INFRASTRUKTURA I EKOLOGIA TERENÓW WIEJSKICH
INFRASTRUCTURE AND ECOLOGY OF RURAL AREAS

Nr 7/2011, POLSKA AKADEMIA NAUK, Oddział w Krakowie, s. 145–154
Komisja Technicznej Infrastruktury Wsi

Justyna Czajkowska, Tadeusz Siwiec

KRYSTALIZACJA STRUWITU W ZMIENNYCH WARUNKACH ODCZYNU I STĘŻEŃ ANALIZOWANYCH SKŁADNIKÓW

CRYSTALLIZATION OF STRUVITE IN CHANGE CONDITIONS PH INDEX AND CONCENTRATIONS ANALYSED COMPONENTS

Streszczenie

W pracy przedstawiono problem związany z krystalizacją uwodnionego fosforanu amonowo-magnezowego (struwitu), o wzorze chemicznym $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ często tworzącego się w linii osadowej oczyszczalni ścieków. Badania krystalizacji struwitu wykonane zostały w skali laboratoryjnej przy założeniu trzech zmiennych niezależnych jakimi były odczyn pH, stężenie jonów fosforanowych PO_4^{3-} i stężenie jonów amonowych NH_4^+. Wielkością poszukiwaną było wymagane stężenie jonów magnezu Mg^{2+}, przy których następuje wytrącanie się struwitu. Stwierdzono, że krystalizacja struwitu występuje w szerokim zakresie stężenia jonów fosforanowych i amonowych, lecz najsilniej zależy od odczynu. W analizowanych warunkach struwit nie wytrącał się przy pH równym 7,0 natomiast od 7,5 wytrącał się w coraz większym zakresie stężeń poszczególnych składników.

Słowa kluczowe: struwit, oczyszczanie ścieków, biogeny

Summary

The paper presents the problem of crystallization of hydrated magnesium ammonium phosphate (struvite), a chemical formula $MgNH_4PO4 \cdot 6H_2O$ often formed in the line of wastewater treatment plant sludge. Struvite crystallization tests were performed on a laboratory scale, assuming three independent variables which were pH, concentration of phosphate ions PO_4^{3-} and the concentration of ammonium ion NH_4^+. The size of a search was required concentration of

magnesium ions Mg^{2+}, which occurs when struvite precipitation. It was found that the crystallization of struvite occurs in a wide range of concentrations of phosphate and ammonium ions, but most depend on the reaction. In the analyzed conditions, struvite is not precipitated at pH 7.0 from 7.5 and precipitated an increasing range of concentrations of individual components.

Key words: *struvite, waste water treatment, nutrients*

WSTĘP

Struwit to uwodniony fosforan amonowo-magnezowy o wzorze chemicznym $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Jest on minerałem o krystalicznej strukturze odkrytym w 1845 r. [Soczek 2003, Tabernacki 2002] lub 1846 r. [Gorazda i inni 2004], a jego syntezę przedstawia reakcja [Zych 2001]:

$$Mg + NH^{4+} + PO_4^{3-} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$$

Z powyższej reakcji wynika, iż dla powstawania struwitu konieczny jest odpowiedni stosunek stężenia magnezu, amonu i fosforanów, który w literaturze [Malej i Majewski 2002, Daekeun i inni 2009] podawany jest w formie molowej i wynosi 1 mol Mg^{2+},,1 mol NH_4^+ :i 1 mol (PO_4^{3-}).

Cechami charakterystycznymi struwitu są [Gorazda i inni 2004, Soczek 2003, Tabernacki 2002]:

- barwa biała przejrzysta lub półprzejrzysta o połysku szklistym,
- przełam nierówny,
- łupliwość waha się od dobrej do słabej,
- twardość w skali Mosha wynosi 2,
- masa właściwa 1700 kg/m^3.

