

РЕГЕНЕРАЦИЯ АЗОТА И ФОСФОРА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВОДНЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПУТЕМ ОСАЖДЕНИЯ СТРУВИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ РЕАГЕНТА АКТИВНОГО ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА

© 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 20 апреля 2022 г.

После доработки 9 июня 2022 г.

Принята к публикации 6 июля 2022 г.

Для повышения эффективности извлечения NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных отходов производства путем осаждения струвита применен новый подход к осуществлению фазообразования, предусматривающий проведение нуклеации на основе ионной ассоциации пренуклеационных кластеров до стадии образования новой поверхности раздела фаз жидкость–твердое тело. Реализацию этого пути фазообразования удалось осуществить за счет замены традиционных реагентов — солей Mg^{2+} и PO_4^{3-} , используемых при осаждении струвита, смесью Mg- и P-содержащих солей в строго ограниченном количестве воды, что позволило получить промежуточный продукт в рентгеноаморфном состоянии и сохранить его избыточную энергию по отношению к ионам в исходном растворе. В результате применения промежуточного продукта для осаждения струвита удалось увеличить степень извлечения NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных растворов до уровня 98–99% при молярном соотношении $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ на стадии осаждения струвита, равном 1.1:1.0:1.0, т. е. близком к стехиометрическому соотношению фазообразующих ионов в составе получаемого продукта, а также заменить при получении струвита соли реактивной квалификации более доступными Mg- и P-содержащими источниками фазообразующих ионов.

Ключевые слова: нуклеация, пренуклеационные кластеры; фазообразование; промежуточная аморфная фаза; кристаллогидраты; метастабильность; струвит; фосфаты магния

DOI: 10.31857/S0044461822040156, EDN: DHZIYZ

Регенерация N и P из отходов промышленности и сельского хозяйства оказалась в фокусе внимания в связи с необходимостью реализации концепции устойчивого развития общества, основанной на экономике замкнутого цикла. Осуществление рецикла азота и фосфора позволяет не только уменьшить расходование невозобновляемых минеральных ресурсов, но и ослабить риск эвтрофикации природных водоемов [1].

Для решения проблемы регенерации N и P из водных отходов производства разрабатываются самые

разнообразные методики. Наиболее привлекательной признается существующая технология совместного осаждения Mg^{2+} , NH_4^+ и PO_4^{3-} в форме струвита ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), продуктом которой является комплексное NPMg-удобрение пролонгированного действия [2, 3]. Технология проста в реализации, выдерживает повышенные нагрузки по перерабатываемым веществам, которые поступают в стоках, характеризуется высокой скоростью процесса осаждения продукта, позволяет одновременно извлекать NH_4^+ и PO_4^{3-} из стоков [4]. Комплексное NPMg-удобрение

продолженного действия обладает умеренной растворимостью и не создает избыток питательных веществ в почве, что существенно сокращает их потери за счет вымывания, например, в ходе поливов, при вегетации сельскохозяйственных культур [5].

Несмотря на явные достоинства технологии осаждения струвита, ее продолжают совершенствовать с учетом необходимости переработки водных отходов производства, имеющих чрезвычайно разнообразный состав. Потенциальными источниками вторичного сырья становятся водные отходы многих производств, в том числе водные отходы индустрии удобрений [6–8]. В типичных стоках содержание NH_4^+ колеблется от 146 до 311 мг·л⁻¹, а содержание HPO_4^{2-} варьируется в пределах 30–500 мг·л⁻¹. Стоки с наиболее высоким содержанием NH_4^+ — это водные отходы производства катализаторов [9, 10], мокрых скрубберов [11] и производства фармацевтической продукции [12]. Совместное присутствие в стоках NH_4^+ и PO_4^{3-} характерно для предприятий производства полупроводников [13], сельского хозяйства [14–16]. Таким образом, в составе стоков содержание NH_4^+ и PO_4^{3-} может варьироваться в любых соотношениях. Содержание Mg^{2+} обычно оказывается на низком уровне, или он совсем отсутствует. В составе стоков могут быть дополнительные катионные и анионные примеси, которые не всегда остаются индифферентными при осаждении струвита. Особо часто рассматривается влияние на осаждение струвита F^- и Ca^{2+} [13, 14].

Необходимо оценить, как состав перерабатываемых стоков может отразиться на результатах осаждения струвита. При осаждении струвита нужно ориентироваться на стехиометрическое соотношение входящих в его состав ионов $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$, равное 1:1:1. Казалось бы, просто ввести недостающие ионы в состав стока, но это обычно не приводит к удовлетворительному результату по полноте насыщения струвита NH_4^+ и PO_4^{3-} . При образовании струвита определяющую роль играет активность ионов: $\alpha_{\text{Mg}^{2+}}$, $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}$, $\alpha_{\text{NH}_4^+}$. За счет протекания реакций гидролиза и комплексообразования [16] значения α_i оказываются существенно ниже, чем аналитические концентрации, причем в разной степени для каждого из образующих струвит вида ионов. Поэтому в условиях быстрого протекания реакции осаждения струвита нередко прибегают к использованию избытка тех или иных реагентов. Например, при переработке стоков промышленности по производству удобрений рекомендованы в качестве оптимальных молярные отношения $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ и $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ 1.5–1.8 [6]. Но такой подход не вполне оправдан с экономической и экологической точек зрения.

Одновременное извлечение NH_4^+ и PO_4^{3-} из стоков при осаждении струвита также усугубляется различием в поведении NH_4^+ и PO_4^{3-} при изменении pH растворов. Так, при повышении pH происходят следующие превращения ионов: $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3$ и $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ [16, 17]. При этом активность понижается и создаются условия для улетучивания NH_3 из водной фазы, а $\alpha_{\text{PO}_4^{3-}}$, наоборот, повышается, что затрудняет проведение оптимизации условий осуществления процесса одновременного извлечения NH_4^+ и PO_4^{3-} из стоков. Обычно рекомендуется осаждение струвита проводить при pH 9.0–9.5, что приводит к понижению степени насыщения струвита аммонием [16]. Однако для извлечения NH_4^+ из водной среды нет иного соединения, кроме струвита, приемлемого для применения в существующей технологии [18], и поэтому необходимо искать пути улучшения результатов насыщения струвита аммонием при его осаждении.

Почти невозможно представить ситуацию, когда Mg^{2+} , NH_4^+ и PO_4^{3-} присутствуют в стоке в соотношении, соответствующем составу струвита. Обычно в традиционных стоках преобладает NH_4^+ , поэтому Mg^{2+} и PO_4^{3-} приходится дополнительно вводить в сток при осаждении струвита. Решая эту задачу, выбирают наиболее доступные сырьевые источники Mg и P, но при этом не всегда удается сохранить приемлемые результаты по извлечению NH_4^+ и PO_4^{3-} , соответствующие технологии осаждения струвита с использованием солей реактивной квалификации [14].

В последнее десятилетие существенно изменились представления о процессе кристаллизации. Установлено образование пренуклеационных кластеров [19] и выявлена их роль в осуществлении низкоэнергетического «неклассического» пути кристаллизации [20, 21]. Показано, что такой путь кристаллизации приводит к образованию жидкоподобных аморфных фаз, обладающих избыточной свободной энергией по сравнению с ионами в растворе.

Цель работы — повышение эффективности технологии осаждения струвита при извлечении NH_4^+ и PO_4^{3-} из разных по составу водных отходов производства за счет перевода процесса кристаллизации образующихся фаз на путь нуклеации пренуклеационных кластеров с использованием в качестве реагента для осаждения струвита активного промежуточного продукта в жидкоподобном рентгеноаморфном состоянии и разработка научных основ технологии осаждения струвита на основе использования активного промежуточного продукта в жидкоподобном рентгеноаморфном состоянии с выявлением условий, позволяющих увеличить степень извлечения

NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных отходов и получить продукт, близкий по качеству к струвиту стехиометрического состава, без использования избытка реагентов при осаждении струвита и с применением более доступных реагентов — источников Mg и P.

Экспериментальная часть

В качестве реагентов для синтеза соединений использовали NH_4Cl (х.ч., ЗАО «Купавнареактив»), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ЗАО «Вектон»), антигололедный реагент Аквайс (бишофит 98.41 мас% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ООО «ВВ-Строй Групп»), $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ЗАО «Реахим»), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»), аммиак водный 25% (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), NaOH (ч.д.а., ПО «УфаХимПроект»), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), H_3PO_4 (73%, техническая, марка Б, сорт 1, ООО «Альмера Групп»), HCl 35% (х.ч., АО «База №1 Химреактивов»).

