

Ανάκτηση φωσφορικών από αστικά λύματα με τη μορφή $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (στρουβίτη)

Μπούντας Ιωάννης

Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Χημικών Μηχανικών και **ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ**

jmpountas@chemeng.upatras.gr



Πανεπιστήμιο Πατρών



ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ

Το νερό ως αγαθό

- Το ασφαλές πόσιμο νερό είναι απαραίτητο για τον άνθρωπο και άλλες μορφές ζωής
- Απαραίτητο για την οικονομική ζωή μιας κοινωνίας
- 2,5 δις άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε πόσιμο νερό
- Το 2030 η ζήτηση σε νερό θα είναι 50% μεγαλύτερη της προσφερόμενης

Αίτια της μείωσης των αποθεμάτων νερού:

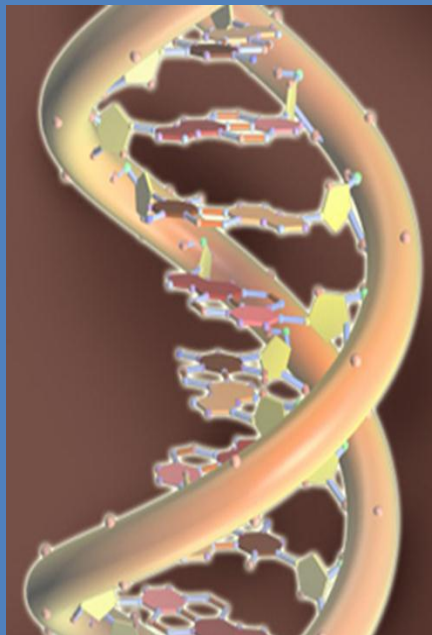
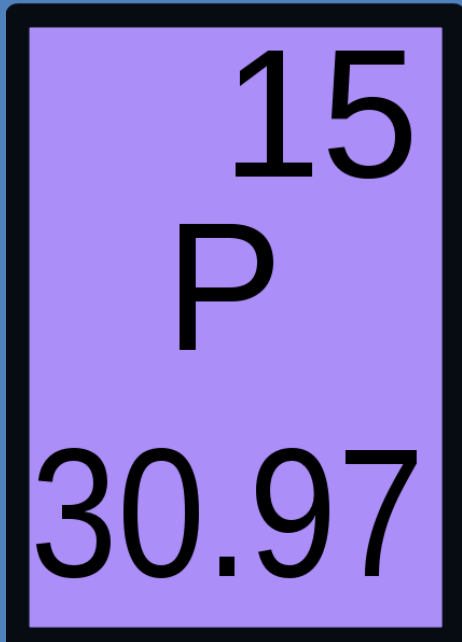
- Αστυφιλία
- Βιομηχανική δραστηριότητα
- Σύγχρονο καταναλωτικό πρότυπο

Κύριοι ρυπαντές:

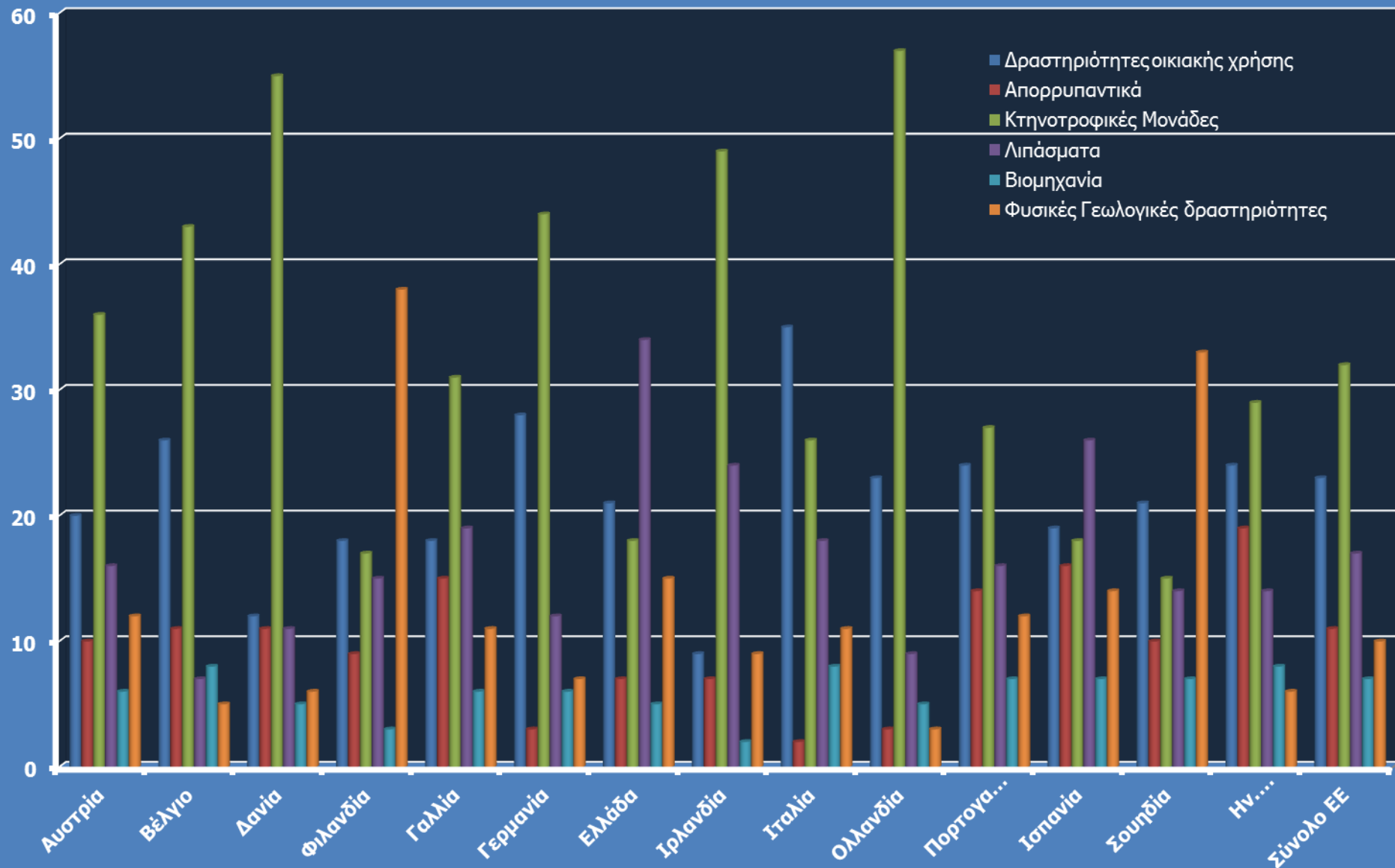
- Φυτοφάρμακα
- Βαρέα μέταλλα όπως Cr(VI), As(V), Ni, Hg, Cd, Pb κ.α.
- Ανιόντα όπως PO_4 , NO_3 , NH_4 , SO_4 κ.α.
- Οργανικό φορτίο από μικροβιολογική δραστηριότητα

Φωσφόρος:

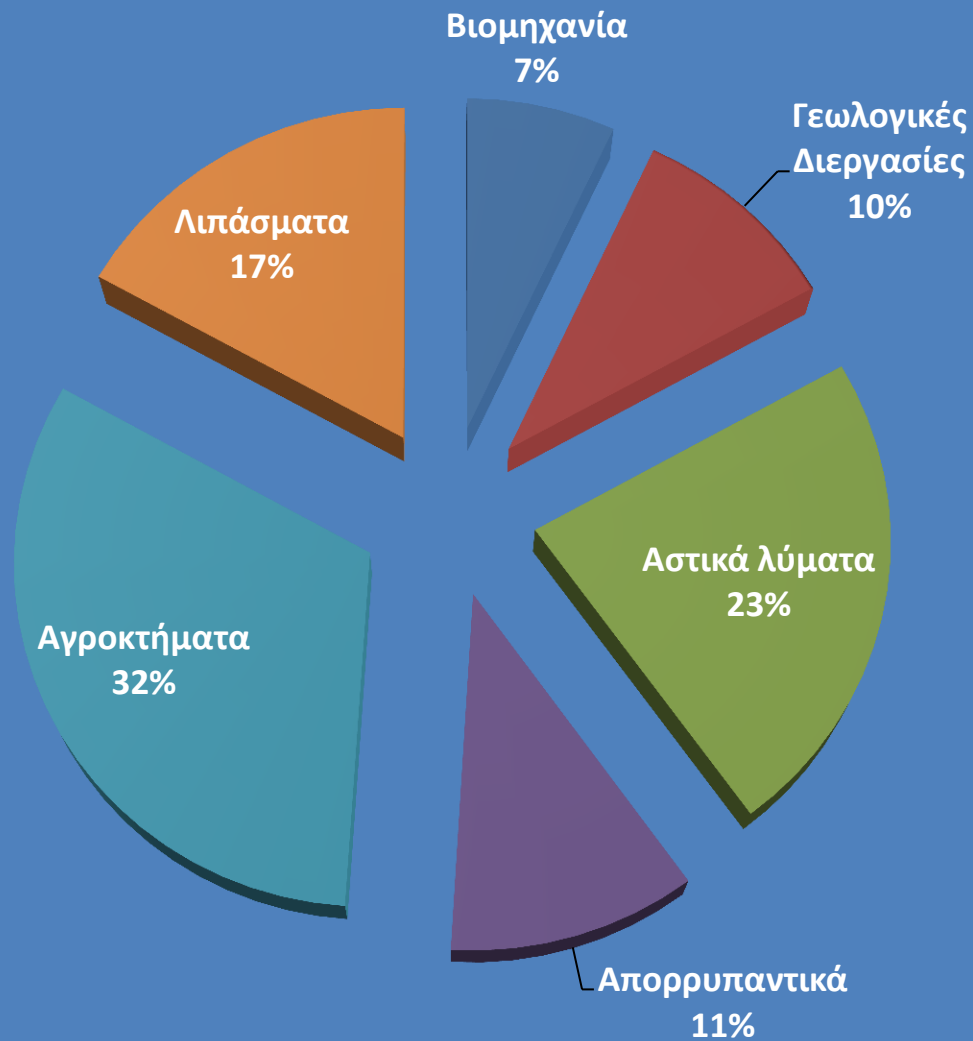
- Απαραίτητο στοιχείο για τους ζώντες οργανισμούς
- Τοξικός στη μορφή των οργανοφωσφορικών
- Σημαντικός ρυπαντής των υδάτων και του περιβάλλοντος συμβάλλοντας στον ευτροφισμό
- Χρήσιμη πρώτη ύλη της βιομηχανία για την παρασκευή πολλών και ποικίλων προϊόντων







Σχήμα 2: πηγές αύξησης φωσφόρου στο περιβάλλον στις χώρες μέλη της ΕΕ σε εκατοστιαία ποσοστά (Morse 1993)

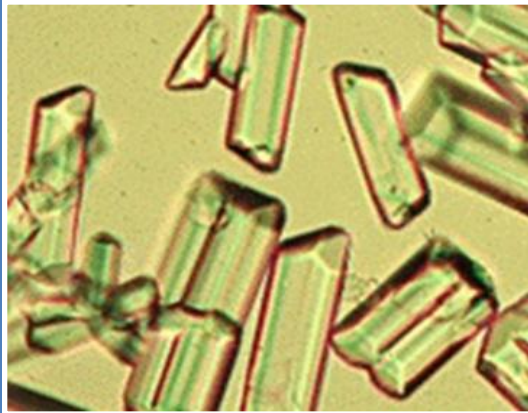


Σχήμα 3: Κατανομή πηγών αύξησης φωσφόρου στο περιβάλλον για Την Ελλάδα

- Ανάγκη απομάκρυνσης
- Ακόμα καλύτερα: ανάκτηση μιας σημαντικής πρώτης ύλης όπως ο φωσφόρος
- Δέσμευση με την μορφή ανόργανων αλάτων
- Επιλογές: Άλατα του φωσφορικού ασβεστίου (δυσδιάλυτα) άλατα εναμμώνιου φωσφορικού μαγνησίου (περισσότερο ευδιάλυτα, παράλληλη δέσμευση-ανάκτηση αζώτου με την μορφή ιόντων αμμωνίου)

Στρουβίτης

Εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο- $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



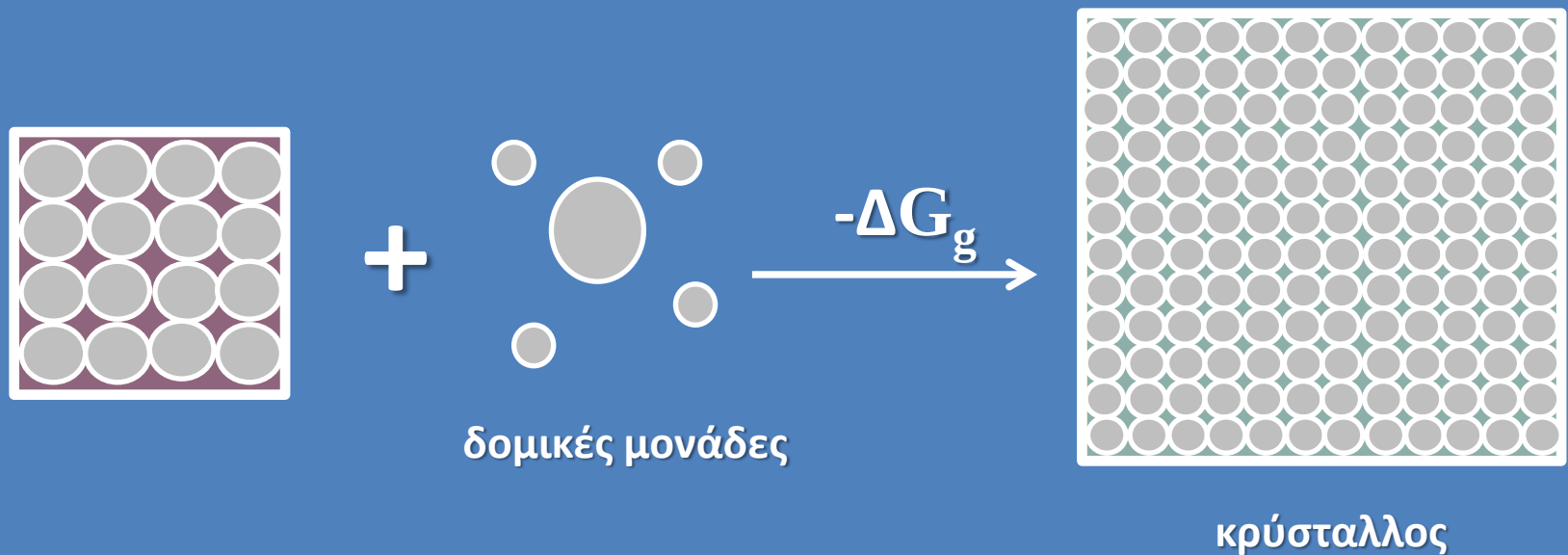
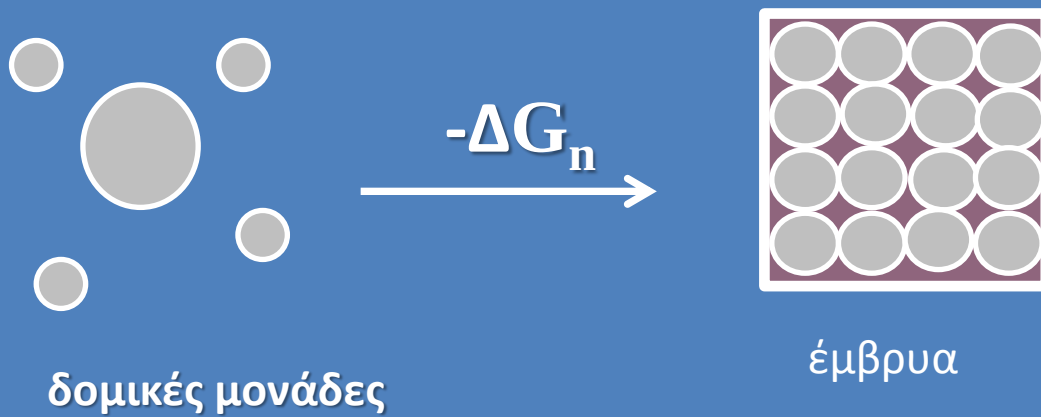
- $\log K_{sp} = -13,68$
- Λευκοί – υποκίτρινοι πρισματικοί κρύσταλλοι
- Μέσο μέγεθος $25\mu\text{m}$
- Απαντάται σε βιολογικά συστήματα και ως εναπόθεση σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις
- Λίπασμα
- Σταθεροποιητής χαλαρά συνδεδεμένων εδαφών

