

Krzysztof PIOTROWSKI¹, Nina HUTNIK², Andrzej MATYNIĄ²

e-mail: krzysztof.piotrowski@polsl.pl

¹ Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice² Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

Model neuronowy wpływu jonów fluorkowych i fluorokrzmianowych na skład ziarnowy struwitu wytwarzanego w sposób ciągły na drodze krystalizacji z reakcją chemiczną w krystalizatorze DT MSMPR

Wstęp

Proces oczyszczania strumieni ściekowych zawierających jony fosforanowe(V) zintegrowany z selektywnym recyklingiem fosforu jest obecnie przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach naukowych [1–4]. Jedną z atrakcyjnych możliwości technologicznych jest zastosowanie procesu krystalizacji z reakcją chemiczną w odpowiednio dobranej konstrukcji krystalizatora [5, 6]. W wyniku reakcji pomiędzy jonami Mg^{2+} , NH_4^+ i PO_4^{3-} wytwarzany jest krystaliczny produkt stały – struwit ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, MAP).

Przebieg i rezultaty złożonego procesu krystalizacji strąceniowej struwitu silnie zależą od obecności i wzajemnej proporcji różnorodnych zanieczyszczeń w układzie procesowym [7–11]. W mieszaninie produktów stałych odzyskiwanych ze ścieku z przemysłu nawozów fosforowych, obok struwitu, stwierdzono analitycznie obecność m.in. trudno rozpuszczalnych w środowisku alkalicznym fosforanów i wodorotlenków wapnia, żelaza, glinu, cynku, a także siarczanów, fluorokrzmianów, fluorków i in. Świadczy to o złożonym układzie reakcji chemicznych oraz procesów krystalizacji i współkrystalizacji, wytwarzających wzajemnie oddziaływujący system równowag fizykochemicznych pomiędzy zanieczyszczeniami w stanie ciekłym, a wytrąconymi w postaci różnorodnych trudno rozpuszczalnych związków.

W pracy skupiono się na ciągłym procesie krystalizacji strąceniowej struwitu z roztworów wodnych zawierających 1,0% mas. PO_4^{3-} w obecności od 0,0025 do 0,025% mas. jonów fluorkowych F^- lub od 0,0125 do 0,050% mas. jonów fluorokrzmianowych SiF_6^{2-} . Proces krystalizacji z reakcją chemiczną przeprowadzano w krystalizatorze DT MSMPR (*Draft Tube, Mixed Suspension Mixed Product Removal*) o objętości roboczej 0,6 dm³ z wewnętrzną cyrkulacją zawiesziny zakładając proporcje stechiometryczne pomiędzy jonami Mg^{2+} , NH_4^+ i PO_4^{3-} w roztworze zasilającym. Zakładanymi stałymi parametrami procesowymi były: $T = 298$ K, $pH = 9$, $\tau = 900$ s.

Część doświadczalna

Instalacja doświadczalna została zestawiona z elementów firmy IKA Labortechnik. Centralne sterowanie, kontrola i rejestracja danych pomiarowych w stanie ustalonym realizowane były za pomocą komputera z wykorzystaniem oprogramowania IKA labworldsoft. Szczegóły techniczne instalacji oraz krystalizatora podano w pracy [11].

Krystalizator laboratoryjny typu DT MSMPR był zasilany w sposób ciągły roztworem wodnym chlorku magnezu $MgCl_2$, diwodorofosforanu amonu $NH_4H_2PO_4$ i fluorku sodu NaF lub fluorokrzmianu sodu Na_2SiF_6 . Mieszanie reagentów przygotowywano w mieszalniku z krystalicznych substancji (cz.d.a., POCh Gliwice) i wody zdejonizowanej (*Barnstead-NANOpure Diamond*) a następnie wprowadzano do wnętrza rury cyrkulacyjnej. Pomiędzy korpus krystalizatora i rurę dozowany był roztwór wodny wodorotlenku sodu o stężeniu 20% mas. NaOH w proporcjach wymaganych dla stabilizacji założonej wartości pH środowiska wytrącania i krystalizacji struwitu.

Badania wykonano w temp. 298 K utrzymując $pH = 9$ i średni czas przebywania zawiesziny w krystalizatorze $\tau = 900$ s. Stężenia głównych reagentów jonowych w surowcu wynosiły: 1,0% mas. PO_4^{3-} , 0,256% mas. Mg^{2+} i 0,190% mas. NH_4^+ (dla założonego stosunku molowego reagentów 1:1:1). Stężenie jonów fluorkowych F^- wynosiło natomiast 0,0025, 0,010 lub 0,025% mas., a jonów fluorokrzmianowych SiF_6^{2-} :

0,0125, 0,025 lub 0,050% mas. Po ustaleniu się w krystalizatorze zadanych wartości parametrów, proces w stanie ustalonym prowadzono jeszcze przez 5τ . Po upływie tego czasu określano odpowiednimi metodami analitycznymi: stężenie fazy stałej w zawieszinie krystalizatu produktu (M_T), rozkład rozmiarów krystalitów 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 pokrój krystalitów (analiza planimetryczna obrazu z elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM 5800LV).