W oczyszczalniach ścieków najbardziej podatnym na tworzenie się struwitu jest ciąg przeróbki osadów, a szczególnie zespół rurociągów i urządzeń zlokalizowanych po komorze fermentacyjnej. W skróconej formie proces powstawania struwitu można wyobrazić sobie następująco. Polifosforany dopływające do komór fermentacyjnych prawie w 100% ulegają hydrolizie do ortofosforanów PO_4^{3-}. Faza wodna fermentującego osadu po biologicznym usuwaniu azotu i fosforu ulega wzbogaceniu w jony ortofosforanowe (PO_4^{3-}) i jony amonowe (NH_4^+). Jeśli w ściekach występuje magnez (Mg^{2+}) jako naturalny składnik wody w systemie wodociągowym i będzie miał odpowiednie stężenie to przy wysokich koncentracjach jonów fosforanowych i amonowych następuje wytrącanie, a tym samym krystalizacja struwitu [Konieczny 2003]..

Wiele miejsca w literaturze poświęcono procesom kontrolowanego wytrącania struwitu [Pastor i inni 2010], jednakże niekontrolowane tworzenie się struwitu w oczyszczalniach ścieków generuje spore problemy, które polegają na zarastaniu rurociągów, a co za tym idzie zwiększaniu chropowatości rur oraz zmniejszaniu średnicy wewnętrznej. Oczywiście takie zmiany skutkują wzro-

stem oporów hydraulicznych, co przyczynia się do zmniejszenia przepustowości rurociągów. Na ile może to być poważny problem niech komentarzem będą fotografie kawałków struwitu wyciągnięte z wnętrza rurociągów w oczyszczalni ścieków w Łodzi i pokazane na rys. 1 i 2.

Jak widać z rys. 1 i 2 wytwarzający się na ściankach rur osad struwitu potrafi wprowadzić znaczące perturbacje zważywszy na jego grubość, którą można odczytać z rys. 1. Grubość około 5 cm jest dużym zmniejszeniem pola przekroju poprzecznego, gdyż, jeśli jest to rurociąg ciśnieniowy, całkowicie wypełniony odciekami to należy domniemywać, że zmniejszenie średnicy, uwzględniając powstawanie osadu na całym obwodzie rury w analizowanym miejscu może wynieść około 10 cm. Z kolei zwiększenie chropowatości rury w wyniku osadzania struwitu jest dobrze widoczne na rys. 2.

Rysunek 1. Widok z boku na struwit wykrystalizowany w rurociągach oczyszczalni ścieków w Łodzi
Figure 1. Side view of the crystallized struvite in pipes of sewage treatment plant in Lodz

Rysunek 2. Widok z góry na struwitu wykrystalizowany w oczyszczalni ścieków w Łodzi
Figure 2. Top view of the crystallized struvite in sewage treatment plant in Lodz

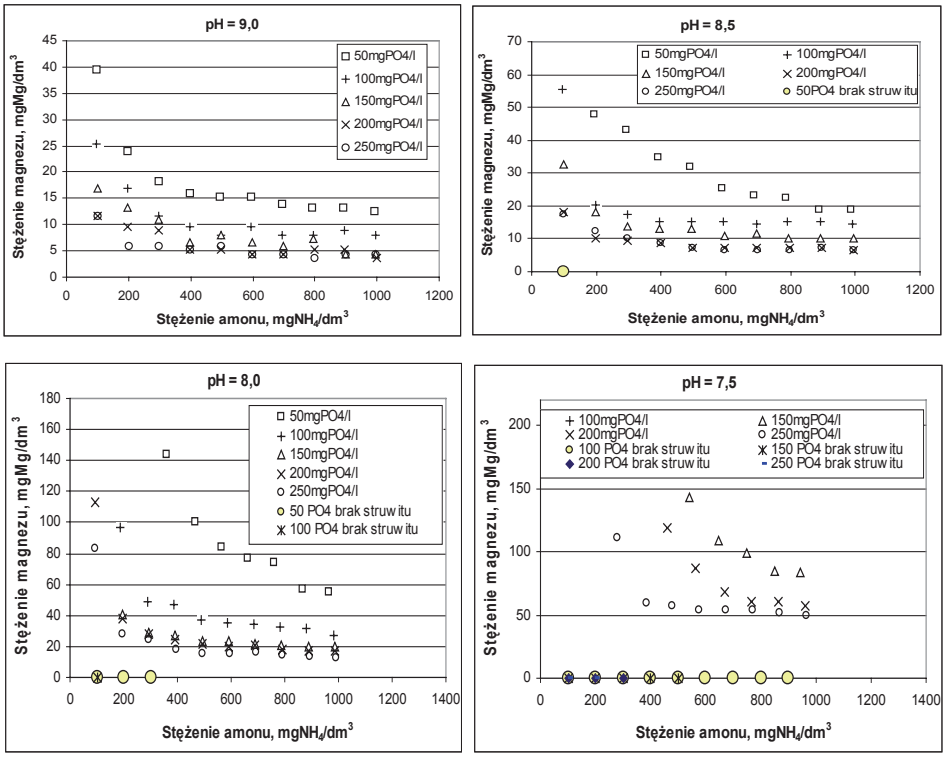
Jednak podstawową wątpliwością jest, dlaczego są oczyszczalnie ścieków, które borykają się z problemem powstawania struwitu, a inne nie. Analiza literatury nie daje jednoznacznej odpowiedzi, przy jakich stężeniach podstawowych składników, to jest fosforanów, amonu i magnezu następuje krystalizacja struwitu.

