

Andrzej MATYNIA<sup>1</sup>, Bogusława WIERZBOWSKA<sup>1</sup>, Nina HUTNIK<sup>1</sup>,  
Agata MAZIENCZUK<sup>1</sup>, Anna KOZIK<sup>1</sup>, Krzysztof PIOTROWSKI<sup>2</sup>

e-mail: andrzej.matynia@pwr.wroc.pl

<sup>1</sup> Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

<sup>2</sup> Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Śląska, Gliwice

## Rozwiązanie technologiczno-aparaturowe do odzyskiwania fosforanów(V) ze ścieku z przemysłu nawozowego na drodze ciągłej krystalizacji z reakcją chemiczną

### Wstęp

Chemiczne usuwanie jonów fosforanowych(V) z roztworów odpadkowych, ścieków komunalnych i/lub przemysłowych, gnojowicy, uryny itp. polega na ich wytrąceniu w postaci trudno rozpuszczalnych soli, przede wszystkim heksahydratu fosforanu magnezu i amonu – struwitu  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  [1, 2]. Struwit traktowany jest jako cenny surowiec dla przemysłu fosforowego lub bezpośrednio użyteczny jako wartościowy nawóz mineralny, wolno uwalniający składniki nawozowe (P, N, Mg) [3, 4].

Struwit wytrąca się w temperaturze otoczenia z przesyconych wodnych roztworów fosforanu(V) magnezu w obecności jonów amonu przy  $pH = 7 \div 11$  [5]. Na przebieg i rezultaty tego procesu wpływa głównie  $pH$ , przesylenie robocze w roztworze macierzystym, temperatura, obecność rozpuszczonych i stałych zanieczyszczeń, intensywność mieszania oraz konstrukcja krystalizatora [2]. W nowoczesnych procesach recyklingu fosforu wydzielanie krystalicznego struwitu jest rezultatem wprowadzania jonów magnezu i amonu (np. roztwór wodny chlorku magnezu i soli amonu) do wstępnie oczyszczonych ścieków zawierających jony fosforanowe(V), w ściśle określonych i kontrolowanych warunkach hydrodynamicznych i chemicznych, w odpowiednio zaprojektowanym krystalizatorze [5–8]. Pozwala to na otrzymywanie produktu o zadowalającej czystości chemicznej i rozmiarach kryształów umożliwiających ich skuteczne oddzielenie od roztworu macierzystego.

W pracy przedstawiono sposób wydzielania krystalicznego struwitu ze ścieku z produkcji nawozów fosforowych, zawierającego 0,445% mas. jonów fosforanowych(V) [9, 10]. Zaproponowano prowadzenie procesu w instalacji o działaniu ciągłym, której podstawowym elementem był krystalizator typu DTM (*Draft Tube Magma*) z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny wymuszaną strumieniem cieczą [11, 12]. Zaprojektowanie krystalizatora przemysłowego poprzedziły badania w pełni zautomatyzowanych instalacjach doświadczalnych (objętości robocze krystalizatorów modelowych wynosiły 1,2 i 15 dm<sup>3</sup>) [13]. Wyznaczono wpływ parametrów procesu ( $pH$ , średni czas przebywania zawiesiny w krystalizatorze, nadmiar jonów magnezu w stosunku do ilości jonów fosforanowych(V) w ścieku) na jego wydajność i jakość wytwarzanego produktu [10]. Na podstawie wyników badań opracowano koncepcję instalacji do przemysłowego odzyskiwania jonów fosforanowych(V) o zdolności przerobowej 20 m<sup>3</sup> ścieku/h.