Πλεονεκτήματα απομάκρυνσης PO_4 μέσω καταβύθισης MAP

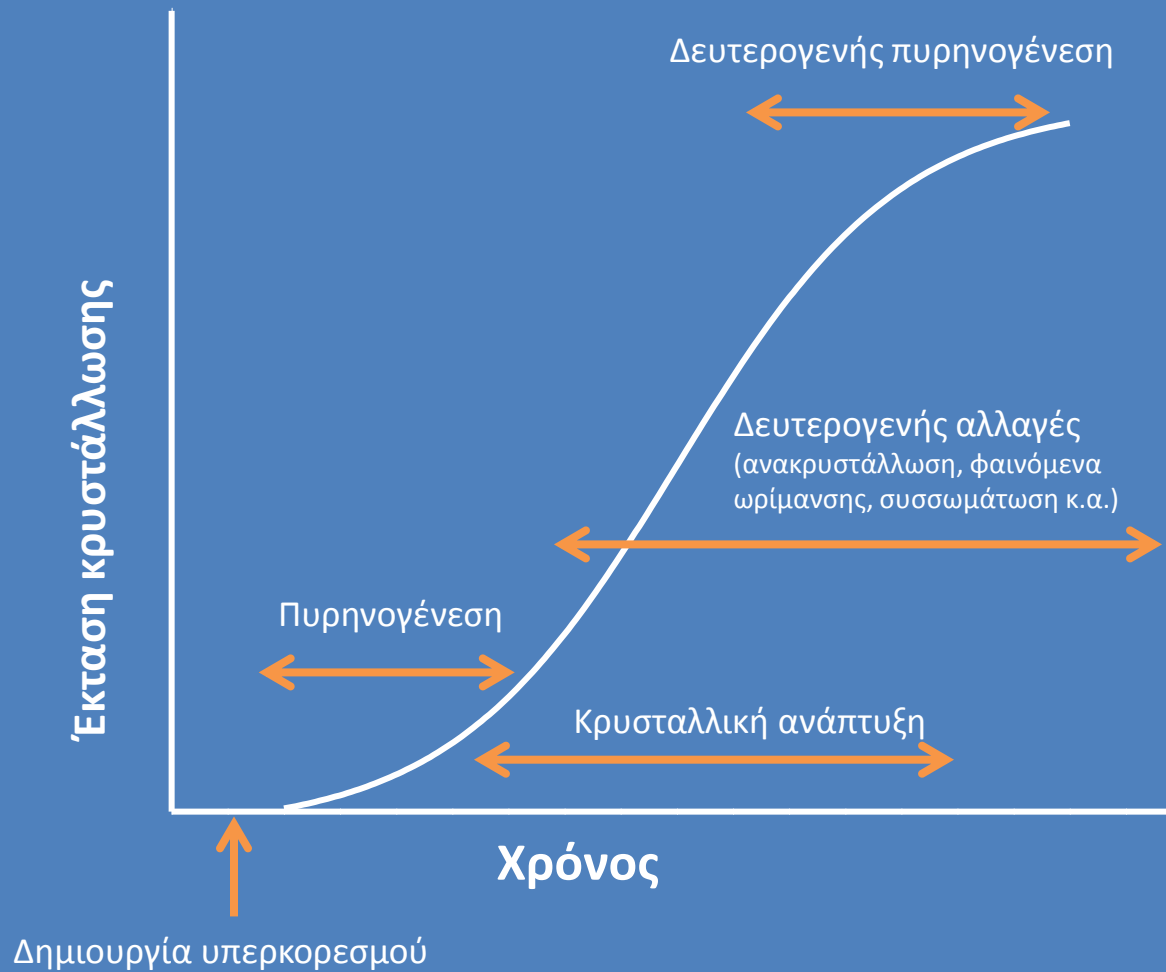
- Απορρύπανση του αποβλήτου με ταυτόχρονη ανάκτηση μιας χρήσιμης πρώτης ύλης
- Ταυτόχρονη ανάκτηση NH_4
- Μείωση του όγκου της λυματολάσπης στις μονάδες επεξεργασίας
- Το κόστος των χρησιμοποιούμενων χημικών είναι χαμηλό και με ελάχιστο περιβαλλοντικό κόστος

Κρυστάλλωση

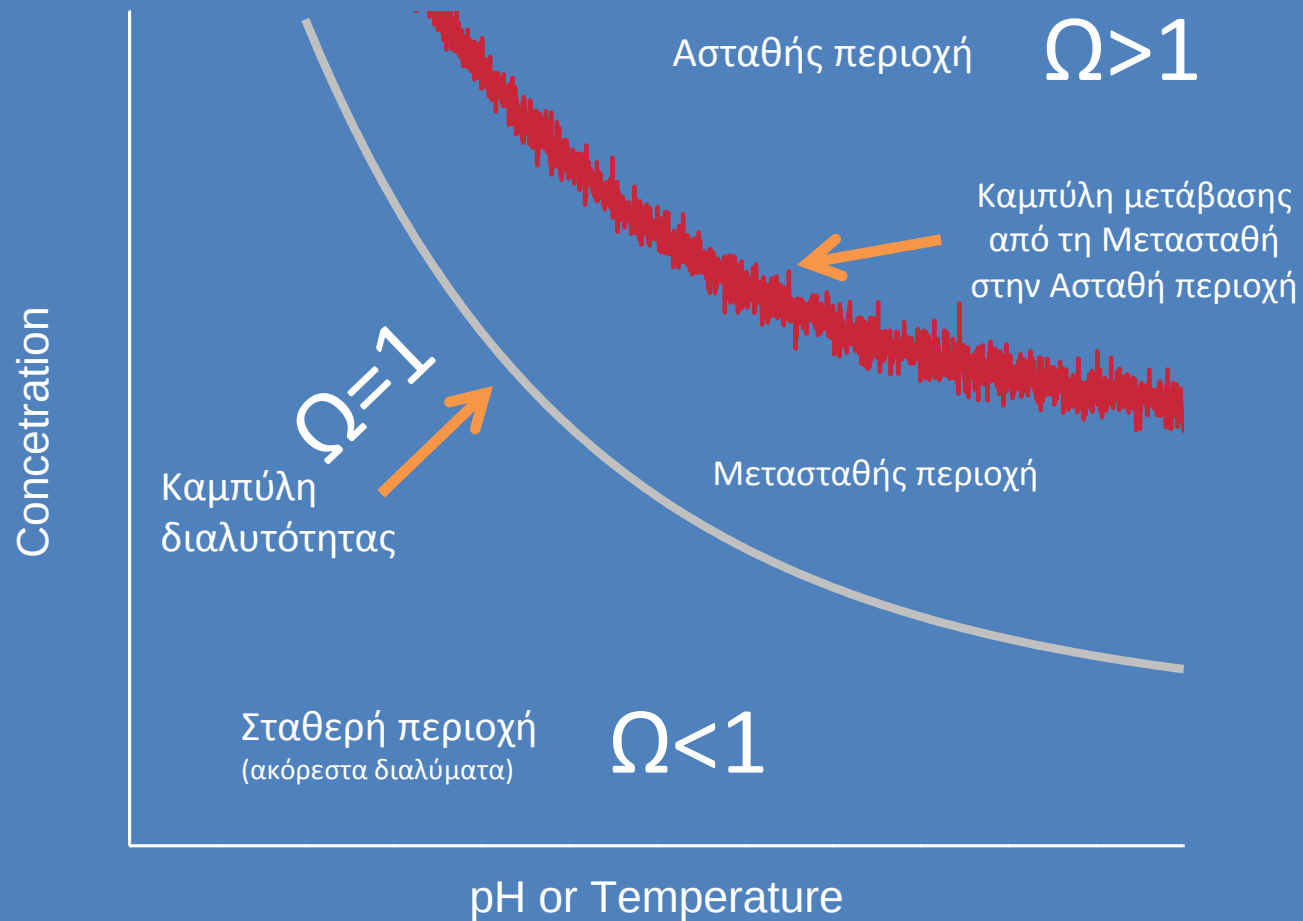
- Τι είναι
- Πότε λαμβάνει χώρα



Σχήμα 4: σχηματική αναπαράσταση της κρυστάλλωσης



Σχήμα 5: Οι διεργασίες της κρυστάλλωσης



Σχήμα 6: Διάγραμμα διαλυτότητας ενός δυσδιάλυτου άλατος

Θερμοδυναμική

- Η κινητήρια δύναμη για την καταβύθιση των αλάτων :

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_{eq} = k \cdot T \cdot \ln\Omega$$

- k η σταθερά του Boltzmann
- T η απόλυτη θερμοκρασία
- Ω ο υπερκορεσμός. Για τον στρουβίτη (MAP), η έκφραση είναι:

$$\Omega = \frac{\alpha_{Mg^{+2}} \cdot \alpha_{NH_4^{+1}} \cdot \alpha_{PO_4^{-3}}}{C} = \frac{IAP}{K_s^0}$$

- IAP είναι το ιοντικό γινόμενο των ενεργοτήτων των ιόντων
- K_s^0 το αντίστοιχο θερμοδυναμικό γινόμενο διαλυτότητας (MAP)

- Σχετικός υπερκορεσμός :

$$\sigma = \Omega^{1/\nu} - 1$$

ν το άθροισμα των στοιχειομετρικών συντελεστών των ιόντων του καταβυθιζόμενου στερεού, για το MAP $\nu = 3$.

- Για να πραγματοποιηθεί κρυσταλλική ανάπτυξη σε υπέρκορα διαλύματα, ικανή (αλλά όχι αναγκαία) συνθήκη είναι η ανάπτυξη του υπερκορεσμού
- Προηγείται η πυρηνογένεση, δηλαδή η ανάπτυξη πλειάδων δομικών μονάδων
- Η ανάπτυξη πλειάδων με μέγεθος ίσος προς ένα κρίσιμο μέγεθος σηματοδοτεί την έναρξη της κρυσταλλικής ανάπτυξης
- Το στάδιο της πυρηνογένεσης είναι ιδιαίτερα σημαντικό

Τα είδη της πυρηνογένεσης

Πυρηνογένεση

```
graph TD; A[Πυρηνογένεση] --> B[Πρωτογενής]; A --> C[Δευτερογενής]; B --> D[Ομογενής]; B --> E[Ετερογενής];
```

Πρωτογενής

Δευτερογενής

Προκαλείται από κρυστάλλους οι οποίοι
προϋπάρχουν στο διάλυμα ή
δημιουργούνται από μηχανικά ή άλλα αίτια

Ομογενής

αυθόρμητη

Ετερογενής

Προκαλείται από ξένα σωματίδια ή κρυστάλλους
οι οποίοι εισάγονται στο διάλυμα

Χρόνος επαγωγής τ :

το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί ανάμεσα στην χρονική στιγμή στην οποία επιτυγχάνεται ο υπερκορεσμός και την χρονική στιγμή στην οποία ανιχνεύεται ο σχηματισμός του κρίσιμου πυρήνα .

$$\tau = t_r + t_n + t_g$$

t_r χρόνος χαλάρωσης

t_n χρόνος πυρηνογένεσης

t_g χρόνος ανάπτυξης

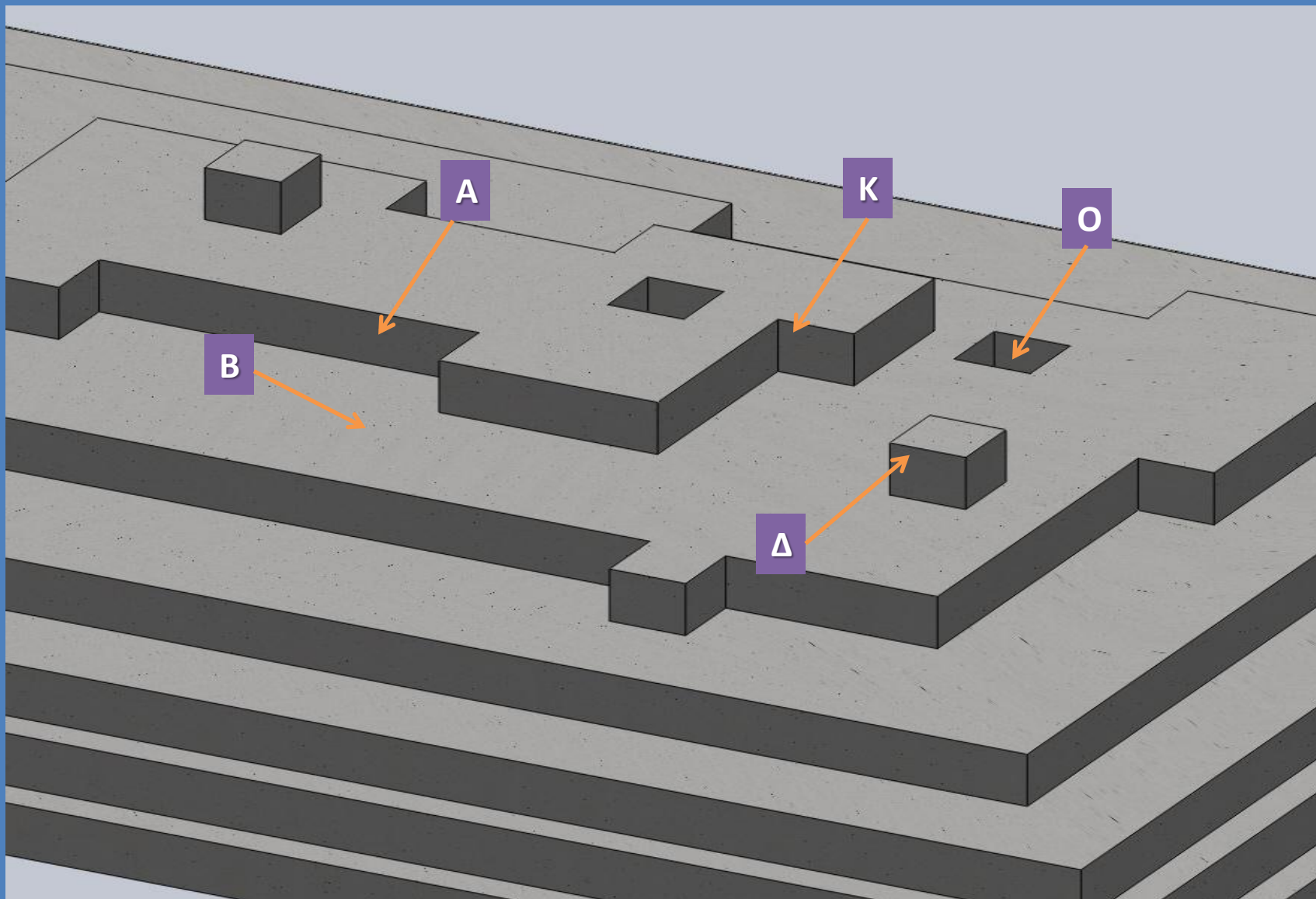
Πειραματικά μετρείται ο συνολικός χρόνος επαγωγής , τα (γνωστός και ως λανθάνουσα χρονική περίοδος εκκόλαψης)

$$\log \tau = A + \frac{\beta V_m^2 \gamma_s^3}{(2.303 kT)^3} \cdot \frac{1}{\log^2 \Omega}$$

