

## СИНТЕЗ СТРУВИТА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ В УСЛОВИЯХ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОНКУРИРУЮЩИХ ФАЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ФОСФАТОВ МАГНИЯ РАЗНОГО СОСТАВА

© Ю. В. Кузнецова, В. В. Вольхин, И. А. Пермякова\*

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29  
\* E-mail: permyakova-i88@yandex.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2021 г.  
После доработки 27 октября 2021 г.  
Принята к публикации 28 ноября 2021 г.

*При исследовании фазообразования в водно-солевых системах, удовлетворяющих по составу образованию кристаллогидратов разного состава, осуществлено сочетание термодинамического, кинетического и структурного подходов к выявлению доминирующих факторов, определяющих результаты фазообразования. С помощью моделирования химических равновесий вычислены значения индекса пересыщения растворов по отношению к кристаллогидратам фосфатов магния разного состава и на основании этих данных уточнена термодинамическая вероятность образования их твердых фаз в водно-солевых системах, имеющих разный состав. Дано обоснование первичного осаждения метастабильного струвита в условиях возможной конкуренции по отношению к нему других более стабильных фаз. Объяснена причина снижения содержания ионов аммония в составе струвита за счет изоморфного замещения в твердой фазе ионов  $\text{NH}_4^+$  группой  $x\text{H}^+ - x'\text{H}_2\text{O}$  без изменения структуры струвита и показана возможность обратного насыщения струвита ионами аммония путем ионообменного процесса.*

Ключевые слова: кристаллогидраты; струвит; фосфаты магния; фазообразование; метастабильность

DOI: 10.31857/S0044461821100030

При переходе на экономику замкнутого цикла [1] все большее значение приобретает освоение рецикла фосфора и азота [2], которые являются важнейшими биогенными элементами. Невозобновляемые природные запасы фосфора сокращаются, по прогнозам [3], дефицит фосфора на мировом рынке будет замечен в период после 2033 г. на фоне роста спроса на пищевые продукты и по причине неравномерного распределения запасов фосфорного сырья между странами может сказаться на пищевой обеспеченности в мире из-за недоступности фосфорных удобрений.

Природные ресурсы азота в атмосфере пока можно считать неограниченными, но производство связанного азота является энергоемким и имеет негативные последствия для окружающей среды, что также стимулирует поиск путей рецикла азота. Вместе с тем масштабы производства фосфор- и азотсодержащих продуктов можно сокращать и за счет уменьшения потерь  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  на стадии потребления, что касается в первую очередь NP-удобрений.

Сточные воды ряда промышленных производств и сельского хозяйства содержат  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  [4],

и при условии дополнительного введения в их состав  $Mg^{2+}$  из водной фазы выделен осадок струвита ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), являющийся комплексным удобрением пролонгированного действия [5]. Таким образом, сточная вода, являясь отходом производства, становится вторичным сырьем для получения NP-удобрения. Струвит, как удобрение пролонгированного действия, позволяет за счет более медленной отдачи питательных веществ в почвенных условиях свести к минимуму нерациональные потери N и P из состава удобрения, и по причине меньшего поступления  $NH_4^+$  и  $PO_4^{3-}$  в стоки ослабляется негативное воздействие этих биогенных элементов на окружающую среду, а очищенная сточная вода получает вторичное применение, например, для проведения орошения [6].

Осаждение струвита является основной стадией рассматриваемой технологии. Несмотря на большое число работ, посвященных оптимизации условий осаждения струвита из сточных вод разного состава, еще не удается решить задачу одновременного и достаточно полного выделения  $NH_4^+$  и  $PO_4^{3-}$  из сточных вод с помощью струвита [7], что можно объяснить рядом причин. Ионный состав водно-солевых систем, из которых проводится осаждение струвита, сильно осложняется за счет реакций гидролиза и комплексообразования [8], протекание которых зависит от многих факторов. При этом активности свободных ионов  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$  и  $Mg^{2+}$ , необходимых для формирования струвита, оказываются значительно ниже по сравнению с их аналитическими концентрациями, к тому же соотношение молярных концентраций  $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$  по-разному изменяется в растворе, например, при повышении pH растворов. Струвит относится к группе кристаллогидратов фосфатов магния, которые близки по свойствам и взаимосвязаны общим генезисом [9], что может приводить к образованию нескольких фосфатсодержащих соединений и затруднять выделение осадка струвита без примеси других фаз. Но близость свойств разных по составу кристаллогидратов фосфатов магния облегчает их взаимные превращения, например, при решении задачи диверсификации продукции в условиях рециркуляции N и P. Управление процессом фазообразования на стадии осаждения струвита из растворов пока недостаточно эффективно, так как не учитывается, что на процессы растворения и осаждения струвита и конкурирующих с ним фаз влияют не только термодинамические, но и кинетические факторы, и порядок выделения разных по составу кристаллогидратов из водных сред не всегда удается спрогнозировать без учета структурного фактора, ко-

торый в доступных нам публикациях не учитывается при определении порядка осаждения кристаллогидратов фосфатов магния разного состава. Эти соединения различаются по своим структурам, и такое различие может повлиять на кинетику их осаждения из растворов, поэтому возникает необходимость исследования этой зависимости.

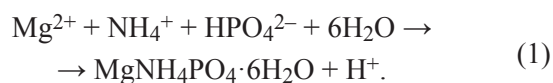
Среди задач, требующих решения, в опубликованной литературе называют необходимость повышать качество производимых удобрений на основе струвита, например, не допускать пониженное содержание в них фосфата [10]. Еще в большей мере по сравнению с потерей P NP-удобрения теряют из своего состава N, что приводит к понижению содержания в них  $NH_4^+$  [11]. Формальное содержание азота, рассчитанное по молекулярной формуле соединения, составляет 9.5 мас%, но фактическое содержание его может понижаться в зависимости от условий синтеза до 5.4%. Струвит является единственным малорастворимым соединением, включающим в свой состав  $NH_4^+$  и пригодным для использования при извлечении азота из сточных вод, поэтому особое внимание уделяют повышению его содержания в струвите как NP-удобрении [12].

Цель работы — исследование процессов фазообразования в водно-солевых системах, допускающих по своему составу образование кристаллогидратов фосфатов магния разного состава, и определение условий, которые позволяют преимущественно осаждать метастабильный струвит с минимальным содержанием посторонних фаз и сохранять его в метастабильном состоянии, не допуская перехода в другие фазы.

### Экспериментальная часть

В качестве реагентов для синтеза соединений использовали  $NH_4Cl$  (х.ч., ЗАО «Купавнареактив»),  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (ч., ЗАО «Вектон»),  $NaH_2PO_4 \cdot 12H_2O$  (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»),  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»), аммиак водный 25% (ч.д.а., ЗАО «Вектон»),  $NaOH$  (ч.д.а., ПО «УфаХимПроект»),  $NH_4H_2PO_4$  (ч.д.а., ЗАО «Вектон»),  $(NH_4)_2HPO_4$  (ч.д.а., ЗАО «Вектон»),  $H_3PO_4$  (ч.д.а., ЗАО «Купавнареактив»),  $HCl$  35% (х.ч., АО «База №1 Химреактивов»), уксусная кислота (х.ч., ЗАО «Вектон»).

Струвит ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), как исходный материал, синтезировали по реакции



В зависимости от решаемых задач варьировали условия синтеза: значение pH — от 4.5 до 9.5, концентрацию растворов — от 0.00001 до 1 моль·л<sup>-1</sup>, соотношение ионов Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в составе реагентов подбирали в расчете на стехиометрический состав струвита ([Mg<sup>2+</sup>]:[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]:[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>] = 1:1:1). Перемешивание растворов реагентов при осаждении струвита проводили при скорости вращения мешалки 120 об·мин<sup>-1</sup>.