Dlatego celem niniejszych badań było sprawdzenie jakie stężenia, a właściwie stosunki molowe poszczególnych składników oraz odczyn mają największy wpływ na powstawanie struwitu.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badania eksperymentalne zostały wykonane w skali laboratoryjnej. Roztwory sporządzane były na bazie wody destylowanej i soli fosforanowej w postaci KH_2PO_4, soli amonowej w postaci NH_4Cl oraz soli magnezowej w postaci $MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Woda destylowana była świadomie wybrana, aby uniknąć dodatkowego wpływu innych jonów np. jonów wapnia, które mogłyby zmienić zachowanie się analizowanych roztworów. Podstawę stanowiły roztwory, w których znajdowały się sole KH_2PO_4 oraz sole NH_4Cl w zadanych odpowiednich stężeniach. Badania prowadzono dla pięciu wartości stężenia jonów PO_4^{3-} (50 mg/dm^3, 100 mg/dm^3 , 150 mg/dm^3, 200 mg/dm^3 i 250 mg/dm^3) i dziesięciu NH_4^+ (100 mg/dm^3, 200 mg/dm^3 , 300 mg/dm^3,…,1000 mg/dm^3), co stanowiło 50 próbek. Ze względu na to, że jednym z parametrów badawczych był odczyn, dokonywano jego korekty przy pomocy roztworu KOH. Zakres pomiarowy odczynu stanowiły wartości pH 7,0; 7,5; 8,0; 8,5 i 9,0, co spowodowało, że sumarycznie przebadano 250 próbek. Tak przygotowaną każdą z próbek stawiano na płycie mieszadełka magnetycznego i do próbki dodawano za pomocą biurety porcjami po 0,1 ml roztwór $MgSO_4$ jako źródło magnezu. Roztwór $MgSO_4$ był dość stężony, bo jego koncentracja wynosiła 1579 mg Mg/dm^3. Przygotowywanie roztworu tak stężonego było świadomym działaniem, aby podczas dawkowania roztworu nie występowało nadmierne zwiększanie objętości próbki, co mogłoby wpływać na obniżenie wiarygodności porównawczej wyników. Po wprowadzeniu odmierzonej porcji roztworu magnezu uruchamiano mieszadełko magnetyczne przez 90 s i obserwowano roztwór. Zmętnienie świadczące o rozpoczęciu wytrącania się struwitu uznawane było za zakończenie badań nad daną serią. Wytrącający się struwit został przykładowo pokazany na rys. 3.

