Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет» (ФГАОУ ВО «ПНИПУ»)

На правах рукописи



Кузнецова Юлия Вячеславовна

МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СТРУВИТА

2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Вольхин В.В.

Пермь 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ **4**

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР **8**

1.1. Причины повышенного интереса к струвиту 8
1.2. Технологии, используемые при получении струвита и его аналогов 9
1.2.1. Химического осаждения струвита 9
1.2.2. Технология электрохимического осаждения 11
1.2.3. Технология механохимического скатывания 13
1.2.4. Технология биоминерализации 14
1.3. Сырьевые источники фазообразующих ионов 16
1.3.1. Источники аммония 16
1.3.2. Источники фосфата 18
1.3.3. Источники магния 21
1.4 Основные факторы, влияющие на полноту осаждения струвита 24
1.4.1. Произведение растворимости 24
1.4.2. Индекс пересыщения раствора 26
1.4.3. pH растворов 27
1.4.4. Молярное соотношение фазообразующих ионов 30
1.4.5. Скорость перемешивания растворов 31
1.4.6. Температура 32
1.4.7. Влияние посторонних ионов 34
1.5. Струвит как основа удобрений контролируемого действия 35
1.6.Перспективные пути усовершенствования технологии химического осаждения струвита 37
Заключение по литературному обзору 38
Глава 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА **40**
2.1.Материалы 40
2.2.Методики определения статической прочности гранул 40
2.3.Физико-химические методы исследования 40
2.4.Методика проведения эксперимента по вымыванию действующих веществ из удобрения 43
2.5.Методика проведения вегетационных испытаний 43
2.6.Расчет данных химических равновесий в гетерогенных водно-солевых системах 44
2.7.Статистическая обработка результатов измерений 44
ГЛАВА 3. ОСОБЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ РОЛИ ПРИ УПРАВЛЕНИИ ПРОЦЕССАМИ В ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СТРУВИТА И ПОЛУЧЕНИЯ ЕГО СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ **45**
3.1.Термодинамический подход к оценке последовательности осаждения кристаллогидратов фосфатов магния 45
3.2.Изучение механизма формирования струвита при его химическом осаждении 52
3.3.Структурные аналоги струвита 61
3.4.Технологическое значение структурных аналогов струвита с ионами H^+ в позициях типа B^+ 65
3.5.Получение структурных аналогов струвита на основе изоморфного обмена ионов в позициях типа A^+ 72
3.6.Определение порядка химического осаждения кристаллогидратов с учетом уровня их метастабильности 80
3.7.Расширение ассортимента получаемых продуктов при сочетании химического осаждения кристаллогидратов и их трансформации при повышенной температуре в водной среде в более стабильные формы 84

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОСАЖДЕНИЯ СТРУВИТА НА ОСНОВЕ НЕКЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ 92
4.1.Обоснование перевода технологии химического осаждения струвита на путь энергосберегающего процесса нуклеации 92
4.2.Влияние ряда факторов на активность промежуточного продукта как реагента при химическом осаждении струвита.....99
4.3.Сопоставление результатов, достигнутых при применении модифицированной и традиционной технологий химического осаждения струвита.....105
4.4.Применение альтернативных источников магния и фосфатов при получении активного промежуточного продукта.....108
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО УДОБРЕНИЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ СТРУВИТА.....112
5.1. Получение гранулированной формы удобрения. 112
5.2. Переход к регулируемой отдаче питательных элементов струвитом с контролируемым уровнем растворимости. 117
5.3.Агрономическая эффективность удобрения контролируемого действия на основе струвита, полученного по модифицированной технологии.....124
ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СТРУВИТА С ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ 129
6.1.Принципиальная технологическая схема химического осаждения струвита с получением в качестве конечного продукта гранулированного комплексного органо-минерального MgNP-удобрения 129
6.2.Материальный баланс процессов получения продукта с использованием модифицированной технологии осаждения струвита 134
6.3.Расчет себестоимости конечного продукта 140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 143
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ 145
Приложение 1 157
Приложение 2 158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Технология химического осаждения струвита, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, и ряда его структурных аналогов становится все более востребованной в связи с необходимостью решения задач по экономии природных ресурсов фосфора (P) и сокращения затрат энергии на производство связанного азота (N). Эту технологию относят к наиболее перспективным для осаждения фосфатов (PO_4^{3-}), аммония (NH_4^+) и магния (Mg^{2+}) из водных растворов. Технология проста в выполнении и позволяет получать непосредственно коммерческий продукт, например, MgNP-удобрение контролируемого действия. Вместе с тем, существующая технология не лишена недостатков. Одним из основных является трудность получения струвита стехиометрического состава, для чего требуется использование избытков Mg^{2+}- или PO_4^{3-}-содержащих реагентов.

Решение задачи осаждения струвита стехиометрического состава при применении в растворе малярного соотношения фазообразующих ионов Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}, равного 1:1:1, стало перспективным направлением для исследования, так как позволяет снизить себестоимость и повысить качество получаемого продукта, а также предотвратить возникновение риска эвтрофикации природных водоемов за счёт стоков. Осуществление регенерации N и P с помощью струвита соответствует общим принципам экономики замкнутого цикла, осваиваемой в Российской Федерации.

Цель диссертационной работы: научное обоснование и модифицирование технологии химического осаждения струвита, позволяющей устойчиво получать продукт стехиометрического состава без использования избытка фазообразующих ионов в растворах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Модифицировать технологию химического осаждения струвита с возможностью перевода процесса его образования на энергосберегающий путь нуклеации на основе пренуклеационных кластеров за счёт использования в качестве реагентов при осаждении струвита активного промежуточного продукта, включающего ионы Mg^{2+} и PO_4^{3-}.
2. Определить состав, условия приготовления и использования при осаждении струвита активного промежуточного продукта, способного обеспечить достижение цели работы.
3. Определить особенности фазообразования кристаллогидратов фосфатов магния и структурных аналогов струвита в водных растворах и выявить параметры процесса преимущественного осаждения струвита в условиях их конкуренции.

4. Изучить условия получения гранулированного комплексного MgNP-удобрения на основе тонкодисперсного струвита при его осаждении из водных растворов разного состава и определить физико-механические параметры этого процесса.

5. Разработать принципиальную технологическую схему модифицированной технологии химического осаждения струвита с получением в качестве конечного продукта гранулированного комплексного MgNP-удобрения, а также провести вегетационные испытания с применением полученного удобрения контролируемого действия в сравнении с коммерческими аналогами.

Методология и методы исследования: в данной работе применен комплексный подход исследования фазообразования в водных растворах, включающий моделирование фазовых равновесий и исследование фазообразования с помощью термодинамического, кинетического и структурного методов, обобщены результаты в отношении порядка осаждения кристаллогидратов разного состава, использованы современные методы исследований: рентгенофазовый анализ, Фурье-ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, метод капиллярного электрофореза, вибрационная вискозиметрия, метод лазерной дифракции.

Научная новизна:

1. Выявлено образование структурного аналога струвита за счет изоморфного замещения $NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + H_2O$ в кристаллической решетке струвита с образованием фазы переменного состава $MgNH_{4(1-x)}H_xPO_4 \cdot x'H_2O$, где $0 < x < (0.33–0.35)$ и $x'=(6–8)$, и на основе синтеза серии образцов струвита показано, что замещение NH_4^+ ионами H^+ является распространенной причиной понижения содержания ионов NH_4^+ в составе струвита; экспериментально доказана обратимость этой реакции взаимного обмена ионов без изменения структуры типа струвита;

2. Установлено, что фаза переменного состава $MgNH_{4(1-x)}H_xPO_4 \cdot x'H_2O$ теряет устойчивость в водной среде при $x > (0.33–0.35)$ и начинается ее распад с образованием каттиита - $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$.

3. Показано, что в высококонцентрированной смеси Mg^{2+}- и NH_4^+-содержащих солей со строго ограниченным содержанием воды образуется промежуточный продукт в форме геля с повышенной вязкостью и в рентгеноаморфном состоянии, обладающий хорошо выраженной способностью увеличивать степень выделения NH_4^+ из водных растворов при осаждении струвита без избытка реагентов по сравнению с его осаждением при использовании солей с 60.0–63.3 до 98.1–98.7%, и степень выделения PO_4^{3-} - с 88.5–97.8 до 95.0–98.1%;

4. Определены параметры, определяющие высокую активность промежуточного продукта в отношении повышения степени извлечения Mg^{2+} и PO_4^{3-} из водных растворов при осаждении струвита, а именно: ограничение содержания воды в составе промежуточного продукта, ПрП (безводные соли : вода от 1:4 до 1:9 масс.), ограничение использования воды для репульпации ПрП (не более 2-х масс. от массы ПрП), интервал варьирования молярного соотношения Mg:P в составе ПрП (от 1:0.5 до 1:1), ограничение по времени и интенсивное перемешивание при получении ПрП (2 мин при 600 об/мин), ограничение по времени использования ПрП (до 10 мин), контроль температуры (допустимо изменение температуры в пределах 22–70°C);

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработан способ получения струвита стехиометрического состава с использованием в качестве реагента при его осаждении активного промежуточного продукта на основе смеси Mg^{2+}- и PO_4^{3+}-содержащих солей (патент РФ №2756807C1);

2. Разработан способ получения гранулированного органо-минерального комплексного удобрения пролонгированного действия на основе струвита (регистрационный №2023100306)

3. Достигнута высокая степень конверсии использованных сырьевых источников (95.6–99.9 %) при широком варьировании исходного содержания аммония в технологическом растворе (от 14 до 6300 мг/л) и возможность совместного извлечения NH_4^+ и PO_4^3;

4. Разработана принципиальная технологическая схема модифицированной технологии химического осаждения струвита с использованием в качестве реагента активного промежуточного продукта, с получением комплексного MgNP-удобрения контролируемого действия;

5. Расширена практика применения правила ступеней Оствальда на возможность оценки условий преимущественного осаждении струвита в водно-солевой системе, в которой все потенциально способные к осаждению соединения характеризуются положительными значениями индекса пересыщения раствора и относятся к метастабильным кристаллогидратам фосфатов магния с низким кинетическим барьером для кристаллизации, в этом случае при оценке вероятности преимущественного осаждения струвита предложено проводить сравнительный анализ долей водородных и химических связей в кристаллических решетках конкурирующих при осаждении кристаллогидратов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ получения струвита с применением модифицированной технологии его осаждения при использовании в качестве реагента активного промежуточного продукта, с учетом осуществления операций осаждения при молярном соотношении в исходных

растворах Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}, равном (1.0–1.1):1:1, получение при этом осадка струвита, состав которого близок к стехиометрическому;

2. Принципиальная технологическая схема, рассчитанная на выполнение всех операций согласно заданным параметрам и получение качественного продукта (содержание NH_4^+ > 98%, PO_4^{3-} > 98%) за счёт проведения фазообразования струвита по энергосберегающему пути;

3. Дополнительные технологии, позволяющие восстанавливать состав струвита, получаемого в иных производствах.

Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментальных и теоретических исследований, обработки и анализа полученных результатов, их обсуждении и формулировке выводов и заключений, подготовки текстов публикаций и участие в конференциях разного уровня.

Апробация результатов работы.

Результаты работы докладывались на всероссийской научной практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистка» (г.Пермь, 18–19 апреля 2019 г., 23–24 апреля 2020 г., 22–23 апреля 2021 г., 28–29 апреля 2022г), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г.Санкт-Петербург, 9–13 сентября 2019 г.), международной конференции Mendeleev 2021: XII International Conference on Chemistry for young Scientists (г.Санкт-Петербург, 6–10 сентября 2021 г.)

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 13 научных трудов, из них 3 статьи в журналах, индексируемых базой Scopus, 1 статьи из перечня ВАК, 1 свидетельство о государственной регистрации изобретений, 1 зарегистрированная заявка на патент.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из 6 глав, выводов и приложений, изложена на 156 страницах, включает 21 таблицу, 34 рисунка. Список использованной литературы включает 125 наименований.

Работа выполнена в период 2015–2022 годов на базе лабораторий кафедры «Химия и Биотехнология» ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Автор выражает благодарность кандидату технических наук, доценту кафедры «Химия и Биотехнология» ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Пермяковой Ирине Александровне за рекомендации по подготовке и оформлению технологической части исследования.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Причины повышенного интереса к струвиту

Интерес к струвиту и его структурным аналогам, а также к связанным с ними технологиями устойчиво поддерживается на уровне исследований в общемировом масштабе. Так, например, число публикаций, содержащих информацию по струвиту, в 2021 году составило примерно 149000 (по данным Google). Рост числа публикаций произошел в начале 2000-х годов и значительно ускоряется до сих пор [1]. Особое внимание уделялось выявлению параметров, влияющих на процесс химического осаждения струвита, разработке подходящих конструкций реакторов, улучшению экологических и экономических показателей разрабатываемых вариантов существующих технологий.

Важным результатом исследований стала также разработка новых вариантов технологии получения струвита и его аналогов и расширение областей их применения. Струвит и К-струвит ($KMgPO_4 \cdot 6H_2O$) нашли применение при производстве химически связанной керамики, обладающей способностью к быстрому затвердеванию при комнатной и более низких температурах (для ядерных, строительных, стоматологических и протезных применений) [2–4].

Как одно из ценных предложений считается использование струвита в качестве антипирена [5]. При повышенных температурах происходит выделение фосфорных кислот, которые каталитически реагируют с органическими субстратами и в результате выделения осадка от обугливания происходит подавление пламени.

В результате термического разложения $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ получены фосфаты кобальта, которые обладают каталитическими, магнитными, огнегасящими, пигментными, антикоррозионными свойствами [6].

Новые перспективы применения струвитов открывают экспериментальные доказательства ферроэлектрической и пьезоэлектрической природы струвита.

Вместе с тем, обобщение информации по струвиту за длительный период времени [7] показывает, что рекомендации по его применению преимущественно фокусируются в области производства удобрения. При этом появляется возможность одновременно решить задачу извлечения азота и фосфора из потоков водных отходов производства и их регенерации за счет повторного использования в области сельского хозяйства [8–9]. Полученный продукт становится основой для получения удобрения пролонгированного действия, которое медленно отдает питательные вещества, это снижает их потери в период использования такого удобрения в почве и предотвращает неблагоприятное воздействие выделяемых веществ на микроорганизмы почв и вегетацию растительной

продукции [9–10]. В качестве удобрения пролонгированного действия рекомендуют применять также дитмарит ($NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$), который отличается от струвита меньшей скоростью выделения питательных веществ. Доказано его получение в ходе механохимического процесса взаимодействия талька ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) и $NH_4H_2PO_4$ [11].

Как показывает анализ публикаций, в основе разных вариантов технологий получения струвита и его аналогов лежат химические реакции, протекающие согласно уравнению одного и того же типа:

$A^+ + Mg^{2+} + H_xPO_4^{x-3} + nH_2O \leftrightarrow AMPO_4 \cdot nH_2O + xH^+$,

где $A^+ = K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+$; $M^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$; $0<x<2$, n=(6,1).

Возможно также изоморфное замещение в кристаллической решетке струвита или дитмарита близких по составам ионов, например, $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O + Ni^{2+} \leftrightarrow NiMgPO_4 \cdot 6H_2O + Mg^{2+}$.

Приведенные реакции достаточно просты в осуществлении, но для них свойственна трудность в достижении полноты превращений. Для получения струвита стехиометрического состава (соотношение Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} равное 1:1:1) требуется избыток реагентов, обычно Mg^{2+} и/или PO_4^{3-}, что снижает экологические и экономические показатели используемой технологии[12].

Поэтому ведется поиск новых вариантов технологии осаждения струвита и его аналогов, позволяющих получить струвит стехиометрического состава без использования избытка реагентов и с высокой степенью выделения NH^{4+} и PO_4^{3-} из растворов в случае использования водных отходов в качестве сырья.

1.2 Технологии, используемые при получении струвита и его аналогов

1.2.1 Химического осаждения струвита

Технология проста в осуществлении. Струвит легко осаждается при смешивании водного раствора, содержащего ионы NH_4^+ и PO_4^{3-}, с раствором, обогащенным ионами Mg^{2+}, при этом в стоке остаются соли натрия со значительно меньшей способностью вызывать эвтрофикацию по сравнению с соединениями азота и фосфора [13]. Взаимодействие обычно протекает быстро и в целом процесс оценивается как простой в осуществлении, выдерживает ударные нагрузки поступающих на переработку веществ [14].

Вместе с тем, применение технологии химического осаждения струвита требует соблюдения определенных условий. В процессе фазообразования должны одновременно участвовать ионы Mg^{2+}, NH_4^+ и PO_4^{3-} и молярное соотношение между ними должно определяться с учетом достижения в составе струвита молярного соотношения Mg^{2+}:NH_4^+

:PO_4^{3-}, близкого 1:1:1. Однако на переработку могут поступать водные отходы разного состава. Например, водная фаза в кислых скрубберах после насыщения содержит из числа способных входить в состав струвита только ионы NH_4^+ и недостающие ионы Mg^{2+}и PO_4^{3-} в полном объеме нужно вводить в водную фазу дополнительно [15]. Несмотря на это дальнейшая переработка скрубберной воды проводится с помощью осаждения струвита, так как у аммония нет других малорастворимых соединений приемлемых для технологического использования.

Существуют потоки водных отходов, содержащих ионы NH_4^+ и PO_4^{3-}, но содержание фосфатов в них обычно ниже аммония. Так, типичными для очистных сооружений являются сточные воды с концентрациями 750–1500 мгN/л и 40–400 мг/л для соединений фосфора [16]. Подтверждено успешное восстановление фосфора из фосфорсодержащих богатых потоков за счет осаждения струвита. Одновременно идет восстановление азота, но оно более зависимо от ряда факторов, чем восстановление фосфора. Для осаждения струвита из вод такого типа требуется вводить в них в полном объеме магний и в недостающем количестве фосфат.

Важным направлением в исследовании в настоящий период времени является поиск и освоение дешевых и промышленно освоенных в производстве ресурсов магния и фосфата, необходимых для замены реагентов реактивной квалификации, обычно используемых в технологии химического осаждения струвита. К потенциальным ресурсам для синтеза струвита относят морскую воду, отходы производства карналлита, отходы производства фосфорных и азотных удобрений. Подробнее о возможности применения альтернативных сырьевых источников рассказано в разделе 1.3.

Решения требует также задача получения струвита стехиометрического состава без использования избытка реагентов. Например, в качестве оптимальных условий осаждения струвита из потоков водных отходов промышленности по производству удобрений рекомендуется устанавливать в их составе молярные соотношения Mg^{2+} : NH_4^+-N и PO_4^{3-}: NH_4^+-N на уровне 1.5~1.8 [17]. Избыток реагентов остается в растворе после осаждения струвита и представляет собой отход технологии, что не отвечает условиям создания современных технологических решений, отвечающих принципам экономики замкнутого цикла. На сегодняшний момент в мировой практике активно проводится оптимизация параметров процесса осаждения струвита, но это дает лишь частичное улучшение результатов. Нам представляется, что более эффективным путем к решению этой задачи является изучение и применение нового подхода к проведению кристаллизации кристаллогидратов, позволяющего осуществить процесс нуклеации на основе

пренуклеационных кластеров без образования при этом новой поверхности раздела фаз твердое-жидкость.

Еще одной нерешенной проблемой в технологии химического осаждения струвита является вероятность образования в его составе примесных фаз, которые могут выделяться из растворов вместе со струвитом или даже вместо него. В ряде публикаций отмечалось, что полученный струвит имеет пониженное в сравнении со стехиометрическим уровнем содержание аммония [18], что является критичным недостатком при использовании струвита в качестве удобрения пролонгированного действия. Струвит как кристаллогидрат имеет широкий спектр аналогов со структурой типа струвита и возникает вопрос, не может ли снижение содержания аммония в составе струвита быть связано с образованием его структурных аналогов в безаммонийной форме. К сожалению, обзор литературы показал, что этим проблемам не уделяется внимания, что требует дальнейших исследований.

Кроме того, струвит, как метастабильное соединение может относительно легко переходить в другие фазы - кристаллогидраты фосфатов магния иного состава, например, при выдержке в маточном растворе, при нагревании или других воздействиях. Условия прохождения и полнота этих превращений также мало исследованы.

Таким образом, перспектива применения технологии химического осаждения струвита в условиях, предусматривающих использование разных сырьевых источников, в значительной мере зависит от решения задач по увеличению полноты выделения ионов NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных растворов и достижение высокого качества получаемого струвита в отношении его химической и фазовой чистоты.

1.2.2 Технология электрохимического осаждения

Реакция образования струвита при электрохимическом осаждении из водных растворов подобна его химическому осаждению. В обоих технологиях осаждения струвита происходит взаимодействие ионов Mg^{2+}, NH_4^+ и PO_4^{3-}. Различие между этими технологиями состоит в том, что при химическом осаждении ионы Mg^{2+} вводятся в виде растворимой соли магния в раствор, содержащий ионы NH_4^+ и PO_4^{3-}, а при электрохимическом осаждении используют электрод-пластину из металлического магния или его сплавов и в результате реакции окисления металлического магния ($\dot{M}g$) в раствор переходят ионы Mg^{2+}, которые взаимодействуют с уже присутствующими в растворе ионами NH_4^+ и PO_4^{3-}, обычно в форме растворённой соли $NH_4H_2PO_4$. При этом электрохимические процессы могут происходить в двух вариантах: первый из них

осуществляется по принципу электролиза [19], а второй – по принципу электрохимической коррозии.

При электролизе используются растворимый магниевый анод и инертный в отношении растворения катод. В ходе электролиза на магниевом аноде протекает реакция $\dot{M}g \rightarrow Mg^{2+} + 2\bar{e}$, в раствор переходят ионы Mg^{2+} и это приводит к образованию струвита. На катоде, изготовленном из нержавеющей стали, происходят разные в зависимости от условий процессы: $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$ или $H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 1/2H_2 + 2OH^-$. При электролизе используют плотность тока 45А/м2. Струвит образуется при соотношении в растворе P:N 1:1.9, оптимальными признаны концентрации 24мМ фосфата и 46мМ аммония. Осадок струвита формируется в объеме раствора и частично в виде слоя на поверхности воды.

В варианте на основе электрохимической коррозии также используются два электрода – один магниевый растворимый и другой стальной нерастворимый, которые находятся в контакте друг с другом. Электроды помещаются в общую коррозионную среду, например раствор $NH_4H_2PO_4$. Внешний источник электрического тока к такой ячейке не подводится. В этом случае пара электродов работает как гальванический элемент. Магний обладает высоким значением стандартного электродного потенциала (E° $Mg^{2+}/\dot{M}g$=-2.372В) и помещенный в водную среду он спонтанно окисляется по реакции $\dot{M}g \rightarrow Mg^{2+} + 2\bar{e}$. Электроны с магниевого анода перетекают на катод, изготовленный из нержавеющей стали (316SS). На катоде протекают реакции: $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ (водородная деполяризация при pH<7) и $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$ (кислородная деполяризация при pH≥7). Струвит образует слои на поверхности с обеих сторон «жертвенного» анода. Вместо чистого магния в экспериментах используют также сплав AZ31 (Al 3 мас.%, Zn 1 мас.% и Mg-остальное).

В цитируемой работе [20] показано также, что покрытие поверхности магниевого анода слоем струвита приводит к некоторому ингибированию процесса перехода ионов Mg^{2+} в раствор, но образование струвита продолжается в течение 6 часов проведения эксперимента. Полученный струвит рекомендован для использования в качестве удобрения пролонгированного действия. Кроме того, обращено внимание на возможность одновременного получения и другого продукта, а именно газообразного водорода, что требует дополнительных исследований.

Проведены сравнительные испытания образцов струвита, полученных электрохимическим и химическим осаждением, как удобрения для выращивания пропашных культур [21]. Результаты этого исследования показали, что испытанные

образцы имеют сопоставимое поведение и могут стать альтернативой традиционным удобрениям.

Возможно, что в будущем технология электрохимического осаждения струвита займёт определённое место при переработке водных отходов производства с получением MgNP-удобрения и водорода как источника энергии. Но на данном уровне исследований её явные преимущества не выявлены. Так, возникает вопрос о целесообразности получения металлического магния в качестве сырья для электрохимического осаждения струвита. Основным методом получения магния является электролиз расплавленного карналлита ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) при температуре около 720°C. Предварительно карналлит проходит достаточно сложную операцию сушки. Однако технология химического осаждения струвита позволяет использовать в качестве магниевого сырья карналлит, который необходимо просто растворить в воде и полученный раствор смешать с раствором, содержащим ионы аммония и фосфата.

1.2.3 Технология механохимического скатывания

Руководствуясь информацией по трудностям решения задачи повышения выхода целевого продукта в технологии химического осаждения струвита, что ограничивает перспективу её применения в крупномасштабном производстве авторы работы [22] сосредоточили внимание на возможность освоения нового экологически чистого подхода к получению дитмарита ($NH_4MgPO \cdot H2O$), основанном на скатывание смеси частиц, например, талька ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) и $NH_4H_2PO_4$ в планетарной шаровой мельнице.

Механохимический подход к усовершенствованию технологии показал положительные результаты во многих областях промышленности и используется в ряде стран при дроблении и активации цементного сырья. Ожидается, что его применение в производстве удобрений позволит получать как струвит, так и К-струвит [23]. Для этого требуется в планетарной шаровой мельнице обработать в течение 120 мин., при частоте вращения мельницы 500–700 об/мин, смесь сухих веществ KH_2PO_4 и $Mg(OH)_2$ - соответственно аммониевый фосфат, NH_4MgPO_4 [23]. Авторы цитируемой работы рекомендуют использовать полученные фосфаты в качестве удобрения пролонгированного действия.

За период более 10 лет между публикациями вышеуказанных статей были разработаны усовершенствованные планетарные шаровые мельницы, позволяющие уменьшить энергопотребление на 40%, показана возможность замены в качестве сырьевого источника магния ранее использованного $Mg(OH)_2$ более дешевым тальком. Все это удалось обобщить авторам работы [22].

Основная химическая реакция в механохимическом процессе протекает согласно уравнению:

$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 + 3NH_4H_2PO_4 \longrightarrow 3NH_4MgPO_4 \cdot H_2O + H_2SiO_3 \cdot 3SiO_2$

На современном этапе исследований были также уточнены параметры процесса получения дитмарита и определены характеристики полученных образцов дитмарита как удобрения пролонгированного действия.

Некоторую озабоченность вызывает отсутствие количественных данных по составу полученных образцов струвита, в то время как в составе талька и $Mg(OH)_2$ повышенное содержание гидроксильных групп, что может способствовать в ходе механохимического процесса переходу $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2$ и потере образовывающегося аммиака за счет улетучивания газовой фазы и соответствующему снижению выхода качественного продукта. Судя по публикациям, эксперименты на промышленном оборудовании не проводились. Все это пока не позволяет признать технологию механохимического процесса готовой к практическому применению при получении струвита и его аналогов.

1.2.4 Технология биоминерализации

Существуют бактериальные штаммы, которые в процессе метаболизма формируют среду, пересыщенную ионами в отношении образования малорастворимых минералов, что приводит к их биоминерализации. Исследования в этом направлении ставят своей целью получить био-струвит [24]. Исследования механизма процесса биоминерализации показали, что в условиях низкого индекса пересыщения по ионам Mg^{2+}, NH_4^+ и PO_4^{3-} (0.6–0.8 единиц) в культуральной жидкости бактерии *Brevibacterium antiguum* (*B. Antiguum*) концентрируют ионы во внутриклеточном пространстве, что приводит к образованию струвита как резервного соединения фосфора в клетках [25–26]. Струвит является малорастворимым соединением и при его накоплении в клетке не проявляется отрицательного влияния ионов на функционирование цитоплазмы. Клетки фосфат-потребляющих организмов способны также с помощью ферментов переводить фосфор, входящий в состав биополимеров, в форму растворимого ортофосфата, который поступает внутрь клеток и участвует в процессе биоминерализации.

При проведении исследований проводится поиск микроорганизмов, которым свойственна биоминерализация, и отбор из них тех, которые способны производить био-струвита. Так, пять микроорганизмов (*Bacillus pumilus, Brevibacterium antiquum, Myxococcus xanthus, Halobacterium salinarum* и *Idiomarina loihiensis*) были исследованы, чтобы определить результаты их участия в процессе биоминерализации. Только два из

них производили био-струвит и процесс его образования контролировался именно биологической минерализацией [27].

Ранее [26] был также подтвержден выбор *B. Antiguum* в качестве продуцента био-струвита. В экспериментах использовали галофильные археи: *H. Salinarum, H.distibertum* и галотолерантная бактерия *B. Antiguum.* Показано, что исследованные микроорганизмы способны извлекать из культуральной среды до 80% фосфора, но археи запасали фосфаты в виде $Mg_2(PO_4 \cdot OH) \cdot 4H_2O$, и только бактерия *B. Antiguum* накапливала его в виде струвита. С тех пор бактерия *B. Antiguum* остается основным объектом исследования как продуцент био-струвита. Бактерия *B. Antiguum* относится к психрофилам и в России выделена из вечномерзлых почв Колымской низменности. Поэтому в процессе работы культуру выдерживали на плотных скошенных средах при 4°С не более 1 месяца. Разработана питательная среда для ее культивирования. Подтверждена способность *B. Antiguum* накапливать струвит при росте на органических фосфорсодержащих средах.

Несмотря на некоторые сложности в использовании бактерии *B. Antiguum* интерес к ее использованию для извлечения фосфора из отходов продолжается, например, из отработанного активного ила [28]. В то же время, продолжается поиск других видов микроорганизмов, способных к биоминерализации струвита. Так, в качестве продуцента струвита может быть использована агаролитическая бактерия *Exiguobacterium aestuarii St. SR 101,* которая испытана в процессе биоизвлечения фосфора из промышленных фосфат-содержащих вод [29].

Технология, основанная на биоминерализации струвита, представляется как значительно более сложная в ходе исполнения по сравнению с технологией химического осаждения струвита. Результаты биоремедиации весьма чувствительны к составу среды, в которой содержатся необходимые для образования струвита элементы. При этом даже ионы NH_4^+ могут ингибировать функционирование микроорганизмов, и последние не выдерживают залповых сбросов питательных элементов в перерабатываемые водные отходы. Вместе с тем у технологии биоминерализации струвита может быть собственная ниша: с помощью этой технологии удастся утилизировать фосфор, связанный в биомассе.

1.3 Сырьевые источники фазообразующих ионов

1.3.1 Источники аммония

Производство связанного азота базируется в основном на использование метода Габера-Боша. Получение аммиака производится с помощью каталитической реакции $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \rightarrow 2NH_{3(г)}$ при температуре 400–500°C и давление 200 бар. Процесс является дорогостоящим и требует много энергии в связи с необходимостью разрыва прочной тройной связи в молекулах N≡N (945 кДж/моль). Поэтому актуальной является задача регенерации ионов аммония из вторичных источников сырья [30].

Для регенерации аммония предпочтительными являются водные отходы промышленности с высоким содержанием ионов NH_4^+, к которым относятся вторичные потоки производства азотных удобрений, фильтрата свалок, водные отходы промышленности полупроводников, сточные воды мокрых скрубберов.

В качестве основного высокообъемного источника соединений азота названы потоки водных отходов предприятий промышленности удобрений [31]. Наиболее вероятная концентрация аммония в их составе составляет 146–311 мг/л. Для извлечения аммония рекомендовано использовать химическое осаждение струвита. Степень излечения аммония колеблется в интервале 80.8–91.5% и наиболее полное излечение достигается при молярных соотношениях PO_4^{3-}-P/NH_4^+-N и Mg^{2+}/NH_4^+-N в исходных растворах на уровне 1.5~1.8. В этих условиях наличие ионов Na^+, K^+, Cl^-, SO_4^{2-} в реакционном пространстве при осаждении струвита в количестве ниже эквимолярного уровня по отношению к фазообразующим ионам не оказывает существенного влияния на состав полученного струвита.

Отдельно рассмотрены слабоминерализованные сточные воды предприятий производства фосфорных удобрений, которые одновременно содержат ионы NH_4^+ (40–130 мг/л) и HPO_4^{2-} (30–500 мг/л) [31]. Для регенерации азота и фосфора из таких растворов рекомендовано использовать ионообменную технологию, но присутствие в растворе иных видов ионов, кроме фазообразующих, может снизить селективность излечения ионов NH_4^+ и HPO_4^{2-} из водной фазы.

Учитывая масштабы производства удобрений вторичные водные потоки предприятий промышленности удобрений становятся важным сырьевым источником аммония, используемым для получения струвита – комплексного MgNP–удобрения контролируемого действия.

Фильтрат санитарных свалок отличается повышенным содержанием ионов аммония, которое достигает 1468.3–1843.2 мг/л, и при таких концентрациях является весьма токсичным поллютантом для окружающей среды. Для удаления аммония из

фильтрата рекомендовано использовать химическое осаждение струвита [32–33]. При соотношении Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}, равном 1:1:1, эффективность излечения аммония из фильтрата увеличивается с 77.8% до 89.1% за счёт повышения pH с 9.5 до 12. Показано, что повышение избытка магния в реакционное среде приводит к образованию примеси в составе струвита фазы $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ и $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Сделана попытка разработать технологию циклического использования струвита при извлечении аммония из фильтрата свалок [34]. Струвит обрабатывают NaOH при соотношении OH^-:NH_4^+, равным 1:1, и температуре 90°C в течение 2 часов, в итоге NH_4^+ замещается Na^+, в газовую фазу переходит NH_3 и в твёрдой фазе остается $MgNaPO_4$. В последующем цикле $MgNaPO_4$ насыщают аммонием из фильтрата и повторяют его обработку щелочью. Несмотря на снижение степени извлечения аммония в каждом следующем цикле, удается провести 6 циклов при средней степени излечения аммония 62.0%. Циклический вариант использования струвита представляется интересным, но его эффективность оказалась невысокой, а большой расход дорогостоящего NaOH, наоборот, слишком высоким.

Водные отходы производства полупроводников характеризуются одновременным присутствием ионов NH_4^+ (80–250 мг/л) и PO_4^{3-} (5–388 мг/л), а также большим содержанием неблагоприятной примеси F^- (75–799 мг/л). Наличие в стоке двух фазообразующих для струвита ионов повысила интерес к нему как сырьевому источнику для получения струвита [35–36]. Переработка стока осуществлена с помощью химического осаждения струвита, но предварительно была проведена предподготовка стока: осуществлено осаждение ионов F^- в форме CaF с помощью добавки $CaCO_3$. При осаждении струвита содержание в жидкой фазе ионов NH_4^+ и PO_4^{3-} составило 149.7 мг/л и 162.3 мг/л соответственно. Особое внимание на стадии осаждения струвита было уделено интенсивности (G) и времени (t_d) перемешивания в форме параметра как произведение $G_x t_d$. Показано, что эффективность излечения азота возрастает в логарифмической зависимости от произведения $G_x t_d$. Высказано предположение о положительном вкладе энергии в процесс зародышеобразования при кристаллизации струвита. При избытке ионов в растворе в ходе осаждения струвита могут появиться примеси гидроксиапатита, дикальцийфосфата и октакальцийфосфата.

Водный сток предприятий полупроводниковой промышленности является примером применения технологии химического осаждения струвита из растворов, одновременно содержащих NH_4^+ и PO_4^{3-} и неблагоприятные для технологии примеси – прежде всего, ионов F^-, что требует введения в технологию операции предподготовки воды. Возникшие при этом задачи вполне решаемые, но сохраняется проблема

необходимости повышения полноты излечения аммония из водных отходов с помощью струвитной технологии.

Водная среда мокрых скрубберов после насыщения аммиаком из газовой фазы может накапливать ионы NH_4^+ до 9000–10000 мг/л, что характеризует ее как перспективный сырьевой источник аммония для получения струвита [15]. В качестве поглотителей аммиака в скрубберах используют сильные кислоты: H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4. После их нейтрализации аммиаком pH водной среды может повышаться до 9.8, что благоприятно для осаждения струвита [37]. Поскольку фазообразующими ионами для струвита являются Mg^{2+}, NH_4^+ и PO_4^{3-}, то в реакционную смесь при его осаждении необходима добавка магния и фосфата в нужных количествах. В качестве сырьевых источников магния были испытаны разные наборы химикатов. Так, согласно публикации [15] испытаны два варианта таковых наборов: А – включает $MgCl_2$ + K_2HPO_4 и В – используется продукт взаимодействия MgO + 85% H_3PO_4. При стехиометрическом соотношении в реакционной среде $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}] = 1:1:1$ и pH в диапазоне от 8 до 9 степень извлечения аммония из раствора при осаждении струвита составила 70.30–73.27% для варианта А и 82.25–88.13% для варианта В. Но в последнем варианте выделение фосфора из реакционной среды достигло лишь 32.59–44.45%, что является слишком низким результатом для применения процесса осаждения струвита.

Таким образом, водная среда мокрых скрубберов после насыщения аммиаком из газовой фазы несомненно представляет интерес как сырьевой источник аммония, и для извлечения ионов NH_4^+ из такой среды целесообразно использовать технологию химического осаждения струвита. Вместе с тем, необходимо определить условия, при которых можно повысить степень извлечения аммония и фосфата из водной среды путем осаждения их в форме струвита.

1.3.2 Источники фосфата

Фосфор является наиболее важным биогенным элементом, без которого не обходится ни одна форма жизни. Как ключевой питательный элемент он в значительной мере определяет урожайность сельскохозяйственных культур и эффективность кормов для животных и от его доступности зависит продовольственное обеспечение растущего по численности населения Земли. Основным и невозобновляемым источником фосфора является фосфорная руда. Около 82% добываемого фосфора расходуется на потребности сельского хозяйства. Для удовлетворения этих потребностей удается использовать только 20% природных запасов фосфорной руды, так как содержание в ней токсичных примесей (тяжелых металлов и радиоактивных элементов) могут превышать допустимые нормы. Прогнозируют, что запасы фосфорной руды, удовлетворяющей требованиям производства

продукции сельского хозяйства, могут израсходоваться в течение в 40–60 лет. Поскольку у фосфора нет заменителей, то важнейшей задачей становится экономия его природных ресурсов, чего можно достигнуть за счёт осуществления рецикла фосфора, и в соответствии с основами экономики замкнутого цикла отходы производства перейдут в категорию потоков вторичных сырьевых ресурсов. Показано, что при рецикле фосфора важную роль может сыграть его осаждение в форме струвита. При использовании струвита в качестве удобрения пролонгированного действия можно создать условия для формирования замкнутого Р-цикла [38–40].

Удобрения производятся на предприятиях химической промышленности, продукция которых включает также фосфорную кислоту, белый фосфор (P_4) и другие виды фосфорсодержащих химикатов. Фосфорная кислота (H_3PO_4, 85%, технической квалификации) используется преимущественно для производства различных химических продуктов, в том числе и струвита в условиях, когда при его осаждении проявляется недостаток фосфата. Поскольку традиционные производства химической продукции непрерывно совершенствуются, то при этом доля неосвоенных вторичных потоков сокращается, но фосфор- и аммоний-содержащие стоки ещё сохраняются [8, 17, 31, 41]. В отношении рецикла фосфора следует также иметь в виду, что проблема его регенерации после использования удобрений и кормов перемещается в область сельскохозяйственного производства [42].

Результаты детального исследования условий извлечения фосфора и аммония из сточных вод производства удобрений [8] свидетельствуют о возможности высокого содержания в стоках ионов PO_4^{3-} (до 9220 мг/л) и одновременно содержатся ионы NH_4^+ (6100 мг/л). Согласно работе [41] концентрации в стоках промышленности удобрений ионов PO_4^{3-} и NH_4^+ составляют соответственно 9815 мг/л и 2558 мг/л. Ионы PO_4^{3-} и NH_4^+ являются фазообразующими для струвита и это определило выбор его для осаждения. Однако возникли трудности с полнотой извлечения из раствора одновременно ионов PO_4^{3-} и NH_4^+. При решении задачи более полного извлечения именно ионов PO_4^{3-} (как более ценного из-за невозобновляемых ресурсов Р) были выбраны условия его осаждения в ущерб ионам NH_4^+: pH=8.3, избыток N/P = 1.2 и Mg/P = 1.4, извлечение PO_4^{3-} достигло 98%. Излечение ионов NH_4^+ по результатам исследования составило 85%. Влияние ионов K^+, Cl^- и SO_4^{2-} замечено только на продолжительности индукционного периода при осаждении струвита. Однако в работе [17] условия осаждения струвита были выбраны в интересах повышения уровня извлечения аммония и при избытке P/N=1.5–1.8 и Mg/N=1.5–1.8 при pH=11–12 максимальное излечение аммония достигло 91.5%. В публикации [31] приводятся составы сточных вод производства фосфорных удобрений,

различающихся уровнем минерализации. Сильно минерализованные воды имеют pH = 1.0–1.5, их состав (мг/л): P_2O_5 - 3000–5000, SiO - 3000–5000, SO_4^{2-} - 2000–4000, F^- - 7500–9500, взвешенные вещества 4500–6500, соли 8000–11000; и слабо минерализованные воды имеют состав (мг/л): Ca^{2+} - 38–146, Mg^{2+} - 12–14, NH_4^+ - 40–130, Na^+ - 28–90, Fe^{3+} - 0.5–22, SO_4^{2-} - 380–900, Cl^- - 120–600, HPO_4^{2-} - 30–500, SiF_6^{2-} - 8–74, HCO_3^- - 30–227, $HSiO_3^-$ - 1–44. Для их переработки предложено использовать технологию ионного обмена (катионит в H-форме и анионит в OH-форме). Однако трудно представить использование этих стоков такого сложного состава без их предподготовки при извлечении аммония и фосфата с помощью ионного обмена.

Основная часть извлекаемого из руды фосфора поступает в виде удобрений и кормов для животных в сельское хозяйство. Но фосфор, участвующий в образовании разных типов биомассы, в значительной доле переходит в биологически связанное состояние, например, в форму внутриклеточных полифосфатов (поли-P). В таком состоянии фосфор не способен входить в состав струвита.

Однако свиной навоз, как вторичный сырьевой поток животноводства, оценивается как перспективный P- и N-содержащий источник фазообразующих ионов для осаждения струвита [43–44]. В отстое после оседание твёрдых частиц общее содержание фосфора составляет 189.9–607.3 мг/л, а содержание NH_4^+ колеблется от 3033.7 мг/л до 5336.0 мг/л, и pH воды 8.35–8.92. В супернантанте остается доля общего фосфора, составляющая 78.97%. В реакционную среду дополнительно вводят ионы Mg^{2+} обычно в виде $MgCl_2$. При осаждении струвита извлекается от 65.08% фосфора и 66.95% азота от их исходного содержания в супернантанте. Это неплохой выход струвита, если учесть, что операция осаждения струвита требует сложной предподготовки исходного сырья.

Более сложные технологии предполагаются для извлечения PO_4^{3-} и NH_4^+ из систем, в которых фосфор представлен преимущественно форме поли-P, которая недоступна для образования струвита. Для этих условий предлагаются варианты технологий с участием разных типов микроорганизмов [45–47]. Существуют бактерии, например *Myxococcus Xanthus*, которые катализируют процесс образования ортофосфата и способствуют осаждению струвита во внеклеточной среде. Другие бактерии, например *Acinetobacter, Redocyclus* и др, которые относятся к группе фосфатаккумулирующих бактерий, способны в ходе внутриклеточных процессов осуществлять переход поли-P в неорганический ортофосфат P_1, что приводит далее к образованию твердофазных фосфатов, и, в том числе, струвита. Таким путём эти штаммы бактерий накапливают внутриклеточные запасы фосфора. За счёт того, что фосфатаккумулирующие бактерии способны накапливать фосфор в клетках, его внутриклеточное содержание возрастает до 4.5–6% по сравнению с

1.2–1.4% при обычных условиях. Бактерии этого типа относятся к факультативным анаэробам, и поэтому возникает повышенный интерес к переработке дигестатов после анаэробной обработки разных видов биомассы. В результате анаэробного окисления органических веществ происходит их разложение на более простые соединения (CO_2 + CH_4) и возрастает доля фосфора в форме неорганического ортофосфата. Оставшийся продукт центрифугируют и получают жидкую фазу (центрат), из которой осаждают струвит. Результаты зависит от типа перерабатываемой биомассы.