Rozkłady rozmiarów krystalitów produktów podawane przez analizator COULTER były następnie przeliczane na odpowiadające im rozkłady gęstości populacji $n(L)$ które dostarczają pełniejszej informacji o zjawiskach kinetycznych dominujących w trakcie ciągłego procesu krystalizacji strąceniowej struwitu.

Obliczenia

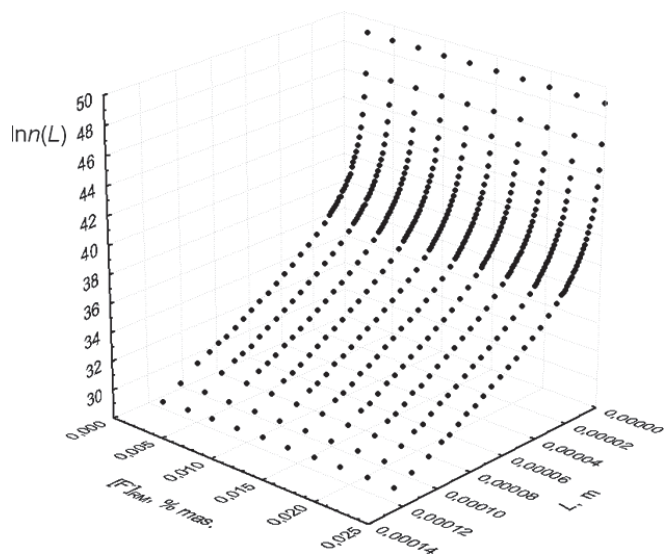
Uwzględniając złożoność procesu krystalizacji z reakcją chemiczną strącania struwitu oraz nie do końca zidentyfikowane mechanizmy cząstkowe pomiędzy składowymi procesami dla opracowania jego modelu numerycznego zastosowano technikę obliczeniową sztucznych sieci neuronowych. Sieć neuronowa ucząc się na reprezentatywnych przykładach umożliwia ominięcie konieczności wprowadzania do modelu założeń upraszczających znacznie ograniczających jego dokładność lub zakres stosowalności.

Uzyskane wyniki doświadczalne, dołączone do obszernej bazy własnych danych eksperymentalnych dotyczących procesu krystalizacji strąceniowej struwitu w zróżnicowanych warunkach procesowych ($[PO_4^{3-}]_{RM} = 0,391 \div 19,5\%$ mas., $pH = 8 \div 12$, $\tau = 600 \div 12000$ s) stanowiły zbiór danych numerycznych wymaganych dla uczenia, testowania oraz weryfikacji modelu neuronowego procesu. Na podstawie analizy posiadanego zbioru danych przyjęto strukturę sieci o 3 wejściach reprezentujących: stężenie jonów F^- lub SiF_6^{2-} , pH oraz τ . Wyjścia sieci stanowił pełny skład ziarnowy w formie rozkładu gęstości populacji $\ln n_i(L_i)$. Dla sieci pierwszej wyjścia obejmowały 43 wartości $\ln n_i(L_i)$, dla drugiej 45 wartości.