Анализ содержания NH_4^+ 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 .

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 JCPDFI. Рентгеновская трубка — Cu , скорость сканирования 0.5 град·мин⁻¹. Полученные образцы промежуточного продукта сразу после приготовления поступали на рентгенофазовый анализ, чтобы свести к минимуму влияние времени выдержки на возможные процессы в их составе.

Исследование кристаллогидратов проводили методом ИК-спектроскопии 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.

Динамическую вязкость получаемых в ходе исследования образцов промежуточного продукта измеряли с использованием вибровязкозиметра серии SV-10A (Analog & Digital). Условия измерения вязкости выбраны с учетом необходимости минимизировать влияние вибрационного поля прибора на вязкость исследованного объекта. При исследовании вязкости

жидкоподобного промежуточного продукта измерения проводили кратковременно и только однократно для каждой пробы, отобранной на определенной стадии получения образца промежуточного продукта. Измерения проводили в трех повторностях, среднеквадратичное отклонение составляет 0.6 мПа·с.

Анализ состава жидких фаз проводили с использованием спектрофотометра ЮНИКО 1201 (UNICO). Определение остаточной концентрации NH_4^+ в жидкой фазе фильтрата проводили в соответствии с рекомендациями.* Светопоглощение раствора измеряли при $\lambda = 425$ нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм. Определение остаточной концентрации PO_4^{3-} в жидкой фазе фильтрата проводили в соответствии с рекомендациями.** Светопоглощение раствора измеряли при $\lambda = 690$ нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 20 или 50 мм.

Экспериментально определена зависимость активности образцов промежуточного продукта от массового соотношения безводные соли:вода, 1:n, при варьировании n в интервале 3.4–14.0. Активность полученных образцов оценивали по результатам испытания каждого из них при осаждении струвита и определения при этом степени его насыщения NH_4^+ , выраженной в процентах от максимального уровня, соответствующего стехиометрическому содержанию NH_4^+ в струвите. Одновременно оценивали выход по массе струвита ϕ (%). Эксперименты проводили при $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$ и молярном соотношении Mg:P в системе, равном 1.1:1, и исходной концентрации в воде $[\text{NH}_4^+] = 270$ мг·л⁻¹.

Для определения зависимости активности промежуточного продукта от молярного соотношения Mg:P в его составе были проведены следующие эксперименты: значения отношения Mg:P варьировали от 1 до 0.51. Все операции выполнены при $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$, массовое соотношение безводные соли:вода в составе промежуточного продукта поддерживали на уровне 1:4. Содержание в водной фазе при осаждении струвита: NH_4^+ — 213 мг·л⁻¹, PO_4^{3-} — от 0 до 256 мг·л⁻¹.

В эксперименте по определению влияния соотношения Mg:P в системе на извлечение NH_4^+ и PO_4^{3-} при осаждении струвита с помощью промежуточного продукта молярное соотношение Mg:P варьировали

* ПНД Ф 14.1:2:3.1–95. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера.

** ПНД Ф 14.1:2.112–97. Выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом с восстановлением аскорбиновой кислотой.

в пределах от 1:1 до 1.5:1. Массовое соотношение безводные соли:вода в составе использованного образца промежуточного продукта соответствовало 1:*n*. Водная среда при осаждении струвита в исходном состоянии имела состав: $[\text{NH}_4^+] = 213 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ и $[\text{PO}_4^{3-}] = 256 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ при температуре $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Для проверки возможности замены солей реактивной квалификации на более доступные сырьевые источники Mg^{2+} и PO_4^{3-} была проведена серия экспериментов, в которой одни образцы промежуточного продукта приготавливали с использованием солей, а другие — с применением иных источников Mg и P. Для получения более общей зависимости расширены интервалы варьирования ряда факторов: молярного соотношения Mg:P в системе, доли воды в составе промежуточного продукта *n*, исходной концентрации $[\text{NH}_4^+]$ ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$) в водном растворе при осаждении струвита.

В работе использовали программный продукт Visual MINTEQ Version 3.1,* который позволяет вычислить значение индекса пересыщения раствора SI_i по отношению к *i*-фазе, характеризующего движущую силу в процессе образования соответствующей фазы. С использованием этого программного продукта вычислены значения SI_i по отношению к фазам $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (струвит, St), $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ньюберит, Nt) и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (фосфат магнезия, MP) при низких концентрациях Mg^{2+} , NH_4^+ и PO_4^{3-} в водно-солевой системе и при исходном значении pH 9.0.

Обсуждение результатов

Достижение цели данной работы не удастся осуществить на основе классической теории кристаллизации. Новые возможности для повышения эффективности технологии осаждения струвита при извлечении NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных отходов производства открываются в связи с развитием представлений о роли пренуклеационных кластеров в процессе нуклеации, что приводит к альтернативной модели фазообразования, согласно которой не требуется затрат энергии на образование межфазной поверхности в ходе нуклеации.

Сущность классической теории зародышеобразования при описании в краткой форме [22] сводится к представлению о свободной энергии образования зародышей:

$$\Delta G = \Delta G_V - \Delta G_S, \quad (1)$$

где ΔG_V — объемная энергия образования связей внутри формирующихся зародышей, которая проявляется

как выделяющаяся энергия; ΔG_S — энергия образования новой поверхности раздела фаз в системе жидкость–твердое тело, т. е. энергия, затрачиваемая на образование поверхности зародышей.

Для зародышей сферической формы радиуса *r*

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

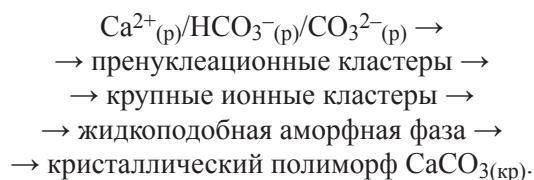
где *V* — «молекулярный» объем, принятое значение для расчетов энергии зародышеобразования типичных ионных соединений $V = 3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$; *S* — коэффициент пересыщения раствора; σ — межфазная поверхностная энергия, связанная с зародышеобразованием ($\text{мДж} \cdot \text{м}^{-2}$); *r* — радиус зародышей сферической формы (м), *T* — температура (К), *R* — универсальная газовая постоянная.

Зависимость, выраженная уравнением (2), имеет максимум, соответствующий энергии образования зародыша критического размера, который способен к дальнейшему росту с образованием новой фазы. Таким образом, согласно классической теории кристаллизации зарождение новой фазы в пересыщенном растворе обязательно связано с затратой энергии.

Иной подход к пониманию процесса кристаллизации основывается на представлении об энергосберегающем пути зарождения образующейся фазы. Согласно этому подходу процесс нуклеации происходит на основе пренуклеационных кластеров, которые уже существуют в исходном растворе. Дестабилизация раствора приводит его к самопроизвольному и быстро протекающему спиноподобному распаду на разные фазы жидкость–жидкость, что происходит, по-видимому, при участии пренуклеационных кластеров. Эти кластеры сосредоточиваются преимущественно в одной из жидких фаз, и при переходе из исходного раствора в образующуюся жидкую фазу они освобождаются от своих гидратных оболочек. На следующей стадии нуклеации в результате аккреции пренуклеационных кластеров происходит формирование более крупных ионно-ассоциированных кластеров и могут образовываться структуры фрактального типа. Все эти превращения происходят без образования новой поверхности раздела фаз и поэтому не требуют соответствующей затраты энергии. Дальнейшее развитие процесса аккреции кластеров приводит к образованию жидкоподобного аморфного промежуточного продукта, сохраняющего избыточную свободную энергию по отношению к ионам в исходном растворе. Лишь на последующих стадиях происходит образование твердых и кристаллических

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

полиморфов. Согласно [23] обобщенную информацию о превращениях в процессе кристаллизации можно представить на примере CaCO_3 в форме следующей модифицированной схемы:



С позиций «неклассической» теории нуклеации рассматривается также образование фосфата кальция [21].

Начальные стадии процесса, включая образование ионных кластеров, протекают достаточно быстро. Например, при синтезе краутита $[\text{Mn}(\text{AsO}_3\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ смешение двух растворов реагентов немедленно приводит к формированию густого геля [20], что соответствует стадии образования жидкоподобного аморфного продукта. Гель характеризуется повышенной вязкостью, что может в той или иной мере замедлять переход систем к стадии зародышеобразования кристаллических фаз, так как в геле устраняется конвекция и замедляется процесс диффузии ионов и молекул воды [24]. В то же время в среде геля легко образуются метастабильные фазы, характеризующиеся низким кинетическим барьером для процесса зародышеобразования [25].