При переработке осадка после очистки городских сточных вод из центрата выделен струвит и извлечение фосфора при этом достигло 93%, осаждение струвита происходит при исходных концентрациях ионов PO_4^{3-} и NH_4^+ в центрате 92.8 мг/л и 53.7 мг/л соответственно и при pH=10 [45]. Приведены результаты осаждения струвита из супернантанта анаэробного сбраживания ила. Исходные концентрации ионов PO_4^{3-} и NH_4^+ в супернантанте колеблются от 50 до 170 мг/л и от 100 до 700 мг/л соответственно. Магний добавляется в форме $MgCl_2$ (720 мгMg^{2+}/л), концентрация кальция варьировалась от 35 до 160 мг/л. Эффективность осаждения струвита достигла 78–95%, но его отношение к общему содержанию P и N в системе колеблется от 46 до 86% [46].

При извлечении P и N из ила очистных сооружений предложен также метод, согласно которому проводится сжигание ила и из гидролизата золы осаждают струвит. Из продукта выщелачивания золы извлечение PO_4^{3-} при осаждении струвита достигает 94.1% [47]. Но учитывая высокую влажность илов, такой метод представляется весьма дорогостоящим.

Переработка вторичных сельскохозяйственных сырьевых источников, содержащих органически связанные P и N, находится на стадии разработки. Необходимость развития исследований в этом направлении не вызывает сомнений.

1.3.3 Источники магния

Магний является фазообразующим элементом струвита и его присутствие в реакционной среде необходимо для образования струвита. При использовании струвита, как комплексного MgNP-удобрения, содержащийся в его составе магний не становится балластным компонентом и проявляет себя как важный питательный элемент для растений - без него не обходится образование хлорофилла. Особое влияние магния проявляется, например, на повышении урожайности свёклы [48]. Вхождение магния в состав удобрения пролонгированного действия на основе струвита понижает его потери за счет вымывания, что особенно заметно на плантациях в затопляемых низинах и при использовании почв с повышенной кислотностью.

Поскольку вторичные водные P- и N-содержащие потоки обычно не содержат ионы Mg^{2+}, то его концентрация оказывается очень низкой, и для получения струвита приходится использовать дополнительные сырьевые источники магния. При этом приходится учитывать не только технологическую пригодность того или иного вида сырья, но и его доступность и стоимость. Так, ранее по тексту отмечалось, что для технологии химического суждения струвита необходимы растворимые соединения магния, но для технологии электрохимического осаждения - растворимый анод не металлического магния или его сплавов.

При проведении лабораторных исследований в области химического осаждения струвита используются преимущественно хорошо растворимые соли $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ [49–50], но соли реактивной квалификации достаточно дорогостоящие и с целью удешевления технологии в качестве приемлемого сырья выбирают менее дорогие источники магния, например MgO или $Mg(OH)_2$. Но такие реагенты малорастворимы и продолжительность стадии осаждения струвита растягивается во времени или приходится вводить их двукратный избыток или даже выше, что снижает экономию от использования более дешёвого источника магния. И в этом направлении исследования продолжаются. Но и реактивные соли магния используются на промышленных установках химического осаждения струвита, когда требуется получить струвит высокой чистоты.

Струвит, полученный при переработке вторичных сырьевых источников магния, аммония и фосфата, обычно используется в качестве удобрения. Для его получения изыскивается наиболее дешевое магниевое сырье, например, морская вода или выпь, образующаяся после выделения поваренной соли из морской воды [12, 51]. Содержание магния в морской воде составляет 1262–1290 мг/л, а конкурирующего с ним кальция - 400–411 мг/л. Анионы представлены преимущественно ионами Cl^- (18980 мг/л). Выпь обогащается магнием, и его концентрация достигает 36450 мг/л, а содержание ионов Ca^{2+} становится низким - 140 мг/л.

В работе [12] приведены сравнительные данные по извлечению фосфора из водной среды, при взаимодействии $NH_4H_2PO_4$ и ионов Mg^{2+}, источником которых являются необходимые для осаждения струвита количества соли $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, морской воды или выпи. С целью более полного извлечения фосфора при осаждении струвита используют избыточное количество магния и аммония (Mg:N:P 1.3:2:1), pH 8.4–8.5, раствор перемешивают барботированием сжатого воздуха, время реакции 120 минут. Удаление фосфора из жидкой фазы при осаждении струвита в реакторе периодического действия составило 76.4±3.62 % при использовании морской воды, 95.9% при использовании выпи и 91.8% в контрольном опыте. При использовании морской воды осадок имел пониженное

содержание NH_4^+ (3.6±0.7% при 5.7% - в составе стехиометрического струвита). В составе осадка была примесь кальция.

Показана возможность объединения вторичных сырьевых источников при получении струвита как удобрения [13]. Источником N и P послужил вторичный сырьевой поток пигментной промышленности и источником Mg - солевой раствор. После извлечения струвита при стехиометрическом молярном соотношении Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} (1:1:1) в реакционной среде достигнуто почти полное извлечение N и P.

В качестве дешёвого сырьевого источника магния предложено использовать природный минерал магнезит ($MgCO_3$) [52]. Магнезит предварительно обрабатывали 2M раствором HCl для повышения растворимого магния. Но расход кислоты для растворения всего магнезита оказался весьма высоким. При удалении аммония из фильтрата свалочного полигона с помощью струвита выход продукта составил 91%.

Побочным продуктом крупномасштабной промышленности по переработке магнезита является магнезия (MgO), которая как легкодоступный и дешёвый продукт привлекает исследователей в качестве альтернативного сырьевого источника для производства струвита [53–54]. Но низкая растворимость затрудняет её использование в технологии химического осаждения струвита. Интерес представляет разработка процесса на основе нового механизма, позволяющего повысить эффективность взаимодействия MgO с ионами фосфата при осаждении струвита.

Поскольку растворение MgO контролируется поверхностной реакцией, а гетерогенное зарождение струвита с участием темплата значительно облегчается, по сравнению с гомогенным зародышеобразованием, то внимание было сосредоточено на активации процессов, протекающих на поверхности взвешенных в жидкой фазе частиц MgO. За счёт быстрого подъёма pH от 5.53 до 11.1 в течение 15 с, последующего его падения в течение 15–400 с и далее продолжительного во времени подъёма и падения pH, активируется процесс гидратации и на поверхности частиц MgO формируется плёнка из более растворимого $Mg(OH)_2$. Процессу его растворения может способствовать присутствие в растворе ионов фосфата и аммония, что приводит к образованию струвита. В ходе этого процесса MgO практически полностью переходит в $Mg(OH)_2$, который расходуется на реакцию образования струвита. Показано, что струвит образуется в форме малых кристаллов дендритной формы и поэтому не создает существенного торможения для растворения $Mg(OH)_2$. Взаимодействию способствует также то, что растущая поверхность частиц выступает в роли темпланта для гетерогенного зародышеобразования струвита. В целом процесс занимает 8–16 часов и более.

Согласно рассмотренным публикациям существуют альтернативные источники магния, достаточно дешёвые и показавшие приемлемые результаты при получении струвита как удобрения. Однако доступность источника магния обычно связана с локализацией их происхождения. Так, нет смысла транспортировать на большие расстояния морскую воду и солевые растворы полученные на её основе. Для Пермского края, например, имеются богатые месторождения калийно-магниевых солей, на базе которых базируются производства металлического магния и калийных солей. В качестве вторичных сырьевых потоков магния можно рассматривать отработанные электролиты магниевого производства [55], некондиционные продукты обогащения и переработки карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$). В России имеются также запасы бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) - дешёвого сырья, используемого для производства магнезиального цемента.

1.4 Основные факторы, влияющие на полноту осаждения струвита

1.4.1 Произведение растворимости

Произведение растворимости малорастворимых ионных соединений позволяет давать оценку их растворимости [56–59]. На примере струвита произведение растворимости является константой равновесия реакции его образования в системе Mg^{2+} - NH_4^+ - PO_4^{3-} - $6H_2O$, K_{sp}, и выражается уравнением

$$K_{S0} = \{Mg^{2+}\} \cdot \{NH_4^+\} \cdot \{PO_4^{3-}\}, \quad (1)$$

где $\{Mg^{2+}\} \cdot \{NH_4^+\} \cdot \{PO_4^{3-}\}$ - активности в растворе соответствующих фазообразующих ионов.

Для практического применения этой зависимости необходимо перейти к концентрациям фазообразующих ионов в растворе:

$$K_{S0} = \nu Mg^{2+}[Mg^{2+}]\ \nu NH_4^+[NH_4^+]\ \nu PO_4^{3-}[PO_4^{3-}], \quad (2)$$

где, ν(i) и [i] – коэффициенты активности концентрации соответствующих ионов в растворе.

Значения коэффициентов активности ионов в водно-солевой системе ν(i)<1 за счет их участия в реакциях гидролиза, комплексообразования и взаимодействия иных типов и их фактическая (аналитическая) концентрация значительно выше, чем концентрация свободных ионов NH_4^+, PO_4^{3-} и Mg^{2+}, способных входить в состав струвита. Поэтому значение условного (фактического) произведения растворимости, P_S, возрастает в соответствии с выражением

$$P_S = [Mg]_{tot}[N]_{tot}[P]_{tot}, \quad (3)$$

где $[i]_{tot}$ – полные концентрации ионов Mg, N и P.

Связь между $[i]_{tot}$ и [i] определяется через доли ионизации для соответствующих ионов NH_4^+, PO_4^{3-} и Mg^{2+}, α_i, а именно:

$$[Mg]tot = \frac{[Mg^{2+}]}{\alpha_{Mg^{2+}}}, [N]tot = \frac{[NH_4^+]}{\alpha_{NH_4^+}}, [P]tot = \frac{[PO_4^{3-}]}{\alpha_{PO_4^{3-}}}, \quad (4–6)$$

Величина P_S характеризует растворимость струвита в технологических системах и поэтому имеет большое практическое значение. Но взаимосвязь между $[i]_{tot}$ и [i] носит сложный характер, что связывают с многообразием форм состояния Mg, N и P в водно-солевых системах. В расчетах при определении значений $[i]_{tot}$ приходится учитывать следующие формы Mg, N и P в растворенном состоянии [59]:

$$Mg_{tot} = [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgOH^+] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4^0] + [MgPO_4^-] \quad (7)$$

$$[N]_{tot} = [NH_4^+] + NH_{3(p)} \quad (8)$$

$$[P]_{tot} = [H_3PO_4]+[H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4^0] +[MgPO_4^-] \quad (9)$$

Молярные соотношения между этими формами изменяются в зависимости от условий, например, pH растворов. Несмотря на известные значения констант равновесия реакций гидролиза и комплексообразования, в которых участвуют вышеуказанные ионы, расчеты равновесия в ручном режиме представляются трудно осуществимыми. Однако, доступность компьютерной программы (Visual MINTEQ Version 3.1[1]), позволяет проводить расчеты химических равновесий в водно-солевых системах при получении струвита.

Но, вместе с тем, возникает и проблема, согласно которой расчет, например, растворимости струвита (SI_{St}) по реакции

$$MgNH_4PO_{4(SI_{St})} = Mg^{2+}{}_{aq} + NH_4^+{}_{aq} + PO_4^{3-}{}_{aq} \quad (10)$$

оказывается некорректным [60], так как такой расчет справедлив лишь при образовании насыщенного раствора, а струвит является метастабильным соединением и осаждается в неравновестных условиях, при которых насыщение раствора еще не достигается. Это наводит на мысль, что при осаждении метастабильных фаз необходимо учитывать не термодинамические, а в большей мере кинетические и даже структурные факторы, что реализовано в данной работе.

При практической оценке растворимости струвита при 25°C можно использовать данные, основанные на результатах анализа растворенных ионов, концентрация которых составляет в воде – 180 мг/л, в 0.001M HCl – 330мг/л, в 0.0 M HCl – 1780 мг/л [61]. Растворимость струвита резко повышается в кислой среде (вплоть до полного

[1] https://vminteq.lwr.kth.se/download

растворения) и возрастает в щелочной среде, минимум растворимости при pH около 10.5. Более подробное рассмотрение зависимости P_S от pH среды приведено в ряде работ, например в [58].

1.4.2 Индекс пересыщения раствора

Компьютерная программа Visual MINTEQ позволяет вычислить индекс пересыщения раствора, SI_i, по отношению к каждой i-фазе, для которой существует термодинамическая вероятность кристаллизации в водно-солевой системе определенного состава. Для оценки термодинамической вероятности кристаллизации, например, струвита, необходимо вычислить коэффициент пересыщения раствора по отношению к фазе струвита по формуле [62–63]:

$$S_{\mathrm{St}} = \frac{\{\mathrm{Mg^{2+}}\}\bullet\{\mathrm{NH_4^+}\}\bullet\{\mathrm{PO_4^{3-}}\}}{K_{S0}} = \frac{\mathrm{IAP}}{K_{S0}}, \quad (11)$$

где $\mathrm{IAP} = \{\mathrm{Mg^{2+}}\} \cdot \{\mathrm{NH_4^+}\} \cdot \{\mathrm{PO_4^{3-}}\}$ - произведение активностей ионов, образующих струвит.

Отсюда индекс пересыщения раствора относительно к струвиту (St) выражает зависимость

$$\mathrm{SI_{St}} = \lg\left(\frac{\mathrm{IAP}}{K_{S0}}\right) \text{ или } \mathrm{SI} = \lg(\mathrm{IAP}) - \lg\mathrm{K_{S0}} \quad (12–13)$$

Со степенью пересыщения раствора связана движущая сила, A, и для процесса кристаллизации струвита ее можно вычислить по уравнению [64]:

$$\mathrm{A} = -\mathrm{RTln}\left(\frac{\mathrm{IAP}}{\mathrm{K_{S0}}}\right) = 2.303\cdot\mathrm{RT}\cdot\mathrm{SI}, \quad (14)$$

где R - газовая постоянная (R=8.3144 Дж/(К·моль)).

Движущая сила равна разности свободной энергии Гиббса между растворенными частицами в растворе и струвите.

В некоторых зависимостях используют относительный коэффициент пересыщения раствора, σ, который вычисляют с использованием выражения [65]:

$$\sigma = \left[\frac{\mathrm{IAP}}{\mathrm{K_{S0}}}\right]^{1/3} - 1 \quad (15)$$

Например, скорость спонтанного осаждения струвита, R_P, в зависимости от относительного пересыщения раствора, может быть представлена уравнением

$$R_P = K_P \cdot \sigma^n, \quad (16)$$

где K_P - условная константа скорости реакции осаждения, n – кажущийся порядок реакции осаждения [66].

Многие зависимости, характеризующие процесс осаждения струвита, опираются на индекс пересыщения раствора по отношению к струвиту. Для технологии химического

осаждения струвита имеет значение зависимость скорости роста кристаллов, G μm/min, от SI

$$G = K_G \cdot (\mathrm{SI} - \mathrm{SI}^*)^2, \quad (17)$$

где K_G=12.5 μm/min - условный коэффициент скорости роста кристаллов, SI^*=0.3 - пограничное значение индекса пересыщения раствора, ниже которого скорость роста кристаллов становится несущественной [62].

В ходе 10-дневного эксперимента показано, что в конце процесса осаждения струвита индекс пересыщения раствора падает до SI=0.25, и концентрация осажденных ионов практически перестает изменяться и при этом остаточный уровень концентрации ионов возрастает в последовательности $PO_4^{3-} < Mg^{2+} < NH_4^+$ [67].

Судя по результатам исследований равновесные условия (концентрация насыщенного раствора) при осаждении малорастворимых ионных соединений, и в особенности кристаллогидратов трудно достижимы и, соответственно, решение задачи достижения глубокой очистки растворов от ионов, участвующих в процессе осаждения, требует нетрадиционного подхода.

1.4.3 pH растворов

В водно-солевых системах, особенно тех, где происходит гидролиз ионов, важной задачей является определение интервала pH, который следует принять в качестве рабочего в технологическом процессе. В полной мере это относится к технологии химического осаждения струвита, основанной на реакции взаимодействия $Mg^{2+}+NH_4^+ +PO_4^{3-}$. Для образования струвита необходимы свободные ионы Mg^{2+}, NH_4^+ и PO_4^{3-}, но в водно-солевой системе они в той или иной степени переходят в другие растворимые формы. Как отмечалось выше, доступные для вхождения в состав струвита ионы, характеризуются их активностью в растворах. Зависимости активности ионов Mg^{2+} , NH_4^+ и PO_4^{3-} от pH (через концентрацию ионов $[H^+]$) выражаются уравнениями [68]:

$$\{\mathrm{Mg}^{2+}\} = \left(1 + \frac{K(\text{гидролиз}\mathrm{Mg}^{2+})}{[H^+]}\right)^{-1} \quad (18)$$

$$\{\mathrm{NH}_4^+\} = \left(1 + \frac{K(\text{гидролиз}\mathrm{NH}_4^+)}{[H^+]}\right)^{-1} \quad (19)$$

$$\{\mathrm{PO}_4^{3-}\} = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2 \cdot \mathrm{K}_3} + \frac{[H^+]^3}{K_1 \cdot \mathrm{K}_2 \cdot \mathrm{K}_3}\right)^{-1}, \quad (20)$$

где $lg(Mg^{2+})$ = -11.40, $lg(NH_4^+)$ = -9.24, $lgK_1(H_3PO_4)$ = -2.10, $lgK_2(H_2PO_4^-)$ = -7.20 и $lgK_3(HPO_4^{2-})$ = -12.30.

Сопоставление зависимостей, выраженных уравнениями (18)–(20) показывает, что для ионов Mg^{2+} и NH_4^+, с одной стороны, и ионов PO_4^{3-}, с другой, они имеют

противоположенный характер: при повышении pH (уменьшение $[H^+]$) активности $\{Mg^{2+}\}$ и $\{NH_4^+\}$ понижаются, но активность $\{PO_4^{3-}\}$, наоборот повышается. Для технологии химического осаждения струвита это означает, что доля доступных для включения в состав струвита «свободных» ионов PO_4^{3-} в растворе повышается, а доступных ионов Mg^{2+} и NH_4^+ понижается. Но для катионов Mg^{2+} эта зависимость становится заметной только при очень высоких pH, pH>12, а для катионов NH_4^+ приобретает существенный характер уже при повышении pH более 8.

В технологии химического осаждения струвита приходится учитывать также способность NH_3 улетучиваться из водной фазы в воздушную, что может приводить к потерям N, необходимого в виде NH_4^+ для образования струвита. Потерям NH_3 способствует не только возрастание pH в жидкой фазе, но и повышение температуры. Представлено уравнение [69], выражающее зависимость соотношения между $[NH_3]_{(g)}$ и $[NH_4^+]_{(aq)}$ от pH жидкой фазы и абсолютной температуры, T (K):

$$[NH_3]_{(g)} = [NH_4^+]_{(aq)} \cdot \left(1 + \frac{10^{-pH}}{10^{-0.1075+\left(\frac{2725}{T(K)}\right)}}\right)^{-1} \quad (21)$$

Вычисления с помощью уравнения (21) показывают, что при pH 9.5 и 25°C потери N в виде NH_3 могут составлять 36%, но возрастание pH до 10.5 и повышение температуры до 35°C увеличивают долю $[NH_3]_{(g)}$ до 96%.

Таким образом, варьирование pH реакционной среды по-разному влияет на изменение концентрации «свободных» ионов NH_4^+ и PO_4^{3-} в реакционной среде [57], что затрудняет выбор интервала pH, наиболее выгодного для осаждения струвита. Обычно на основе компромисса с учетом противоположенных тенденций изменяется интервал pH от 8.5 до 9.5.

В то же время, за счет изменения активностей фазообразующих ионов при разных значениях pH появляется зависимость между pH и SI [70]. Такая зависимость для струвита проходит через максимум при pH 9.0–9.5. Экспериментально подтверждается, что соответственно изменяются кинетические показатели процесса кристаллизации, но при этом возможны и более сложные зависимости. Так, за счет повышения pH и роста SI может осаждаться струвит в плохо окристаллизованной форме и это может отражаться на степени выделения PO_4^{3-} из растворов [71]. Для образования кристаллов лучшее pH=8.5.

Варьирование исходной концентрации NH_4^+ и PO_4^{3-} и pH в реакционной смеси также влияет при осаждении струвита на усвоение аммония и фосфата из жидкой фазы [72]. Так, при молярном соотношении Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}, равном 1:1:1, и двух исходных концентрациях ионов NH_4^+, равных 105 мг/л и 1050 мг/л (нижний и верхний уровни в исследованной серии вторичных сырьевых источников аммония) получены данные по

степени выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из жидкой фазы. Экспериментальные данные, полученные при молярном соотношении Mg : N : P = 1:1:1 и других указанных условиях, приведены ниже.

Таблица 1. Экспериментальные данные по степени извлечения NH_4^+ и PO_4^{3-} в зависимости от pH системы и исходных концентраций $[NH_4^+]$ и $[PO_4^{3-}]$

pH	$[NH_4^+]_{исх}$, мг/л	$[PO_4^{3-}]_{исх}$, мг/л	NH_4^+ извлечение, %	PO_4^{3-} извлечение, %
8.0	105.0	141.7	28.36	74.4
8.0	1051.0	1417	91.29	97.4
9.5	105.0	141.7	91.42	94.4
9.5	1051.0	1417	98.62	98.6
11.0	105.0	141.7	90.95	93.8
11.0	1051.0	1417	98.00	98.7

Наблюдается явное влияние pH на степень выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из жидкой фазы, но это влияние в значительной мере нивелируется при высоких исходных концентрациях аммония и фосфата в жидких средах. Основные трудности при извлечении возникают при низких исходных концентрациях NH_4^+. При $[NH_4^+]_{(исх)}$=105.0 мг/л и pH 8.0 степень извлечения аммония составляет лишь 28.36%, но при $[NH_4^+]_{(исх)}$=1051 мг/л возрастает до 91.29%. При низкой исходной концентрации $[PO_4^{3-}]_{(исх)}$ извлечение фосфата также понижается до 74.4%, но при $[PO_4^{3-}]_{(исх)}$=1051 мг/л при всех исследованных pH извлечение фосфата > 97.4%. По-видимому, соответственно возрастает величина SI.

Общие тенденции подтверждаются и при извлечении NH_4^+ и PO_4^{3-} из вторичных водных сырьевых потоков производства полупроводников [35]. При исходных концентрациях $[NH_4^+]_{(исх)}$=143.5 мг/л и $[PO_4^{3-}]_{(исх)}$=148.5 мг/л после осаждения струвита при молярном соотношении Mg : N : P, равном 1.2:1.0:1.0, минимальная остаточная концентрация в растворе ионов NH_4^+ составляет около 30 мг/л при pH в интервале 8.7–9.4, а остаточная концентрация в растворе ионов PO_4^{3-} ниже 10–15 мг/л при pH 9.3–10.0.

С целью повышения степени излечения аммония из вторичных сырьевых потоков обычно предлагается применять избыток реагентов (Mg/N>1, P/N>1). Таким образом, задача повышения степени поглощения NH_4^+ из вторичных водных сырьевых потоков производства остается одной из труднорешаемых при выборе эффективного режима в технологии химического осаждения струвита.

1.4.4 Молярное соотношение фазообразующих ионов

Наряду с pH, молярное соотношение в реакционной среде является ключевым фактором, позволяющим управлять процессом химического осаждения струвита. Общая тенденция такова, что избыток в реакционной среде любого из фазообразующих ионов приводит к росту SI, что благоприятно для осаждения струвита, но избыточные ионы остаются в маточном растворе после его осаждения и повышают риск попадания со стоками в окружающую среду. Возникает необходимость в дополнительной стадии очистки стока. Однако, если основной целью технологии является получение именно струвита, как продукта, то избыток одного или двух реагентов при его осаждении становится оправданным, особенно если используются дешёвые сырьевые источники Mg, N и P.

Учитывая различия между NH_4^+ и PO_4^{3-} по влиянию различных факторов на их состояние в растворах, обычно исходят из предпочтения в отношении выбора рецикла аммония или фосфата, и для более полного выделения NH_4^+ используют молярное соотношение Mg/N>1 и P/N>1, а для выделения PO_4^{3-} - Mg/P>1 и N/P >1.

Например [8], при переработке отстоя свиного навоза, прежде всего, как источника NH_4^+, рекомендовано использовать для осаждения струвита молярное соотношение Mg^{2+}/NH_4^+=1.6 или PO_4^{3-}/NH_4^+=1.3 при pH 10.0. Исходные концентрации в осветленной жидкости составляли: $[NH_4^+]$=535 мг/л и $[PO_4^{3-}]$=89.5 мг/л. Степень излечения аммония и фосфата составила (%): при Mg^{2+}/NH_4^+=1.6 извлечение NH_4^+ - 77% и PO_4^{3-} - 93%; при PO_4^{3-}/NH_4^+=1.3 извлечение NH_4^+ - 86% и PO_4^{3-} - 85%.

В другом примере [73] предпочтение отдается регенерации фосфатов из вторичных водных потоков производства неорганических удобрений. Исходное содержание фосфора в водной фазе составляла 2.98 г/л. При осаждении струвита устанавливали разные значения pH жидкой фазы и избыток в реакционной среде как магния (Mg/P>1), так и аммония (N/P>1). Ниже приведены соответствующие экспериментальные данные.

Таблица 2. Экспериментальные данные по степени извлечения N и P в зависимости от pH системы и исходных соотношений Mg/P и N/P

pH	Mg/P	N/P	Извлечение P, %	Извлечение N, %
7.0	1.6	1.6	87.33	56.38
8.0	1.6	1.2	95.17	84.16
8.0	1.0	1.2	81.16	74.76
9.0	1.6	1.6	99.94	82.33

Степень поглощения PO_4^{3-} из жидкой фазы возрастает при повышении pH от 7 до 8–9 и с использованием избытка ионов Mg^{2+} и NH_4^+ в реакционной среде. В случае, когда pH= 9.0, Mg/P=1.6 и N/P=1.6 происходит почти полное поглощение фосфата из жидкой фазы при осаждении струвита. В тех же условиях извлечение NH_4^+ из жидкой фазы не превышает 84.16%.

Если целью осаждения струвита является наиболее полное удаление из вторичного водного потока как PO_4^{3-}, так и NH_4^+, то целесообразно вводить в реакционную среду избыток только ионов Mg^{2+}. Такой вариант решения задачи исследован в работе [73]. При проведении экспериментов в серии образцов стока варьировали концентрацию NH_4^+ от 0.08 до 1.6 г/л и PO_4^{3-} от 0.4 до 8.0 г/л, pH от 6 до 11 и молярное соотношение Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} от 1:1:1 до 2:1:1, то есть повышен избыток ионов Mg^{2+}. По результатам эксперимента установлено, что повышение pH и избыток Mg^{2+} положительно влияют на степень выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из жидкой фазы. Но с учётом затрат на расход Mg^{2+}, как реагента, сделана рекомендация ограничиться использованием условий: pH=10.0, молярное соотношение Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}, равное 1.2:1:1, но продолжительность взаимодействия увеличена до 200–250 минут. При этом степень излечения NH_4^+ достигла около 75% , а PO_4^{3-} - 93%. В полученном продукте содержание ионов NH_4^+ составило 9.1% вместо ожидаемого 11.6%, что понижает качество струвита как удобрения. В предложенном варианте технологии химического осаждения струвита теряется одно из важных достоинства этой технологии - короткое время, необходимое для получения струвита (обычно 15–20 минут).

1.4.5 Скорость перемешивания растворов

В работе [36] показано, что недостаточное перемешивание реакционной среды при осаждении струвита может быть одной из причин низкой эффективности выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из водной фазы при химическом осаждении струвита. При этом эффект определяется как интенсивностью перемешивания (G), так и его продолжительностью (t_d). Поэтому для общей оценки достигаемого эффекта предлагается использовать произведение значений G и t_d ($G \cdot t_d$). Эксперименты проведены со стоком промышленности производства полупроводников, как источником NH_4^+ (74.9–179 мг/л) и PO_4^{3-} (209.1–360.4 мг/л). В проведенном эксперименте $[NH_4^+]_{(исх)}$=100 мг/л, $[PO_4^{3-}]_{(исх)}$=286мг/л, pH=9.0. С увеличением величины $G \cdot t_d$ от 10^4 до 10^6 происходит рост выделения ионов NH_4^+ и PO_4^{3-} до уровня более 70–75%. На примере ионов NH_4^+ показано, что их вхождение в состав струвита возрастает до 90% при повышении концентрации в растворе до 179 мг/л, и ещё более возрастает при дополнительном введении избытка фосфатов в систему, то есть при N/P >1.

Как следует из приведённых данных, эффект интенсивного перемешивания реакционной смеси струвита оказывает положительное влияние на полноту перехода ионов NH_4^+ и PO_4^{3-} в твёрдую фазу, но для достижения этого результата требуются значительные энергетические затраты.

1.4.6 Температура

Общая тенденция такова, что многие химические процессы ускоряются с повышением температуры. Но когда это касается струвита, то его неустойчивость даже при относительно невысоком повышении температуры возрастает. В водной среде струвит трансформируется в дитмарит при нагреве до 60°C и выше, а на воздухе этот процесс наступает при нагревании выше 103°C. При температуре выше 235°C наступает потеря H_2O и NH_3, при 575°C образуется пирофосфат [74]. В цитируемой работе более подробно исследовано температурно опосредованное осаждение соединений из семейства струвита. Осаждение проведено из раствора при концентрации $[Mg^{2+}] = [NH_4^+] = [K^+] = [PO_4^{3-}] = 0.8735$ М, и $[Cl^-] = 1.7472$, pH = 9.0, температуру устанавливали на уровнях 30, 35 и 40°C. С помощью компьютерной модели Visual MINTEQ определяли индекс пересыщения для фаз струвита, К-струвита, $Mg_3(PO_4)_2$, ньюбериита и некоторых других, для которых $SI_i<0$. Полезно отметить, что изменение температуры в пределах от 30 до 40 °C мало сказалось на значениях SI_i, и при этом индекс пересыщения выше для струвита по сравнению с К-струвитом (8.44–8.26 для струвита и 5.6–5.05 для К-струвита). Экспериментально определено влияние температуры на свойства струвита, осаждённого из системы $MgCl_2$–$(NH_4)_2HPO_4$–KOH–H_2O. Установлено, что при pH<6.0 наиболее стабильной фазой становится ньюбериит ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$), и струвит и фосфат магния трансформируется в ньюбериит, но в щелочной среде более стабильным становится бобьерит. Подтверждено совместное осаждение струвита и К-струвита и влияние на этот процесс температуры. Так, при 30°C осаждаются 37.9% струвита и 61.6% К-струвита, при 35°C соответственно 45.5 и 18.6%, но дополнительно 29.4% фосфата магния и 5.1% ньюбнриита, и при 40°C - 54.5% струвита, 42.4% К-струвита и примесь KCl - 3.1%.

Наиболее чистой в фазовом отношении является смесь $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$-$MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, полученная при 30°C, что можно принять при производстве комплексных удобрений. К сожалению, в публикации не приведены результаты осаждению струвита при 25°C и при сохранении остальных условий (высокие концентрации фазообразующих ионов, равные 0.8735 моль/л). Можно также отметить, что в продукте, получаемом при 40°C, основной остается смесь струвитных аналогов, хотя и выше в ней доля струвита. Примесь KCl в полученном продукте небольшая и вряд ли оправдано использование KOH

в качестве компонента системы. Поскольку сумма $[NH_4^+]+[K^+]$ в два раза превышает концентрации $[Mg^{2+}]$ или $[PO_4^{3-}]$, то половина количества введённого в систему аммония и калия останутся в стоке после осаждения струвита.

Традиционно рассматривается влияние повышения температуры на растворимость струвита [63] и на кинетику процесса его кристаллизации [75].

Представлены зависимости значения произведения растворимости струвита (K_{sp}) от температуры при её повышении в интервале от 10 до 50°C: K_{sp} возрастает от $0.3 \cdot 10^{-14}$ до $3.73 \cdot 10^{-14}$, но по другим данным изменение K_{sp} при варьировании температуры от 25 до 45°C происходит от $0.70 \cdot 10^{-14}$ до $1.45 \cdot 10^{-14}$. Расхождение данных, особенно при более высоких температурах объясняют связью между растворимостью струвита и индексом пересыщения растворов по отношению к струвиту (SI_{St}), в которых образуются кристаллы струвита. Полагают, что низкие температуры благоприятны для роста кристаллов, контролируемого их поверхностью, но при высоких температурах доминирующими становится диффузионно контролируемый рост. При повышении температуры до 37°C и высокой концентрации магния в реакционной среде возможна трансформация струвита в ньюбериит.

Зависимость скорости роста кристаллов от температуры выражается традиционными уравнениями. Если скорость роста кристаллов ($G_{(L,t)}$), выразить через увеличение их размера (ΔL) за интервал времени (Δt), то есть:

$$G_{(L,t)}=\Delta L/\Delta t, \quad (22)$$

соответствующую зависимость можно представить уравнением:

$$G_{(L,t)}=K_G \cdot S^g, \quad (23)$$

где K_G - константа скорости роста кристаллов, S - площадь поверхности, g - порядок реакции поверхностного роста кристаллов. При первом порядке реакции величина g может достигать значений 1.1–1.3.

Влияние температуры на скорость роста кристаллов выражается уравнением

$$K_G = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT}\right), \quad (24)$$

где $E_{акт}$ - энергия активации, R - универсальная газовая постоянная, K - абсолютная температура (K).

Для струвита энергия роста кристаллов имеет значение 55.42 кДж/моль.

Величина $G_{(L,t)}$ возрастает с повышением скорости перемешивания реакционной среды. При более высоком индексе пересыщения раствора скорость роста мелких кристаллов увеличивается.

Таким образом, повышение температуры по сравнению с 25°С может ускорять процесс кристаллизации струвита, но струвит проявляет неустойчивость при нагревании водной среды и при температурах 30°С и выше необходим контроль осаждаемых продуктов в отношении их химического и фазового состава.

1.4.7 Влияние посторонних ионов

Различные источники сырья могут содержать примесь ионов тяжелых металлов. Такие ионы, как Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} поглощаются струвитом, но их примесь не допустима при использовании струвита в качестве удобрения. Наиболее рациональным путем для предотвращения загрязнения струвита тяжелыми металлами пока является выбор источников сырья, не содержащих таких примесей.

В большей мере непосредственно с технологией химического осаждения струвита связана примесь во вторичных водных сырьевых потоках ионов Ca^{2+} и F^-. Ионы Ca^{2+} обычно присутствуют в стоках предприятий производства фосфорной кислоты и фосфорных неорганических удобрений и могут иметь содержание PO_4^{3-} 0.45 масс% и 0.044 масс% Ca^{2+} [76]. В ходе экспериментов содержание Ca^{2+} варьировали в пределах от 0.01 до 0.20 масс%. Исходное содержание фазообразующих ионов струвита сохраняли на постоянном уровне: Mg^{2+} - 0.256 масс%, NH_4^+ - 0.190 масс%, PO_4^{3-} - 1.000 масс%, молярное соотношение Mg:N:P в реакционной смеси устанавливали равным 1:1:1, pH жидкой фазы - 9.0, 10.0, 11.0. При pH 9.0 варьирование содержания Ca^{2+} в исходной жидкой фазе от 0.01 до 0.20 масс% привело к повышению содержания Ca^{2+} в осажденном продукте от 0.3 до 8.4 масс%, при pH 10 - от 1.9 до 5.8 масс% и при pH 11 - от 1.9 до 6.0 масс%. Значительная часть Ca^{2+} остается в маточном растворе. Происходит соосаждение кристаллов струвита и гидроксиаппатита, при этом кристаллы гидроксиапатита (2–3 мкм) образуют агломераты на поверхности кристаллов струвита, что замедляет процесс отстаивания полученной суспензии. Если содержание Ca^{2+} в исходной водной среде значительно больше, чем Mg^{2+}, то при введении в эту среду фосфата предпочтительнее осаждать фосфат кальция.

Во вторичных водных потоках производства полупроводников содержатся в избытке ионы F^- [35]. Так, при содержании в исходном стоке $[NH_4^+]_{(исх)}$=80–250 мг/л, $[PO_4^{3-}]_{(исх)}$= 5–388мг/л, содержание $[F^-]_{(исх)}$=75–792 мг/л. Введение в реакционную среду ионов Mg^{2+} может приводить к его потере за счет осаждения MgF_2. Результаты эксперимента показали, что если концентрация F^- менее 592 мг/л, то поглощение ионов NH_4^+ и PO_4^{3-} из жидкой фазы составляет соответственно 70 и 80% при pH=9.2, но при содержании Ca^{2+} > 600 мг/л эффективность поглощения NH_4^+ и PO_4^{3-} из растворов резко понижается. Для предотвращения отрицательного влияния F^- на осаждение струвита

предложено проводить предподготовку воды, включающую осаждение CaF_2 при добавлении $CaCO_3$.

Приведенные результаты исследований показывают, что при избытке ионов Ca^{2+} или F^- во вторичных водных потоках, по приближенной оценке - при их содержании более эквимолярного по сравнению с содержанием фазообразующих ионов струвита, требуется предподготовка водного сырьевого потока с целью их удаления или понижения содержания в реакционной среде.

1.5 Струвит как основа удобрений контролируемого действия

Переход производства неорганических удобрений и их применения в сельском хозяйстве на экономику замкнутого цикла предусматривает не только экономию энергетических и природных ресурсов при получении удобрений, но и предотвращение их системных потерь при использовании в условиях почвенных систем. Известно, что до половины содержащихся в удобрениях питательных элементов теряется в вегетационный период растительных культур за счёт поливов, осадков и затоплений, и не усваивается растениями, но переходит в значительной мере в качестве загрязнений в окружающую среду, вызывая процесс эвтрофикации природных водоемов [77, 78, 9, 7]. Нарушение экологии почвы особенно проявляется в пахотном слое, из которого легко вымываются биогенные элементы и вместе с грунтовыми водами попадают в водоемы, вызывая их эвтрофикацию. Поэтому актуальным становится переход к экологически чистому агрохозяйству (Стратегии научно-технологического развития РФ, указ Президента РФ № 642 от 01.12.2016 г.). Переход к подобной системе хозяйства не возможен без решения задачи рационального использования удобрений, основанному на отказе от быстрорастворимых и подверженных вымыванию удобрений в пользу удобрений контролируемого действия. [79]. При разработке подобных удобрений ставится задача в обеспечении скорости высвобождения питательных веществ из состава удобрения соответствующей скорости их потребления корневой системой растений. Предполагается, что если нет избытка питательных элементов в почвенном растворе, например N и P, то это приведёт к снижению их необратимых потерь из почвенного слоя.

Но прежде чем перейти к обсуждению особенностей соответствующих технологий рассмотрим некоторые вопросы, касающиеся терминологии. В отечественной литературе используются термины: удобрения контролируемого действия, удобрения пролонгированного действия, медленно действующие удобрения. Иногда эти термины считают тождественными друг другу, но согласно цитируемой работе [79] в зарубежной литературе уточняется смысл каждого термина. Так, для удобрений контролируемого действия необходимо сформировать способность поддерживать концентрационный

профиль выделения питательных элементов в соответствии с концентрационным профилем их потребления растениями. Удобрения пролонгированного действия, иначе говоря - длительно действующие. Их отличительная способность – длительное время поддерживать концентрационный профиль, например ионов NH_4^+, на определённом уровне. Медленнодействующие удобрения содержат питательные элементы в связанной (недоступной для растений) форме, их концентрационный профиль выделения питательных элементов связан, например, с растворимостью в тех или иных условиях. К этому типу относят струвит, дитмарит, ньюбериит. Предполагается, что их способность выделять питательные элементы однозначно предопределена свойствами используемого соединения, но учитывается лишь возможность изменения скорости выделения питательных веществ под действием внешних факторов, например pH жидкой среды. Однако, если осуществить целенаправленное регулирование растворимости в водной среде самого струвита, то это позволит контролировать изменение скорости выделения им питательных элементов и получаемый продукт с варьируемыми свойствами можно отнести к удобрению контролируемого действия.

Наиболее разработанной является технология получения удобрений контролируемого действия, основанная на нанесении на поверхность частиц удобрения слоя полимерного покрытия с регулируемой проницаемостью для питательных элементов [80]. Качество такого удобрения в значительной мере зависит от состава, толщины и мембранного эффекта покрытия. Используемые при этом полимеры не всегда обладают способностью к биоразложению. Но покрытие даже небольшой толщины занимает до 40% объема гранулы и материал покрытия приводит к существенному его накоплению в функционирующем слое почвы. В настоящее время разрабатываются биоразлагаемые покрытия для удобрений контролируемого действия, например, на основе крахмала с добавлением акриловой кислоты или других органических соединений, что сильно усложняет технологию получения удобрений этого типа и соответственно возрастает их стоимость.

Целенаправленное придание струвиту свойств удобрения контролируемого действия пока остается нерешенной задачей. Но основания для необходимости её решения существуют. В работе [81] на основе систематического сравнения коммерчески производимых струвитов как удобрений сделан вывод, что физические параметры и скорость растворения струвита являются критическими для его дальнейшего коммерческого использования. Вероятно, целенаправленное регулирование контролируемой растворимости струвита может улучшить его свойства как удобрения.

В настоящее время распространённым вариантом является использование струвита как удобрения в сочетании с быстрорастворимыми удобрениями, например фосфатами аммония [10]. Необходимости сочетания медленно и быстро действующих удобрений обусловлено тем, что используемая норма внесения в почву струвита не обеспечивает достаточным количеством азота большинство культур и, следовательно, требуется дополнительное поступление азота. Но при этом следует принять во внимание, что с повышением доли быстродействующих удобрений увеличиваются потери питательных элементов, поступающих в почву в составе минеральных удобрений. Снижение доли быстро действующих удобрений при внесении в почву вместе со струвитом возможно, если повысить растворимость струвита.

1.6 Перспективные пути усовершенствования технологии химического осаждения струвита

Анализ опубликованных результатов исследований, посвященных технологии химического осаждения струвита и использования полученного продукта в качестве удобрения с медленным высвобождением питательных элементов, позволил выявить ряд нерешенных задач и наметить пути их решения.

1. Известные условия осуществления химического осаждения струвита не позволяют провести его получение при молярном соотношении Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}, равном 1:1:1, и осадить продукт с таким же соотношением фазообразующих ионов. Однако, это удается достигнуть только при избытке в реакционной среде одного или двух фазообразующих ионов, что позволяет поднять индекс пересыщения раствора. Но при этом возрастает стоимость продукта и в собственном стоке технологии остаются биогенные элементы, к которым относят N, P и Mg.

Для получения струвита стехиометрического состава без использования при его осаждении избытка реагентов намечено применить энергосберегающий путь его осаждения за счёт использования в качестве реагента активного промежуточного продукта, включающего смесь солей P и Mg не образующую осадка, что достигается за счёт осуществления нуклеации пренуклеационных кластеров без образования новой поверхности раздела фаз жидкость-твёрдое и без соответствующих затрат энергии.

2. Коммерческая ценность струвита определяется возможностью его реализации. В настоящее время основным направлением использования струвита является сельское хозяйство, как удобрения, так и возможной добавки к кормам животных. В любом из этих вариантов предусматривается получение струвита высокой чистоты по химическому и фазовому составу. Планируется предусмотреть предподготовку вторичных

водных сырьевых потоков, содержащих примеси ионов, затрудняющих осаждение струвита, в типичных сырьевых источниках - это ионы Ca^{2+} и F^-. При высоком содержании Ca^{2+} и F^- в водной среде планируется применять их предварительное осаждение.

3. Струвит как удобрение с медленным высвобождением питательных элементов имеет преимущество перед традиционными минеральными удобрениями за счёт снижения потерь питательных элементов и предотвращения негативного воздействия соединений азота на микроорганизмы почвы и корневую систему растений. Но недостатком струвита является его излишне низкая растворимость и поэтому высвобождение питательных элементов струвитом недостаточно для удовлетворения потребности в них растений. Качество струвита как удобрения контролируемого действия можно повысить за счёт увеличения его растворимости.

4. Типичная методика химического осаждения струвита базируется на использовании вторичных водных потоков производства, содержащих ионы NH_4^+, и при дополнительном использовании в качестве источников Mg^{2+} солей $MgCl_2$ или $MgSO_4$ и источников PO_4^{3-} - солей Na_2HPO_4/K_2HPO_4, при этом соли - реактивной квалификации, что приводит к существенному удорожанию получаемого продукта. Интенсивно проводится поиск дешёвых источников P и Mg, но во многих случаях это приводит к понижению качества получаемого струвита. Поэтому решение задачи сводится к выбору дешёвых сырьевых источников, не приводящих к потери качества струвита в условиях конкретного варианта технологии химического осаждения струвита.