- τ : χρόνος επαγωγής
- A : σταθερά
- γ_s : διεπιφανειακή ενέργεια καταβυθιζόμενης φάσης
- β : συντελεστής σχήματος κρυστάλλων
- V_m : μοριακός όγκος καταβυθιζόμενης φάσης
- k η σταθερά του Boltzmann
- T η απόλυτη θερμοκρασία

$$\tau = k_p [Mg^{+2}]_0^{1-p}$$

- k_p : σταθερά
- $k_p [Mg^{+2}]$: Αρχική συγκέντρωση μαγνησίου στο υπέρκορο διάλυμα
- P πλήθος δομικών μονάδων οι οποίες απαρτίζουν τον τον κρίσιμο πυρήνα



Σχήμα 7: Η επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου και οι πιθανές θέσεις ενσωμάτωσης των δομικών μονάδων (Δ) : Βαθμίδες (B), Κόγχη (K) οπή (O) και ακμή (A) – πρότυπο Kossel

Ρυθμός κρυσταλλικής ανάπτυξης

$$R_p = k_p \sigma^n$$

- k_p : φαινόμενη σταθερά του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης
- σ : σχετικός υπερκορεσμός
- n : φαινόμενη τάξη της καταβύθισης

Πειραματικός υπολογισμός της τιμής της n :

- $n=1$ καθορίζον την ταχύτητα στάδιο : διάχυση των δομικών μονάδων από το κυρίως διάλυμα – μεταφορά μάζας
- $n \geq 1$ διάχυση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια των υπερκρίσιμων πυρήνων

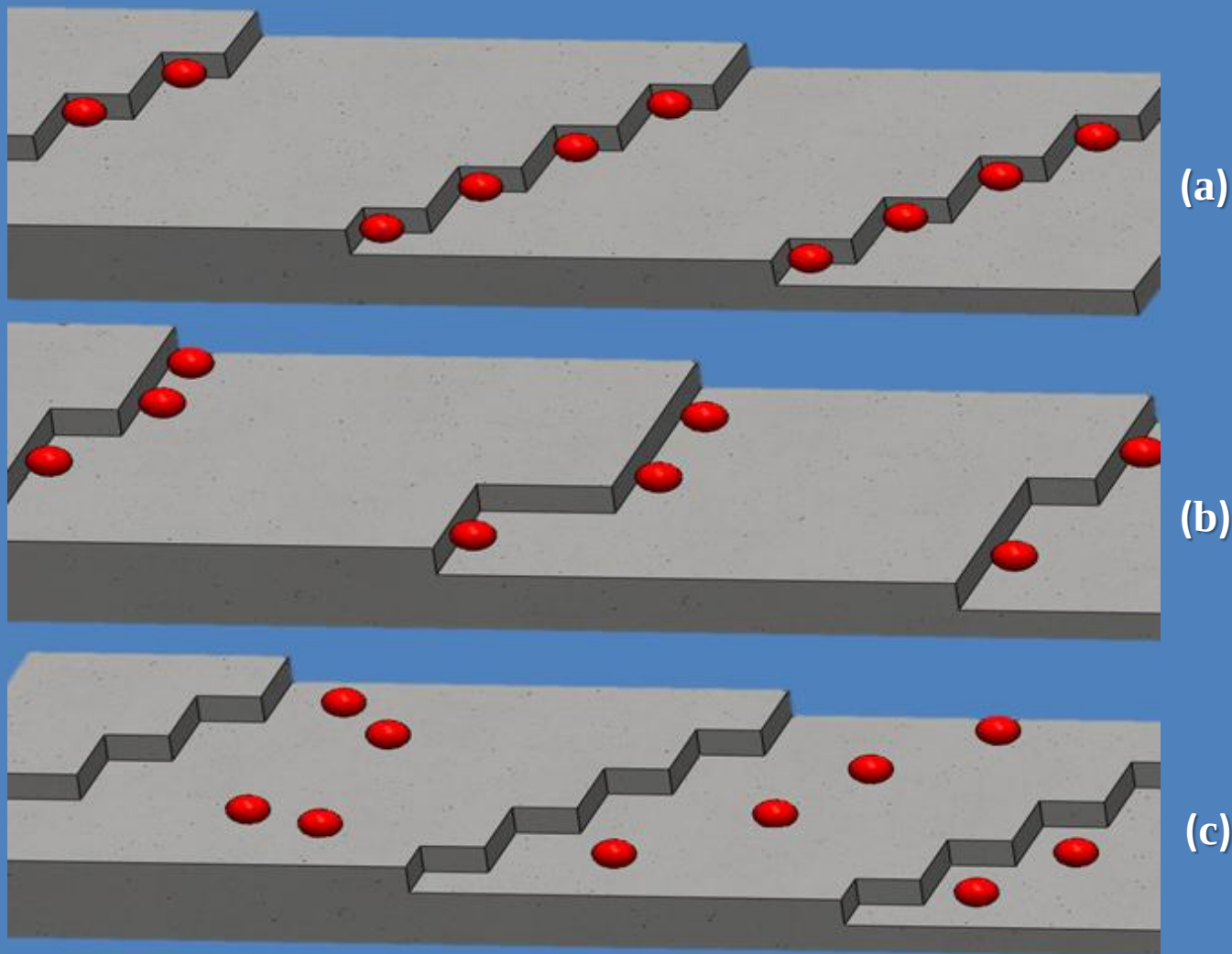
Η δράση των επιμολύνσεων

Γενικά, η παρουσία των επιμολύνσεων (ουσιών διάφορων αυτής που κρυσταλλώνεται) έχει ως αποτέλεσμα:

1. Επιτάχυνση της κρυστάλλικής ανάπτυξης
2. Επιβράδυνση της κρυσταλλικής ανάπτυξης
3. Αλλαγή της μορφοτροπίας της ουσίας που κρυσταλλώνεται

Επιμολύνσεις

- Οι επιμολύνσεις ενσωματώνονται στα ενεργά κέντρα και ο βαθμός ενσωμάτωσής τους εξαρτάται από την συνάφεια (δομική, χημική) με το υπόστρωμα
- Η συνάφεια αυτή επηρεάζει και τους μηχανισμούς της (εκτός ισορροπίας) ενσωμάτωσης
- Έχει υποτεθεί ότι η συνάφεια επιμόλυνσης με το υπόστρωμα (σε μοριακό επίπεδο) καθορίζει το κατά πόσον οι επιμολύνσεις θα τοποθετηθούν κατά κύριο λόγο στην επιφάνεια, ή στο εσωτερικό των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων
- Η χημική και δομική συνάφεια επιμόλυνσης-υποστρώματος επηρεάζει και την κατανομή της επιμόλυνσης στο κρυσταλλικό πλέγμα
- Επιμολύνσεις που έχουν παρόμοιο μέγεθος και χημικές ιδιότητες κατανέμονται ομοιόμορφα στο κρυσταλλικό πλέγμα.
- Μόρια με μεγαλύτερο μέγεθος, που είναι λιγότερο συμβατά με το υπόστρωμα τείνουν να συσσωρεύονται στις περιοχές των βαθμίδων και να σχηματίζουν συσσωματώματα τα οποία μπορούν να φθάσουν σε μέγεθος τα μικρόμετρα



Σχήμα 8: Θέσεις προσρόφησης επιμολύνσεων στην επιφάνεια του κρυστάλλου σύμφωνα με το πρότυπο του Kossel : (a) σε κόγχη, (b) σε ακμή και (c) σε βαθμίδα

Η πειραματική μέτρηση της ρόφησης μόλυνσης σε υπόστρωμα, γίνεται με την μέτρηση της συγκέντρωσης πριν (C_0) και μετά (C_{eq}) την εξισορρόπηση του συστήματος

$$\Gamma = \frac{V \cdot (C_0 - C_{eq})}{W \cdot SAA}$$

V ο όγκος του διαλύματος

C_0 η συγκέντρωση της επιμόλυνσης πριν την προσρόφηση

C_{eq} η συγκέντρωση της επιμόλυνσης στην ισορροπία

W η μάζα του υποστρώματος

SAA η ειδική επιφάνεια του υποστρώματος

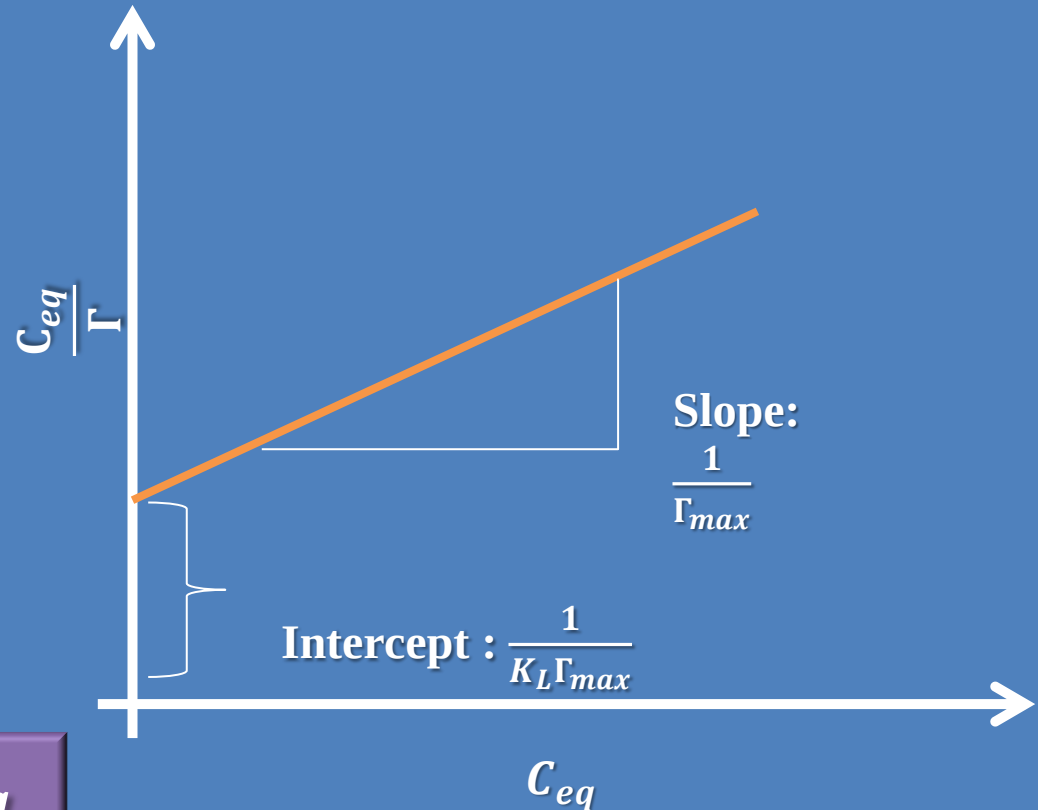
Πρότυπο προσρόφησης Langmuir

Σχηματισμός
μονοστρώματος

Τα
προσροφημένα
χημικά είδη δεν
αλληλεπιδρούν
μεταξύ τους

Τα ενεργά
κέντρα
προσρόφησης του
υποστρώματος
είναι ενεργειακά
ισοδύναμα

Η προσρόφηση
είναι
αντιστρεπτή



$$\frac{C_{eq}}{\Gamma} = \frac{1}{K_L \Gamma_{max}} + \frac{C_{eq}}{\Gamma_{max}}$$

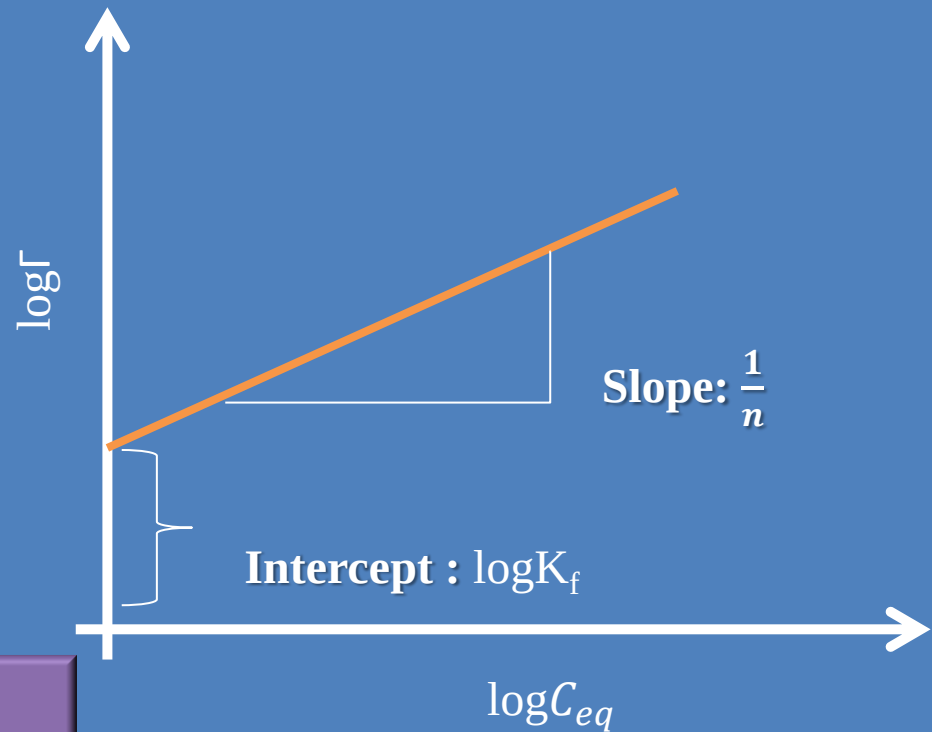
- C_{eq} συγκέντρωση ροφημένης ουσίας στην ισορροπία
- Γ επιφανειακή συγκέντρωση επιμόλυνσης
- K_L σταθερά Langmuir
- Γ_{max} μέγιστη συγκέντρωση επιμόλυνσης στην επιφάνεια

Πρότυπο προσρόφησης Freundlich

Μονοστρωματική
(χημική) ή
πολυστρωματική
κάλυψη (φυσική)