В соответствии с целью данной работы предусматривается перевести технологию осаждения струвита на энергосберегающий путь вплоть до стадии формирования твердофазного продукта. Поскольку традиционные по составу стоки имеют в своем составе преимущественно NH_4^+ и в меньшей доле PO_4^{3-} , недостающее для осаждения струвита количество PO_4^{3-} и в полном объеме Mg^{2+} необходимо вводить в сток дополнительно. Мы предложили модифицировать смесь солей Mg^{2+} и PO_4^{3-} , предназначенных в качестве реагентов для приготовления струвита, предварительно переработав их в жидкоподобную форму активного аморфного промежуточного продукта, и в таком виде использовать для осаждения струвита в стоке. При разработке принципиальных основ такого подхода оказалось полезным использовать опыт, накопленный при исследовании синтеза аморфных фосфата и карбоната кальция в условиях нуклеации на основе пренуклеационных кластеров [21, 23]. Выбраны условия приготовления активного промежуточного продукта: высокие содержания Mg и P в смеси солей, ограниченное количество воды в реакционной системе, ускоренное растворение за

счет интенсивного перемешивания и регулирования температуры, минимально возможное время выполнения всех операций, чтобы сохранить активность промежуточного продукта вплоть до момента его использования при осаждении струвита. Оценку активности полученных образцов промежуточного продукта проводили на стадии осаждения струвита, руководствуясь достигнутой при этом степенью насыщения струвита ионами NH_4^+ .

Изначально при выборе условий получения промежуточного продукта исходили из необходимости проверить — можно ли его получить в активном состоянии, удовлетворяющем решению задачи повышения эффективности извлечения NH_4^+ и PO_4^{3-} из водной фазы при осаждении струвита. Приготовление промежуточного продукта проводили при молярном соотношении Mg:P, равном 1:0.73. Использовали соли $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (3.648 г) и $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0.860 г), что составляет 0.012 моль PO_4^{3-} . Для растворения этой смеси солей при 22°C достаточно добавить 11 мл H_2O . При молярном соотношении Mg:P в целом в составе системы, равном 1.1:1, для приготовления промежуточного продукта требуется использовать $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количестве 3.350 г и для его растворения — 5 мл воды. Если учесть массу безводных солей и суммарную массу кристаллизационной воды солей и дополнительно использованной воды, то массовое соотношение безводные соли:вода в промежуточном продукте составило 1:4. Это соотношение можно выразить как $n = 4$.

По аналогичной методике приготовлены другие образцы промежуточного продукта. В составе большинства из них доля воды характеризуется величиной $n = 4$, и молярное соотношение Mg:P устанавливается равным 1:0.734.

Образцы 1–3 находятся в аморфном состоянии (рис. 1). Образец 1 ($n = 4$, $T = 22 \pm 0.5^\circ\text{C}$) содержит небольшую примесь фазы $\text{MgNaPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которая относится к соединениям типа струвита [26]. Все три иона в кристаллической решетке $\text{MgNaPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ полностью окружены молекулами воды, что свойственно структуре струвита. Но ионы Na^+ имеют слишком малый размер по сравнению с ионами NH_4^+ , что приводит Na-аналог струвита к неустойчивости. При повышении температуры до $70 \pm 1^\circ\text{C}$ (образец 2) аморфное состояние промежуточного продукта сохраняется, но примесная фаза $\text{MgNaPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ исчезает. Выдержка на воздухе в течение 12 ч (образец 3) также понижает интенсивность рефлексов примесной фазы, и это может свидетельствовать о том, что в образце промежуточного продукта происходят изменения во времени. Совершенно иным образом протекает син-

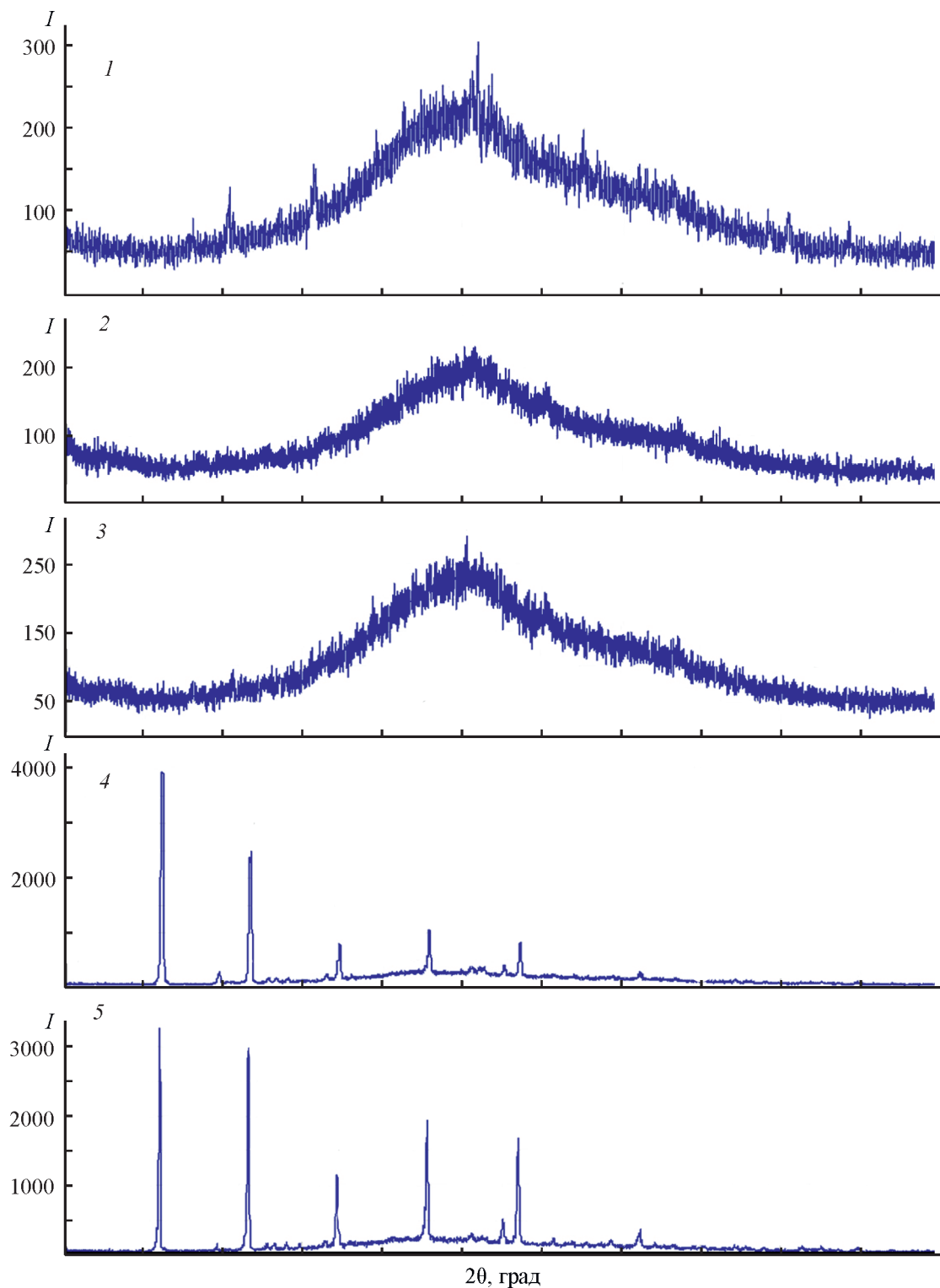


Рис. 1. Рентгенограммы образцов промежуточных продуктов.

Условия приготовления образцов, включающие массовые соотношения безводные соли:вода, $1:n$, и температуру T .
 1 — $n = 4$, $T = 22 \pm 0.5^\circ\text{C}$; 2 — $n = 4$, $T = 70 \pm 1^\circ\text{C}$; 3 — $n = 4$, $T = 22 \pm 0.5^\circ\text{C}$, выдержка в течение 12 ч на воздухе;
 4 — $n = 14$, $T = 22 \pm 0.5^\circ\text{C}$; 5 — $n = 4$, $T = 22 \pm 0.5^\circ\text{C}$, выдержка в течение 24 ч в воде.
 В составе промежуточного продукта молярное соотношение Mg:P составило 1:0.734.

