

## WPLYW JONÓW WAPNIA NA WYTRĄCANIE SIĘ STRUWITU Z ROZTWORÓW WODNYCH

## EFFECT OF CALCIUM IONS ON THE PRECIPITATION OF STRUVITE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Justyna Czajkowska

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

**Streszczenie.** Struwit to uwodniony fosforan amonowo-magnezowy o wzorze chemicznym  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . Jest to minerał często tworzący się w sposób niekontrolowany w oczyszczalniach ścieków, a w szczególności w rurociągach odprowadzających odcieki z pras odwadniających osad z komór fermentacyjnych. We wcześniejszych badaniach laboratoryjnych wykonanych w warunkach statycznych [Czajkowska i Siwiec 2011, Czajkowska 2012] wykazano istotny wpływ odczynu oraz stężeń fosforanów, magnezu i związków amonu na tworzenie się struwitu. Badania wykonano metodycznie dla 6 wartości odczynu, 5 stężeń fosforanów i 10 stężeń związków amonu. Dla tych uwarunkowań poszukiwano stężeń magnezu, przy których wytrącał się struwit.

Zarówno z lakonicznych doniesień literaturowych, jak i z informacji pochodzących z borykających się z problemem struwitu oczyszczalniach ścieków wynika, że istnieje ewentualność występowania innych stymulatorów tworzenia się struwitu. Do najpoważniejszych z nich należy wapń. Z tego względu podjęto realizowane obecnie badania, których celem jest określenie istotności wpływu związków wapnia na wytrącanie się osadów. Badania mają odpowiedzieć na pytanie, czy obecność wapnia przyspiesza krystalizację z roztworu w przypadkach, gdy przy określonych stężeniach pozostałych składników taka krystalizacja nie występuje. W wymiarze praktycznym badania owe mają umożliwić określenie zakresów stężeń poszczególnych składników włącznie z wapniem, przy których wytrącać się będą osady struwitu lub mieszanin podobnych związków.

**Abstract.** Struvite is a hydrated phosphate magnesium-ammonium, chemical formula  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . It is a mineral which is often formed in an uncontrolled manner in sewage treatment plants, especially in pipes discharging effluent sludge dewatering presses from fermentation tanks. In earlier laboratory tests carried out in static conditions [Czajkowska and Siwiec 2011, Czajkowska 2012] demonstrated a significant effect of pH

and concentrations of phosphate, magnesium and ammonium compounds on the formation of struvite. Investigations were carried out methodically for 6 values of pH, 5 concentrations of phosphate and 10 concentrations of ammonium. For those conditions sought magnesium concentrations at which precipitation of struvite.

Both of laconic literature data and with information from facing the problem of struvite treatment plants shows that there is a possibility there are other stimulants formation of struvite. The most serious of which is calcium. For this reason, it was carried out studies designed to determine the significance of the impact on the precipitation of calcium deposits. Studies designed to answer the question whether the presence of calcium accelerates the crystallization from solution in cases where the specified concentrations of other components such crystallization does not occur. Practical significance of this research is to give ability to specify ranges of concentrations of individual components, including calcium, at which the settlement will precipitate struvite or mixtures of similar compounds.

**Słowa kluczowe:** struwit, oczyszczalnia ścieków, krystalizacja

**Key words:** struvite, sewage treatment, crystallization

## WSTĘP

Struwit to uwodniony fosforan amonowo-magnezowy o wzorze chemicznym  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Mineral ten został odkryty w 1845 r. [Tabernacki 2002, Soczek 2003], a jego syntezę przedstawia reakcja [Zych 2001]:



Jak wynika z powyższej reakcji, dla powstawania struwitu konieczny jest odpowiedni stosunek stężenia magnezu, amonu i fosforanów, który w literaturze [Malej i Majewski 2002], podawany jest w formie molowej i wynosi 1 mol ( $\text{Mg}^{2+}$ ) : 1 mol ( $\text{NH}_4^+$ ) : 1 mol ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Naturalnym źródłem struwitu jest rozkładający się materiał organiczny. Stwierdzono go także w nerkach oraz w pęcherzach moczowych ludzi i zwierząt, gdzie może powodować infekcje. Po raz pierwszy jego obecność na oczyszczalni ścieków stwierdzono podczas prac modernizacyjnych w Los Angeles w 1963 r. [Gorazda i in. 2004, Perera i in. 2009].

