

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СТРУВИТА ИЗ НАСЫЩЕННОЙ ВОДЫ КИСЛОТНЫХ СКРУББЕРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АММИАКА

© Ю. В. Кузнецова, И. А. Пермякова, Г. В. Леонтьева, В. В. Вольхин

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29
E-mail: julietta44perm@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 июля 2023 г.
После доработки 23 ноября 2023 г.
Принята к публикации 20 декабря 2023 г.

Применение метода химического осаждения для получения струвита при переработке насыщенной аммиаком жидкой фазы мокрых кислотных скрубберов вызывает трудности, поскольку эта фаза представляет собой кислый раствор соли аммония, и для осаждения струвита требуется совмещение операций введения в раствор солей, содержащих ионы магния и фосфата, и его нейтрализации, что обычно приводит к появлению в осадке струвита примеси конкурирующих фаз ньюберита ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) и бобьерита ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$). Чистая фаза струвита была получена за счет быстрой нейтрализации кислого раствора с полным набором фазообразующих ионов, необходимых для формирования кристаллической решетки струвита. На основе результатов проведенного исследования определены условия, позволяющие достигнуть высокого практического выхода струвита (98% и выше) и получения его без примеси посторонних фаз при молярном соотношении в реакционной среде Mg:N:P 1.2:1:1, близком к его стехиометрическому составу. Условия достижения такого результата включают ограничение pH не выше 3.8 при приготовлении реакционной среды, продолжительность процесса нейтрализации составляет от 10 до 45 с, осаждение струвита при pH в области 8.5–9.5.

Ключевые слова: струвит; химическое осаждение; вода кислотных скрубберов; стадия нейтрализации
DOI: 10.31857/S0044461823060051; EDN: SZDIQD

Мокрые кислотные скрубберы позволяют решать технологические задачи по очистке вентиляционного воздуха предприятий промышленности и животноводства, что делает возможным утилизировать образующиеся в скрубберной воде ионы NH_4^+ с получением азотных удобрений [1]. Современные скрубберы демонстрируют высокую эффективность при поглощении аммиака (более 95%). Показана возможность производства на основе H_2SO_4 -содержащей скрубберной воды жидкого удобрения, содержащего

$(NH_4)_2SO_4$ [2], и твердого удобрения, содержащего струвит, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ [3]. В последнем варианте применена технология химического осаждения струвита из скрубберной воды, насыщенной аммиаком.

Технология химического осаждения струвита проста в осуществлении и широко используется для его производства [4]. Однако данная технология имеет ряд недостатков: не обеспечивается полнота осаждения струвита и не достигается стехиометрический состав $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ при осаждении без исполь-

зования избытка фазообразующих ионов Mg^{2+} и (или) PO_4^{3-} [5]. Предложено решение этой задачи за счет использования при осаждении струвита активного реагента, образованного ионно-ассоциированными кластерами в высококонцентрированном растворе солей магния и фосфата [6]. При использовании активного реагента в технологии осаждения струвита происходит интенсификация зародышеобразования осадка и быстрое завершение стадии его формирования с получением качественного продукта. Указанная технология реализуется только в щелочных средах, в то время как вода мокрых скрубберов характеризуется присутствием избытка кислоты, и поэтому требуется адаптация технологии осаждения струвита к кислым средам. Возможным вариантом осаждения струвита из кислых сред становится процесс нейтрализации скрубберных вод с помощью NaOH, но при этом может происходить образование не только струвита, но и конкурирующих с ним фаз — бобьериита ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) и ньубериита ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) [7, 8].

Цель работы — повышение эффективности процесса химического осаждения струвита при переработке жидкой фазы мокрых кислотных скрубберов, насыщенной аммиаком из воздушной среды.

Задачами работы являлись получение струвита без примеси конкурирующих фаз при нейтрализации кислой скрубберной воды, содержащей NH_4^+ , за счет осуществления быстрой нейтрализации раствора с использованием концентрированного раствора щелочи (1–2 М NaOH). Также поставлена задача провести замену H_2SO_4 в скрубберной жидкой фазе на H_3PO_4 и таким путем предотвратить накопление в стоке большого количества сульфатов. H_3PO_4 , как и H_2SO_4 , рекомендована для поглощения аммиака в кислотных скрубберах [9].

Экспериментальная часть

Антигололедный реагент Аквайс (бишофит, 98.41 мас% $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, ООО «ВВ-Строй Групп»), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч., ЗАО «Вектон»), NaOH (ч.д.а., ПО «УфаХимПроект»), $NH_4H_2PO_4$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), H_3PO_4 (73%, техн., марка Б, сорт 1, ООО «Альмера Групп»), $NaH_2PO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»), $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»).

Анализ состава жидких фаз проводили с использованием спектрофотометра UNICO ЮНИКО 1201 (UNITED PRODUCTS & INSTRUMENTS). Определение остаточной концентрации NH_4^+ в жидкой фазе фильтрата проводили в соответствии с ре-

комендациями.* 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.

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 с Cu-анодом, излучение $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54060$ нм), скорость сканирования 0.5 град·мин⁻¹.

Выявление структурных аналогов струвита и примеси ньубериита в продуктах осаждения проводили с помощью Фурье-ИК-спектроскопии. Использовали Фурье-спектрометр Nicolet 380 (Thermo Scientific), образцы таблетировали с KBr. Для навесок использовали прецизионные весы Excellence Plus XP204S (Mettler Toledo), погрешность 0.2 мг.