### Wytrącanie i krystalizacja struwitu

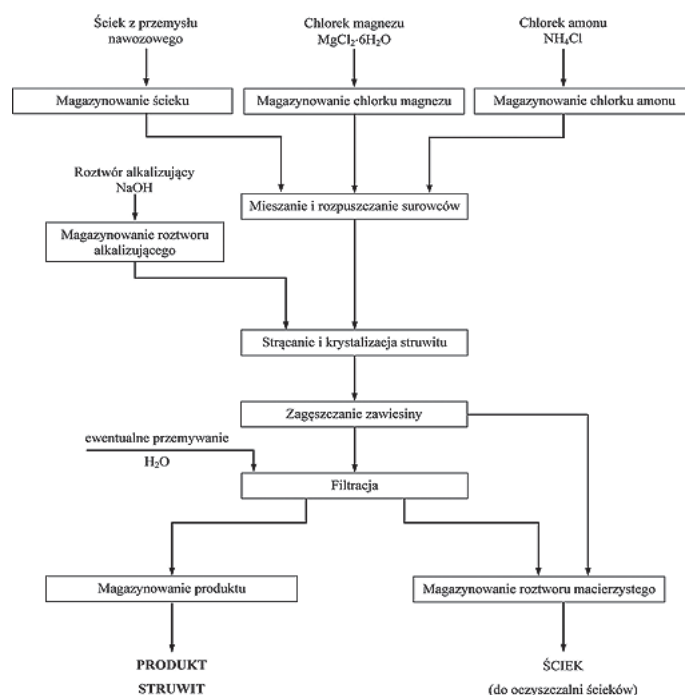
Surowcami w badanym procesie były heksahydrat chlorku magnezu  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , chlorek amonu  $NH_4Cl$ , wodorotlenek sodu  $NaOH$  i ściek z przemysłu nawozowego z Z.Ch. POLICE S.A. o  $pH = 3,8$  i składzie podanym w tab. 1. Wydzielanie struwitu przeprowadzono według schematu przedstawionego na rys. 1. Reagenty: ściek,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  i  $NH_4Cl$ , wprowadzono do mieszalnika, w którym substraty dozowane w postaci krystalicznej ulegały rozpuszczeniu. Wartości strumieni masy tych reagentów wynikały z przyjętego stosunku molowego substratów, zadanego średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze i z objętości roboczej stosowanego krystalizatora. Klarowny roztwór wymieszanych i całkowicie rozpuszczonych składników o  $pH = 3,6$  (stechiometryczne proporcje reagentów) lub  $pH = 3,5$  (nadmiar jonów magnezu  $[Mg^{2+}]_{RM} : [PO_4^{3-}]_{RM} = 1,2$ ), podawano za pomocą pompy do

Tab. 1. Skład chemiczny ścieku [% mas.] z przemysłu nawozowego oraz średni skład chemiczny produktów otrzymanych w procesie ciągłego wytrącania i krystalizacji struwitu w krystalizatorach ze strumieniową cieczą o objętościach roboczych 1,2 i 15 dm<sup>3</sup> [10]

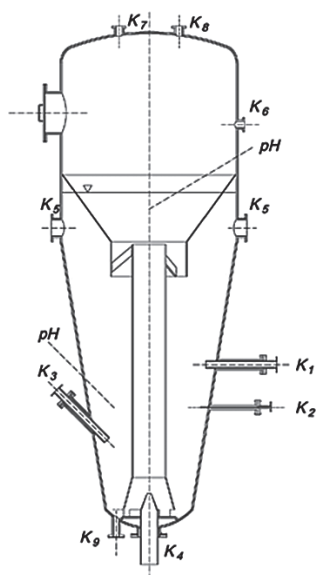
Składnik	Ściek z przemysłu nawozowego	Produkt <sup>*)</sup>
Fosforany $PO_4^{3-}$	0,445	39,5–41,7
Magnez Mg	0,031	9–10
Amon $NH_4^+$	–	7,1–7,5
Glin Al	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,0-5,5) \cdot 10^{-2}$
Miedź Cu	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$(6-7) \cdot 10^{-5}$
Żelazo Fe	$8,9 \cdot 10^{-4}$	0,1–0,2
Tytan Ti	$2 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Cynk Zn	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,017–0,019
Wapń Ca	0,044	3,2–3,5
Potas K	$4,6 \cdot 10^{-3}$	0,15–0,22
Krzem Si	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,09–0,10
Siarczany $SO_4^{2-}$	0,07	1,6–1,9
Fluorki $F^-$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,40–0,45

\*) Średni skład chemiczny produktów (bez przemywania wodą kryształów na filtrze) po wysuszeniu

Badania składu chemicznego ścieku i produktów: Akredytowane Laboratorium Chemiczne Analiz Wielopierwiastkowych Politechniki Wrocławskiej (ilac – MRA, PCA AB 696). Oznaczenia zawartości Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, P, Ti i Zn prowadzono zgodnie z Procedurą Badawczą LA3b-015 Wyd. IV z 25.01.2008; LA-3b-016 Wyd. IV z 25.01.2008. Poza akredytacją oznaczano  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$  i Si.