Podstawowymi cechami struwitu są [Tabernacki 2002, Soczek 2003, Gorazda i in. 2004]:

- barwa biała przejrzysta lub półprzejrzysta o połysku szklistym,
- przełam nierówny,
- łupliwość od dobrej do słabej,
- twardość 2 w skali Mohsa,
- masa właściwa  $1700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Miejscem w oczyszczalni ścieków, w którym najłatwiej może następować tworzenie się struwitu, jest ciąg przeróbki osadów. Ze względu na szczególne procesy, jakie zachodzą podczas unieszkodliwiania osadów na drodze beztlenowej, najbardziej podatne na to są rurociągi i urządzenia usytuowane za komorą fermentacyjną. Proces tworzenia się

struwitu w oczyszczalni ścieków wygląda następująco. Polifosforany, obecne w bakteriach defosfatacyjnych, dopływając do komór fermentacyjnych, prawie w 100% ulegają hydrolizie do ortofosforanów  $\text{PO}_4^{3-}$ . Na skutek procesów biologicznych zachodzących w komorze osadu czynnego faza wodna fermentującego osadu ulega wzbogaceniu w jony ortofosforanowe ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) i jony amonowe ( $\text{NH}_4^+$ ). Jeśli magnez ( $\text{Mg}^{2+}$ ) jako naturalny składnik wody, a tym samym ścieków, będzie miał odpowiednie stężenie, to przy odpowiednich stężeniach jonów fosforanowych i amonowych nastąpi wytrącanie, a tym samym krystalizacja struwitu [Konieczny 2003].

W związku z malejącymi zasobami fosforu wiele miejsca w literaturze poświęcono procesom kontrolowanego wytrącania struwitu [Hutnik i in. 2008, Pastor i in. 2010], który jest jego źródłem. Niekontrolowane tworzenie się struwitu w oczyszczalniach ścieków generuje jednak spore problemy. Największym z nich jest zarastanie rurociągów, co pociąga za sobą zwiększanie chropowatości rur i zmniejszanie ich średnicy wewnętrznej. Takie zmiany niosą za sobą wzrost oporów hydraulicznych, a w konsekwencji zmniejszenie przepustowości rurociągów. Jest to poważny problem, co może poświadczać fotografia kawałka struwitu wyjętego z rurociągu w oczyszczalni ścieków w Łodzi (rys. 1). Jak widać na fotografii, wytworzony na ściankach rury osad struwitu ma ok. 5 cm grubości i powoduje znaczne zmniejszenie średnicy rurociągu.



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

Zasadniczą wątpliwość budzi to, dlaczego jedne oczyszczalnie borykają się z problemem odkładającego się struwitu, a inne nie. Próbą odpowiedzi na to pytanie były badania przeprowadzone w Laboratorium Chemii i Technologii Wody i Ścieków SGGW,

których celem stanowiło sprawdzenie, jakie stężenia oraz odczyny mają największy wpływ na powstawanie struwitu. Okazało się, iż zasadniczy wpływ na wytrącanie struwitu ma odczyn. Przy  $\text{pH} = 7$  struwit w ogóle się nie wytrącił, natomiast przy  $\text{pH} = 9,5$  oraz niemal dowolnych stężeniach amonu i fosforanów nastąpiło wytrącenie [Czajkowska i Siwiec 2011, Czajkowska 2012].

W związku ze wspomnianymi badaniami oraz doniesieniami literaturowymi [Soczek 2003] postanowiono określić jaki wpływ na krystalizację struwitu lub mieszanin podobnych związków będą miały jony wapniowe, które są naturalnym składnikiem wody, a tym samym ścieków.

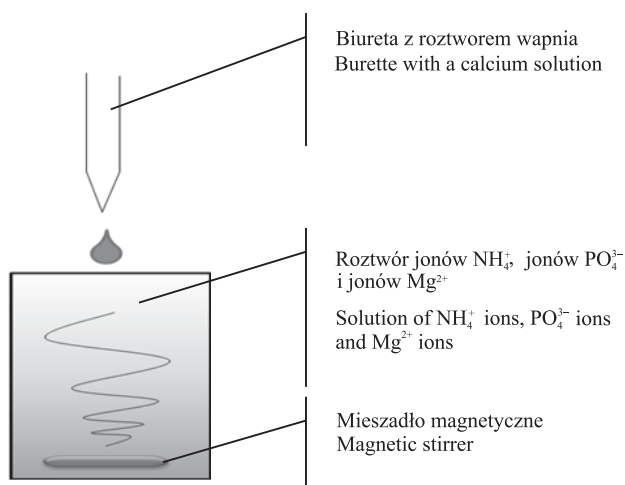
## MATERIAŁ I METODY

Do badań przygotowane były roztwory wykorzystywane w badaniach wcześniejszych [Czajkowska i Siwiec 2011, Czajkowska 2012]. Skład roztworów stanowiły rozpuszczone w wodzie destylowanej sole fosforanowe o pięciu stężeniach ( $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $250 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) oraz amonowe o dziesięciu stężeniach ( $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $300 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , ...,  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Podstawę stanowiły roztwory, w których znajdowały się sole  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , sole  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i sole  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  w zadanych odpowiednich stężeniach. Zakres pomiarowy odczynu stanowiły wartości  $\text{pH}$  7,5, 8,0, 8,5, 9,0 i 9,5.