Для определения распределения частиц по размерам воздушно-сухих порошкообразных образцов струвита использовали метод лазерной дифракции, анализатор MasterSizer 2000 (Malvern), который позволяет для частиц любой формы получить значение среднего диаметра сферы эквивалентного объема D (4.3).

Оценку средних значений линейных размеров частиц L_{av} и изучение морфологии частиц проводили с помощью микроскопа Микромед ПОЛАР 1 (ООО «НТ»). Для вычисления значений L_{av} использовали программное обеспечение SIAMS 800.

Вычисление индекса пересыщения растворов по отношению к струвиту и другим фосфатам магния SI_i проводили с помощью программного продукта Visual MINTEQ Version 3.1.***

Нейтрализацию подготовленной реакционной среды проводили с помощью раствора 0.1–0.2 М NaOH, интенсивность перемешивания при нейтрализации 100 об·мин⁻¹. Результаты эксперимента при осаждении струвита оценивали по величине извлечения

* 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.

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

из жидкой фазы ионов аммония $\varphi(\text{NH}_4^+)$ (%), так как только струвит в отличие от конкурирующих фаз содержит NH_4^+ . Продолжительность процесса нейтрализации τ (с). Для эксперимента выбраны растворы с исходным содержанием ионов аммония $[\text{NH}_4^+]_{\text{init}}$ в диапазоне 500–8000 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, температура $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Осаждение струвита проводили при разных значениях pH_{sed} в интервале 9.5–6.5. Для всех видов растворов, используемых в эксперименте, проводили вычисление значений индекса пересыщения по отношению к струвиту SI_{St} .

Эксперименты проведены в трех повторностях, в результатах представлены средние значения. Ошибка среднего составляет не более 5%.

Обсуждение результатов

Для определения возможности получения чистой фазы струвита при переработке кислой насыщенной аммиаком скрубберной воды важно приготовить на ее основе реакционную среду, содержащую весь набор фазообразующих ионов в количестве, близком к стехиометрическому в составе струвита, не допуская на подготовительной стадии образования в растворе твердых фаз. В кислой среде ионы магния и аммония имеют наиболее вероятное состояние в форме $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и NH_4^+ , которое соответствует их состоянию в кристаллической решетке струвита, в отличие от нейтральной и щелочной сред, где азот представлен частично в форме NH_3 . Таким образом, фазообразующие ионы, находящиеся в кислой среде, оказываются подготовленными для формирования кристаллической решетки струвита по сравнению с их формами в нейтральной и щелочной средах, и есть основания предполагать, что при соответствии форм фазообразующих ионов в жидкой и твердой фазах произойдет ускорение процесса фазообразования при осаждении струвита.

Появляется возможность ограничения действия лимитирующих факторов, тормозящих поступление ионов для образования кристаллической решетки, за счет устранения необходимости изменения их формы в реакционной среде, что сокращает время, необходимое для формирования твердой фазы, а склонность к быстрому фазообразованию свойственна метастабильным соединениям, к которым относится струвит.

Сохранение такого кислого раствора в гомогенном состоянии контролируется предельным значением pH , превышение которого должно привести к образованию твердых фаз. Поэтому проведен эксперимент по определению значений pH , соответствующих переходу гомогенной системы в гетерогенную.

При подготовке состава реакционной среды к осаждению струвита в кислую скрубберную воду, содержащую NH_4^+ , ввели дополнительно MgCl_2 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ и сформировали водно-солевую систему $\text{Mg}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{HPO}_4^{2-}-\text{PO}_4^{3-}-\text{Na}^+-\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ при молярном соотношении $\text{Mg}:\text{N}:\text{P}$, равном 1.2:1:1, что близко к стехиометрии состава струвита. Это соотношение сохранялось постоянным в серии экспериментов, но содержание фазообразующих ионов в растворе в разных опытах устанавливали различным, что отражает переменную концентрацию солей в воде разных скрубберов. Поскольку молярное соотношение $\text{Mg}:\text{N}:\text{P}$ в растворах поддерживали постоянным, в качестве представляемой величины содержания фазообразующих элементов в системе достаточно выбрать концентрацию лишь одного элемента, в данной работе это концентрация ионов аммония $[\text{NH}_4^+]_{\text{init}}$. Результаты эксперимента, выполненного при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$, представлены в форме зависимости предельно допустимых для сохранения гомогенного состояния растворов значений pH от концентрации $[\text{NH}_4^+]_{\text{init}}$ ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$) (рис. 1).

Допустимое для сохранения в гомогенном состоянии растворов значений pH ограничивается интервалом 3.87–4.28, несмотря на изменение $[\text{NH}_4^+]_{\text{init}}$ от 8000 до 1000 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$, и для упрощения выбора допустимого уровня повышения pH гомогенных растворов рекомендовано руководствоваться значением pH 3.8.

При проведении стадии быстрой нейтрализации скрубберной воды важно было обеспечить преимущественное осаждение струвита стехиометрического состава, не прибегая к дополнительному избытку каких-либо фазообразующих ионов.

