynia A., Piotrowski K.: *Reaction crystallization of struvite from water solutions containing phosphate(V) and iron(III) ions, Proceedings of 19<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering*. Prague, Czech Republic 2010, CD-ROM No. 0398, 0398.1.
- 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.
- Becker P.: *Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process*. Marcel Dekker, New York 1999.
- Matynia A., Wierzbowska B., Hutnik N., Ciesielski T., Liszka R., Mazieńczyk A., Piotrowski K.: *Rozwiązanie technologiczno-aparaturowe do odzyskiwania jonów fosforanowych ze ścieku z przemysłu nawozowego przez strącanie i krystalizację struwitu  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$* . CHEMIK 2009, **62**, 498.
- Matynia A., Wierzbowska B., Hutnik N., Piotrowski K., Liszka R., Ciesielski T., Mazieńczyk A.: *Sposób wydzielania struwitu ze ścieku z przemysłu nawozowego*. Przem. Chem. 2010, **89**, 478.
- Abbona F., Boistelle R., Lundager H.E.: *Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration*. J. Cryst. Growth 1982, **57**, 6.
- Seckler M.M., van Leeuwen M.L.J., Bruinsma O.S.L., van Rosmalen G.M.: *Phosphate removal in a fluidized bed – II. Process optimization*. Wat. Res. 1996, **30**, 1589.

Mgr inż. Nina HUTNIK jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (2007). Doktorantka na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Specjalizuje się w zagadnieniach biotechnologii i technologii chemicznej, w szczególności w krystalizacji z reakcją chemiczną strącania trudno rozpuszczalnych soli. Jest współautorem 25. opublikowanych prac.

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.

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 czasopiśmie, 5. patentów i 7. wdrożeń przemysłowych.

miesięcznik naukowo-techniczny science technical monthly  
**CHEMIK** 10•2010  
 nauka • technika • rynek science • technique • market

**CHEMIK** CHRONA ŚRODOWISKA  
 PRENUMERATA 2011  
 X ENVIRONMENTAL

Cena I egz. w prenumeracie rocznej  
 – 320,00 PLN + VAT

Cena I egz. poza prenumeratą  
 – 32,00 PLN + VAT

**Zamówienia prenumeraty**  
[www.miesiecznikchemik.pl/prenumerata](http://www.miesiecznikchemik.pl/prenumerata)  
[prenumerata@miesiecznikchemik.pl](mailto:prenumerata@miesiecznikchemik.pl)  
 tel./fax 32 231 61 35

www.miesiecznikchemik.pl ZAKŁAD WYDAWNICZY CHEMPRESS