Заключение по литературному обзору

Струвиту посвящено большое число публикаций в зарубежной печати, которое продолжает нарастать каждый год. Повышенный интерес к струвиту объясняется возможностью решения с помощью этого соединения, включающего в свой состав N, P и Mg, задач регенерации этих элементов из состава вторичных сырьевых потоков, источником которых являются промышленное и сельскохозяйственное производства, и повторного использования регенерированных элементов в форме комплексного MgNP-удобрения с медленным высвобождением питательных элементов. Наиболее подготовленной для практического использования является технология химического осаждения струвита, но её крупномасштабное применение сдерживается рядом нерешенных задач.

Общие подходы к выбору условий осаждения малорастворимых ионных соединений, хорошо разработанные в химической технологии, оказались недостаточными для водно-солевых систем, из которых необходимо осаждать струвит как метастабильный

кристаллогидрат и конкурирующими для него соединениями также оказываются кристаллогидраты. Поэтому порядок их осаждения из пересыщенных растворов, как было показано нами, определяется не термодинамическими, а кинетическими и структурными факторами. Понимание особенностей управления процессами при целенаправленном осаждении струвита требуемого качества сделало необходимым проведение специального исследования кристаллогидратов.

В качестве ключевой задачи данной работы было определено создание технологии химического осаждения струвита с использованием вторичных сырьевых источников N, P и Mg на основе «неклассического» подхода к осуществлению процесса осаждения струвита как кристаллогидрата с хорошо выраженной метастабильностью.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Дается характеристика свойств изучаемых объектов, а также описание методик, приборов и установок, использованных для проведения экспериментов.

2.1 Материалы

Для проведения экспериментов использовались следующие реактивы: NH_4Cl (х.ч., ЗАО «Купавнареактив»), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч., ЗАО «Вектон»), $NaH_2PO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»), $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»), $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (ч.д.а., ООО «АГАТ-МЕД»), $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), $K_3PO_4 \cdot 12H_2O$, аммиак водный 25% (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), NaOH (ч.д.а., ПО «УфаХимПроект»), $NH_4H_2PO_4$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), $(NH_4)_2HPO_4$ (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), H_3PO_4 (ч.д.а., ЗАО «Купавнареактив»), HCl 35% (х.ч., АО «База №1 Химреактивов»), уксусная кислота (х.ч., ЗАО «Вектон»), H_2SO_4 93.6 – 95.6% (х.ч., АО «База №1 Химреактивов»), реактив Несслера (ч.д.а., АО «ВЕКТОН»), антигололедный реагент Аквайс – Бишофит (ТУ 2149-001-67983779-2013), H_3PO_4 (73%, техническая, ГОСТ 10678-76, марка Б, сорт 1), молибдат аммония (х.ч., ЗАО «Купавнареактив»), аскорбиновая кислота (пищевая Е330 ООО «Агат-Мед»), антимонилтартрат калия (ч., АО «ЛенРеактив»), стандартный образец водного раствора ионов магния (ГСО 7681-99, ООО «ЭКРОСХИМ»), стандартный образец водного раствора ионов никеля (ГСО 7873-2000 , ООО «ЭКРОСХИМ»), стандартный образец водного раствора общего фосфора (9А – 1) (ГСО 7241-96 ООО «ЦСОВ), стандартный образец раствора ионов аммония (ГСО 7259-96 ОАО «УЗХР»).

2.2 Методики определения статической прочности гранул

Методика определения статической прочности гранул органо-минерального удобрения на основе струвита проводилась в соответствии с ГОСТ Р51520-99 [82].

2.3 Физико-химические методы исследования

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

Исследование кристаллогидратов проводили методом ИК-спектроскопии (ИКС). В данной работе его проводили с использованием Фурье-спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific), образцы таблетировали с KBr. Для навесок использовали прецизионные весы

Excellence Plus XP204S (Mettler Toledo), погрешность 0.2 мг. При исследовании одних и тех же образцов методами РФА и Фурье-ИКС получали возможность более надежного определения появления примеси дополнительных фаз при осаждении струвита. Для однофазных образцов со структурой типа струвита, но с переменным содержанием NH_4^+, удалось установить корреляцию между интенсивностью соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах образцов и содержанием в них NH_4^+, определённым с помощью метода капиллярного электрофореза. Уравнение регрессии для данной зависимости имеет линейный характер, коэффициент корреляции равен r=0.991. Полученная с помощью Фурье ИК-спектров информация позволила провести предварительную оценку качества синтезированных образцов струвита по его фазовому составу.

Содержание Mg, Ni, P определяли в составе образцов (после их растворения в HNO_3) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, измерения проводили с помощью спектрометра iCAP 6500 Duo (Thermo, США) с программным обеспечением iTEVA. При выполнении анализов использовали стандарты Mg-ГСО 7767-2000, Ni-ГСО 7265-96, P-ГСО 9А-1.

Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения (3-10 нм) модель «S-3400N» японской фирмы «HITACHI» оснащен энергодисперсионным (ЭД) спектрометром XFlash Detektor 4010 фирмы «Брукер» для проведения рентгеноспектрального микроанализа.

Изображений получены в режиме фазового контраста при регистрации обратно-рассеянных электронов (BSE). Данный режим обеспечивает получение изображения с использованием зависимости от атомного числа: чем меньше атомный вес элемента, тем темнее сигнал, соответствующий обратно рассеянным электронам (чем тяжелее элемент, тем ярче сигнал).

Измерение элементного состава проводилось в режиме анализа в точке или по площади. Условия съемки: рабочее расстояние 10мм, ускоряющее напряжение 20 кВ. В приложении приводится протоколы результатов локального рентгеноспектрального анализа (EDS) с энергетической дисперсией состоящие из: снимка с указанной локализацией пучка зондирования, изображения зарегистрированного спектра, таблицы элементного состава. Единицы измерения по осям – имп/с/эВ, кэВ.

Микрофотографии кристаллов получали с помощью оптического микроскопа Axiostar plus (Carl Zeiss, Германия), сопряженного через цифровую фотокамеру с компьютером.

ζ-потенциал струвита определяли методом измерения электрофоретической подвижности его частиц на анализаторе ZetaSizer (Malvern, США). В ячейку с электродами помещали свежеприготовленную суспензию образца.

Динамическую вязкость получаемых образцов промежуточного продукта измеряли с использованием вибровискозиметра серии SV-10A (AND). Измерения проводились в трех повторностях, по результатам статистической обработки полученных данных среднеквадратичное отклонение составляет не более 0.6 мПа·с.

Для измерения размеров частиц воздушно сухих порошкообразных образцов струвита и продуктов его перекристаллизации использовали метод лазерной дифракции (анализатор MasterSizer 2000, Malvern, США). Метод позволяет для частиц любой формы получить значение *D*(4.3), т.е. средний диаметр сферы эквивалентного объема.

Анализ количества ионов NH_4^+ в жидкой фазе фильтрата проводили в соответствии с рекомендациями, указанными в 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». Методика допущена для целей государственного экологического контроля (издание 2017 г).

Фотометрический метод определения массовой концентрации ионов аммония основан на взаимодействии ионов NH_4^+ с тетраиодомеркуратом калия (реактив Несслера) в щелочной среде $K_2HgI_4 + KOH$ с образованием жёлто-коричневой, нерастворимой в воде соли основания Миллона $[Hg_2N]\cdot H_2O$, переходящей в коллоидную форму при малых содержаниях ионов NH_4^+.

Светопоглощение раствора измеряли спектрофотометром ЮНИКО 1201 («UNICO») при λ = 425 нм в кюветах с длиной поглощающего слоя 10 или 50 мм. Интенсивность окраски прямо пропорциональна концентрации ионов NH_4^+ в растворе пробы. Нижний предел измерения от 0.05 до 150 мг/л NH_4^+ в растворе пробы.

Анализ количества ионов PO_4^{3-} в жидкой фазе фильтрата проводили в соответствии с рекомендациями, указанными в 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».

Фотометрический метод определения массовой концентрации фосфат-ионов основан на их взаимодействии в кислой среде с молибдатом аммония и образованием фосфорно-молибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет. Светопоглощение раствора измеряли спектрофотометром ЮНИКО 1201 («UNICO») при λ = 690 нм в кюветах с длиной

поглощающего слоя 20 или 50 мм. Диапазон измерений от 0.05 до 80 мг/л PO_4^{3-} в растворе пробы.

2.4 Методика проведения эксперимента по вымыванию действующих веществ из удобрения

Статическую вымываемость питательных элементов из образца почвы, включающей струвит, проводили согласно [83]. Для этого смешивали 10 г песчаной почвы и 0,3 г струвита, и полученную смесь погружали в 100 мл деионизованной воды. Суспензию помещали в термостатируемый шейкер на 2 ч при 25°С. Осадок отфильтровывали, фильтрат анализировали на содержание ионов аммония и фосфата.

Определение интенсивности вымывания питательных элементов струвита водой при его помещении в почвенную среду для каждой серии поливов норма вносимого удобрения составляла 2 г. Согласно используемой методике в делительную воронку с фильтром укладывали слой песка (25 г), 125 г почвы, затем смесь почвы и струвита массой 125 г. Однократно добавляли 75 мл дистиллированной воды для насыщения почвы влагой. Далее, при каждом из поливов пропускали 50 мл воды через слой смеси почвы и струвита, фильтрат собирали. После пролива верхний ввод закрывали притертой пробкой с отверстием для уменьшения испарения влаги. Количественное содержание аммонийного азота и растворимой доли фосфора анализировали по методикам указанным выше.

Интенсивность высвобождения азота (ИВN) и фосфора (ИВР) при каждом поливе рассчитывали по формуле:

$$\text{ИВ}N(P) = \frac{M_i}{\Delta T * M_t}, \quad (25)$$

где M_i - масса питательного элемента, азота или фосфора, вымытая из почвы за текущий пролив i, г; M_t - суммарная масса питательного элемента, азота или фосфора, добавленного в почву в форме удобрения, г; ΔT – интервал времени полива и выдержки, приходящийся на один пролив, сут.

2.5 Методика проведения вегетационных испытаний

Вегетационные испытания проводились с целью определения влияния различных минеральных удобрений на рост растений.

Для снижения влияния самой почвы на качественные характеристики растений, были выбраны песчаная и супесчаная бедные почвы. Перед началом эксперимента почва была полностью высушена на воздухе, корни растений, галька и т.д. собирались вручную, далее почву просеивали через сито 2 мм. После чего почва массой 1,5 кг укладывалась в тару объемом 1.5 литра. Испытуемое минеральное удобрение вносилось в количестве,

согласном рекомендациям производителя. Вегетационные испытания проводились при комнатной температуре 20.0°C со стандартным отклонением 1.5°C в течение экспериментального периода. Растения росли при естественном освещении. Полив осуществляли каждые 2 дня. Объем дистиллированный воды для полива = 50 мл.

2.6 Расчет данных химических равновесий в гетерогенных водно-солевых системах

В работе использовали программный продукт Visual MINTEQ Version 3.1, предназначенный для проведения расчетов химических равновесий в гетерогенных водно-солевых системах. За счет встроенной термодинамической базы данных программа позволяет расчетным путем определять условия, при которых происходит осаждение и растворение малорастворимых ионных соединений, равновесие между твёрдыми и растворенными фазами в водных растворах. При выполнении расчетов учитываются все реакции гидролиза и комплексообразования, сопутствующие образованию струвита в типичных водно-солевых системах. Программа допускает варьирование значений ряда условий водно-солевой системы, таких как pH, молярное отношение Mg^{2+}: NH_4^+ : PO_4^{3-}, концентрация реагентов, температура.

2.7 Статистическая обработка результатов измерений

Количественное определение ионов в образцах и физико-химические измерения проводились в трех повторностях. В результатах работы представлены средние арифметические значения результатов измерений. По результатам измерения вычисляли выборочное среднеквадратичное отклонение для выборок одинакового объема n:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (26)$$

Для определения доверительного интервала вычисляли абсолютные погрешности при доверительной вероятности p=0.95 по формуле:

$$\Delta x = S_{\bar{x}} \cdot t_{p,n}, \quad (27)$$

где $t_{p,n}$ – коэффициент Стьюдента, учитывающий число измерений n. Для доверительной вероятности p=0.95 и числе измерений n=3, коэффициент равен $t_{p,n}$ = 3.182.

На графиках и диаграммах, приводимых в диссертации, доверительный интервал отмечен в виде планок погрешностей.

ГЛАВА 3. ОСОБЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ РОЛИ ПРИ УПРАВЛЕНИИ ПРОЦЕССАМИ В ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СТРУВИТА И ПОЛУЧЕНИЯ ЕГО СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

3.1 Термодинамический подход к оценке последовательности осаждения кристаллогидратов фосфатов магния

Фактический состав водно-солевых систем Mg^{2+}-NH_4^+-PO_4^{3-}-H_2O существенно осложнен за счет реакций гидролиза и комплексообразования и зависит от молярного соотношения между ионами, их концентрации и pH раствора. Поэтому для определения фазовых равновесий в разных условиях применен метод математического моделирования (Visual MINTEQ Version 3.1).

Термодинамический подход с использованием методов математического моделирования позволяет рассчитывать равновесные данные по компонентам водно-солевых систем с учетом химических реакций диссоциации, гидролиза, комплексообразования и образования малорастворимых ионных соединений. Расчеты основываются на использовании значений соответствующих констант равновесия.

В рассматриваемых водно-солевых системах, позволяющих по составу осуществить образование кристаллогидратов фосфатов магния, и при типичных условиях, создаваемых на стадии осаждения струвита, особое внимание при оценке фазовых равновесий необходимо уделить различным формам фосфат-ионов и ионам аммония.

Модель учитывает следующие равновесия: $H^+ + H_2PO_4^- \leftrightarrow H_3PO_4$ (2.148), $H^+ + HPO_4^{2-} \leftrightarrow H_2PO_4^-$ (7.198), $H^+ + PO_4^{3-} \leftrightarrow HPO_4^{2-}$ (12.375), $Na^+ + HPO_4^{2-} \leftrightarrow NaHPO_4^-$ (0.85), $Mg^{2+} + H_2PO_4^- \leftrightarrow MgH_2PO_4^+$ (1.207), $Mg^{2+} + HPO_4^{2-} \leftrightarrow MgHPO_4$ (2.428), $Mg^{2+} + PO_4^{3-} \leftrightarrow Mg_3(PO_4)_2$ (4.92), $H^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow HSO_4^-$ (1.99), $Mg^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow MgSO_4$ (2.23), $NH_4^+ \leftrightarrow NH_3(aq) + H^+$ (9.24), $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ (-13.997); в скобках приведены lgK при 25°C, где К – константа равновесия соответствующей реакции. Зависимость констант равновесия от температуры также учитывается при проведении расчетов.

Значения констант диссоциаций известны, что позволяет вычислить концентрации всех форм ионов в равновесных растворах, если установлена (определена аналитически или задана) общая концентрация каждого рассматриваемого элемента. Visual MINTEQ Version 3.1, позволяют провести данные вычисления и оценить концентрацию каждой из форм ионов при конкретных условиях.

На рис. 1 в качестве примера представлены результаты расчета распределения всех форм ортофосфата в водной среде при значениях pH в диапазоне от 1 до 13 без учета влияния других ионов.

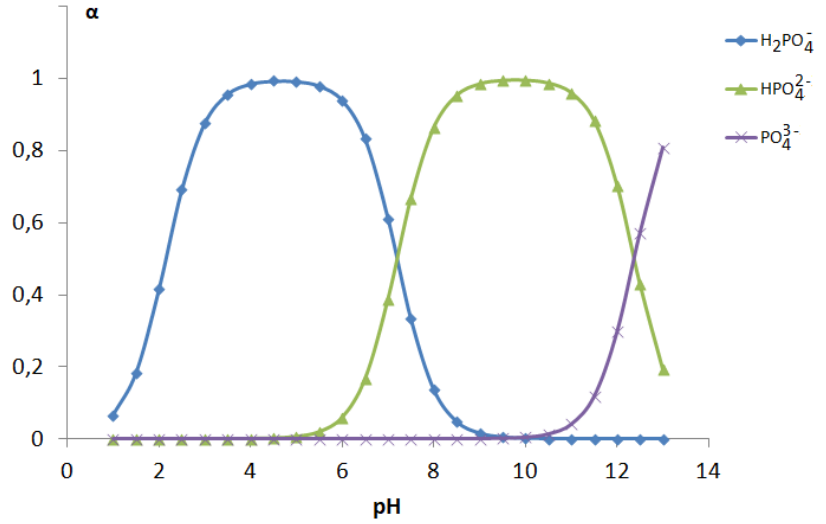


Рис. 1. Расчетные данные по распределению форм фосфата в водной среде в диапазоне pH от 1 до 13: α – мольная доля иона.

В диапазоне pH, типичном для осаждения струвита (pH от 9 до 10), в подавляющем большинстве растворов фосфат присутствует преимущественно в форме ионов HPO_4^-.

На основании расчета мольных долей всех форм ионов элементов Mg, N и P в равновесном растворе можно вычислить индексы пересыщения по уравнению 28:

$$SI = lg\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right)^{1/3} \quad (28)$$

На основе результатов расчетов удается определять исходные условия, при которых SI_i приобретают положительные значения (SI_i>0) по отношению к определенным фазам, и это свидетельствует о термодинамической вероятности их осаждения из водного раствора. Соответствующие расчеты были выполнены для определения фазообразования в системе $MgCl_2$-$NH_4H_2PO_4$-NaOH-H_2O в условиях постоянного исходного молярного соотношения Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}, равного 1:1:1, но при варьировании уровня исходных концентраций фазообразующих ионов, C_i, и pH растворов. В заданных диапазонах варьирования значений pH и pC_i в исследованной системе условие SI>0 выполняется для фаз: $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ – кристаллогидрат ортофосфата магния (MP), с усредненным значением $K_{sp}=10^{-24}$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ – струвит (St), $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ – ньюбериит (Nt), $Mg(OH)_2$ – брусит (Bt) (рис. 2).

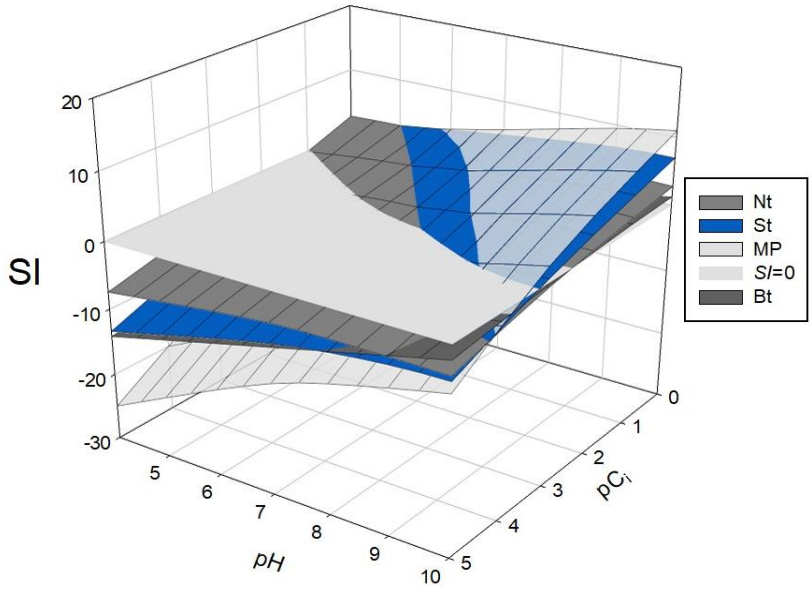


Рис. 2. Зависимость значений индекса пересыщения раствора по отношению к *i*-ой фазе, SI_i, от pH раствора и концентрации фазообразующих ионов C_i, где $C_i=[Mg^{2+}]=[NH_4^+]=[PO_4^{3-}]$, при 25°C. Обозначения фаз: Nt – ньюбериит, St – струвит, MP – ортофосфат магния, Bt – брусит.

Фазовые плоскости пересекают плоскость с нулевыми значениями SI_i, их участки при $SI>0$ свидетельствуют о термодинамической вероятности образования соответствующей фазы, а участки ниже этой плоскости – о растворении этой твердой фазы. Общие тенденции изменения значений SI_i таковы, что при понижении pH и C_i термодинамическая вероятность образования твердых фаз уменьшается. При pH≤4.0 и концентрациях фазообразующих ионов <0.1M в твердом виде не образуется ни одна из рассматриваемых фаз. При повышении pH и C_i значения SI_i для данных фаз возрастают.

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

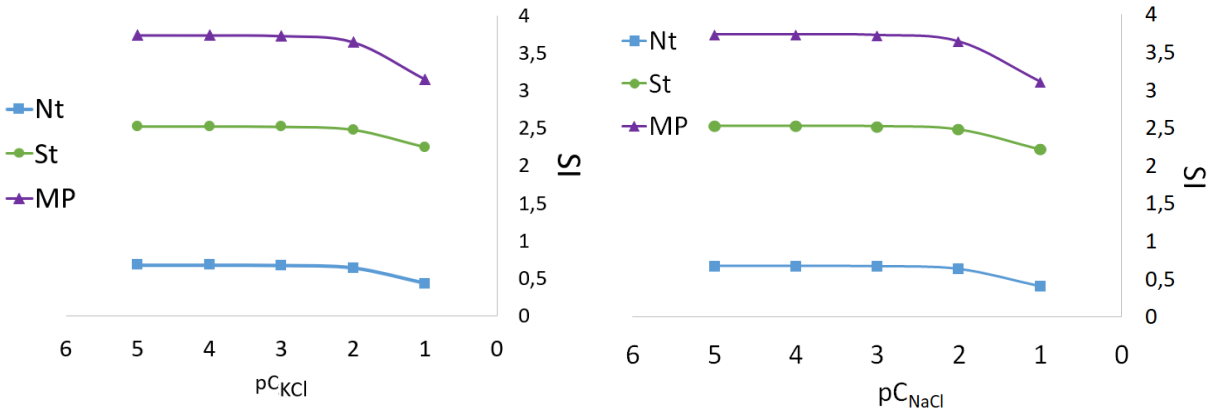
Фазе кристаллогидрата фосфата магния соответствуют высокие положительные значения SI_i, достигающие максимальной величины в щелочной среде – вплоть до SI=10.99, они значительно выше по сравнению с другими фазами. Но в области, соответствующей кислой среде, при pH от 4 до 6, значения SI_i по отношению к фосфату магния уменьшаются до уровня 0.29–3.99, что проявляется только при высоких значениях C_i (от 0.1 до 1M), это ниже значений SI_i по отношению к струвиту и ньюбериту. В этих условиях термодинамическая вероятность образования ортофосфата магния сильно

понижается. Таким образом, термодинамические расчеты показывают, что в наиболее часто встречающихся условиях осаждения струвита образование фосфата магния весьма вероятно, но кинетические факторы минимизируют эту вероятность, однако появление при этом примеси фосфата магния в составе струвита не исключается, что требует постоянного контроля возможного содержания этой примеси.

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

Струвит, как целевой продукт технологии, на диаграмме представлен, на первый взгляд, весьма ограниченной областью с относительно высокими значениями SI_i, и уступает по этому параметру $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$. Но из-за ограничения возможности образования фазы $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ по кинетическим причинам первоочередной по образованию фазой становится струвит. Индекс пересыщения по отношению к струвиту растет как с увеличением pH системы, так и с увеличением концентрации фазообразующих ионов. По отношению к струвиту значения SI_i становятся положительными даже при невысоких концентрациях C_i (>0.001 M), что выполняется в достаточно широкой области нейтральных и слабощелочных значений pH. Термодинамический расчет показывает, что образование струвита возможно даже в кислой области, например, при pH=4.5–5 (при C_i =1 M), и при pH=5.5–6 (при C_i от 0.1 до 1 M).

При осаждении струвита в технологических смесях могут содержаться другие ионы, в частности Cl^-, K^+, Na^+, Ca^{2+}. Влияние данных ионов на осаждение кристаллогидратов фосфатов магния было изучено с использованием моделирования фазовых равновесий (рис. 3).



(а) (б)

Рис. 3. Зависимость значений индексов пересыщений растворов по отношению к фазам ньюбериита, струвита и ортофосфата магния от pC_i растворов солей (а) – KCl и (б) – NaCl; при $[Mg^{2+}]=[NH_4^+]=[PO_4^{3-}]=0.01$M, 25°C, pH=9. Обозначения фаз: Nt – ньюбериит, St – струвит, MP – ортофосфат магния.

При низких концентрациях хлорида калия или натрия (0.00001M до 0.01M включительно, что составляет pC_i=5–2) значения SI_i по отношению к каждой фазе сохраняет свое постоянство. Но после превышения концентрации солей калия или натрия до 0.01M (pC_i=2) начинает сказываться влияние ионной силы раствора. В условиях осаждения из растворов с повышенной концентрацией солей абсолютное значение индекса пересыщения падает, что снижает движущую силу процесса осаждения фаз и может замедлить ход осаждения, что следует учитывать в технологии.

Присутствие в технологических смесях ионов кальция, в отличие от ионов натрия и калия, может привести к более серьезным трудностям при осаждении струвита. Это связано с возникновением конкуренции при осаждении кристаллогидратов фосфатов магния и кальция. Среди возможных конкурирующих за осаждение фосфатов фаз могут быть:

- α и β модификации ортофосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$
- гидроортофосфат кальция $CaHPO_4$
- $Ca_4H(PO_4)_3\cdot 3H_2O$
- $CaHPO_4\cdot 2H_2O$
- Гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

В случае низких концентраций ионов кальция в рассматриваемых смесях солей индексы пересыщения по отношению к фосфатам кальция будут ниже индексов пересыщения по отношению к фазам фосфатов магния, что представлено на примере расчета в присутствии ионов кальция в смеси при концентрации 0.000001M – рис. 4.

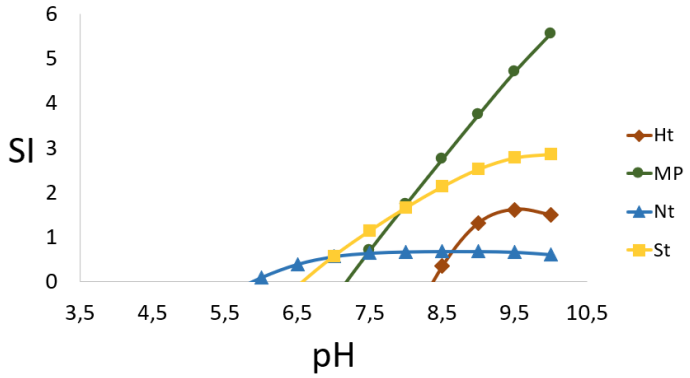


Рис. 4. Зависимость значений индексов пересыщений растворов по отношению к доступным по составам фазам от pH раствора при концентрации ионов кальция 0.000001M и $[Mg^{2+}]=[NH_4^+]=[PO_4^{3-}]=0.01$M и 25°C. Обозначения фаз: Nt – ньюбериит, St – струвит, MP – ортофосфат магния, Ht – гидроксиапатит.

В присутствии ионов кальция при их концентрации 0.000001M индексы пересыщения по отношению к фазам фосфатов кальция остаются отрицательными, и лишь при pH более 8.5 SI_i по отношению к гидроксиапатиту имеет положительные значения, которые по своей величине ниже, чем соответствующие значения индекса пересыщения по отношению к фазам фосфатов магния. Это свидетельствует об относительно низкой термодинамической вероятности образования гидроксиапатита.

При повышении концентрации ионов кальция до 0.00001M и выше существенно возрастают индексы пересыщения по отношению к фосфатам кальция, что создает конкуренцию струвиту при его осаждении из кальцийсодержащих растворов. В качестве типичного примера на рис. 5 приведены зависимости SI_i по отношению к фазам фосфатов магния и кальция при содержании ионов кальция в исходном растворе на уровне 0.01M.

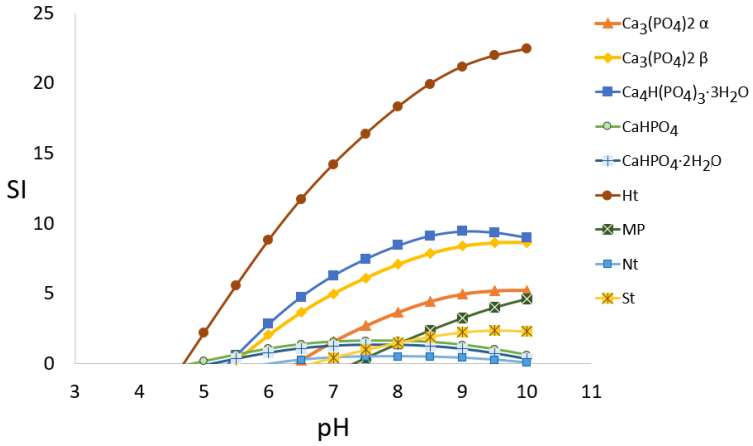


Рис. 5. Зависимость значений индексов пересыщений растворов по отношению к доступным по составу фазам от pH раствора при концентрации ионов кальция 0.01 M и

$[Mg^{2+}]=[NH_4^+]=[PO_4^{3-}]$=0.01M и 25°C. Обозначения фаз: Nt – ньюбериит, St – струвит, MP – ортофосфат магния, Ht – гидроксиапатит.

При наличии в водных средах ионов кальция в существенных количествах необходимо предусмотреть стадию предобработки воды с целью удаления ионов кальция. В этом случае после извлечения кальция из водной среды становится возможным осаждение струвита как целевого продукта рассматриваемого процесса.

Аналогичным образом с помощью программного обеспечения Visual MINTEQ Version 3.1 рассчитаны индексы пересыщения по отношению к фазам фосфатов магния и кальция в диапазоне концентраций ионов кальция от 0.000001M до 0.1M. Установлено, что условия $SI_i>0$ при концентрации ионов кальция более $3.16\cdot10^{-4}$ M (pC_{Ca2+} менее 3.5) имеют разные формы кальциевых соединений. В диапазоне концентрации ионов кальция $1.26\cdot10^{-5}$–$3.17\cdot10^{-6}$ M (pC_{Ca2+} 3.5–5.5) только гидроксиапатит имеет преимущество при осаждении. При концентрации ионов кальция менее $3.17\cdot10^{-6}$ M (pC_{Ca2+} более 5.5) индексы пересыщения по отношению к фосфатам магния (струвит, ньюбериит и ортофосфат магния) существенно выше индексов пересыщения по отношению к фосфатам кальция, следовательно осаждение соединений кальция с позиции термодинамики маловероятно.

Однако термодинамический подход не объясняет, почему, например, струвит может осаждаться в водно-солевых системах, несмотря на то, что индекс пересыщения по отношению к октагидрату фосфата магния значительно выше, чем по отношению к струвиту.

Таким образом, применение термодинамических расчетов позволяет выявить интервалы условий, при которых $SI_i>0$ по отношению к кристаллогидратам фосфатов магния разного состава, что свидетельствует согласно термодинамической оценке о возможности их существования в заданных условиях в твердом состоянии, но для предсказания фактического порядка осаждения кристаллогидратов термодинамической оценки недостаточно и необходимы дополнительные исследования для ответа на этот вопрос. Кристаллогидраты явно выделяются среди других соединений, по крайней мере, наличием молекул воды в их структуре, что ослабляет связи между полиэдрами в их структуре и сближает их по свойствам между собой. Они ведут себя как метастабильные соединения.

Для определения порядка осаждения малорастворимых ионных соединений из пересыщенных растворов уже давно предложено правило ступеней Вильгельма Оствальда, который заявил в качестве универсального принципа, что "если существует метастабильная форма определённого соединения, эта метастабильная форма выпадает в осадок раньше, чем стабильная фаза" - цитируются по [84]. Несмотря на возможные

отклонения от правила, в рамках выбора между метастабильной и стабильной фазами соединения при осаждении правило ступеней дает правильный ответ.

В данной работе задача усложняется в том отношении, что при прогнозе порядка осаждения приходится сравнивать струвит и конкурирующие с ним соединения при условии, что все они относятся к метастабильным кристаллогидратам. Для оценки уровня метастабильности кристаллогидратов, характеризующихся в заданных условиях положительными значениями индекса пересыщения раствора, нами принят во внимание характер химических связей в структуре каждого из конкурирующих при осаждении соединений, так как порядок их осаждения при дестабилизации растворов не соответствует значениям индекса их пересыщения, SI_i, по отношению к конкурирующим фазам. Таким образом, ставится задача расширить применение правила ступеней Оствальда до систем, в которых возможно осаждение нескольких соединений типа метастабильных кристаллогидратов. Исследования в этом направлении проведены в данной работе.

3.2 Изучение механизма формирования струвита при его химическом осаждении

В известных нам работах по исследованию условий синтеза струвита как кристаллогидрата ещё мало внимания уделяется механизму формирования его частиц и не учитывается при этом, как состав раствора отражается на величине и знаке ζ-потенциала, влияющего на формирование образующихся частиц, а также не принимается во внимание то, что метастабильной струвит может испытывать перекристаллизацию в структурно более упорядоченный продукт. Однако изменение морфологических характеристик образующегося осадка отражается на относительной интенсивности рефлексов на рентгенограмме струвита, что требует правильной интерпретации при оценке качества синтезируемого струвита на основе показателей рентгенофазового анализа. Результаты исследования в этом направлении излагаются в соответствии с публикацией [85].

Осаждение струвита из водных сред возможно в интервале pH от 6.5 до 11.5 [86], но согласно большинству использованных методик его получают при pH 7.5–9.5. Важным параметром при осаждении струвита является пересыщение раствора. Имеет значение также молярное соотношение Mg/P в растворе при осаждении струвита, которое при проведении исследований обычно варьируется в широких приделах, например от 1:2 до 2:1 согласно [87]. От условий синтеза струвита зависит ζ-потенциал поверхности его частиц, знак и значение которого могут влиять на морфологию, размер частиц и склонность их к агломерации [88] Соответствующие зависимости недостаточно

исследованы, но без них трудно подобрать условия синтеза струвита, например, как удобрения. Можно предполагать, что морфология и размер кристаллов будут влиять на биодоступность питательных веществ удобрения.

В результате данного исследования необходимо было определить условия, которые предусматривают возможность регулировать свойства струвита как удобрения с медленным высвобождением питательных элементов. Чтобы лучше выявить тенденции в изменении свойств струвита в сериях запланированных экспериментов предусматривалось провести варьирование в широких пределах основных параметров: pH в пределах от 6.5 до 9.5 и молярное соотношение Mg/P – от 1:4 до 2:1. Образующийся осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали дистиллированной водой и непосредственно на фильтре высушивали на воздухе при комнатной температуре. Общая продолжительность периода осаждения и фильтрации струвита составила 15 минут.

Для понимания параметров, характеризующих морфологию частиц струвита, необходимо представить особенности кристаллической структуры струвита. Структура струвита состоит из регулярных тетраэдров PO_4^{3-}, искаженных октаэдров $Mg(H_2O)_6^{2+}$ и групп NH_4^+, которые объединены вместе трехмерной сеткой водородных связей [89]. Более сильные водородные связи проявляются в слое 002, они образованы между тетраэдрами PO_4^{3-} и октаэдрами $Mg(H_2O)_6^{2+}$, а также слои чередуются в направлении [010]. Однако в проекции структуры вдоль [100] между тетраэдрами и октаэдрами в направлении [001] водородные связи неоднородны. Например, за счет связей групп NH_4^+. Каждая группа NH_4^+ связана единственной водородной связью с атомом O группы PO_4^{3-} и ориентирована в направлении [001].

Согласно пространственной группе $Pmn2_1$ кристаллы струвита проявляют типичную гемиморфную морфологию, и это означает несовпадение молекулярного строения граней (001) и $(00\bar{1})$, перпендикулярно которым проходит винтовая ось 2_1, имеющая полярный характер. Поверхность грани $(00\bar{1})$ заселена группами PO_4^{3-} и $Mg(H_2O)_6^{2+}$, а грани (001) – группами NH_4^+, которые являются терминальными [89–90]. Для наглядного восприятия индексации граней на рис. 6 дано схематическое изображение кристалла струвита [91].

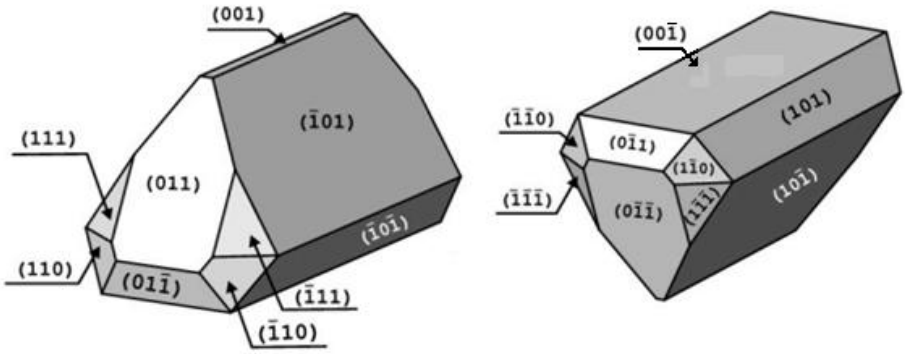


Рис. 6. Схематическое изображение кристалла струвита.

Для наглядности схемы кристаллы приведены в противоположенных ориентациях в направлении [001].

При проведении данной серии экспериментов ставилась задача синтезировать образцы струвита при разных pH и составах растворов, чтобы выявить их влияние на морфологию и размер кристаллов синтезируемых образцов струвита. Серия образцов Synt-A.1–Synt-A.4 синтезирована при изменении pH от 6.5 до 9.5 и постоянном молярном отношении Mg/P 1:2, серия Synt-B.1–Synt-B.7 при переменных значениях Mg/P от 1:4 до 2:1 и постоянном pH 9.5. Результаты РФА синтезированных образцов струвита (отобраны наиболее интенсивные рентгеновские рефлексы), приведены в таблице 3.

Таблица 3. Относительные интенсивности линий РФА синтезированных образцов струвита

Образец	**Условия синтеза**	**Относительная интенсивность линий (hkl), %**				
		002	**111**	**004**	**022**	**200**
Synt-A.1	pH 6.5; Mg/P 1:2	71.6	57.2	33.4	100	8.7
Synt-A.2	pH 7.7; Mg/P 1:2	100	77.3	87.1	73.1	7.3
Synt-A.3	pH 8.5; Mg/P 1:2	100	95.2	58.0	65.3	15.4
Synt-A.4	pH 9.5; Mg/P 1:2	57.6	100	49.4	68.1	12.0
Synt-B.1	pH 9.5; Mg/P 1:4	92.7	100	62.1	76.5	15.6
Synt-B.2	pH 9.5; Mg/P 1:2	58.5	100	48.9	69.4	11.8
Synt-B.3	pH 9.5; Mg/P 2:3	78.1	100	25.8	73.3	32.0
Synt-B.4	pH 9.5; Mg/P 3:4	65.2	100	33.4	38.6	21.7
Synt-B.5	pH 9.5; Mg/P 1:1	58.0	75.6	29.3	100	27.3
Synt-B.6	pH 9.5; Mg/P 3:2	100	77.0	42.8	60.7	25.2
Synt-B.7	pH 9.5; Mg/P 2:1	60.8	84.5	27.5	100	23.5
Basis	по [14]	56.5	100	30.0m	42.5	9.8

На рис. 7 (1-6) показаны типичные примеры микроизображений частиц разных образцов струвита в оптическом микроскопе. Все синтезированные образцы в воздушно-сухом состоянии были подвергнуты гранулометрическому анализу.

Результаты РФА (табл. 3) для всех синтезированных образцов свидетельствуют в пользу структуры струвита, так как параметры их кристаллической решетки близки базовому образцу [89]: a = 6.94±0.02 *Å*, b = 6.14±0.01 *Å*, c = 11.21±0.02 *Å*. Вместе с тем показано, что условия синтеза существенно влияют на относительную интенсивность линий на рентгенограммах, *I*, и форму полученных кристаллов. Изображения форм полученных кристаллов, полученных на оптическом микроскопе, приведены на рис. 7.

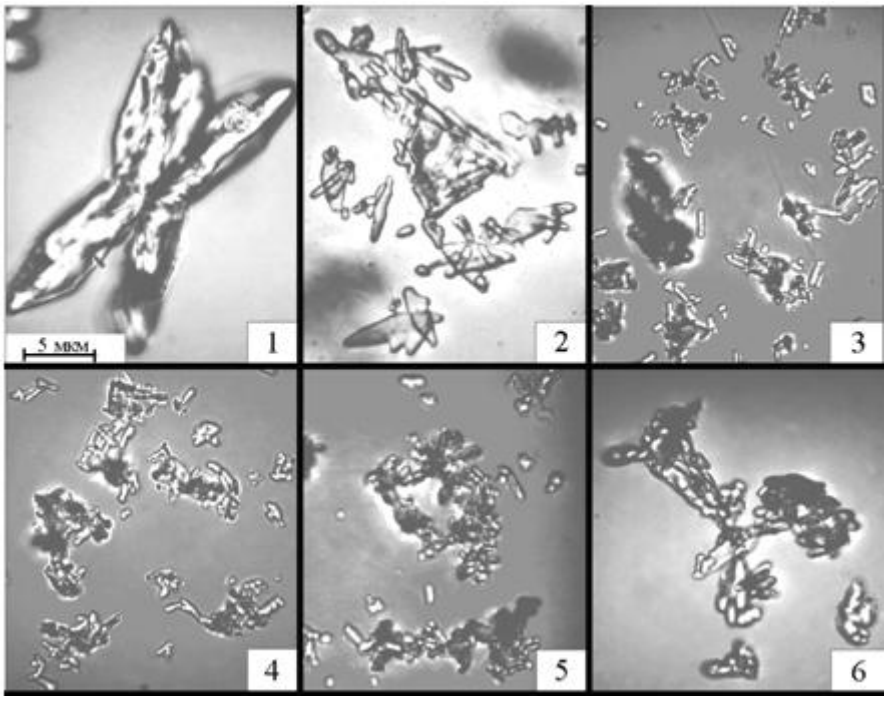


Рис. 7. Изображения в оптическом микроскопе частиц из разных образцов струвита: 1 – Synt-A.1, 2 –Synt-A.3, 3 – Synt-A.4, 4 – Synt-B.1, 5 – Synt-B.3, 6 – Synt-B.6. Масштабы увеличения изображений указаны для образцов: 5 мкм — образцы 1, 2,
10 мкм — образцы 3–6;.

С помощью микрофотографий образцов струвита, синтезированных при разных условиях, обнаруживается не только разная форма полученных кристаллов, но и совершенно разные размеры их частиц, в одних и тех же образцах. Для количественной характеристики размера кристаллов проведен гранулометрический анализ их воздушно-сухих порошков, результаты которого показаны на рис 8 для двух образцов и обобщены для всех образцов в табл 4.

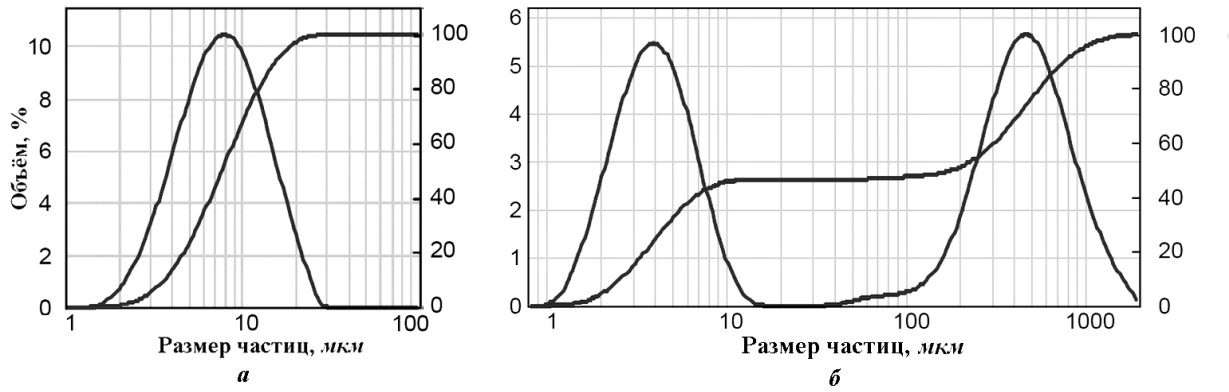


Рис. 8. Результаты гранулометрического анализа образцов Synt-B.6 (а) и Synt-B.1 (б).