Такой результат удалось получить лишь в определенных условиях. Продолжительность процесса нейтрализации реакционной среды τ (с) должна ограничиваться пределами от 10 до 45 с, а оптимальные

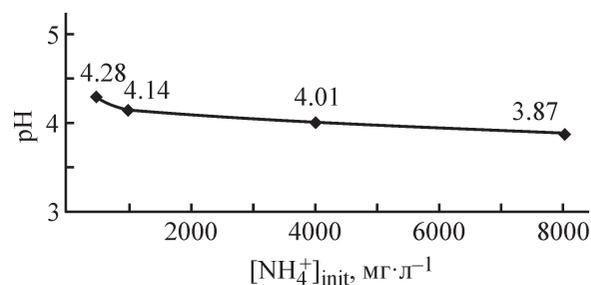


Рис. 1. Предельно допустимые значения pH для сохранения растворов моделей кислых скрубберных вод в гомогенном состоянии при разных исходных содержаниях Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , выраженных значениями $[\text{NH}_4^+]_{\text{init}}$, при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

для осаждения струвита pH_{sed} находятся в интервале 8.5–9.5. Результаты экспериментов обобщены на рис. 2.

Показана возможность преимущественного осаждения струвита за счет быстрой нейтрализации раствора, содержащего фазообразующие для струвита ионы. Более 98% NH_4^+ можно перевести из жидкой фазы в осадок при τ не более 45 с. Такой результат достигается при pH_{sed} 9.5. Высокая концентрация $[NH_4^+]_{init} = 8000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ способствует образованию осадка струвита. Понижение концентрации $[NH_4^+]_{init}$ до $500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ приводит к небольшому снижению величины $\varphi(NH_4^+)$ до 98.0%. При понижении pH_{sed} до 8.5 результаты $\varphi(NH_4^+) \approx 98\%$ и τ до 45 с сохраняются только для $[NH_4^+]_{init} = 8000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Но при $[NH_4^+]_{init} = 500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ достаточно высокое значение $\varphi(NH_4^+) \approx 97\%$ достигается лишь при $\tau = 10$ с.

Наблюдается корреляция между наиболее высокими значениями индекса пересыщения раствора по отношению к струвиту SI_{St} (6.24 и 5.60) и $\varphi(NH_4^+)$ (>98% и 97%).

Известно, что струвит может осаждаться при $pH \geq 6.5$ [10]. При pH_{sed} 6.5 и $[NH_4^+]_{init}$, равных 8000 и $500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, подтвердилась возможность осаждения струвита, но коэффициент $\varphi(NH_4^+)$ упал до уровня ниже 10% (рис. 2). Причиной такого результата стала очень высокая растворимость струвита в слабокислой среде, что подтверждается низким практическим выходом струвита: 11.0 и 7.9% соответственно при значениях $[NH_4^+]_{init}$, равных 8000 и $500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Величина $\varphi(NH_4^+)$ при осаждении струвита из раствора, содержащего фазообразующие элементы в молярном соотношении Mg:N:P, равном 1.2:1:1, дает представление об осаждении струвита, но для более

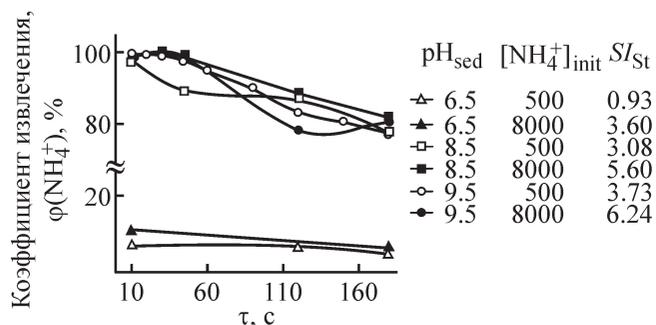


Рис. 2. Коэффициент извлечения при осаждении струвита в зависимости от продолжительности стадии нейтрализации модели скрубберной воды τ .

pH_{sed} — pH при осаждении, $[NH_4^+]_{init}$ — исходная концентрация ионов аммония ($\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$), SI_{St} — индекс пересыщения по отношению к фазе струвита.

детального исследования фазового состава продуктов осаждения применены методы РФА и Фурье-ИК-спектроскопии (ИКС).

Данные, полученные с помощью РФА, подтвердили образование кристаллической решетки струвита у образца 1 (рис. 3), приготовленного при следующих условиях: pH_{sed} 8.5, $\tau = 45$ с, $[NH_4^+]_{init} = 8000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, коэффициент извлечения аммония из жидкой фазы при синтезе образца $\varphi(NH_4^+) = 98.3\%$. Параметры орторомбической решетки составили: $a = 6.947 \text{ \AA}$, $b = 6.137 \text{ \AA}$, $c = 11.216 \text{ \AA}$. Соответствующие значения параметров кристаллической решетки стандартного образца струвита: $a = 6.941 \text{ \AA}$, $b = 6.137 \text{ \AA}$, $c = 11.199 \text{ \AA}$.

Образец 2, приготовленный при следующих условиях: pH_{sed} 8.5, $\tau = 10$ с, $[NH_4^+]_{init} = 8000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, — также имеет структуру струвита, характеризуется значением $\varphi(NH_4^+) = 98.9\%$. Параметры орторомбической решетки $a = 6.941 \text{ \AA}$, $b = 6.137 \text{ \AA}$, $c = 11.190 \text{ \AA}$ сохранились близкими к параметрам стандартного образца.

