

TADEUSZ MICHAŁOWSKI, ANDRZEJ PIETRZYK, MARCIN TOPOREK*

TERMODYNAMICZNY OPIS ROZPUSZCZANIA STRUWITU W ROZTWORACH WODNYCH (CO₂ + KOH)

THERMODYNAMIC SPECIFICATION OF STRUVITE DISSOLUTION IN AQUEOUS SOLUTIONS (CO₂ + KOH)

Streszczenie

Niniejszy artykuł dotyczy termodynamicznych właściwości struwitu po jego wprowadzeniu (C₀ mol/l) do czystej wody lub wodnego roztworu CO₂ (C_{CO₂} mol/l) z/bez KOH (C_b mol/l) jako składnika modyfikującego. Procedura symulacyjna, obejmująca całą wiedzę fizykochemiczną o badanym układzie, pozwala stwierdzić, że struwit nie jest równowagową fazą stałą w tych układach. Wnioskowanie oparto na obliczeniach wykonanych za pomocą iteracyjnego programu komputerowego MATLAB.

Słowa kluczowe: struwit, układy dwufazowe, symulacja komputerowa

Abstract

The paper concerns thermodynamic properties of struvite when introduced (C₀ mole/L) into pure water or aqueous solution of CO₂ (C_{CO₂} mole/L) with or without KOH (C_b mole/L) as the modifying component. The simulating procedure, involving all physicochemical knowledge about the system in question, enables to state that struvite is not the equilibrium solid phase in such systems. The inferences are based on calculations performed with use of iterative computer program MATLAB.

Keywords: struvite, two-phase systems, computer simulation

* Dr hab. Tadeusz Michałowski, prof. PK, mgr inż. Andrzej Pietrzyk, mgr Marcin Toporek, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

Oznaczenia

K_{spi} – iloczyn rozpuszczalności dla pr_i ($i = 1, \dots, 5$)

$pC_0 = -\log C_0$, $pC_{CO_2} = -\log C_{CO_2}$, $pC_b = -\log C_b$

$ppri = -\log[pr_i]$

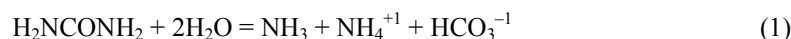
$pr_1 = MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $pr_2 = Mg_3(PO_4)_2$, $pr_3 = MgHPO_4$, $pr_4 = Mg(OH)_2$, $pr_5 = MgCO_3$

$q_1 = [Mg^{+2}] \cdot [NH_4^{+1}] \cdot [PO_4^{-3}] / K_{sp1}$, $q_2 = [Mg^{+2}]^3 \cdot [PO_4^{-3}]^2 / K_{sp2}$, $q_3 = [Mg^{+2}] \cdot [HPO_4^{-2}] / K_{sp3}$,

$q_4 = [Mg^{+2}] \cdot [OH^{-1}]^2 / K_{sp4}$, $q_5 = [Mg^{+2}] \cdot [CO_3^{-2}] / K_{sp5}$

1. Wstęp

Struwit (pr_1) jest słabo rozpuszczalną w wodzie substancją krystaliczną, stanowiącą główny składnik kamieni infekcyjnych (*infection stones*), które tworzą się w drogach moczowych niektórych ludzi i zwierząt. Obecność pr_1 jest wynikiem działania bakterii wytwarzających ureazę – enzym rozszczepiający mocznik zawarty w moczu



Zawartość mocznika w moczu zdrowego człowieka [1] wynosi ok. 0,5 mol/l [2], a odczyn moczu jest słabo kwaśny do obojętnego. Tworzenie się kamieni infekcyjnych zachodzi w środowisku alkalicznym. W przypadkach szczególnych przyjmują one gigantyczne rozmiary; ostatnio u 10-letniej dziewczynki stwierdzono kamień struwitowy o masie 72,2 g [3].