Η ενέργεια
ρόφησης
μειώνεται με
αύξηση της
κάλυψης

Οι θέσεις
ρόφησης δεν
είναι ενεργειακά
ισοδύναμες



$$\log \Gamma = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_{eq}$$

$\log C_{eq}$

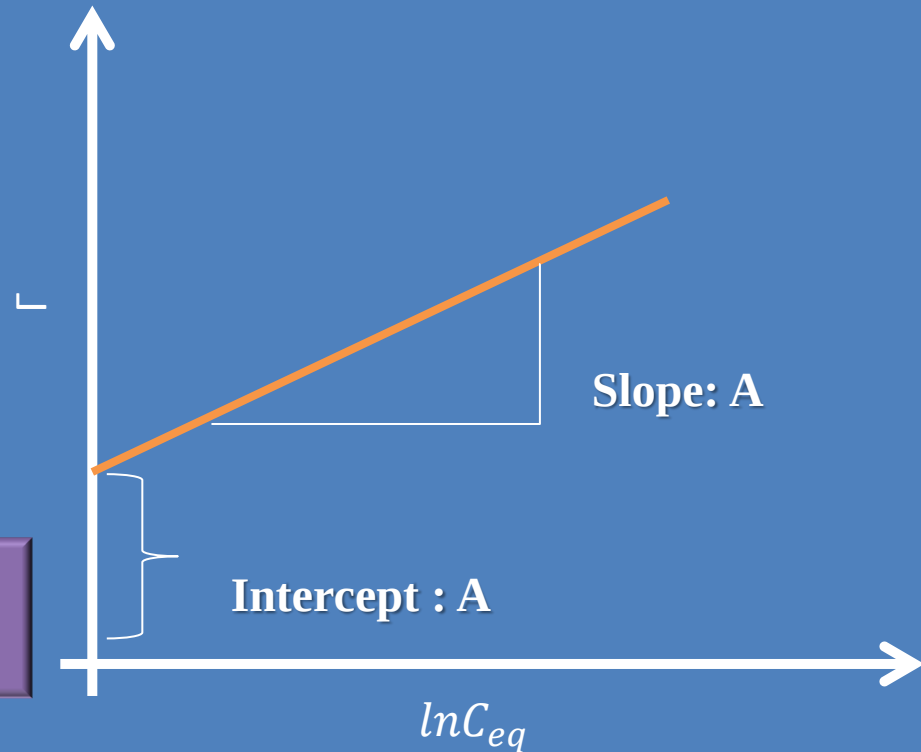
• Γ ή επιφανειακή συγκέντρωση

• K_f σταθερά προσροφητικής χωρητικότητας

• n σταθερά adsorption intensity

Πρότυπο προσρόφησης Temkin

- Με αύξηση της κάλυψης η ενέργεια προσρόφησης μειώνεται γραμμικά



$$\Gamma = A \cdot \ln C_{eq} + B$$

**Η δυνατότητα
κρυστάλλωσης MAP
σε όξινες συνθήκες**

Αυθόρμητη
καταβύθιση

Σταθερού pH

Σταθερού
υπερκορεσμού

**Η κινητική της
καταβύθισης σε
pH 6.5**

pH 6.5

pH 8.5

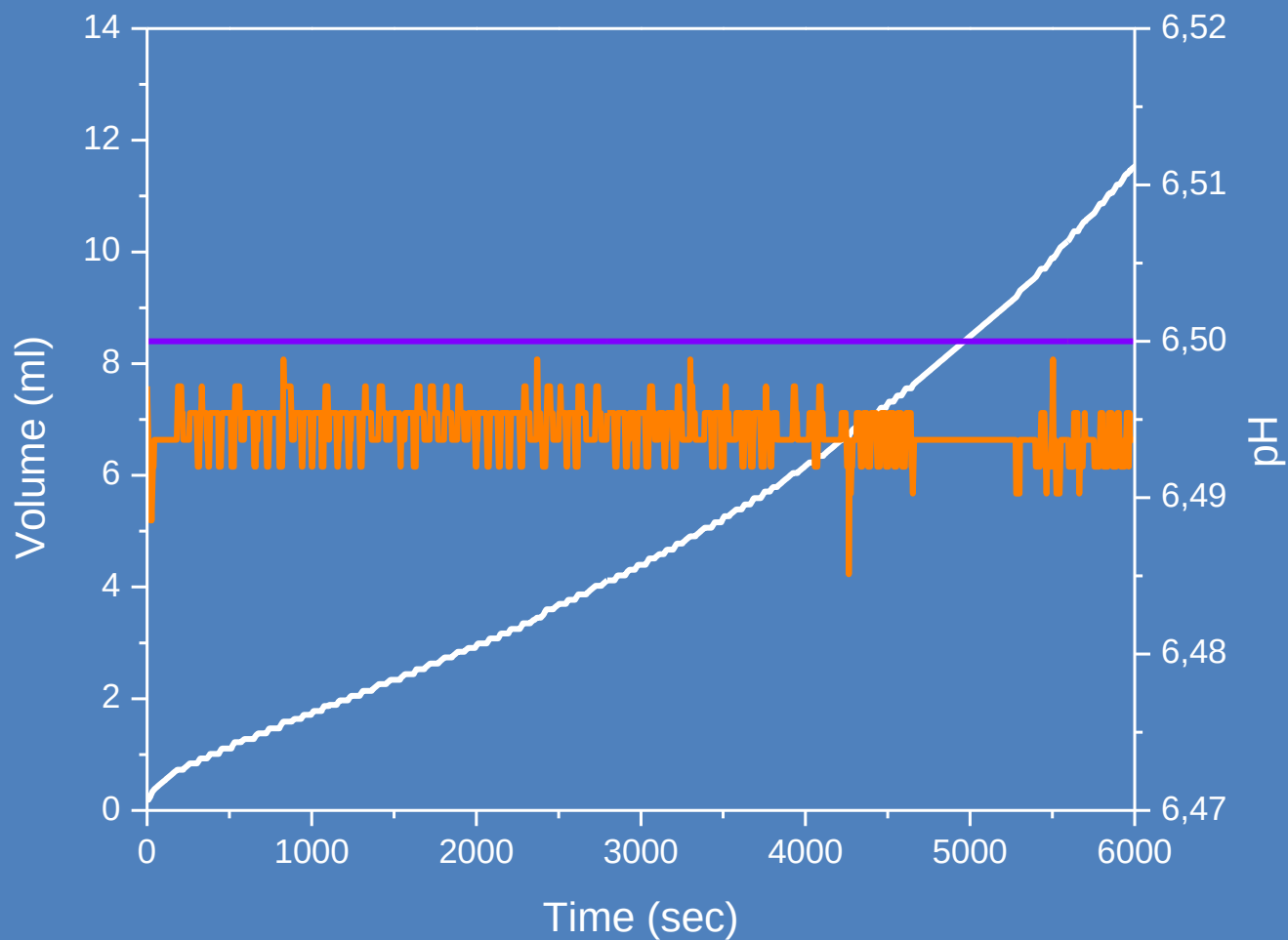
Ni – Cd – Mn – As - Cr

**Τη συνάφεια
του στερεού με
βαρέα μέταλλα**

Πειράματα Κινητικής

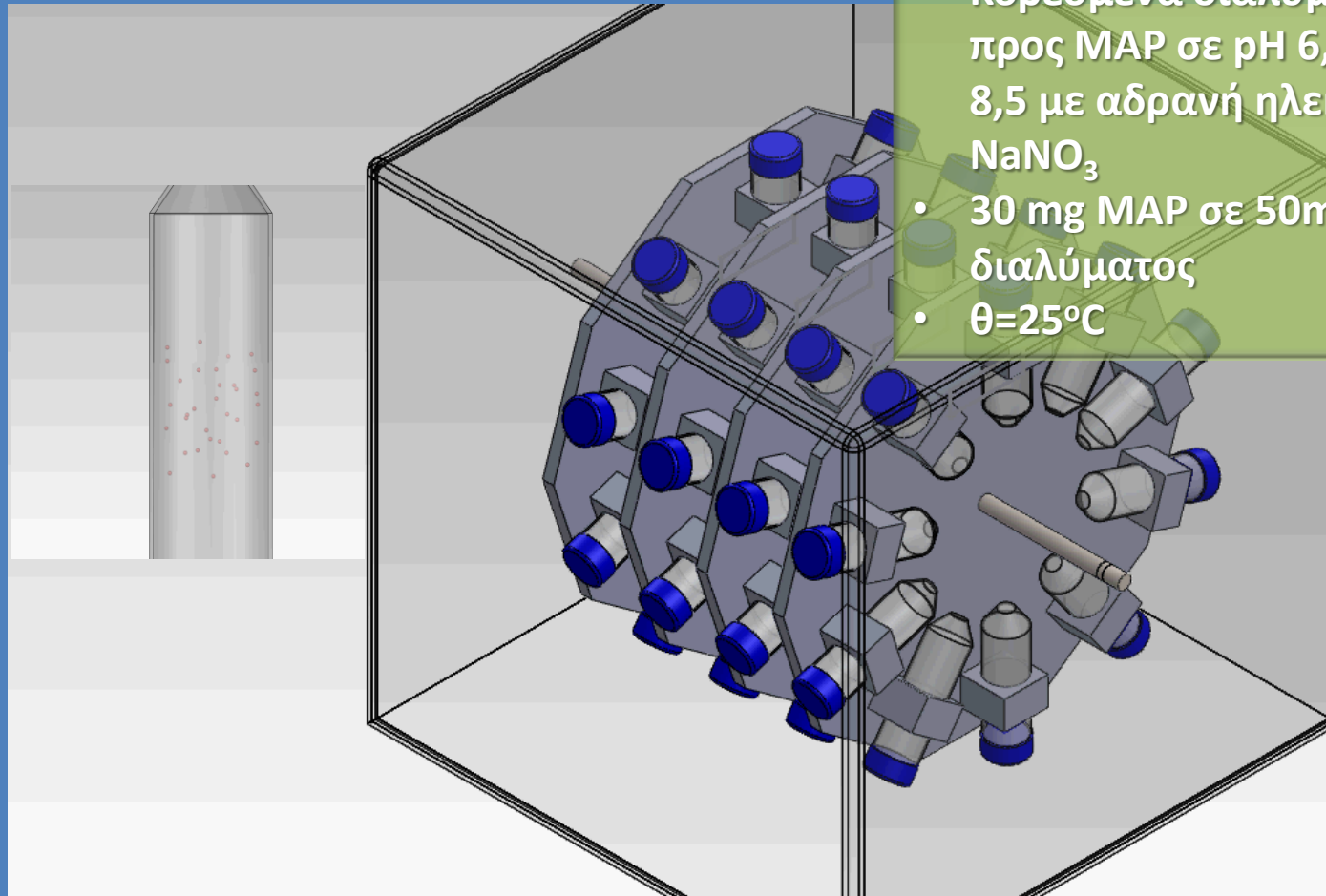


- Παρασκευή κρυσταλλικών φύτρων MAP
- Παρασκευή υπέρκορων διαλυμάτων σε διάφορες τιμές υπερκορεσμού και 0,5M NaCl και $5,9 \cdot 10^{-5}M$ NaNO₃
- Σε συνθήκες σταθερού pH συνεχής διόρθωση στην επιθυμητή τιμή
- Σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού συνεχής διόρθωση της σύστασης του διαλύματος

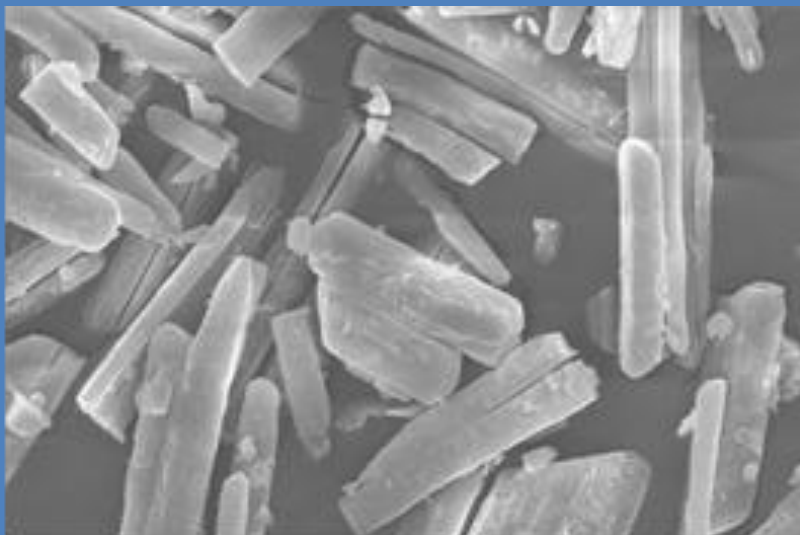


Σχήμα 10: γραφική αναπαράσταση των καταγραφόμενων σημάτων από το σύστημα αυτόματης τιτλοδότησης

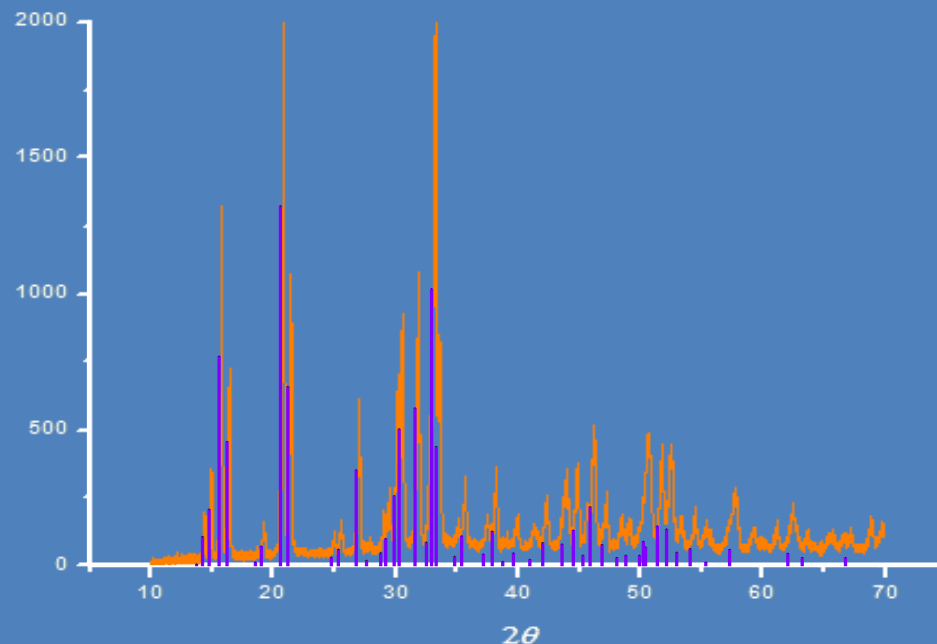
Πειραματική διάταξη για πειράματα ποσοτικής μέτρησης της ρόφησης επιμολύνσεων σε υποστρώματα κρυσταλλικών φύτρων στρουβίτη



- Κορεσμένα διαλύματα ως προς MAP σε pH 6,5 και pH 8,5 με αδρανή ηλεκτρολύτη NaNO_3
- 30 mg MAP σε 50ml διαλύματος
- $\theta=25^\circ\text{C}$