тез промежуточного продукта при $n = 14$ (образец 4). Доля воды в его составе оказывается достаточной для образования кристаллической фазы $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ (каттиит) [27]. Каттиит не относится к соединениям типа струвита, но в его структуре катионы и анионы полностью окружены молекулами воды, большая часть которых взаимодействует с $Mg(H_2O)_6^{2+}$ и PO_4^{3-} с образованием трехмерной сетки водородных связей. Следовательно, для образования такой структуры необходимо достаточное количество воды.

Зависимость устойчивости промежуточного продукта от наличия воды, находящейся с ним в контакте, подтверждается следующим экспериментом. Образец 1 был помещен в водную среду при $22 \pm 0.5^\circ C$ на 24 ч и за счет фазовой трансформации приобрел структуру каттиита (образец 5). Такой результат свидетельствует о том, что в присутствии воды в системе возникает движущая сила для осуществления фазообразования кристаллогидрата, чему способствует также избыток свободной энергии активного промежуточного продукта. В свою очередь активность полученных образцов промежуточного продукта коррелирует со степенью насыщения струвита NH_4^+ . Результаты насыщения струвита NH_4^+ зависят от условий приготовления образцов промежуточного продукта, использованных в процессе осаждения, что подтверждается экспериментальными данными. В ходе эксперимента все образцы промежуточного продукта приготовлены с одинаковым в их составе молярным соотношением Mg:P, равным 1:0.734. Другие условия приготовления, включая массовую долю воды n и температуру T , варьируются для образцов: 1 — $n = 4$, $T = 22 \pm 0.5^\circ C$; 2 — $n = 4$, $T = 70 \pm 1^\circ C$; 3 — $n = 4$, $T = 22 \pm 0.5^\circ C$, выдержка в течение 12 ч

на воздухе; 4 — $n = 14$, $T = 22 \pm 0.5^\circ C$; 5 — $n = 4$, $T = 22 \pm 0.5^\circ C$, выдержка в течение 24 ч в воде. Для этих образцов в соответствии с их нумерацией получены следующие результаты по степени насыщения струвита ионами NH_4^+ : 99.1, 98.4, 90.1, 90.8 и 81.3%.

Таким образом, подтверждается возможность получения промежуточного продукта в активной форме, но такой результат находится в существенной зависимости от количества воды в составе промежуточного продукта.

В объеме образующегося аморфного гелеобразного промежуточного продукта протекают процессы, которые влияют на его вязкость. Определены значения динамической вязкости μ (Па·с) образцов промежуточного продукта в зависимости от продолжительности их выдержки на воздухе при $22 \pm 0.5^\circ C$ (рис. 2, а).

Абсолютные значения и характер изменения вязкости в зависимости от времени после приготовления промежуточного продукта оказались совершенно различными для образцов, полученных при $n = 4$ и $n = 14$. Для образцов первой группы ($n = 4$) в течение времени от 2 до 30 мин вязкость возрастает начиная с 0.4 Па·с, проходит через максимум при 1.9 Па·с и далее снижается. Образцы второй группы ($n = 14$) показывают некоторое снижение вязкости в начальный период времени после приготовления, но затем их вязкость остается почти на постоянном уровне $16 \cdot 10^{-4}$ Па·с, что примерно в 2 раза выше вязкости воды ($8.94 \cdot 10^{-4}$ Па·с при $25^\circ C$). Такой результат можно объяснить образованием суспензии тонкодисперсного кристаллического вещества в среде водного раствора.

Судя по характеру влияния вибрационного поля вискозиметра на значение вязкости промежуточного продукта, полученного при $n = 4$, он является гелем,

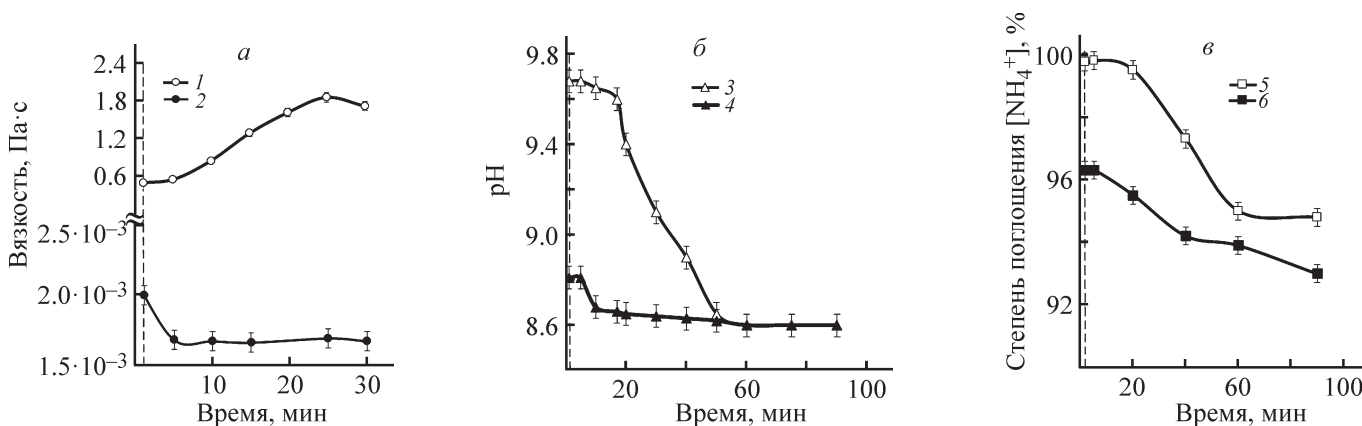


Рис. 2. Зависимость вязкости (а), значений pH (б) и активности (в) образцов промежуточного продукта от времени с начала приготовления образцов.

Условия приготовления образцов: молярное соотношение Mg:P, равное 1:0.734, температура $22 \pm 0.5^\circ C$; массовое соотношение безводные соли:вода в составе промежуточного продукта 1:4 (светлые точки) и 1:14 (темные точки). Вертикальная штриховая линия отмечает окончание по времени стадии смешения солей и воды (около 2 мин).

который имеет супрамолекулярную структуру, т. е. иерархическое строение: более прочную структуру первого уровня и менее прочную второго уровня, которая обладает способностью к самовосстановлению после нарушения [28]. Так, в ходе измерения вязкости промежуточного продукта ($n = 4$) без отключения прибора получено значение $\mu = 0.1950$ Па·с. Далее прибор выключили на 5 мин, и при повторном замере вязкость возросла до 0.2720 Па·с. После перемешивания геля в течение 30 с вязкость его понизилась до 0.0404 Па·с, но после отключения прибора на 6 мин вязкость геля вновь возросла в 2 раза.

Характер изменения рН образцов промежуточного продукта, приготовленных при $n = 4$ и при $n = 14$ (рис. 2, б), неодинаков: в начале замеров у первого образца ($n = 4$) рН равен 9.7 и остается примерно на этом же уровне в течение 15 мин, затем начинает снижаться. У второго образца ($n = 14$) в течение 15 мин рН в начале периода немного снижается — от 8.7 до 8.6 и далее остается без изменения. В конце 50-минутного периода после приготовления промежуточного продукта значения рН образцов сходятся в одной точке (рН 8.6). Этот результат можно интерпретировать как протекание процесса, сопровождающегося высвобождением ионов H^+ из образцов промежуточного продукта, приготовленных при $n = 4$, в период времени от 18 до 50 мин и очень слабое проявление такового для образца, приготовленного при $n = 14$.

Зависимость значения рН от времени, выявленная у промежуточного продукта ($n = 4$), оказалась аналогичной той, которая установлена для аморфной фазы, образующейся в ходе процесса синтеза фосфата кальция [21]. В течение первых 15 мин после смешивания реагентов при синтезе фосфата кальция рН остается почти постоянным, и эта стадия интерпретируется как полимерная сборка ионов и сопровождается образованием ионных ассоциатов общего состава: $\geq 86\%$ $Ca(HPO_4)_3^{4-}/Ca(HPO_4)_2(H_2PO_4)_4^{6-}$ и $\geq 14\%$ $CaHPO_4/CaH_2PO_4^+$. Далее идет стадия, занимающая во времени около 50 мин, в ходе которой продукт ассоциации ионов обогащается Ca^{2+} и приобретает состав $Ca_2(HPO_4)_3^{2-}$ и сферическую структуру. Процесс изменения состава ассоциатов ионов сопровождается высвобождением ионов H^+ , что приводит к понижению рН. Для системы, включающей ионы Mg^{2+} и PO_4^{3-} , состав ассоциатов ионов может отличаться от аморфного фосфата кальция, но по природе и продолжительности прохождения двух рассмотренных стадий аналогия в процессе ассоциации ионов $Mg^{2+}-H^+-PO_4^{3-}$ и $Ca^{2+}-H^+-PO_4^{3-}$ достаточна очевидна.