Таблица 4. Значения средних объемных диаметров d_v кристаллов и агрегатов образцов струвита

Образец	**Характер распределения**	**d_v, *мкм* / содержание,%**	
		кристаллы	**агломераты**
Synt-A.1	мономодальный	17.9 / 100	-
Synt-A.2	бимодальные	8.0 / 90.97	300 / 9.03
Synt-A.3	бимодальные	6.6 / 85.88	220 / 14.12
Synt-A.4	бимодальные	4.3 / 85.35	210 / 14.65
Synt-B.1	бимодальные	4.0 / 46.58	350 / 53.42
Synt-B.2	бимодальные	4.3 /85.35	210 / 14.65
Synt-B.3	бимодальные	4.7 / 44.88	600 / 54.12
Synt-B.4	бимодальные	5.0 / 52.04	500 / 47.96
Synt-B.5	бимодальные	5.0 / 83.07	220 / 16.93
Synt-B.6	мономодальный	7.7 /100	-
Synt-B.7	мономодальный	3.9 / 100	-

В принципиальном отношении образцы различаются по характеру распределения частиц по размерам на мономодальные (рис 8а) и бимодальные (рис 8б). Бимодальный тип распределения возникает за счёт агломерации той или иной части первичных частиц, что дает две волны на кривых распределения частиц по размерам. Поэтому на форму и размер частиц в конечном итоге влияет не только их внутренняя структура, но и способность к агломерации, зависимая от поверхностных свойств формирующихся частиц.

Влияние внутреннего строения частиц на их внешний облик подтверждается кристаллохимией. Грани кристаллов растут со скоростями, обратно пропорционально плотностям их узловых сеток на гранях [92]. При этом грани с наименьшими скоростями

роста более стабильны и определяют форму кристаллов, а грани с более высокими скоростями роста заостряются и в итоге зарастают. Скорость роста грани также ниже, если их пересекают меньше цепей сильной связи. Наиболее сильные связи в непрерывных группах $Mg(H_2O)_6PO_4^-$ (группа F1), менее сильные идут через ионы $Mg(H_2O)_6^{2+}$ и PO_4^{3-} (группа F2) и слабые – через те же ионы и группы NH_4^+ (группа F3). Вероятность проявления указанных граней, или параллельных им, в кристаллах струвита понижается в последовательности групп F1 > F2 > F3. Соответственно в эти группы входят: F1 – 010, 001, 011, 101, 111; F2 – 012; F3 – 100, 110. И действительно, грани группы F1 заметно развиты во всех синтезированных образцах струвита (табл. 4), но по относительной интенсивности рентгеновских рефлексов они существенно различаются в разных образцах, так как на относительное развитие граней может влиять не только внутреннее строение кристаллов, но и их форма, зависящая от внешних условий, при которых осуществляется синтез. При синтезе, прежде всего, следует учитывать индекс пересыщения раствора, SI_i, pH и состав растворов, включая ионы, которые могут адсорбироваться на поверхности растущих граней.

При повышении pH от 7 до 10 индекс пересыщения раствора по отношению к фазе струвита, SI_{st}, при осаждении из 0.1 М растворов солей реагентов удается поднять с 1.23 до 13.23. Повышение величины SI_{st} приводит к уменьшению размеров кристаллов струвита и при осаждении струвита, например, из растворов с pH = 9.5 следует ожидать образования тонкодисперсного осадка. Это подтверждается данными таблиц 3 и 4 для серии образцов струвита от Synt-B.1 до Synt-B.5, у которых первичные кристаллы имеют размеры от 4 до 5 мкм. Но в то же время для них характерно бимодальное распределение частиц по размерам, что связано с образованием агломератов, но этот процесс в основном зависит от влияния дополнительных факторов.

В условиях высоких пересыщений растворов скорость зародышеобразования обычно превышает скорость роста кристаллов и могут образовываться такие формы, которые не являются наиболее выгодными в энергетическом отношении. Так, струвит при pH 9.5 образует кристаллы с наиболее развитыми гранями (111) (табл. 3, образец Synt-A.4). При понижении pH до 8.5 и 7.7 (образцы Synt-A.3 и Synt-A.2) пересыщение уменьшается, скорость зародышеобразования понижается и при формировании кристаллов струвита преимущество для развития приобретают грани (002). По данным гранулометрического анализа размер кристаллов струвита уменьшается, прежде всего за счет резкого снижения доли агломератов – понижается pH и молярное соотношение Mg/P до 1:2 в растворе при осаждении струвита. Образование агломератов прекращается у образца Synt-A.1, который получен при pH=6.5, но размер первичных кристаллов при

этом возрастает (рис. 7.1, табл. 4). В кристаллах струвита доминирующей становится грань (022). Особенности формирования кристаллов образца Synt-A.1, вероятно, связаны с повышенной растворимостью струвита при pH 6.5, что приводит к замедлению процесса кристаллизации: появляется индукционный период, который в условиях эксперимента составил 17с. Медленно растущие грани кристаллов при своем развитии приобретают зубчатую форму за счет вторичного поверхностного зародышеобразования (рис. 7.2).

Влияние молярного отношения Mg/P в растворе на скорость зародышеобразования оказалось сложным для объяснения. Но очевидно, что при образовании кристаллов струвита к растущим граням должны поступать ионы $Mg(H_2O)_6^{2+}$, NH_4^+ и PO_4^{3-} в количествах, соответствующих их стехиометрическому соотношению 1:1:1. Недостаток любого из этих ионов может стать лимитирующим фактором для образования струвита. В то же время, избыток какого-либо иона может повлиять на знак и величину заряда поверхности формирующихся частиц струвита и это неодинаково отразится на возможности поступления ионов разного заряда к растущим граням. Для получения фактической информации относительно этого явления были экспериментально определены зависимости электрокинетического потенциала (ζ-потенциала) струвита на стадии его осаждения из раствора (в течение 5 минут после смешения растворов) от молярного соотношения Mg/P при pH растворов 8.5 и 9.5 (рис. 9).

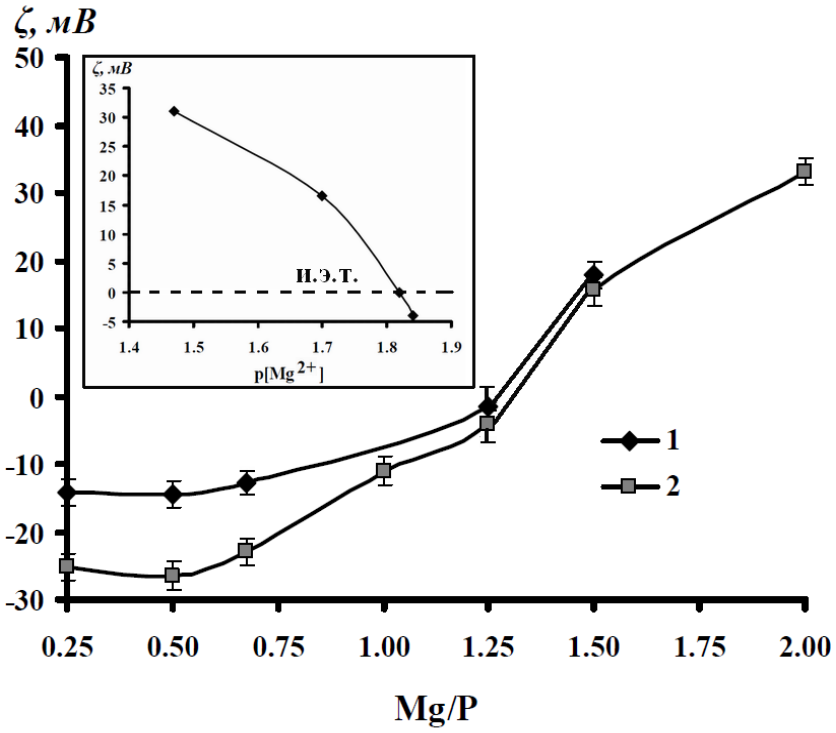


Рис. 9. Зависимости ζ-потенциала струвита от молярного отношения Mg/P в растворе: 1 – pH 8.5, 2 – pH 9.5. В окне: зависимость ζ-потенциала от $p[Mg^{2+}]$ в растворе при pH 9.5; и.э.т. – изоэлектрическая точка.

Общий характер зависимостей ζ-потенциала: молярное соотношение Mg/P при осаждении струвита отражает положительные значения ζ-потенциала при избытке ионов Mg^{2+} в растворе, и отрицательные – при избытке ионов PO_4^{3-}, что соответствует знаку заряда потенциалопределяющих ионов Mg^{2+} и PO_4^{3-} соответственно. Изоэлектрическая точка (и.э.т.) несколько сдвинута в область молярных соотношений Mg/P>1, когда появляется избыток ионов Mg^{2+} в растворе после образования струвита, и, как показано на вставке к рис. 9 (зависимость ζ-потенциал – p[Mg^{2+}]), при pH=9.5 и.э.т. соответствует p[Mg^{2+}]=1.82. Ранее для струвита определена близкая позиция для и.э.т. струвита: p[Mg^{2+}]=1.75 [93]. Смещение и.э.т. в область молярных соотношений Mg/P>1 отражает предпочтение для ионов PO_4^{3-} по сравнению с ионами Mg^{2+} как потенциалопределяющих на гранях кристаллов струвита.

Измерение значения ζ-потенциала свидетельствуют об эффективном заряде поверхности частиц струвита, но не отражают однозначно особенности атомной структуры индивидуальных граней с разными индексами. Некоторые полезные сведения об этом можно получить из сопоставления результатов измерений, полученных с помощью разных методов.

В области отрицательных значений ζ-потенциала формируются кристаллы струвита с доминирующими гранями (111) (табл. 3). Ионы PO_4^{3-} в качестве потенциалопределяющих не мешают питанию растущих граней всеми необходимыми ионами, включая катионы Mg^{2+} и NH_4^+. Максимальное по модулю значение отрицательного ζ-потенциала достигается при Mg/P 1:2. При дальнейшем повышении содержания ионов PO_4^{3-} в растворе ζ-потенциал по модулю понижается, что можно объяснить уменьшением эффективной толщины диффузионной части двойного электрического слоя (ДЭС). Повышение содержания ионов PO_4^{3-} в растворе способствует некоторому дополнительному уменьшению размера кристаллов струвита: d_v понижается от 5.0 до 4.0 мкм в последовательности образцов Synt-B.2 и Synt-B.1 (табл. 4).

В области положительных значений ζ-потенциала влияние увеличения содержания ионов Mg^{2+} в растворе на развитие граней с разными индексами оказалось более существенным по сравнению с ионами PO_4^{3-}. Преимущество при развитии получают грани струвита (002) и (022). Такой результат может быть связан с торможением их роста в присутствии потенциалопределяющих ионов Mg^{2+}. Торможение для поступления ионов NH_4^+ к растущим граням подтверждается образованием фазы бобьерита ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$), не содержащей ионов NH_4^+. Судя по интенсивности рентгеновской линии при 2θ =13.2° содержание бобьерита в образцах, синтезированных при положительных значениях ζ-потенциала, может достигать 15–18%, в то время как при избытке ионов PO_4^{3-} в растворе

осаждается струвит, примесь фосфата магния в котором не превышает 5%. Содержание примеси бобьерита составляет около 10% в образце Synt-A.1, синтезированном при pH=6.5. Согласно общей картине примесь бобьерита появляется и накапливается при замедлении скорости роста кристаллов струвита в ходе его осаждения.

Представляет интерес возможность оценки способности разных образцов струвита к образованию агломератов на основе данных о ζ-потенциале поверхности частиц струвита. Согласно результатам гранулометрического анализа наибольшую долю агломератов в составе струвита содержат образцы Synt-B.3 и Synt-B.4 (табл.4), которые характеризуются малыми по модулю отрицательными значениями ζ-потенциала (рис. 9). Рост по модулю как положительного, так и отрицательного ζ-потенциала приводит к снижению доли агломератов в составе образцов Synt-B.2 и Synt-B.5. Образец Synt-B.6 совсем не содержит агломератов.

Представляется необычным в последовательности серии образцов проявление повышенной склонности струвита, синтезированного при Mg/P 1:4, образовывать агломераты (табл. 4). Этот факт можно объяснить уменьшением эффективной толщины диффузной части ДЭС в присутствии повышенных концентраций ионов PO_4^{3-} в растворе. Когда ионы PO_4^{3-} уже сформировали потенциалопределяющий слой, дальнейшее повышение их содержания в растворе приводит к падению по модулю отрицательного ζ-потенциала (рис. 9). В таких условиях растущие кристаллы при соударении близко подходят друг к другу, и это способствует их агломерации. По-видимому, для агломерации важным при соударении становится возникновение связующих сил между атомами, образующими поверхности частиц.

Проведение данной серии экспериментов, направленных на выявление механизма влияния ряда факторов (индекс пересыщения раствора, pH, концентрация и молярные соотношения ионов фазообразующих элементов в растворе) на формирование струвита при его осаждении из водных растворов позволяет сделать некоторые общие выводы и сформулировать решения технологической направленности.

Таким образом, влияние вышеуказанных факторов при синтезе струвита нельзя ограничивать только их воздействием на кристаллохимические параметры струвита, но изменения происходят также в поверхностных свойствах формирующихся частиц струвита, что проявляется через знак и абсолютную величину по модулю ζ-потенциала частиц.

Со знаком и величиной по модулю ζ-потенциала связана не только доступность растущих граней кристалла для фазообразующих ионов, но и склонность формирующихся частиц струвита к агломерации, развитие которой приводит к бимодальному

распределению первичных и агломерированных частиц, что существенно может влиять на гранулометрический состав продукта. Наиболее склонны к агломерации частицы, заряд поверхности которых близок к изоэлектрической точке, которая смещена в сторону избытка Mg^{2+} в растворе.

Определяющим для размера частиц струвита является молярное соотношение Mg/P в исходном растворе. В области отрицательных значений ζ-потенциала, что характерно при избытке ионов PO_4^{3-} в растворе и более высоких значениях pH формируются тонкодисперсные осадки струвита, но при избытке ионов Mg^{2+} в растворе ζ-потенциал формирующихся частиц становится положительным по знаку и они приобретают большую склонность к агломерации. При этом преимущества при развитии приобретают грани кристаллов струвита (002) и (022). В этих условиях наступает также торможение транспорта ионов NH_4^+ к растущим граням кристалла и в составе струвита появляется примесь фазы бобьерита.

3.3 Структурные аналоги струвита

Близость свойств кристаллогидратов фосфатов магния разного состава затрудняет получение индивидуальных фаз. Но еще большей близостью свойств обладают структурные аналоги струвита.

Из-за близости структуры и свойств они могут осаждаться совместно со струвитом (и даже вместо него) и при этом не включают в свой состав ионы NH_4^+, а также создают иллюзию образования истинного струвита, когда оценку качества получаемого продукта дают только на основе данных рентгенофазового анализа без тщательного анализа параметров кристаллической решетки и без привлечения результатов анализа его состава. Представляет интерес сопоставить струвит с его аналогами по структуре и свойствам и оценить возможность их взаимных превращений.

Типичный струвит имеет состав $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, но соединения со структурой типа струвита могут иметь совершенно иной состав, например $CaKAsO_4 \cdot 8H_2O$ [94]. Более того, кристаллические решетки этих соединений различаются по типу симметрии и их относят к разным пространственным группам, например в приведённом примере $Pmn2_1$ и Cm2m соответственно. Очевидно, возникает вопрос – что же является основанием для рассмотрения этих соединений с позиции взаимных аналогов? Для ответа на этот важный вопрос имеет смысл обобщить имеющиеся данные по соединениям со структурой типа струвит, включая базовое соединение – сам струвит. Чтобы придать некоторый смысл в определении порядка представления соединений со структурой типа струвита они были сгруппированны по принципу близости свойств ионов, замещающих соответственно ионы

Mg^{2+}, NH_4^+ и PO_4^{3-} в базовом струвите. Для каждого из рассмотренных соединений приведены данные по составу (химическая формула) и кристаллической решетки (пространственная группа, параметры элементарной ячейки и сопутствующие данные). Рассмотренные соединения включены в общую таблицу 5. В таблицу включены также литературные источники, соответствующие приведенным кристаллогидратам.

Таблица 5. Соединения со структурой типа струвита

Кристаллогидрат, название минерала	Параметры кристаллической решетки				Кристаллическая система	Пространственная группа	Z	Литературный источник
	Периоды решетки, *Å*			углы α, β, γ, град				
	a	*b*	*c*					
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	6.955(1)	6.142(1)	11.218(2)	90	орторомбическая	$Pmn2_1$	2	95
$NiHPO_4 \cdot 7H_2O$	6.9232(8)	6.0907(5)	11.1402 (8)	90	орторомбическая	$Pmn2_1$		96
$CoNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	6.946	6.157	11.172	90	орторомбическая	$Pmn2_1$	2	97
$MgKPO_4 \cdot 6H_2O$,	6.892(3)	6.166(3)	11.139 (4)	90	орторомбическая	$Pmn2_1$	2	98
$Mg_2KNa(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$	6.9343	25.172	11.2195	90	орторомбическая	Pmnb	4	99
$MgRbPO_4 \cdot 6H_2O$	6.852	11.27	6.177	90	орторомбическая	$Pmn2_1$	2	100
$MgCsPO_4 \cdot 6H_2O$	6.899		11.99	α 90 β 90 γ 120	гексагональная возможна кубическая	$Pmc6_3$	2	100
$MgTlPO_4 \cdot 6H_2O$	6.861	11.35	6.135	90	орторомбическая	$Pmn2_1$	2	100
$MgNaPO_4 \cdot 7H_2O$	6.893	6.124	11.150	90	орторомбическая	$Pmn2_1$	2	101
$MgNaPO_4 \cdot 9H_2O$	6.9296	11.9767	14.9436	α 92.109 β 102.884 γ 105.171	триклинная	$P\bar{1}$	4	102
$Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$	6.390(2)	12.477(3)	6.659(2)	α 93.58(2) β 88.71(2) γ 94.51(2)	триклинная	P1	1	103
$MgHPO_4 \cdot 7H_2O$	11.35	25.36	6.60	β 95	моноклинная	A2/a	8	94
$MgHPO_4 \cdot 1.2H_2O$	6.687(3)	25.73(1)	11.535(5)	β 95.07	моноклинная	C2/c	8	104
$NiHPO_4 \cdot 7H_2O$	6.9160	6.1032	11.1697	90	орторомбическая	$Pmn2_1$	2	105
$MgKAsO_4 \cdot 6H_2O$	6.9916	6.2296	11.2680	90	орторомбическая возможна моноклинная	$Pmn2_1$	2	106
$MgHAsO_4 \cdot 7H_2O$	6.6918	25.744	11.538	β 95.15	моноклинная	C2/c	8	107
$CaKAsO_4 \cdot 8H_2O$	7.146(1)	11.696(2)	7.100 (3)	90	орторомбическая	Cm2m	2	94

Результаты анализа литературных данных позволяют выделить некоторые наиболее общие особенности кристаллогидратов со структурами типа струвита. Их состав можно выразить преимущественно обобщенной формулой $AB(XO_4) \cdot nH_2O$, где $A^{2+} = Mg^{2+}$, Ni^{2+}, Co^{2+} и другие переходные металлы; $B^+ = NH_4^+$, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Na^+; $X = P^{5+}$, As^{5+};

n=6–8. При этом важно отметить, что ионы A^{2+} окружены координированными молекулами H_2O преимущественно в октаэдрическом окружении, например, $Mg(H_2O)_6^{2+}$. В условиях координации O-H группы воды испытывают поляризацию и у атома водорода появляются протонодонорные свойства и способность к образованию водородных связей. У атомов кислорода в тетраэдрах PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} свободные электронные пары проявляют протоноакцепторные свойства, и это приводит к образованию водородных связей между группами $A(H_2O)_6^{2+}$ и XO_4^{3-}. Водородные связи при этом становятся доминирующими при образовании структур соединений со структурами типа струвита. При этом каждый из полиэдров может образовывать не одну, а несколько водородных связей, но обычно не в одной паре полиэдров, а в разных их сочетаниях. При описании структур таких соединений принято выделять слои из определённых наборов полиэдров, и каждый полиэдр может образовывать водородные связи с полиэдрами как внутри слоя, так и между слоями, что приводит к разнообразию структур и некоторому различию энергии кристаллических решеток, но низкий уровень энергии водородных связей в значительной мере нивелирует разнообразие их свойств.

Относительная слабая связь ионов в кристаллической решетке кристаллогидратов со структурой типа струвита делает весьма вероятным протекание изоморфных замещений ионов одинакового заряда, что приводит к соответствующим изменениям состава твёрдой фазы. Но исходя из общей тенденции структур в стремлении к более плотной упаковке ионов может быть, что при взаимном замещении ионов существенную роль приобретает размер ионов. При этом могут возникнуть ограничения при ионном обмене или вхождение ионов иного размера вызовет изменения в самой структуре, что скажется, например, на симметрии кристаллической решетки, и это целесообразно рассматривать на примере определённых семейств кристаллогидратов.

Так, целесообразно выделить семейство кристаллогидратов $ANH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, где A^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и другие переходные металлы. Близость радиусов ионов при координационном числе шесть (Mg^{2+} 0.72 *Å*, Ni^{2+} 0.69 *Å*, Co^{2+} 0.75 *Å*) способствует изоморфному замещению ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+}или Co^{2+}, что важно, с одной стороны, при решении задачи диверсификации получаемой продукции, но, с другой стороны, примесь ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в водных отходах может привести к нежелательному загрязнению продукции, что противопоказано, например, при загрязнении удобрения никелем. И соответствующие процессы взаимодействия требуют дополнительного исследования. Тем более вопросы остаются в связи с осложнением процесса осаждения Ni–струвита и Co–струвита за счёт протекания побочных реакций [108].

Ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} также могут участвовать в обмене с ионами Mg^{2+}, но эксперименты показывают, что гексагидрат для них оказывается неустойчивым и возможно образование кристаллогидратов с n<6.

С практической точки зрения возникает также вопрос о возможности замещения ионов Mg^{2+} ионами Ca^{2+} при осаждении струвита. Поскольку ионы Ca^{2+} слишком крупные (r_{Ca2+} = 1.97 *Å*) они вряд ли могут входить в кристаллическую решетку кристаллогидратов со структурой типичного струвита. Ионы Ca^{2+} способны образовывать соединения такого типа с более крупным по размеру анионом – AsO_4^{3-}. Однако ионы Ca^{2+} способны конкурировать с ионами Mg^{2+} при осаждении струвита, так как они также образуют фосфаты.

Другое семейство кристаллогидратов магния образуется за счёт изоморфного замещения однозарядных катионов – $MgBPO_4 \cdot 6H_2O$, где $B^+ = NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Na^+$. Исследованию структуру этих соединений посвящено большое число работ [102, 100, 99, 97]. Наибольшее внимание уделяется оценке сродства между кристаллогидратами $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, что важно для производства удобрений на основе струвита. В составе струвита ионы NH_4^+ имеют несколько большее сродство (водородная связь), чем ионы K^+ (электростатическое взаимодействие и "гидратация" молекулами воды), что по нашим данным позволяет получать струвит даже при эквимолярном содержании в растворе ионов K^+ по отношению к NH_4^+. Ионы Rb^+, Cs^+, Tl^+ способны конкурировать с ионами NH_4^+ при ионообменном процессе и это может быть использовано для их извлечения из нейтральных и слабощелочных растворов. В то же время, исследование соответствующих по составу струвитов позволяет понять то, как отражается размер одновалентных катионов на структуру струвита [100]. Радиусы катионов следующие: NH_4^+ 1.48, K^+ 1.33, Rb^+ 1.48, Cs^+ 1.69, Tl^+ 1.44 *Å*. В соответствии с размерами катионов NH_4^+, K^+, Rb^+ и Tl^+, кристаллические решетки имеют орторомбическую симметрию, но в случае с Cs^+ структура становится гексагональной, а при более высоких температурах переходит в кубическую форму. Однако это не становится основанием для исключения Cs-содержащего кристаллогидрата из семейства структурных аналогов струвита.

Среди фосфатов, не содержащих в структуре NH_4^+, особый интерес представляют $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$ и $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$, которые включают в свой состав HPO_4^{2-} вместо типичных для струвита PO_4^{3-}. В их структуре образуются водородные связи между октаэдрами $[M(H_2O)^{2+}]^{2+}$ (M=Mg, Ni) и тетраэдрами $[HPO_4]^{2-}$, а дополнительные молекулы воды, чередуются в структуре с ионами H^+, однако образование ионов H_3O^+ не обнаружено. Судя по кристаллохимическим данным, характеризующим структуру

полиморфа $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$, включенного в таблицу 5, трудно сделать прогноз о возможности образования $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ в условиях осаждения струвита, что потребовало дополнительного исследования, результаты которого будут изложены ниже. В этом отношении особый интерес вызывает также близость структур $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$.

Несколько особо в этом семействе выглядит Na–форма. Ион Na^+ слишком мал (r_{Na+}=1.02 *Å*) для заполнения традиционной позиции одновалентного катиона в структуре струвита. Основу кристаллической решетки этого кристаллогидрата составляют звенья $[Mg(H_2O)_6PO_4]$, соединённые водородными связями $O_{(H2O)} - H \cdots O_{(PO4)}$. Ионы Na^+ и молекулы H_2O чередуются с образованием колонок, что стабилизирует их позиции в структуре за счёт заполнения свободного пространства. В итоге образуется кристаллогидрат состава $MgNaPO_4 \cdot 7H_2O$ [101]. Содержание структурной воды может далее увеличиваться, что приводит к дополнительным изменения в составе и структуре, образуется $MgNaPO_4 \cdot 9H_2O$ [97]. Na–форма кристаллогидрата типа струвита – неустойчивое соединение и легко испытывает фазовые превращения в другие формы.

Согласно семейству кристаллогидратов $MgNH_4XO_4 \cdot nH_2O$, где X=P, As, изоморфное замещение анионов PO_4^{3-} анионами AsO_4^{3-} приводит к расширению численности кристаллогидратов со структурой типа струвита и ещё раз подтверждает возможность замещения и катионов и анионов в составе струвита соответствующими аналогами. Однако в водных отходах производства, являющихся традиционными объектами для рецикла N и P, ионы AsO_4^{3-} отсутствуют, и поэтому более детальный анализ этого семейства кристаллогидратов в данной работе не проводится.

Близость свойств струвита и его структурных аналогов имеет двоякое практическое значение. С одной стороны, близость свойств создает трудности при получении индивидуальных фаз, в том числе струвита, и, с другой стороны, благоприятна для взаимных превращений структурных аналогов, что способствует расширению производимой продукции. В данной работе исследования проведены в обоих аспектах.

3.4 Технологическое значение структурных аналогов струвита с ионами H^+ в позициях типа B^+

Особое технологическое значение из числа структурных аналогов струвита семейства $MgBPO_4 \cdot nH_2O$ имеют те, у которых в позиции типа B^+ происходит обмен ионов $NH_4^+ \leftrightarrow H^+$ или $K^+ \leftrightarrow H^+$. Замещение ионов NH_4^+ или K^+ ионами H^+ без изменения типа структуры может создавать иллюзию осаждения струвита, но также аналоги имеют пониженное содержание ионов NH_4^+ или оказываются вообще без аммония или калия.

Известные аналоги такого типа имеют формулы: $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$, $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$, $Mg_2KH(PO_4)_2 \cdot 15H_2O$. Из них наиболее близким по составу к струвиту является $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$. Однако, исчерпывающую информацию по его структуре обнаружить не удалось. Что связано, по-видимому, с его неустойчивостью. В то же время, опубликована детальная информация о структуре $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$ [105], что позволило сопоставить структуры Ni-аналогов $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$ и $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Несмотря на различные составы, эти соединения обладают кристаллической решеткой струвита, относящейся к пространственной группе $Pmn2_1$, и характеризуются очень близкими параметрами элементарной ячейки. Таким образом, кристаллохимическое сродство между H^+- и NH_4^+-формами фосфатов никеля строго подтверждается.

Ограниченная информация о структуре $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ [109], сообщает, что структура относится к моноклинной системе, пространственная группа A2/*a* с параметрами: *a*=8.530, *b*=16.500, *c*=5.060 Å. Но структура струвита отнесена к орторомбической системе, пространственная группа $Pmn2_1$, параметры приведены в таблице 5.

По литературным данным создается неопределённость в отношении образования H–содержащего аналога струвита. Ответ на возникший вопрос с учетом экспериментальных данных по сниженному содержанию ионов NH_4^+ в ряде образцов струвита был найден в ходе проведённого нами исследования. Кроме того, экспериментальные данные подтверждают, что потери ионов NH_4^+ осадком струвита сопровождаются повышением содержания в нём кристаллизационной воды. Необходимость исследования природы данного явления связана с применением струвита в качестве удобрения контролируемого действия. Снижение содержания ионов NH_4^+ в составе струвита, отрицательно сказывается на питательной ценности струвита как MgNP-удобрения контролируемого действия.

В ходе эксперимента были синтезированы по традиционной методике образцы струвита с разным содержанием NH_4^+, при этом долю в твёрдой фазе аммония от уровня его теоретического содержания в составе струвита выражали как $[\overline{NH_4^+}]$, %. Для этих же образцов приведён рентгенофазовый анализ. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6. Состав и параметры кристаллической решетки продуктов осаждения в форме струвита

Фазовый состав	Содержание $[\overline{NH_4^+}]$, %	Параметры кристаллической решетки				nH_2O
		Периоды решетки, Å			Углы	
		a	*b*	*c*		
Струвит	97.75	6.9550	6.1473	11.2348	90°	6.0
Струвит	83.60	6.9563	6.1484	11.2364	90°	6.1
Струвит	66.51	6.9558	6.1511	11.2358	90°	8.1
Струвит + каттиит*	<65	6.9692	6.1453	11.2418	90°	-

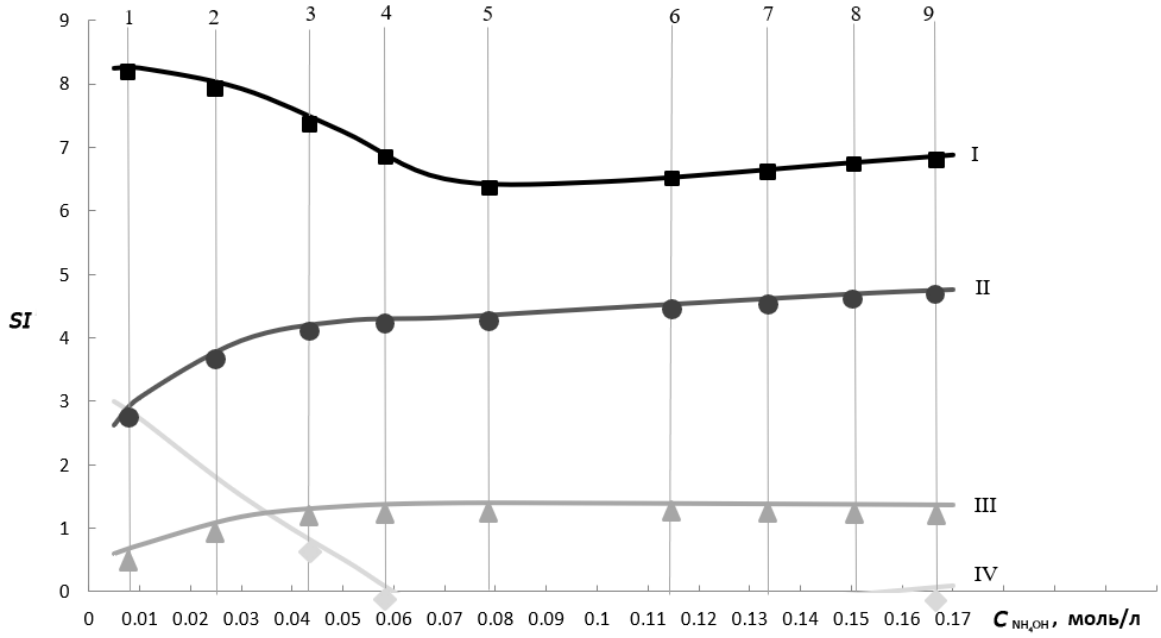
* каттиит – $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$.

Полученные данные, прежде всего, исключают образование в продуктах осаждения примеси фазы ньюбериита, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, и они не соответствуют тем кристаллическим характеристикам полиморфов, которые представлены в выше цитируемых публикациях. У всех исследованных образцов кристаллическая решетка сохраняет параметры близкие решетке струвита и их изменения при варьировании доли аммония в составе осадка, $[\overline{NH_4^+}]$, %, не выходит за те пределы, которые выявлены при сравнении Ni–аналогов. Кроме того, экспериментальные данные подтверждают, что потери ионов NH_4^+ осадком струвита сопровождаются повышением содержания в нём кристаллизационной воды. Вместе с тем, установлено, что структура струвита сохраняет свою устойчивость при понижении величины $[\overline{NH_4^+}]$ до 66–67 % от максимального значения, а последующее понижение доли ионов NH_4^+ в составе фазы струвита вызывает его неустойчивость, и в ходе проведённого эксперимента зафиксирован переход струвита при потере устойчивости в фазу каттиита, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$.

Обобщение полученных экспериментальных данных позволяет прийти к следующей интерпретации наблюдаемого явления. Исходя из необходимости сохранения баланса и электронейтральности продукта переменного состава, образующегося при переходе фазы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в фазу переменного состава $Mg(NH_4)_{(1-x)}H_xPO_4 \cdot (6+x')H_2O$, где $0 < x = < (0.63–0.67)$ и x' до 2, и поскольку $(6+x') > 6$, то наблюдаемый переход можно объяснить изоморфным замещением $NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + H_2O$. Включение дополнительных молекул H_2O в состав кристаллогидратов со структурой типа струвита подтверждается на примерах $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$, $CaKAs \cdot 8H_2O$ и других аналогов струвита.

Объяснение природы явления понижения содержания ионов NH_4^+ в составе струвита с сохранением его структуры привело к необходимости выявить условия проявления этого явления в системе $MgCl_2$-NaH_2PO_4-NaOH-NH_4OH, широко используемой в технологии осаждения струвита. При этом важно было выявить влияние на полученные результаты таких факторов как значение индекса пересыщения раствора

по отношению к фазам: I – $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ (MP), II – $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (St), III – $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, IV – $Mg(OH)_2$, для которых в типичных технологических условиях $SI > 0$. В серии выполненных экспериментов варьировали молярное отношение N/P, изменяли pH как действующий технологический параметр, а молярное соотношение Mg/P поддерживали на уровне 1:1. Во всех экспериментах определяли величину, $[\overline{NH_4^+}]$, %, поскольку она характеризует содержание в составе осаждённого струвита ионов NH_4^+. Определяли также массу выделенного струвита, m, её измеренное значение представляли в процентах к теоретической величине массы струвита, m, %. Результаты серии экспериментов, обозначенных цифрами от 1 до 9 представлены на рисунке 10. По оси абсцисс представлена шкала концентраций NH_4OH, введённого в жидкую фазу. Значение факторов и полученных результатов для каждого эксперимента приведены ниже вертикальной линии, соответствующей его номеру в серии экспериментов



	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N/P:	0.18	0.54	0.89	1.25	1.60	2.32	2.68	2.32	3.39
pH:	9.44	8.40	7.24	6.62	6.34	8.68	9.14	9.40	9.53
фазы:	MP/St	MP/St	St	St	St	St	St	St	St
$[\overline{NH_4^+}]$, %	12	50	67	85	93	93	96	97	97
m, %		-	86.1	86.3	85.7	99.6	100.3	100.0	100.0

Рис. 10. Условия образования образцов струвита с пониженным содержанием ионов NH_4^+. SI_i – индекс пересыщения растворов по отношению к фазам: I – $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ (MP), II – $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (St), III – $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, IV – $Mg(OH)_2$, цифрами 1-9 обозначены номера образцов, MP/St – в составе осадка две фазы, $[\overline{NH_4^+}]$ – доля NH_4^+ в составе твердой фазы, m – масса осадка; N/P – соотношение содержания элементов в системе при осаждении струвита.

Поскольку пересыщение раствора влияет на зависимости, определяющие фазовые равновесия, кинетику процессов зародышеобразования и роста кристаллов, то со

значениями SI_i связан интегральный эффект пересыщения растворов и его влияние на вышеуказанные характеристики жидкой и твердой фаз, что удалось проследить для всех исследуемых образцов.

Образцы 1 и 2 (рис. 10) синтезированы при недостатке NH_4^+ в системе против их стехиометрического содержания в составе струвита. Эти образцы двуфазны (MP/St) и включают $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ и струвит. Несмотря на благоприятное значение pH и при молярном соотношении Mg/P = 1, то есть Mg – без избытка, содержание в них $[\overline{NH_4^+}]$ составляет 50% и ниже. Остальные образцы однофазны, их кристаллическая решётка соответствует струвиту. При синтезе образца 3 недостаток NH_4^+ составлял 11%, но образовался струвит, однако с выходом по массе лишь 86.1%. Содержание в нём $[\overline{NH_4^+}]$ понижено до 67% от теоретически возможного. При переходе к избытку NH_4^+ в системе (N/P > 1) содержание $[\overline{NH_4^+}]$ лишь постепенно приближается к стехиометрическому в составе струвита, и практически у всех исследованных образцов остается ниже 100%. Масса образцов с пониженным содержанием $[\overline{NH_4^+}]$ (3-6) также остаётся ниже 100% и это связано, в основном, с растворимостью струвита, которая возрастает при переходе жидкой фазы в кислую область (по pH). Необходимо подчеркнуть, что все отмеченные изменения характеристик струвита происходят при почти одинаковых и высоких исходных значениях SI_{St} (4.32–4.76). Широкая область проявления недостатка NH_4^+ в составе струвита при этом подтверждается. Повышению содержания NH_4^+ в составе полученных образцов струвита способствует возрастание значений отношения N/P и pH в жидкой фазе. Повышение pH жидкой фазы до 9.5 способствует насыщению струвита ионами NH_4^+, но при этом начинают проявляться потери NH_4^+ из системы за счёт улетучивания NH_3.

Изоморфное замещение в кристаллической решетке струвита NH_4^+ группой $xH^+ – x'H_2O$ предполагает обратимость этого процесса, что подтверждено экспериментально с помощью ионного обмена в статических условиях. Чтобы избежать излишней конкуренции между NH_4^+ и H^+ и предотвратить повышенную растворимость струвита, использовали разбавленный раствор NH_4Cl (0.0093 М, объем 1 л), 1.000 г осадка, при температуре 25°C, продолжительность взаимодействия составила 3 сут (рис. 11). В эксперименте использовали образцы струвита с содержанием $[\overline{NH_4^+}]$ 67 и 83% от максимального значения.

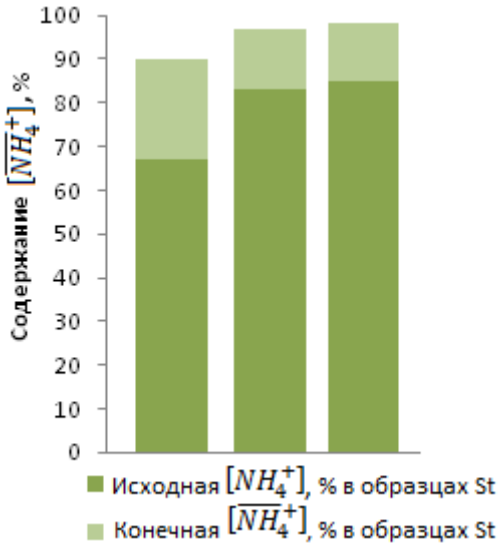


Рис. 11. Результаты изоморфного замещения в составе струвита групп $xH^+ – x'H_2O$ ионами NH_4^+, условия проведения эксперимента: 1.000 г осадка при выдержке в растворе NH_4Cl, 25°C, продолжительность взаимодействия составила 3 сут..

В результате ионного обмена удалось повысить величину $[\overline{NH_4^+}]$ в образцах соответственно до 93 и 98%. Процесс ионообменной сорбции NH_4^+ сопровождается выделением в раствор ионов H^+, что вызывает понижение значения pH. Так, при насыщении ионами NH_4^+ образца струвита с содержанием $[\overline{NH_4^+}]$ 67% произошло понижение pH раствора с 7.73 до 6.69.

Результаты этого эксперимента не только подтверждают обратимость изоморфного замещения NH_4^+ и H^+ в составе струвита, происходящего в пределах от 97 до 65% по содержанию NH_4^+, но и свидетельствуют о возможности улучшения качества продуктов за счет повышения содержания в их составе NH_4^+. Поскольку процесс изоморфного замещения $NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + H_2O$ обратим, то это дает возможность донасыщения образцов осажденного струвита ионами NH_4^+, что важно для технологии получения MgNP-удобрения.

ИК-спектры данных образцов приведены на рис.12.

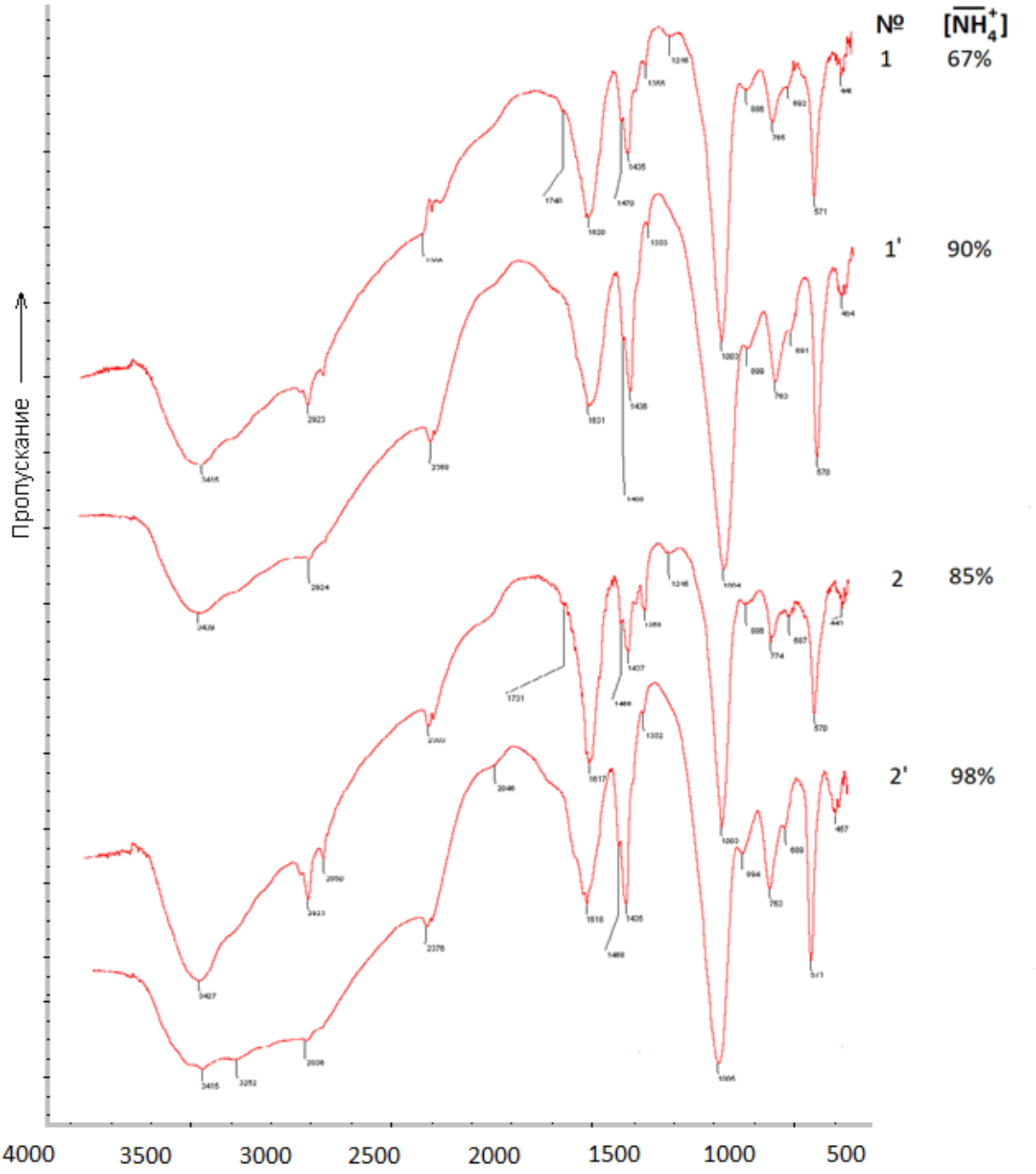


Рис. 12. ИК-спектры образцов струвита с пониженным содержанием $[\overline{NH_4^+}]$ и образцов после сорбции при выдержке образцов в растворе 0.0093 М NH_4Cl. Образцы 1 и 2 – исходные – образцы 1’ и 2’ – после сорбции.