Содержание Mg и P в растворах (после растворения твердых образцов в 0.1 М HNO<sub>3</sub>) и в фильтратах после отделения твердых фаз определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, измерения проводили с помощью спектрометра iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific) с программным обеспечением iT-EVA. При выполнении анализов использовали стандартные образцы Mg — ГСО 7767–2000, P — ГСО 9А-1.

Анализ содержания NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в твердых образцах и фильтратах проводили с помощью метода капиллярного электрофореза с использованием системы Капель-205 (ООО «Люмэкс-маркетинг»). Навески твердых образцов предварительно растворяли в 0.1 М HCl. Проведенная статистическая обработка данных показала их воспроизводимость, относительная погрешность составляет не более 6.5%.

Идентификацию фазового состава твердых образцов кристаллогидратов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) с программным обеспечением XRD 6000/7000 Ver.5.21 и базой данных JCPDSPDFI. Рентгеновская трубка — Cu, скорость сканирования 0.5 град·мин<sup>-1</sup>.

Исследование кристаллогидратов проводили методом ИК-спектроскопии (ИКС). В данной работе его проводили с использованием Фурье-спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific), образцы таблетировали с KBr. Для навесок использовали прецизионные весы Excellence Plus XP204S (Mettler Toledo), погрешность 0.2 мг. При исследовании одних и тех же образцов методами РФА и Фурье-ИКС получали возможность более надежного определения появления примеси дополнительных фаз при осаждении струвита. Для однофазных образцов со структурой типа струвита, но с переменным содержанием NH<sub>4</sub><sup>+</sup> удалось установить корреляцию между интенсивностью соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах образцов и содержанием в них NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, определенным с помощью метода капиллярного электрофореза. Уравнение регрессии для данной зависимости имеет линейный характер, коэффициент

корреляции равен  $r = 0.991$ . Полученная с помощью Фурье-ИК-спектров информация позволила провести предварительную оценку качества синтезированных образцов струвита по его фазовому составу.

В работе использовали программный продукт (Visual MINTEQ Version 3.1),\* предназначенный для проведения расчетов химических равновесий в гетерогенных водно-солевых системах. За счет встроенной термодинамической базы данных программа позволяет расчетным путем определять условия, при которых происходит осаждение и растворение малорастворимых ионных соединений, равновесие между твердыми и растворенными фазами в водных растворах. При выполнении расчетов учитываются все реакции гидролиза и комплексообразования, сопутствующие образованию струвита в типичных водно-солевых системах. Программа допускает варьирование значений ряда условий водно-солевой системы, таких как pH, молярное соотношение Mg<sup>2+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, концентрация реагентов, температура. Представляет интерес возможность применения моделирования для вычисления обобщенного параметра — индекса пересыщения растворов ( $SI$ ), позволяющего одновременно учитывать вклад индивидуальных факторов в фазообразование кристаллогидратов и при этом отдельно для каждой  $i$ -той фазы, что подтверждается в работе применительно к осаждению кристаллогидратов фосфатов магния [11].

Индекс пересыщения раствора применительно к фазе струвита ( $SI_{St}$ ) является функцией

$$SI_{St} = \lg(IAP_{St}) - \lg K_{SP,St}, \quad (2)$$

где  $IAP_{St}$  — произведение активностей свободных ионов, входящих в состав струвита, обычно в системе, в которой наряду с процессами осаждения или растворения твердых фаз протекают реакции комплексообразования и гидролиза компонентов;  $K_{SP,St}$  — термодинамическое произведение растворимости струвита [6].

В результате гидролиза и комплексообразования ионов Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в растворе образуется ряд молекулярных и ионных форм, включающих элементы Mg, N и P, и общая растворимость осадка возрастает. Так, в растворе при образовании струвита существуют: Mg<sup>2+</sup>, MgOH<sup>+</sup>, Mg(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>, MgH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>, MgHPO<sub>4</sub><sup>0</sup>, MgPO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>4</sub>OH [13]. Необходимые для расчета значения констант равновесия реакций комплексообразования

\* <https://vminteq.lwr.kth.se/download/>

вания и гидролиза приводятся в цитируемой литературе.

Согласно работе [6], индекс пересыщения растворов по отношению к  $i$ -той фазе позволяет определять вероятность ее осаждения или растворения в заданных условиях: если  $SI > 0$ , то происходит осаждение, если  $SI < 0$  — растворение, если  $SI = 0$ , наступает фазовое равновесие с образованием насыщенного раствора.

При выполнении расчетов используются также значения коэффициента пересыщения растворов по отношению к кристаллизующимся фазам. Применительно к струвиту он равен

$$S = \left( \frac{IAP_{St}}{K_{SPSt}} \right)^{1/3}. \quad (3)$$

### Обсуждение результатов

Моделирование фазовых равновесий позволяет определять исходные условия, при которых  $SI_i$  приобретают положительные значения ( $SI_i > 0$ ) по

отношению к определенным фазам, что свидетельствует о возможности их осаждения из водного раствора. Соответствующие расчеты были выполнены для определения фазообразования в системе  $MgCl_2-NH_4H_2PO_4-NaOH-H_2O$  при постоянном исходном молярном соотношении  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ , равном 1:1:1, и варьировании исходных концентраций фазообразующих ионов ( $c_i$ ) и pH растворов (рис. 1). В заданных диапазонах варьирования значений pH и  $p c_i$  в исследованной системе условие  $SI > 0$  выполняется для фаз:  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$  — кристаллогидрата ортофосфата магния (MP) с усредненным значением  $K_{SP} = 10^{-24}$ ,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  — струвита (St),  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  — ньюберита (Nt),  $Mg(OH)_2$  — брусита (Bt).

Фазовые плоскости пересекают плоскость с нулевыми значениями  $SI_i$ , их участки при  $SI > 0$  свидетельствуют о термодинамической вероятности образования соответствующей фазы, а участки ниже этой плоскости — о растворении твердой фазы. Общие тенденции изменения значений  $SI_i$  таковы, что при понижении pH и  $c_i$  термодинамическая вероятность образования твердых фаз уменьшается. При