Do obecnych badań wybrano tylko próbki, dla których wystąpiło wytrącanie się struwitu przy określonych stężeniach magnezu.

Te wartości magnezu stanowiły bazę do dalszych poszukiwań [Czajkowska i Siwiec 2011, Czajkowska 2012]. Aby można było sprawdzić wpływ wapnia na wytrącanie się osadu, przygotowane próbki miały stężenia fosforanów i amonu jak wyżej, natomiast dodawana ilość soli magnezu była zmniejszona o 10%. W ten sposób otrzymano roztwór przezroczysty, bez śladów wytrącania się struwitu. Tak przygotowaną każdą z próbek, zawierającą jony magnezu, fosforu i amonu, stawiano na płycie mieszadełka magnetycznego, po czym do próbki dodawano za pomocą biurety porcjami po 0,1 ml roztwór  $\text{CaCl}_2$  jako źródło wapnia. Roztwór  $\text{CaCl}_2$  był dość stężony, bo jego koncentracja wynosiła  $1982 \text{ mg} \text{ Ca}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Przygotowywanie roztworu tak stężonego było działaniem świadomym – chodziło o to, aby podczas dawkowania roztworu nie występowało nadmierne zwiększanie objętości próbki, co mogłoby wpływać na obniżenie wiarygodności porównawczej wyników. Po wprowadzeniu odmierzonej porcji roztworu wapnia uruchamiano mieszadełko magnetyczne przez 90 s i obserwowano roztwór. Zmętnienie świadczące o rozpoczęciu wytrącania się osadu uznawane było za zakończenie badań nad daną serią.

Ilustrację graficzną stanowiska badań przedstawia rys. 2. Istota badań polegała na znalezieniu właściwego stężenia wapnia, przy którym w roztworach o ustalonych stężeniach magnezu, fosforanów i amonu zacznie wytrącać się struwit.



Rys. 2. Schemat stanowiska badań  
Fig. 2. Diagram of test station

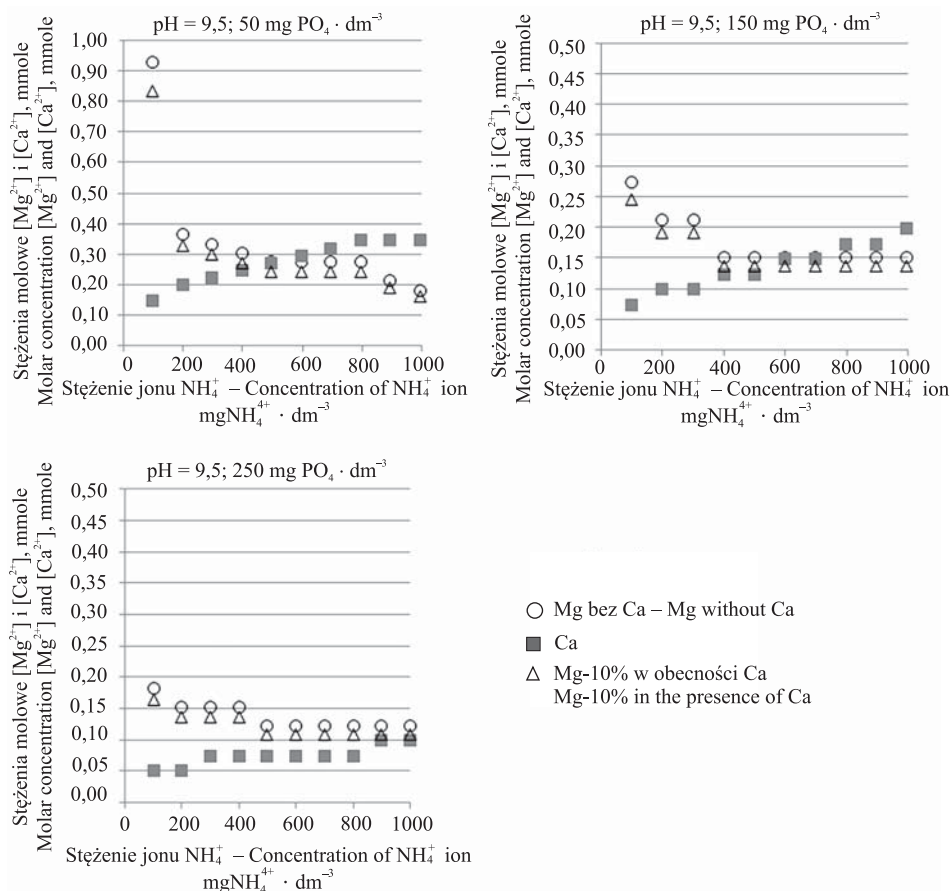
## WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki badań pokazujące wytrącanie się osadu z roztworu o  $\text{pH} = 9,5$  zawierającym jony amonowe, magnezowe dla wybranych trzech wartości stężenia jonu fosforanowego ( $50, 150$  i  $250 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w obecności wapnia przedstawiono na rys. 3.