Согласно полученным ИК-спектрам представленных образцов видно существенное увеличение интенсивности полос поглощения после процесса сорбции, характерных для ионов аммония: дуплет при 1472 и 1440 $см^{-1}$. Замечено также изменение высокочастотной области спектров, которая отражает вклад валентных колебаний молекул воды и ионов аммония.

Таким образом, впервые выявлена возможность изоморфного замещения ионов NH_4^+ в составе струвита группами $H^+ + H_2O$ без изменения структуры, что характеризуется химической формулой кристаллогидрата переменного состава: $Mg(NH_4)_{(1-x)}H_xPO_4 \cdot (6+x')H_2O$, где $0 < x < (0.63–0.65)$ и x' до 2. Определены условия, влияющие на понижение содержания ионов NH_4^+ в составе осажденных образцов струвита.

Установлена обратимость изоморфного обмена $NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + H_2O$ в составе струвита, которая позволяет дополнительно насыщать ионами NH_4^+ продукт со структурой струвита с помощью процесса ионного обмена, что позволяет управлять качеством струвита как комплексного MgNP-удобрения контролируемого действия.

3.5 Получение структурных аналогов струвита на основе изоморфного обмена ионов в позициях типа A^+

Кристаллогидраты $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ являются структурными аналогами, входящими в семейство $ANH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, где $A^{2+} = Mg^{2+}$, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, и все эти соединения проявляют близость не только в отношении их кристаллических решеток, но и свойств, включая метастабильность. Характерные для них низкие значения кинетических барьеров для взаимных превращений создают условия для обратимости соответствующих трансформаций, что приводит, с одной стороны, к образованию фаз переменного состава, а это во многих случаях представляется как нежелательное явление, и, с другой стороны, облегчает решение задачи диверсификации продукции. Поскольку ионы Mg^{2+} и Ni^{2+} обладают способностью к неограниченному изоморфному взаимному замещению, основная часть исследования проведена с Ni- и Mg-структурными аналогами.

Обмен ионов протекает согласно уравнению реакции:

$$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O\ (кр) + Ni^{2+}\ (р) \rightleftarrows NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O\ (кр) + Mg^{2+}\ (р)$$

Возникает представление об аналогии с обычным ионным обменом. Но кристаллическим структурам кристаллогидратов не свойственна пористость, в их кристаллической решетке возможны пустоты атомных размеров. Поэтому диффузионные процессы внутри их частиц могут быть затруднены, особенно для крупных ионов, например $Mg(H_2O)_6^{2+}$, $Ni(H_2O)_6^{2+}$ и PO_4^{3-}. В то же время кристаллогидраты, образованные с участием достаточно слабых водородных связей, могут испытывать перекристаллизацию по механизму растворения и повторного осаждения. Но это пока предположения, которые являются предметом более детального исследования.

Для получения наглядной информации две серии экспериментов были выполнены в поле оптического микроскопа. В капле жидкости на предметном стекле под окуляром микроскопа с цифровой камерой смешивали реагенты и в течение 1–30 мин (разные

выдержки для разных образцов) записывали изображение образующихся кристаллов. В первой серии наблюдали с разной выдержкой во времени образцы $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, полученные при стехиометрическом соотношении реагентов. При проведении второй серии экспериментов сразу после приготовления на предметном стекле струвита к каждому образцу добавляли с помощью микропипетки эквимолярное количество $Ni(NO_3)_2$ и также в нужные моменты времени проводили запись изображений кристаллов. Соответствующие сериям экспериментов изменения кристаллов, микрофотографии которых показаны на рис 13.

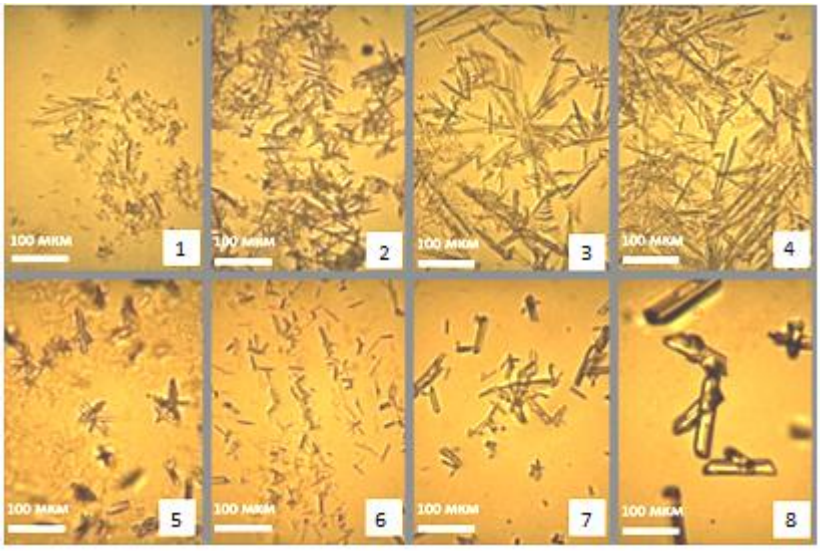


Рис. 13. Микрофотографии кристаллов: серия образцов 1–4 при Mg:P = 1:1, pH = 9.5, серия образцов 5–8 при Mg:P = 1:1, pH = 9.5 + Ni^{2+}, с разной продолжительностью периода после начала смешения реагентов: образцы 1 и 5 – до 1 минуты, 2 и 6 – 5 минут, 3 и 7 – 15 минут, 4 и 8 – 30 минут.

В первой серии образцов кристаллизация $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ начинается с образования дендритов, которые за счет последовательной трансформации превращаются в частицы стержнеобразной формы диаметром менее 1–2 мкм. Вторичное зародышеобразование и рост кристаллов в этой серии экспериментов происходят при низких концентрациях ионов фазообразующих элементов, так как они оказываются связанными уже на стадии образования первичных частиц.

Образцы второй серии экспериментов испытывают вторичное зародышеобразование и рост кристаллов в присутствии избытка ионов Ni^{2+}, введенных в каплю суспензии в течение первой минуты после смешения реагентов при синтезе струвита. В первую же минуту после добавки ионов Ni^{2+} формируются кристаллы звездообразной формы и сростки кристаллов, а дендриты при этом почти не наблюдаются. В течение последующих 5 минут первичные кристаллы распадаются на более мелкие стержнеобразной формы и к концу интервала времени в 30 минут укрупняются до

размеров порядка 20×120 мкм. Достаточно высокая скорость этих превращений кристаллогидратов позволяет предположить, что при этом происходит растворение фазы струвита и вторичное осаждение Ni-струвита. Обогащение твердой фазы ионами Ni^{2+} подтверждается результатами анализа, которые более подробно рассмотрены в последующих экспериментах.

К основному результату данной серии экспериментов можно отнести обнаружение интенсивного процесса перекристаллизации метастабильного струвита, который становится хорошо выраженным в присутствии в растворе ионов Ni^{2+}, и кристаллы в конечном итоге приобретают преимущественно стержнеподобный вид.

Следовательно, метастабильный струвит, осажденный из пересыщенного раствора, будучи в контакте с раствором проявляет склонность к перекристаллизации в более упорядоченные структуры, но понижение свободной энергии системы может достигаться и за счет изменения морфологии и уменьшения поверхности кристаллов. И происходит это несмотря на то, что в капле раствора, где протекала перекристаллизация, к минимуму сведена возможность прохождения процесса конвекции. Последующие серии экспериментов выполнены с использованием термостатируемой качалки.

Для экспериментов по замещению ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} в составе кристаллов струвита был выбран образец Synt-B.2 (см. раздел 3.4), приготовленный при pH 9.5 и Mg/P 1:2 [85]. В этом образце кристаллы имеют размер d_v=4.3 мкм и доля агломератов не превышает 15%. При выполнении экспериментов внимание уделяли виду анионов солей, вводимых в водную среду, в которой разное по продолжительности время (30, 60, 180 или 360 мин) выдерживали образцы струвита. Соответственно, обозначения серий проведенных экспериментов (цифрами указаны исходные концентрации солей, моль·л$^{-1}$) по замещению ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} были следующие: Subs-$NiSO_4$-0.025, $(NH_4)_2SO_4$-0.02; Subs-NO_3-$Ni(NO_3)_2$-0.025, NH_4NO_3-0.040; серия Subs-Cl-$NiCl_2$-0.025, NH_4Cl-0.040. Как было установлено, анионы при взаимодействии с гранями растущих кристаллов по-разному влияют на доступность граней для фазообразующих элементов.

В ходе экспериментов были получены образцы струвита с разной степенью замещения ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+}: $Mg_{(1-x)}Ni_xPO_4 \cdot 6H_2O$ при 0< x< (0.70–0.83), указанные значения степени замещения достигнуты для ряда образцов за период взаимодействия около 120 мин. По данным РФА у кристаллов в ходе обмена ионов $Ni^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$ сохраняется пространственная группа $Pmn2_1$, но небольшие изменения параметров кристаллической решетки, соответствующие различию этих параметров для кристаллической решетки струвита и Ni-струвита, проявляются.

Более существенным представляется происходящий при обмене ионов $Mg^{2+}\leftrightarrow Ni^{2+}$ процесс перекристаллизации струвита, что хорошо выражено на микрофотографиях кристаллов (рис. 14).

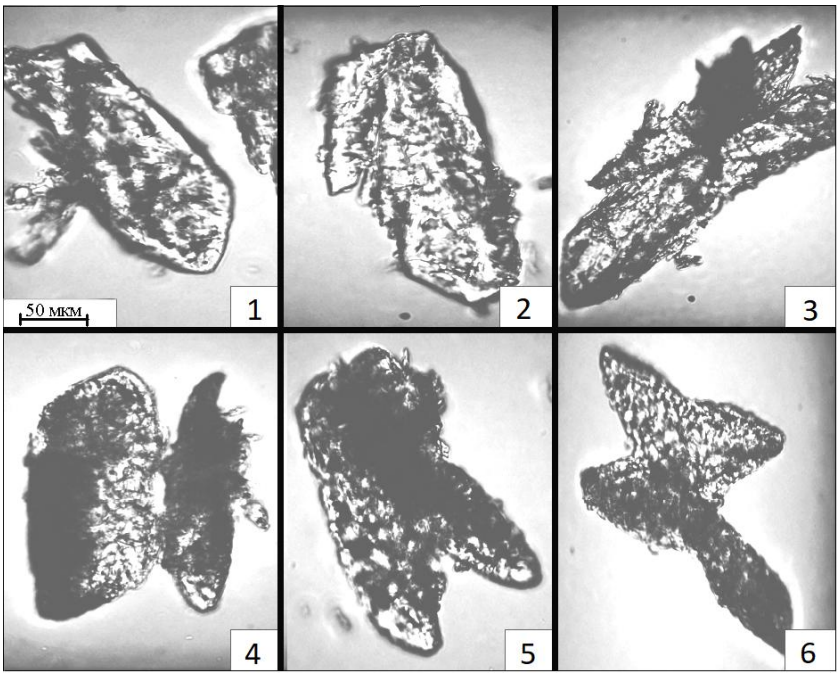


Рис. 14. Изображения в оптическом микроскопе частиц в разных образцах струвита: 1 – Subs-SO_4.2, 2 – Subs-NO_3.2, 3 – Subs-Cl.2, 4 – Subs-SO_4.4, 5 – Subs-NO_3.4, 6 – Subs-Cl.4

Масштабы увеличения изображений указаны для образцов: 2.5 мкм — образцы 1, 2 и 3; 5 мкм — образцы 4,5 и 6.

С переменами в размерах и форме кристаллов происходит изменение набора их доминирующих граней, то есть габитуса кристаллов. Это отражается на относительной интенсивности линий на рентгенограммах образцов струвита. Для оценки по данным РФА результатов замещения ионов $Mg^{2+}\leftrightarrow Ni^{2+}$ на габитус и размер кристаллов струвита были выбраны отражения граней (111) и (002), которые близки по интенсивности для Mg – и Ni – форм струвита. Факторы, которые влияют на перекристаллизацию, включают pH, молярное отношение Mg/P > 1 и ζ–потенциал частиц в условиях осаждении струвита. Результаты проведённых экспериментов приведены в таблице 7.

Таблица 7. Относительные интенсивности линий РФА продуктов сорбционного взаимодействия

Образец	**Соли никеля и аммония в составе исходного раствора**	**Продолжительность взаимодействия, *мин***	**Относительная интенсивность линий (hkl), %**	
			111	**002**
Subs -SO_4.1	$NiSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$	30	100	46.6
Subs -SO_4.2	$NiSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$	60	100	71.4
Subs -SO_4.3	$NiSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$	180	100	76.2
Subs -SO_4.4	$NiSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$	360	82.5	100
Subs -NO_3.1	$Ni(NO_3)_2$, NH_4NO_3	30	100	49.8
Subs -NO_3.2	$Ni(NO_3)_2$, NH_4NO_3	60	100	75.9
Subs -NO_3.3	$Ni(NO_3)_2$, NH_4NO_3	180	100	83.2
Subs -NO_3.4	$Ni(NO_3)_2$, NH_4NO_3	360	72.5	100
Subs -Cl.1	$NiCl_2$, NH_4Cl	30	100	52.2
Subs -Cl.2	$NiCl_2$, NH_4Cl	60	100	78.5
Subs -Cl.3	$NiCl_2$, NH_4Cl	180	65.1	100
Subs -Cl.4	$NiCl_2$, NH_4Cl	360	42.7	100

По полученным экспериментальным данным можно судить о некоторых особенностях влияния замещения ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} в составе струвита на процесс его перекристаллизации. В условиях процесса замещения катионов концентрация ионов PO_4^{3-} остается низкой, так как определяется значением K_{sp} струвита. Поэтому более существенное влияние на величину ζ-потенциала поверхности частиц начинают проявлять индифферентные по отношению к струвиту анионы SO_4^{2-}, NO_3^- и Cl^-, которые вводят в раствор в составе солей никеля. Их заряд противоположен заряду потенциалопределяющих в данных условиях ионов Mg^{2+} и Ni^{2+} , а анионы электростатически притягиваются к поверхности частиц струвита, и согласно общей теории двойного электрического слоя (ДЭС) эффективная толщина диффузной части ДЭС должна при этом уменьшаться. За счет этого явления можно ожидать облегчения доступа к поверхности растущих граней тех ионов, которые являются фазообразующими для струвита, что будет способствовать его образованию в ходе перекристаллизации. Сила электростатического притяжения возрастает для анионов с более высоким зарядом и меньшим радиусом гидратированного иона, те есть в последовательности $Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-}$. В такой же последовательности располагаются кинетические кривые замещения ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} в составе струвита, которые приведены на рис 15.

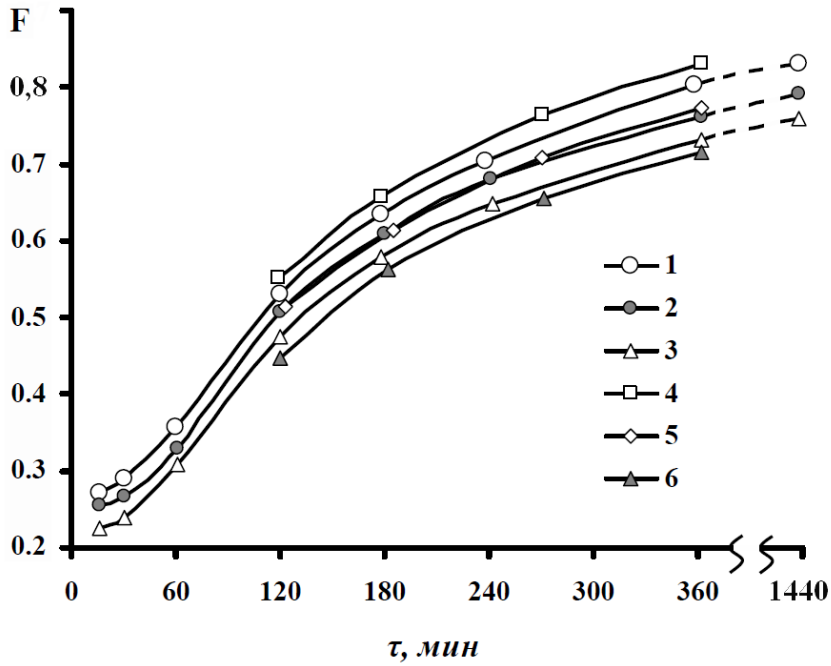


Рис. 15. Кинетические кривые процесса замещения ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} в составе струвита. F — относительная доля поглощения ионов Ni^{2+} от максимально возможного (содержание Mg^{2+} в образце), τ — время взаимодействия (мин). Условия: 1 – $NiSO_4$, 298 *K*; 2 – $Ni(NO_3)_2$, 298 *K*; 3 – $NiCl_2$, 298 *K*; 4 – $NiSO_4$, 303 *K*; 5 – $NiSO_4$, 288 *K*, 6 – $NiSO_4$, 278 *K*.

Кинетические зависимости, полученные при разных температурах, позволяют вычислить значение кажущейся энергии активации для протекающего процесса.

В соответствии с относительной последовательностью расположения кинетических кривых анионы SO_4^{2-}, присутствующие в растворе, оказывают наиболее благоприятное влияние на скорость и полноту прохождения процесса замещения ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} в составе струвита. Однако скорость замещения ионов понижается в присутствии ионов NO_3^- и Cl^- и для последнего из них становится минимальной в данном ряду кинетических кривых при 298К. Примечательно, что наибольшее развитие получает грань (002) кристалла струвита именно в присутствии анионов Cl^- (табл. 7). Ингибирование ее роста в перпендикулярном к плоскости направлении, можно объяснить высокой поляризуемостью Cl^-, что способствует его более прочной адсорбции на базальных гранях кристаллов в случае кристаллизации гемиморфного струвита [90]. Таким образом, образование непосредственных взаимосвязей между атомами анионов и поверхностного слоя грани может затормозить ее развитие по нормали к поверхности. В то же время, транспорт ионов вдоль плоскости грани в той или иной мере сохраняется, и она получает развитие в двух измерениях.

Возвращаясь к обсуждению кинетических кривых (рис. 15), следует отметить, что степень насыщения струвита ионами Ni^{2+} достигает 25% уже за первые 30 минут процесса взаимодействия. В последующий период скорость замещения ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} в составе струвита замедляется. Если максимальная обменная емкость струвита составляет 4 ммоль·$г^{-1}$, то для реализации половины емкости струвита требуется период времени около 120 мин. В целом за период 360 мин обменная емкость реализуется на 70–83% от максимальной величины. Разброс полученных значений емкости замещения ионов коррелируется с влиянием разных видов анионов (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-), присутствующих в растворе.

Резкое повышение степени замещения ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} за первые 30–60 мин с начала взаимодействия совпадает с периодом интенсивной перекристаллизации струвита, что подтверждается изображениями полученных при этом кристаллов струвита (рис. 14), размер которых возрастает с 4.3 мкм до 7.5–8.5 мкм.

Замедление процесса замещения ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} в составе струвита поле 120 мин взаимодействия можно объяснить переходом этого процесса от внешнедиффузионного во внутридиффузионный режим, который становится доминирующим, и при F=0.53–0.63 полученные кинетические зависимости достаточно хорошо описываются моделью, принимающей в качестве контролирующей стадии диффузию ионов внутри объема кристаллов, что позволило вычислить значение эффективного коэффициента внутренней диффузии ионов $\overline{D}$ ($см^2 \cdot с^{-1}$). При расчете использовали зависимость *F* от безразмерного параметра $B\tau$, базирующегося на расчетных данных по Бойду, Адамсону и Майерсу [110]. Отсюда, определив значение $B\tau$, вычислили величину $\overline{D}$ по уравнению

$$\overline{D} = (\text{B}\tau \cdot r_0^2)/\pi^2 \qquad (29)$$

где r_0 – радиус кристаллов струвита, (r_0 ,см).

Для вычисления величины $\overline{D}$ был выбран образец серии Synt-B.2, средний объемный диаметр для которого по данным гранулометрического составляет 23.01 мкм (для расчета - r_0=11.5 мкм). Величина коэффициента внутренней диффузии ионов составила $\overline{D}_{(25^\circ C)}=(6.8\pm0.5)\cdot10^{-12}$ $см^2 \cdot с^{-1}$. Такая величина возможна для взаимной диффузии ионов внутри объема кристаллов.

На основе кинетических кривых обмена катионов для образцов серии Subs-SO_4 (рис. 15), полученных при температурах 278 К, 298 К и 303 К, в интервале времени τ=120÷360 мин вычислено значение кажущейся энергии активации. Расчет проводится по тангенсу угла наклона прямой lg(dF/dτ)=f(1/T). Результаты расчетов: E_a=14.5±0.4

кДж/моль. По порядку величины вычисленное значение E_a соответствует процессам диффузии ионов в кристаллах. В общем случае энергия активизации процессов диффузии ионов в твердых телах зависит от плотности упаковки атомов или ионов в их структуре, которая в свою очередь зависима от величины энергии связи между частицами. Структура струвита формируется за счет трехмерной сетки относительно слабых водородных связей, объединяющих в кристаллической решетке группы $Mg(H_2O)_6^{2+}$ и PO_4^{3-}. Именно с таким типом структуры связаны представления о высоком уровне метастабильности струвита и особая его склонность к перекристаллизации, которая активируется в присутствии ионов Ni^{2+}, создающих движущую силу реакции осаждения Ni-струвита в рамках механизма растворения и вторичного осаждения струвита. И на этот механизм накладывается ионный обмен $Mg^{2+} \leftrightarrow Ni^{2+}$ в составе струвита.

Таким образом, при трансформации структурных аналогов, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ в $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, обнаружена лимитирующая роль разных механизмов на разных стадиях процесса.

Наиболее вероятным механизмом перекристаллизации струвита является его растворение и вторичное осаждение, что сопровождается изменением формы и размера частиц твёрдой фазы. Различные факторы могут по-разному стимулировать стадии этого процесса. Наличие в растворе избыточных ионов Mg^{2+}, то есть одноимённых с катионами в составе струвита, должно ослаблять процесс его самопроизвольного растворения и в той или иной мере понижать общую эффективность процесса перекристаллизации. Добавка в раствор ионов Ni^{2+}, в отличие от Mg^{2+}, в меньшей мере препятствует растворению струвита, а также стимулирует прохождение стадии вторичного осаждения Ni–струвита. Одновременно реализуется возможность частичного изоморфного замещения ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} в кристаллах струвита.

Обнаружено разное по величине влияние анионов солей (SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-), присутствующих в растворах, на результаты перекристаллизации струвита, что объяснено их воздействием на диффузную часть двойного электрического слоя на поверхности растущих граней кристаллов, а также возможностью непосредственного взаимодействия анионов с атомами поверхностного слоя граней, которая коррелируется с поляризуемостью включённых в эксперимент анионов. Наиболее благоприятными для процесса перекристаллизации струвита оказались анионы SO_4^{2-}.

На основе анализа кинетических зависимостей, характеризующих долю замещения ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} в период времени от 0 до 360 минут, и при температурах от 278 до 303 К, вычислены эффективные значения коэффициента внутренней диффузии участвующих в обмене катионов $Ni^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$, $\overline{D}$, см·см$^{-1}$, и энергии активации, E_a,

кДж/моль для соответствующего процесса. Вычислены значения: $\overline{D}$=(6.8±0.5)·10^{-12}см·$см^{-1}$ и E_a=14.5±0.4 кД/моль. Значения $\overline{D}$ и E_a соответствуют стадии процесса перекристаллизации, на которой лимитирующим фактором является обмен катионов внутри объема частиц твёрдой фазы.

3.6 Определение порядка химического осаждения кристаллогидратов с учетом уровня их метастабильности

Термодинамический подход к оценке последовательности осаждения кристаллогидратов фосфатов магния оказался недостаточным для составления прогноза (раздел 3.1). Согласно правилу ступеней Оствальда преимущество при осаждении имеют метастабильные фазы. В данном разделе работы рассмотрена возможность оценки порядка осаждения фаз в водно-солевых системах, в которых все конкурирующие при осаждение фазы представлены метастабильными кристаллогидратами, включая струвит. Важно выявить общие свойства кристаллогидратов фосфатов магния и их различия, наиболее вероятные за счёт химических связей в их структурах.

Все кристаллогидраты фосфатов магния образуются в результате объединения октаэдров $Mg(H_2O)_6^{2+}$ и тетраэдров PO_4^{3-} или ионов гидрофосфата HPO_4^{2-} за счет сетки водородных связей. Энергия водородных связей почти на порядок меньше, чем ковалентных связей, что делает структуры кристаллогидратов наиболее лабильными. С формальной точки зрения наличие молекул воды в структуре кристаллогидратов понижает энергетический барьер при их фазообразовании, что становится кинетическим фактором, благоприятным для повышения скорости осаждения кристаллогидратов по сравнению с более стабильными (выше энергия кристаллической решетки) соединениями. Но важно выявить условия преимущественного осаждения струвита.

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

Рассмотрение структуры струвита на основе концепции плотнейшей упаковки шаров позволяет учесть влияние на параметры кристаллической решётки отношения радиусов ионов, участвующих в её формировании. Кроме того, представление о пустотах в структуре позволяет объяснить природу образующихся открытых каналов, пронизывающих сформированные полиэдрами слои. В каналах накапливаются молекулы

воды, которые способны быть как акцепторами, и донорами в водородных связях. Каналы - местонахождение K^+. При замене ионов NH_4^+ ионами K^+, последним свойственно более высокое координационное число, может происходить изменение числа молекул воды, приходящихся на формулу кристаллогидрата, с 6 до 8, что реализуется, например, в арсенате $CaKAsO_4 \cdot 8H_2O$. Структура струвита образована исключительно за счет трехмерной сетки водородных связей, что не проявляется у большинства кристаллогидратов.

Структура $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$ включает в свой состав HPO_4^{2-} вместо типичных для струвита PO_4^{3-}. Слои в их структуре образуются за счёт связанных водородными связями октаэдров $[M(H_2O)^{2+}]^{2+}$ (M = Mg, Ni) и тетраэдров HPO_4^{2-}, а межслоевые водородные связи осуществляются за счет молекул воды, находящиеся в пустотах структуры. Более детальное исследование структуры $NiHPO_4 \cdot 7H_2O$ [105] показало, что каждый комплексный катион в структуре окружён пятью анионами HPO_4^{2-}, двумя молекулами H_2O и одним катионным соседом, и каждый анион HPO_4^{2-} имеет в ближайших соседях шесть комплексных катионов, выстраивающих вокруг него тригональную призму с одной кристаллической гранью в контакте с молекулой H_2O, с которой гидроксильная группа образует водородную связь. В целом трехмерная сетка водородных связей в этой структуре выполняется.

В число конкурирующих со струвитом при осаждении фаз выделяются кристаллогидраты $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (ньюбериит) и $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (бобьерит). Структуры этих кристаллогидратов нельзя отнести к структурам типа струвита. Они также имеют слоистый мотив строения и образуются с участием водородных связей, но их главное отличие от структуры струвита состоит в том, что за счет реакций конденсации появляются сильные связи между катионными октаэдрами и анионными тетраэдрами, и атом кислорода становится разделенным между ними. Общими могут становиться не только вершины, но и ребра полиэдров. Однако между слоями обычно сохраняются водородные связи.

В структуре ньюбериита различают слои фосфатных тетраэдров и между ними располагаются магниевые октаэдры. Три атома кислорода каждой группы PO_4^{3-} соединяются с атомами магния, образуя сетку сильных связей. В дополнительных взаимодействиях с атомами кислорода участвуют молекулы воды, образуя водородные связи, и между слоями действуют только водородные связи, образованные молекулами воды.

В структуре кристаллогидрата фосфата магния проявляются результаты еще более развитой реакции конденсации: $[MgO_2(H_2O)_4]$ и образуются спаренные по ребру группы

$[Mg_2O_6(H_2O)_6]$, которые связываются при взаимодействии с PO_4^{3-} тетраэдрами в слои, а последние объединяются между собой за счет водородных связей, образованных молекулами воды.

Возникновение сильных связей в структурах ньюбериита и фосфата магния делает эти соединения более стабильными по сравнению со струвитом, выше становится кинетический барьер для их образования. Таким образом, за счет отсутствия сильных связей преимущественное осаждение струвита в исследованных системах получает подтверждение на структурном уровне. Более того, ньюбериит и ортофосфат магния, как термодинамически более стабильные фазы, могут становиться продуктами самопроизвольной трансформации метастабильного струвита, например, при выдержке в маточном растворе или длительном хранении в высушенном состоянии, что проявляется, например, через годичный период. Однако сохраняются условия и для ускоренной взаимной трансформации фаз, например, в кислой среде для перехода струвита в ньюбериит, а в нейтральной среде в присутствии NH_4^+ возможен обратный переход ньюбериита в струвит.

Для работы со струвитом как метастабильным соединением важна оценка уровня его неустойчивости в водной среде. Соответственно была поставлена задача провести тестирование его образцов. Исходя из результатов расчетов и экспериментов, ожидалось, что струвит будет переходить в термодинамически более стабильные фазы кристаллогидратов – ньюбериит и ортофосфат магния. Для сокращения времени тестирования струвита при оценке его способности к трансформации в другие фазы были применены две методики – выдержка в дистиллированной воде и в растворах $MgCl_2$, в обоих вариантах – при комнатной и повышенных температурах. В первом случае возможен его гидролиз с потерей NH_4^+, и, во втором, предполагается переход в фазу $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ за счет реакции:

$$2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + MgCl_2 = Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + 2NH_4Cl + 4H_2O$$

Для эксперимента выбраны образцы струвита с высоким, но разным содержанием $[\overline{NH_4^+}]$=98.5% (образец S-1) и 93.0% (образец S-2), что позволяло выявить их устойчивость как MgNP-удобрений к потере NH_4^+. При этом важно было также проверить – скажется ли некоторое понижение величины $[\overline{NH_4^+}]$ по сравнению с долей NH_4^+ в струвите стехиометрического состава на устойчивости этого соединения. Исследовалась температурно-временная зависимость изменения pH фильтрата от массы осадков, m, взятых в количестве 1.000 г, при обработке образцов струвита, и определялось содержание $[\overline{NH_4^+}]$ в образцах после обработки, контролировали также фазовый состав обработанных образцов (таблица 8). Поскольку величина $[\overline{NH_4^+}]$ относится только к струвиту, ее

определяли для образцов монофазовых по составу, но оценочное значение (в скобках) приведено для образцов, у которых уже проявлялись признаки присутствия дополнительной фазы.

Таблица 8. Тестирование струвита как метастабильного соединения.

Образцы струвита: S-1 $[\overline{NH_4^+}]$ =98.5% S-2 $[\overline{NH_4^+}]$ =93.0%	Условия обработки				Результаты обработки		
	Среда	T, °C	Выдержка, ч	m, г	pH фильтрата, до/после выдержки	Содержание, %	Фазовый состав
S - 1	Раствор 0.0048 M MgCl2	30	3	0.994	6.45/7.20	(77.55)	St/Nt
S - 2				1.000	6.45/7.18	(83.15)	St/Nt
S - 1			24	0.979	6.45/7.22	92.48	St
S - 2				0.981	6.45/7.28	80.66	St
S - 1		40	3	0.996	6.45/7.24	78.64	St
S - 2				0.990	6.45/7.20	82.05	St
S - 1			24	0.935	6.45/7.34	96.09	St
S - 2				0.919	6.45/7.31	-	MP/St
S - 1		50	6	0.842	6.45/7.14	-	St/MP
S - 2				0.832	6.45/7.14	-	MP
S - 1	Дистиллированная вода	30	3	0.972	5.90/7.31	86.11	St
S - 2				0.963	5.90/7.20	78.12	St
S - 1			24	0.951	5.90/7.89	90.29	St/Nt
S - 2				0.945	5.90/7.88	(87.18)	St/Nt
S - 1		40	3	0.960	5.90/7.48	96.65	St
S - 2				0.961	5.90/7.51	78.65	St
S - 1			24	0.901	5.90/7.94	91.64	St
S - 2				0.908	5.90/7.93	-	St/Nt
S - 1		50	6	0.858	6.52/7.45	79.32	St
S - 2				0.885	6.63/7.44	75.64	St

В таблице указан фазовый состав продуктов, полученных после выдержки в той или иной среде: St – струвит, Nt – ньюбериит, MP – фосфат магния; St/Nt, St/MP или MP/St, при этом в числителе указана доминирующая по содержанию фаза, а в знаменателе – фаза с меньшим содержанием, в том числе, с таким низким, что ее можно рассматривать как примесь . Содержание $[\overline{NH_4^+}]$ приведено только для монофазных образцов струвита или для образцов с низким содержанием примеси (в скобках даны оценочные значения). Для двухфазных образцов содержание $[\overline{NH_4^+}]$ не приводится.

Результаты следующие. После выдержки струвита в растворе $MgCl_2$, при 30°C в твердой фазе появляется примесь ньюбериита, но более выраженным было пониженное содержание $[\overline{NH_4^+}]$ до 77.5–83.15 %, то есть рост величины коэффициента *x* в составе соединения со структурой ($MgNH_{4(1-x)}H_xPO4 \cdot nH_2O$). При повышении температуры до 40 и

50°C струвит испытывает в Mg-содержащем растворе трансформацию в термодинамически более стабильную фазу ортофосфата магния, которая при 50°C становится доминирующей или даже единственной в полученном продукте.

При фазовом превращении возможна реакция:

$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + MgCl_2 = Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + 2NH_4Cl + 4H_2O$

Для всех образцов струвита после выдержки в растворе $MgCl_2$ отмечается снижение содержания ионов NH_4^+. При этом образец S-2 с меньшим содержанием $[\overline{NH_4^+}]$ показал пониженную стабильность по сравнению с образцом S-1, содержание NH_4^+ в котором ближе к стехиометрическому.

Выдержка образцов струвита в дистиллированной воде, включая температуры от 30 до 50°C, приводит к росту pH растворов от 5.90–6.63 до 7.20–7.94. Такой результат свидетельствует о том, что происходит поглощение струвитом ионов H^+, которое сопровождается понижением содержания в струвите $[\overline{NH_4^+}]$, например, в образце S-2 вплоть до 75.64% в эксперименте при 50°C с выдержкой 6 ч. Струвит при этом еще сохраняет свою структуру. Однако при выдержке в течение 24 ч в образцах появляется примесь ньюбериита, причем с большей вероятностью в образце S-2, где меньше содержание $[\overline{NH_4^+}]$. В целом подтверждается неустойчивость струвита в водной среде, где увеличение продолжительности выдержки приводит к переходу струвита в ньюбериит.

Таким образом, для технологии, основанной на химическом осаждении струвита, важно учитывать метастабильность струвита и не допускать его длительной выдержки (в течение 1–3 ч и более) в воде или в маточном растворе, особенно если в водной среде содержатся избыточные ионы Mg^{2+}, и актуальность соблюдения этих условий нарастает по мере повышения температуры водной среды до 30°C и выше, и поэтому температуру более 30°C использовать не рекомендуется.

3.7 Расширение ассортимента получаемых продуктов при сочетании химического осаждения кристаллогидратов и их трансформации при повышенной температуре в водной среде в более стабильные формы

В предыдущем разделе показано, что повышение температуры водной среды выше 30°C не целесообразно использовать в технологии химического осаждения струвита. Однако, повышение температуры водной среды может быть полезным, если ставится задача получения более стабильных форм кристаллогидратов, например, таких как $NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ или $CoNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, которые имеют самостоятельное значение как коммерческие продукты. Условия их получения приведены в сравнении с условиями осаждения Ni-струвита.

Для исследования выбраны три уровня температур: 1) 25±0.5°C и выдержкой 336 ч (серия *B*), 2) 45±0.5 °C и выдержка 4 ч (серия *M*), 3) ~ 100 °C (температура кипения) и выдержка 6 ч (серия *K*). В серии образцов *K* предусмотрены также эксперименты, в которых проведена выдержка образца в водном растворе при 25±0.5°C в течение 6 ч и далее еще 6 ч при температуре кипения. Все растворы содержали соли никеля, но с разными анионами [$NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ и $NiCl_2$]. В некоторые из них были добавлены соли аммония [$(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3, NH_4Cl], так как замечено, что ионы NH_4^+ в растворе стабилизируют фазу струвита. Полные данные об условиях проведения экспериментов, а также химическом и фазовом составах полученных продуктов представлены в таблице 9.

Табл. 9. Химический и фазовый состав продуктов выдержки образцов струвита в водно-солевой системе $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ – NiA_2 – H_2O ($A=Cl^-$, NO_3^-, ½ SO_4^{2-})

Образец	Состав исходных растворов	T, °C	t, ч	Химический и фазовый состав продукта взаимодействия
B-1	$NiSO_4$, 0.020M $(NH_4)_2SO_4$, 0.020M	25±0.5	336	$(Mg_{0.22}Ni_{0.78})$ $NH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, струвит
B-2	$NiSO_4$, 0.020M	25±0.5	336	$(Mg_{0.25}Ni_{0.75})NH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, струвит
B-3	$NiCl_2$, 0.020M NH_4Cl, 0.040M	25±0.5	336	$(Mg_{0.31}Ni_{0.69})$ $NH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, струвит
B-4	$NiCl_2$, 0.020M	25±0.5	336	$(Mg_{0.35}Ni_{0.65})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
B-5	$Ni(NO_3)_2$, 0.020M NH_4NO_3, 0.040M	25±0.5	336	$(Mg_{0.32}Ni_{0.68})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
B-6	$Ni(NO_3)_2$, 0.020M	25±0.5	336	$(Mg_{0.37}Ni_{0.63})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
M-1	$NiSO_4$, 0.020M	45±0.5	4	$(Mg_{0.39}Ni_{0.61})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
M-2	$NiCl_2$, 0.020M	45±0.5	4	$(Mg_{0.37}Ni_{0.63})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит, примесь струвита
M-3	$Ni(NO_3)_2$, 0.020M	45±0.5	4	$(Mg_{0.38}Ni_{0.62})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит, примесь струвита
K-1	$NiSO_4$, 0.020M	100	6	$(Mg_{0.42}Ni_{0.58})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
K-2	$NiCl_2$, 0.020M	100	6	$(Mg_{0.44}Ni_{0.56})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
K-3	$Ni(NO_3)_2$, 0.020M	100	6	$(Mg_{0.47}Ni_{0.53})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
K-4	$NiSO_4$, 0.020M $(NH_4)_2SO_4$, 0.020M	100	6	$(Mg_{0.46}Ni_{0.54})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
K-5	$NiCl_2$, 0.020M NH_4Cl, 0.040M	100	6	$(Mg_{0.45}Ni_{0.55})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
K-6	$Ni(NO_3)_2$, 0.020M NH_4NO_3, 0.040M	100	6	$(Mg_{0.48}Ni_{0.52})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
K-7	а) $NiSO_4$, 0.020M	25±0.5	6	$(Mg_{0.25}Ni_{0.75})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
	б) H_2O	100	6	
K-8	а) $NiCl_2$, 0.020M NH_4Cl, 0.040M	25±0.5	6	$(Mg_{0.32}Ni_{0.68})_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, вивианит
	б) H_2O	100	6	

Все образцы полученных продуктов прошли РФА. На рис 16 приведены дифрактограммы ряда образцов, представляющих основные группы полученных продуктов.

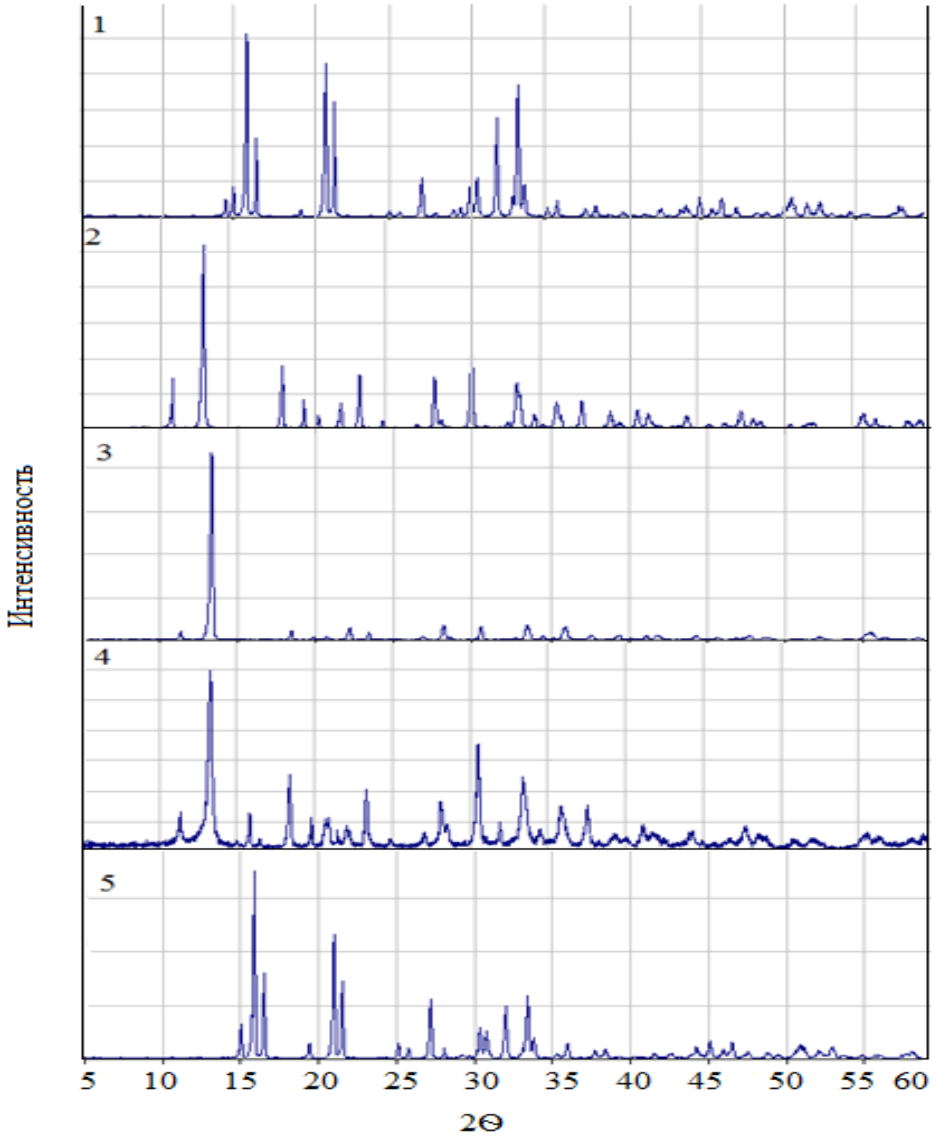


Рис. 16. Дифрактограммы образцов: 1 – исходный струвит, 2 – *К*-1, 3 – *К*-8, 4 – *М*-3, 5 – *В*-2

Для тех же образцов Фурье-ИК спектры представлены на рис. 17.