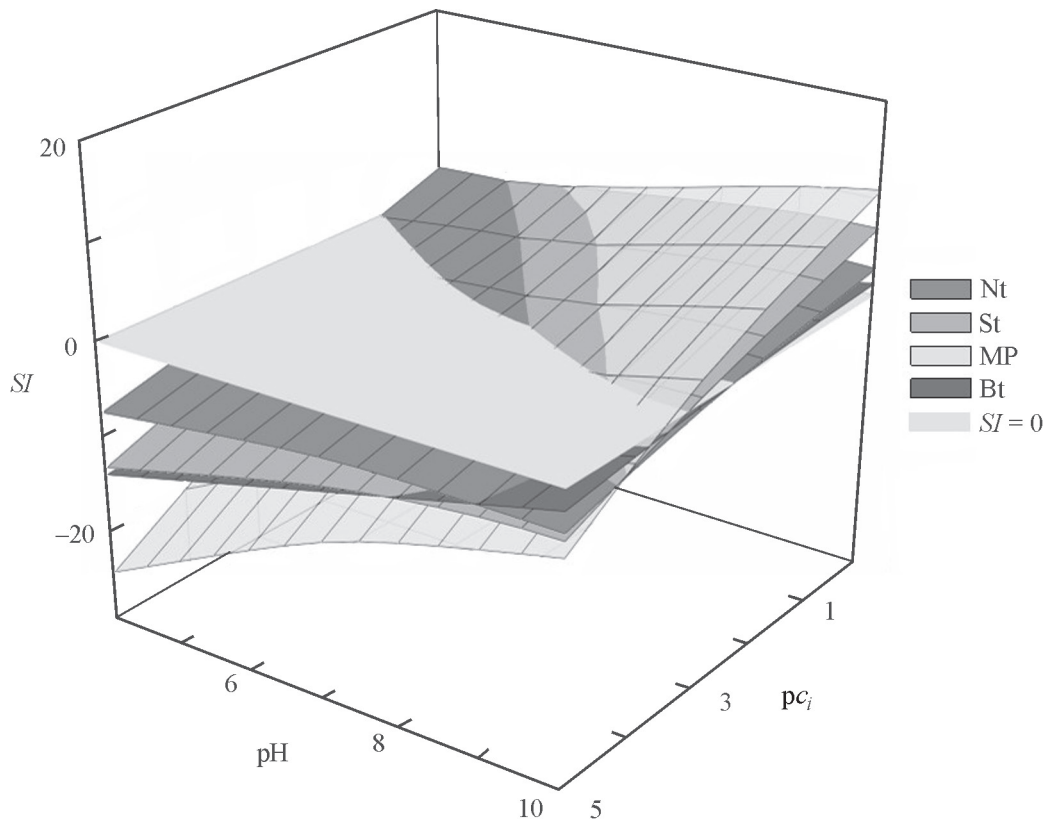


Рис. 1. Зависимость значений индекса пересыщения раствора по отношению к  $i$ -той фазе  $SI_i$  от pH раствора и концентрации фазообразующих ионов  $c_i$ , где  $c_i = [Mg^{2+}] = [NH_4^+] = [PO_4^{3-}]$ , при 25°C.

Обозначение фаз: Nt — ньюберит, St — струвит, MP — ортофосфат магния, Bt — брусит.

$\text{pH} \leq 4.0$  и концентрациях фазообразующих ионов менее  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  в твердом виде не образуется ни одна из рассматриваемых фаз. При повышении  $\text{pH}$  и  $c_i$  значения  $SI_i$  для данных фаз возрастают.

Положительные значения  $SI_i$  по отношению к бруситу достигаются в очень узком диапазоне исходных условий: при  $\text{pH}$  в интервале 9.5–10.0 и концентрациях фазообразующих ионов  $0.01\text{--}1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , абсолютные значения  $SI_i$  по отношению к бруситу остаются ниже значений  $SI_i$  по отношению к другим фазам. Поэтому на практике в наиболее типичных для рассматриваемых систем условиях фаза брусита не образуется либо ее количество пренебрежимо мало.

Фазе кристаллогидрата фосфата магния соответствуют высокие положительные значения  $SI_i$ , достигающие максимальной величины в щелочной среде — вплоть до  $SI = 10.99$ , они значительно выше по сравнению с другими фазами. Но в области, соответствующей кислой среде, при  $\text{pH}$  от 4 до 6, значения  $SI_i$  по отношению к фосфату магния уменьшаются до уровня 0.29–3.99, что проявляется только при высоких значениях  $c_i$  (от 0.1 до  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), это ниже значений  $SI_i$  по отношению к струвиту и ньюбериту. В этих условиях термодинамическая вероятность образования ортофосфата магния сильно понижается. Таким образом, термодинамические расчеты показывают, что в наиболее часто встречающихся условиях очистки сточных вод образование фосфата магния весьма вероятно, но кинетические факторы минимизируют эту вероятность, однако появление при этом примеси фосфата магния в составе струвита не исключается [14], что требует постоянного контроля возможного содержания этой примеси.

Образование твердой фазы ньюберита при  $SI_i > 0$  представлено на диаграмме плоскостью, близкой по площади к плоскости, характеризующей область образования фосфата магния, но по абсолютным значениям  $SI_i$  по отношению к данной фазе не превышает 2.99. Большая часть плоскости с положительными значениями  $SI_i$  по отношению к ньюбериту на диаграмме расположена ниже плоскостей других фаз, что свидетельствует о меньших значениях  $SI_i$  по отношению к ньюбериту по сравнению со значениями  $SI_i$  для других фаз, и это определяет более низкую вероятность его выделения в осадок. Однако в области кислых  $\text{pH}$  (от 4 до 4.5–5.5)  $SI_i$  по отношению ко всем другим фазам существенно снижаются и становятся отрицательными, в то время как для ньюберита  $SI_i$  сохраняет свои положительные значения, что свидетельствует в пользу возможности осаждать ньюберит при кислых  $\text{pH}$  и в растворах с концентрацией  $c_i$  от  $0.01$  до  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  как единственно возможную фазу.

Струвит, как целевой продукт технологии, на диаграмме представлен на первый взгляд весьма ограниченной областью с относительно высокими значениями  $SI_i$  и уступает по этому параметру  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Но из-за ограничения возможности образования фазы  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  по кинетическим причинам первоочередной по образованию фазой становится струвит. Индекс пересыщения по отношению к струвиту растет как с увеличением  $\text{pH}$  системы, так и с увеличением концентрации фазообразующих ионов. По отношению к струвиту значения  $SI_i$  становятся положительными даже при невысоких концентрациях  $c_i$  ( $>0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), что выполняется в достаточно широкой области нейтральных и слабощелочных значений  $\text{pH}$ . Термодинамический расчет показывает, что образование струвита возможно даже в кислой области, например, при  $\text{pH}$  4.5–5 (при  $c_i = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) и при  $\text{pH}$  5.5–6 (при  $c_i$  от 0.1 до  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ).

Таким образом, моделирование позволяет определить интервалы условий, при которых  $SI_i > 0$  по отношению к некоторым кристаллогидратам фосфатов магния разного состава, что свидетельствует о возможности их существования в твердом состоянии.

Несмотря на то что по величине положительных значений  $SI_i$  рассматриваемые фазы можно расположить в последовательности  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} < \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , фактически первым кристаллизуется струвит, что доказано в многочисленных работах [7, 11], но рассмотрение последовательности осаждения кристаллогидратов фосфатов магния разного состава при этом ограничивается детальным рассмотрением роли термодинамических факторов, что недостаточно для выявления доминирующих факторов процесса осаждения. Вместе с тем становится очевидным, что порядок осаждения не определяется термодинамическими факторами, а доминирующими при осаждении кристаллогидратов фосфатов магния являются кинетические и структурные факторы.

Таким образом, для определения порядка осаждения кристаллогидратов фосфатов магния разного состава и выявления при этом условий преимущественного осаждения метастабильного струвита необходимо учитывать особенности их структуры как кристаллогидратов. В то же время общие закономерности процессов зародышеобразования и роста кристаллов, выявленные для процессов кристаллизации в химической технологии [15], справедливы и для кристаллизации кристаллогидратов. Отнесение струвита как кристаллогидрата к метастабильным фазам осуществлено в одной из наших публикаций [16].

Первичное осаждение метастабильной фазы происходит в соответствии с правилом стадий Оствальда, т. е. первой в последовательности ступенчатой реакции осаждения образуется наименее стабильная фаза [9]. В соответствии с этим правилом пересыщение растворов при осаждении стабильных фаз может быть весьма высоким, в то время как зародышеобразование при кристаллизации метастабильных фаз начинается уже при низких значениях  $SI_i$ . При более детальном рассмотрении процесса зародышеобразования нужно принимать во внимание, что при менее прочных химических связях в метастабильном соединении у такого соединения соответственно ниже значение энергии образования новой поверхности раздела фаз жидкость–твердое тело (межфазная поверхностная энергия), а значит, и меньшая свободная энергия требуется для осуществления процесса зародышеобразования.