Важным показателем являются значения активности полученных образцов промежуточного продукта

при $n = 4$ и при $n = 14$ в отношении извлечения NH_4^+ из водной фазы при осаждении струвита, которые имеют склонность к снижению при выдержке продуктов после приготовления (рис. 2, в). Но у образца промежуточного продукта, полученного при $n = 4$, активность сохраняется на уровне 99.0–99.9% в течение 15 мин после приготовления. Образец промежуточного продукта ($n = 14$) показал более низкие значения активности — в интервале 96.2–95.7% в период 15 мин после приготовления, которая продолжает снижаться до 93.0%, что не происходит у образца промежуточного продукта при $n = 4$.

На основе обобщения экспериментальных данных по вязкости и активности полученных образцов и их зависимости от времени выдержки после приготовления можно сформулировать рекомендации по приготовлению активного промежуточного продукта. Выбор из двух сравниваемых образцов промежуточного продукта, безусловно, остается за тем, который приготовлен при $n = 4$. Вместе с тем долю воды в составе промежуточного продукта, приготовленного при $n = 4$, целесообразно принять в качестве минимальной рекомендованной для практического использования. Продолжительность операции смешения солей и добавочной воды составляет 2 мин при интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки около 600 об·мин⁻¹). Последующий интервал времени до применения промежуточного продукта в качестве реагента при осаждении струвита желательнее ограничить 10 мин. Перед применением допустима репульпация промежуточного продукта в двукратном по массе количестве воды, что подтверждается опытом приготовления и использования активного промежуточного продукта.

С помощью последующих экспериментов уточнены допустимые интервалы ряда параметров, влияющих на активность промежуточного продукта.

Результаты эксперимента подтверждают, что допустимый предел содержания воды в промежуточном продукте соответствует массовому соотношению безводные соли:вода при $n = 8$, а пограничным является соотношение при $n = 9$ (рис. 3). Максимальной активностью обладает образец, приготовленный при $n = 4$, с его помощью достигается почти полное извлечение NH_4^+ из водной фазы, и этот образец использовался как базовый в ряде других экспериментов.

Реализуемые значения молярного соотношения Mg:P в составе промежуточного продукта варьируются при переработке наиболее типичных по составу водных отходов производства, по крайней мере от 1:1 до 1:0.51, что соответствует разному молярному соотношению в стоках N:P. Так, если сток содержит толь-

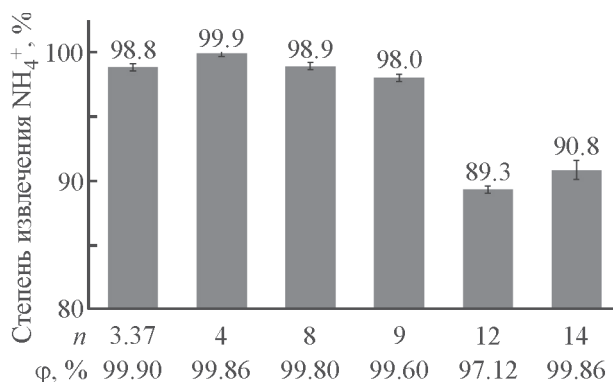


Рис. 3. Зависимость активности промежуточного продукта от массового соотношения в его составе безводные соли:вода, 1:n.

Условия эксперимента: температура $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$, молярное соотношение Mg:P в системе 1.1:1, концентрации ионов в водной среде при осаждении струвита: $[\text{NH}_4^+] = 270 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ и $[\text{PO}_4^{3-}] = 256 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

φ – выход по массе струвита (%).

ко NH_4^+ , а PO_4^{3-} отсутствует, то PO_4^{3-} , необходимый для осаждения струвита, полностью должен быть представлен в составе промежуточного продукта, при этом молярное соотношение Mg:P в его составе равно 1:1, но если фосфат присутствует в стоке и содержание PO_4^{3-} достигает 1/2 по отношению к NH_4^+ , что встречается в редких по составу водных отходах, то при приготовлении промежуточного продукта следует ориентироваться на молярное соотношение Mg:P, равное 1:0.51. В приведенном эксперименте образцы промежуточного продукта приготовлены при варьировании молярного соотношения Mg:P в интервале от 1:1 до 1:0.51 (рис. 4).

Несмотря на варьирование молярного соотношения Mg:P в составе промежуточного продукта в пределах от 1:1 до 1:0.51, его активность по извлечению NH_4^+ при осаждении струвита остается в пределах 96.9–97.9%, т. е. сохраняется на высоком уровне. Можно сделать также вывод, что в промежуточном продукте на этой стадии фазообразования не проявляется тенденция к соблюдению стехиометрических соотношений между Mg^{2+} и PO_4^{3-} , что характерно для образования кристаллических фаз.

При одновременном извлечении NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных отходов производства удобрений с использованием традиционного варианта технологии, основанной на осаждении струвита [6], установлено, что молярное соотношение Mg:P в системе (изменение от 1 до 1.5) значительно влияет на эффективность извлечения P по сравнению с относительно меньшим влиянием на извлечение NH_4^+ (рис. 5).

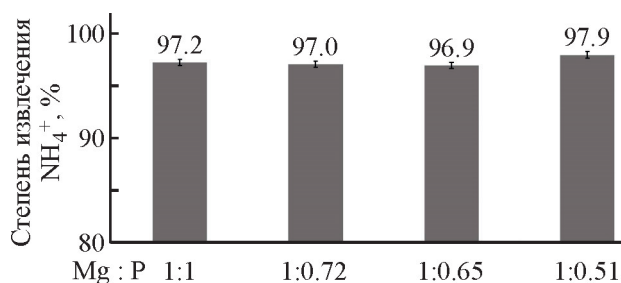


Рис. 4. Зависимость активности промежуточного продукта от молярного соотношения Mg:P в его составе.

Условия эксперимента: температура $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$, массовое соотношение безводные соли:вода 1:4, концентрации ионов в водной среде при осаждении струвита: $[\text{NH}_4^+] = 213 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ и $[\text{PO}_4^{3-}] = 256 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

Действительно, повышение значений молярного соотношения Mg:P в системе, отражающее избыток Mg^{2+} по отношению к PO_4^{3-} при осаждении струвита, способствует повышению степени извлечения Mg^{2+} и PO_4^{3-} из раствора, причем в большей мере для PO_4^{3-} . Так, при Mg:P в системе, равном 1:1, степень извлечения PO_4^{3-} из раствора составляет лишь 95.0%, эта величина возрастает до 96.5% при Mg:P, равном 1.1:1, и до 97.2% при Mg:P, равном 1.2:1. Степень извлечения NH_4^+ при изменении Mg:P в этой же последовательности возрастает в ряду 96.5–96.9–97.3%. Таким образом, при одновременном извлечении NH_4^+ и PO_4^{3-} из стоков с помощью технологии осаждения струвита с применением промежуточного продукта в качестве реагента можно рекомендовать молярное соотношение Mg:P в системе устанавливать на уровне (1.1–1.2):1. Дальнейшее увеличение избытка используемого магния вряд ли оправдано по экономическим соображениям.

Активность промежуточного продукта сохраняется, если температуру при его приготовлении в течение 10 мин повысить с 22 до 70°C .

Для улучшения экономических показателей технологии осаждения струвита реагенты реактивной квалификации стремятся заменить более доступными сырьевыми источниками P и Mg. В данной работе в качестве источника PO_4^{3-} испытана H_3PO_4 технической квалификации, нейтрализованная Na_2CO_3 или NaOH/KOH , и источника Mg^{2+} — бишофит в форме, предназначенной для использования в химической промышленности. Основным компонентом бишофита является $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 6).