Na osiach poziomych wykresów zostały zamieszczone stężenia jonu amonowego ( $\text{mgNH}_4^+ \cdot \text{dm}^{-3}$ ), natomiast na osi pionowej stężenia molowe jonu magnezu i wapnia. Każdy z wykresów odnosi się do wybranego stężenia jonu fosforanowego, co uwidoczniło w ich nagłówkach.

Na każdym z wykresów poszczególne grupy punktów przypisane zostały do określonej molowości magnezu i wapnia. Kółeczkami „O” zaznaczono wartości stężeń molowych magnezu, przy których wytrącał się struwit przy określonych stężeniach jonów fosforanowych i amonowych stwierdzonych we wcześniejszych badaniach [Czajkowska i Siwiec 2011, Czajkowska 2012]. Trójkątami  $\Delta$  oznaczono wartości stężeń molowych magnezu, które stanowiły 90% wartości oznaczonych kółeczkami. Kwadratami ■ oznaczono stężenia molowe wapnia, którego dodatek do roztworu zawierającego magnez o stężeniu opisanego trójkątami wywoływał zmętnienie roztworu i tworzenie się osadu.

Z analizy uzyskanych danych wynika, że wraz ze wzrostem stężenia jonów amonowych rośnie stężenie wapnia wywołujące krystalizację, przy czym obserwuje się jednocześnie zmniejszanie stężeń molowych magnezu. Otóż dla stężenia jonów fosforanowych na poziomie  $50 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$  i jonów amonowych na poziomie  $100 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{dm}^{-3}$  molowość wapnia wywołująca krystalizację wyniosła  $0,15 \text{ mmola} \cdot \text{dm}^{-3}$ , natomiast dla stężenia jonów amonowych na poziomie  $1000 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{dm}^{-3}$  wyniosła ona  $0,34 \text{ mmola} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Ta tendencja utrzymuje się dla pozostałych wartości stężeń jonów fosforanowych. Powyższe ustalenia świadczą o tym, że wzrost stężenia jonów amonowych zmniejsza oddziaływanie wapnia na wytrącanie osadu.



Rys. 3. Rozkład stężeń molowych  $[\text{Mg}^{2+}]$  i  $[\text{Ca}^{2+}]$  w funkcji stężenia jonów amonowych dla wybranych stężeń jonów fosforanowych przy  $\text{pH} = 9,5$

Fig. 3. The distribution of the molar concentration  $[\text{Mg}^{2+}]$  and  $[\text{Ca}^{2+}]$  as a function of concentration of ammonium ions for selected concentrations of phosphate ions at  $\text{pH} = 9.5$