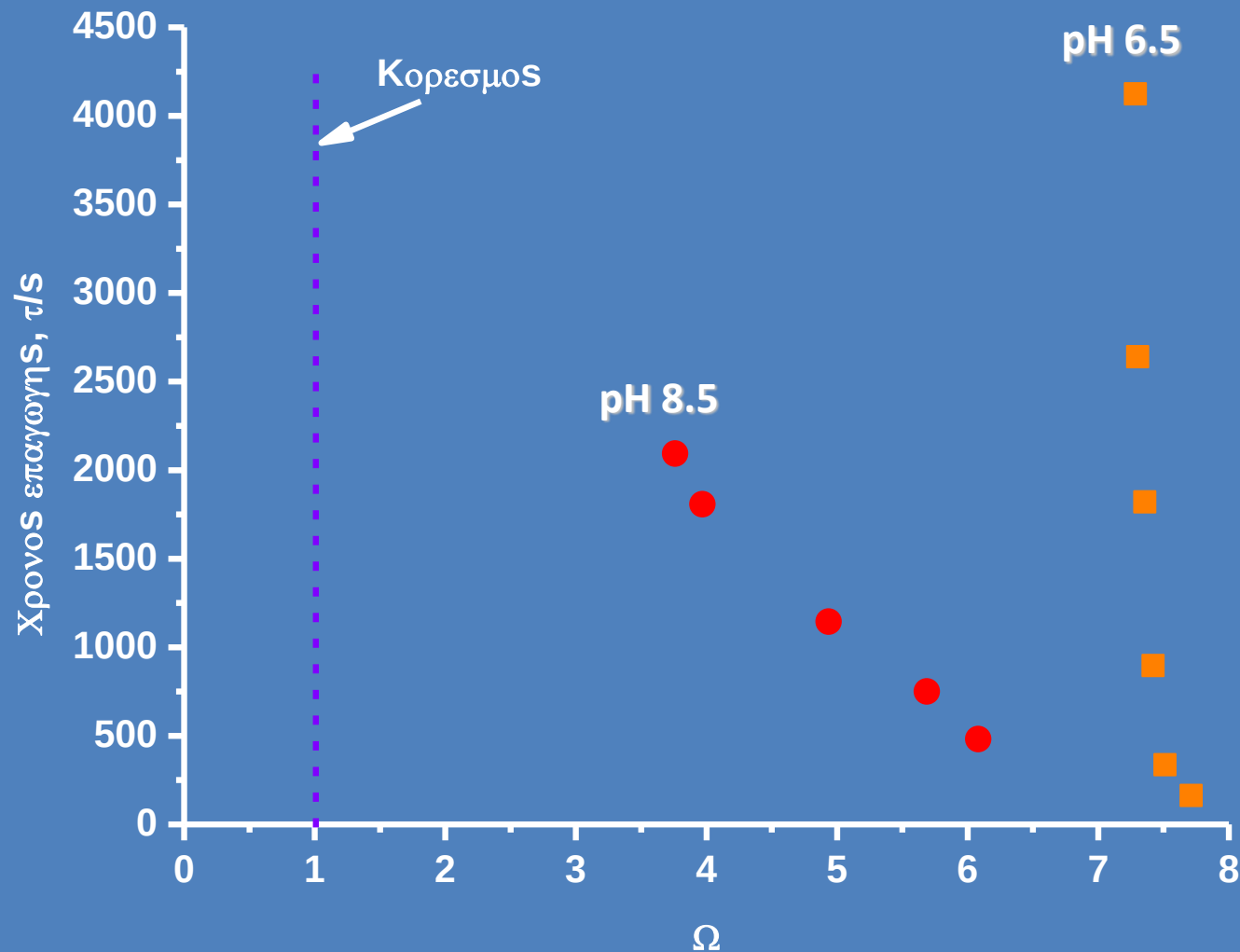


α

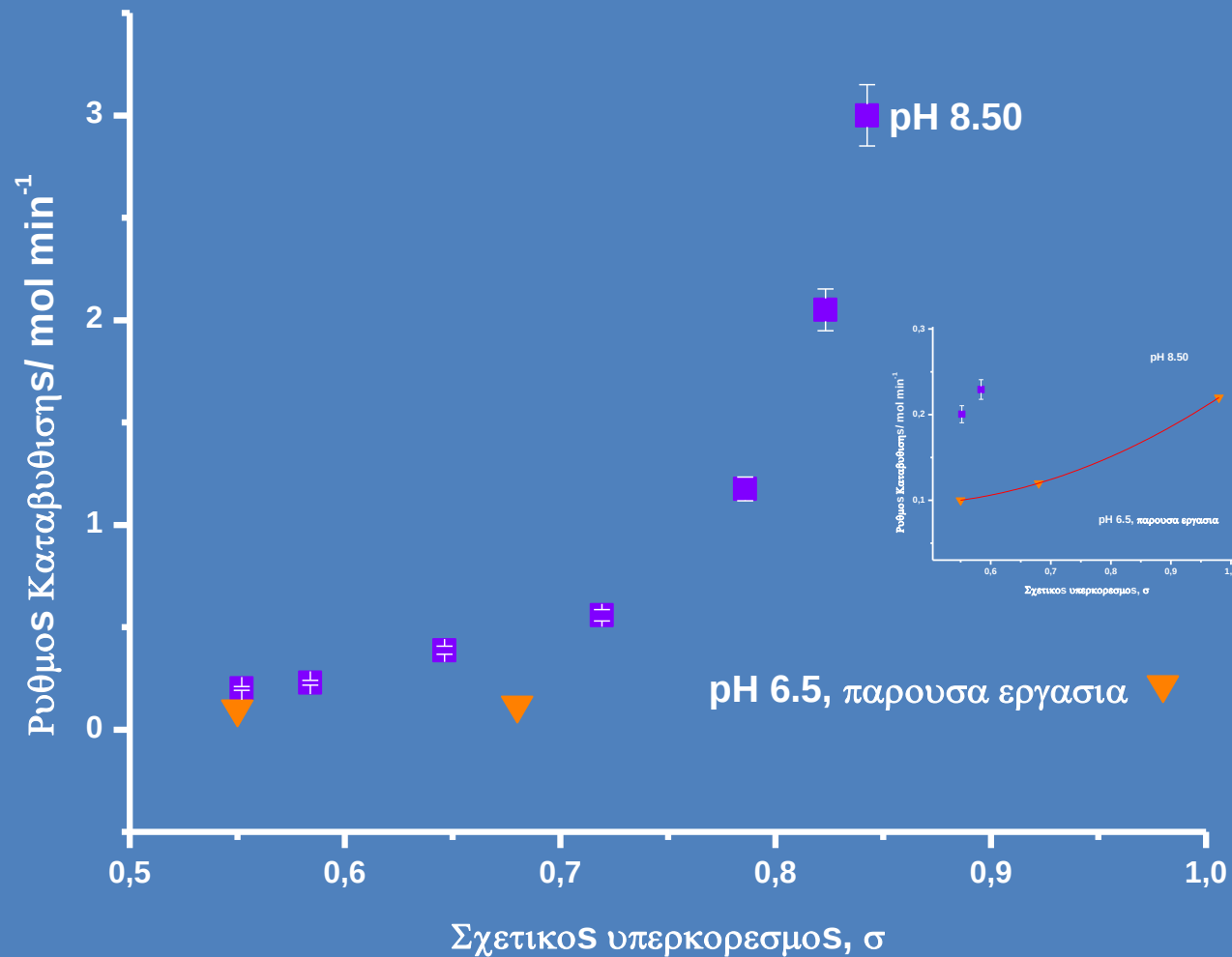


β

Σχήμα 11: φωτογραφία κρυστάλλων MAP από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης. Το στερεό σχηματίσθηκε σε συνθήκες ελεύθερης μεταβολής των παραμέτρων (free drift) – μέσου μεγέθους 20 μm και ειδικής επιφάνειας 0,5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, (β) περιθλασιόγραμμα ακτίνων-X



Σχήμα 12: Αυθόρμητη καταβύθιση στρουβίτη σε υπέρκορο σε συνθετικό απόβλητο: Μεταβολή του χρόνου επαγωγής, ο οποίος μεσολαβεί από την δημιουργία του υπερκορεσμού μέχρι την έναρξη του σχηματισμού υπερκρίσιμων πυρήνων στρουβίτη συναρτήσει του υπερκορεσμού, pH 6.5 και $\theta=25^{\circ}\text{C}$, - (●) pH 8.5 [8], (■) pH 6.5

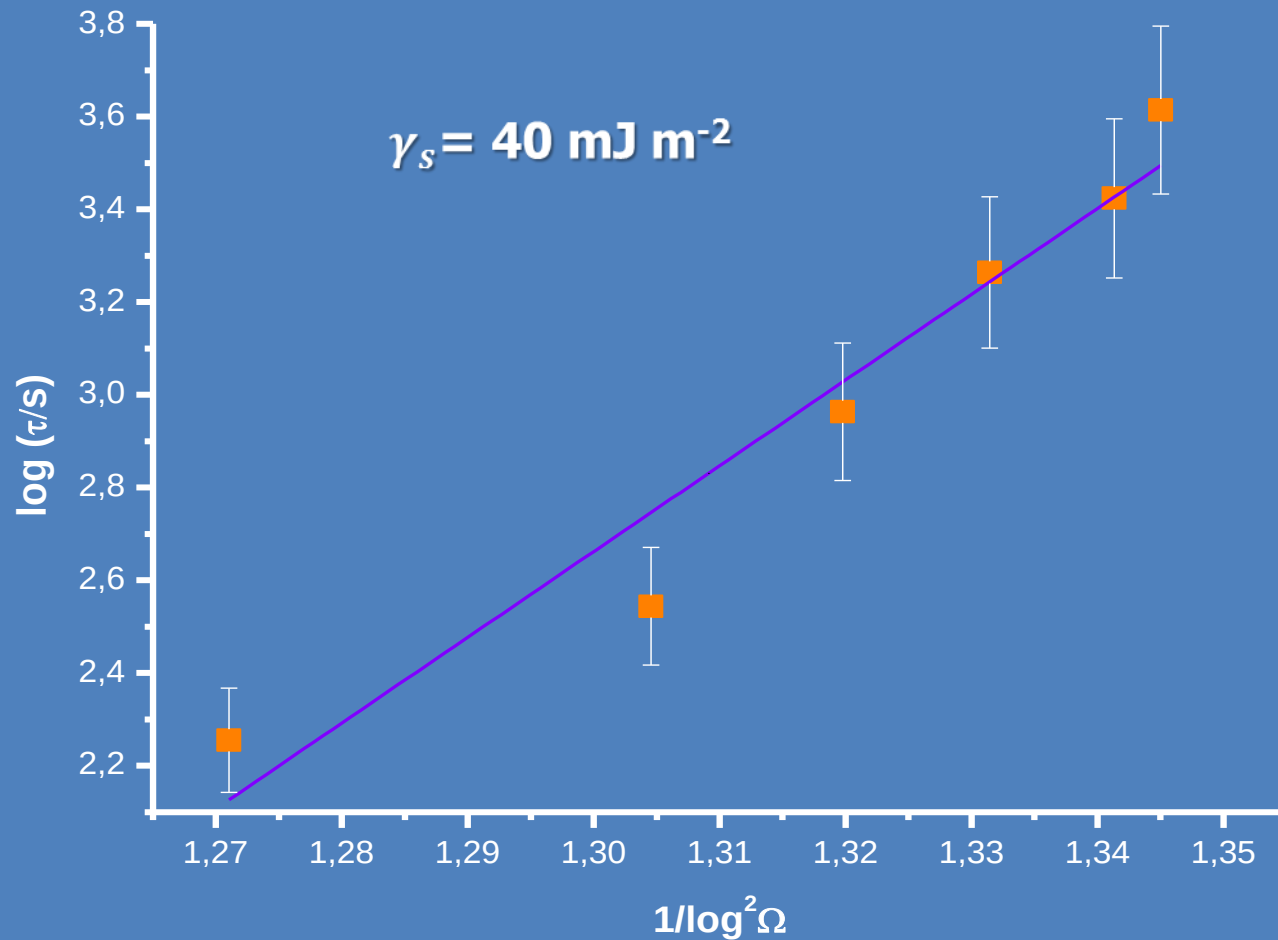


Σχήμα 13: Αυθόρμητη καταβύθιση στρουβίτη σε υπέρκορο σε συνθετικό απόβλητο: Ρυθμός (αρχικός) καταβύθισης στρουβίτη συναρτήσει του σχετικού υπερκορεσμού pH 6.5 , θ=25°C.

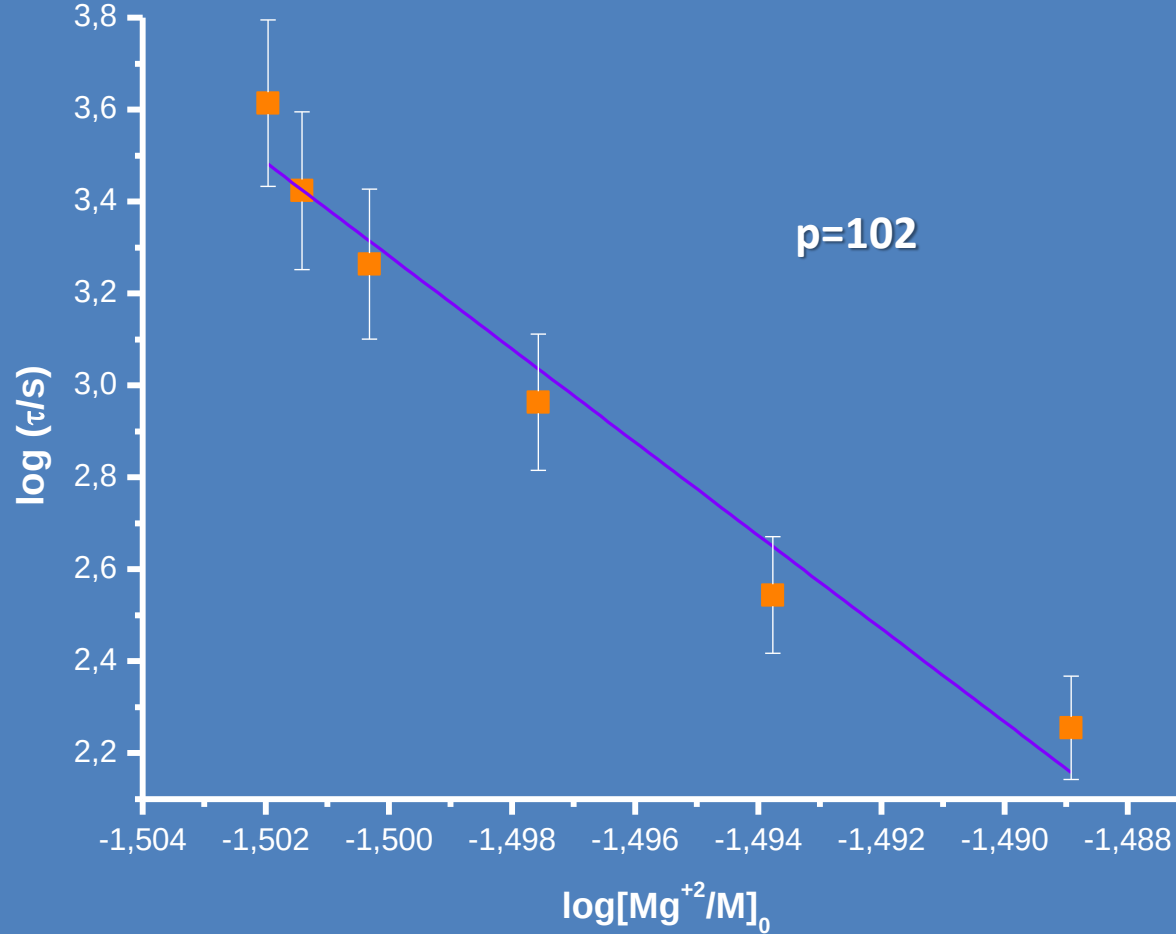
Δεδομένα σε pH 8.50 Kofina A.N.; Demadis K.D.; Koutsoukos P.G., The Effect of Citrate and Phosphocitrate on Struvite Spontaneous Precipitation, Crystal Growth & Design, 2007,7,2705-2712