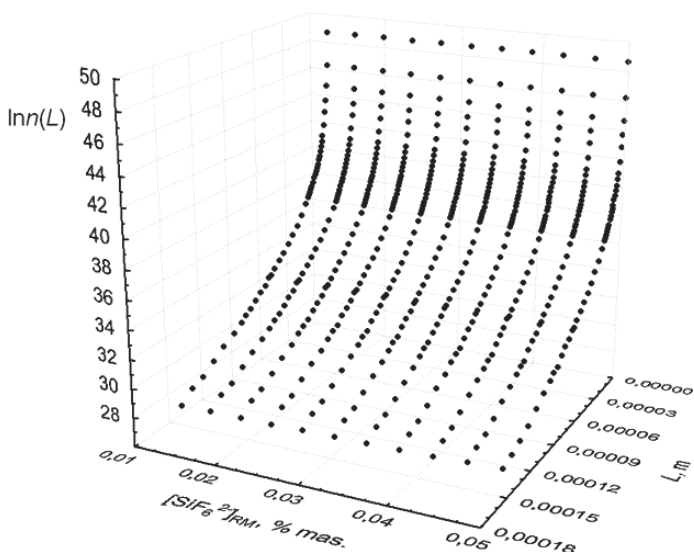
Przetestowano różne typy sieci neuronowych o zróżnicowanych konfiguracjach, m.in. perceptron wielowarstwowy (MLP), sieci neuronowe realizujące regresję uogólnioną (GRNN), sieci neuronowe liniowe oraz sieci neuronowe o radialnych funkcjach bazowych (RBF). Obliczenia symulacyjne procesu przeprowadzono w środowisku STATISTICA Neural Networks. Przetestowano dwie grupy sieci, osobno dla jonów F^- oraz dla jonów SiF_6^{2-} . Dla opisu wpływu jonów F^- optymalną strukturą okazała się sieć typu MLP o konfiguracji 3-21-43 uczona przez 100 iteracji algorytmem propagacji wstecznej błędów (BP) a następnie przez 20 iteracji z wykorzystaniem algorytmu gradientów sprzężonych (CG). W przypadku symulacji układu procesowego z obecnością jonów SiF_6^{2-} optymalną konfiguracją okazała się struktura MLP z dwiema warstwami neuronów ukrytych 3-22-22-45 uczona w identyczny sposób (100 iteracji BP a następnie 20 iteracji CG).

Statystyczna weryfikacja dokładności sieci za pomocą wskaźników MD (*Mean Deviation*) oraz RMSD (*Root Mean Square Deviation*) wykazała dla sieci modelującej wpływ jonów F^- : MD = -0,00069, RMSD = 0,2263, a opisującej wpływ SiF_6^{2-} : MD = 0,00223, RMSD = 0,2336. Optymalne struktury sieci neuronowych zostały użyte do przewidywa-

nia składów ziarnowych struwitu dla założonych warunków prowadzenia procesu: $[F^-]_{RM}$ lub $[SiF_6^{2-}]_{RM}$, pH , τ . Wybrane wyniki symulacji dla $pH = 9$ i $\tau = 900$ s przedstawiono na rys. 1 i 2.



Rys. 1. Wpływ stężenia jonów fluorkowych F^- ($[F^-]_{RM} = 0,0025 - 0,025\%$ mas.) na rozkład gęstości populacji kryształów struwitu $\ln n(L)$ ($pH = 9$, $\tau = 900$ s)



Rys. 2. Wpływ stężenia jonów fluorokrzmianowych SiF_6^{2-} ($[SiF_6^{2-}]_{RM} = 0,0125 - 0,050\%$ mas.) na rozkład gęstości populacji kryształów struwitu $\ln n(L)$ ($pH = 9$, $\tau = 900$ s)

Omówienie wyników

Z przedstawionych na rys. 1 i 2 wyników symulacji sztuczną siecią neuronową wynika, że obecność zarówno jonów fluorkowych jak i fluorokrzmianowych w roztworze zasilającym krystalizator korzystnie wpłynęła na rozkład rozmiarów kryształów wytwarzanego struwitu. W obu przypadkach wraz ze wzrostem stężenia jonów fluorkowych (0,0025 \rightarrow 0,025% mas., Rys. 1) lub fluorokrzmianowych (0,0125 \rightarrow 0,050% mas., Rys. 2) obserwuje się systematyczny wzrost wartości n_i odpowiadających największym wartościom L_i przy jednoczesnej minimalnej tendencji spadkowej wartości n_i odpowiadającej najmniejszym rozmiarom kryształów (drobniocy krystalicznej). Tym samym obecność jonów F^- oraz SiF_6^{2-} wpływa korzystnie na kinetykę wzrostu kryształów (G 1,29 \rightarrow 2,04 $\cdot 10^{-8}$ m \cdot s $^{-1}$ oraz 1,44 \rightarrow 1,73 $\cdot 10^{-8}$ m \cdot s $^{-1}$) oraz obniżenie szybkości zarodkowania fazy krystalicznej (B 1,0 $\cdot 10^9 \rightarrow$ 2,2 $\cdot 10^8$ s $^{-1} \cdot$ m $^{-3}$ oraz 4,5 \rightarrow 2,8 $\cdot 10^8$ s $^{-1} \cdot$ m $^{-3}$)^[11]. W efekcie w obecności jonów fluorko-

wych średni rozmiar L_m kryształów struwitu wzrósł z 32,5 do 44,1 μ m (o ponad 35%), a w obecności jonów fluorokrzmianowych zwiększył się z 30,0 do 40,1 μ m (o ok. 34%)^[11].