Skład produktów reakcji (1) odpowiada roztworowi $(NH_4)_2CO_3$ (C mol/l), którego pH można obliczyć [4] z przybliżonego wzoru

$$[H^{+1}] = 0,5 \cdot k_{1N} \cdot (1 + (1 + 8 \cdot k_{2C}/k_{1N})^{1/2}) \quad (2)$$

gdzie:

$$k_{1N} = [H^{+1}][NH_3]/[NH_4^{+1}], \quad k_{2C} = [H^{+1}][CO_3^{-2}]/[HCO_3^{-1}],$$

$$pk_{1N} = 9,24, \quad pk_{2C} = 10,33 \text{ (tablica 1),}$$

$$pH = 9,32.$$

Wynik ten uzasadnia zapis reakcji (1), w której uwzględniono składniki dominujące.

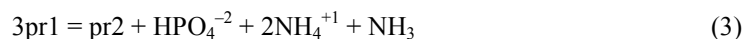
Problemy ureolityczne wiążą się nie tylko ze wzrostem pH wskutek reakcji (1), ale i z patologią zjawisk wynikających z toksycznego wpływu NH_3 na tkanki. W aspekcie patogenezy wpływ CO_2 jest mniejszy i polega głównie na buforującym działaniu pary HCO_3^{-1}/CO_3^{-2} .

Chociaż kamienie moczowe są znane już od czasów starożytnych i opisane w *Aforyzmach* Hipokratesa (460–370 p.n.e.) [5], przyczyny ich powstawania są w wielu przypadkach nieznanne.

2. Nietrwałość struwitu w roztworach wodnych

Niedostatecznie poznane są także fizykochemiczne właściwości pr_1 w roztworach wodnych. W szczególności, rozpuszczalność (s) pr_1 obliczano dotąd ze wzoru $s = (K_{sp1})^{1/3}$, wynikającego z błędnych założeń wstępnych. Okazuje się bowiem, że struwit nie jest rów-

nowagową fazą stałą w tym układzie. Ten fakt nie jest powszechnie znany w literaturze, mimo że już w 1890 r. Beilstein i Grosset [6] stwierdzili wywiązywanie się amoniaku



z układu otrzymanego po pozostawieniu czystego pr1 w czystej wodzie [7]. Do podobnych wniosków prowadzą też dane zawarte w ostatnio opublikowanych pracach, m.in. [8, 9], gdzie stwierdzono (m.in. na drodze dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej) obecność fosforanów odmiennych od pr1 w fazie stałej, otrzymanej po zmieszaniu reagentów w stosunku molowym Mg:N:P = 1:1:1.

3. Graficzna reprezentacja układu struwit + woda

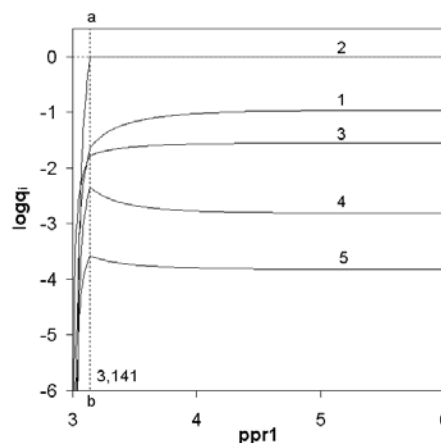
Wyniki dotyczące układu badanego przedstawiono graficznie na odpowiednich diagramach (ryc. 1–4), otrzymanych z obliczeń przeprowadzonych za pomocą programu iteracyjnego MATLAB, zastosowanego do wyrażeń dla stałych równowagi cytowanych w [10] oraz bilansów: ładunkowego i stężeniowych [11]. Obliczenia wykonano dla dwóch stężeń C_0 [mol/l] pr1: 10^{-2} i 10^{-3} (tj. $pC_0 = 2$ i 3) w układzie otrzymanym po wprowadzeniu pr1 do wodnego roztworu CO_2 (C_{CO_2} mol/l) + KOH (C_b mol/l). Rozważano też przypadki szczególne: $C_{CO_2} = 0$ i $C_b = 0$. Ogólne stężenie rozpuszczalnych form Mg, utworzonych w roztworze wodnym w wyniku rozpuszczania pr1, wyraża wzór

$$s = [Mg^{+2}] + [MgOH^{+1}] + [MgH_2PO_4^{+1}] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^{-1}] + [MgNH_3^{+2}] + [Mg(NH_3)_2^{+2}] + [Mg(NH_3)_3^{+2}] \quad (4)$$

obowiązujący dla $C_{CO_2} = 0$ lub wzór

$$s' = s + [MgHCO_3^{+1}] + [MgCO_3] \quad (5)$$

dla $C_{CO_2} > 0$. Dla upewnienia się, czy dany osad (pr1) ulega wytrąceniu w danych warunkach procesu, zastosowano „podgląd” wartości q_i (por. ryc. 1).