Использование всех включенных в эксперимент сырьевых источников Mg^{2+} - и PO_4^{3-} -содержащего сырья при приготовлении промежуточного продукта не привело к снижению результатов по извлечению NH_4^+ из водной фазы при осаждении струвита, значе-

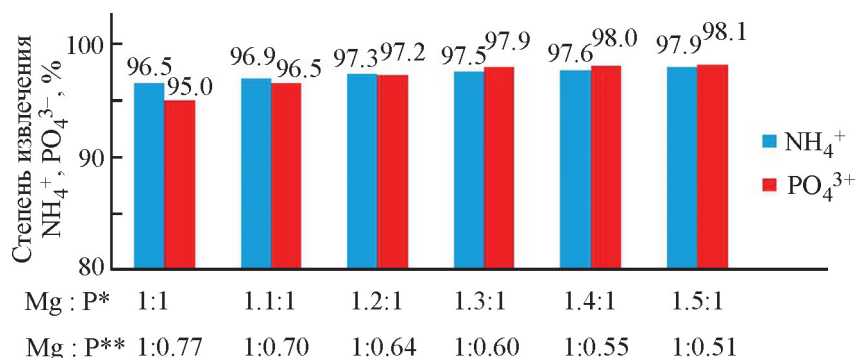


Рис. 5. Зависимость активности промежуточного продукта от молярного соотношения Mg:P в системе и в составе промежуточного продукта.

Условия эксперимента: температура $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$, массовое соотношение безводные соли:вода 1:4, концентрации ионов в водной среде при осаждении струвита: $[\text{NH}_4^+] = 213 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ и $[\text{PO}_4^{3-}] = 256 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

Mg:P* — молярное соотношение Mg и P в системе, Mg:P** — молярное соотношение Mg и P в составе промежуточного продукта.

ния степени извлечения NH_4^+ не выходят за пределы интервала 96.7–99.9%. Вполне приемлемыми являются варианты нейтрализации H_3PO_4 технической квалификации Na_2CO_3 и щелочами (NaOH и KOH) и замена реактивной соли MgCl_2 бишофитом.

Варьирование температуры от 22 до $70 \pm 0.5^\circ\text{C}$ при приготовлении промежуточного продукта не оказало существенного влияния на активность получен-

ных образцов. В то же время результаты выполненных экспериментов показали более низкие значения активности полученных образцов (в пределах от 96.7 до 97.9%) при использовании Mg:P на уровне 1:1, но активность образцов оказалась выше (в пределах от 98.0 до 98.6%) при Mg:P, равных 1.1:1 и 1.2:1, что подтверждает вышеприведенные рекомендации по условиям приготовления промежуточного продукта.

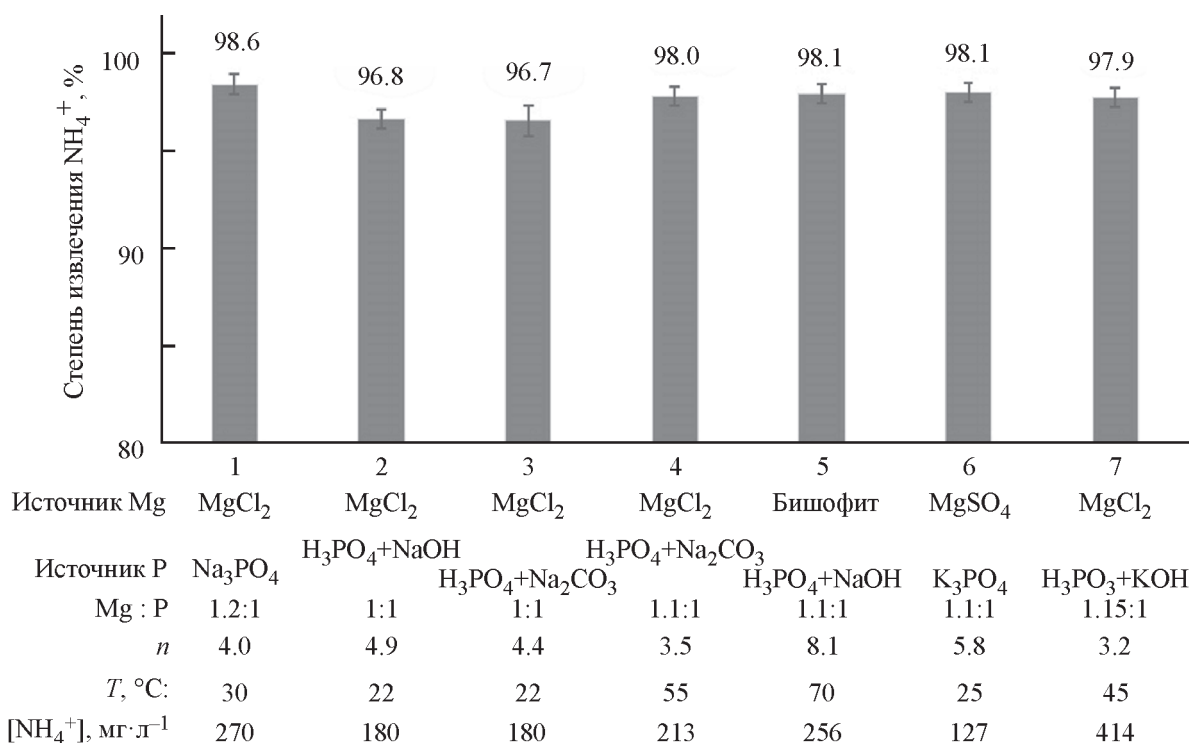


Рис. 6. Зависимость активности промежуточного продукта от видов сырьевых источников магния и фосфата, использованных при его приготовлении.

Обозначения: массовое соотношение безводные соли:вода 1:n, $[\text{NH}_4^+]$ — концентрация ионов аммония в водной среде при осаждении струвита, Mg:P — молярное соотношение Mg и P в системе, T — температура.

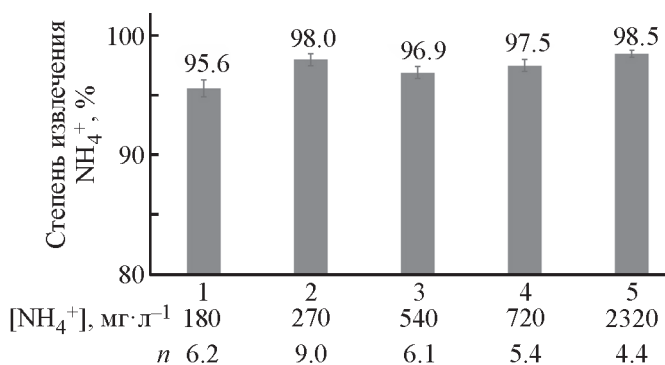


Рис. 7. Зависимость активности промежуточного продукта от исходной концентрации NH_4^+ в водной фазе. Условия эксперимента: молярное соотношение Mg:P в системе 1:1, температура $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$, исходные значения pH раствора при осаждении струвита 9.00–9.20, массовое соотношение безводные соли:вода 1:n.

Одной из задач данной работы является достижение высокой степени извлечения NH_4^+ из водных сред путем осаждения струвита при варьировании в широких пределах исходных концентраций NH_4^+ в стоках без применения при осаждении избытка Mg^{2+} и (или) PO_4^{3-} в качестве реагентов. Необходимо было подтвердить возможность решения этой задачи за счет использования активной формы промежуточного продукта в качестве реагента. В эксперименте, посвященном решению этой задачи, величину $[\text{NH}_4^+]$ варьировали от 180 до 2320 мг·л⁻¹, молярное соотношение Mg:P в системе устанавливали на уровне 1:1, значения n для разных образцов промежуточного продукта выбирали в допустимых пределах от 4.4 до 9.0 (рис. 7).

Несмотря на изменение исходных значений $[\text{NH}_4^+]$ в растворах в серии экспериментов более чем на порядок, применение промежуточного продукта при осаждении NH_4^+ в форме струвита позволило выйти на уровень значений степени извлечения NH_4^+ 96.90–98.60%. Лишь при исходной концентрации в растворе $[\text{NH}_4^+] = 180 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ степень извлечения NH_4^+ понизилась до 95.6%. При использовании традиционного метода осаждения струвита степень извлечения NH_4^+ из водной фазы в близких условиях не превышает 65% [12]. Удаление NH_4^+ из стока при традиционном методе осаждения струвита удалось увеличить до 99%, но при молярном соотношении $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ в жидкой фазе при осаждении струвита, равном 1.8:1.0:1.4, т. е. при большом избытке Mg^{2+} и PO_4^{3-} как реагентов для осаждения струвита [29]. При молярном соотношении $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$, равном 1.0:1.0:1.0, извлечение NH_4^+ составило лишь 77.80% [30].