Rysunek 3. Struwit wytworzony w warunkach laboratoryjnych
Figure 3. Struvite produced in the laboratory



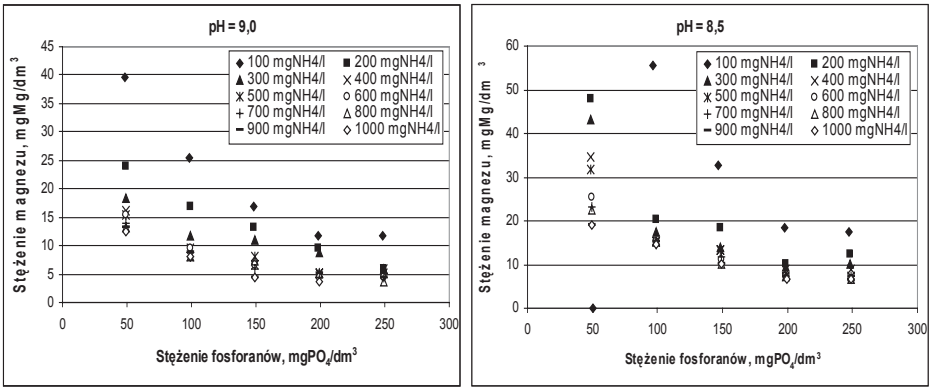
Rysunek 4. Stężenie magnezu przy którym następowało krystalizowanie struwitu przy zadanych: stężeniu PO_4^{3-}, stężeniu NH_4^+ oraz zadanym odczynie pH
Figure 4. Magnesium concentration at which struvite crystallization followed by references: concentration of PO_4^{3-}, NH_4^+ concentration and pH given

Na osiach poziomych wykresów zostały zamieszczone stężenia jonu amonowego, natomiast na osi pionowej jonu magnezowego. Każdy z wykresów odnosi się do innego odczynu, co uwidoczniono w nagłówkach poszczególnych wykresów. Jak widać na rys. 4 są podane wykresy dla odczynu 9,0, 8,5, 8,0 i 7,5, natomiast brakuje wykresu dla pH = 7,0, które również było wymienione w metodyce badań. Stało się tak ze względu na to, że przy pH = 7,0 struwit nie wytrącał się przy żadnym stężeniu fosforanów, amonu i magnezu.

Na każdym z wykresów poszczególne grupy punktów przypisane zostały do określonego stężenia jonów fosforanowych. Analizując wyniki badań na poszczególnych wykresach, a więc stężenia składników przy których obserwowano wytrącanie się struwitu można stwierdzić, że zjawisko to występowało przy różnych kombinacjach stężeń. Najsilniejszy wpływ miał odczyn roztworu.

Przy wysokim odczynie (pH = 9,0) dla wszystkich stężeń jonów amonowego i fosforanowego zaobserwowano wytrącanie się struwitu. Zauważono istotną zależność, otóż im wyższe było stężenie jonów fosforanowych tym krystalizacja struwitu występowała przy niższych stężeniach magnezu. Tendencja ta sukcesywnie malała, gdyż przy stężeniu NH_4^+ = 100 mg/dm^3, oraz stężeniu PO_4^{3-} 50 mg/dm^3 potrzebne było około 43 mgMg/dm^3, natomiast przy 100 mg PO_4^{3-}/dm^3 potrzeba było tylko ok. 27 mgMg/dm^3 i dalej ok. 18 mgMg/dm^3 i 13 mgMg/dm^3. Przy wzrastających stężeniach azotu amonowego krzywe odpowiednich stężeń PO_4^{3-} zbliżają się do siebie pokazując, że różnice między nimi stają się coraz mniejsze. Warto zwrócić uwagę na to, że na wymaganą ilość magnezu silny wpływ mają stężenia jonów amonu i jonów fosforanowych, ale w niskim zakresie stężeń. Przy stężeniach jonów amonowych powyżej 400 mgNH_4^+/dm^3 punkty układają się niemal poziomo, co świadczy o braku ich wpływu na wymaganą ilość jonów magnezowych. Podobny wniosek można sformułować w odniesieniu do jonów fosforanowych, co pokazane zostało na rys. 5 dla pH równego 9,0 oraz 8,5. Przy wzrastających stężeniach jonów PO_4^{3-} maleje potrzebna ilość magnezu do wytrącania się struwitu, lecz powyżej 200 mgPO_4/dm^3 ilość wymaganego magnezu ustala się na określonym poziomie. Poziom ten jest związany z ilością jonu amonowego.