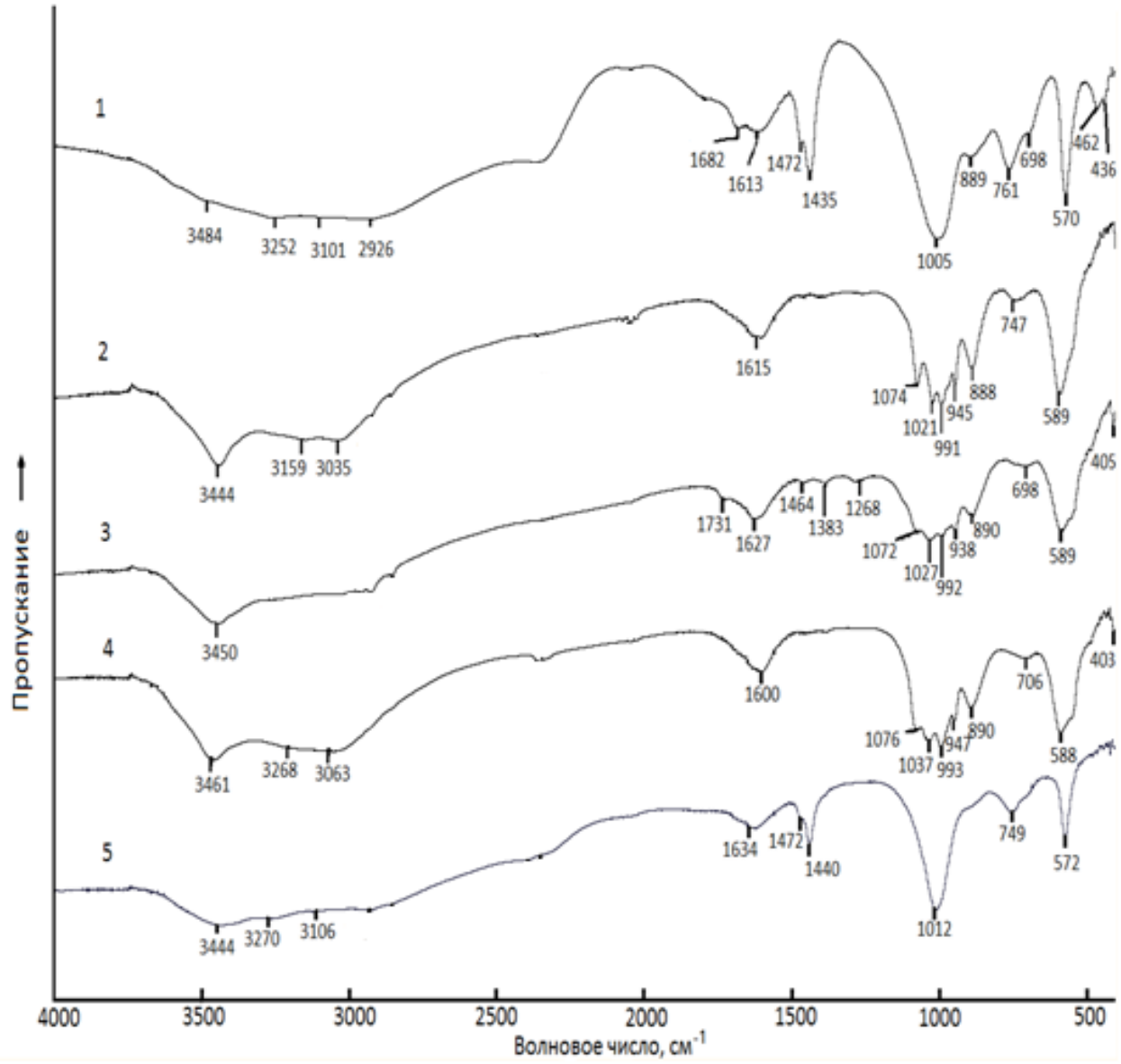


Рис. 17. Фурье ИК-спектры образцов: 1 – струвит, 2 – *K*-1, 3 – *K*-8, 4 – *M*-3, 5 – *B*-2

Образцы серии *B*-1…*B*-6 были выдержаны в маточном растворе в колбах на качалке в течение 336 часов (2 недели) при 25±0.5°C. Необходимо было установить, есть ли влияние на возможную трансформацию струвита в присутствии в растворе ионов Ni^{2+}. В некоторые растворы были добавлены также ионы NH_4^+, чтобы проверить их возможное стабилизирующее влияние на струвит. В серии образцов варьировался также анионный состав солей в растворах.

Судя по дифрактограмме образца *B*-1 (рис 16.5) структура струвита сохраняется и параметры кристаллической решетки становятся близкими Ni-струвиту (*a*=6.925 Å, *b*=6.111 Å, *c*=11.180 Å). Однако на дифрактограмме этого образца по сравнению с исходным струвитом возросла интенсивность отражения от грани (002), и снизилась от грани (111), что свойственно кристаллам с гемиморфными свойствами при возможном переходе их в более стабильное состояние. Аналогичное поведение показал образец *B*-2.

ИК-спектр образца *B*-2 несмотря на продолжительную выдержку в растворе, сохранил почти без изменения значения волновых чисел максимумов полос поглощения, но отмечается ослабление полосы поглощения $\nu_4(NH_4^+)$ при 1472 и 1440 $см^{-1}$ (дуплет), и соответствующие изменения в высокочастотной области спектра при 3200-2800 $см^{-1}$.

Переход в растворах к солям никеля с анионами Cl^- и NO_3^-, вместо SO_4^{2-}, привел к более существенным изменениям (табл. 9, образцы *B*-3…*B*-6). Так, образец *B*-3 (содержит в растворе ионы Cl^- и NH_4^+) сохраняет структуру струвита, но образец *B*-4 (в отсутствии NH_4^+) при выдержке в растворе в течение 336 часов перешел в фазу вивианита (полиморф $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$), а образцы *B*-5 и *B*-6 (содержат в растворе ионы NO_3^-) испытывают фазовое превращение в вивианит как в присутствии, так и в отсутствии ионов NH_4^+ в растворе. В ИК-спектре образца *B*-3 сохраняющего структуру струвита, интенсивность полосы поглощения $\nu_4(NH_4^+)$ сильно ослабляется после длительного пребывания образца в растворе. У образцов *B*-4, *B*-5 и *B*-6, приобретающих структуру вивианита, полоса поглощения $\nu_4(NH_4^+)$ почти исчезает и наступает расщепление полосы поглощения $\nu_3(PO_4^{3-})$, проявляющейся в ИК-спектре исходного струвита при 1005 $см^{-1}$, происходят также изменения в высокочастотной части ИК-спектра, в основном связанные с валентными колебаниями кристаллизационной воды.

У образцов струвита (серия *M*-1…*M*-3), выдержанных в растворах солей никеля при 45±0.5 ^oC (ионы NH_4^+ не вводили, так как время выдержки в растворе было ограничено 4 ч, а нужно было выявить без других помех различие во влиянии солей никеля с разными анионами). Все образцы при выдержке в растворе соли никеля приобретают структуру вивианита, но у образцов *M*-2 и *M*-3 примесь фазы струвита сохраняется. На основе данных РФА образца *M*-3 (рис 16.4) доминирующей фазой в его составе является вивианит, и параметры кристаллической решетки близки к параметрам стандартного образца (a = 9.932 Å, b = 13.342 Å, c = 4.622 Å). ИК-спектр образца *M*-3 (рис. 17.4.) соответствует спектру вивианита. При этом наблюдается расщепление полосы поглощения в области колебаний $\nu_3(PO_4^{3-})$, что связано с понижением T_d симметрии локального окружения групп PO_4^{3-} в структуре вивианита. Как и следовало ожидать, в ИК-спектрах образцов со структурой вивианита отсутствует полоса поглощения, соответствующая колебаниям $\nu_4(NH_4^+)$.

Все образцы струвита, выдержанные в растворах, содержащих соли никеля и включающих добавки солей аммония или без них, за 6 часов переходят в фазу вивианита без примеси каких-либо иных фаз. При этом не обнаружено различие между теми образцами, которые осаждались при смешении растворов, доведенных до температуры кипения, или осаждённых при температуре 25±0.5°C и далее нагретых до температуры

кипения раствора и выдержанных при этой температуре. Данные РФА подтверждают одинаковый набор рефлексов у образцов *К*–1 и *К*–8, и их соответствие стандарту вивианита, но отмечается различие в их интенсивности (рис. 16.2 и рис. 16.3, образцы *К*–1 и *К*–8). ИК-спектры этих образцов также близки по набору полос поглощения и значениям волновых чисел. Но по результатам детального анализа ИК–спектров этих образцов выявлено некоторое различие между ними. Так, в ИК–спектре образца *К*–8, в отличие от образца *К*–1, наблюдаются систематические, но небольшие по величине смещения максимума полосы поглощения $\nu_3(H_2O)$ от 3444 $см^{-1}$ до 3450 $см^{-1}$, колебания $\nu_1(H_2O)$ при 3159 и 3059 $см^{-1}$ ослаблены в образце *К*–8, отмечается некоторое смещение полос поглощения δ(H–O–H), $\nu_3(PO_4^{3-})$, $\nu_1(PO_4^{3-})$, $\nu_4(PO_4^{3-})$. Такой результат свидетельствует о том, что синтез вивианита лучше протекает при смешении растворов реагентов, доведённых до температуры кипения, в то время как заранее приготовленный образец струвита в процессе перекристаллизации в растворе соли никеля труднее приобретает структуру вивианита в хорошо оформленном кристаллическом состоянии. Получение Ni-струвита по традиционной методике осаждения оказалось трудно выполнимым, так как происходит совместное осаждение фосфатов и гидроксида никеля [111], что затрудняет также получение на его основе других продуктов. Таким же путем возможно получение $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

Уместно отметить, что ортофосфаты состава $M_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (M=Ni, Co) имеют важные применения при производстве катализатора, пигментов и активных субстанций коррозионно-протекторных материалов [112]. В связи с этим синтез указанных продуктов за счёт смешения нагретых до температуры кипения растворов традиционных реагентов (без расходования других дополнительных реагентов) представляет определённый самостоятельный интерес.

Таким образом, повышение температуры водной фазы при получении фаз $M_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (M=Ni, Co), вплоть до температуры кипения растворов, оказывает положительное влияние на образование продукта. Приведены условия, позволяющие получить вивианит даже при переработке обычного струвита в присутствии в реакционной среде соли никеля.

Заключение по главе 3.

Применение математического моделирования и сопоставления результатов расчетов фазовых равновесий с экспериментальными данными показало, что термодинамический подход не позволяет определить порядок осаждения из пересыщенных водных растворов кристаллогидратов, представляющих собой метастабильные соединения. В то же время, математическое моделирование делает

возможным вычислять важный термодинамический параметр - индекс пересыщения растворов (SI_i) по отношению к каждой *i*-фазе с учетом реакций гидролиза и комплексообразования в водно-солевых системах заданного состава.

Изучение механизма формирования кристаллов струвита при его химическом осаждении показало, что разные факторы неодинаково влияют на разные грани гемиморфных кристаллов струвита, что проявляется в различии роста разных граней и существенным образом отражается на морфологии кристаллов. Установлено влияние электрокинетического потенциала (ζ-потенциала) на размеры и морфологию образующихся кристаллов струвита, а также склонности первичных кристаллов к агломерации. Приведены результаты гранулометрического анализа образцов струвита, полученных при разных условиях, включающих мономодальное и бимодальное распределение частиц по размерам.

Обращено внимание на существование значительного числа структурных аналогов струвита, которые имеют одинаковый со струвитом тип структуры, но разный с ним состав. Подтверждена близость их свойств, что необходимо учитывать при выборе условий проведения процессов технологии химического осаждения струвита.

Впервые показано, что в составе $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ ионы аммония могут в определенной мере замещаться ионами H^+ с сохранением структуры типа струвита. По результатам более детального исследования установлено, что продуктом изоморфного замещения $NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + H_2O$ является фаза переменного состава $Mg(NH_4)_{(1-x)}H_xPO_4 \cdot (6+x')H_2O$, где $0<x<$ (0.63–0.67) и x' до 2. На базе подробного экспериментального материала показано, что образования фазы струвита с уменьшенным содержанием NH_4^+ при использовании традиционной технологии не удается избежать и это понижает результаты выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из растворов и ухудшает потребительские свойства струвитного продукта. Однако при тех же условиях химического осаждения получение струвита стехиометрического состава при помощи модифицированной технологии - вполне решаемая задача.

В варианте технологии с использованием изоморфного замещения в кристаллической решетке ионов Mg^{2+} ионами Ni^{2+} выявлено сочетание двух механизмов процессов, сопровождающих изменение состава твердой фазы, а именно: растворение и повторное осаждение осадка, и частичное изоморфное замещение ионов в кристаллах струвита. За счет механизма растворения и повторного осаждения происходит перекристаллизация струвита, приводящая к увеличению размеров кристаллов и изменение их морфологи. Определена кажущаяся энергия активации процесса замещения

ионов (E_a=14.5±0.4 кДж/моль) и коэффициент внутренней диффузии ионов ($\overline{D}_{(25°C)}$=(6.8±0.5)·10^{-18} $см^2$/с).

Найдена возможность определения порядка химического осаждения кристаллогидратов с учетом уровня их метастабильности. Для оценки уровня метастабильности кристаллогидратов принято во внимание соотношение долей слабых водородных и сильных ковалентных связей в структурах кристаллогидратов. Кинетический барьер на пути фазообразования кристаллогидратов понижается по мере возрастания доли водородных связей в их структуре. Струвит образуется исключительно за счет трехмерной сетки водородных связей и в результате более низкого кинетического барьера для его образования и соответствующего роста скорости формирования твердой фазы струвит получает преимущество перед другими кристаллогидратами фосфатов магния при химическом осаждении.

Возможность сочетания процессов осаждения метастабильных кристаллогидратов и их ускоренной фазовой трансформации при повышенной температуре водной среды показана на примере получения кристаллогидратов $M_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (M=Ni, Co). Образующиеся фазы обладают меньшим уровнем метастабильности (часть связей в структуре имеют ковалентный характер) и повышение температуры водной среды вплоть до 100°C приводит к выделению их с более стабильной структурой. Таким путем можно получить, например, вивианит – Ni-форму фосфата без использования дополнительных реагентов, кроме соли никеля, и даже при переработке обычного струвита.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОСАЖДЕНИЯ СТРУВИТА НА ОСНОВЕ НЕКЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ

4.1 Обоснование перевода технологии химического осаждения струвита на путь энергосберегающего процесса нуклеации

Достижение цели данной работы не удается осуществить на основе рекомендаций, которые способна дать классическая теория кристаллизации. Повышение эффективности выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных сред с помощью химического осаждения струвита становится возможным при проведении фазообразования по энергосберегающему пути за счет осуществления процесса нуклеации на основе пренуклеационных кластеров, что приводит к альтернативной модели фазообразования, не требующей затрат энергии на образование межфазной поверхности в ходе нуклеации [113–115].

Согласно новому подходу процесс нуклеации может происходить на основе пренуклеационных кластеров (ПНК), которые уже существуют в исходном растворе. Дестабилизация раствора приводит его к самопроизвольному и быстро протекающему спинодальному распаду на разные фазы жидкость-жидкость, что происходит, по-видимому, при участии ПНК. Эти кластеры сосредотачиваются преимущественно в одной из жидких фаз, и при таком переходе они освобождаются от своих гидратных оболочек. На последующей стадии нуклеации в результате аккреции ПНК 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 твёрдых и кристаллических полиморфов.

В соответствии с целью данной работы предусматривается осуществить перевод технологии осаждения струвита на энергосберегающий путь фазообразования вплоть до стадии формирования твердофазного продукта. На основе анализа литературных данных [113–115] по неклассической теории нуклеации, разработанной применительно к фосфат-кальциевым системам, мы по аналогии предложили в фосфат-магниевой системе приготовить новый реагент с сохранением избыточной свободной энергией и применить его для химического осаждения струвита. Пути осуществления и ожидаемые результаты этой операции обобщены на представленной схеме (рис. 18).



Рис.18 Основные стадии прохождения энергосберегающего процесса нуклеации с участием пренуклеационных кластеров вплоть до образования метастабильного струвита и связанные с ними превращения ионов и изменения энергии системы

Для реализации энергосберегающего процесса нуклеации мы предложили разработать на основе высококонцентрированной смеси солей Mg^{2+} и PO_4^{3-} реагент для химического осаждения струвита. Полученный промежуточный продукт (ПрП) в вязкой жидкоподобной форме и в рентгеноаморфном состоянии сохраняет избыточную активность при химическом осаждении струвита.

Поскольку традиционные по составу вторичные сырьевые водные потоки имеют в своем составе NH_4^+ и в меньшей доле PO_4^{3-}, то недостающее для осаждения струвита количество PO_4^{3-} и в полном объеме Mg^{2+} необходимо вводить в сток дополнительно, то состав ПрП определяется недостающим количеством солей Mg^{2+} и PO_4^{3-}, предназначенных для осаждения струвита. Методику приготовления ПрП предстояло создать, начиная с нулевого уровня, но при формировании принципиальных основ нового подхода оказалось полезным использовать опыт, накопленный при исследовании синтеза аморфных фосфата и карбоната кальция в условиях нуклеации пренуклеационных кластеров [115–116]. Именно анализ литературных данных и результаты пробных экспериментов позволили сформировать рабочую гипотезу выбора условий приготовления активного ПрП: 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 ПрП вплоть до момента его использования при осаждении струвита. Оценку активности полученных образцов ПрП проводили на стадии осаждения струвита, руководствуясь достигнутой при этом степенью насыщения струвита ионами NH_4^+.

Учитывая результаты пробных экспериментов, приготовили образец ПрП, в составе которого молярное соотношение Mg/P, равно 1:0.73. Для его приготовления использованы соли $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ (3.648 г) и $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (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 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 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 отношение безводные соли : вода в промежуточном продукте составило (1:4).

В общем случае это отношение можно выразить как (1:*n*). Поскольку в массовом отношении безводные соли : вода масса воды нормализована относительно массы безводных солей, которая принята за 1, то при представлении расчетных данных по массовым отношениям можно ограничиться величиной *n*, что и практикуется в тексте работы.

В соответствии с вышеизложенной методикой приготовлены образцы ПрП. В составе большинства из них доля воды характеризуется величиной *n*=4 и молярное соотношение Mg/P устанавливается на уровне равным 1:0.734. Отличающиеся и дополнительные параметры для образцов помещены в подписи под рис. 1. Полученные образцы ПрП сразу же после приготовления поступали на рентгенофазовый анализ (РФА), чтобы свести к минимуму влияние времени выдержки на возможные процессы в их составе. Отклонения от этого условия также указаны для конкретных образцов в подписи под рис. 19.

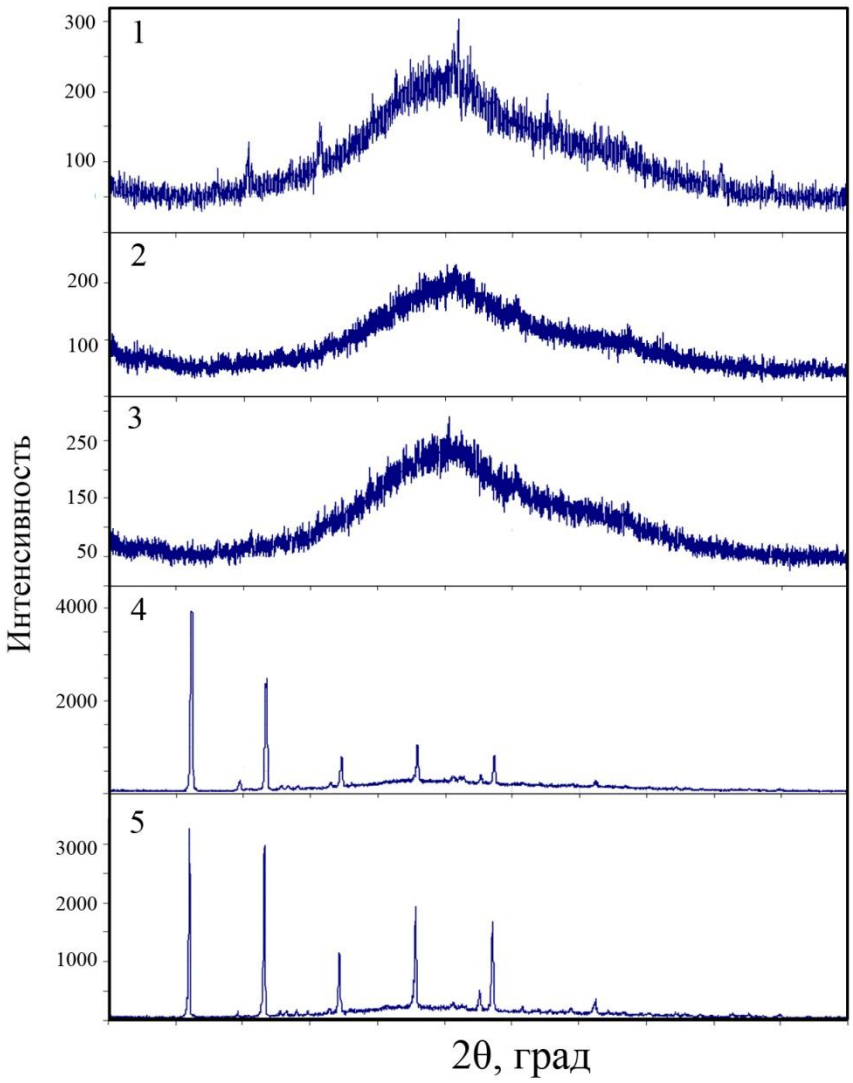


Рис. 19 Рентгенограммы образцов промежуточных продуктов (ПрП). Общие условия приготовления: молярное соотношение Mg/P в составе ПрП равно 1: 0.734. РФА проведен сразу после приготовления (исключение – образцы 3 и 5). Индивидуальные условия приготовления образцов: 1) *n*=4, T=22±0.5°C; 2) *n*=4, T=70±1°C; 3) *n*=4, T=22±0.5°C, выдержка в течение 12 часов на воздухе; 4) *n*=14, T=22±0.5°C; 5) *n*=4, T=22±0.5°C, выдержка в воде в течение 24 часов.

Аморфное состояние хорошо выражено у образцов 1, 2, 3. Образец 1 (*n*=4, T=22±0.5°C) содержит небольшую примесь фазы $MgNaPO_4 \cdot 7H_2O$. Этот кристаллогидрат фосфата магния-натрия относится к соединениям со структурой типа струвита [101]. Все три иона в его составе полностью окружены молекулами воды, а ионы Na^+ имеют малый размер, что делает это соединение со структурой типа струвита весьма неустойчивым. При повышении температуры до 70±1°C (образец 2) аморфное состояние ПрП сохраняется, но примесная фаза $MgNaPO_4 \cdot 7H_2O$ исчезает. Выдержка на воздухе в течение 12 часов (образец 3) также понижает интенсивность рефлексов примесной фазы, и это может свидетельствовать о том, что в образце ПрП происходят изменения во времени.

Совершенно иным образом протекает синтез ПрП 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) [117]. 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 необходима вода.

Соответствующая зависимость формирования структуры от количества воды подтверждается также следующим экспериментом. Образец 1 был помещен в водную среду при 22±0.5°C на 24 часа и за счет фазовой трансформации приобрел структуру каттиита (образец 5). Такой результат свидетельствует о наличии движущей силы для осуществления фазовой трансформации, которая возникает за счет избытка свободной энергии у исходного аморфного образца ПрП.

Для всех полученных образцов ПрП была определена активность, соответствующая степени выделения NH_4^+ из водной фазы при осаждении струвита. Получены следующие результаты для разных образцов ПрП: 1) 99.1%, 2) 98.4%, 3) 90.1%, 4) 90.8% и 5) 81.3%.

Таким образом, подтверждается возможность получения ПрП в активной форме, но такой результат находится в существенной зависимости от ограничения доли воды в составе ПрП, и выявление границы между допустимой долей воды и ее избытком сделано в одном из последующих экспериментов.

В объеме образующегося аморфного гелеобразного ПрП протекают процессы, которые влияют на его вязкость. Соответственно, эксперимент был посвящен определению значений динамической вязкости, μ, Па·с, (вибрационный метод), в зависимости от продолжительности выдержки образцов ПрП на воздухе при 22±0.5°C. (рис.20 а).

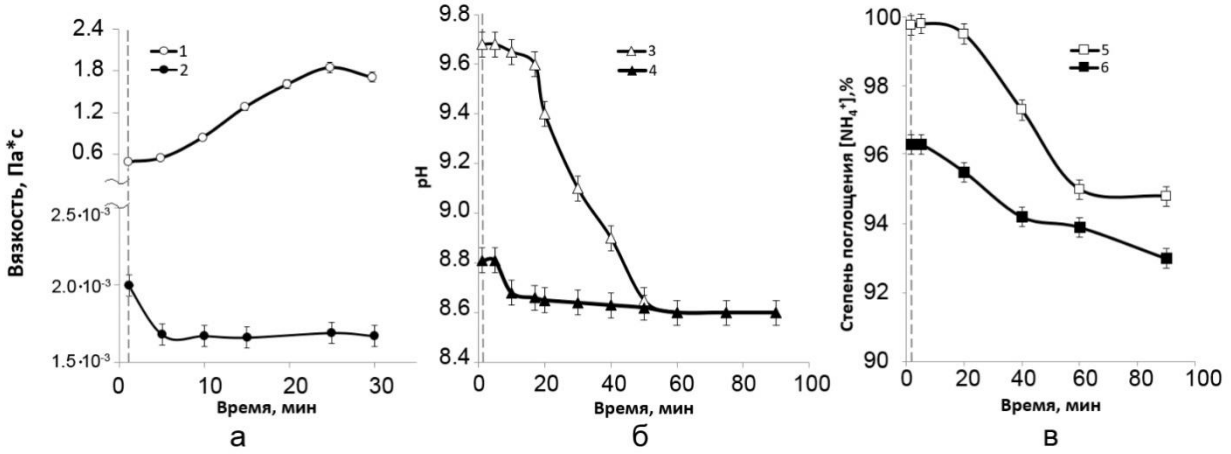


Рис. 20. Зависимость вязкости (а), значений pH (б) и активности (в) образцов ПрП (*n*=4) (светлые символы экспериментальных точек) и ПрП (*n*=4) (темные символы) от времени с начала приготовления образцов ПрП. Вертикальная штриховая линия отмечает окончание по времени стадии смешения солей и воды (около 2 минут). На рис. 20а шкала по оси ординат разделена на два разных по масштабу интервала, соответствующих образцам: 1) ПрП (*n*=4), 2) ПрП (*n*=14).

Условия измерения вязкости выбраны с учётом влияния вибрационного поля самого прибора на вязкость исследуемого типа гелей. Судя по поведению гель имеет супрамолекулярную структуру, то есть иерархическое строение [118]: более прочную структуру первого уровня и менее прочную – второго уровня. Так, в ходе измерения вязкости ПрП (*n*=4) без отключения прибора получено значение μ=0.1950 Па·с. Далее прибор выключили на 5 минут и при повторном замере вязкость возросла до 0.2720 Па·с. После перемешивания геля в течение 30 секунд вязкость его понизилась до 0.0404 Па·с, но после отключения прибора на 6 минут вязкость геля вновь возросла ровно в 2 раза. Эти данные помогают понять супрамолекулярную природу образующегося геля.

Применительно к технологии необходимо было определить абсолютные значения вязкости образцов геля и их изменение в ходе выполнения операций по приготовлению ПрП при минимизации воздействия вибрационного поля прибора. Соответственно каждое измерение вязкости геля проводилось кратковременно и только однократно для каждого образца, отобранного на определённом этапе в ходе приготовления ПрП.

Абсолютные значения и характер изменения вязкости, которые совершенно различны для образцов ПрП, полученных при *n*=4 и *n*=14. Для образцов ПрП (*n*=4) в течение времени от 2 до 30 минут вязкость возрастает, начиная с 0.4 Па·с, проходит через максимум при 1.9 Па·с, и далее снижается. В среднем эти значения близки вязкости глицерина (1.49 Па·с при 20°C). Образцы ПрП (*n*=14) показывают некоторое снижение вязкости в начале времени, 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°С). Такой результат можно объяснить образованием суспензии тонкодисперсного кристаллического вещества в среде водного раствора.

Характер изменения pH у образцов ПрП (*n*=4) и ПрП (*n*=14) (рис. 20б) не одинаков: в начале замеров у образца ПрП (*n*=4) он равен 9.7 и остается примерно на этом же уровне в период времени около 15 минут, а затем начинает снижаться. У образца ПрП (*n*=14) в течение 15 минут pH в начале периода немного снижается – от 8.7 до 8.6 и далее остается без изменения. В конце 50–минутного периода значения pH у последующих образцов ПрП сходятся в одной точке (pH=8.6). Этот результат можно интерпретировать как протекание процесса, сопровождающегося высвобождением ионов H^+ у ПрП (*n* = 4) в период времени от 18 до 50 минут и очень слабое проявление такового у образца ПрП (*n* = 14).

Зависимость значения pH от времени, выявленная у ПрП (*n* = 4), оказалась аналогичной той, которая установлена для аморфной фазы, образующейся в ходе процесса синтеза фосфата кальция [115]. У него в течение первых 15 минут после смешивания реагентов pH остается почти постоянным и эта стадия интерпретируется как полимерная сборка ионов и сопровождается образованием ионных ассоциатов общего состава: ≥ 86% $Ca(HPO_4)_3^{4-}$ / $Ca(HPO_4)_2(H_2PO_4)^{6-}$ и ≥ 14% $CaHPO_4$ / $CaH_2PO_4^+$. Далее идет стадия, занимающая во времени около 50 минут, в ходе которой продукт ассоциации ионов обогащается Ca^{2+} и приобретает состав $Ca_2(HPO_4)_3^{2-}$ и структуру в форме сфер. Процесс изменения состава ассоциатов ионов сопровождается высвобождением ионов H^+, что приводит к понижению pH. Для системы, включающей ионы Mg^{2+} и PO_4^{3-}, состав ассоциатов ионов может быть иной, 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 ПрП (*n*=4) и ПрП (*n*=14) в отношении выделения NH_4^+ из водной фазы при осаждении струвита, которые имеют склонность к понижению при выдержке продуктов после приготовления (рис. 20 в). Но у образца ПрП (*n*=4) активность сохраняется на уровне 99.0 – 99.9 % в период продолжительностью около 15 минут после приготовления. Образец ПрП (*n*=14) показал более низкие значения активности – в интервале от 96.2 до 95.7 % в период 15 минут после приготовления, и далее продолжает снижаться до 93.0%, что не происходит у образца ПрП (*n*=4).

На основе обобщения экспериментальных данных по вязкости и активности полученных образцов и их зависимости от времени выдержки после приготовления, можно сделать рекомендации по приготовлению активного ПрП. Выбор из двух образцов

безусловно остается за ПрП (*n*=4). Вместе с тем, соответствующую долю воды в составе ПрП при *n*=4 целесообразно принять в качестве минимальной в рекомендованном интервале значений *n* для практического использования. Продолжительность операции смешения солей и добавочной воды составляет 2 минуты при интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки около 600 об/мин). Последующий интервал времени до применения ПрП в качестве реагента при осаждении струвита желательно ограничить 10 минутами. Перед применением ПрП допустима его репульпация в двукратном количестве воды, что подтверждается опытом приготовление активного ПрП.

4.2 Влияние ряда факторов на активность промежуточного продукта как реагента при химическом осаждении струвита

Экспериментально определена зависимость активности образцов промежуточного продукта от массового отношения безводные соли : вода, 1:*n*, при варьировании *n* в диапазоне от 3.4 до 14.0. Активность полученных образцов ПрП оценивали по результатам его использования при осаждении стувита, которая характеризуется степенью выделения из водной фазы NH_4^+, %. Одновременно оценивали выход по массе струвита – φ, %. Эксперименты проводили при 22±0.5°C и молярном отношении Mg/P в системе, равном 1.1:1, и исходной концентрации в воде [NH_4^+]=270 мг/л. Результаты данной серии экспериментов приведены на рис. 21.

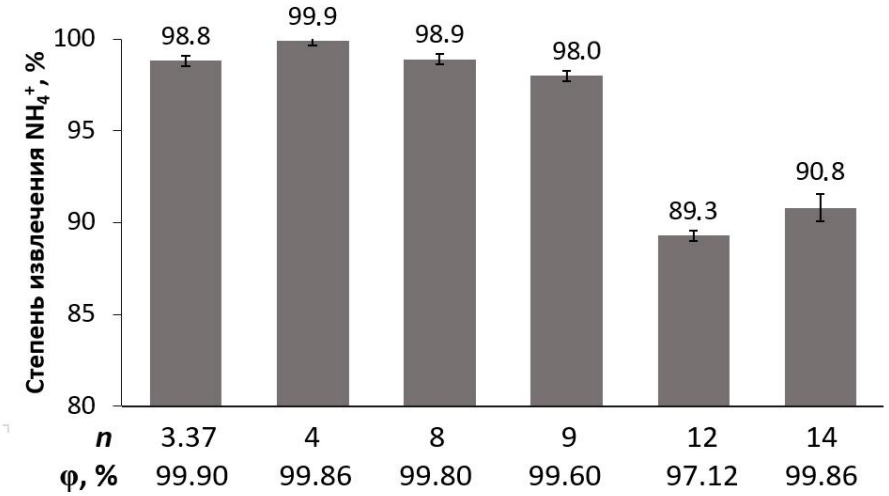


Рис. 21. Зависимость активности промежуточного продукта (ПрП) от массового отношения в его составе безводные соли : вода, выраженного значениями *n*. Использованные условия: температура 22±0.5°C, молярное соотношение Mg/P в системе 1.1:1. Обозначения: [NH_4^+], %, - показатель, характеризующий активность струвита, φ, %, - выход струвита по массе. Цифры над столбцами отражают значения степени выделения NH_4^+, %, из водной фазы.

Результаты эксперимента подтверждают, что допустимый предел содержания воды в ПрП соответствует массовому отношению безводные соли : вода, при *n*=8, а пограничным является отношение при *n*=9. При рассмотрении полученной зависимости обнаруживается некоторый максимум для ПрП (*n*=4), соответствующий почти полному выделению NH_4^+ из водной фазы, и в ряде других экспериментов этот образец ПрП использовался как базовый.

Реализуемые значения молярного соотношения Mg/P в составе ПрП варьируются от 1:1 до 1:0.51, что соответствует разному молярному соотношению в водной системе N/P. Так, если водная система содержит только NH_4^+, а PO_4^{3-} отсутствует, то PO_4^{3-}, необходимый для осаждения струвита, полностью должен быть представлен в составе ПрП, и при этом молярное соотношение Mg/P в фазе ПрП составит 1:1, но если PO_4^{3-} присутствует в водной системе и его содержание достигает 1/2 по отношению к NH_4^+, то при приготовлении ПрП необходимо ориентироваться на молярное соотношение Mg/P, равное 1:0.51.

В условиях отсутствия информации о возможном влиянии молярного соотношения Mg/P в составе ПрП на его активность как реагента при осаждении струвита, был проведен эксперимент для выявления соответствующей зависимости, результаты которого представлены на рис. 22. Значения Mg/P варьировали от 1 до 0.51. Все операции выполнены при 22±0.5°C, массовое отношение безводные соли : вода в составе ПрП поддерживали на уровне *n*=4. Содержание в водной фазе при осаждении струвита: NH_4^+, – 213 мг/л, PO_4^{3-} – варьирование от 0 до 256 мг/л.

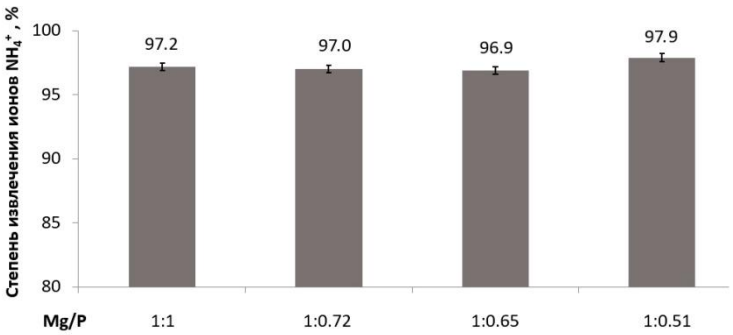


Рис 22. Зависимость активности промежуточного продукта от молярного соотношения Mg/P в его составе. Использованные условия: температура 22±0.5°C, массовое отношение безводные соли: вода на уровне 1:4. Обозначения: [NH_4^+], %, – показатель, характеризующий активность струвита. Цифры над столбцами отражают значения степени выделения я NH_4^+, %, из водной фазы при осаждении струвита с использованием ПрП.

Несмотря на варьирование молярного соотношения Mg/P в составе ПрП в пределах от 1:1 до 1:0.51, его активность по выделению NH_4^+ при осаждении струвита остается в пределах 96.9–97.9%, то есть сохраняется на высоком уровне. Можно сделать также вывод, что в ПрП на этой стадии фазообразования не проявляется предпочтения к достижению какого-либо стехиометрического соотношения между Mg^{2+} и PO_4^{3-}, что свойственно кристаллическим фазам.

При одновременном выделении NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных отходов производства удобрений с использованием традиционного варианта технологии, основанной на осаждении струвита [31], установлено, что молярное соотношение Mg/P в системе (изменение от 1 до 1.6) сильно влияет на эффективность выделения P по сравнению с относительно меньшим влиянием на выделения NH_4^+. Соответственно нужно было проверить, как влияет соотношение Mg/P на выделения Mg^{2+} и PO_4^{3-} в системе при осаждении струвита с помощью ПрП. В проведенном эксперименте молярное соотношение Mg/P в системе варьировали в пределах от 1:1 до 1.5:1. В составе ПрП, используемого при осаждении струвита, массовое отношение безводные соли : вода соответствовало *n*=4. Состав водной среды при осаждении струвита характеризуется исходными концентрациями [NH_4^+]=213 мг/л и [PO_4^{3-}]=256 мг/л, температура в ходе экспериментов была 22±0.5°C. Активность полученных образцов ПрП оценивали по степени выделения из раствора NH_4^+ и PO_4^{3-} (рис. 23).

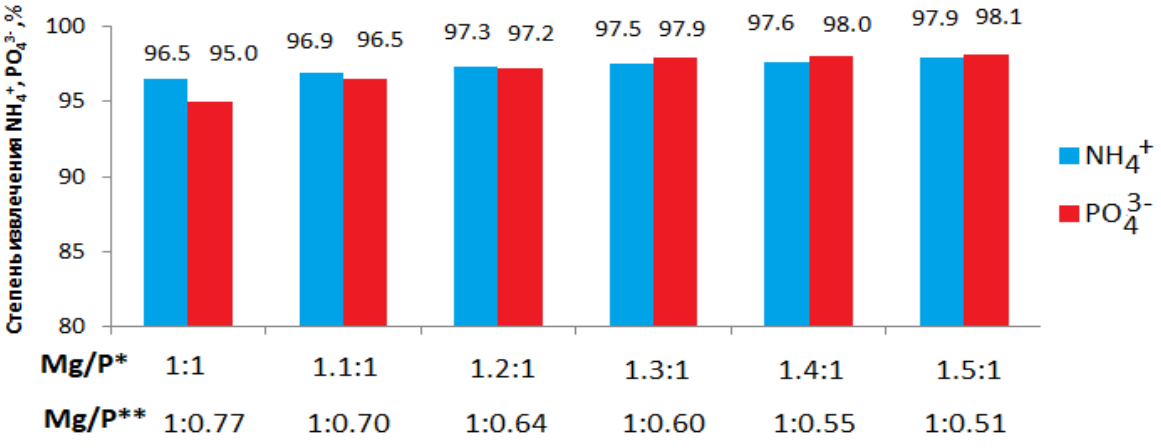


Рис. 23. Зависимость активности промежуточного продукта (ПрП) от молярного соотношения Mg/P в системе. Выполненные условия: температура 22±0.5°C, массовое отношение безводные соли : вода при *n*=4. Обозначения: Mg/P* – молярные соотношения в системе, Mg/P** – соответствующие значения молярных соотношений в образцах ПрП. Цифры над столбцами отражают степень выделения NH_4^+ (первая цифра) и PO_4^{3-} (вторая цифра) из водной фазы при осаждении струвита с использованием ПрП.

Действительно, повышение значений молярного соотношения Mg/P в системе, отражающее в данном случае избыток Mg^{2+} против PO_4^{3-} при осаждении струвита, способствует повышению степени выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из раствора, причем в большей мере для PO_4^{3-}. Так, при Mg/P в системе, равном 1:1, степень выделения 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 выделения NH_4^+ при изменении Mg/P в этой же последовательности возрастает согласно ряду 96.5 - 96.9 - 97.3%. Таким образом, при одновременном выделении NH_4^+ и PO_4^{3-} из стоков с помощью технологии осаждения струвита с применением ПрП 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.

Температура обычно входит в число факторов, влияние которых на результаты разрабатываемых процессов становится предметом исследования. На стадии приготовления ПрП осуществление химических реакций не предусматривается, но проверка возможности сохранения активности ПрП при повышении температуры представляется полезным при выборе условий проведения этой операции. Результаты эксперимента показали, что при повышении температуры от 22 до 70°C при приготовлении ПрП в течение 10 минут не сказывается заметным образом на активности полученного продукта, как реагента при осаждении струвита.

Одной из задач данной работы является достижение высокой степени выделения NH_4^+ из водных сред путем осаждения струвита при варьировании в широких пределах исходных концентраций NH_4^+ в стоках, не прибегая при осаждении к применению избытка Mg^{2+} и/или PO_4^{3-} в качестве реагентов. Необходимо было подтвердить возможность решения этой задачи за счет использования активной формы ПрП в качестве реагента. В эксперименте, посвященном решению этой задачи, величину $[NH_4^+]$ варьировали от 180 мг/л до 2320 мг/л, молярное соотношение Mg/P в системе устанавливали на уровне 1:1, значения *n* для разных образцов ПрП выбирали в допустимых пределах от 4.4 до 9.0 (рис.24).

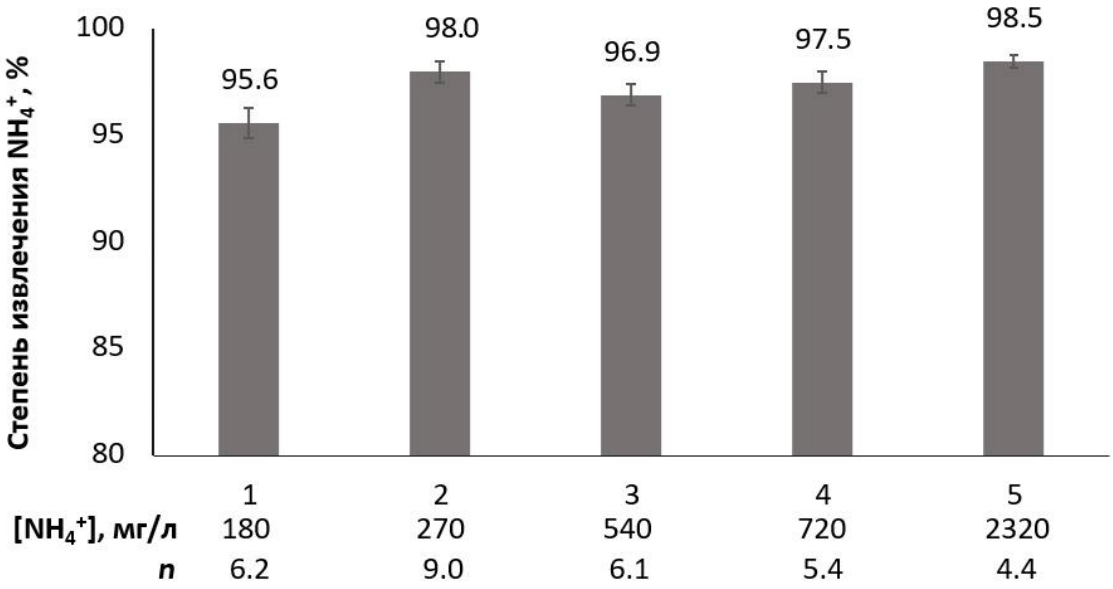


Рис.24. Зависимость активности промежуточного продукта (ПрП) от исходной концентрации NH_4^+, мг/л, в водной фазе. Условия: молярное соотношение Mg/P в системе 1:1, температура 22±0.5°C. Порядковые номера экспериментов указаны цифрами под столбцами. Обозначения: [NH_4^+], % - показатель, характеризующий активность струвита, *n* - параметр, соответствующий массовому отношению безводные соли : вода в составе ПрП. Цифры над столбцами отражают, значение степени выделения NH_4^+, %, из водной фазы при осаждении струвита с использованием ПрП при исходном pH раствора 9.00–9.20.

Несмотря на изменение исходных значений [NH_4^+] в растворах в серии экспериментов более чем на порядок, применение ПрП при осаждении NH_4^+ в форме струвита позволило выйти на уровень значений степени выделения NH_4^+ в основном в пределах от 96.9 до 98.6%. Лишь при исходной концентрации в растворе [NH_4^+]=180 мг/л степень выделения NH_4^+ понизилась до 95.6 %. При использовании традиционного метода осаждения струвита степень выделения NH_4^+ из водной фазы в близких условиях не превышает 65% [119]. Удаление аммония из стока удалось поднять до 99%, но при молярном соотношении Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} в жидкой фазе при осаждении струвита равном 1.8:1.0:1.4, то есть при большом избытке Mg^{2+} и PO_4^{3-} как реагентов для осаждения струвита [120]. При молярном соотношении Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} , равном 1.0:1.0:1.0, выделения NH_4^+ составило лишь 77.8% [33].

На основании вышеприведенных закономерностей по получению активного ПрП были сформулированы условия приготовления активного промежуточного продукта как реагента, обеспечивающего перевод технологии осаждения струвита на путь, основанный на нуклеации с участием пренуклеационных кластеров (рис.25).