В исследовании [31] показано, что при осаждении струвита не достигаются остаточные концен-

трации по Mg^{2+} , NH_4^+ и PO_4^{3-} , соответствующие равновесной растворимости струвита, несмотря на выдержку осадка в маточнике в течение 10 дней. Такой результат можно объяснить тем, что движущая сила процесса кристаллизации понижается по мере уменьшения концентрации в растворе фазообразующих ионов в ходе формирования фазы струвита, при этом соответственно снижается пересыщение по отношению к струвиту. Так, при концентрациях ионов Mg^{2+} , NH_4^+ и PO_4^{3-} , равных соответственно $4.4\cdot 10^{-3}$, $4.0\cdot 10^{-3}$ и $4.0\cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, расчетные значения SI_i по отношению к основным фазам остаются достаточно высокими: $SI_{St} = 1.672$, $SI_{MP} = 2.598$ и $SI_{Nt} = 0.212$. Последовательно понижая вводимые в программу для расчета концентрации Mg^{2+} в моделях водных фаз с целью имитации прохождения фазообразования, удается найти область низких положительных значений SI_{St} , например, $SI_{St} = 0.2$, при котором еще сохраняется термодинамическая вероятность образования фазы струвита, но движущая сила процесса кристаллизации становится весьма низкой. Расчеты показывают, что этим условиям соответствуют значения концентраций Mg^{2+} , NH_4^+ и PO_4^{3-} в жидкой фазе, равные $9\cdot 10^{-4}$, $1.0\cdot 10^{-3}$ и $8\cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹, или 22, 17 и 79 мг·л⁻¹.

Уместно обратить внимание на ожидаемое расхождение расчетных и экспериментальных данных по содержанию ионов Mg^{2+} , NH_4^+ и PO_4^{3-} в жидкой фазе, и это объясняется не только возможностью торможения процесса из-за очень низкой движущей силы, например при $SI_{St} = 0.20$, но и по причине осаждения струвита — соединения с очень выраженной метастабильностью, выделение которого из жидкой фазы не привет к установлению истинного равновесия между твердой фазой и маточным раствором. Вместе с тем ожидается также повышение глубины выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных фаз при осаждении струвита с использованием в качестве реагента активной формы промежуточного продукта. Поэтому при решении задачи по повышению глубины очистки водных сред от NH_4^+ и PO_4^{3-} особое внимание уделено эксперименту.

При проведении эксперимента предусматривалось сравнение степени извлечения NH_4^+ из водной среды при осаждении струвита в близких условиях (исходный состав растворов, pH), но с использованием реагентов при осаждении струвита в двух разных вариантах: соли MgCl_2 и $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и такие же соли и в тех же количествах, но переработанные в форму промежуточного продукта (см. таблицу). Индивидуальные условия: осаждение струвита при молярном соотношении

Сравнение двух вариантов извлечения NH_4^+ из водной фазы при осаждении струвита с различием в форме используемых реагентов: соли (MgCl_2 и Na_2HPO_4) и промежуточный продукт (ПрП), приготовленный при молярном соотношении Mg:P в системе 1.1:1

Массовое соотношение безводные соли:вода 1:4, температура $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$, исходная концентрация ионов аммония в водной фазе — $270 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$

Продолжительность осаждения струвита, мин		рН водной фазы до/после осаждения струвита		Степень извлечения NH_4^+ , %		Остаточная концентрация, NH_4^+ , $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$		Выход струвита по массе, %		Продолжительность индукционного периода,* мин
при использовании в качестве реагентов										
солей	ПрП	солей	ПрП	солей	ПрП	солей	ПрП	солей	ПрП	
90	10	8.10/8.04	8.11/8.01	22.0	81.0	70.0	17.1	79.43	80.00	25
90	7	8.73/8.66	8.72/8.61	60.0	98.1	36.0	1.7	99.70	99.80	3.5
90	7	9.26/9.20	9.28/9.18	63.0	98.7	33.3	1.2	99.43	99.60	Не обнаружено

* Проявляется только при использовании солей.

$\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$, равном 1:1:1, исходные рН водной фазы 8.10–8.11, 8.72–8.73 и 9.26–9.28, температура $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Особые условия приготовления промежуточного продукта: молярное соотношение Mg:P равно 1:0.73, доля воды в составе соответствует $n = 5.4$, температура $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

При исходных значениях рН растворов 8.72–8.73 и 9.26–9.28 получены наиболее высокие значения степени извлечения NH_4^+ из водной фазы: 60.0–63.0% в варианте с использованием в качестве реагентов при осаждении струвита солей Mg и P и 98.1–98.7% в варианте при осаждении с помощью промежуточного продукта. Однако при рН 8.10–8.11 для обоих вариантов отмечено существенное снижение степени извлечения NH_4^+ , соответственно до 22.0 (соли) и 81.0% (промежуточный продукт). При значениях рН на уровне 8.26/8.66 и 9.26/9.20 (до/после осаждения струвита) в варианте с использованием для осаждения традиционных солей остаточные концентрации NH_4^+ в водной фазе составляют 33.3–36.0 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, что выше, чем соответствующее оценочное расчетное значение (17 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$). При использовании для осаждения струвита промежуточного продукта в аналогичных условиях по рН остаточная концентрация NH_4^+ в водной фазе составила 1.2–1.7 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, что можно объяснить его особой активностью как реагента при осаждении струвита.

Дополнительно был проведен двухступенчатый эксперимент, в котором провели обычное осаждение струвита с помощью солей Mg и P (первая ступень) и далее ввели в водную фазу промежуточный продукт в количестве, эквимолярном по отношению к NH_4^+ , оставшемуся в водной фазе (вторая ступень), и вновь определили остаточную концентрацию NH_4^+ в растворе в условиях эксперимента. При осаждении струвита соблюдались условия: исходные концентра-

ции в воде: $[\text{NH}_4^+] = 213 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 256 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, рН 9.5, температура $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Молярное соотношение Mg:N:P, равное 1.2:1:1, соответствовало исходной концентрации NH_4^+ в растворе на каждой стадии. Условия приготовления промежуточного продукта были такими же, как в одностадийном процессе. Полученные результаты: на первой стадии процесса осаждения концентрация NH_4^+ понизилась с 213 до 14 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, на второй — произошло дальнейшее понижение концентрации NH_4^+ до $0.5 \pm 0.2 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Таким образом, эксперимент подтверждает возможность образцов активного промежуточного продукта направлять процесс формирования метастабильного струвита при осаждении по энергосберегающему пути.

Выводы

Определены условия приготовления активного промежуточного продукта как реагента при осаждении струвита путем смешения Mg- и P-содержащих солей и ограниченного количества воды и показано, что при соблюдении таких условий удастся в ходе фазообразования осуществить процесс нуклеации на основе ионной ассоциации пренуклеационных кластеров без образования в системе $\text{Mg}^{2+}-\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ поверхности раздела фаз жидкость–твердое тело, о чем свидетельствует формирование продукта нуклеации, характеризующегося рентгеноаморфным состоянием и обладающего свойствами супрамолекулярного геля.

Показано, что в целом условия получения активного промежуточного продукта включают:

— выбор массового отношения безводные соли: вода в интервале 4–9;

— установление молярного соотношения Mg:P в исходном растворе при осаждении струвита, включая содержание ионов PO_4^{3-} , уже присутствующих

в растворе помимо представленных в составе промежуточного продукта, на уровне 1.1:1;

— выполнение операции смешения солей и воды в течение около 2 мин при интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки около 600 об·мин⁻¹), ограничение периода времени до использования промежуточного продукта при осаждении струвита продолжительностью 10 мин;

— проведение репульсации промежуточного продукта в двукратном количестве воды (перемешивание в течение 30 с) перед его использованием;

— применение при приготовлении промежуточного продукта температуры $20 \pm 1^\circ\text{C}$, но возможность ее повышения вплоть до 70°C с учетом специальных технологических требований.

Подтверждена возможность замены реактивных солей Mg и P при получении промежуточного продукта соответственно бишофитом ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) технической квалификации и продуктами нейтрализации H_3PO_4 , используемой для производства удобрений, Na_2CO_3 или щелочами NaOH/KOH .