Na rys. 4 i 5 dla pH = 8,5 jeden punkt umieszczony został na osi poziomej. Dotyczy to punktu dla stężenia fosforanów 50 mgPO_4^{3-}/dm^3 oraz amonu 100 mgNH_4^+/dm^3. Jest to symboliczny zapis przypadku, w którym nawet przy bardzo dużych stężeniach magnezu nie nastąpiło wytrącenie się struwitu. Jak widać na kolejnych wykresach rys. 4, im odczyn miał niższą wartość, tym więcej punktów było umieszczonych na osi poziomej. Zobrazowanie procesu wytrącania zostało pokazane w tabeli 1.



Rysunek 5. Stężenie magnezu przy którym następowało krystalizowanie struwitu dla zadanym stężeniu PO_4^{3-}, stężeniu NH_4^+ oraz odczynie pH = 9,0 i 8,5
Figure 5. Magnesium concentration at which followed struvite crystallization for a given concentration of PO_4^{3-} , NH_4^+ concentration and pH = 9.0 and 8,5

Tabela 1. Stężenie jonów magnezu w mgMg/dm^3 przy którym występowało wytrącanie się struwitu
Table 1. The concentration of magnesium ions in mgMg/dm^3 at which there was precipitation of struvite

Odczyn pH	Stężenie jonów amonu	Stężenie jonów fosforanowych mg PO_4^{---}/dm^3									
	mg NH_4^+/dm^3	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
9,0	50	39,6	24,0	18,3	16,1	15,4	15,4	13,9	13,2	13,2	12,5
	100	25,5	16,8	11,8	9,6	8,1	9,6	8,1	8,1	8,8	8,1
	150	16,8	13,2	11,0	6,6	8,1	6,6	5,9	7,4	4,4	4,4
	200	11,8	9,6	8,8	5,2	5,2	4,4	4,4	5,2	5,2	3,7
	250	11,8	5,9	5,9	5,2	5,9	4,4	4,4	3,7	4,4	4,4
8,5	50	X	48,0	43,1	34,7	31,9	25,5	23,3	22,6	19,0	19,0
	100	55,6	20,4	17,6	15,4	15,4	15,4	14,7	15,4	15,4	14,7
	150	32,6	18,3	13,9	13,2	13,2	11,0	11,8	10,3	10,3	10,3
	200	18,3	10,3	9,6	8,8	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4	6,6
	250	17,6	12,5	10,3	8,8	7,4	6,6	6,6	6,6	7,4	6,6
8,0	50	X	X	X	143,7	100,1	83,8	77,2	73,8	56,9	55,6
	100	X	96,8	48,7	47,3	37,5	35,4	34,7	32,6	31,9	26,9
	150	X	41,0	29,0	26,9	23,3	23,3	21,9	21,2	19,7	19,7
	200	113,4	38,2	28,3	24,7	21,9	19,7	20,4	18,3	17,6	16,8
	250	83,12	28,3	24,0	18,3	15,4	15,4	16,1	14,7	13,9	12,5
7,5	50	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	100	X	X	X	X	X	X	X	X	X	165,0
	150	X	X	X	X	X	143,1	109,0	98,8	84,4	83,8
	200	X	X	X	236,3	119,1	87,1	67,8	60,3	60,3	56,9
	250	X	X	111,5	59,0	57,6	54,2	53,5	53,5	51,4	49,4

Pokazane w tabeli 1 liczby przedstawiają stężenie magnezu, przy którym dla zadanych stężeń jonów fosforanowych (kolumny) i jonów amonowych (wiersze) następowało wytrącanie się struwitu. Przyciemnione komórki tabeli z oznaczeniem X symbolizują stężenia jonów amonowych i fosforanowych przy zadanym odczynie, które bez względu na ilość dawkowanych jonów magnezu nie doprowadziły do wytrącenia struwitu. Jak widać wraz ze spadkiem odczynu wymagane stężenie magnezu bardzo szybko rośnie wraz z coraz wyższymi stężeniami fosforanów i jonów amonowych oraz szybko przybywa przypadków kiedy struwit nie wytrąca się. Przy pH = 9,0 struwit wytrącił się przy wszystkich analizowanych stężeniach, przy pH=8,5 nie wytrącił się w jednym przypadku, przy pH=8,0 nie wytrącił się w 5 przypadkach, a przy pH 7,5 w 29 przypadkach. Jak widać przypadki nie wytrącania się struwitu występują przy niskich stężeniach amonu i fosforanów.