Полный набор рефлексов на рентгенограмме образца 2 повторяется таким, как на рентгенограмме образца 1. Почти все условия приготовления образца 3 такие же, как при приготовлении образца 1, кроме одного: $\tau = 120$ с, т. е. не соблюдено условие быстрой нейтрализации реакционной среды при синтезе струвита. Это привело к снижению величины $\varphi(NH_4^+)$ до 90.1% (рис. 2). Однако структура типа струвита при этом сохранилась. Несмотря на снижение содержания NH_4^+ в составе струвита, для него подтверждается орторомбическая решетка струвита, пространственная группа $P_{mn}2_1$, но несколько возрастают параметры кристаллической решетки: $a = 6.952 \text{ \AA}$, $b = 6.145 \text{ \AA}$, $c = 11.224 \text{ \AA}$, что свидетельствует об увеличении межатомных расстояний в твердой фазе. При этом полный набор рефлексов на рентгенограмме образца 3 повторяется таким, как на рентгенограмме образца 1.

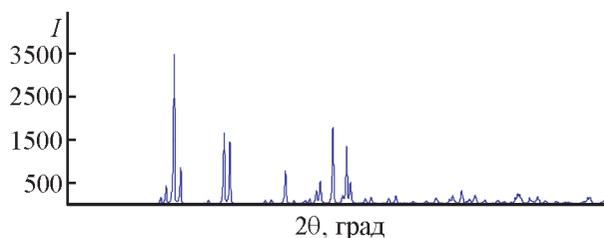


Рис. 3. Рентгенограмма образца 1 продукта осаждения в системе $MgCl_2-NH_4H_2PO_4-NaOH-H_2O$.

Условия приготовления образца: pH_{sed} 8.5, $\tau = 45$ с, $[NH_4^+]_{init} = 8000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, $\varphi(NH_4^+) = 98.3\%$.

Подобный результат был объяснен в работе [8], он обусловлен образованием структурного аналога струвита, который имеет переменный состав $Mg(NH_4)_{(1-x)}N_xPO_4 \cdot (6+x)H_2O$, где $0 < x < (0.63-0.67)$, за счет изоморфного замещения $NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ - H_2O$, и образуется струвит с пониженным содержанием NH_4^+ и повышенным содержанием кристаллизационной воды.

Использование ИК-спектроскопии позволило расширить возможности исследования фазового состава осадков, приготовленных при продолжительности процесса нейтрализации $\tau > 45$ с. В этих условиях метастабильный струвит уже проявляет склонность к фазовой трансформации.

ИК-спектры осадков удобны для оценки содержания в образцах NH_4^+ (полоса поглощения при

1436 см^{-1} с плечом при 1469 см^{-1}). Так, образец, приготовленный в условиях $pH_{\text{sed}} 8.5$, $[NH_4^+]_{\text{init}} = 8000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, $\tau = 45$ с, характеризуется высокой интенсивностью полосы поглощения при 1469 см^{-1} (рис. 4, спектр 1), при условии $pH_{\text{sed}} 9.5$, $[NH_4^+]_{\text{init}} = 500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, $\tau = 120$ с интенсивность полосы поглощения при 1469 см^{-1} существенно снизилась (рис. 4, спектр 2). Обсуждаемая полоса поглощения в ИК-спектре почти полностью исчезает, если образец (рис. 4, спектр 3) приготовлен при условиях $pH_{\text{sed}} 9.5$, $[NH_4^+]_{\text{init}} = 500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, при $\tau = 180$ с. Отнесение полос поглощения в спектре струвита проведено согласно публикации [11].

Увеличение продолжительности процесса нейтрализации привело к появлению фазы ньюберрита: в осадке (рис. 4, спектр 4) наряду с основной фазой