Wraz ze wzrostem stężenia jonów fluorkowych F^- lub fluorokrzmianowych SiF_6^{2-} w roztworze zasilającym, rozmiar dominujący wytwarzanych kryształów struwitu L_d przesunął się w kierunku większych wartości: 24,4 \rightarrow 38,2 μ m lub 30,3 \rightarrow 38,7 μ m, a tym samym w poli-dispersyjnym produkcie krystalicznym rosła liczba i rozmiar największych kryształów [11].

Analizując symulowane przez model sieciowy przebiegi rozkładów gęstości populacji (Rys. 1 i 2) zauważyć można również, że dla kryształów struwitu o rozmiarze $L > 40$ μ m zależności te w układzie $\ln n - L$ można z wystarczającą dokładnością aproksymować funkcją liniową.

Dla kryształów struwitu o rozmiarach $L < 40$ μ m rozkłady gęstości populacji $\ln n(L)$ wykazują silną nieliniowość przebiegu, co może być teoretycznie interpretowane jako obecność w badanym układzie ciągłej krystalizacji strąceniowej struwitu bardziej złożonej kinetyki wzrostu kryształów (szybkość wzrostu kryształów zależna od ich rozmiarów, stała dyspersja szybkości wzrostu kryształów), jak też współdziałaniu innych zjawisk fizykochemicznych lub hydrodynamicznych towarzyszących zarodkowaniu i wzrostowi fazy krystalicznej w tak zdefiniowanym środowisku procesowym.

Podsumowanie

Zastosowano sztuczną sieć neuronową do numerycznego opisu procesu ciągłej krystalizacji strąceniowej struwitu z roztworu wodnego zawierającego jony fosforanowe(V) (1,0% mas. PO_4^{3-}) i jony fluorkowe (0,0025–0,025% mas.) lub jony fluorokrzmianowe (0,0125–0,050% mas.). Na podstawie analizy wyników symulacji sieciowej stwierdzono, iż w obu testowanych przypadkach wyższe stężenia jonów zanieczyszczeń sprzyjały otrzymywaniu kryształów struwitu o większych rozmiarach (nawet o 35% [11]). Analizując otrzymane rozkłady gęstości populacji kryształów struwitu i ich stopniową modyfikację powodowaną wzrostem stężenia jonu zanieczyszczenia zaobserwowano, że jony fluorkowe lub fluorokrzmianowe obecne w układzie procesowym efektywnie ograniczają szybkość zarodkowania struwitu sprzyjając jednocześnie wzrostowi powstałych cząstek do postaci makroskopowej.

Modelowanie składu ziarnowego struwitu bezpośrednio jako rozkładu gęstości populacji kryształów produktu w układzie współrzędnych $\ln n - L$ umożliwiło dokonanie analizy teoretycznej procesu z punktu widzenia charakterystycznych zjawisk kinetycznych bezpośrednio lub pośrednio wpływających na nieliniowość zależności $\ln n(L)$ (m.in. szybkość wzrostu zależna od rozmiarów kryształów, stała dyspersja szybkości wzrostu kryształów).

LITERATURA

- [1] J. Doyle, S. A. Parsons: Wat. Res. **36**, 3925 (2002).
- [2] B. Grzmił, J. Wronkowski: Przem. Chem. **83**, 275 (2004).
- [3] K.S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons: Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **39**, 433 (2009).
- [4] L.E. de-Bashan, Y. Bashan: Wat. Res. **38**, 4222 (2004).
- [5] A. Matynia, J. Koralewska, K. Piotrowski, B. Wierzbowska: Chem. Eng. Comm. **193**(2), 160 (2006).
- [6] J. Koralewska, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia: Chinese J. Chem. Eng. **17**, 330 (2009).
- [7] A. Matynia, B. Wierzbowska, N. Hutnik, K. Piotrowski, R. Liszka, T. Ciesielski, A. Mazięczuk: Przem. Chem. **89**, 478 (2010).
- [8] N. Hutnik, B. Wierzbowska, A. Matynia, K. Piotrowski, J. Gluzińska: Chemik **61**, 505 (2008).
- [9] N. Hutnik, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia: Progr. Environ. Sci. Technol. **2**, 1044 (2009).
- [10] N. Hutnik, K. Piotrowski, B. Wierzbowska, A. Matynia: Cryst. Res. Technol. – w druku (2011), DOI 10.1002/crat.201100049.
- [11] N. Hutnik, A. Matynia, B. Wierzbowska: Przem. Chem. **90**, nr 4 – w druku (2011).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2013 jako projekt badawczy N N209 450439 oraz w latach 2008–2011 jako projekt badawczy N N209 010834.