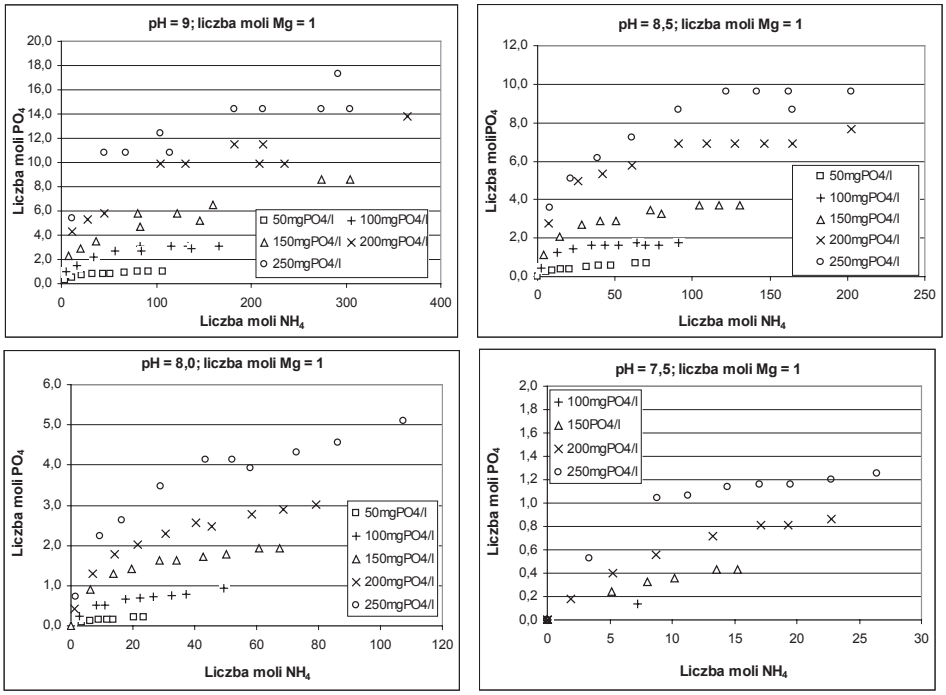
Często w literaturze [Gorazda i inni 2004, Hutnik i inni 2008] podawane są stosunki molowe tworzenia się struwitu Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} jako 1:1:1. Jest to oczywiście relacja wzajemna poszczególnych składników w struwicie, a nie w roztworze. Dlatego na rys. 6 pokazano te same charakterystyki jak na rys. 4, lecz przeliczone na zależności molowe. Przedstawione wykresy pokazują zależność molową fosforanów w funkcji stężenia molowego amonu przy założeniu, że ilość magnezu przy której zaczyna się wytrącać struwit wynosi 1 mol.

Jak widać z rys. 6 przy niskich stężeniach molowych amonu krzywe dość szybko wzrastają. Dalej przyrosty się zmniejszają i od pewnych wartości krzywe staja się prawie poziome, co świadczy o braku wpływu stężenia fosforanów na wymagane stężenia molowe amonu.

Aby można było przewidywać wymaganą ilość magnezu sprzyjającą tworzeniu się struwitu, co mogłoby znaleźć zastosowanie w konkretnych instalacjach w oczyszczalni ścieków wykorzystując dane liczbowe z otrzymanych serii obliczona została regresja wielokrotna pozwalająca na oszacowanie molowego stężenia magnezu przy zadanym odczynie pH, stężeniu fosforanów i amonu wyrażonych także w molach. Odpowiednia zależność przedstawia następująco:

Wymagane Mg{mole} $=-20{,}17 - 2{,}06 \cdot pH - 0{,}57 \cdot PO_4$ {mole} $- 0{,}02 \cdot NH_4$ {mole}

Równanie to należy traktować jako orientacyjne, gdyż jego współczynnik determinacji R^2 wyniósł 0,58. W dalszych badaniach zostaną uwzględnione dodatkowe parametry, które sprzyjają wytracaniu się struwitu, jak ruch turbulentny oraz obecność innych związków, jak obecne we wszystkich wodach naturalnych związki wapnia.