Ryc. 1. Zależności $\log q_i$ od $ppr1$, dla różnych pri ($i = 1, \dots, 5$), przy $pC_0 = 3$, $pC_{CO_2} = 4$, $C_b = 0$; linia ab odpowiada punktowi, w którym osiągnięto K_{sp2} dla pr2

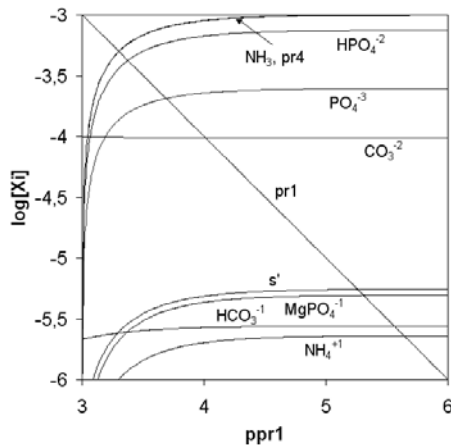
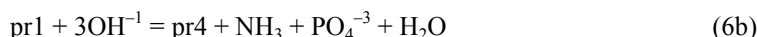
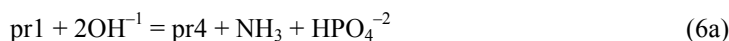
Fig. 1. The $\log q_i$ vs. $ppr1$ relationships for different pri ($i = 1, \dots, 5$), at $pC_0 = 3$, $pC_{CO_2} = 4$, $C_b = 0$; the line ab corresponds to the point where K_{sp2} for pr2 is reached

4. Wyniki i dyskusja

Rozpuszczanie się struwitu (pr1) jest interesującym przykładem dynamicznego procesu w układzie, w którym tworzy się nowa faza stała. Transformacja pr1 zachodzi przy praktycznie stałej objętości układu. Mianowicie, objętość pr1 ($M = 227,3 \text{ g/mol}$, $d = 1,7 \text{ g/cm}^3$) wynosi ok. $1,3 \text{ cm}^3$ przy $pC_0 = 2$, czyli zmiana objętości układu wynikająca z rozpuszczenia pr1 jest $< 0,1\%$. Przy $pC_0 = 3$ zmiana objętości układu jest $< 0,01\%$. Uwagi te są istotne wobec faktu, że stężenia faz stałych (pr1 i pr2) oblicza się względem objętości układu roztwór + osad, a stężenia form rozpuszczalnych – względem objętości roztworu. Rozpuszczanie pr1 przy praktycznie stałej objętości układu upodabnia ten proces do kulometrycznego generowania reagenta.

Z obliczeń wynika, że przy $pC_0 = 3$:

- Dla $pC_{CO_2} = 4$ i $C_b = 0$ wartość K_{sp2} dla pr2 jest osiągnięta w pierwszej kolejności, gdy stężenie osadu pr1 zmniejszy się do wartości $ppr1 = 3,141$ (ryc. 1); iloczyny rozpuszczalności innych osadów pr_i ($i = 1, 3, 4, 5$) nie zostają osiągnięte. Przy $C_{CO_2} = 0$ graniczna wartość $ppr1$, powyżej której strąca się pr2, wynosi 3,088. Proces przekształcania się pr1 w pr2 (reakcja 3) trwa do całkowitego zaniku pr1. W dostatecznie alkalicznym środowisku ($pC_{CO_2} = 4$, $pC_b = 2$) następuje przekształcanie się pr1 w pr4 (ryc. 2)



Ryc. 2. Zależności $\log[X_i]$ od $ppr1$ dla wskazanych składników X_i przy $pC_0 = 3$, $pC_{CO_2} = 4$, $pC_b = 2$

Fig. 2. The $\log[X_i]$ vs. $ppr1$ relationships for indicated components X_i at $pC_0 = 3$, $pC_{CO_2} = 4$, $pC_b = 2$

- Dla $pC_{CO_2} = 2$, $C_b = 0$ następuje całkowite rozpuszczenie pr1 (ryc. 3)



i tworzy się układ jednofazowy (roztwór).