Согласно теоретическим основам химической технологии [15] важными факторами, характеризующими термодинамическую вероятность прохождения процесса кристаллизации, является предельное пересыщение растворов, межфазная поверхностная энергия (водная среда—образующаяся твердая фаза). Соответственно свободная энергия образования зародышей

$$\Delta G = \Delta G_V - \Delta G_S, \quad (4)$$

где  $\Delta G_V$  — объемная энергия образования связей при образовании осадка, которая отрицательна в условиях пересыщения растворов;  $\Delta G_S$  — энергия образования новой поверхности раздела фаз.

Для зародышей сферической формы уравнение (4) приобретает вид

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3V} K T \ln S + 4\pi r^2 \sigma, \quad (5)$$

где  $V$  — «молекулярный» объем — выражен через число молекулярных единиц, типичное для зародышеобразования ионных соединений значение  $V = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ ;  $S$  — коэффициент пересыщения раствора;  $\sigma$  — межфазная поверхностная энергия, связанная с зародышеобразованием ( $\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ ).

Зависимость  $\Delta G$  от  $r$  выражается кривой с максимумом, который соответствует величине  $\Delta G$  образования зародыша критического размера,  $r_{\text{кр}}$ . Если зародышеобразование происходит при низком пересыщении раствора, то и избыточная энергия необходима небольшая — достаточная для образования  $r_{\text{кр}}$  малого размера. Такой вариант может реализоваться при низкой поверхностной энергии, свойственной

метастабильным соединениям, к которым относится струвит.

Скорость роста кристаллов также зависит от пересыщения растворов, что выражается уравнением [17]

$$r = ka(S^{1/3} - 1)^n, \quad (6)$$

где  $r$  — линейная скорость роста кристаллов,  $k$  — коэффициент скорости роста,  $a$  — удельная площадь поверхности,  $n$  — порядок реакции,  $S$  — коэффициент пересыщения растворов.

Скорость реакции кристаллизации возрастает с увеличением пересыщения раствора по отношению к кристаллизующейся фазе.

Кинетический подход к исследованию фазообразования приводит к пониманию причин первоочередного осаждения метастабильных соединений, но не дает ответа на вопрос о порядке осаждения фаз в ситуации, при которой конкурирующие фазы относятся к единой группе кристаллогидратов. Для решения этой задачи применен структурный подход, который при рассмотрении вопросов фазообразования практически не используется.

Наличие в составе кристаллогидратов молекул кристаллизационной воды неизбежно приводит к образованию межмолекулярных водородных связей, энергия которых почти на порядок ниже, чем химических, при этом оба типа связей могут быть представлены в кристаллогидратах, но доля тех и других в разных кристаллогидратах неодинакова. Структура струвита построена из регулярных тетраэдров  $\text{PO}_4^{3-}$ , частично искаженных октаэдров  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  и групп  $\text{NH}_4^+$ , соединенных вместе за счет трехмерной сетки только водородных связей [18]. Для такой метастабильной фазы можно ожидать наибольшее структурное соответствие между зародышами кристаллов и их прекурсорами в насыщенном растворе, что должно понижать активационный барьер и уменьшать размер  $r_{\text{кр}}$  при зародышеобразовании.

Структура струвита является базовой для минерального вида струвита, к которому можно отнести и другие близкие по химическому составу фосфаты, кристаллические решетки которых соответствуют орторомбической сингонии и пространственная группа одна и та же —  $Pmn2_1$ , а именно:  $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Возможность их образования связана преимущественно с разными вариантами изоморфных замещений: ионов  $\text{Mg}^{2+}$  на ионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , ионов  $\text{NH}_4^+$  на ионы  $\text{K}^+$ . Изоморфно замещаются также анионы  $\text{PO}_4^{3-}$  на  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Возможны и более сложные изоморфные замещения.

В публикации [14] представлены результаты исследования изоморфного замещения  $Mg^{2+}$  в составе струвита ионами  $Ni^{2+}$ , которое достаточно легко проходит за счет ионного обмена в статических условиях и сопровождается лишь изменением параметров кристаллической решетки струвита. В группу фосфатов магния со структурой типа струвита попадает фосфат  $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$ , который не имеет в своем составе ионов  $NH_4^+$  или одновалентного металла. Исходя из состава этого соединения и допуская его аналогию с минералами, содержащими  $H_3O^+$ , формулу гидрофосфата никеля можно было бы представить в виде  $Ni(H_3O)PO_4 \cdot 6H_2O$ , но ионы гидроксония в его структуре не обнаружены.

Кристаллогидраты фосфатов магния, состав которых выражается формулами  $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ ,  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CaKAsO_4 \cdot 8H_2O$ , отличаются от струвита тем, что не содержат в своем составе  $NH_4^+$ . Несмотря на то что по структуре кристаллической решетки их относят к иной, нежели струвит, группе, различия структурных параметров небольшие, и их целесообразно рассматривать с учетом аналогии с другими кристаллогидратами фосфатов магния, отнесенными к минеральному виду струвита.

При рассмотрении структуры струвита в полиэдрическом приближении в ней обнаруживается слоистый мотив. Слои образуются за счет октаэдров  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  и тетраэдров  $PO_4^{3-}$ , связанных между собой водородными связями через молекулы воды, а между слоями располагаются  $NH_4^+$ , которые участвуют в образовании межслоевых водородных связей. За счет водородных связей координационное число  $NH_4^+ \geq 4$  по причине образования бифуркированных водородных связей.

Рассмотрение структуры струвита на основе концепции плотнейшей упаковки шаров позволяет учесть влияние на параметры кристаллической решетки отношения радиусов ионов, участвующих в ее формировании. Кроме того, представление о пустотах в структуре позволяет объяснить природу образующихся открытых каналов, пронизывающих сформированные полиэдрами слои. В каналах накапливаются молекулы воды, которые способны быть как акцепторами, так и донорами в водородных связях. Каналы — местонахождение  $K^+$ . При замене ионов  $NH_4^+$  ионами  $K^+$  последним свойственно более высокое координационное число, может происходить изменение числа молекул воды, приходящихся на формулу кристаллогидрата, с 6 до 8, что реализуется, например, в арсенате  $CaKAsO_4 \cdot 8H_2O$ .

Среди фосфатов, не содержащих в структуре  $NH_4^+$ , особый интерес представляют  $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$ ,

$Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$  и  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ , которые включают в свой состав  $HPO_4^{2-}$  вместо типичных для струвита  $PO_4^{3-}$ . Слои в их структуре образуются за счет связанных водородными связями октаэдров  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  ( $M = Mg, Ni$ ) и тетраэдров  $[HPO_4]^{2-}$ , а межслоевые водородные связи осуществляются за счет молекул воды, находящихся в пустотах структуры. Более детальные исследования структуры проведены для  $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$ . Они показали, что каждый комплексный катион в структуре окружен пятью анионами  $[HPO_4]^{2-}$ , двумя молекулами  $H_2O$  и одним катионным соседом, и каждый анион  $[HPO_4]^{2-}$  имеет в ближайших соседях шесть комплексных катионов, выстраивающих вокруг него тригональную призму, на одной из граней которой расположена молекула  $H_2O$ , образующая с гидроксильной группой аниона водородную связь. Судя по данным, характеризующим структуру  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$  (табл. 1), трудно сделать вывод о том, насколько сходство этого соединения с  $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$ , имеющим структуру струвита, позволяет делать прогноз о возможности выделения  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$  в осадок в условиях осаждения струвита, что требует дополнительного исследования.