Rysunek 6. Stężenie molowe fosforanów przy którym następowało krystalizowanie struwitu przy zadanym stężeniu molowym NH_4^+, odczynie pH oraz stężeniu molowym Mg równym 1 mol

Figure 6. Phosphate molarity at which followed struvite crystallization at a given molar concentration of NH_4^+, pH and molar concentration of 1 mol Mg

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Omawiane badania należy traktować jako początek do bardziej zaawansowanych działań, których celem jest poznanie czynników, które w sposób istotny wpływają na tworzenie się struwitu. Szczegółowe rozpoznanie pozwoli na sformułowanie zaleceń i działań, które mogą zapobiegać lub częściowo ograniczać krystalizację struwitu w urządzeniach oczyszczalni ścieków. Uzyskane tu wyniki badań wraz z poprzednio publikowanymi badaniami [Czajkowska, Siwiec 2011] wykazują dużą złożoność problematyki dotyczącej tworzenia się struwitu w rurociągach.

Jak wykazano struwit wytrąca się przy dużych zróżnicowaniach stężeń związków amonu fosforanów oraz magnezu. Zasadniczy wpływ ma odczyn i jak pokazano przy pH = 7,0 struwit w analizowanych warunkach, w ogóle się nie wytrącił, natomiast przy pH = 9,0 przy niemal dowolnych stężeniach amonu

i fosforanów, jeśli tylko będzie wystarczająca ilość magnezu można spodziewać jego wytrącania.

Wykorzystując wyniki badań opracowano z analizy regresji równanie pozwalające oszacować wymagane stężenie magnezu przy zadanym odczynie oraz stężeniach molowych fosforanów i amonu.

BIBLIOGRAFIA

Czajkowska J., Siwiec T. *Krystalizacja struwitu ze ścieków syntetycznych w instalacji doświadczalnej w warunkach przepływowych,* Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, vol. 20 (2), 2011 (w druku po pozytywnych recenzjach).

Daekeun K, Jinhyeong K., Hong-Duck R., Sang-Ill L. *Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater,* Bioresource Technology.100, 2009, 74-78.

Gorazda K., Wzorek Z., Jodko M., Nowak A. K.: *Struwit- właściwości fizykochemiczne i zastosowanie. Cz. I,* Chemik. Nauka-technika-rynek. 1 (57), 2004, 8–13.

Hutnik N., Wierzbowska B., Matynia A., Piotrowski K., Gluzińska J. *Wpływ jonów glinu na jakość kryształów struwitu wydzielonego w sposób ciągły z roztworów rozcieńczonych,* Chemik. Nauka-technika-rynek. 10 (61), 2008, 505–508.

Konieczny P. *Stosowanie PIX-113 w zapobieganiu krystalizacji struwitu*, Przegląd komunalny. 4, 2003, 64.

Malej J., Majewski A. *Wybrane problemy oczyszczania wód osadowych*, Rocznik Ochrony Środowiska. Tom 4., 2002, 11–48.

Pastor L., Mangin D., Ferrer J., Seco A. *Struwite formation from the supernatans of an anaerobic digestion pilot plant,* Bioresiurce Technology. 101, 2010, 118–125.

Soczek A. *Zastosowanie polimerów w celu eliminacji osadzania struwitu i osadów wapniowych,* Forum eksploatatora. 1, 2003, 10–12.

Tabernacki K. *Struwit w miejskich oczyszczalniach ścieków,* Gaz, Woda i Technika Sanitarna. 12, 2002, 447–449.

Zych B. *Struwit – korzyści czy kłopoty,* Forum Eksploatatora. 10, 2001, 9.

Mgr inż. Justyna Czajkowska
Dr hab. inż. Tadeusz Siwiec, prof. SGGW
Katedra Inżynierii Budowlanej
Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Szkoła Główna GospodarstwWiejskiego
ul. Nowoursynowska 159
02-787 Warszawa

e-mail: justyna_czajkowska@sggw.pl,
tadeusz_siwiec@sggw.pl

Recenzent: *Prof. dr hab. Jan Pawełek*