ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E46927

A MATHEMATICAL MODEL FOR THE PRECIPITATION PROCESS OF STRUVITE

MISS THANYAWAN BANNATHAM

A SPECIAL RESEARCH PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING (CHEMICAL ENGINEERING)
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THONBURI
2010

b00246548

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
E46927

A Mathematical Model for the Precipitation Process of Struvite

Miss Thanyawan Bannatham B.Eng. (Chemical Engineering)

A Special Research Project Submitted in Partial Fulfillment
of the Requirements for
the Degree of Master of Engineering (Chemical Engineering)
Faculty of Engineering
King Mongkut's University of Technology Thonburi
2010

Special Research Project Committee

..... Chairman of Special
(Assoc. Prof. Thongchai Srinophakun, Ph.D.) Research Project Committee

..... Member and Special
(Lect. Hong-ming Ku, Ph.D.) Research Project Advisor

..... Member
(Assist. Prof. Bunyaphat Suphanit, Ph.D.)

THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF THAILAND
RESEARCH LIBRARY

Copyright reserved

Special Research Project Title	A Mathematical Model for the Precipitation Process of Struvite
Special Research Project Credits	6
Candidate	Miss Thanyawan Bannatham
Special Research Project Advisor	Dr. Hong-ming Ku
Program	Master of Engineering
Field of Study	Chemical Engineering
Department	Chemical Engineering
Faculty	Engineering
B.E.	2553

E46927

Abstract

Discharge of untreated nutrient-rich wastewater is a problematic issue which may damage the ecosystem and biodiversity of receiving water. The recovery of nutrients in wastewater using a crystallization technique may provide a value-added product. Removal of phosphorus from wastewater can be accomplished by precipitating these as the mineral struvite ($MgNH_4PO_4.6H_2O$) which can be used as a fertilizer. The objective of this study is to develop a mathematical model that can describe the dynamic behavior of struvite precipitation. This research focuses on the performance of crystallization processes in removing and recovering phosphorus as struvite from urine. The proposed model incorporates mass balance relations, chemical thermodynamics relations and population balance relations. The mathematical model was developed to predict struvite precipitation in a batch reactor containing solutions of ammonium, magnesium, phosphate, and carbonate. The mathematical model was simulated using Engineering Equation Solver (EES), which is a computer software package. For the model validation, experiments were carried out in a laboratory using synthetic urine solutions. The model predictions were compared to experimental data. The results show that the data from simulation agree well with the experimental data. The maximum difference is less than 10%, which is acceptable for this study. Therefore, the proposed mathematical model is accurate enough in predicting the thermodynamics and kinetics of struvite precipitation and can be used to design a nutrient recovery process.

Keywords: Struvite / Precipitation / Engineering Equation Solver (EES) / Equilibrium / Phosphorus recovery

หัวข้อโครงการศึกษาวิจัย	การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของกระบวนการตกตะกอนของสตรูไวท (struvite)
หน่วยกิต	6
ผู้เขียน	นางสาวธัญวรรษ์ บรรณาธรรม
อาจารย์ที่ปรึกษา	Dr. Hong-ming Ku
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
คณะ	วิศวกรรมศาสตร์
พ.ศ.	2553

จ46927

บทคัดย่อ

การทิ้งน้ำเสียที่มีสารอาหารปนเปื้อนอยู่จำนวนมากก่อให้เกิดปัญหาซึ่งอาจทำลายระบบนิเวศวิทยาและความหลากหลายทางชีวภาพของแหล่งรับน้ำเสียได้ การนำสารอาหารในน้ำเสียกลับมาใช้ใหม่โดยวิธีการตกผลึกทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มได้ ทั้งนี้การกำจัดฟอสฟอรัสในน้ำเสียทำได้โดยการตกตะกอนในรูปของสตรูไวท($MgNH_4PO_4.6H_2O$) ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นปุ๋ยได้ การวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่สามารถอธิบายพฤติกรรมการตกตะกอนของสตรูไวทได้ โดยงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการแยกและนำฟอสฟอรัสที่มีอยู่ในน้ำปัสสาวะกลับมาใช้ใหม่ในรูปของสตรูไวท แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่สร้างขึ้นประกอบด้วย ความสัมพันธ์ทางสมดุลมวล อุณหพลศาสตร์เคมี และสมดุลประชากร ซึ่งแบบจำลองทางคณิตศาสตร์นี้สามารถทำนายการตกตะกอนของสตรูไวทในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่มีสารละลายซึ่งประกอบด้วยแอมโมเนียม แมกนีเซียม ฟอสเฟต และ คาร์บอเนต งานวิจัยนี้ได้ใช้โปรแกรมทางคอมพิวเตอร์อีอีเอส (EES)ในการแก้สมการซึ่งผลที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการโดยใช้น้ำปัสสาวะที่สังเคราะห์ขึ้น เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง จากผลการเปรียบเทียบพบว่าค่าที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่สร้างขึ้นสอดคล้องกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ โดยมีผลต่างน้อยกว่า 10% ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ ดังนั้นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่สร้างขึ้นนี้มีความแม่นยำเพียงพอในการทำนายอุณหพลศาสตร์และจลนศาสตร์ของการตกตะกอนของสตรูไวท และสามารถนำไปใช้ในการออกแบบกระบวนการนำสารอาหารกลับมาใช้ใหม่ได้ด้วย