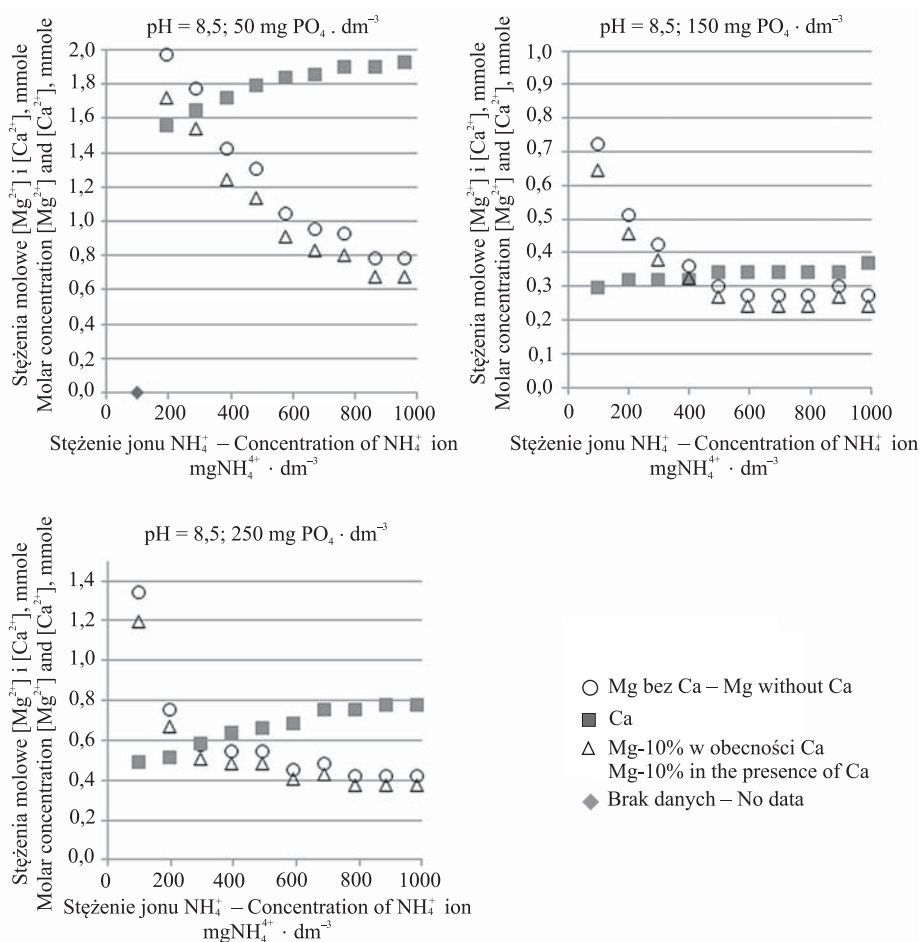
Z porównania wykresów dla różnych stężeń fosforanów wynika, że wraz ze wzrostem jego stężenia stężenie wapnia powodującego wytrącenie się osadu maleje. Dla stężenia jonów amonowych na poziomie  $1000 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{dm}^{-3}$  i stężenia jonów fosforanowych na poziomie  $50 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$  molowość wapnia wynosi  $0,34 \text{ mmole} \cdot \text{dm}^{-3}$ , dla  $150 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$  wynosi  $0,20 \text{ mmole} \cdot \text{dm}^{-3}$  i dalej dla  $250 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$  wynosi  $0,1 \text{ mmole} \cdot \text{dm}^{-3}$ . A zatem można przyjąć, że wzrost stężenia fosforanów powoduje zmniejszanie stężeń wapnia wywołujących krystalizację.

Wzrostowi poziomu wapnia w roztworze odpowiada spadek poziomu magnezu. Należy zauważyć, że różnice stężeń molowych magnezu dla roztworu pozbawionego wapnia i zawierającego wapń w relacji do stężenia molowego wapnia zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości wapnia niezbędnej do wytrącenia osadu. Największa różnica stężeń molowych magnezu występuje przy najmniejszej wartości stężenia wapnia i jednocześnie

amonu. Nasuwa się wniosek, że dla tych stężeń oddziaływanie wapnia jest najsilniejsze. Omówione spostrzeżenie dość dobrze obrazują stosunki przyrostów stężeń molowych magnezu w roztworze z wapniem i bez wapnia do stężenia molowego wapnia wyznaczonego na podstawie wzoru:  $([MgCO] - [MgCO]) / ([CaCO])$ . Dla stężenia fosforanów  $50 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$  i  $100 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{dm}^{-3}$  otrzymujemy:  $\frac{0,93 - 0,83}{0,15} = 0,67$ , dla  $200 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{dm}^{-3} \rightarrow 0,16$ , dla  $600 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{dm}^{-3} \rightarrow 0,11$  i dla  $1000 \text{ mg NH}_4^+ \cdot \text{dm}^{-3} \rightarrow 0,06$ .

Analogiczne do przedstawionych powyżej wykresy dla  $\text{pH} = 8,5$  pokazano na rys. 4. Różnice polegają na tym, że serie punktów dla tego odczynu przybierają wyższe wartości. Natomiast kształt krzywych jest zbliżony.

Szczegółowe wyniki badań podano w tabelach 1 i 2.



Rys. 4. Rozkład stężeń molowych  $[Mg^{2+}]$  i  $[Ca^{2+}]$  w funkcji stężenia jonów amonowych dla wybranych stężeń jonów fosforanowych przy  $\text{pH} = 8,5$

Fig. 4. The distribution of the molar concentration  $[Mg^{2+}]$  and  $[Ca^{2+}]$  as a function of concentration of ammonium ions for selected concentrations of phosphate ions at  $\text{pH} = 8.5$



Tabela 1. Poziomy granicznych stężeń molowych wytrącania osadów w badanych roztworach wodnych dla pH 9,5, 9,0 i 8,5.  
 Table 1. Levels of boundary molar concentrations of the precipitation sediments in the studied aqueous solutions for pH 9,5, 9,0 and 8,5.