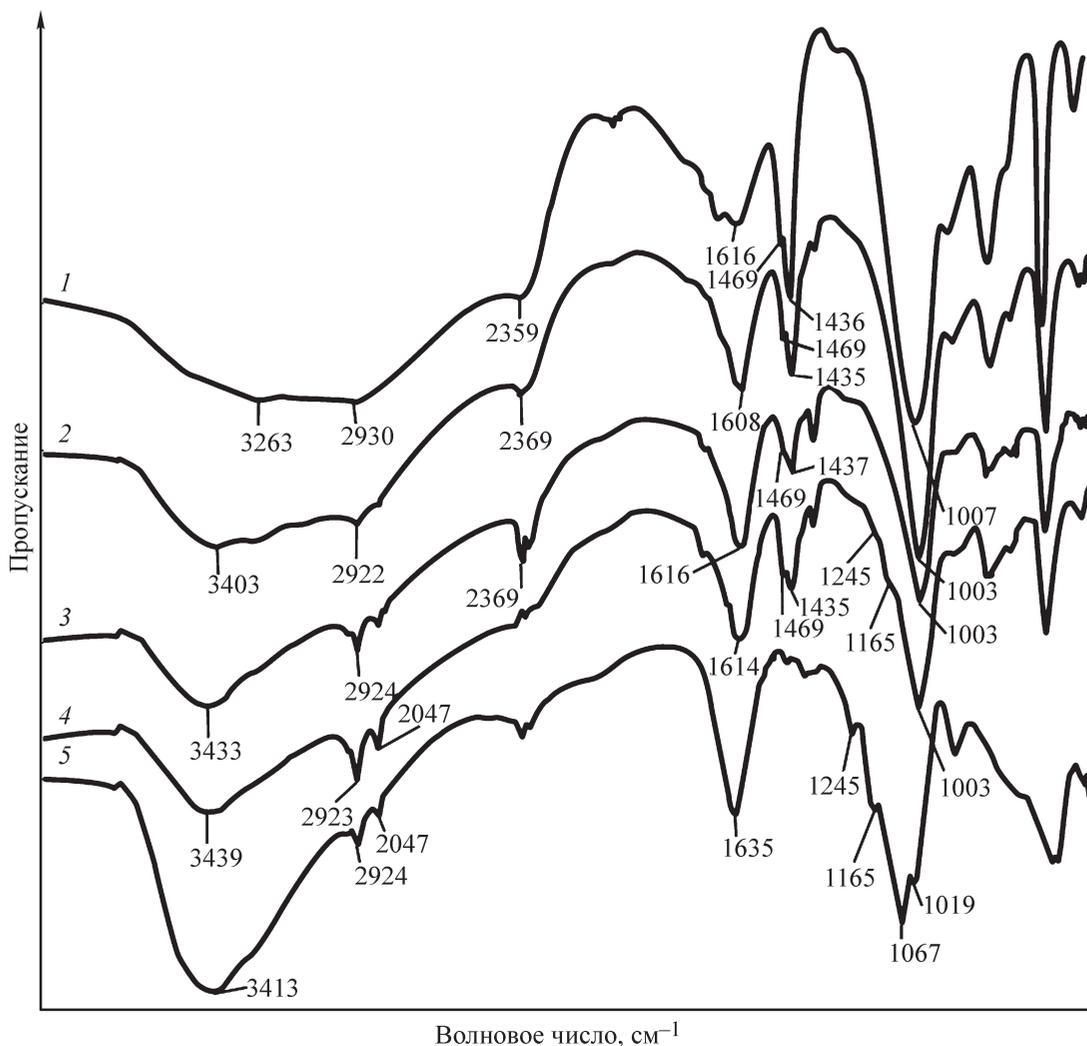


Рис. 4. Зависимость ИК-спектров образцов осадков от их фазового состава.

Условия приготовления образцов: 1 — $pH_{\text{sed}} 8.5$, $\tau = 45$ с, $[NH_4^+]_{\text{init}} = 8000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$; 2 — $pH_{\text{sed}} 9.5$, $\tau = 120$ с, $[NH_4^+]_{\text{init}} = 500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$; 3 — $pH_{\text{sed}} 9.5$, $\tau = 180$ с, $[NH_4^+]_{\text{init}} = 500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$; 4 — $pH_{\text{sed}} 6.5$, $\tau = 180$ с, $[NH_4^+]_{\text{init}} = 500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$; 5 — $pH_{\text{sed}} 6.5$, $\tau = 360$ с, $[NH_4^+]_{\text{init}} = 500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

струвита образовалась примесь ньюбериита, а в осадке (рис. 4, спектр 5) фаза ньюбериита становится основной в его составе. Об этом свидетельствует соответствующее ослабление интенсивности полосы поглощения при 1436 см^{-1} , характерной для струвита, а также появление и усиление интенсивности полос поглощения при 1165 и 1245 см^{-1} , свойственных ИК-спектру ньюбериита (рис. 4, спектры 4, 5). Руководством для анализа ИК-спектра ньюбериита послужила работа [12].

Все приведенные результаты экспериментов по осаждению струвита получены при переработке насыщенной аммиаком H_3PO_4 -содержащей скрубберной воды. На ее примере показана эффективность применения быстрой нейтрализации ($\tau \leq 45$ с) при осаждении струвита из кислого раствора, приготовленного на основе скрубберной воды и содержащего набор фазообразующих ионов, необходимых для формирования структуры струвита. Однако результаты ранее опубликованных работ базируются на применении для поглощения аммиака H_2SO_4 -содержащих жидких сред, и именно они продолжают использоваться в настоящее время. Представляло интерес сравнить эффективность химического осаждения струвита с применением быстрой нейтрализации H_2SO_4 - и H_3PO_4 -содержащих моделей скрубберной воды. В обоих вариантах экспериментов молярное соотношение фазообразующих элементов Mg:N:P в реакционной среде устанавливали равным 1.2:1:1, а содержание фазообразующих ионов было переменным. Полученные результаты экспериментов приведены в таблице.

Результаты эксперимента подтвердили возможность применения процесса быстрой нейтрализации реакционной среды ($\tau = 20$ с) при переработке H_2SO_4 -скрубберной воды, коэффициент извлечения аммония из жидкой фазы $\varphi(\text{NH}_4^+) = 99.79\%$. В близких по условиям экспериментах по осаждению струвита из растворов, приготовленных на основе H_2SO_4 - и H_3PO_4 -содержащих типов скрубберной воды, получены практически одинаковые значения $\varphi(\text{NH}_4^+)$ — 99.79 и 99.80% соответственно. Кроме того, на примере переработки H_3PO_4 -содержащей модели скрубберной воды показано, что сокращение продолжительности процесса нейтрализации τ до ≤ 7 с при соблюдении других рекомендованных условий не приводит к дополнительному увеличению $\varphi(\text{NH}_4^+)$ и поэтому нецелесообразно для практического применения.