Dla $pC_0 = 2$ proces rozpuszczania pr1 jest bardziej złożony i zależy również od wartości C_{CO_2} i C_b . Okazuje się w szczególności, że dla $pC_{CO_2} = 4$ i $C_b = 0$ strąca się najpierw pr2 aż do momentu, w którym zostaje osiągnięta K_{sp1} dla pr1 i proces rozpuszczania pr1 zostaje zakończony. Dla $pC_0 = 2$, $pC_{CO_2} = 5$, $pC_b = 2$ jest przekroczony najpierw K_{sp4} dla pr4

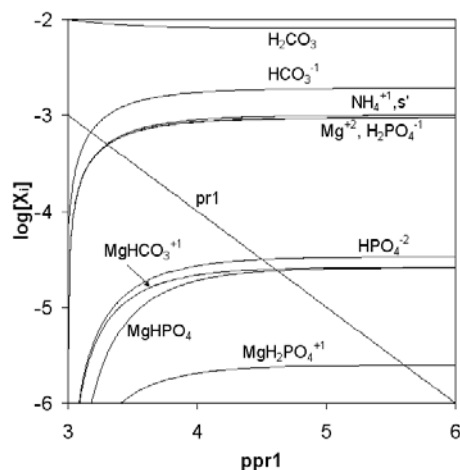
i w pierwszym etapie część pr1 strąca się w postaci pr4, głównie wg reakcji (6a). W drugim etapie, zapoczątkowanym przekroczeniem K_{sp2} dla pr2 (ryc. 4), zachodzi głównie reakcja



aż do całkowitego wyczerpania się pr4. W drugim etapie układ zawiera dwie równowagowe fazy stałe: pr4 i pr2. Po wyczerpaniu pr4, w trzecim etapie zachodzi głównie reakcja

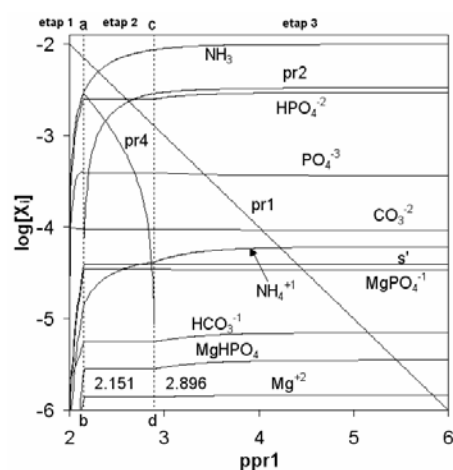


prowadząca do całkowitego wyczerpania pr1; w tym układzie wartość K_{sp1} nie zostaje bowiem osiągnięta (ryc. 5).



Ryc. 3. Zależności $\log[X_i]$ od $ppr1$ dla wskazanych składników X_i dla $pC_0 = 3$, $pC_{CO_2} = 2$, $C_b = 0$

Fig. 3. The $\log[X_i]$ vs. $ppr1$ relationships for indicated components X_i at $pC_0 = 3$, $pC_{CO_2} = 2$, $C_b = 0$

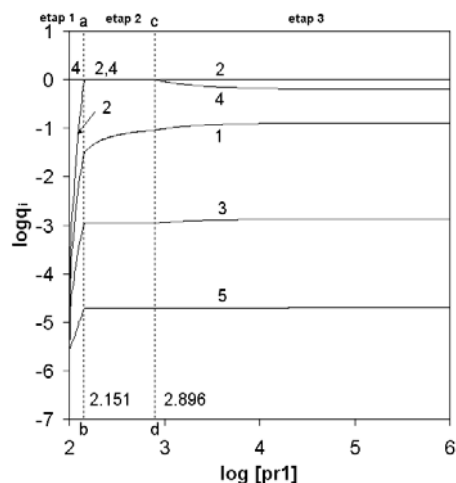


Ryc. 4. Zależności $\log[X_i]$ od $\log[pr1]$ dla wskazanych składników X_i dla $pC_0 = 2$, $pC_{CO_2} = 4$, $C_b = 0$