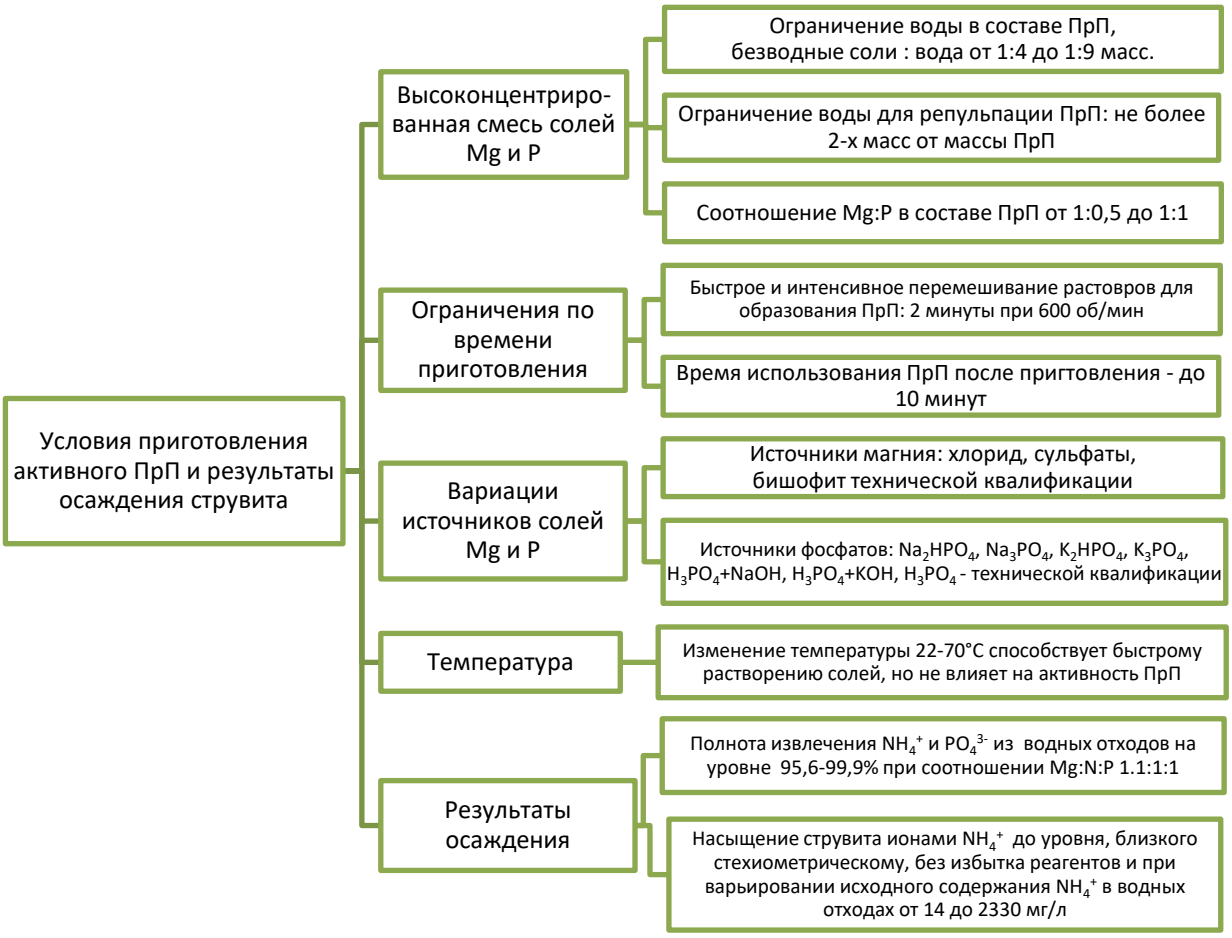


Рис. 25 Условия приготовления активного промежуточного продукта (ПрП) и достигнутые при этом общие результаты.

Таким образом в целом условия получения активного промежуточного продукта включают: 1) выбор массового отношения безводные соли : вода в интервале от 4 до 9; 2) 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 ПрП, на уровне, равном 1.1:1; 3) выполнение операции смешения солей и воды в течение около 2 минут при интенсивном перемешивании (скорость вращения мешалки около 600 об/мин), ограничение периода времени до использования ПрП при осаждении струвита продолжительностью 10 мин; 4) проведение репульпации ПрП в 2-х кратном количестве воды (перемешивание в течение 30 с) перед его использованием; 5) применение при приготовлении ПрП температуры 20±1°C, но возможность ее повышения вплоть до 70°C с учетом специальных технологических требований.

4.3 Сопоставление результатов, достигнутых при применении модифицированной и традиционной технологий химического осаждения струвита

При использовании активного ПрП в качестве реагента для осаждения струвита удалось повысить степень выделения 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.

В исследовании [67] показано, что при осаждении струвита не достигаются остаточные концентрации 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 снижением движущей силы процесса кристаллизации по мере понижения концентраций в растворе ионов, образующих струвит.

При проведении эксперимента предусматривалось сравнение степени выделения 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: 1) соли $MgCl_2$ и $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ + $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и 2) такие же соли и в тех же количествах, но переработанные в форму ПрП. Индивидуальные условия: осаждение струвита при молярном отношении Mg^{2+}, NH_4^+, PO_4^{3-} равном 1:1:1, исходные pH водной фазы 8.10–8.11, 8.72–8.73 и 9.26–9.28, температура 22±0,5°C. Особые условия приготовления ПрП: молярное соотношение Mg/P равно 1:0.73, доля воды в составе соответствует n=5.4, температура 22±0,5°C. Результаты приведены в таблице 10.

Таблица 10. Сравнение двух вариантов выделения NH_4^+ из водной фазы при осаждении струвита с различием в форме используемых реагентов: соли и промежуточный продукт (ПрП).

Продолжительность осаждения струвита, мин		pH водной фазы до/после осаждения струвита		Степень выделения NH_4^+, %		Остаточная концентрация, NH_4^+, мг/л		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.

При исходных значениях pH растворов на уровнях 8.72–8.73 и 9.26–9.28 получены наиболее высокие значения степени выделения 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 ПрП. Однако при pH около 8.10–8.11 для обоих вариантов отмечено существенное снижение степени излечения NH_4^+, соответственно до 22.0% (соли) и 81.0% (ПрП). При значениях pH на уровнях 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 мг/л, что выше, чем соответствующее оценочное расчётное значение (17 мг/л). При использовании для осаждения струвита ПрП в аналогичных условиях по pH остаточная концентрация NH_4^+ в водной фазе составила 1.2–1.7 мг/л, что можно объяснить особой активностью ПрП как реагента при осаждении струвита.

Дополнительно был проведён двухступенчатый эксперимент, в котором провели традиционное осаждение струвита с помощью солей Mg и P (первая ступень) и далее ввели в водную фазу ПрП 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 концентрации в воде: $[NH_4^+]$=213 мг/л, $[PO_4^{3-}]$=256 мг/л, pH=9.5, температура 22±0.5°C. Молярное соотношение Mg:N:P, равное 1.2:1:1 соответствовало исходной концентрации NH_4^+ в растворе на каждой стадии. Условия приготовления ПрП были такими же как в одностадийном процессе. Полученные результаты: на первой стадии процесса осаждения концентрация NH_4^+ понизилась с 213 мг/л до 14 мг/л и на второй – произошло дальнейшее понижение концентрации NH_4^+ до 0.5±0.2 мг/л.

Также было проведено сравнение образца струвита, приготовленного по традиционной технологии с избытком реагентов. Для эксперимента взяты следующие условия осаждения струвита [12]: мольные соотношение компонентов при осаждении $[Mg^{2+}]$: $[NH_4^+]$: $[PO_4^{3-}]$, равным 1.3:2:1, осаждение в контрольном образце через соли составило 91.8%. Время выдержки струвита составляет 120 минут, что существенно выше времени, необходимом для осаждения струвита в модифицированных вариантах технологии. Для расчета взяты соли фосфата натрия. На рис.26 представлены основные характеристики образцов струвита, полученных с применением модифицированной технологии и традиционной технологии с использованием избытка реагентов.

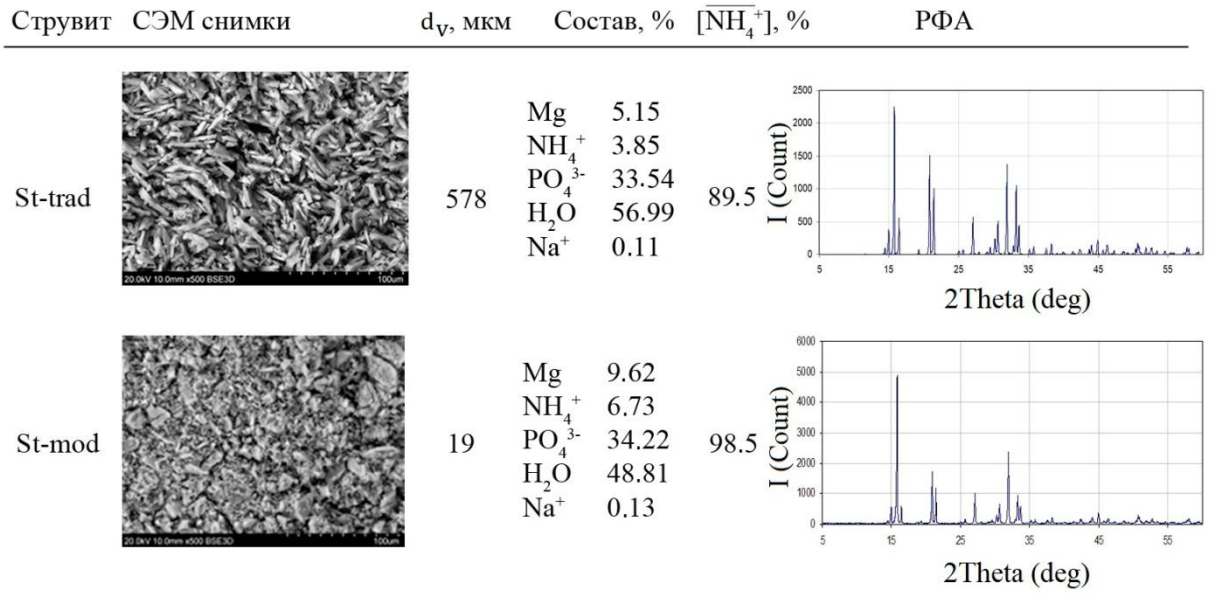


Рис. 26. Характеристики образцов струвита, полученных по традиционной с применением избытка реагентов и модифицированной технологиям; d_v – средний объемный диаметр частиц, мкм; $[\overline{NH_4^+}]$ – содержание ионов аммония в твердой фазе в % от стехиометрического уровня.

Рентгенограммы оказались идентичными у исследованных образцов. Признаков примеси посторонних фаз не обнаружено, что говорит о синтезе соединений со структурой струвита. Однако образцы существенно различаются по размерам кристаллов: средний объемный диаметр кристаллов струвита, полученного по традиционной технологии, составляет 578 мкм, и модифицированная технология позволила синтезировать струвит со средним объемным диаметром кристаллов 19 мкм. Образец струвита, полученный по традиционной технологии, характеризуется более высоким содержанием ионов аммония в составе твердой фазы (89.5%) по сравнению с образцом струвита, приготовленном по традиционной технологии без избытка реагентов (63.0%), но остается существенно ниже, чем аналогичный показатель для образца, приготовленного по модифицированной технологии (98.5%).

Удельная поверхность образцов рассчитана по формуле:

$$a = \frac{6}{d_{3,2} * \rho_{ист}}, \quad (30)$$

где $d_{3,2}$ – средний поверхностный диаметр частиц, м; $\rho_{ист}$ – истинная плотность струвита, кг/м^3. Расчетные удельные поверхности частиц образцов составляют a=12.2 и a=299.5 м^2/м^3 для струвитов, полученных по традиционной с применением избытка реагентов и модифицированной технологиям. В работе [10] отмечается, что площадь поверхности частиц удобрения, контактирующих с почвой, оказывает большое влияние на

растворимость фосфатов особенно в период больших интервалов времени. Развитая поверхность контакта фаз жидкость-твердое согласно классическим представлениям о гетерогенных процессах должна обеспечить более высокие скорости растворения удобрения, что было целенаправленно исследовано в данной работе в главе 5.

4.4 Применение альтернативных источников магния и фосфатов при получении активного промежуточного продукта

Одной из задач данной работы является применение в технологии осаждения струвита более дешевых и доступных сырьевых источников P и Mg. В качестве источника PO_4^{3-} испытана H_3PO_4 технической квалификации, нейтрализованная содой Na_2CO_3 или щелочами NaOH/KOH, и источника Mg^{2+} – бишофит в форме, предназначенной для использования в химической промышленности. Основным компонентом бишофита является $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (98.41 масс% в использованном препарате).

Экспериментально получена зависимость активности ПрП от видов сырьевых источников P и Mg, используемых при его приготовлении (рис. 27). При выборе условий приготовления разных образцов ПрП стремились сохранить значения соответствующих параметров, близкими к тем, которые рекомендованы по результатам выше рассмотренных экспериментов, но в данном эксперименте специально предусмотрено изменение параметров в некоторых пределах с тем, чтобы проверить, как это может повлиять на их кооперативный эффект по отношению к активности полученных образцов ПрП, при этом варьировались значения Mg/P – молярное соотношение Mg и P в системе, *n* – параметр, характеризующий массовое соотношение в составе ПрП безводные соли: вода, температура, T, °C, исходная концентрация $[NH_4^+]$ в водном растворе при осаждении струвита. Активность ПрП оценивали по степени и выделения NH_4^+ из водной фазы при осаждении струвита.

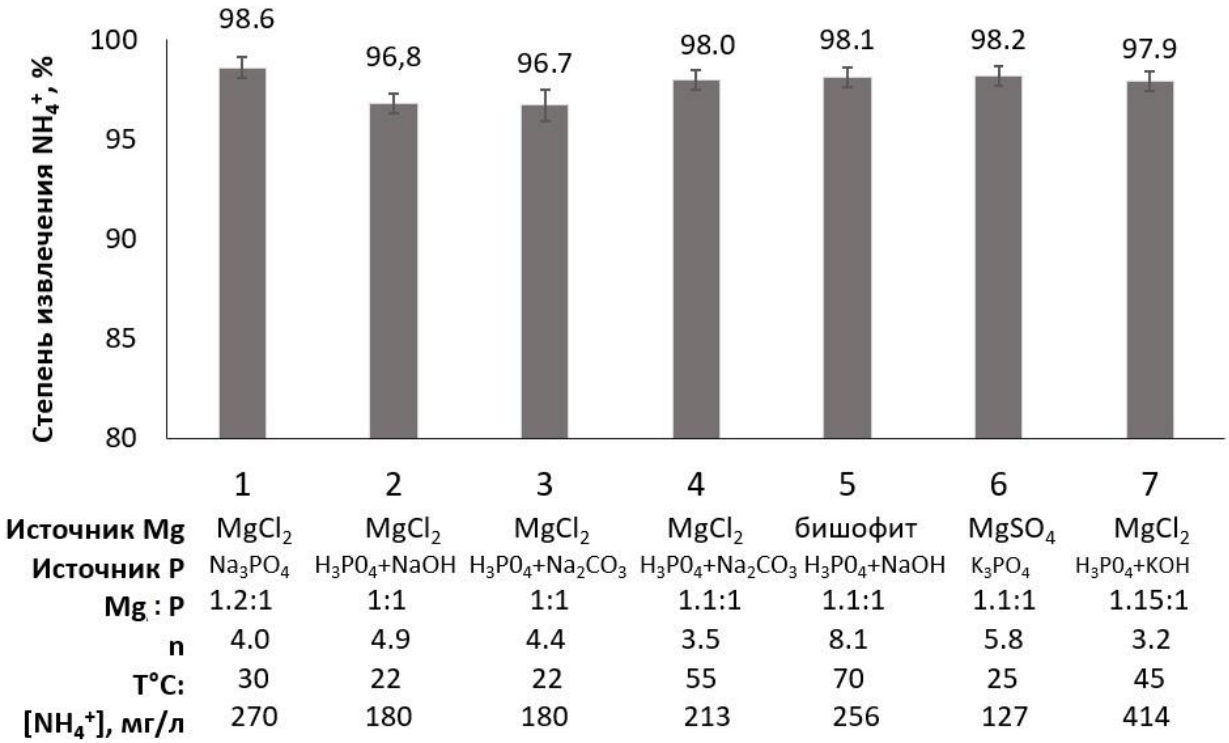


Рис. 27. Зависимость активности промежуточного продукта (ПрП) от видов сырьевых источников магния и фосфата. Обозначения: H_3PO_4 + Na_2CO_3, H_3PO_4 + NaOH, H_3PO_4 + KOH – продукты нейтрализации H_3PO_4, бишофит – основной компонент $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Mg/P – молярное соотношение Mg и P в системе, *n* – параметр, характеризующий массовое соотношение в составе ПрП безводные соли: вода, температура, T, °C, исходная концентрация $[NH_4^+]$ в водном растворе при осаждении струвита. Цифры под столбцами обозначают порядковые номера выполненных экспериментов, а цифры над столбцами – степень выделения NH_4^+ из водной фазы при осаждении струвита в каждом соответствующем эксперименте, то есть активность полученного образца ПрП.

Все исследованные варианты использованных сырьевых источников Mg^{2+}- и PO_4^{3-}-содержащего сырья при приготовлении ПрП показали хорошие результаты по выделению NH_4^+ из водной фазы при осаждении струвита, значения степени выделения NH_4^+ не выходят за пределы интервала от 96.7% до 99.9%. Вполне приемлемыми являются варианты нейтрализации H_3PO_4 технической квалификации содой и щелочами (NaOH и KOH), и замена реактивной соли $MgCl_2$ бишофитом – продуктом, предназначенным для использования в химической промышленности.

В табл. 11 обобщены различные сочетания условий осаждения струвита с помощью промежуточного продукта и приведены достигнутые результаты по выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных сред.

Таблица 11. Условия осаждения струвита с использованием в качестве реагента для его осаждения активного промежуточного продукта в жидкоподобном рентгеноаморфном состоянии (приготовленном при n=4–9), а также уровень выделения ионов NH_4^+ и PO_4^{3-}.

Исходные условия	Условия осаждения струвита						Результаты осаждения	
Концентрация NH_4^+, мг/л	Источник Mg	Источник P	Соотношение Mg^{2+}:PO_4^{3-} в ПрП	Соотношение Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} при осаждении	pH при осаждении	T, °C приготовления ПрП	Выделение NH_4^+, %	Выделение PO_4^{3-}, %
14	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.77	1:1:1	9.50	22	99.99	99.99
127	$MgSO_4$	$K_3PO_4 + K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	1:0.64	1.1:1:1	9.11	25	98.20	97.80
180	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	H_3PO_4+ NaOH	1:0.70	1.1:1:1	9.12	22	96.80	97.90
180	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$H_3PO_4 + Na_2CO_3$	1:0.70	1.1:1:1	9.12	22	96.70	98.20
180	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.70	1.1:1:1	9.10	22	95.60	98.15
213	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$H_3PO_4 + Na_2CO_3$	1:0.70	1.1:1:1	9.12	55	98.00	98.20
213	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.77	1:1:1	9.10	22	97.20	99.00
213	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.65	1.2:1:1	9.10	22	96.90	98.40
213	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.60	1.3:1:1	9.10	22	97.50	97.90
213	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.55	1.4:1:1	9.10	22	97.60	98.00
213	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.51	1.5:1:1	9.10	22	97.90	98.90
256	бишофит	H_3PO_4+ NaOH	1:0.70	1.1:1:1	9.12	70	98.10	98.80
256	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.70	1.1:1:1	9.12	40	98.10	98.00
270	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.70	1.2:1:1	9.00	30	98.60	99.00
270	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.70	1.1:1:1	9.00	22	98.80	99.10
270	бишофит	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.70	1.1:1:1	8.73	22	98.10	98.85
270	бишофит	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.70	1.1:1:1	9.26	22	98.70	99.20
414	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	H_3PO_4+ KOH	1:0.70	1.15:1:1	9.08	45	97.90	97.90
540	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.77	1:1:1	9.00	22	96.90	98.85
720	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.77	1:1:1	9.15	22	97.50	98.90
1000	бишофит	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.70	1:1:1	9.08	22	98.50	99.10
1300	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	H_3PO_4+ NaOH	1:0.70	1:1:1	9.26	22	99.00	99.30
1600	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.70	1:1:1	9.44	22	99.20	99.50
1900	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.70	1:1:1	9.19	22	99.50	99.00
2000	бишофит	H_3PO_4+ NaOH	1:0.70	1:1:1	9.35	22	98.90	99.60
2330	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.77	1:1:1	9.20	22	98.50	98.90
6300	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	1:0.77	1:1:1	9.20	22	98.50	98.90

При использовании активного промежуточного продукта для осаждения струвита при варьировании начальных концентраций ионов NH_4^+ , а также применения различных источников PO_4^{3-} и Mg^{2+}, варьирование температуры приготовления промежуточного продукта, степень выделения NH_4^+ и PO_4^{3-} из водных сред составила соответственно 95.60–99.90% и 97.80–99.90%, при этом стехиометрическое соотношение конституциональных ионов остается близким к 1:1:1. Полученные данные подтверждают универсальность разработанной технологии.

Заключение по главе 4.

Применение модифицированной технологии химического осаждения струвита позволило в сопоставляемых условиях с традиционной технологией поднять степень выделения NH_4^+ из жидкой фазы до 89.0–98.7% вместо 22.0–63.0% (при исходных концентрациях NH_4^+ от 180 до 6300 мг/л) и молярном соотношении Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} в реакционной среде, равном 1:1:1, то есть без использования избытка реагентов, повысить глубину выделения ионов NH_4^+ при осаждении струвита – остаточная концентрация NH_4^+ – 1.2–1.7 мг/л (модифицированная технология) и 33.1–36.0 мг/л (традиционная технология) и увеличить удельную поверхность частиц с 12.2 $м^2/м^3$ до 299.5 $м^2/м^3$, что повышает скорость высвобождения питательных элементов из струвита как удобрения.

Подтверждена возможность использования в модифицированной технологии химического осаждения струвита альтернативных – более дешевых и доступных сырьевых источников.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО УДОБРЕНИЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ СТРУВИТА

5.1 Получение гранулированной формы удобрения.

Струвит как удобрение с медленным высвобождением питательных элементов несомненно обладает рядом преимуществ перед быстрорастворимыми фосфорными и азотными удобрениями. Сокращаются потери аммония и фосфатов за счет вымывания, предотвращается негативное влияние на корневую систему растений, несмотря на высокую дозировку при внесении в почву, появляется возможность одноразового внесения под многолетние культуры, предотвращается возникновение риска эвтрофикации природных водоемов. Однако струвит обладает умеренной растворимостью и отстает по профилю выделения питательных элементов от профиля потребления их растениями. Целесообразным становится увеличение его растворимости. Такая задача обычно решается за счет повышения дисперсности материалов и соответствующего увеличения удельной поверхности их частиц. Получение тонкодисперсного струвита возможно с помощью модифицированной технологии химического осаждения. Однако с удобрением в тонкодисперсной порошкообразной форме трудно оперировать. Поэтому в данной работе поставлена задача разработать способ получения на основе струвита органо-минерального удобрения в гранулированной форме, которое при внесении во влажную почву способно распадаться на исходные компоненты и сохранять способность тонкодисперсных частиц струвита к повышенной интенсивности высвобождения питательных элементов.

В качестве органического компонента для грануляции применяют различные вещества, а также добавки связующих. В качестве связующих для грануляции используют различные компоненты. В патенте [55] связующим является метасиликат натрия. Но это вещество или продукты его трансформации становятся посторонними компонентами почвы, поэтому предлагаемое решение неоптимально с экологической точки зрения. Наиболее разработанной является технология получения удобрений контролируемого действия, основанная на нанесении на поверхность частиц агломератов удобрения слоя полимерного покрытия с регулируемой проницаемостью для питательных элементов [80]. Качество такого удобрения в значительной мере зависит от состава, толщины и мембранного эффекта покрытия. Это сильно усложняет технологию и используемые при этом полимеры не всегда обладают способностью к биоразложению.

В ряде работ (например, [121]) предлагается использование торфа в качестве участвующего в грануляции компонента. Торф как гуминосодержащий компонент, является ценным источником гуминовых и фульвокислот, обладающих

биостимулирующим воздействием, поэтому он был выбран в качестве полезного компонента. При выборе исходных веществ при получении гранулированного органо-минерального комплексного MgNP-удобрения учитывалось, что оба компонента – торф и струвит, являются безопасными веществами для микрофауны почвы и корневой системы растений. Накопление ионов аммония и фосфата во влажной среде при pH, близких к нейтральным, не происходит из-за ограниченной растворимости струвита (0.18 г/л при 25°C) и задача повышения доступности питательных веществ для растений решается за счет использования в составе удобрения мелкодисперсного струвита, обладающего развитой поверхностью частиц, что повышает его растворимость.

Среди основных изученных характеристик для технологической операции грануляции с получением удобрения являлись: соотношение сухих компонентов и воды для смеси, подаваемой на грануляцию, температура грануляции, температура сушки гранул. Оценка характеристик удобрения выполнялась в соответствии с ГОСТ Р51520-99.

Выбор условий, позволяющих гранулировать получаемое удобрение, проводился на основе результатов экспериментов. Установлено, что грануляция торфо-струвитной смеси возможна при ее влажности в диапазоне 40–60%, что соответствует типовой влажности смесей для грануляции. Более низкая влажность не позволяет сформировать гранулы при экструзии, материал остается рассыпчатым, более высокая влажность создает текучее состояние смеси, торфо-струвитная смесь не держит форму и не формирует гранулы. Поэтому диапазон ее влажности (40–60%) выбран как оптимальный.

Для облегчения процесса смешивания струвит соединяли с водой до получения однородной суспензии в течение 1 минуты. В суспензию струвита вводили воздушно-сухой торф и смесь доводили до однородного состояния при перемешивании в течение 2 минут. Полученные гранулы пропускали через шнековый гранулятор с диаметром круглых отверстий фильеры 4.3 мм, экструдируемый материал отсекали для получения отдельных гранул, длиной не более 4 мм. Грануляцию проводили при T=25°C.

На рис.28 показана зависимость статической прочности гранул удобрений, МПа, от соотношения торф:струвит, равного n:1 по массе воздушно-сухих компонентов.

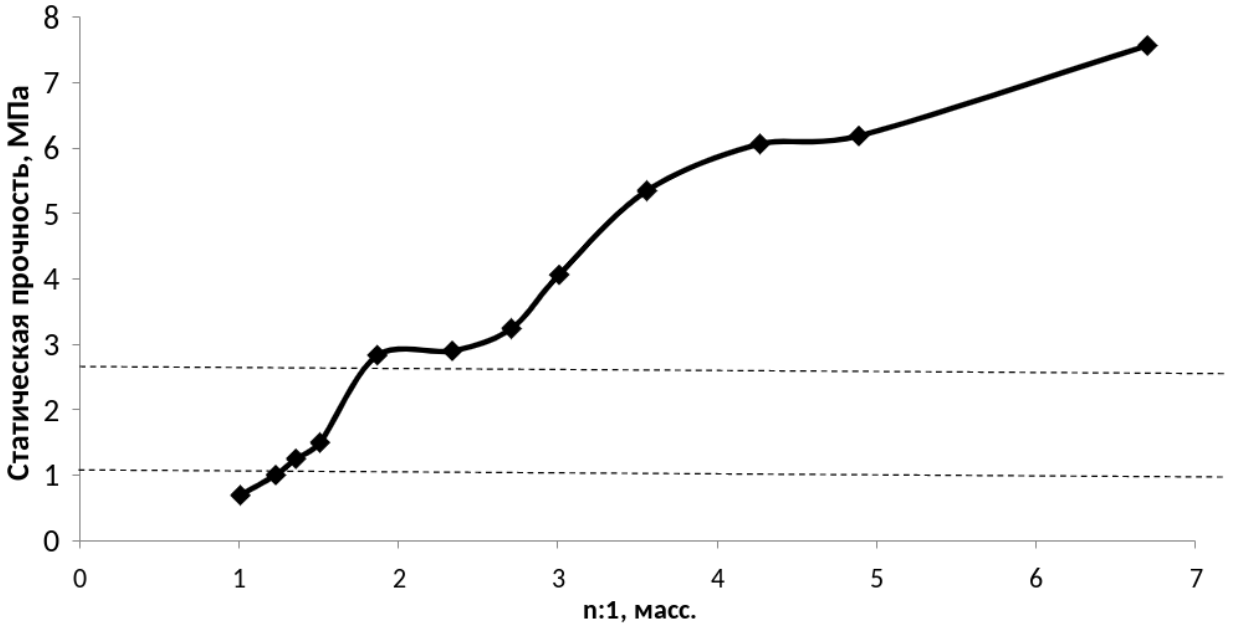


Рис. 28. Результаты исследования влияния массового соотношения между торфом и струвитом на статическую прочность гранул удобрения.

Статическая прочность гранул в соответствии с ГОСТ Р51520-99 должна находиться в диапазоне 1.2–3.0 МПа. Соответственно определено количество добавленного в пасту мелкодисперсного струвита, средний размер кристаллов которого около 19 мкм. Увеличение доли струвита (что эквивалентно снижению доли торфа n) приводит к понижению прочности гранул, в то время как торф, являющийся хорошим связующим, наоборот, способствует сохранению прочности гранул. Выявлена область значений n:1, выделенная штриховыми линиями на рисунке, которая соответствует диапазону статической прочности гранул, установленному согласно ГОСТ Р51520-99 для гранулированных удобрений. Таким образом, для получения гранул заданной прочности рекомендовано установленное по результатам эксперимента соотношение торф : струвит по массе воздушно-сухих компонентов, равное 1.36:1–2.33:1.

Аналогичная зависимость прочности гранул от соотношения смеси торфа и струвита получена при использовании струвита, который приготовлен методом традиционного химического осаждения и характеризующийся средним размером кристаллов более 500 мкм. Зависимость статической прочности от состава смеси для него имеет более узкий диапазон. Более крупные кристаллы увеличивают прочность гранул сильнее, чем кристаллы меньших размеров. Например, при массовом соотношении торф : струвит, равном 2.33:1, статическая прочность гранул равна 4.02 и 2.92 МПа для образцов струвита, соответственно с большим и меньшим размеров кристаллов. Для струвита с большим размером кристаллов диапазон соотношений торф : струвит в расчете на массу воздушно-сухих компонентов, удовлетворяющий требованиям ГОСТ, сужается до 1.4:1–

2.0:1. Прочностные характеристики гранул отражаются на их поведении во влажной почве. Гранулы с более высокой прочностью медленнее распадаются в почве и, как следствие, уменьшается скорость отдачи питательных веществ удобрением в гранулированной форме, что можно оценить как снижение эффективности его работы. Поэтому в состав удобрения предусмотрено включение именно мелкодисперсного струвита, производимого по модифицированной технологии химического осаждения.

Результаты определения механо-химических и физико-химических параметров, характеризующих условия осуществления процесса получения гранулированных удобрений, обобщены в таблице 12. Для оценки содержания аммония в струвитной фракции гранулы разрушали путем помещения 0.5 г гранул в 30 мл дистиллированной воды. В избытке воды гранулы распадались на составляющие их компоненты в течение нескольких секунд и при этом кристаллы струвита оседали на дно сосуда, и для анализа отбирали пробу осевшего струвита, далее определяли в нем содержание аммония.

Таблица 12. Механо-химические и физико-химические параметры гранулированных комплексов на основе струвита, полученного по модифицированной технологии при T=25°C.

Массовое соотношение торф : струвит n:1	Влажность пасты перед грануляцией, % масс.	Статическая прочность гранул, МПа	Содержание аммония в струвитной фракции, % от максимального		Содержание азота в итоговом удобрении, %
			до грануляции	после грануляции	
-	41.2	4.60	-		0
6.69	53.9	7.59	97.5	97.8	0.70
4.88	60.0	6.20	97.5	97.6	0.92
4.26	53.3	6.08	97.5	98.0	1.03
3.55	54.2	5.37	97.5	97.7	1.19
3.00	48.7	4.08	97.5	97.6	1.35
2.70	54.2	3.26	97.5	97.7	1.46
2.33	47.2	2.92	97.5	98.0	1.62
1.86	50.4	2.85	97.5	98.1	1.89
1.50	49.1	1.51	97.5	98.0	2.16
1.36	50.2	1.27	97.5	98.0	2.30
1.22	52.2	1.02	97.5	98.0	2.43
1.00	46.8	0.71	97.5	97.7	2.70

Представленные образцы во всех случаях характеризуются отсутствием потерь аммония в ходе грануляции, о чем свидетельствует сохранение содержания аммония после грануляции в струвитной фракции удобрения на уровне 97.6–98.0%. Расчетное содержание азота в итоговом высушенном гранулированном удобрении, составляет 1.62–2.16%.

Полученные гранулы характеризуются стабильностью в отношении сохранения содержания аммонийного азота, что обусловлено устойчивостью струвита в отсутствии его нагревания.

Сушка гранул может производиться в типовых горизонтальных сушилках ленточного или камерного типа. Для ускорения процесса сушки предпочтительно использовать вентилируемые или вакуумные сушилки. Показано, что при повышении температуры до 35°С происходит снижение содержания аммония в составе удобрения (Таблица 13).

Таблица 13. Сравнение характеристик гранулированных комплексов, приготовленных с использованием разной температуры сушки

Показатель	При сушке Т=25°С	При сушке Т=35°С
Влажность комплекса перед грануляцией, % масс.	53.4	53.4
Соотношение торф : струвит	1.36:1	1.36:1
Температура грануляции, °С	25	25
Статическая прочность гранул, МПа	1.15	3.27
Средний размер гранул, мм	3.35	3.29
Содержание аммония в струвитной фракции после грануляции, % от максимального	97.5%	92.9%
Содержание N в итоговом удобрении, %	2.27%	2.11%
Содержание P_2O_5 в итоговом удобрении, %	12.6%	12.6%

Повышение температуры сушки гранул до 35°С приводит к потере аммония и увеличении статической прочности гранул выше предельного значения, что подтверждает нецелесообразность повышения температуры в технологии получения органо-

минерального удобрения контролируемого действия. Поэтому температуру при приготовлении гранул рекомендуется сохранять на уровне не выше 25°С.

Также была проанализирована стабильность полученного гранулированного удобрения при его хранении. Полученное гранулированное удобрения хранили в сухом помещении при температуре 18–25°С в закрытой таре. Через определенные интервалы времени удобрение анализировали на содержание аммония в твердой фракции и измеряли прочность гранул. Для экспериментов выбран удобрение, приготовленное при соотношении торф : струвит, равном, 1.5:1. Результаты экспериментов представлены в табл. 14.

Таблица 14. Характеристики удобрения на основе струвита в зависимости от времени хранения.

Время хранения гранул, сут	Статическая прочность гранул, МПа	Содержание аммония в струвитной фракции после грануляции, % от максимального
0	1.51	97.5
2	1.89	97.6
9	1.68	97.5
16	1.66	97.5
23	1.65	97.5
30	1.65	97.5

Полученное удобрение характеризуется стабильностью своих основных характеристик в течение 30 сут.

Таким образом, удалось получить гранулированную форму органо-минерального удобрения, включающую торф и тонкодисперсный струвит, и соответствующие по прочности требованиям ГОСТ Р51520-99. Гранулы способны распадаться на исходные компоненты во влажной почве с сохранением струвитной тонкодисперсной формы. Далее была исследована его растворимость.

5.2 Переход к регулируемой отдаче питательных элементов струвитом с контролируемым уровнем растворимости.

Струвит, полученный с использованием традиционной технологии, не обеспечивает достаточное высвобождение питательных элементов в начальный период роста и развития растений из-за низкой интенсивности растворения, и поэтому его используют в комбинировании с более растворимыми формами удобрений, но с ними связаны потери питательных веществ и другие негативные эффекты. Соотвественно,

делается вывод, что физические параметры и скорость растворения струвита являются критическими для дальнейшего коммерческого использования струвита [81]. Повышение растворимости струвита можно достигнуть за счет увеличения удельной поверхности частиц, которая наблюдается у его образцов, полученных по модифицированной технологии химического осаждения.

В данном разделе проведена оценка интенсивности высвобождения питательных элементов из разных образцов удобрений на основе струвита по результатам определения их растворимости в воде, а также на основе результатов анализа статической и динамической вымываемости питательных элементов из струвита при его включении в состав песчаной почвы. Перечисленные испытания образцов проведены по типичным методикам контроля получаемых удобрений [83]. Для экспериментов с почвой использована песчаная почва, характеристики которой определены и представлены в таблице 15. Почва отобран в прибрежной полосе р.Кама, г.Пермь. Содержание песка 95%.

Таблица 15. Основные характеристики образца песчаной почвы

Показатель	Значение	Примечание
pH_{H2O}	7.85	5.5–8.2 норма по ГОСТ 175103-86
pH_{KCl}	6.57	Не нормируется
P_2O_5, мг/кг	0.41	Очень низкая обеспеченность почвы подвижным фосфором
NH_4^+, мг/кг	<1	Очень низкое содержание легкогидролизуемых форм азота

Песчаная почва была выбрана как образец почвы с минимальным содержанием глинистых элементов, способных связывать фосфаты. Это позволяет более объективно сравнить вклад в высвобождение питательных элементов именно растворимости разных образцов струвита.

Для сравнения интенсивности высвобождения питательных элементов выбраны образцы струвита, полученные по модифицированной (St-mod) и традиционной с применением избытка реагентов (St-mod) технологиям. Характеристики используемых образцов представлены ранее в разделе 4.3. рис 26. Ключевым различием использованных образцов является существенная разница в размерах кристаллов и, соответственно, в их удельной поверхности: расчетные значения удельных поверхностей частиц образцов составляют a=12.2 и a=299.5 $м^2/м^3$ для образцов струвита, полученных по традиционной с применением избытка реагентов и модифицированной технологиям соответственно.

Поступление питательных элементов через корневую систему в растения можно представить как двухэтапный процесс: высвобождение питательных элементов из

удобрения в почвенный раствор и извлечение питательных элементов из почвенного раствора корнями растений. Первый этап целесообразно рассматривать для удобрений контролируемого действия и поэтому он представляет особый интерес для данной работы. Оценка высвобождения питательных элементов из полученных образцов струвита проведена по результатам исследования растворимости полученных образцов в воде и по статической вымываемости питательных элементов из струвита, помещенного в песчаную почву (таблица 16).

Таблица 16. Растворимость образцов St-trad и St-mod в воде при T=25°C *

Показатель	**Растворимость образцов струвита в водных средах**				**Растворимость струвита в водных средах в присутствии почвы**			
	H_2O*		**Лимонная кислота 2%**		**H_2O**		**$CaCl_2$**	
	St-trad	**St-mod**	**St-trad**	**St-mod**	**St-trad**	**St-mod**	**St-trad**	**St-mod**
NH_4^+ в фильтрате, мг/л	12.1 ± 5.3	31.7 ± 5.3	-		4.6	6.6	15.3	49.6
PO_4^{3-} в фильтрате, мг/л	127.3 ± 9.1	144.1 ± 14.8	-		46.2	99.4	20.9	34.3
Растворимость по массе, %	3.33± 0.29	4.67± 0.29	99.90± 0.29		-	-	-	-
Оценка растворимости по PO_4^{3-}, %	3.26± 0.29	3.72± 0.29			3.97± 0.29	8.54± 0.29	1.80± 0.29	2.95± 0.29

* 0.3г струвита на 30 мл раствора в опытах без почвы; 0,3 г струвита на 10 г почвы и 100 мл воды в опытах с почвой

Приведенные результаты экспериментов определены в статических условиях, и анализ состава проб раствора над осадками струвита проводили через одинаковые промежутки времени. Такие условия позволяют предварительно оценить скорость растворения малорастворимых образцов удобрения. Растворимость струвита в воде, как по массе, так и по наблюдаемым после растворения концентрациям аммония и фосфатов, выше у образца St-mod. Значения растворимости по массе образцов St-trad (3.33%) и St-mod (4.67%) остается небольшим и это свидетельствует о том, что для St-trad за 2 часа не достигаются равновесные условия.

Данные по растворимости струвита могут исказиться, если в жидкой фазе образуются другие малорастворимые соединения, что требует проверки. По экспериментально определенным концентрациям ионов аммония и фосфатов рассчитаны значения индекса пересыщения по отношению к фазам струвита, фосфата магния и ньюбериита, образование которых термодинамически вероятно в данной системе. По результатам расчета для концентраций, наблюдаемых в опыте с St-trad, индексы

пересыщения составляют -0,468, -0,835 и -0,495 по отношению к струвиту, фосфату магния и ньюбериту соответственно, а в эксперименте с использованием образца St-mod, аналогичные показатели составляют 0,086, -0,51 и -0,419. Отрицательные значения индекса пересыщения по отношению к фазе струвита для образца St-trad свидетельствуют о том, что струвит в данных условиях должен растворяться, как и другие фазы с отрицательными значениями индекса пересыщения. Достижение небольшого по величине положительного значения индекса пересыщения по отношению к образцу St-mod подтверждает, что данный образец близок к состоянию равновесия и может сохраниться в твердом состоянии. Таким образом, другие фазы в этих условиях не должны осаждаться. Полная растворимость образцов струвита в 2% растворе лимонной кислоты свидетельствует об отсутствии в полученных образцах недоступных для растений форм фосфатов.

При оценке растворимости струвита в воде в присутствии почвы установлено, что растворимость образца St-mod превышается в 2 раза по сравнению с растворимостью образца St-trad. Присутствие почвы усиливает разницу в растворимости образцов струвита, полученных по разным технологиям. Высвобождение питательных элементов в растворе хлорида кальция показало более низкие значения по сравнению с их высвобождением в воде, при этом сохранилась существенная разница по этому показателю для образцов St-trad и St-mod. Из полученных результатов следует более высокая растворимость образца St-mod по сравнению с St-trad, что может быть связано с большей удельной поверхностью частиц образца, полученного по модифицированной технологии.

Имеющиеся литературные данные подтверждают полученные результаты. Например, в работе [122] коммерческий препарат струвита фирмы Sigma-Aldrich, имеет растворимость 4.72%. В работе [10] указывается, что начальная скорость растворения струвита существенно зависит от pH среды, но при этом равновесные концентрации фосфора, достигаемые при помещении струвита в водную среду с разными pH, близки между собой и составляют около 1.258 мМ, что соответствует концентрации фосфатов 120 мг/л.

При выдержке в водной среде струвит претерпевает фазовые изменения, что было подробнее рассмотрено в разделе 3.6., и это необходимо учитывать при длительном нахождении струвита в условиях влажной почвы. ИК-спектры образцов, на примере St-trad, выдержанных разное время в деионизированной воде, показаны на рис.29. После выдержки в течение 3 часов в образце струвита понизилась интенсивность полос поглощения при 3280 и 2922 $см^{-1}$, отнесенных к валентным колебаниям O-H/N-H, что

свидетельствует о понижении содержания ионов NH_4^+ в составе струвита. Последующая выдержка струвита в водной фазе до 24 часов привела к появлению признаков примеси ньюбериита в твердой фазе. Об этом свидетельствует появление полос поглощения слабой интенсивности: 1061 $см^{-1}$(P-O валентные колебания преимущественно в PO_3 части ионы HPO_4^{2-}), 1232 $см^{-1}$ (деформационные колебания δ (P-O-H) в анионе HPO_4^{2-}, 3484 и 3556 $см^{-1}$ (валентные комбинации ν OH (ν_1 и ν_2 H_2O). При этом во всех образцах сохраняются интенсивные полосы поглощения дуплета при 1468 и 1436 $см^{-1}$, характерные для ионов NH_4^+ в структуре струвита. Результаты анализа ИК-спектров свидетельствуют о том, что длительная выдержка струвита в воде или влажной почве может способствовать его трансформации в ньюбериит (рис. 29).