Μηχανισμός κρυσταλλικής ανάπτυξης στρουβίτη σε υδατικά διαλύματα

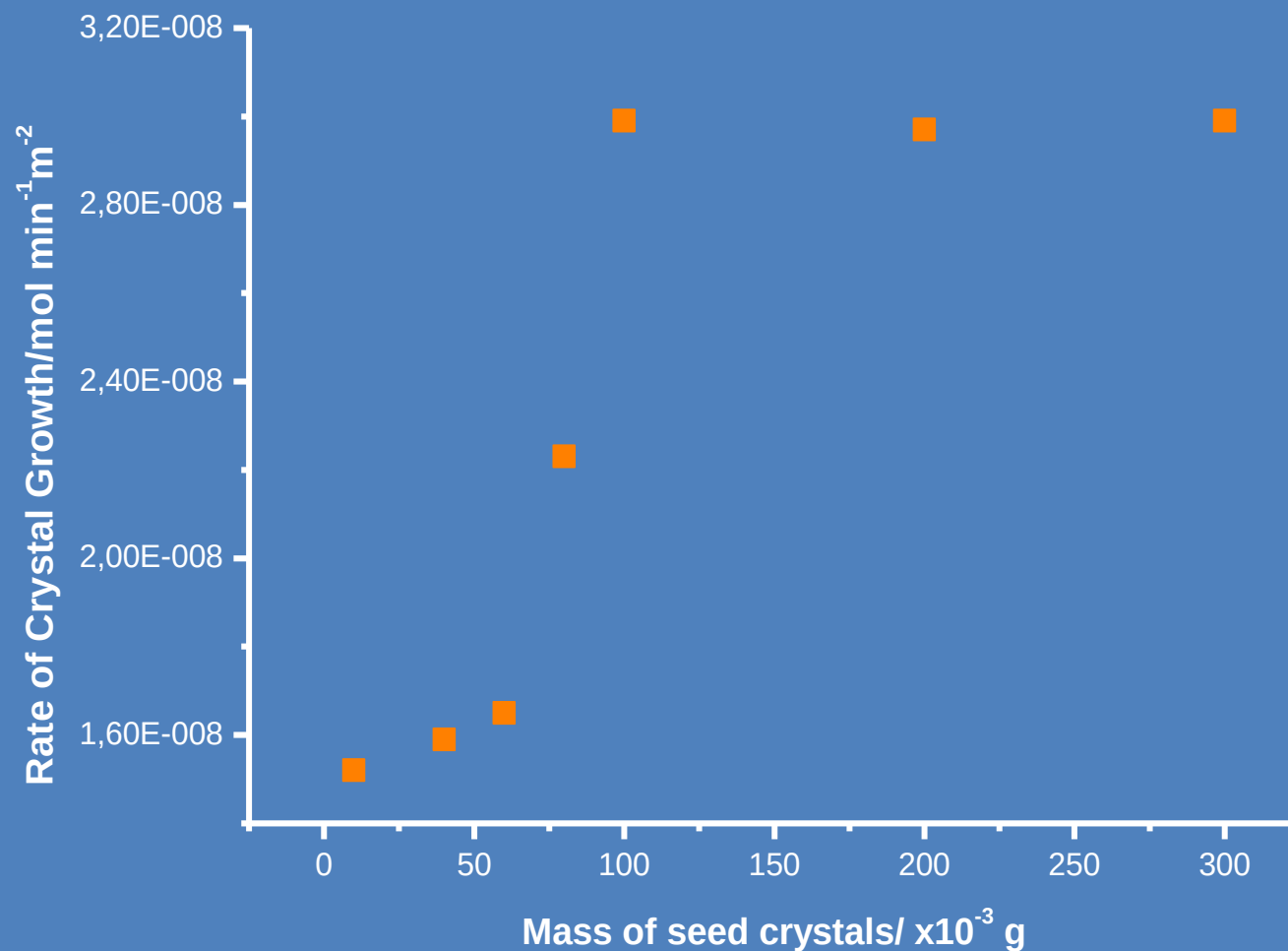
- Η εξάρτηση του ρυθμού καταβύθισης από τον υπερκορεσμό δείχνει ότι το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο είναι η επιφανειακή διάχυση



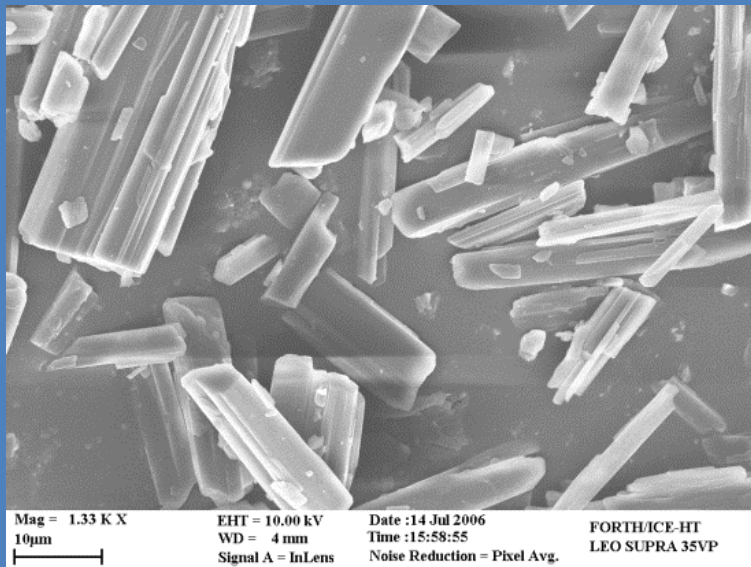
Σχήμα 14: Προσαρμογή αποτελεσμάτων μετρήσεων των χρόνων επαγωγής για την καταβύθιση στρουβίτη σε υπέρκορα διαλύματά του σε συνθετικό απόβλητο, σύμφωνα με την εξ. (4). Μεταβολή του λογαρίθμου του χρόνου επαγωγής, $\log\tau$, συναρτήσει του τετραγώνου του αντίστροφου του λογάριθμου του υπερκορεσμού, $1/\log^2\Omega$, σε σταθερό pH 6.5 και $\theta=25^\circ\text{C}$.



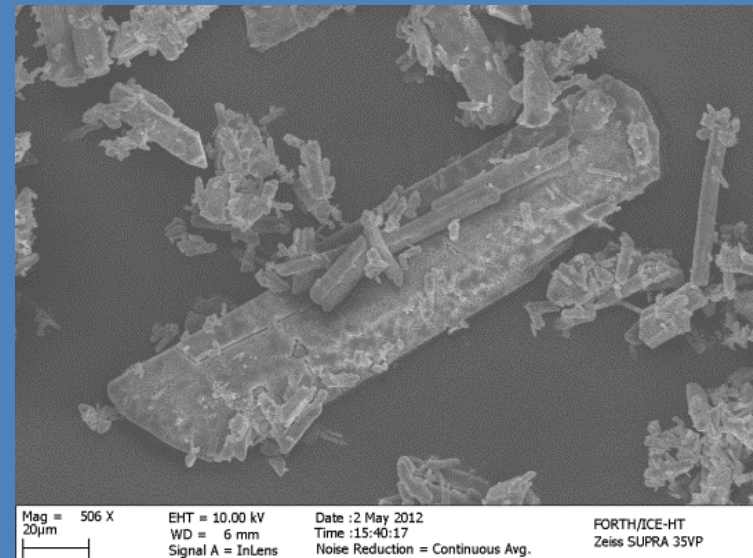
Σχήμα 15: Μεταβολή του λογαρίθμου του χρόνου επαγωγής, $\log t$ συναρτήσει του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του ελεύθερου μαγνησίου $\log[Mg^{+2}]$ για την αυθόρμητη καταβύθιση του στρουβίτη σε συνθήκες σταθερού pH 6.5 και $\theta=25^{\circ}C$.



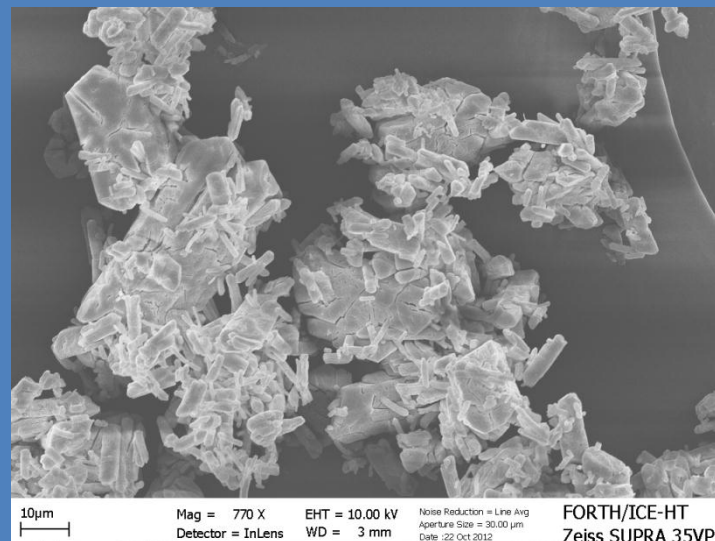
Σχήμα 16: Κρυσταλλική ανάπτυξη στρουβίτη σε συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού, σε φύτρα συνθετικού στρουβίτη. pH 6.5 και $\theta=25^{\circ}\text{C}$. Εξάρτηση αρχικών ρυθμών καταβύθισης στρουβίτη από την ποσότητα των προστιθέμενων κρυσταλλικών φύτρων.



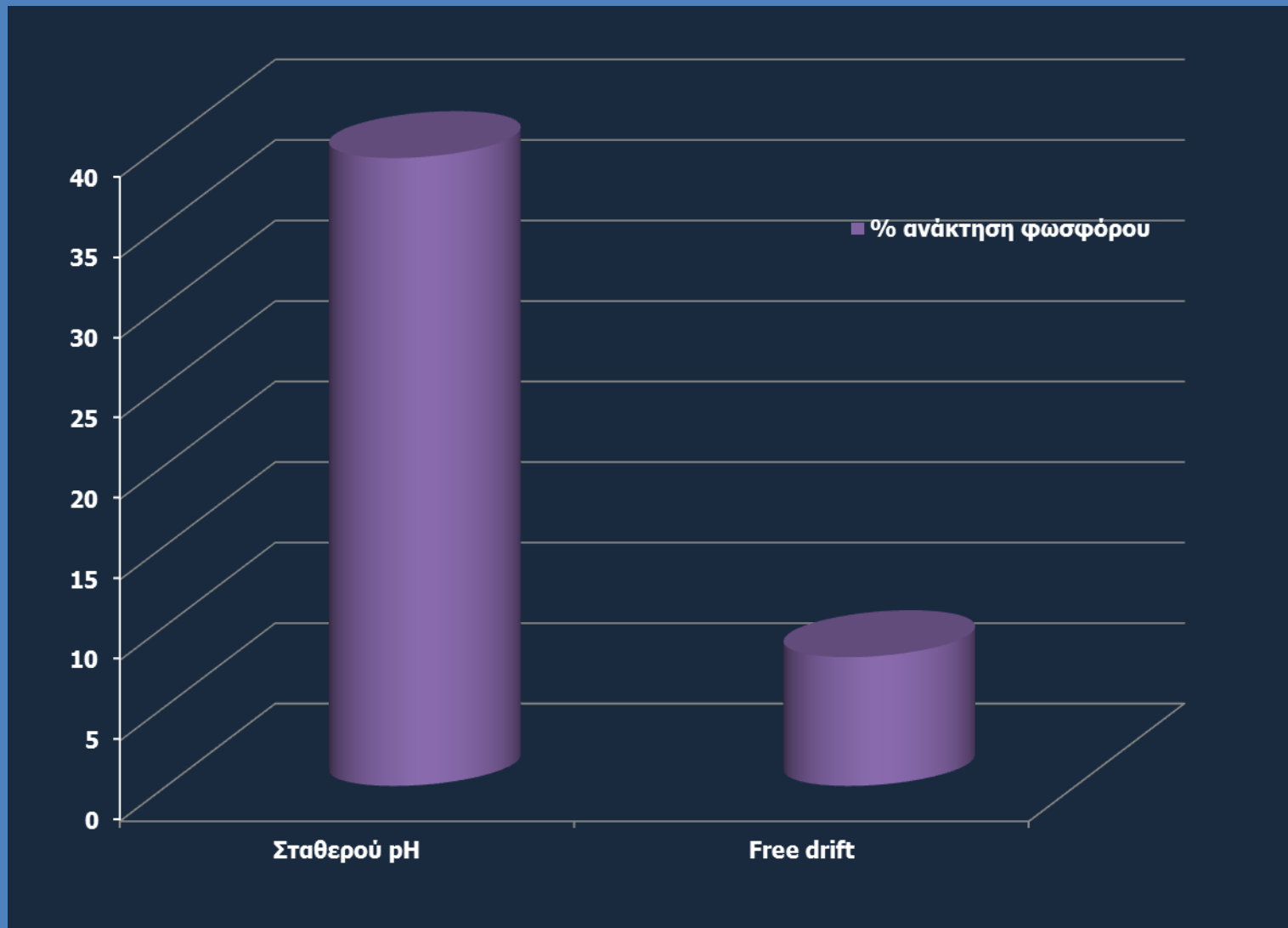
Κρυσταλλικά φύτρα MAP πριν την εισαγωγή στο υπέρκορο διάλυμα