คำสำคัญ : สตรูไวท / การตกตะกอน / โปรแกรมอีอีเอส / สภาวะสมดุล / การนำฟอสฟอรัสกลับมาใช้

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my gratitude to Dr. Philip Schneider who gave me precious experience to carry out my thesis at James Cook University, Australia. I would like to thank Mr. Shaun Galbraith who gave me useful suggestions about my experiments and thesis. I would also like to thank Dr. Hong-Ming Ku, the KMUTT advisor of this thesis, Assoc. Prof. Dr. Thongchai Srinophakun and Dr. Bunyaphat Suphanit, members of my thesis committee, for their useful suggestions and comments about this research. I am also grateful to Chemical Engineering Practice School (ChEPS) for the opportunity to work on this project. Finally, I would like to thank my family and my friends who help and cheer me up throughout this study.

CONTENTS

	PAGE
ENGLISH ABSTRACT	ii
THAI ABSTRACT	iii
ACKNOWLEDGEMENTS	iv
CONTENTS	v
LIST OF TABLES	vii
LIST OF FIGURES	viii
LIST OF SYMBOLS	ix
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	**1**
1.1 Introduction, Motivation and Background	1
1.2 Objective	4
1.3 Scope of work	4
2. LITERATURE REVIEW	**5**
2.1 Background of Struvite	5
2.2 Thermodynamics of Struvite	6
2.3 pH for Struvite Precipitation Potential	8
2.4 Struvite Crystallization Kinetics	8
2.5 Induction time	9
2.6 Phosphorus recovery from human urine	10
3. METHODOLOGY	**11**
3.1 Study theory and review literature that relate to struvite precipitation	11
3.2 Model Formulation	12
3.3 Model Simulation	17
3.4 Experimental Model Validation	18
3.5 Analyze and Conclude the results	19
4. RESULTS AND DISCUSSION	**20**
4.1 Model Validation	20
4.2 Results from struvite precipitation experiments	21
4.3 Results from crystal growth experiments	23
4.4 Study on struvite recovery from urea hydrolysis	25
5. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	**29**
5.1 Conclusions	29
5.2 Recommendations	29

REFERENCES **30**

APPENDIX **33**
A EES code 33

CURRICULUM VITAE **42**

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Complexes expected to form in urine solutions	8
3.1 Precipitation equations for the possible minerals that can form during struvite precipitation	13
3.2 Acid-base and solubility equilibria in the model and their constants (Udert et al., 2003b)	13
3.3 Composition of artificial urine in deionized water (Ronteltap, et al., 2007)	18
4.1 The comparison between data from experiments and mathematical model	20

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Historical (1800-2000) sources of phosphorus for use as fertilizers, including manure, human excreta, guano and phosphate rock (Cordell, et al., 2009, p.293)	1
1.2	Peak phosphorus curve based on industry data, indicating a peak year of global phosphate rock production in 2033 (Cordell, et al., 2009, p. 298)	2
2.1	Micrographs showing the typical morphologies of struvite crystals: (a) rod-like crystals, (b) dendritic crystals, (c) rhombohedral crystals (Vesna, 2002, p. 96)	5
3.1	The methodology of the development of mathematical model for struvite precipitation	11
3.2	The overview of mathematical model of struvite precipitation	12
4.1	Model predictions of the *SI* of the possible precipitates plotted against time	21
4.2	Experimental pH during struvite precipitation	22
4.3	Modeled pH and SI during struvite precipitation	23
4.4	Experimental and computer simulated pH after induction period	24
4.5	Microscopic picture of struvite crystal (a) struvite seeds (b) growing struvite crystals	24
4.6	The growth of struvite crystal	25
4.7	The modeled pH dynamic during struvite precipitation	26
4.8	The rate of urea and ammonium changed in the system	27
4.9	The dynamic pH when using urea as a source of ammonium	27
4.10	The dynamic behavior of saturation index (SI)	28

LIST OF SYMBOLS

SI	=	Saturation index
A	=	DeBye-Huckel constant
CB	=	Charge balance variable
C_i	=	Concentration of species *i*
EES	=	Engineer Equation Solver
I	=	Ionic strength
IAP	=	Ion activity product
k	=	Kinetic parameter
K	=	Potassium
K_{sp}	=	Thermodynamics solubility product of struvite $_p$
L	=	The mean size of crystals as seeds
MAP	=	Magnesium ammonium phosphate
n	=	Order of reaction
n_{MAP}	=	Amount of moles of struvite precipitated in solution
N	=	Nitrogen
P	=	Phosphorus
P_{cs}	=	The conditional solubility product
P_{so}	=	The product of the analytical molar concentration
SI	=	Saturation index
Z_i	=	Valency of species *i*
α_i	=	Ionization fraction
γ_i	=	Activity coefficient of species *i*