Решение задачи по созданию технологии химического осаждения струвита из насыщенной воды мокрых кислотных скрубберов поглощения аммиака на основе применения быстрой нейтрализации

реакционной среды, содержащей фазообразующие элементы в молярном соотношении Mg:N:P, равном 1.2:1:1, обеспечивает получение струвита в высоко-метастабильном состоянии. Увеличение продолжительности процесса нейтрализации до $\tau > 45$ с приводит к включению метастабильного струвита в процесс трансформации в более стабильные состояния, и это неизбежно должно сопровождаться изменением свойств полученных осадков, что подтвердилось результатами исследований.

В качестве общего результата дополнительных исследований выбран размер и морфология частиц осадков, полученных при варьировании ключевых параметров: SI_{St} и τ .

Размер частиц осадков струвита является важным показателем при его гранулировании в составе удобрений [13]. В исследованном образце струвита (рис. 5) более 95% объема частиц включены в мономодальное распределение по размерам гауссовского типа. По результатам обработки полученных данных средний объемный диаметр частиц $D(4.3) = 7.13$ мкм. Размер частиц, определенный методом микрофотографирования, составил 7.1 мкм. Осадки струвита такой морфологии подходят для приготовления гранулированного удобрения [14].

Результаты экспериментов, характеризующих зависимость среднего размера L_{av} (мкм) и морфологии частиц осадков струвита и некоторых производных от него фаз от условий их получения при разных значениях SI_{St} и τ (с), обобщены на рис. 6. Для оценки фазового состава образцов использованы данные РФА и ИКС.

Продукты осаждения с компактными частицами при L_{av} в интервале 4.6–9.0 мкм в наибольшей мере подходят для использования в процессе гранулирования, чем с частицами типа двойников и дендритов.

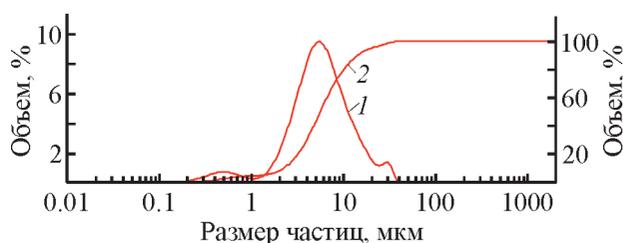


Рис. 5. Распределение частиц по размерам для образца струвита.

Условия приготовления: $\text{pH}_{\text{sed}} 9.5$, $\tau = 45$ с, $[\text{NH}_4^+]_{\text{init}} = 500\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

1 — зависимость в дифференциальной форме, 2 — зависимость в интегральной форме.

Условия: $\text{pH}_{\text{sed}} 9.5$, $\tau = 45$ с, $[\text{NH}_4^+]_{\text{init}} = 500\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, значение $SI_{St} = 3.73$.