Κρυσταλλικά φύτρα MAP μετά από 25% κρυστάλλωση

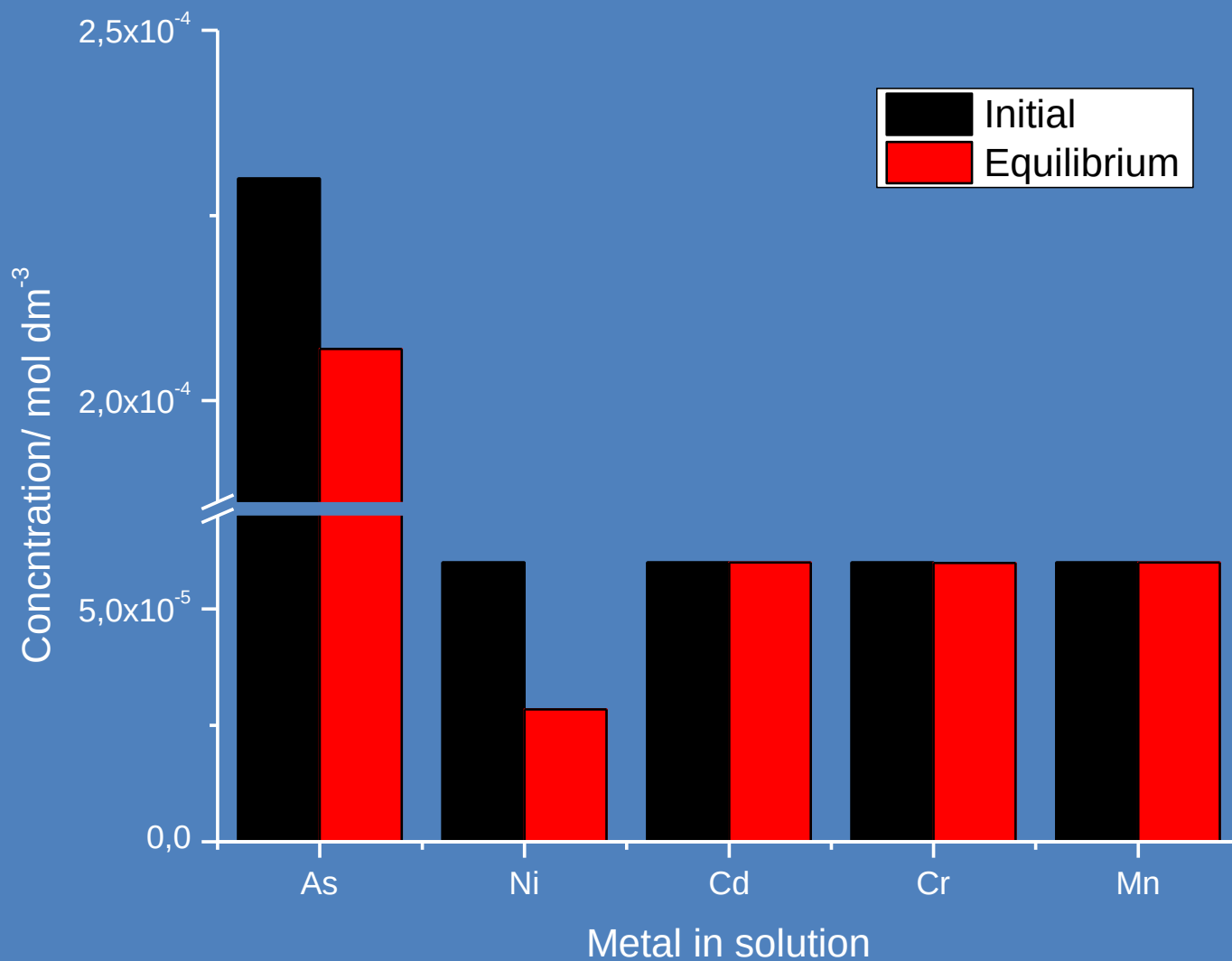


Κρυσταλλικά φύτρα MAP μετά από 100% κρυστάλλωση

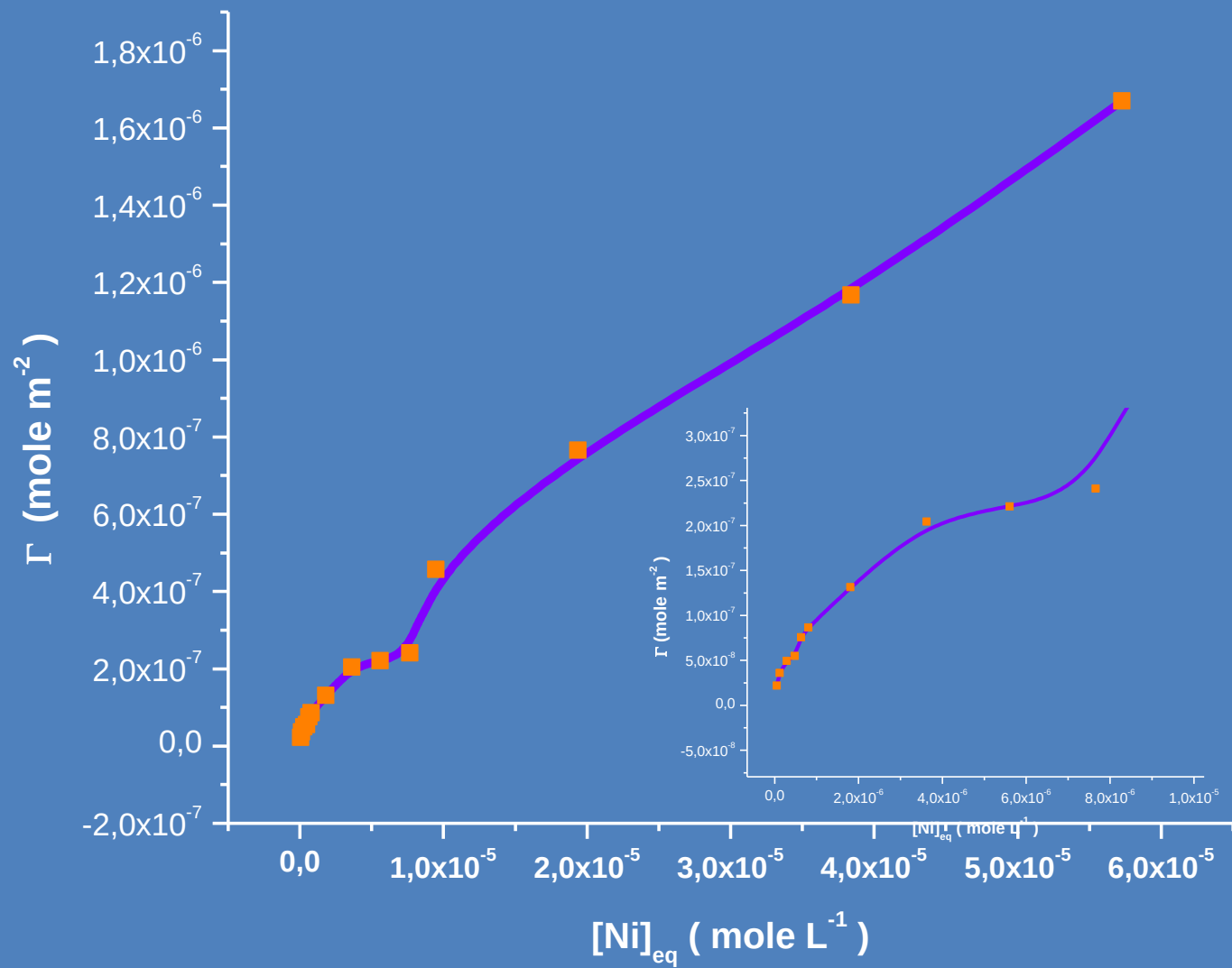


Σχήμα 17: ποσοστά ανάκτησης φωσφόρου σε πειράματα σταθερού pH και free drift.

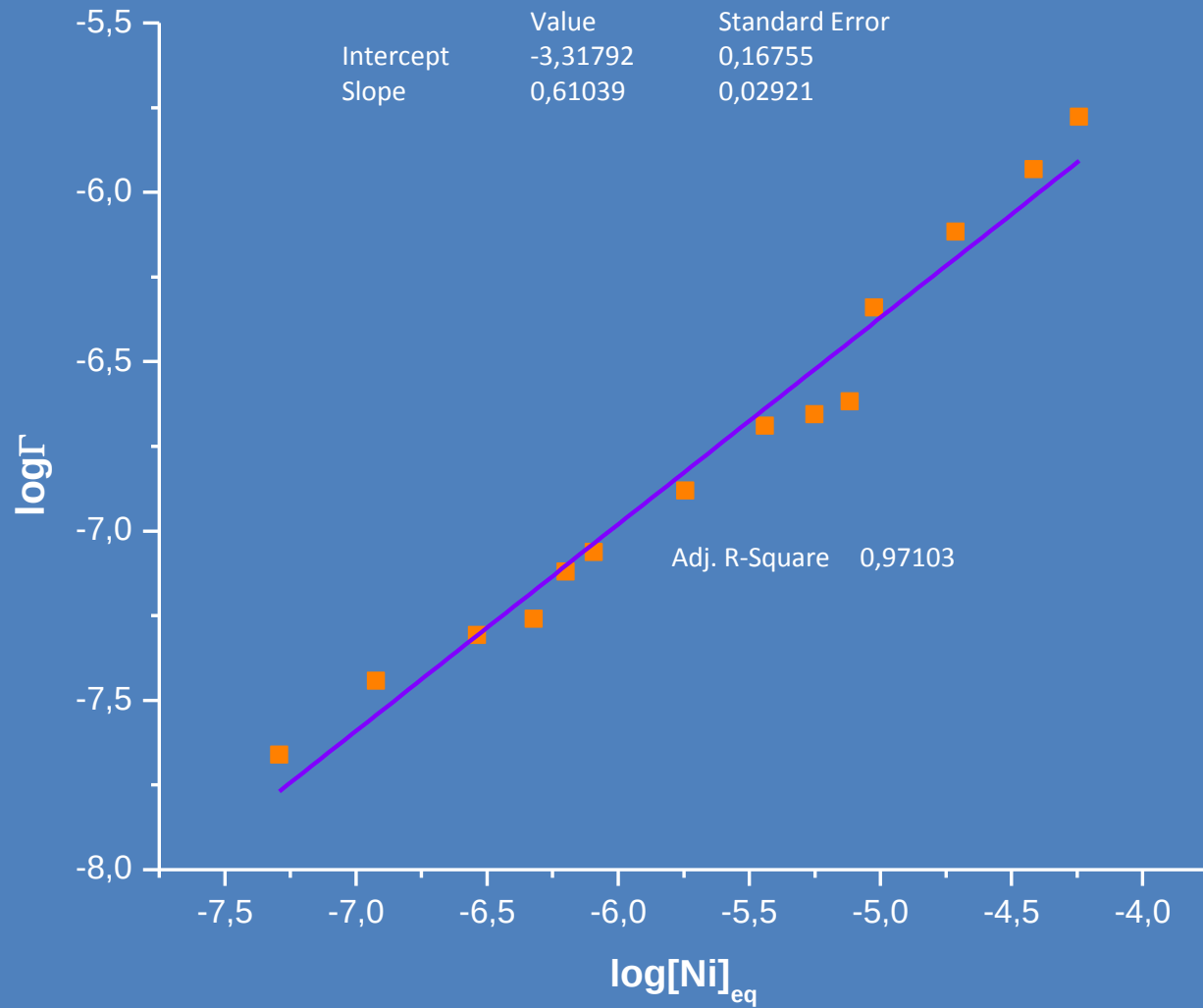
Ρόφηση σε pH 8,5



Σχήμα 18: αρχική και τελική συγκέντρωση ιόντων σε πείραμα ρόφησης στην επιφάνεια κρυσταλλικών φύτρων στρουβίτη σε pH 8.5 – I=0.05M – θ=25°C

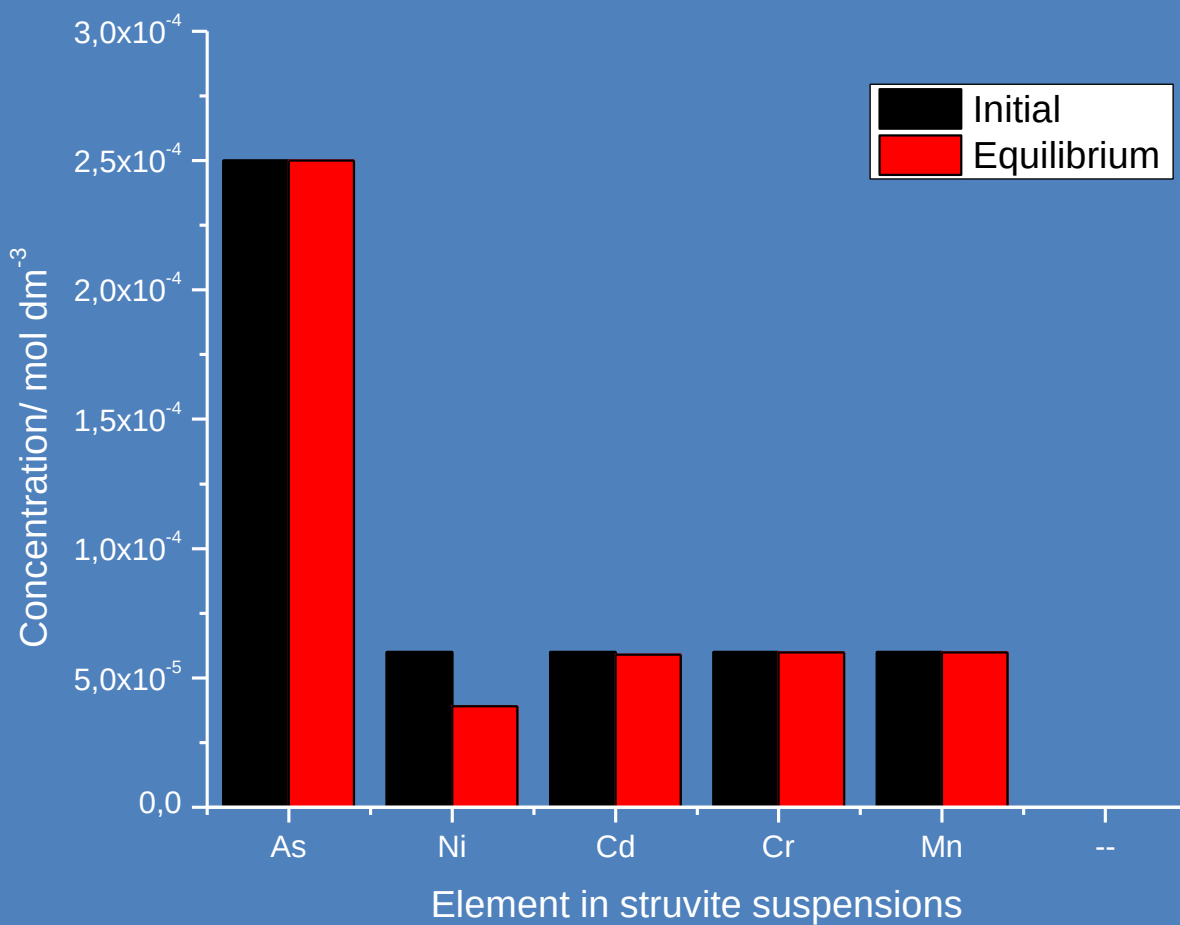


Σχήμα 19: ισόθερμος ρόφησης Ni στην επιφάνεια MAP, σε pH 8,5 I=0,05M και $\theta=25^{\circ}\text{C}$

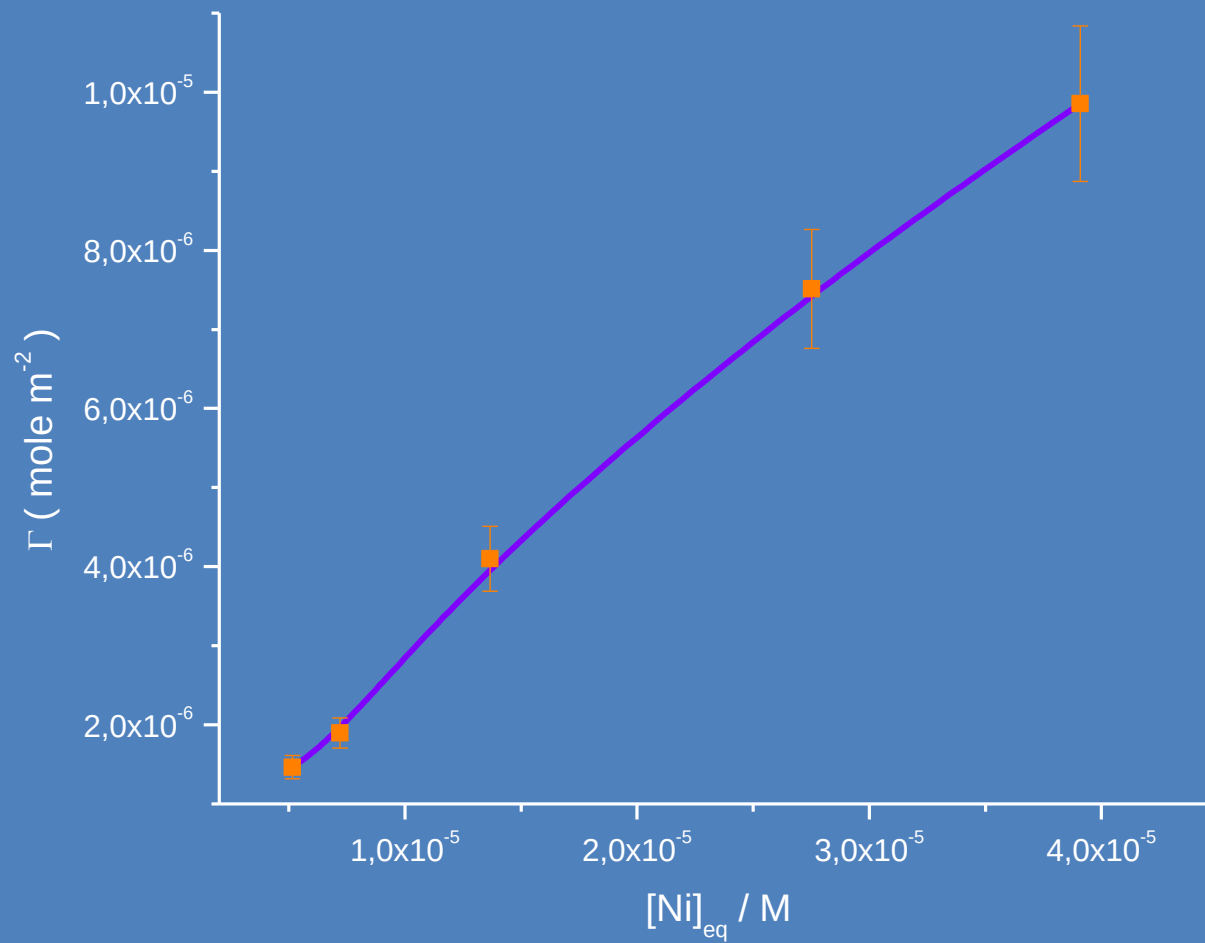


Σχήμα 20: προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων ρόφησης στην ισόθερμο Freundlich