Гидрофосфат  $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$  неустойчив и обычно присутствует как промежуточное соединение в цепочке превращений кристаллогидратов фосфатов магния [25].

В группу кристаллогидратов фосфата магния входят также  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  (нюбериит) и  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  (бобьерит). Структуры этих кристаллогидратов нельзя отнести к структурам типа струвита. Они, так же как струвит, имеют слоистый мотив строения, но их главное отличие состоит в том, что за счет реакций конденсации появляются сильные связи между катионными октаэдрами и анионными тетраэдрами, и атом кислорода становится общим для смежных полиэдров. Общими у смежных полиэдров могут становиться не только вершины, но и ребра полиэдров. Однако между слоями обычно сохраняются водородные связи.

В структуре нюбериита различают слои фосфатных тетраэдров, между ними располагаются октаэдры магния, каждый из которых окружен шестью атомами кислорода в первой координационной сфере. Три атома O каждой группы  $PO_4$  соединяются с атомами Mg, образуя сетку сильных связей. В дополнительных взаимодействиях с атомами кислорода участвуют молекулы воды, образуя водородные связи. Между слоями действуют только водородные связи, в образовании которых участвуют молекулы воды.

В результате реакции конденсации в структуре кристаллогидрата фосфата магния образуется более

**Таблица 1**  
 Данные рентгеновской дифракции порошков кристаллогидратов фосфатов и арсенатов металлов, образование которых возможно при осаждении струвита

Кристаллогидрат, название минерала	Параметры кристаллической решетки				Кристаллическая система	Пространственная группа	Объем элементарной ячейки, $\text{Å}^3$	Число формульных единиц в элементарной ячейке $Z$	Литературный источник
	периоды решетки, $\text{Å}$			углы $\alpha, \beta, \gamma$ , град					
	$a$	$b$	$c$						
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , струвит	6.955(1)	6.142(1)	11.218(2)	90	Орторомбическая	$Rmn2_1$	479.2	2	[18]
$\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Ni-струвит	6.9232(8)	6.0907(5)	11.1402(8)	90	»	$Rmn2_1$	468.39(7)	2	[19]
$\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , K-струвит	6.892(3)	6.166(3)	11.139(4)	90	»	$Rmn2_1$	473.4(3)	2	[20]
$\text{NiHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.9160	6.1032	11.1679	90	»	$Rmn2_1$	471.4	2	[21]
$\text{Mg}_2\text{KH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	6.390(2)	12.477(3)	6.659(2)	93.58(2) 88.71(2) 94.51(2)	Триклинная	$P1$		1	[22]
$\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	11.35	25.36	6.60	$\beta$ 95	Моноклиная	$A2/a$		8	[23]
$\text{CaKAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7.146(1)	11.696(2)	7.100(3)	90	Орторомбическая	$Cm2m$	593.4	2	[23]
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , ньоберит	10.203(3)	10.678(4)	10.015(3)	90	»	$Pbca$		8	[24]
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , фосфат магния (бобьерит)*	4.667(8)	27.926(8)	10.067(9)	$\beta$ 105.01	Моноклиная	$C2/c$	1262.99	4	[25]

\* Существуют полиморфные модификации октагидратов фосфата магния: бобьерит и вивианит.



одной связи у одного и того же магниевого полиэдра, и за счет этого  $[\text{MgO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  и спаренные по ребру группы  $[\text{Mg}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6]$  связываются при взаимодействии с  $\text{PO}_4^{3-}$  тетраэдрами в слои, а последние объединяются между собой за счет водородных связей, образованных молекулами воды.

Возникновение сильных связей в структурах ньюбериита и фосфата магния, даже при сохранении значительной доли водородных связей, повышает их стабильность. В то же время в их структуре значительную долю составляют водородные связи. Структура струвита построена только на водородных связях, и это становится основной причиной его преимущественного осаждения в исследованных водно-солевых системах. Более того, ньюбериит и ортофосфат магния, как термодинамически более стабильные фазы, могут становиться продуктами самопроизвольной трансформации метастабильного струвита, например, при выдержке в маточном растворе или длительном хранении в высушенном состоянии. Однако сохраняются условия и для взаимной трансформации фаз, например, в кислой среде для перехода струвита в ньюбериит, а в нейтральной среде в присутствии  $\text{NH}_4^+$  — обратный переход ньюбериита в струвит.

Таким образом, структурный подход к рассмотрению фазообразования позволяет выделить из числа возможных конкурирующих со струвитом и не содержащих  $\text{NH}_4^+$  фаз  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к необходимости исследования возможности его выпадения в осадок при осаждении струвита. В нашей практике при осаждении струвита нередко в получаемом продукте содержание  $\text{NH}_4^+$  было ниже его теоретического содержания в струвите. Для более детального исследования этого явления в данной работе были синтезированы образцы струвита с разным содержанием  $\text{NH}_4^+$ , и по содержанию  $\text{NH}_4^+$  для полученных образцов вычисляли долю в твердой фазе  $\text{NH}_4^+$  от их теоретического содержания в струвите ( $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ , %).

В образцах, полученных при осаждении струвита в условиях, близких к технологическим процессам очистки сточных вод от  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ , фаза  $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  с параметрами кристаллической решетки, представленными в публикации [23], не обнаружена. Более того, понижение содержания  $\text{NH}_4^+$  в составе струвита, по крайней мере до 65–67% от максимального, не вызывает изменения структуры струвита. Но повышение содержания  $\text{NH}_4^+$  в составе струвита в этой серии образцов приводит к изменению параметров кристаллической решетки. Аналогичное различие значений параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  наблюдается при сравнении кристаллических структур  $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2), что свидетельствует в пользу подобия структур соединений аналогичного состава, образованных  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ , и предполагает возможность проявления изоморфизма между струвитом и его модификацией с пониженным содержанием  $\text{NH}_4^+$  без изменения структуры и элементного состава по Mg и P.

Исходя из необходимости сохранения материального баланса и электронейтральности продукта переменного состава, образующегося при переходе от  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  к фосфату  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_{(1-x)}\text{H}_x\text{PO}_4 \cdot x(6+x')\text{H}_2\text{O}$ , где  $x' \geq x$ , переход между ними можно объяснить изоморфным замещением  $\text{NH}_4^+$  в твердой фазе группой  $x\text{H}^+ - x'\text{H}_2\text{O}$ . Из сопоставления составов  $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  следует, что число дополнительных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в расчете на формульную единицу  $\text{NiHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  составляет одну молекулу ( $x' = x = 1$ ) по сравнению с формулой Ni-струвита, однако для формульной единицы  $\text{CaKAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  аналогичное различие с формульной единицей типичного струвита достигает уже двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$  ( $x' = 2$ ), т. е. избыток молекул кристаллизационной воды в расчете на формульную единицу кристаллогидратов фосфатов магния со структурой типа струвита может изменяться при изоморфном замещении в их составе  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$  другими ионами.

Таблица 2

Состав и параметры кристаллической решетки продуктов осаждения в форме струвита

Фазовый состав	Содержание $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ , %	Параметры кристаллической решетки			угол, град	$n\text{H}_2\text{O}$
		период решетки, Å				
		$a$	$b$	$c$		
Струвит	97.75	6.9550	6.1473	11.2348	90	6.0
	83.60	6.9563	6.1484	11.2364	90	6.1
	66.51	6.9558	6.1511	11.2358	90	8.1
Струвит + каттиит*	<65	6.9692	6.1453	11.2418	90	—

\* Каттиит —  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ .

Обнаружение возможности образования струвита с пониженным содержанием  $\text{NH}_4^+$  и с сохранением при этом структуры струвита привело к необходимости экспериментального определения того, в каком интервале изменения состава струвита может происходить это явление. С целью получения нужной информации была приготовлена серия образцов струвита в системе  $\text{MgCl}_2\text{--NaH}_2\text{PO}_4\text{--NaOH--NH}_4\text{OH}$ . Молярное соотношение Mg/P составляло 1:1 при концентрации каждого из этих компонентов  $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  и температуре  $25^\circ\text{C}$ . Нейтрализацию  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  проводили с использованием NaOH, концентрацию  $\text{NH}_4\text{OH}$  варьировали от 0 до  $0.17 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , что изменяло молярное отношение N/P в системе. С помощью моделирования химических равновесий в гетерогенных водно-солевых системах для каждого варианта исходных условий осаждения струвита вычисляли значения  $SI_i$  по отношению к конкурирующим фазам, устанавливали фазовый состав полученных осадков, измеряли значения pH фильтратов после отделения осадка, определяли содержание  $\text{NH}_4^+$  в составе твердых фаз ( $[\overline{\text{NH}}_4^+]$ , %) и массу струвита ( $m$ , %) как долю от теоретического значения.

Последний из перечисленных показателей позволяет оценить выход монофазного продукта за вычетом его растворенной части. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Поскольку пересыщение раствора влияет на зависимости, определяющие фазовые равновесия, кинетику процессов зародышеобразования и роста кристаллов, со значениями  $SI_i$  связан интегральный эффект пересыщения растворов и его влияние на вышеуказанные характеристики жидкой и твердой фаз, что удалось проследить для всех исследуемых образцов.

Образцы 1 и 2 (рис. 2) синтезированы при недостатке  $\text{NH}_4^+$  в системе против их стехиометрического содержания в составе струвита. Эти образцы двухфазны (MP/St) и включают  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  и струвит. Несмотря на благоприятное значение pH, содержание в них  $[\overline{\text{NH}}_4^+]$  составляет 50% и ниже. Остальные образцы однофазны, их кристаллическая решетка соответствует струвиту. При синтезе образца 3 недостаток  $\text{NH}_4^+$  составлял 11%, но образовался струвит с выходом по массе лишь 86.1%. Содержание в нем  $[\overline{\text{NH}}_4^+]$  понижено до 67% от теоретически возможного. При переходе к избытку  $\text{NH}_4^+$  в системе ( $\text{N/P} > 1$ )

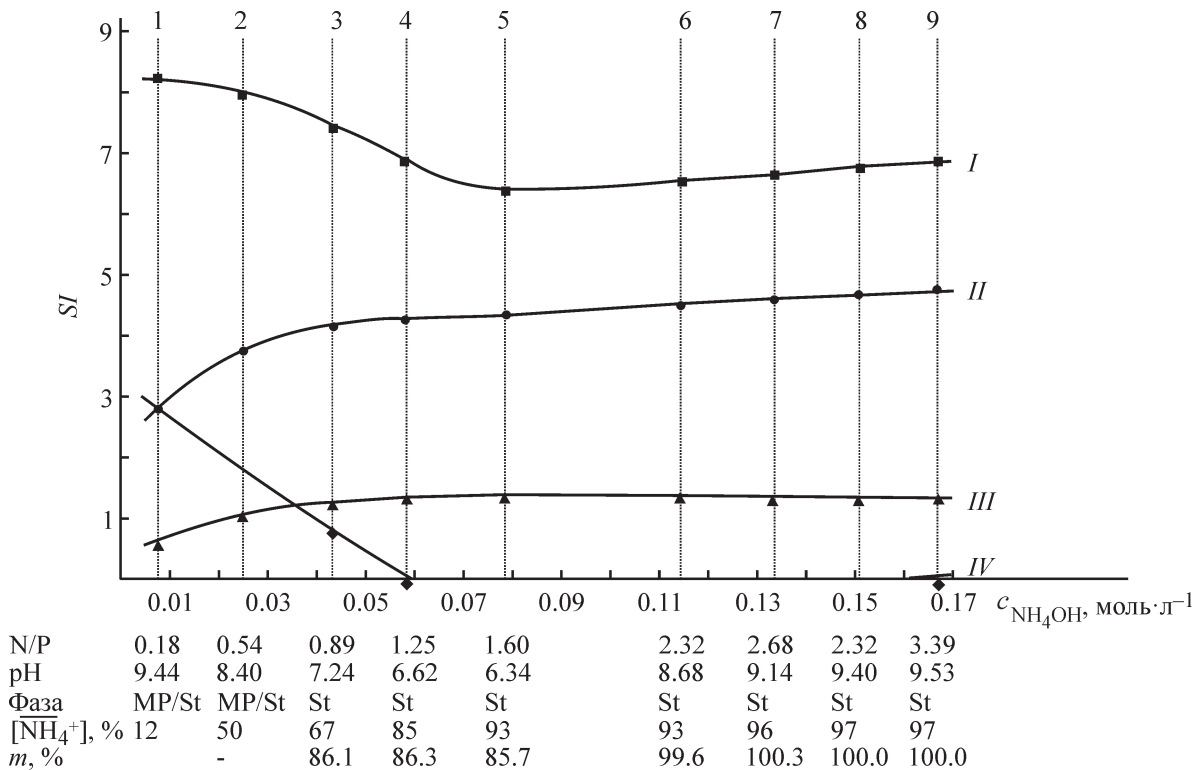


Рис. 2. Условия образования образцов струвита с пониженным содержанием ионов  $\text{NH}_4^+$ .

$SI_i$  — индекс пересыщения растворов по отношению к фазам: I —  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  (MP), II —  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (St), III —  $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , IV —  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Цифрами 1–9 обозначены номера образцов, MP/St — в составе осадка две фазы,  $[\overline{\text{NH}}_4^+]$  — доля  $\text{NH}_4^+$  в составе твердой фазы,  $m$  — масса осадка, N/P — отношение содержания элементов в системе при осаждении струвита.

содержание  $[\overline{\text{NH}_4^+}]$  лишь постепенно приближается к стехиометрическому в составе струвита и практически у всех исследованных образцов остается ниже 100%. Масса образцов с пониженным содержанием (3–6) также остается ниже 100%, что связано в основном с растворимостью струвита, которая возрастает при переходе жидкой фазы в кислую область (по pH). Необходимо подчеркнуть, что все отмеченные изменения характеристик струвита происходят при почти одинаковых и высоких исходных значениях  $S/S_t$  (4.32–4.76). Широкая область проявления недостатка  $\text{NH}_4^+$  в составе струвита при этом подтверждается. Повышению содержания  $\text{NH}_4^+$  в составе полученных образцов струвита способствует возрастание значений отношения N/P и pH в жидкой фазе. Повышение pH жидкой фазы до 9.5 способствует насыщению струвита ионами  $\text{NH}_4^+$ , но при этом начинают проявляться потери  $\text{NH}_4^+$  из системы за счет улетучивания  $\text{NH}_3$ .

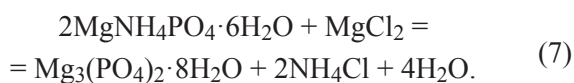
Изоморфное замещение в кристаллической решетке струвита  $\text{NH}_4^+$  группой  $x\text{H}^+ - x'\text{H}_2\text{O}$  предполагает обратимость этого процесса, что подтверждено экспериментально с помощью ионного обмена в статических условиях. Чтобы избежать излишней конкуренции между  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}^+$  и предотвратить повышенную растворимость струвита, использовали разбавленный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.0093 М, объем 1 дм<sup>3</sup>), 1.000 г осадка, температура 25°C, продолжительность взаимодействия 3 сут. В эксперименте использовали образцы струвита с содержанием  $[\overline{\text{NH}_4^+}]$  67 и 83% от максимального. В результате ионного обмена удалось повысить величину  $[\overline{\text{NH}_4^+}]$  в образцах соответственно до 93 и 97%. Процесс ионообменной сорбции  $\text{NH}_4^+$  сопровождается выделением в раствор ионов  $\text{H}^+$ , что вызывает понижение значения pH. Так, при насыщении  $\text{NH}_4^+$  образца струвита с содержанием  $[\overline{\text{NH}_4^+}]$  67% произошло понижение pH раствора с 7.73 до 6.69.