Fig. 4. The $\log[X_i]$ vs. $\log[pr1]$ relationships for indicated components X_i at $pC_0 = 2$, $pC_{CO_2} = 4$, $C_b = 0$

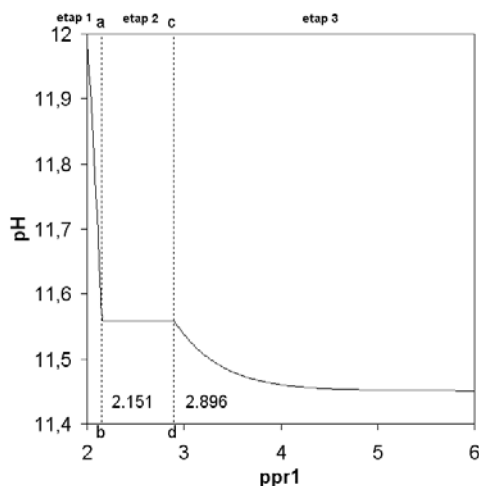
Równania reakcji chemicznych (3), (6), (8), (9) (są to reakcje dominujące, charakteryzujące się największą efektywnością) sformułowano na podstawie analizy wykresów specjacyjnych (ryc. 2, 3, 5) oraz zależności pH od $\log[pr1]$ (ryc. 6). W szczególności, jony OH^{-1} uczestniczą w reakcjach (6) i (9) jako substraty, co wiąże się z obniżeniem pH roztworu na etapach 1 i 3. Na etapie 2 mamy $pH \cong const$, co odzwierciedla zapis równania reakcji (8).

Na podstawie obliczeń związanych z rozpuszczaniem pr1 można uzyskać inne, równie interesujące zależności ilościowe. Przede wszystkim można określić rozpuszczalność s (wzór (4)) lub s' (wzór (5)) w każdym punkcie procesu rozpuszczania. Sposób rozwiązania problemu pozostaje w jaskrawej sprzeczności z dotychczasowym, stereotypowym podejściem do zagadnienia, reprezentowanym np. w pracach [8, 12]. Krzywe rozpuszczalności przedstawiono na ryc. 2–4.



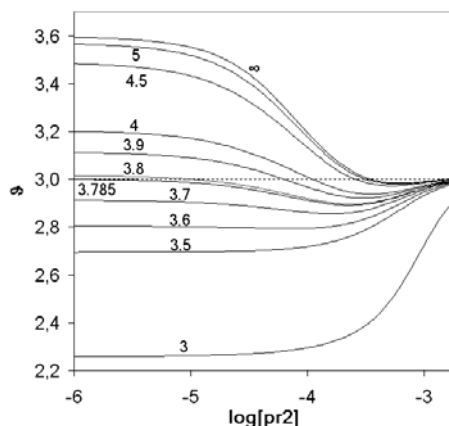
Ryc. 5. Zależności $\log q_i$ od p_{pr1} dla różnych p_{ri} ($i = 1, \dots, 5$), przy $pC_0 = 2$, $pC_{CO_2} = 4$, $C_b = 0$; linia ab odpowiada punktowi, w którym osiągnięto K_{sp2} dla pr_2 , linia cd odpowiada punktowi, w którym pr_4 rozpuszcza się całkowicie

Fig. 5. The $\log q_i$ vs. p_{pr1} relationships for different p_{ri} ($i = 1, \dots, 5$), at $pC_0 = 2$, $pC_{CO_2} = 4$, $C_b = 0$; line ab refers to the point where K_{sp2} for pr_2 is reached and line cd refers to the point where pr_4 is dissolved wholly