pH	Stężenie jonów amonu mg $\text{NH}_4^+$ · dm <sup>-3</sup> Concentration of ammonium ions mg $\text{NH}_4^+$ · dm <sup>-3</sup>		Stężenie jonów magnezu, mg $\text{Mg}^{2+}$ · dm <sup>-3</sup> Concentration of magnesium ions, mg $\text{Mg}^{2+}$ · dm <sup>-3</sup>										
	Stężenie molowe, mmol · dm <sup>-3</sup> Molarity, mmol · dm <sup>-3</sup>		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	
9,5	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
		Mg bez Ca Mg without Ca	0,93	0,36	0,33	0,30	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,21	0,18
	50	Ca	0,15	0,20	0,22	0,25	0,27	0,30	0,32	0,34	0,34	0,34	0,34
		Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,83	0,33	0,30	0,27	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,19	0,16
	100	Mg bez Ca Mg without Ca	0,33	0,24	0,21	0,21	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
		Ca	0,07	0,10	0,12	0,15	0,17	0,20	0,22	0,25	0,27	0,27	0,27
	150	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,30	0,22	0,19	0,19	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
		Mg bez Ca Mg without Ca	0,27	0,21	0,21	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	200	Ca	0,07	0,10	0,10	0,12	0,12	0,12	0,15	0,15	0,17	0,17	0,20
		Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,25	0,19	0,19	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
	250	Mg bez Ca Mg without Ca	0,18	0,15	0,15	0,15	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
		Ca	0,05	0,07	0,07	0,07	0,10	0,10	0,10	0,12	0,12	0,12	0,12
9,0	50	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,16	0,14	0,14	0,14	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
		Mg bez Ca Mg without Ca	0,18	0,15	0,15	0,15	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
8,5	50	Ca	0,05	0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,10	0,10



9,5	250	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,16	0,14	0,14	0,14	0,14	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
		Mg bez Ca Mg without Ca	1,63	0,99	0,75	0,66	0,63	0,63	0,57	0,54	0,54	0,54	0,51
50		Ca	0,25	0,30	0,32	0,34	0,37	0,39	0,39	0,42	0,42	0,42	0,42
		Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	1,46	0,88	0,67	0,59	0,57	0,56	0,51	0,48	0,48	0,48	0,46
100		Mg bez Ca Mg without Ca	1,05	0,69	0,48	0,39	0,33	0,39	0,33	0,33	0,33	0,36	0,33
		Ca	0,15	0,20	0,22	0,25	0,27	0,30	0,30	0,32	0,32	0,32	0,32
9,0	150	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,94	0,62	0,43	0,35	0,30	0,35	0,30	0,30	0,30	0,32	0,30
		Mg bez Ca Mg without Ca	0,69	0,54	0,45	0,27	0,33	0,27	0,24	0,30	0,18	0,18	0,18
200		Ca	0,10	0,12	0,15	0,17	0,20	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
		Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,62	0,49	0,41	0,24	0,30	0,24	0,22	0,27	0,16	0,16	0,16
250		Mg bez Ca Mg without Ca	0,48	0,39	0,36	0,21	0,21	0,18	0,18	0,21	0,21	0,21	0,15
		Ca	0,05	0,07	0,07	0,10	0,12	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
8,5	50	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,43	0,35	0,33	0,19	0,19	0,16	0,16	0,16	0,19	0,19	0,14
		Mg bez Ca Mg without Ca	0,48	0,24	0,24	0,21	0,24	0,18	0,18	0,18	0,15	0,18	0,18
8,5		Ca	0,05	0,07	0,07	0,10	0,10	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
		Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,43	0,22	0,22	0,19	0,22	0,16	0,16	0,16	0,14	0,16	0,16
8,5		Mg bez Ca Mg without Ca	×	1,97	1,77	1,43	1,31	1,05	0,96	0,93	0,78	0,78	0,78
		Ca	×	1,56	1,65	1,72	1,79	1,84	1,86	1,91	1,91	1,91	1,93

Tabela 1. cd.  
Table 1. cont.

pH	Stężenie jonów amonu mg $\text{NH}_4^+$ · dm <sup>-3</sup> Concentration of ammonium ions mg $\text{NH}_4^+$ · dm <sup>-3</sup>	Stężenie molowe, mmol · dm <sup>-3</sup> Molarity, mmol · dm <sup>-3</sup>	Stężenie jonów magnezu, mg $\text{Mg}^{2+}$ · dm <sup>-3</sup> Concentration of magnesium ions, mg $\text{Mg}^{2+}$ · dm <sup>-3</sup>									
			100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
50	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	×	1,72	1,54	1,24	1,14	0,91	0,83	0,80	0,68	0,68	0,68
			Mg bez Ca Mg without Ca	2,29	0,84	0,72	0,63	0,63	0,63	0,60	0,63	0,63
100	Ca	0,80	0,83	0,90	0,95	0,97	1,00	1,04	1,07	1,09	1,09	
		Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	2,02	0,74	0,64	0,56	0,56	0,56	0,53	0,56	0,56	0,53
150	Mg bez Ca Mg without Ca	1,34	0,75	0,57	0,54	0,54	0,45	0,48	0,42	0,42	0,42	
		Ca	0,49	0,51	0,59	0,64	0,66	0,68	0,76	0,76	0,78	0,78
8,5	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	1,19	0,67	0,51	0,48	0,48	0,40	0,43	0,38	0,37	0,37	
		Mg bez Ca Mg without Ca	0,75	0,42	0,39	0,36	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,27
200	Ca	0,37	0,39	0,42	0,42	0,44	0,47	0,47	0,49	0,49	0,54	
		Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,67	0,38	0,35	0,32	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,24
250	Mg bez Ca Mg without Ca	0,72	0,51	0,42	0,36	0,30	0,27	0,27	0,27	0,30	0,27	
		Ca	0,30	0,32	0,32	0,32	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,37
	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	0,65	0,46	0,38	0,32	0,27	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	
		Ca	0,30	0,32	0,32	0,32	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,37