Rys. 1. Schemat ideowy procesu wytrącania i krystalizacji struwitu ze ścieku z przemysłu nawozowego [10]



Rys. 2. Schemat krystalizatora o działaniu ciągłym ze strumienicą cieczą [10].  $K_1$  – zasilanie krystalizatora ściekiem z rozpuszczonymi reagentami,  $K_2$  – doprowadzenie roztworu alkalinizującego,  $K_3$  – izokinetyczny odbiór zawiesiny kryształów produktu,  $K_4$  – doprowadzenie roztworu do dyszy zasilającej strumienicy,  $K_5$  – odprowadzenie z krystalizatora sklarowanego roztworu zasilającego strumienicę,  $K_6$  – wyrównanie ciśnienia z przelewem,  $K_7$  – doprowadzenie wody myjącej,  $K_8$  – odpowietrzenie,  $K_9$  – okresowe opróżnianie krystalizatora (spust)

Wytrącanie i krystalizacja struwitu przebiegały w temperaturze 298 K, pod ciśnieniem atmosferycznym. Zawiesinę kryształów produktu kierowano następnie do odstoju, w którym ulegała ona ok. 10-krotnemu zagęszczeniu. Następnie fazę stałą oddzielano od roztworu macierzystego przy użyciu filtra. Po wysuszeniu określano rozkład rozmiarów otrzymanych kryształów produktu (analyzer cząstek stałych Coulter LS-230) oraz ich skład chemiczny (Tab. 1).

Na rys. 3 przedstawiono przykładowy rozkład rozmiarów kryształów produktu oraz obraz tych kryształów z elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM 5800LV.

### Rozwiązanie technologiczne i aparaturowe

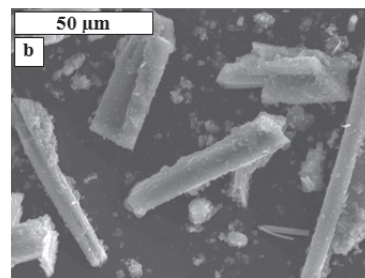
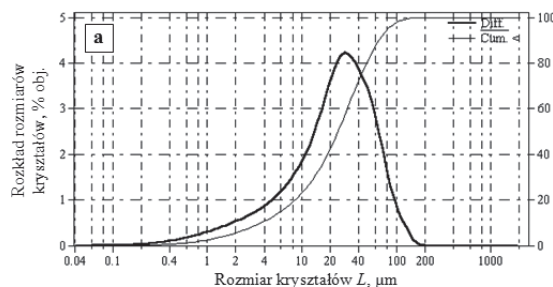
Wyniki badań z krystalizatorów doświadczalnych wykorzystano do zaprojektowania instalacji do wydzielania krystalicznego struwitu ze ścieku z przemysłu nawozowego o zdolności przerobu 20 m<sup>3</sup> ścieku/h. Schemat ideowy proponowanego rozwiązania technologicznego przedstawiono na rys. 1. Nie różni się on od schematu, według którego prowadzono wydzielanie struwitu w krystalizatorach w skali modelowej.

Zaprojektowano krystalizator DTM ze strumienicą cieczą o objętości roboczej  $V_w = 41 \text{ m}^3$  ( $V_t = 70 \text{ m}^3$ ) (Rys. 2). Wartości jego najważniejszych parametrów konstrukcyjnych oraz opis instalacji podano w pracy autorów [9]. Wprowadzanie do proponowanej instalacji 20 m<sup>3</sup> ścieku/h, o stężeniu 0,445% mas.  $\text{PO}_4^{3-}$ , powoduje wydzielanie w krystalizatorze 222 kg fazy stałej/h. Zakładając ok. 3% strat kryształów w procesie zagęszczania i filtracji, zdolność produkcyjna instalacji wynosi ok. 215 kg kryształów/h, a uwzględniając roztwór macierzysty obecny w placku filtracyjnym w ilości ok. 25% mas. – 287 kg produktu/h (tj. ok. 2300 Mg/rok).

Zasadniczym produktem przedstawionej technologii jest struwit, zawierający obok głównego składnika  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  także zanieczyszczenia, m.in. fosforany i wodorotlenki metali, fluorokrzemiany, siarczany, chlorki i fluorki (Tab. 1). Średni rozmiar kryształów produktu, przy zachowaniu zalecanych parametrów technologicznych prowadzenia procesu, powinien wynosić ok. 30 μm, a współczynnik ich niejednorodności ok. 90%.

krystalizatora, którego konstrukcję przedstawiono schematycznie na rys. 2. Parametry geometryczne obu wykorzystanych w badaniach krystalizatorów przedstawiono szczegółowo w pracy [10].