Ryc. 6. Zależności pH od p_{pr1} dla: $pC_0 = 2$, $pC_{CO_2} = 4$, $pC_b = 2$; uwagi dotyczą linii ab i cd – jak na ryc. 5

Fig. 6. The pH vs. p_{pr1} relationships at $pC_0 = 2$, $pC_{CO_2} = 4$, $pC_b = 2$; the remarks referred to the lines ab and cd – as ones in Fig. 5



Ryc. 7. Zależność $\theta = -d[pr1]/d[pr2]$ od $\log[pr2]$ przy $pC_0 = 2$, $C_b = 0$ i wskazanych wartości pC_{CO_2}

Fig. 7. The $\theta = -d[pr1]/d[pr2]$ vs. $\log[pr2]$ relationships plotted at $pC_0 = 2$, $C_b = 0$ and indicated pC_{CO_2} values

Na podstawie danych, po odpowiedniej zmianie zmiennych, można uzyskać również inne zależności ilościowe. Na przykład, zależność $\vartheta = -d[\text{pr1}]/d[\text{pr2}]$ od $\log[\text{pr2}]$, przedstawiona na ryc. 7, wskazuje zmianę stężenia pr2 związaną z obniżeniem stężenia pr1 w różnych punktach procesu rozpuszczania pr1. W pierwszym przybliżeniu z zapisu reakcji (3) można sądzić, że wartość ϑ jest bliska 3, czyli 3 molekuly pr1 są potrzebne do utworzenia 1 molekuly pr2. Należy jednak zauważyć, że stężenia innych form rozpuszczalnych (głównie Mg^{+2} , HPO_4^{-2} , NH_3 , NH_4^{+1} , MgHPO_4) w tym układzie są porównywalne z $[\text{pr1}]$ i $[\text{pr2}]$.

5. Wnioski końcowe

Przedstawiona wyżej procedura obliczeniowa, oparta na założeniu, że proces rozpuszczania zachodzi w sposób quasi-statyczny w warunkach izotermicznych, wykorzystuje całą dostępną wiedzę fizykochemiczną o układzie badanym. Zaprezentowane wyniki stanowią jedynie drobny wycinek danych, dostarczających informacje, które można uzyskać na drodze symulacyjnej obróbki komputerowej odpowiedniego układu elektrolitycznego. Procedura obliczeniowa nie wymaga więc wprowadzania jakichkolwiek założeń upraszczających, ale i nie uwalnia od stosowania kryteriów zdroworozsądkowych w ocenie wartości odpowiednich stałych równowagi. Dotyczy to w szczególności pracy [13], w której posługiwano się niewiarygodnymi wartościami stałych równowagi, dotyczącymi rozpuszczalnych kompleksów $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Literatura

- [1] Bihl G., Meyers A., *The Lancet*, **358**, 2001, 651.
- [2] *The Merck Manual of Diagnosis and Therapy*, Merck and Co., Inc., Rahway, NJ, 1956.
- [3] Atas B., Caksen H., Arslan S., Akbayram S., *J. Emergency Medicine*, **26**, 2004, 123.
- [4] Michałowski T., *J. Chem. Educ.*, **69**, 1992, 858.
- [5] Golub L.M., Borden S.M., Kleinberg I., *J. Periodont. Res.*, **6**, 1971, 243.
- [6] Beilstein F., Grosset T., *Z. Anal. Chem.*, **29**, 1890, 73.
- [7] Michałowski T., *Chem. Anal.*, **27**, 1982, 39.
- [8] Doyle J.D., Parsons S.A., *Water Research*, **36**, 2002, 3925.
- [9] Stratful I., Scrimshaw M.D., Lester J.N., *Water Research*, **35**, 2001, 4191.
- [10] Michałowski T., Pietrzyk A., *Talanta*, **65**, 2005, 594.
- [11] Michałowski T., *Obliczenia w chemii analitycznej z elementami programowania komputerowego*, Wyd. Polit. Krak., Kraków 2001.
- [12] Aage H.K., Andersen B.L., Blom A., Jensen J., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **223**, 1997, 213.
- [13] Chen G., Tao D., *Int. J. Mineral. Process.*, **74**, 2004, 343.