Komórki tabeli ze znakiem × oznaczają przypadki, dla których nie udało się uzyskać wytrącenia osadu  
Table cells with a × denote cases for which could not be obtained precipitate

Tabela 2. Poziomy graniczny stężenie molowych wytrącania osadów w badanych roztworach wodnych dla pH 8,0 i 7,5  
 Table 2. Levels of boundary molar concentrations of the precipitation sediments in the studied aqueous solutions for pH 8,0 and 7,5.

pH	Stężenie jonów amonu mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> · dm <sup>-3</sup> Concentration of ammonium ions mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> · dm <sup>-3</sup>		Stężenie jonów magnezu, mg Mg <sup>2+</sup> · dm <sup>-3</sup> Concentration of magnesium ions, mg Mg <sup>2+</sup> · dm <sup>-3</sup>									
	Stężenie molowe, mmol · dm <sup>-3</sup> Molarity, mmol · dm <sup>-3</sup>		100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
8,0	50	Mg bez Ca Mg without Ca	×	×	×	5,91	4,12	3,45	3,17	3,04	2,34	2,29
		Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
100	100	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		Mg bez Ca Mg without Ca	×	3,98	2,00	1,94	1,54	1,46	1,43	1,34	1,31	1,11
150	150	Ca	×	3,46	3,67	3,92	4,11	4,20	4,26	4,30	4,36	4,50
		Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	×	3,33	1,67	1,61	1,27	1,20	1,17	1,10	1,08	0,90
200	200	Mg bez Ca Mg without Ca	×	1,69	1,19	1,11	0,96	0,96	0,90	0,87	0,81	0,81
		Ca	×	1,91	2,00	2,00	2,13	2,18	2,25	2,36	2,45	2,61
200	200	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	×	1,46	1,03	0,96	0,83	0,82	0,77	0,75	0,69	0,69
		Mg bez Ca Mg without Ca	4,67	1,57	1,16	1,02	0,90	0,81	0,84	0,75	0,72	0,69
200	200	Ca	1,16	1,18	1,18	1,28	1,42	1,47	1,56	1,74	1,74	1,88
		Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	4,10	1,38	1,02	0,89	0,79	0,71	0,73	0,65	0,63	0,60

Tabela 2. cd.  
Table 2. cont.

pH	Stężenie jonów amonu mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> · dm <sup>-3</sup> Concentration of ammonium ions mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> · dm <sup>-3</sup>	2	3	Stężenie jonów magnezu, mg Mg <sup>2+</sup> · dm <sup>-3</sup> Concentration of magnesium ions, mg Mg <sup>2+</sup> · dm <sup>-3</sup>									
				100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
	Stężenie molowe, mmol · dm <sup>-3</sup> Molarity, mmol · dm <sup>-3</sup>	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
8,0	Mg bez Ca Mg without Ca	3,42	1,16	0,99	0,75	0,63	0,63	0,66	0,60	0,57	0,51		
	Ca	0,97	0,97	0,97	0,97	1,04	1,11	1,28	1,42	1,51	1,54		
	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	3,02	1,03	0,87	0,66	0,56	0,56	0,58	0,53	0,50	0,45		
	Mg bez Ca Mg without Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
50	Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	Mg bez Ca Mg without Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	6,79	
	Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
7,5	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	Mg bez Ca Mg without Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
150	Mg bez Ca Mg without Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	Mg bez Ca Mg without Ca	×	×	×	×	×	5,88	4,48	4,06	3,47	3,45	×	

200	Mg bez Ca Mg without Ca	×	×	×	9,72	4,90	3,58	2,79	2,48	2,48	2,34
	Ca	×	×	×	274,11	276,32	280,71	287,98	291,59	293,03	295,19
250	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	×	×	×	7,54	3,79	2,77	2,14	1,91	1,90	1,79
	Ca	×	×	×	4,59	2,37	2,23	2,20	2,20	2,12	2,03
7,5	Mg bez Ca Mg without Ca	×	×	×	4,40	4,67	4,87	4,93	5,07	5,31	5,31
	Mg-10% w obecności Ca Mg-10 % in presence of Ca	×	×	×	3,76	1,93	1,81	1,78	1,78	1,70	1,63