Результаты этого эксперимента не только подтверждают обратимость изоморфного замещения  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}^+$  в пределах от 97 до 65% по содержанию  $\text{NH}_4^+$ , протекающего на базе кристаллической решетки струвита, но и свидетельствуют в пользу возможности улучшения качества продуктов за счет повышения содержания в их составе  $\text{NH}_4^+$ , что важно при производстве NP-удобрений.

За счет уникальности структуры, построенной на основе лишь трехмерной сетки водородных связей между полиэдрами, струвит отличается от других кристаллогидратов фосфатов магния наиболее выраженной метастабильностью. Метастабильность проявляется, например, в форме изменения состава твердой фазы при длительном хранении воздушно-сухого

струвита в контакте с атмосферой, когда теряется часть кристаллизационной воды и струвит превращается в дитмарит ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Возможен также переход струвита в ньюбериит, сопровождающийся потерей азота (в виде  $\text{NH}_3$ ) и части воды, чему способствует примесь ньюбериита в составе струвита, которая может появляться на стадии синтеза струвита.

Для работы со струвитом как метастабильным соединением важна оценка уровня его неустойчивости в водной среде. Соответственно была поставлена задача провести ускоренное тестирование его образцов. Исходя из результатов расчетов и экспериментов ожидалось, что струвит будет переходить в термодинамически более стабильные фазы кристаллогидратов — ньюбериит и ортофосфат магния. Для сокращения времени тестирования струвита при оценке его способности к трансформации в другие фазы были применены две методики — выдержка в дистиллированной воде и в растворах  $\text{MgCl}_2$ , в обоих вариантах — при комнатной и повышенных температурах. В первом случае возможен его гидролиз с потерей  $\text{NH}_4^+$ , во втором предполагается переход в фазу  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  за счет реакции



Для эксперимента выбраны образцы струвита с высоким содержанием  $[\overline{\text{NH}_4^+}] = 98.5$  (образец S-1) и 93.0% (образец S-2), что позволяло выявить их устойчивость как NP-удобрений к потере  $\text{NH}_4^+$ . При этом важно было также проверить — скажется ли некоторое понижение величины  $[\overline{\text{NH}_4^+}]$  по сравнению с долей  $\text{NH}_4^+$  в струвите стехиометрического состава на устойчивости этого соединения.

Выдержка образцов струвита в воде при температурах от 30 до 50°C приводит к росту pH растворов от 5.90–6.63 до 7.20–7.94, следовательно, идет поглощение струвитом  $\text{H}^+$ , которое сопровождается понижением содержания в струвите  $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ , например в образце S-2 вплоть до 75.64% в эксперименте при 50°C с выдержкой 6 ч. Струвит при этом сохраняет свою структуру. Однако при выдержке в течение 24 ч в образцах появляется примесь ньюбериита, причем с большей вероятностью в образце S-2, где меньше содержание  $[\overline{\text{NH}_4^+}]$ . В целом подтверждается неустойчивость струвита в водной среде, где увеличение продолжительности выдержки приводит к переходу струвита в ньюбериит.

Замена дистиллированной воды как используемой среды при тестировании на раствор  $\text{MgCl}_2$  (0.0048 М) при 30°C, судя по сохранению массы осадка, не при-

**Таблица 3**  
Тестирование струвита как метастабильного соединения

Образец струвита S-1 $[\text{NH}_4^+] = 98.5\%$ S-2 $[\text{NH}_4^+] = 93.0\%$	Условия обработки				Результаты обработки*			
	среда	$T, ^\circ\text{C}$	выдержка, ч	$m, \text{г}$	pH фильтрата до/после выдержки	содержание $[\text{NH}_4^+]$ , %	фазовый состав	
S-1	Дистиллированная вода	30	3	0.972	5.90/7.31	86.11	St	
S-2				0.963	5.90/7.20	78.12	St	
S-1		40	3	0.951	5.90/7.89	90.29	St/Nt	
S-2				0.945	5.90/7.88	(87.18)	St/Nt	
S-1		50	6	0.960	5.90/7.48	96.65	St	
S-2				0.961	5.90/7.51	78.65	St	
S-1		Раствор 0.0048 М $\text{MgCl}_2$	30	3	0.901	5.90/7.94	91.64	St
S-2					0.908	5.90/7.93	—	St/Nt
S-1			40	3	0.858	6.52/7.45	79.32	St
S-2					0.885	6.63/7.44	75.64	St
S-1			50	6	0.994	6.45/7.20	(77.55)	St/Nt
S-2					1.000	6.45/7.18	(83.15)	St/Nt
S-1	40		3	0.979	6.45/7.22	92.48	St	
S-2				0.981	6.45/7.28	80.66	St	
S-1	50		6	0.996	6.45/7.24	78.64	St	
S-2				0.990	6.45/7.20	82.05	St	
S-1	30		3	0.935	6.45/7.34	96.09	St	
S-2				0.919	6.45/7.31	—	MP/St	
S-1	40	3	0.842	6.45/7.14	—	St/MP		
S-2			0.832	6.45/7.14	—	MP		

\* Фазовый состав: St — струвит, Nt — ньюбериит, MP — фосфат магния; St/Nt, St/MP, MP/St и St/MP — две фазы с указанием первым для каждой пары фаз символа доминирующей фазы. Содержание  $[\text{NH}_4^+]$  приведено для образцов с доминирующей фазой струвита; прочерк в таблице означает, что содержание  $[\text{NH}_4^+]$  в образце не определялось, поскольку фаза струвита в нем не была доминирующей.

водит к увеличению общего выхода твердых фаз, и повторяются общие результаты по гидролизу струвита, полученные в эксперименте с выдержкой струвита в воде. Однако за счет повышения температуры до 40 и 50°C возникает вероятность трансформации струвита в ортофосфат магния. После выдержки при 50°C в течение 6 ч образца струвита с пониженным содержанием  $\text{NH}_4^+$  основным продуктом в этом образце становится ортофосфат магния. Для всех образцов струвита после обработки отмечается снижение содержания  $\text{NH}_4^+$ .

При использовании технологий, основанных на осаждении струвита, важно учитывать его метастабильность и не допускать длительной выдержки (в течение 1–3 ч и более) в воде или в маточном растворе, особенно если в нем содержится избыточное по отношению к необходимому для осаждения струвита количество  $\text{Mg}^{2+}$ , актуальность соблюдения этих

условий нарастает по мере повышения температуры водной среды до 30°C и выше.

### Выводы

На основе результатов моделирования и экспериментального исследования фазообразования в водно-солевых системах, характеризующихся положительными значениями индекса пересыщения по отношению к кристаллогидратам фосфатов магния разного состава, показано, что для определения порядка осаждения кристаллогидратов недостаточно основываться только на величинах термодинамических факторов, но необходимо учитывать также кинетические факторы во взаимосвязи их с особенностями кристаллических структур кристаллогидратов и природой химических связей, участвующих в образовании кристаллов.