W celu alkalinizacji środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu w krystalizatorze podawano roztwór wodny wodorotlenku sodu o stężeniu 5% mas. NaOH. Dla zapewnienia wystarczająco efektywnej, ale zarazem umiarkowanej cyrkulacji wewnętrznej zawiesiny w krystalizatorach przyjęto minimalną wartość jednostkowej mocy strugi zasilającej strumienicę, wynoszącą ok. 0,22 W/kg [6]. Intensywność cyrkulacji wewnątrz aparatu była zatem również minimalna, co sprzyjało ograniczeniu niekorzystnych zjawisk ścierania i łamania się kryształów. Układy strumienicowe w krystalizatorach modelowych, a także w krystalizatorze proponowanym w przykładowej instalacji przemysłowej, zaprojektowano w ten sposób, aby stosunek strumieni masy zawiesiny zasysanej przez strumienicę i roztworu podawanego do dyszy zasilającej strumienicę, czyli stopień efekcji strumienicy  $u$ , był w każdym przypadku jednakowy i wynosił ok. 6 [14].



Rys. 3. a) Objętościowy rozkład rozmiarów kryształów produktu oraz b) obraz mikroskopowy tych kryształów (skaningowy mikroskop elektronowy) Produkt otrzymany ze ścieku z przemysłu nawozowego w krystalizatorze modelowym o objętości roboczej 15 dm<sup>3</sup> przy pH 9 i średnim czasie przebywania zawiesiny dwie godziny: średni rozmiar kryształów  $L_m = 28,8 \mu\text{m}$ , współczynnik niejednorodności kryształów  $CV = 89,9\%$  [10]

### Podsumowanie

Z wyników badań i obliczeń projektowych wynika, że z 20 m<sup>3</sup>/h ścieku o stężeniu 0,445% mas. jonów fosforanowych(V) można otrzymać ok. 290 kg/h produktu zawierającego 215 kg struwitu.

Proponuje się, aby proces wytrącania i krystalizacji struwitu był prowadzony w oryginalnym krystalizatorze o działaniu ciągłym ze strumienicą cieczą o objętości całkowitej 70 m<sup>3</sup>.

Do krystalizatora podaje się roztwór ścieku ( $\text{pH} < 4$ ) z rozpuszczonymi w nim uprzednio reagentami stałymi: chlorkiem magnezu i chlorkiem amonu oraz roztwór alkalinizujący wodorotlenku sodu zapewniający stałą wartość  $\text{pH} = 9$  środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu.

Średni czas przebywania zawiesiny w krystalizatorze nie powinien być krótszy od dwóch godzin. Zaleca się nadmiar jonów magnezu w stosunku do ilości jonów fosforanowych(V) (1,2 : 1).

### LITERATURA

- [1] B. Grzmil, J. Wronkowski: Przem. Chem. **83**, 275 (2004).
- [2] K. S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S. A. Parsons: Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **39**, 433 (2009).
- [3] G. Bridger: CEEP Scope Newslett. **43**, 3 (2001).
- [4] L. E. de-Bashan, Y. Bashan: Wat. Res. **38**, 4222 (2004).
- [5] J. Doyle, S.A. Parsons: Wat. Res. **36**, 3925 (2002).
- [6] J. Koralewska, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia: Chem. Eng. Technol. **30**, 1576 (2007).
- [7] J. Koralewska, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia: Chinese J. Chem. Eng. **17**, 330 (2009).
- [8] A. Matynia, A. Mazieńczyk, B. Wierzbowska, A. Kozik, K. Piotrowski: Chemik **64**, 753 (2010).
- [9] A. Matynia, B. Wierzbowska, N. Hutnik, T. Ciesielski, R. Liszka, A. Mazieńczyk, K. Piotrowski: Chemik **62**, 498 (2009).
- [10] A. Matynia, B. Wierzbowska, N. Hutnik, K. Piotrowski, R. Liszka, T. Ciesielski, A. Mazieńczyk: Przem. Chem. **89**, 478 (2010).
- [11] A. Matynia: Inż. Ap. Chem. **36**, nr 6, 9 (1997).
- [12] P. Synowiec: Krystalizacja przemysłowa z roztworu. WNT, Warszawa 2008.
- [13] A. Matynia i in.: Sprawozdanie z realizacji projektu rozwojowego Nr R05 05301, Politechnika Wroclawska, Wydz. Chem. Wrocław 2009.
- [14] A. Matynia, M. Malasińska, R. Liszka, K. Piotrowski: Chemik **61**, 512 (2008).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006 – 2009 jako projekt badawczy rozwojowy R05 053 01.