Komórki tabeli ze znakiem × oznaczają przypadki, dla których nie udało się uzyskać wytrącenia osadu  
Table cells with a × denote cases for which could not be obtained precipitate

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedstawione badania pozwoliły określić, jak istotne są stężenia jonów wapnia w procesie tworzenia się związków, które powstają w sposób niekontrolowany w oczyszczalniach ścieków. Badania te będą stanowiły podstawę do rozpoznania czynników hydraulicznych, które w sposób istotny wpływają na tworzenie się struwitu lub mieszanin struwitu z innymi związkami. Umożliwi to sformułowanie zaleceń lub wskazanie działań, które mogą zapobiegać lub częściowo ograniczać krystalizację osadów w urządzeniach oczyszczalni ścieków.

Jak dowodzą te badania, struwit lub mieszaniny innych związków wytrącają się przy dużych zróżnicowaniach stężeń związków amonu, fosforanów oraz magnezu i wapnia.

Istotny wpływ ma odczyn. Przy  $\text{pH} = 7,5$  następuje wytrącanie się struwitu w analizowanych warunkach tylko przy dwóch założonych stężeniach jonów fosforanowych ( $200$  i  $250 \text{ mg PO}_4^{3-} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), ale też nie przy wszystkich analizowanych stężeniach jonów amonowych. Natomiast przy  $\text{pH} = 9,5$  oraz niemal dowolnych stężeniach amonu, fosforanów i zadanych stężeniach jonów magnezu po dodaniu odpowiedniej ilości wapnia następowało wytrącanie struwitu.

Badania wykazały zależność między stężeniami jonów wapnia i amonu. Wzrostowi stężenia amonu towarzyszył wzrost stężeń wapnia rozpoczynających się wytrąceniem osadu. Natomiast zależność między wapniem a magnezem była odwrotna. Obecność wapnia wpływała na szybsze wytrącenie się osadu przy niższych stężeniach magnezu. Wykreślenie charakterystyki uzależniającej moment krystalizacji od obydwu tych jonów może dać odpowiedź na pytanie, jakie parametry roztworu w najmniejszym lub w największym stopniu przyczyniają się do uwalniania osadów i ich odkładania się na instalacjach oczyszczalni.

## LITERATURA

- Czajkowska J., Siwiec T., 2011. Krystalizacja struwitu w zmiennych warunkach odczynu i stężeń analizowanych składników. *Infrastr. Ekol. Ter. Wiejsk.* 7, 145–154.
- Czajkowska J., 2012. Krystalizacja struwitu z roztworów przy  $\text{pH} 9,5$  i zmiennych stężeniach analizowanych składników. *Przeł. Nauk. Inż. Kształt. Środ.* 21(1), 38–45.
- Gorazda K., Wzorek Z., Jodko M., Nowak A.K., 2004. Struwit – właściwości fizykochemiczne i zastosowanie. *Cz. I. Chemik. Nauka – Technika – Rynek* 57(1), 8–13.
- Hutnik N., Wierzbowska B., Matynia A., Piotrowski K., Gluzińska J., 2008. Wpływ jonów glinu na jakość kryształów struwitu wydzielonego w sposób ciągły z roztworów rozcieńczonych. *Chemik. Nauka – Technika – Rynek* 61(10), 505–508.
- Konieczny P., 2003. Stosowanie PIX-113 w zapobieganiu krystalizacji struwitu. *Przeł. Komunal.* 4, 64.
- Małej J., Majewski A., 2002. Wybrane problemy oczyszczania wód osadowych. *Rocz. Ochr. Środ.* 4, 11–48.
- Pastor L., Mangin D., Ferrer J., Seco A., 2010. Struwite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresour. Technol.* 101, 118–125.

- Perrera A., Wu W.-X., Chen Y.-X., Han Z.-Y., 2009. Struvite Recovery from Swine Waste Biogas Digester Effluent through a Stainless Steel Device under Constant pH Conditions. *Biomedic. Environ. Sci.* 22, 201–209.
- Soczek A., 2003. Zastosowanie polimerów w celu eliminacji osadzania struwitu i osadów wapniowych. *Forum Eksploat.* 1, 10–12.
- Tabernacki K., 2002. Struwit w miejskich oczyszczalniach ścieków. *Gaz Woda Tech. Sanit.* 12, 447–449.
- Zych B., 2001. Struwit – korzyści czy kłopoty. *Forum Eksploat.* 10, 9.

*Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 21.03.2013*