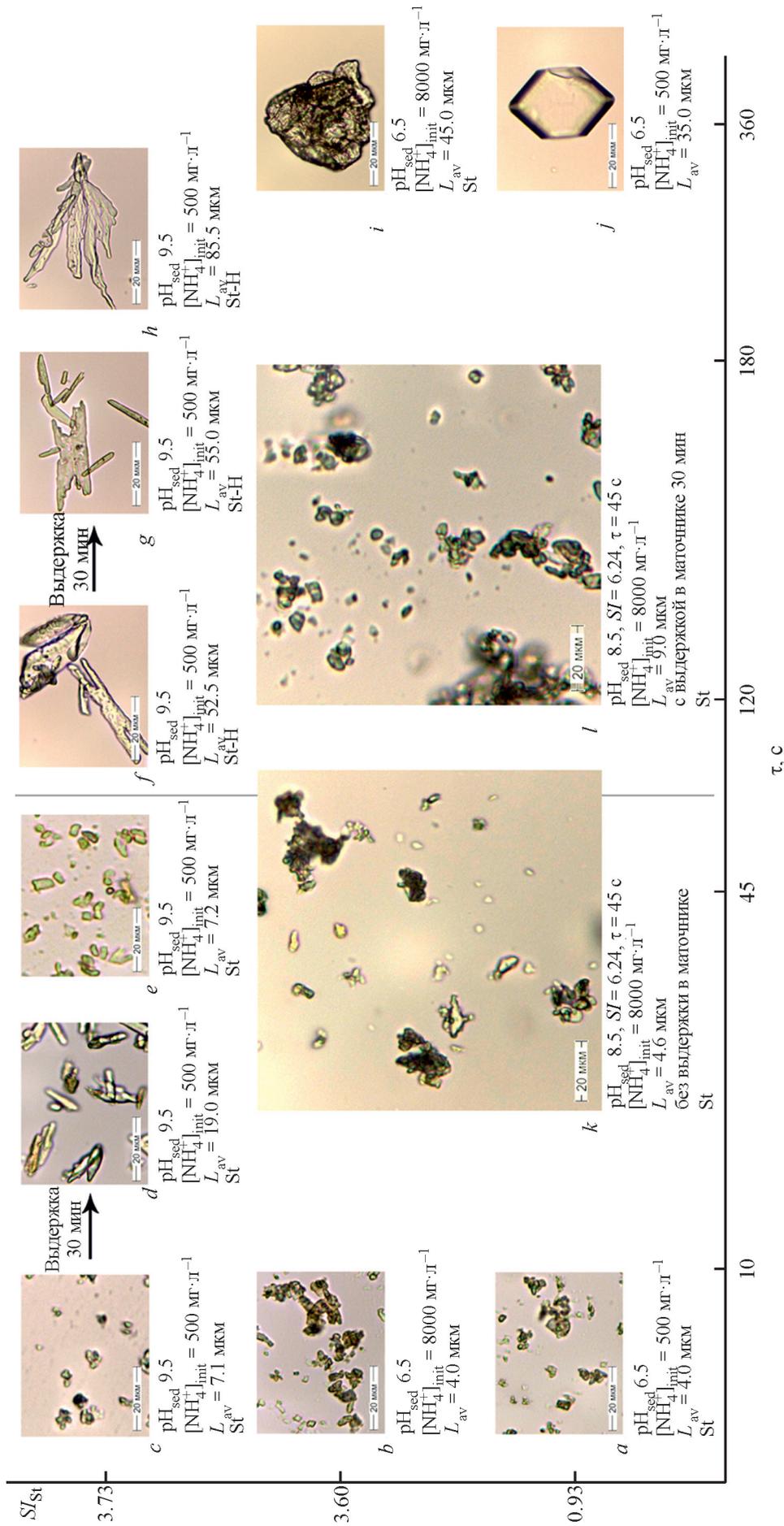


Рис. 6. Обобщенные результаты исследования влияния условий получения продуктов осаждения на их фазовый состав и свойства. Зоны осаждения продуктов разной дисперсности: средние размеры частиц от 4.0 до 19.0 мкм (a–e), средние размеры частиц от 35.0 до 85.5 мкм (f–j). В среднем поле рисунка приведены в укрупненном масштабе (k, l) морфология продуктов осаждения, отобранных для практического применения в соответствии с приемлемыми значениями $\varphi(NH_4^+)$ (%) и L_{av} (мкм).

Результаты извлечения $\varphi(\text{NH}_4^+)$, из H_2SO_4 - и H_3PO_4 -содержащих моделей скрубберной воды раствором NaOH^*

| Модель скрубберной воды | Источник Mg^{2+} и PO_4^{3-} | pH_{sed} | NaOH (1 М, 2 М) | Продолжительность процесса нейтрализации реакционной среды τ , с | Извлечение аммония, $\varphi(\text{NH}_4^+)$, % |
|--|---|--------------------------|--------------------------|---|--|
| H_2SO_4 (98%) 5.56 г, [NH_4^+] _{init} = 4000 мг·л ⁻¹ | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 27.04 г, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 17.32 г | 9.00 | 2 М | 20 | 99.79 |
| H_3PO_4 (75%) 1.81 г, [NH_4^+] _{init} = 500 мг·л ⁻¹ | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.39 г, H_3PO_4 | 9.50 | 1 М | 3 | 99.73 |
| H_3PO_4 (75%) 1.81 г, [NH_4^+] _{init} = 1000 мг·л ⁻¹ | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.63 г, H_3PO_4 | 9.50 | 1 М | 7 | 98.90 |
| H_3PO_4 (75%) 1.81 г, [NH_4^+] _{init} = 8000 мг·л ⁻¹ | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 54.10 г, H_3PO_4 | 8.50 | 2 М | 30 | 99.80 |

* Условия экспериментов: молярное соотношение фазообразующих элементов Mg:N:P в реакционной среде 1.2:1:1, перемешивание раствора при интенсивности вращения мешалки 100 об·мин⁻¹, при переменных значениях pH_{sed} и температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$, объем модели скрубберной воды 500 мл.

Показано также, что частицы струвита при выдержке в маточнике, например, в течение 30 мин сохраняют компактный вид, но за счет перекристаллизации при выдержке в маточнике их размер L_{av} увеличивается с 4.6 до 9.0 мкм, что делает возможным использовать процедуру изменения размеров частиц для регулирования эффективности высвобождения питательных веществ удобрениями, приготовленными на основе образцов струвита разной дисперсности [13].

Условия, которые позволяют формировать твердую фазу с размером частиц в интервале 4.6–9.0 мкм, оказались предпочтительными для образования осадка со структурой струвита (рис. 6, образцы *a–e*). А условия, которые позволяют формировать твердую фазу с размером частиц в интервале 35.0–85.5 мкм, не обеспечивают образование чистой фазы струвита. Так, образец *i*, осажденный при pH_{sed} 6.5, $\tau = 45$ с, [NH_4^+]_{init} = 8000 мг·л⁻¹, также имеет структуру струвита, но его выход по причине растворимости составляет лишь 11%. Образец, который также осажден при pH_{sed} 6.5, но при меньшей концентрации [NH_4^+]_{init} = 500 мг·л⁻¹, приобретает структуру ньюберииита (Nt). Остальные образцы *f–h* являются структурными аналогами струвита, но отличаются от него пониженным содержанием аммония, [NH_4^+] < 100%, и соответствующим входением в кристаллическую решетку пар $\text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$.

Выдержка осадка струвита в маточном растворе вызывает его перекристаллизацию, что демонстрируют образцы *c* и *d*. Размер частиц может повышаться в ходе перекристаллизации, и в рассматриваемом примере L_{av} увеличивается от 4 до 19 мкм.