Доминирующим фактором, определяющим преимущественное осаждение из водных растворов струвита как метастабильной фазы, является низкая энергия химических связей между полиэдрами в его кристаллической решетке, построенной на основе трехмерной сетки водородных связей, что приводит к понижению энергии образования новой межфазной поверхности (вода–твердая фаза) при зародышеобразовании струвита.

В кристаллической решетке струвита может происходить изоморфное замещение  $\text{NH}_4^+$  группой  $x\text{H}^+ - x'\text{H}_2\text{O}$  с сохранением структуры типа струвита в интервале изменения содержания  $\text{NH}_4^+$  в его составе от 95–97 до 65–67% от теоретического. Данный процесс является обратимым.

Метастабильный струвит при выдержке в водной среде может переходить в более стабильные фазы — ньюберит и бобьерит, повышение температуры и присутствие в водной среде  $\text{Mg}^{2+}$  способствует этому фазовому превращению.

Результаты выполненного исследования позволяют определить условия проведения процесса осаждения струвита, способствующие наиболее полному извлечению  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  из растворов и с минимальной примесью посторонних фаз, что важно для решения проблемы рецикла N и P и получения качественных NP-удобрений.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90100.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Кузнецова Юлия Вячеславовна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7063-8531>  
Вольхин Владимир Васильевич, д.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6401-6958>  
Пермякова Ирина Александровна, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0304-0692>

### Список литературы

- [1] *Hidalgo D., Martín-Marroquín J. M., Corona F.* A multi-waste management concept as a basis towards a circular economy model // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2019. V. 111. P. 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.048>
- [2] *Liu Z.-G., Min X.-B., Feng F., Tang X., Li W.-C., Peng C., Gao T.-Y., Chai X.-L., Tang C.-J.* Development and simulation of a struvite crystallization fluidized bed reactor with enhanced external recirculation for phosphorous and ammonium recovery // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 760. ID 144311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144311>
- [3] *Mehta C. M., Khunjar W. O., Nguyen V., Batstone S. T. D. J.* Technologies to recover nutrients from waste streams: A critical review // *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 2015. V. 45. N 4. P. 385–427. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866621>
- [4] *Lam K. L., Zlatanović L., Hoek J. P.* Life cycle assessment of nutrient recycling from wastewater: A critical review // *Water Res.* 2020. V. 173. ID 115519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115519>
- [5] *Sena M., Seib M., Noguera D. R., Hicks A.* Environmental impacts of phosphorus recovery through struvite precipitation in wastewater treatment // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 280. ID 124222. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124222>
- [6] *Ye Z., Shen Y., Ye X., Zhang Z., Chen S., Shi J.* Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates // *J. Environ. Sci.* 2014. V. 26. N 5. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60536-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60536-7)
- [7] *Rahman M. M., Salleh M. A. M., Rashid U., Ahsan A., Hossain M. M., Ra C. S.* Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization — a review // *Arab. J. Chem.* 2014. V. 7. N 1. P. 139–155. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.007>
- [8] *Schneider P., Wallace J. W., Tickle J. C.* Modelling and dynamic simulation of struvite precipitation from source-separated urine // *Water Sci. Technol.* 2013. V. 67 (12). P. 2724–2732. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.184>
- [9] *Majzlan J.* Processes of metastable-mineral formation in oxidation zones and mine waste // *Mineral Mag.* 2020. V. 84. N 3. P. 367–375. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.19>
- [10] *Muys M., Phukan R., Brader G., Samad A., Moretti M., Haiden B., Pluchon S., Roest K., Vlaeminck S. E., Spiller M.* A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 756. ID 143726. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143726>
- [11] *Thapa S., Ha T. Y., Lee H., Adelodun A. A., Min J. Y.* Recovery of ammonium ion as struvite from flue gas scrubbing wastewater // *J. Mater. Cycles. Waste Manag.* 2018. V. 20. P. 293–301. <https://doi.org/10.1007/s10163-016-0579-8>

- [12] Li B., Boiarkina I., Yu W., Huang H. M., Munir T., Wang G. Q., Young B. R. Phosphorous recovery through struvite crystallization: challenges for future design // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 648. P. 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.166>
- [13] Schneider P. A., Wallace J. W., Tickle J. C. Modelling and dynamic simulation of struvite precipitation from source-separated urine // *Water Sci. Technol.* 2013. V. 67 (12). P. 2724–2732. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.184>
- [14] Вольхин В. В., Казаков Д. А., Леонтьева Г. В., Андреева Ю. В., Носенко Е. А., Силуянова М. Ю. Синтез струвита ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и его применение для сорбции ионов никеля // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 12. С. 1739–1750 [Vol'khin V. V., Kazakov D. A., Leont'eva G. V., Andreeva Y. V., Nosenko E. A., Siluyanov M. Y. Synthesis of struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and its use for sorption of nickel ions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 12. P. 1986–1996. <https://doi.org/10.1134/S10704272150120149>].
- [15] Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Марков Е. П. Системный анализ процессов химической технологии: методы неравновесной термодинамики. М.: Юрайт, 2018. С. 216–220.
- [16] Кузнецова Ю. В., Вольхин В. В., Казаков Д. А., Леонтьева Г. В., Носенко Е. А., Шутова А. В. Фазовые превращения, сопровождающие сорбционное поглощение ионов никеля(II) струвитом // *Бутлеров. сообщ.* 2016. Т. 47. № 9. С. 36–47.
- [17] Crutchik D., Garrido J. M. Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallization // *Chemosphere.* 2016. V. 54. P. 567–572. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.134>
- [18] Ferraris G., Fuess H., Joswing W. Neutron diffraction study of  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (struvite) and survey of water molecules donating short hydrogen bonds // *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 1986. V. B. 42. P. 253–258. <https://doi.org/10.1107/S0108768186098269>
- [19] Goñi A., Pizarro Z. L., Lezama L. M., Barberis G. E., Arriortura M. I., Rojo T. // Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of the  $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1,6$ ) compounds; magnetic behaviour of the monohydrated phase // *J. Mater. Chem.* 1996. V. 6 (3). P. 421–427. <https://doi.org/10.1039/JM9960600421>
- [20] Graeser S., Postl W., Bojar H. P., Berlepsch P., Armbruster T., Raber T., Ettinger K., Walter F. Struvite-(K),  $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , the potassium equivalent of struvite — a new mineral // *Eur. J. Mineral.* 2008. V. 20. P. 629–633. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1810>
- [21] Wang X.-W., Wang P., Zheng Y.-Q. Crystal structure of hexaaquanickel(II) hydrogenphosphate monohydrate,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{HPO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // *Z. Krist.-New. Cryst. St.* 2005. V. 220. P. 629–633. <http://dx.doi.org/10.1524/ncrs.2005.220.14.341>
- [22] Takagi S., Mathew M., Brown W. E. Water-rich hydrates. The structures of dimagnesium potassium hydrogenbis(arsenate) 15-hydrate and dimagnesium potassium hydrogenbis(phosphate) 15-hydrate // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 1982. V. B. 38. P. 44–55. <https://doi.org/10.1107/S0567740882002015>
- [23] Dickens B., Brown W. E. Crystal structure of  $\text{CaKAsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 1972. V. B. 28. P. 3056–3065. <https://doi.org/10.1107/S0567740872007411>
- [24] Abbona F., Haser R. Hydrogen bonding in  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (newberyite) // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* 1979. V. B. 35. P. 2514–2518. <https://doi.org/10.1107/S0567740879009791>
- [25] Takagi S., Mathew M., Brown W. E. Crystal structures of bobierrite and synthetic  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // *Am. Mineral.* 1986. V. 71. P. 1229–1233.