При использовании активного промежуточного продукта в качестве реагента для осаждения струвита удалось повысить степень извлечения NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных растворов до уровня 95.6–99.9% для NH_4^+ и 95.0–98.1% для PO_4^{3-} , не прибегая к применению избытка реагентов.

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] Robles A., Aguado D., Barat R., Borrás., Bouzas A., Giménez J.B., Martí N., Ribes J., Ruano M.V., Serralta J., Ferrer J., Seco A. New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy // *Biores. Technol.* 2020. ID 122673. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122673>
- [2] Siciliano A., Limonti C., Curcio G.M., Molinari R. Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater // *Sustainability.* 2020. V. 12. N 18. ID 7538. <https://doi.org/10.3390/su12187538>
- [3] Lorick D., Macura B., Ahlström M., Grimvall A., Harder R. Effectiveness of struvite precipitation and ammonia stripping for recovery of phosphorus and nitrogen from anaerobic digestate: A systematic review // *Environ. Evid.* 2020. V. 9:27. <https://doi.org/10.1186/s13750-020-00211-x>
- [4] Perera M. K., Englehardt J. D., Dvorak A. C. Technologies for recovering nutrients from wastewater: A critical review // *Environ. Eng. Sci.* V. 36. N 5. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0436>
- [5] Talboys P. J., Heppell J., Roose T., Healey J. R., Jones D. L., A Withers P. J. Struvite: A slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? // *Plant Soil.* 2016. V. 401. P. 109–123. <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2747-3>
- [6] Son D. J., Kim W. Y., Jung B. R., Hong K. H. Removal of nitrogen and phosphate from fertilizer industry wastewater by magnesium ammonium phosphate formation and electrochemical treatment // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019. V. 14. P. 3153–3167. <https://doi.org/10.20964/2019.04.45>
- [7] Phu D. H., Ngoc L. T., Tu L. N. Q., Hieu D. T. M., Long N. Q., Le M. V. Simultaneous recovery of phosphorus and nitrogen from inorganic fertilizer wastewater // *J. Appl. Sci. Eng.* 2021. V. 25. N 2. P. 673–684. [https://doi.org/10.6180/jase.202208_25\(4\).0013](https://doi.org/10.6180/jase.202208_25(4).0013)
- [8] Ширинова Д. Б. Очистка слабоминерализованных сточных вод в производстве фосфорных удобрений // *Евраз. науч. журн.* 2016. № 2. <https://journalpro.ru/pdf-article/?id=2757>
- [9] Пат. RU 2716048 C1 (опубл. 05.03.2020). Способ переработки отходов солевых растворов, содержащих смесь сульфатов и нитратов аммония и натрия.
- [10] Kuznetsova Yu. V., Volkhin V. V., Poylov V. Z., Permyakova I. A. Nitrogen and phosphorus recycling in complex processing of highly concentrated salt solutions, by precipitation of ammonium and phosphate ions in the form of struvite // *The XII Int. conf. on chemistry for young scientists.* Saint Petersburg, 6–10 september 2021. Book of abstracts. P. 270. <https://mendeleev-spbu.com>
- [11] Huang A. H., Liu J. C. Removal of ammonium as struvite from wet scrubber wastewater // *Water Air and Soil Poll.* 2014. V. 225. N 8. ID 2062. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2062-2>

[1] Robles A., Aguado D., Barat R., Borrás., Bouzas A., Giménez J.B., Martí N., Ribes J., Ruano M.V.,

- [12] Li Z., Ren X., Zuo J., Liu Y., Duan E., Yang J., Chen P., Wang Y. Struvite precipitation for ammonia nitrogen removal in 7-aminocephalosporanic acid wastewater // *Molecules*. 2012. V. 17. N 2. P. 2126–2139. <https://doi.org/10.3390/molecules17022126>
- [13] Warmadewanthi, Liu J. C. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater // *Separ. Purific. Tech.* 2009. V. 64. N 3. P. 368–373. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.040>
- [14] 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>
- [15] Muhmood A., Lu J., Dong R., Wu S. Formation of struvite from agricultural wastewaters and its reuse on farmlands: Status and hindrances to closing the nutrient loop // *J Environ. Manage.* 2019. V. 230. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.030>
- [16] Fattah K. P. Assessing struvite formation potential at wastewater treatment plants // *Int. J. Environ. Sci. Devel.* 2012. V. 3. N 6. P. 548–552. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2012.V3.284>
- [17] Lin Q., Chen Z., Liu J., Tang B., Ye J., Zhang L. Optimization of struvite crystallization to recover nutrients from raw swine wastewater // *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 56. P. 3106–3112. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.963686>
- [18] Sanghavi R. J., Dobariya R., Bhatti S., Kumar A. Preparation of high-purity magnesium-ammonium-phosphate fertilizer using sea bittern and industrial waste streams // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2020. V. 27. N 7. P. 7720–7728. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07445-4>
- [19] Gebauer D., Kellermeier M., Gale J. D., Bergström L., Cölfen H. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallization // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 2348–2371. <https://doi.org/10.1039/C3CS60451A>
- [20] John C. Mergo III, Seto J. On simulating the formation of structured, crystalline systems via non-classical pathways // *Front Mater.* 2020. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00075>
- [21] Habraken W. J. E. M., Tao J., Brylka L. J., Friedrich H., Bertinetti L., Schenk A. S., Verch A., Dmitrovic V., Bomans P. H. H., Frederik P. M., Laven J., Schoot P., Aichmayer B., With G., DeYoreo J. J., Sommerdijk N. A. J. M. Ion-association complexes unite classical and non-classical theories for the biomimetic nucleation of calcium phosphate // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. ID 1507. <https://doi.org/10.1038/ncomms2490>
- [22] Кузнецова Ю. В., Вольхин В. В., Пермякова И. А. Синтез струвита в водно-солевых системах в условиях возможности образования конкурирующих фаз кристаллогидратов фосфатов магния разного состава // *ЖПХ*. 2021. Т. 94. № 10–11. С. 1283–1296. <https://doi.org/10.31857/S0044461821100030> [Kuznetsova Yu. V., Vol'khin V. V., Permyakova I. A. Synthesis of struvite in aqueous-salt systems in which competing phases of magnesium phosphate crystal hydrates of different compositions can be formed // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. N 11. P. 1469–1482. <https://doi.org/10.31857/S0044461821100030>].
- [23] Jensen A. C. S., Imberti S., Parker S. F., Schneck E., Politi Y., Fratzl P., Bertinetti L., Habraken W. J. E. M. Hydrogen bonding in amorphous calcium carbonate and molecular reorientation induced by dehydration // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. N 6. P. 3591–3598. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10459>
- [24] Demichelis R., Raiteri P., Gale J. D., Quigley D., Gebauer D. Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers // *Nature Commun.* 2011. V. 2. P. 590–590. <https://doi.org/10.1038/ncomms1604>
- [25] Majzlan J. Processes of metastable-mineral formation in oxidation zones and mine waste // *Mineralogical Magazine*. 2020. V. 84. N 3. P. 367–375. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.19>
- [26] Mathew M., Kingsbury P., Takagi S., Brown W. E. A new struvite-type compound, magnesium sodium phosphate heptahydrate // *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 1982. V. 1. N 38. P. 40–44. <https://doi.org/10.1107/S0567740882002003>
- [27] Britvin S. N., Ferraris G., Ivaldi G., Bogdanova A. N., Chukanov N. V. Cattite, Mg₃(PO₄)₂·22H₂O, a new mineral from Zhelezny Mine (Kovdor Massif, Kola Peninsula, Russia) // *Neues J. Mineral. Monat. Jg.* 2002. V. 4. P. 160–168. <https://doi.org/10.1127/0028-3649/2002/2002-0160>
- [28] Dawn A. Supramolecular gel as the template for catalysis, inorganic superstructure, and pharmaceutical crystallization // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. N 3. P. 781–803. <https://doi.org/10.3390/ijms20030781>
- [29] Tonetti A. L., de Camargo C. C., Guimarães J. R. Ammonia removal from landfill leachate by struvite formation: An alarming concentration of phosphorus in the treated effluent // *Water Sci. Technol.* 2016. V. 74. N 12. P. 2970–2977. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.490>
- [30] Camargo C. C., Guimarães J. R., Tonetti A. L. Treatment of landfill leachate: Removal of ammonia by struvite formation // *Water SA*. 2014. V. 40. N 3. P. 491–494. <https://doi.org/10.4314/wsa.v40i3.12>
- [31] 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. N 12. P. 2724–2732. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.184>