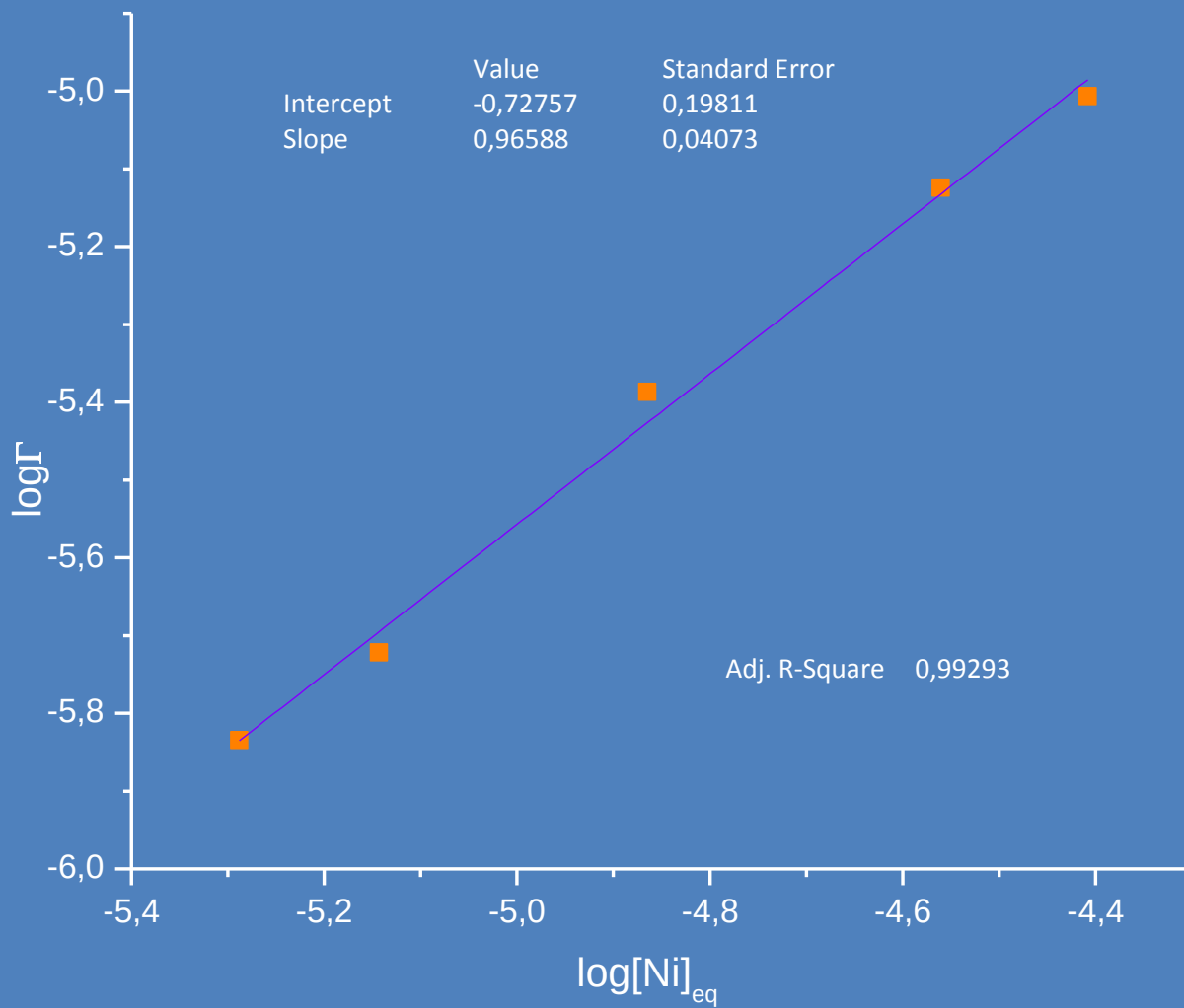
Ρόφηση σε pH 6,5



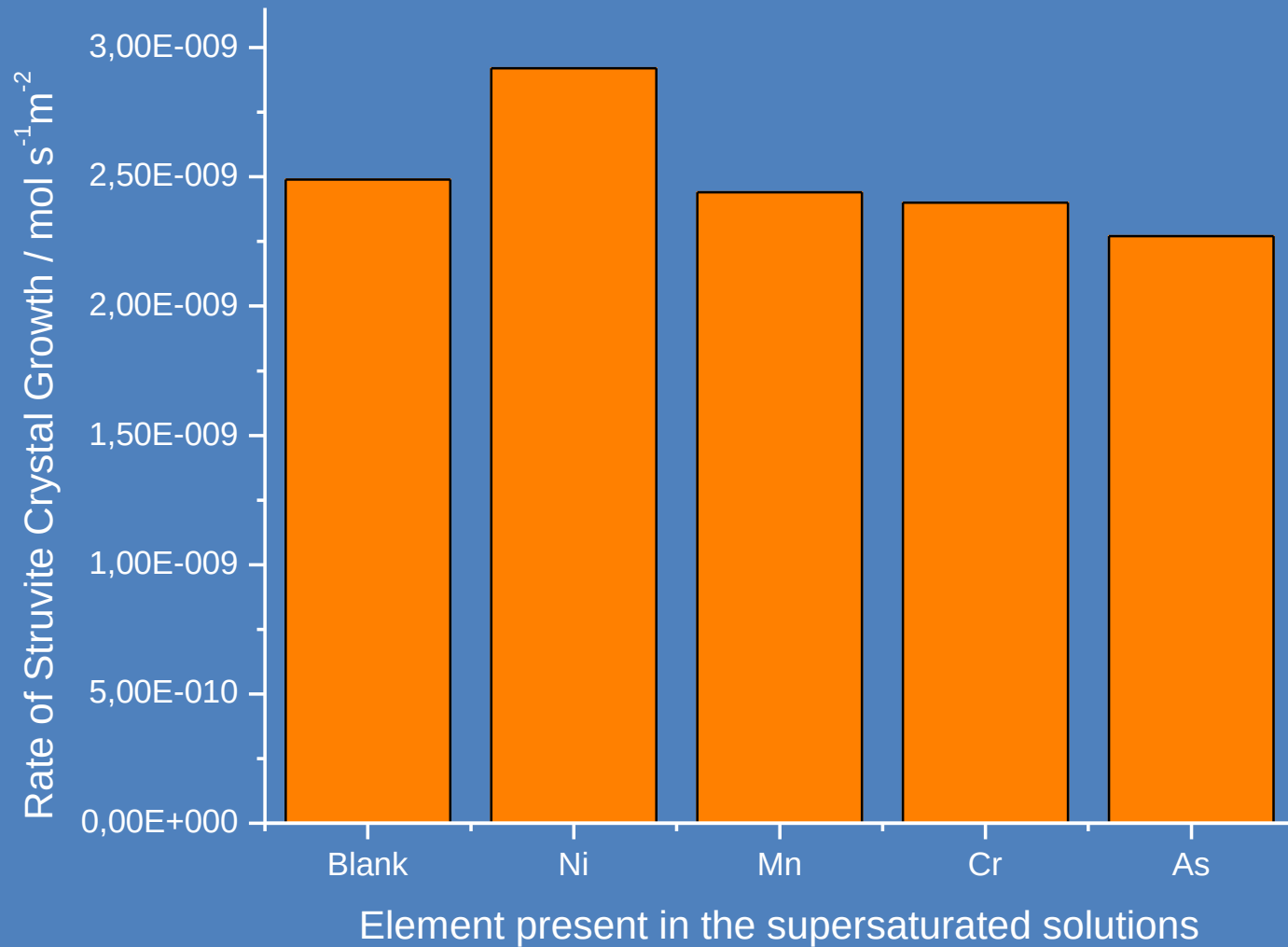
Σχήμα 21: αρχική και τελική συγκέντρωση ιόντων σε πείραμα ρόφησης στην επιφάνεια κρυσταλλικών φύτρων στρουβίτη pH 6.5 – I=0.05M – θ=25°C



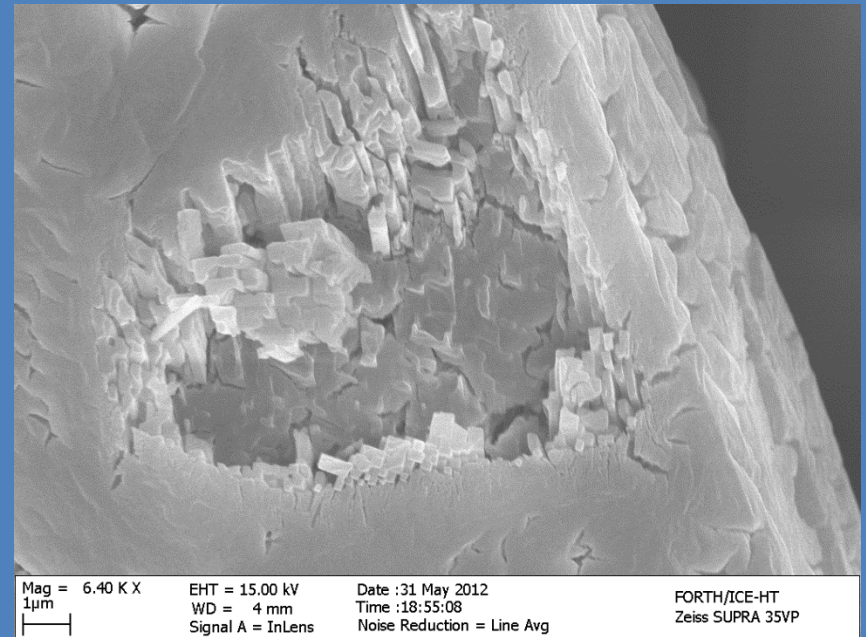
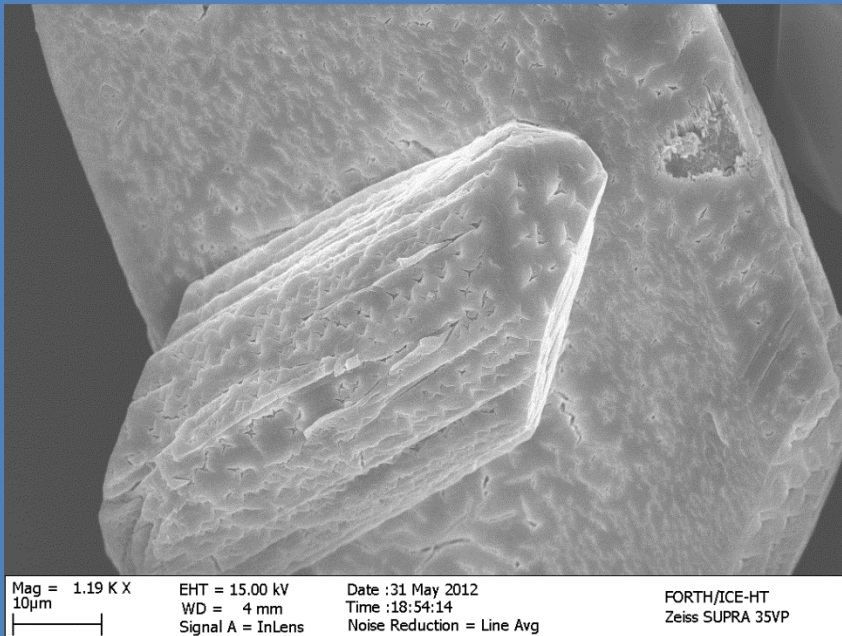
Σχήμα 22: ισόθερμος ρόφησης Ni στην επιφάνεια MAP, σε pH 6,5 I=0,05M και $\theta=25^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 23: προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων ρόφησης στην ισόθερμο Freundlich



Σχήμα 24 : ρυθμοί κρυσταλλικής ανάπτυξης φύτρων MAP απουσία (blank) και απουσία βαρέων μετάλλων σε $\Omega=1,2$ - pH 6,5 – $\theta=25^{\circ}\text{C}$



Φύτρα MAP μετά την προσρόφηση Ni – 24 ώρες

Συμπεράσματα

- Η ανάκτηση του φωσφόρου από υδατικά απόβλητα με την μορφή στρουβίτη φαίνεται να αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μεθοδολογία η οποία θα συμβάλει στην αειφόρο ανάπτυξη
- Σε pH 6.5 και σε συνθετικό απόβλητο υπέρκορο ως προς στρουβίτη, τα όρια της σταθερής περιοχής είναι πολύ μικρά συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα τα οποία έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για αλκαλικές τιμές του pH
- Υπολογίσθηκαν τιμές επιφανειακής ενέργειας $\gamma_s = 40 \text{ mJ m}^{-2}$ για τον στρουβίτη που ενισχύουν την υπόθεση ότι στην περιοχή αυτή τιμών υπερκορεσμού η καταβύθιση είναι κυρίως ομογενής, ενώ ο αριθμός των δομικών μονάδων του κρίσιμου πυρήνα που υπολογίστηκε ήταν ίσος με 102
- Η εξάρτηση του ρυθμού καταβύθισης από τον υπερκορεσμό των διαλυμάτων φαίνεται ότι επηρεάζεται από το pH των διαλυμάτων και είναι μικρότερη για μικρότερες τιμές της παραμέτρου αυτής, πιθανόν οφειλόμενη σε δευτερογενή πυρηνογένεση

Συμπεράσματα

- Σε συνθήκες σταθερού pH, σε αντιδραστήρες batch, επετεύχθη ανάκτηση φωσφόρου της τάξεως του 39%, ενώ στα πειράματα ελεύθερης μεταβολής των παραμέτρων στους ιδίους αντιδραστήρες η ανάκτηση έφθασε μόλις το 8%, του αρχικώς παρόντος φωσφόρου
- Συνθήκες σταθερού υπερκορεσμού υπάρχει η δυνατότητα συνεχούς κρυστάλλωσης με ταυτόχρονη απομάκρυνση του προϊόντος
- Mn, Cd και Cr δεν έχουν συνάφεια με την επιφάνεια του MAP
- Το As προσροφείται στην επιφάνεια του στρουβίτη σε αλκαλικές τιμές του pH σε αντίθεση με τις όξινες - μειώνει τον ρυθμό κρυσταλλικής ανάπτυξης
- Το Ni προσροφείται τόσο σε όξινες όσο και σε αλκαλικές τιμές του pH καθώς επίσης προκαλεί αύξηση του ρυθμού κρυσταλλικής ανάπτυξης

Ευχαριστίες

ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