Перспектива дальнейших исследований обусловлена возможностью применения метода быстрой

нейтрализации кислых растворов фазообразующих ионов для избирательного осаждения более широкого круга метастабильных соединений. С определенной уверенностью можно ожидать, что продолжительность процесса нейтрализации, рекомендованная на уровне 45 с для осаждения струвита, будет смещаться при изменении, например, таких факторов, как температура и интенсивность перемешивания реакционных сред при получении осадков.

Выводы

Быстрая нейтрализация реакционной среды, приготовленной на основе воды мокрых кислотных скрубберов поглощения аммиака и содержащей полный набор фазообразующих ионов, существенно сокращает продолжительность процесса зародышеобразования и формирования кристаллической решетки струвита. За счет быстрой нейтрализации практический выход струвита при осаждении составляет $\geq 98\%$, размер частиц варьируется в диапазоне 4.6–9.0 мкм.

Продолжительность процесса нейтрализации в пределах 10–45 с способствует высокому практическому выходу при осаждении струвита, но увеличение продолжительности до 60–360 с приводит к формированию твердых фаз с размером частиц в интервале 35.0–85.5 мкм и появлению в осадке примесей структурного аналога струвита и ньюберииита.

Соответствие формы ионов $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и NH_4^+ в кислом растворе и в кристаллической решетке струвита устраняет необходимость в ходе осаждения перехода $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$, что требуется при выделении струвита из нейтрального и слабощелочного раство-

ров, и тем самым способствует формированию струвита в метастабильной форме. Быстрая нейтрализация кислых растворов, приготовленных на основе скрубберных вод, оказывается эффективной при концентрации ионов NH_4^+ в интервале 500–8000 мг·л⁻¹.

При извлечении NH_4^+ на уровне $\geq 98\%$ как из H_2SO_4 -, так и из H_3PO_4 -содержащих скрубберных вод, предпочтение отдается H_3PO_4 -содержащей воде, так как при этом удается избежать образования отходов сульфата натрия.

Финансирование работы

Исследование проведено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации программы деятельности научно-образовательного центра мирового уровня «Рациональное недропользование».

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кузнецова Юлия Вячеславовна, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7063-8531>

Пермякова Ирина Александровна, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0304-0692>

Леонтьева Галина Васильевна, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-8250-7537>

Вольхин Владимир Васильевич, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6401-6958>

Список литературы

- [1] Manuzon R., Zhao L., Keener H., Darr M. A Prototype acid spray scrubber for absorbing ammonia emissions from exhaust fans of animal buildings // Transactions of the ASABE. 2007. V. 50. P. 1395–1407. <https://doi.org/10.13031/2013.23628>
- [2] Hadlocon L. J., Zhao L. Production of ammonium sulfate fertilizer using acid spray wet scrubbers // Agric. Eng. Int.: CIGR J. 2015. P. 41–51.
- [3] Huang A. H., Liu J. C. Removal of ammonium as struvite from wet scrubber wastewater // Water, Air, Soil Pollut. 2014. V. 225. ID 2062. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2062-2>
- [4] 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. P. 7720–7728. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07445-4>
- [5] 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>
- [6] Кузнецова Ю. В., Вольхин В. В., Пермякова И. А. Регенерация азота и фосфора при переработке водных отходов производства путем осаждения струвита с использованием в качестве реагента активного промежуточного продукта // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 4. С. 531–544. <https://doi.org/10.31857/S0044461822040156> [Kuznetsova Yu. V., Vol'khin V. V., Permyakova I. A. Recovery of nitrogen and phosphorus in processing of aqueous production wastes by precipitation of struvite using an active intermediate as a reagent // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 4. P.588–601. <https://doi.org/10.1134/S1070427222040164>].
- [7] Zhang S., Yao C., Feng X., Yang M. Repeated use of $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ residues for ammonium removal by acid dipping // Desalination. 2004. V. 170. P. 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2003.12.009>
- [8] 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/10.1134/S1070427221110021>].
- [9] Moore P. A., Li H., Burns R., Miles D., Maguire R., Ogejo J., Reiter M. S., Buser M. D., Trabue S. Development and testing of the ARS air scrubber: A device for reducing ammonia emissions from animal rearing facilities // Front. Sustain. Food Syst. 2018. V. 2. N 23. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00023>
- [10] Kim D., Min K., Lee K., Yu M., Park K. Y. Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater // Environ. Eng. Res. 2017. V. 22 (1). P. 12–18. <http://dx.doi.org/10.4491/eer.2016.037>
- [11] Kékedy-Nagy L., Abolhassani M., Bakovic S. I. P., Anari Z., Moore II J. P., Pollet B. G., Greenlee L. F. Electroless production of fertilizer (struvite) and hydrogen from synthetic agricultural wastewaters // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. N 44. P. 18844–18858. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07916>
- [12] Boonchom B. Kinetic and thermodynamic studies of $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ by non-isothermal decomposition data

- // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 98. P. 863–871.
<https://doi.org/10.1007/s10973-009-0108-2>
- [13] Кузнецова Ю. В., Пермякова И. А., Шергина Е. А., Леонтьева Г. В., Вольхин В. В. Струвит, полученный по модифицированной технологии, как основа экологически чистого MgNP-удобрения контролируемого действия // Экология и пром-сть России. 2023. Т. 27. № 6. С. 50–55.
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-6-50-55>
- [14] Пат. RU 2795310 С1 (опубл. 2.05.2023). Способ получения гранулированного органо-минерального комплексного удобрения пролонгированного действия.
-