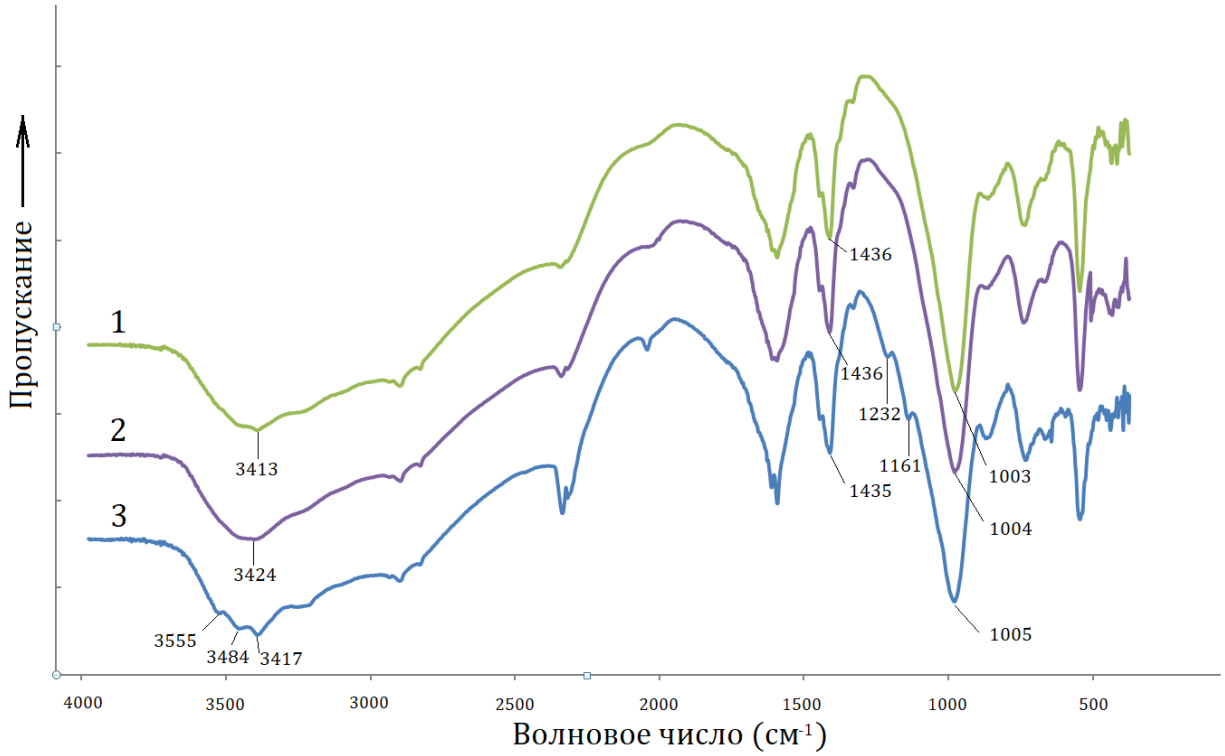


Рис.29. ИК-спектры образцов St-trad при 25ºC: 1 – исходный образец; 2 - при выдержке в воде 3 ч; 3 - при выдержке в воде 24 ч.

Результаты высвобождения питательных элементов из образцов струвита в динамических условиях приведены на рис.30.

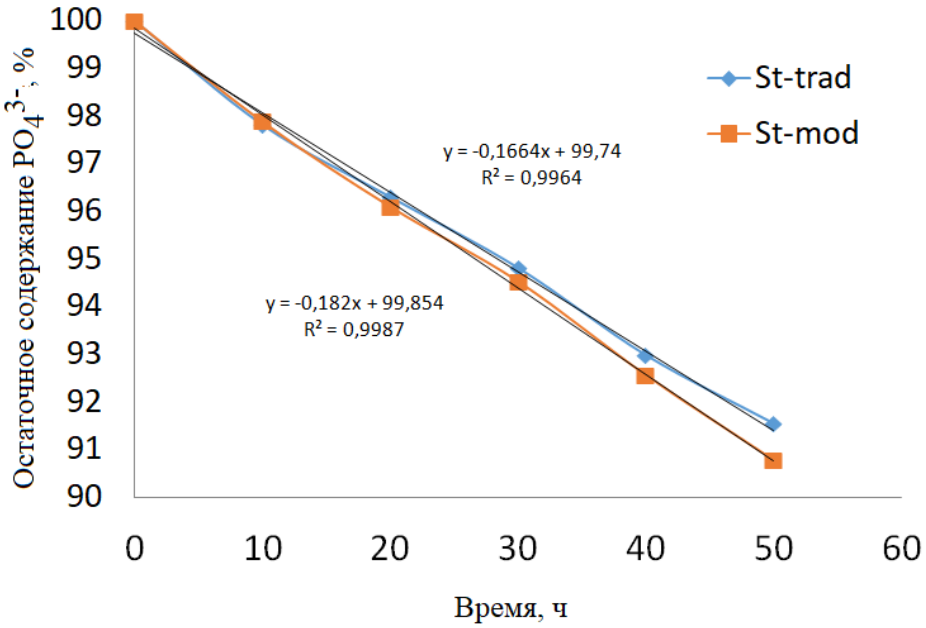


Рис.30. Профили высвобождения фосфата из образцов струвита в динамических условиях при пропускании деионизированной воды.

Эксперименты в динамических условиях при постоянной скорости пропускания воды показывают разную интенсивность растворения исследованных образцов струвита. Соответственно, образец St-mod более интенсивно высвобождает ионы фосфата в водную среду, как и в статических условиях. При проливе 1 л воды через образец струвита массой 2 грамма, убыль массы составляет 8.9 и 9.4% для St-trad и St-mod соответственно, и при этом высвобождение фосфатов происходит на таком же уровне – 8.5 и 9.2% от первоначального содержания.

За 50 часов растворения образцов струвита в динамических условиях различие доли остатка фосфат-ионов в твердой фазе составляет 1%, но по мере дальнейшего растворения различие усиливается и через 12 суток доля оставшегося в твердой фазе фосфата достигает 51.8 и 47.4% для образцов St-trad и St-mod соответственно.

Высвобождение питательных элементов из почвы, содержащей исследуемые удобрения, методом проливов позволяет оценить комбинацию статических и динамических условий растворения образцов струвита, более приближенных к реальному их поведению в почве (рис.31). За один пролив через слой, включающий 125 г почвы с 2 г удобрения, пропускали 50 мл воды в течение 24 часов, далее влажную почву выдерживали 3–4 суток и пролив повторялся. Всего проведено 12 проливов за 45 суток эксперимента.

Интенсивность высвобождения азота (ИВN) и фосфора (ИВР) при каждом поливе рассчитывали по формуле:

$$ИВN(P) = \frac{M_i}{\Delta T * M_t} \quad (31)$$

где, M_i - масса питательного элемента, азота или фосфора, вымытая из почвы за текущий пролив i, г; M_t - суммарная масса питательного элемента, азота или фосфора, добавленного в почву в форме удобрения, г; ΔT – интервал времени полива и выдержки, приходящийся на один пролив, сут.

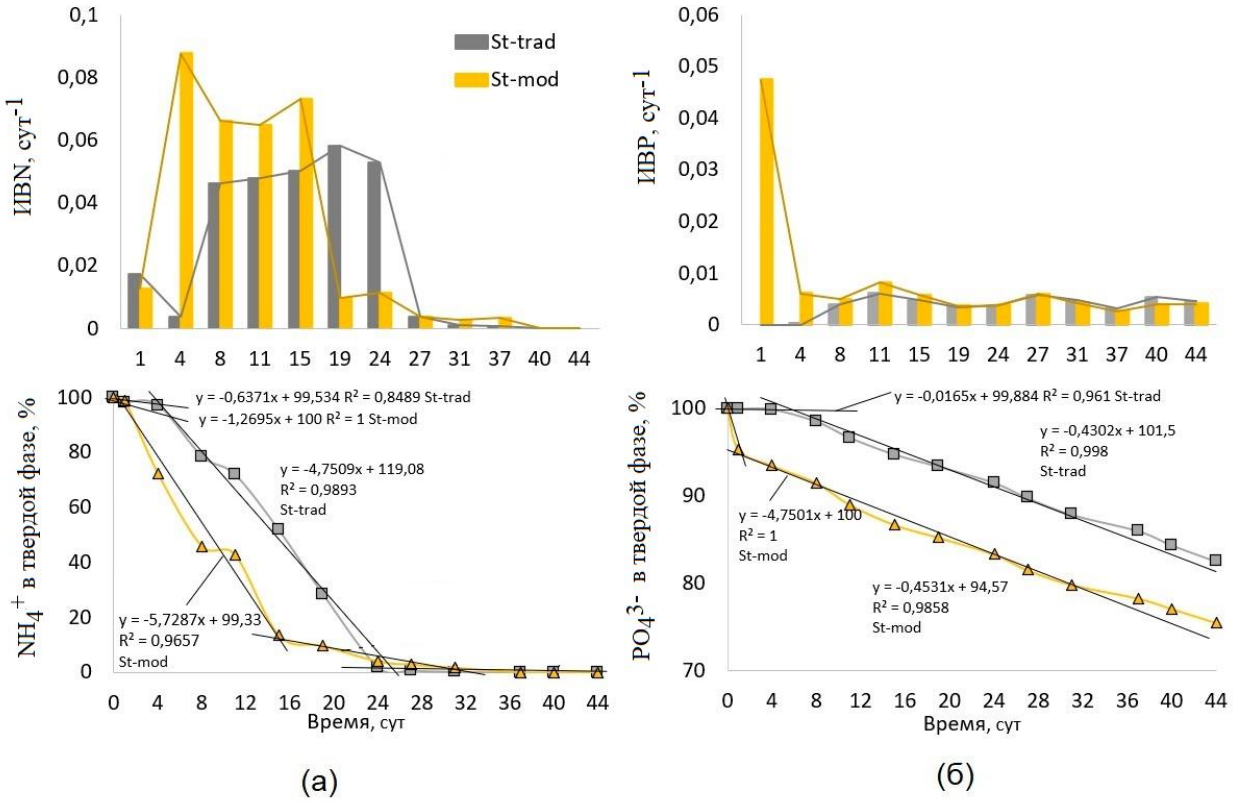


Рис. 31. Интенсивность вымывания N (ИВN) и P (ИВР) и доли оставшихся в твердой фазе аммония (а) и фосфата (б), %, полученные при проливах почвы, включающей разные образцы струвита

Комбинация статических и динамических условий вымывания показывает интегрированный эффект высвобождения питательных элементов: различие в высвобождении ионов аммония и фосфатов, при сравнении между собой образцов St-trad и St-mod, усилилось. Наибольшее различие между образцами по интенсивности высвобождения NH_4^+ и PO_4^{3-} проявилась в первые 4 суток выдержки, включающих два пролива, различие оказалось выше у St-mod в 1.5–2 раза по аммонию и более чем в 100 раз по фосфату. Далее для образцов струвита наблюдается сближение интенсивности высвобождения питательных веществ, но у образца St-mod интенсивность высвобождения остается более высокой. Об этом свидетельствует положение и наклон линий, выражающих изменение интенсивности высвобождения питательных веществ из образцов струвита St-mod и St-trad в серии проливов: интенсивность высвобождения в процентном

выражении почти одинакова, но по абсолютным значениям сохраняется на более высоком уровне у образца St-mod.

В целом такие результаты благоприятны для St-mod как удобрения: высвобождение аммония происходит на более высоком, но контролируемом уровне, что благоприятно для роста растений, но не создает опасности для развития корневой системы и жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. Высвобождение фосфатов становится более медленным у St-mod. Возможно, это связано с частичным переходом метастабильного струвита в ньюбериит, который относится к удобрениям с более медленным высвобождением фосфата. Но в почве существуют фосфатсолюбилизирующие микроорганизмы, которые способны усваивать связанный фосфат и переводить его в более биодоступную форму [123]. А выброс фосфата в начальный период поливов благоприятен для прорастания семян.

5.3. Агрономическая эффективность удобрения контролируемого действия на основе струвита, полученного по модифицированной технологии

Для конечной оценки свойств получаемых удобрений проведена серия вегетационных испытаний. В серию вегетационных испытаний были включены следующие образцы удобрений: 1) струвит, полученный по модифицированной технологии; 2) струвит, полученный по традиционной технологии с использованием избытка реагентов; 3) питательный субстрат пролонгированного действия «ZION»; 4) аммонизированный суперфосфат «Фаско»; 5) смесь 50%/50% (по массе) удобрений типа 1 и 4. Этот вариант рекомендован с учетом умеренной растворимости струвита [10]. Выбор удобрений проводился с учетом близости содержания в них основных питательных элементов (N, P и Mg). Предусмотрен также контрольный вариант (почва без внесения удобрений).

Данные о содержании питательных элементов в составе каждого испытанного образца приведены в таблице 17.

Таблица 17 . Количественное содержание действующих веществ в минеральных удобрениях.

Характеристики удобрений			
Удобрение	P_2O_5, %	N, %	Mg, %
Контроль	0	0	0
Суперфосфат аммонизированный «Фаско»	30	9.00	0
Субстрат пролонгированного действия «ZION»	0.66	0.55	0
Струвит	29	5.70	9.80

Удобрения вносили в почву в соотношениях, рекомендованных производителем. Так, например, «ZION» вносится в почву из расчета 30 г на 1 кг почвы, это равно 3 % масс. Струвит вносили согласно рекомендациям [124], а именно 0,3% масс. Полив проводили 1 раз в 2 дня, 50 мл дистиллированной воды.

Для выращивания использовали редис Сакса РС (Gardenstar). По результатам вегетационных испытаний, при использовании разных источников питательных элементов, определены средние показатели образования биомассы растений, урожайность (прирост массы корнеплодов/листовой части на горшок) и площадь листовых пластин. Общие результаты серии экспериментов по выращиванию редиса на песчаной почве обобщены на рис. 32.

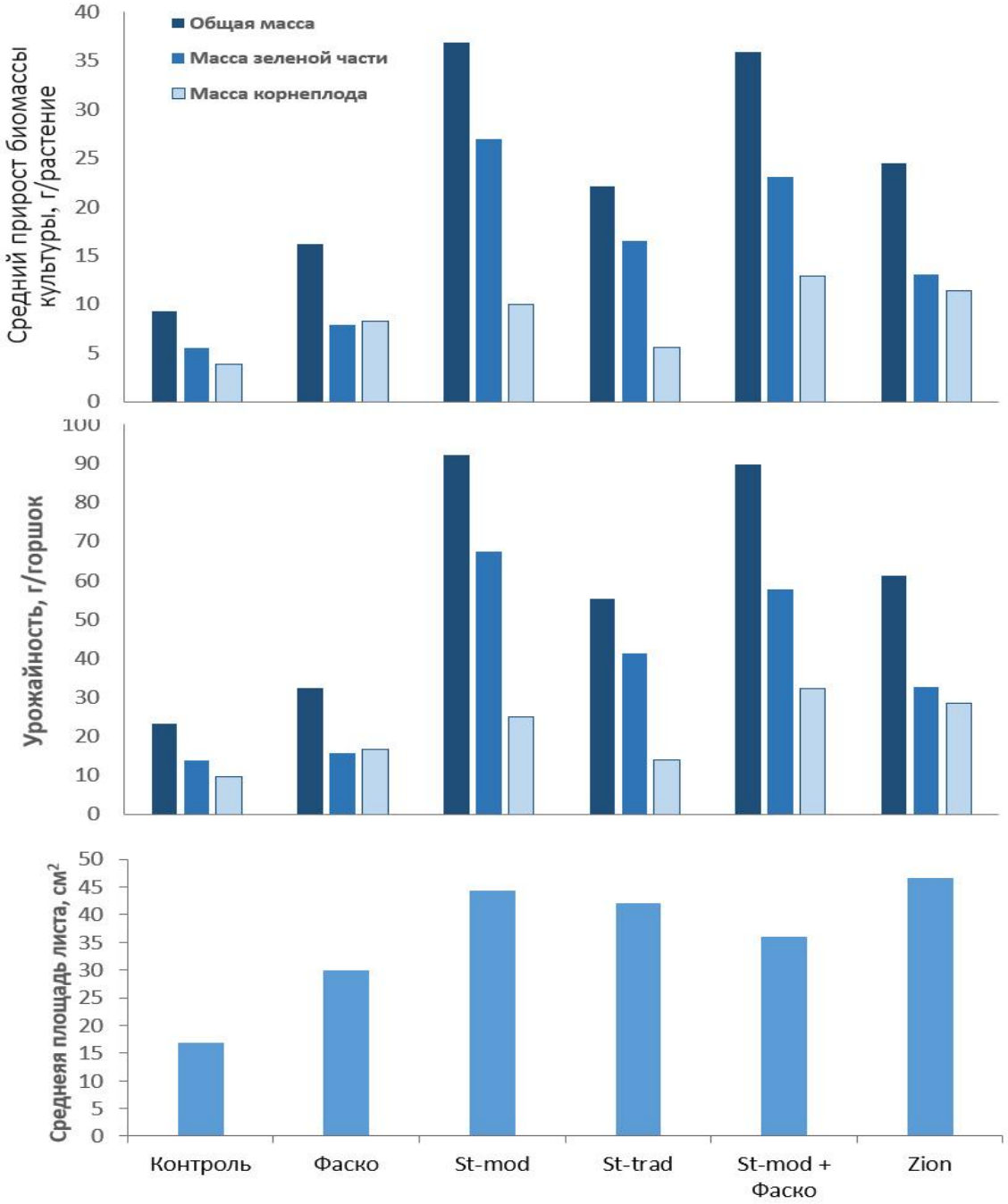


Рис. 32. Зависимость среднего прироста биомассы растений, урожайность и средняя площадь листовой пластины от вида вносимого в песчаную почву удобрения: 1 – контроль (без удобрения); 2 - аммонизированный суперфосфат «Фаско»; 3 – струвит, полученный по модифицированной технологии; 4 – струвит, полученный по традиционной технологии; 5 – смесь 50%/50% (по массе) удобрений типа 2 и 3; 6 - питательный субстрат пролонгированного действия «ZION»;

Результаты вегетационных испытаний подтвердили, что гранулированное удобрение контролируемого действия на основе тонкодисперсного струвита, полученного по модифицированной технологии, способно обеспечить лучший результат по среднему

приросту биомассы в расчете на одно растение и также по общей урожайности. Существенная разница наблюдается для образцов струвита, полученных по модифицированной и традиционной технологиям. Низкая интенсивность растворения удобрения на основе St-trad в начальный период вегетации создает задержку в развитии растения, что приводит к снижению урожайности по общей биомассе на 40.1% при идентичном времени вегетации. В сравнении с контролем урожайность редиса при применении St-mod возросла на 296.5%.

Смесь струвита и аммонизированного суперфосфата «Фаско» обеспечила некоторый дополнительный прирост биомассы: урожайность возросла на 12.2%, что можно объяснить созданием более высокой концентрации растворенных питательных элементов в начальный период, но при этом эффект добавок быстрорастворимого удобрения на фоне присутствия струвита нельзя считать оправданным. С использованием быстрорастворимых удобрений связаны потери питательных элементов при поливах.

Таким образом, получение гранулированного органо-минерального удобрения на основе торфа и тонкодисперсного струвита, полученного по модифицированной технологии химического осаждения струвита, вполне себя оправдало при испытаниях на песчаной почве. Но вопрос о целесообразности использования комбинации струвитного удобрения с той или иной долей быстрорастворимых NP-удобрений приходится решать с учетом многих факторов, например, значений pH, свойственных тому или иному типу почвы.

Заключение по главе 5.

Мелкодисперсный струвит, полученный по модифицированной технологии, обладает повышенной способностью к высвобождению аммония и фосфата в весь период его использования в почве при поливах. За счет первоначального скачка высвобождения NH_4^+ и PO_4^{3-} такой образец струвита не уступает по способности высвобождения питательных элементов быстрорастворимым удобрениям на начальном этапе поливов. Поэтому снижается потребность его использования в комбинации с быстрорастворимыми формами удобрения, что подтверждается в серии вегетационных испытаний гранулированной формы удобрений, в которых комбинация струвита, полученного по модифицированной технологии, и быстрорастворимого удобрения в соотношении 50:50 дает лишь 12%-ный прирост урожайности. При этом полученный по модифицированной технологии струвит проявляет способность устойчиво высвобождать аммоний и фосфаты на протяжении длительного времени и сохранять резерв фосфата в менее растворимой форме, что дает ему существенные преимущества перед быстрорастворимыми удобрениями. Контролируемая растворимость струвита, полученного по

модифицированной технологии, в длительный период его функционирования в почве препятствует потере питательных элементов за счет вымывания из почвы, что выгодно экономически и снижает риск эвтрофикации близлежащих к пахотным землям водоемов.

ГЛАВА 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СТРУВИТА С ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ

6.1. Принципиальная технологическая схема химического осаждения струвита с получением в качестве конечного продукта гранулированного комплексного органо-минерального MgNP-удобрения

На основе полученных экспериментальных данных и сформулированных на их основе технологических рекомендаций спроектирована принципиальная технологическая схема химического осаждения струвита с получением на его основе гранулированного комплексного органо-минерального MgNP-удобрения на основе струвита, которая представлена в двух вариантах с различием по источникам сырья (рис. 33, 34). Оба варианта технологической схемы рассчитаны на периодический процесс получения удобрения контролируемого действия. При разработке вариантов принципиальной технологической схемы предусматривалось решение следующих задач:

- возможность использования разных источников магния и фосфатов из числа тех, которые экспериментально подтверждены;
- минимизация потерь сырья в ходе синтеза струвита;
- исключение процесса фильрации срувита с заменой операции на более простую в технологочиском исполнении – декантацию;
- универсальность и доступность аппаратов, которые могут быть использованы для реализации технологии на практике.

Решение вышеприведенных задач позвлило уменьшить объем технологических стоков воды, упростить технологическую схему, исключив операцию фильтрации осадка струвита, а также сократить использование воды на операцию смачивания воздушно-сухого торфа.

На рис. 33 представлен вариант схемы получения гранулированного комплексного органо-минерального MgNP-удобрения с использованием солей фосфорной кислоты (натриевых или калиевых) в качестве источника фосфатов, и хлорида магния (или бишофита) в качестве источника магния. На рис. 34 представлен вариант схемы получения струвита с использованием продуктов нейтрализации фосфорной кислоты в качестве источника фосфатов. В обоих вариантах технологии конечным продуктом является гранулированное комплексное органо-минеральное MgNP-удобрение, включающее торф как гуминовую и струвит как минеральную составляющие.

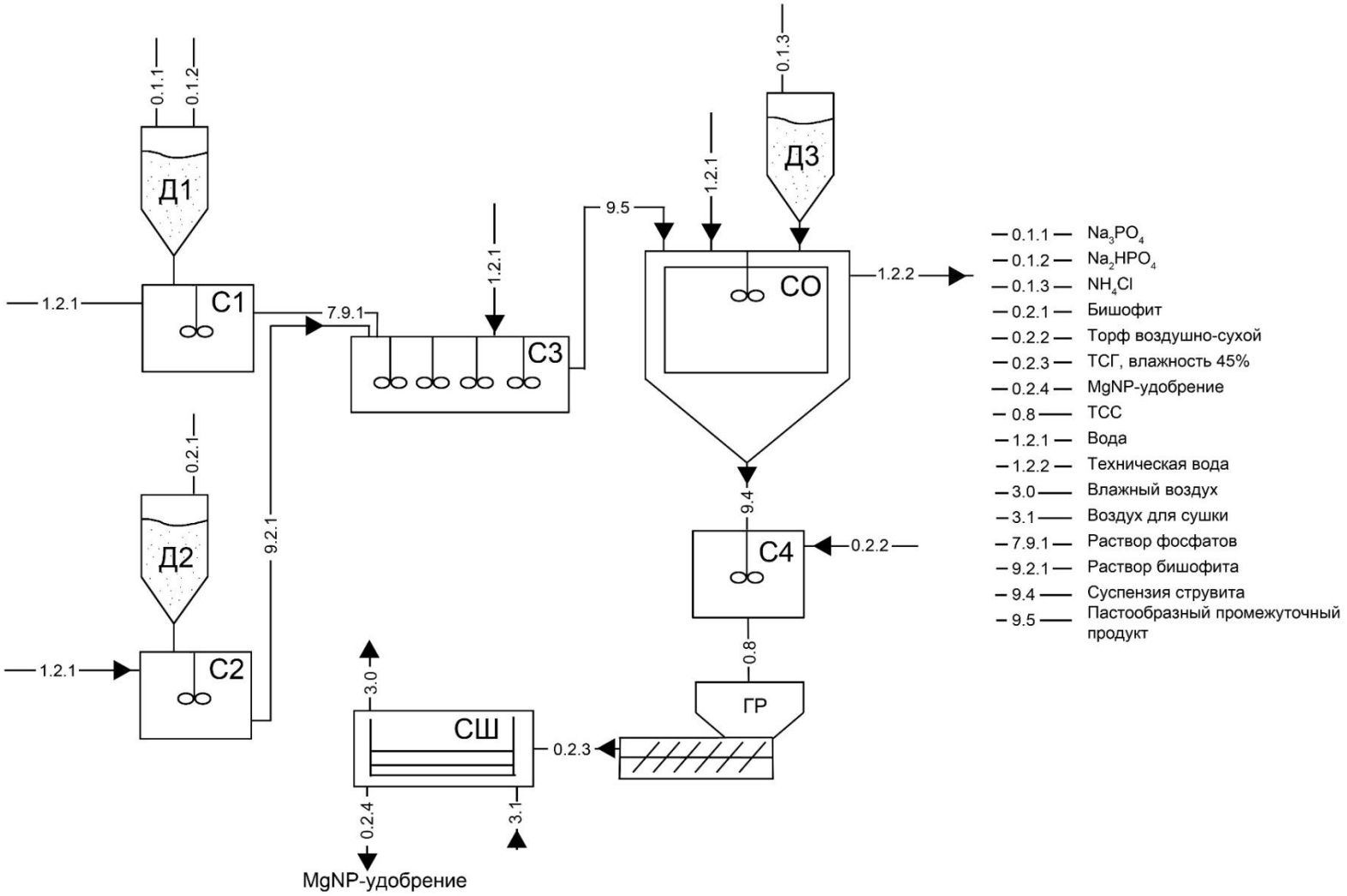


Рис. 33. Принципиальная технологическая схема химического осаждения струвита с использованием солей фосфорной кислоты и хлорида магния или бишофита и получения на его основе гранулированного комплексного органо-минерального MgNP-удобрения. Аппараты: С1, С2, С4 – смесители; С3 – высокоскоростной смеситель для приготовления ПрП; Д1, Д2, Д3 – дозаторы сыпучих материалов; СО – смеситель-отстойник; СШ – сушильный шкаф, ГР – гранулятор. Обозначения: ТСС – торфо-струвитая смесь; ТСГ – торфо-струвитые гранулы.

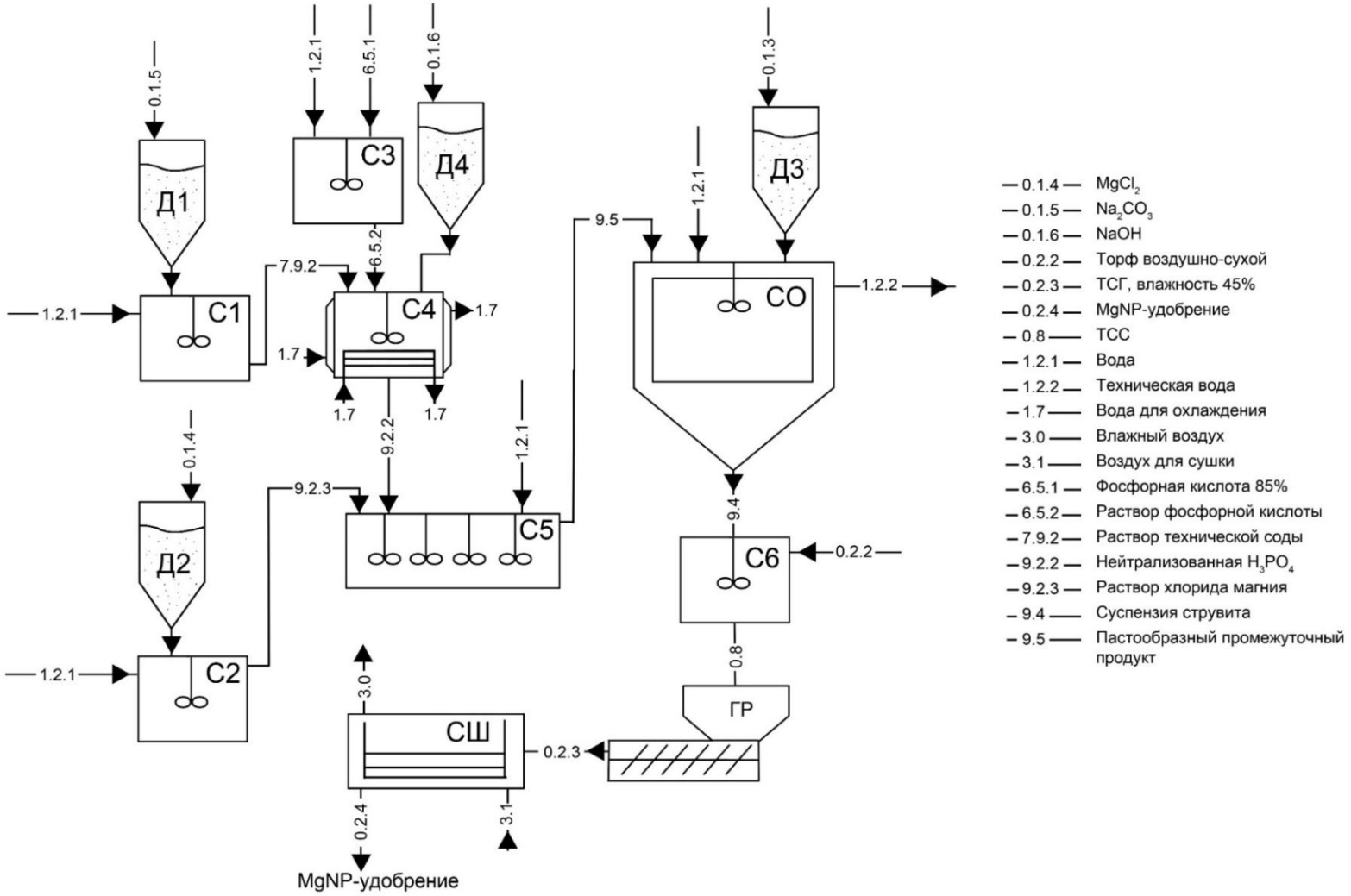


Рис. 34. Принципиальная технологическая схема химического осаждения струвита с использованием продуктов нейтрализации фосфорной кислоты и получения на его основе гранулированного комплексного органо-минерального MgNP-удобрения. Аппараты: С1, С2, С3, С4 – смесители; С5 – высокоскоростной смеситель для приготовления ПрП; Д1, Д2, Д3 – дозаторы сыпучих материалов; СО – смеситель-отстойник; СШ – сушильный шкаф, ГР – гранулятор.

Обозначения: ТСС – торфо-струвитая смесь; ТСГ – торфо-струвитые гранулы.

Технологический цикл производства по схеме на рис.33 включает следующие этапы и рациональные технологические режимы:

1. Растворение солей фосфорной кислоты (натриевые или калиевые) в смесителе С1. Процесс занимает 10–15 минут при 18–25°С.

2. Растворение источника магния в смесителе С2. Процесс занимает 10–15 минут при 18–25°С.

3. Растворение источника аммония в смесителе-отстойнике СО. Процесс занимает 10-15 минут при 18–25°С.

4. Смешение раствора солей фосфорной кислоты и раствора соли магния в высокоскоростном смесителе С3, в котором при интенсивном перемешивании в течение 12 минут происходит образование активного промежуточного продукта, pH которого варьируется в диапазоне 9.5–11.0. Процесс протекает при 18–25°С. При необходимости температуру приготовления промежуточного продукта можно повысить до 70°С.

5. Репульпация промежуточного продукта водой, в количестве, не превышающем двухкратную массу промежуточного продукта.

6. Готовый промежуточный продукт после репульпации подается в смеситель-отстойник СО при постоянном перемешивании, куда предварительно помещен раствор источника аммония. Перемешивание осуществляется в течение 10–15 минут, при этом важно, чтобы pH раствора был в интервале от 9.0 до 9.5, образующийся осадок отстаивается во времени, не превышающем 20 минут при 18–25°С. Основная часть осветленной жидкости, представляющая технологическую воду, удаляется из аппарата. Осадок после отстоя сливается и подается в смеситель С4.

7. Суспензия струвита в воде смешивается с торфом в смесителе С4 в течение 15 минут при постоянном перемешивании при 18–25°С. Объем добавочной воды из смесителя-отстойника подается в количестве, необходимом для достижения влажности торфо-струвитной смеси на требуемом уровне.

8. Торфо-струвитная смесь подается в шнековый гранулятор ГР. Смесь гранулируется до образования гранул размером не более 4 мм. Температура грануляции 18-25°С.

9. Далее торфо-струвитные гранулы подаются в сушильную камеру с принудительной вентиляцией. Температура сушки поддерживается на уровне не выше 25°С для избежания потерь аммония из состава струвита. Для ускорения процесса сушки возможно применение вакуумных сушильных аппаратов.

В первом варианте принципиальной технологической схемы вместо фосфатов натрия могут быть использованы фосфаты калия, а вместо хлорида магния может быть

использован сульфат магния без изменения технологических режимов. Выходы удобрения в случае использования разных реагентов сохраняются на аналогичном уровне.

Технологический цикл производства по схеме, представленной на рис.34, включает следующие этапы и рациональные технологические режимы:

1. Приготовление раствора технической соды протекает в смесителе С1. Длительность процесса в пределах 10–15 минут при 18-25°С.

2. Приготовление раствора фосфорной кислоты протекает в смесителе С3. Длительность процесса в пределах 10–15 минут при 18-25°С.

3. Нейтрализация фосфорной кислоты раствором технической соды и NaOH протекает в смесителе С4. Поскольку данный процесс является экзотермическим, аппарат предусматривает систему охлаждения. Аппарат также должен быть снабжен клапаном вывода углекислого газа – продукта нейтрализации. Процесс происходит в течение 60 минут при температуре не выше 70°С.

4. Растворение источника магния в смесителе С2. Длительность процесса в пределах 10–15 минут при 18–25°С.

5. Раствор нейтрализованной фосфорной кислоты и раствор соли магния подаются в высокоскоростной смеситель С5, в котором при интенсивном перемешивании в течение 12 минут происходит образование активного промежуточного продукта, pH которого варьируется в диапазоне 9.5–11.0. При необходимости температуру приготовления промежуточного продукта можно повысить до 70°С. Репульпация осуществляется водой, в количестве, не превышающем двухкратную массу промежуточного продукта.

6. Готовый промежуточный продукт после репульпации подается в смеситель-отстойник СО при постоянном перемешивании, куда предварительно помещен раствор источника аммония. Перемешивание осуществляется в течение 10–15 минут, при этом важно, чтобы pH раствора был в интервале от 9.0 до 9.5, образующийся осадок отстаивается во времени, не превышающем 20 минут при 18–25°С. Основная часть осветленной жидкости, представляющая технологическую воду, удаляется из аппарата. Осадок после отстоя сливается и подается в смеситель С6.

7. Суспензия струвита в воде смешивается с торфом в смесителе С6 в течение 15 минут при постоянном перемешивании при 18–25°С. Объем добавочной воды из смесителя-отстойника подается в количестве, необходимом для достижения влажности торфо-струвитной смеси на требуемом уровне.

8. Торфо-струвитная смесь подается в шнековый гранулятор ГР. Смесь гранулируется до образования гранул размером не более 4 мм. Температура грануляции 18-25°С.

9. Далее торфо-струвитные гранулы подаются в сушильную камеру с принудительной вентиляцией. Температура сушки поддерживается на уровне не выше 25°С для избежания потерь аммония из состава струвита. Для ускорения процесса сушки возможно применение вакуумных сушильных аппаратов.

В предложенной принципиальной технологической схеме вместо гидроксида натрия, применяемого для нейтрализации фосфорной кислоты, может быть использован гидроксид калия, а вместо хлорида магния может быть использован сульфат магния без изменения технологических режимов. Практический выход по массе удобрения в случае использования разных реагентов сохраняются на аналогичном уровне.

Поток технологической воды 1.2.2. в двух вариантах технологии представляет собой раствор, содержащий Na^+ и Cl^-. В целях сбережения ресурсов данная вода может быть повторно использована для репульпации ПрП в представленной технологии. Также данная технологическая вода при высокой концентрации Na^+ и Cl^- может представлять собой раствор хлорида натрия концентрацией до 0.5 М. При необходимости данный раствор может быть направлен на упаривание с получением хлорида натрия, используемого в качестве антигололедного реагента.

В случае экономической нецелесообразности упаривания технологической воды она может быть разбавлена до более низких концентраций и сброшена в систему центральной канализации, поскольку представляет собой безопасный раствор.

6.2. Материальный баланс процессов получения продукта с использованием модифицированной технологии осаждения струвита

Материальный баланс в соответствии с предложенными вариантами технологической схемы подготовлен на примере получения в качестве конечного продукта гранулированного комплексного органо-минерального MgNP-удобрения в количестве 212.3–221.8 кг/цикл. В качестве источников сырья в первом варианте использовали соли Mg и P. Для осаждения струвита использовали промежуточный продукт, в составе которого содержание ионов Mg^{2+} и PO_4^{3-} устанавливали таким образом, чтобы в среде для осаждения струвита (СО) после введения в нее промежуточного продукта молярное соотношение [Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}] стало равным 1.05:1:1, а концентрация NH_4^+=PO_4^{3-}=0.35 М, соотношение безводные соли : вода в составе промежуточного продукта составило 1:6 масс.

В качестве источника фосфатов для расчета материального баланса по второй схеме использовали продукты нейтрализации 70%-ной фосфорной кислоты технической квалификации с помощью Na_2CO_3 марки Б. В качестве источника ионов магния использовали бишофит (магний хлористый технический, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Суммарное отношение масс солей и воды, включая кристаллизационную воду кристаллогидратов солей, в промежуточном продукте составило 1:6.0 в двух вариантах технологии (таблица 18, 19).

Таблица 18. Материальный баланс технологии химического осаждения струвита с получением гранулированного комплексного органо-минерального MgNP-удобрения, с использованием солей фосфатов натрия, в расчете на производительность 212.3 кг MgNP-удобрения за 1 цикл.

Аппарат	Компонент	Норма расхода на 1 цикл работы, кг	
		Приход	Расход
С1	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	104.3	
	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	24.6	
	Вода	348.0	
	Раствор фосфатов		476.8
	Итого	476.8	476.8
С2	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бишофит)	73.1	
	Вода	162.0	
	Раствор хлорида магния		235.1
	Итого	235.1	235.1
С3	Раствор фосфатов	476.8	
	Раствор хлорида магния	235.1	
	Вода для репульпации	178.0	
	ПрП		889.9
	Итого	889.9	889.9
СО	ПрП	889.9	
	в том числе:		
	Mg и P в форме ПрП	40.8	
	NaCl	46.4	
	$MgCl_2$ избыток	2.2	
	вода	800.4	
	Раствор NH_4Cl	209.6	
	в том числе:		
	реагент NH_4Cl	18.3	
	вода	191.4	
	Техническая вода		801.2
	в том числе:		
	NaCl		33.8

	$MgCl_2$		1.6
	вода		765.8
	Суспензия струвита (на грануляцию)		298.3
	в том числе:		
	струвит ($MgNH_4PO_4*6H_2O$)		84.0
	NaCl		12.6
	$MgCl_2$		0.6
	вода		201.1
	Итого	1099.5	1099.5
С4	Суспензия струвита	298.3	
	Торф воздушно-сухой	126.0	
	ТСС		424.3
	Итого	424.3	424.3
ГР	ТСС	424.3	
	ТСГ		424.3
	Итого	424.3	424.3
СШ	ТСГ	424.3	
	Влага, уносимая с воздухом		212.0
	MgNP-удобрение		212.3
	Итого	424.3	424.3

Таблица 19. Материальный баланс технологии химического осаждения струвита с получением гранулированного комплексного органо-минерального MgNP-удобрения, с использованием продуктов нейтрализации фосфорной кислоты, в расчете на производительность 221.8 кг MgNP-удобрения за 1 цикл.

Аппарат	Компонент	Норма расхода на 1 цикл работы, кг	
		Приход	Расход
С1	Na_2CO_3	36.3	
	Вода	125.0	
	Раствор карбоната натрия		161.3
	Итого	161.3	161.3
С2	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бишофит)	73.1	
	Вода	182.0	
	Раствор хлорида магния		255.1
	Итого	255.1	255.1
С3	Кислота фосфорная 70%	48.0	
	Вода для растворения	136.0	
	Раствор фосфорной кислоты		184.0
	Итого	184.0	184.0
С4	Раствор карбоната	161.3	
	в том числе:		
	Na_2CO_3	36.3	
	вода	125.0	

	Раствор кислоты	184.0	
	в том числе:		
	H_3PO_4	33.6	
	вода	150.4	
	NaOH (Натр едкий чешуированный)	11.0	
	CO_2 выделившийся		15.1
	Раствор после нейтрализации		341.2
	в том числе:		
	Na_2HPO_4+Na_3PO_4		54.7
	вода реакции нейтрализации		11.1
	вода из растворов		275.4
	Итого	356.3	356.3
С5	Раствор после нейтрализации	341.2	
	в том числе:		
	Na_2HPO_4+Na_3PO_4	54.7	
	вода реакции нейтрализации	11.1	
	вода из растворов	275.4	
	Раствор хлорида магния	165.1	
	в том числе:		
	$MgCl_2$	34.2	
	вода	130.9	
	ПрП		506.0
	в том числе:		
	Mg-P в форме ПрП		40.5
	NaCl		46.4
	$MgCl_2$ избыток		1.6
	вода		417.5
	Итого	506.3	506.0
СО	ПрП	506.3	
	в том числе:		
	Mg-P в форме ПрП	40.5	
	NaCl	46.4	
	$MgCl_2$ избыток	1.6	
	вода	417.5	
	Раствор NH_4Cl	591.6	
	в том числе:		
	реагент NH_4Cl	18.3	
	вода	573.3	
	Техническая вода		790.1
	в том числе:		

	NaCl		33.4
	$MgCl_2$		1.2
	вода		755.5
	Суспензия струвита (на грануляцию)		307.8
	в том числе:		
	струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)		84.0
	NaCl		13.0
	$MgCl_2$		0.5
	вода		210.3
	Итого	1097.9	1097.9
С6	Суспензия струвита	307.8	
	Торф воздушно-сухой	126.0	
	ТСС		433.8
	Итого	433.8	433.8
ГР	ТСС	433.8	
	ТСГ		433.8
	Итого	433.8	433.8
СШ	ТСГ	433.8	
	Влага, уносимая с воздухом		212.0
	MgNP-удобрение		221.8
	Итого	433.8	433.8

Дополнительные рекомендации.

Аппарат С5 должен представлять собой аппарат для смешивания, снабженный высокоскоростной мешалкой, способной создать необходимую степень турбулентности по всему объему аппарата. Этому критерию наиболее удовлетворяют классические аппараты с перемешивающими устройствами турбинного типа, которые позволяют эффективно смешивать жидкости и суспензии с повышенной вязкостью.

В качестве характеристики режима перемешивания выбран критерий Рейнольдса для перемешивающих устройств [125]:

$$Re = \frac{n \cdot d_m^2 \cdot \rho}{\mu}, \quad (32)$$

где n – число оборотов мешалки, $с^{-1}$; d – диаметр мешалки, м; ρ - плотность жидкости, $кг/м^3$; μ – динамическая вязкость жидкости, Па·с. В лабораторных экспериментах была использована турбинная мешалка при скорости 800 об/мин (13.3 об/сек). Экспериментально определена плотность ПрП при соотношении безводные соли : вода 1:6, которая составила 1053 $кг/м^3$; динамическая вязкость пасты составила 0.00359 Па·с, диаметр лабораторной мешалки 45 мм. В этом случае критерий Рейнольдса составляет Re=7900.

Согласно материальному балансу в высокоскоростной аппарат для получения ПрП поступают потоки растворов источников магния и фосфатов в суммарном количестве с учетом воды для репульпации составляет 889.9 кг. Перемешивающее устройство должно обеспечить интенсивное смешение данного высококонцентрированного продукта. Суммарная вместимость аппарата для получения ПрП в расчете на 1 цикл составляет 889.9 кг при плотности репульпированного ПрП 1053 кг/м^3, то есть 0.845 м^3. Целесообразно использовать аппарат, объемом 1 м^3. В режиме смешения коэффициент заполнения будет составлять 0.845. Рекомендуемый диаметр мешалки для аппаратов объемом 1 м^3 составляет 0.3 м, количество оборотов мешалки, мощностью 5 кВт, может составлять до 500 об/мин (до 8.3 об/сек). Расчетная скорость вращения мешалки, диаметром 0.3 м в аппарате 1 м^3 при Re=7900 составляет:

$$n = \frac{Re \cdot \mu}{d_m^2 \cdot \rho} = \frac{10128 \cdot 0.00359}{0.3^2 \cdot 1053} = 0.3 \text{ об/сек}$$

Выбранная скорость вращения мешалки n=0.5 об/сек (30 об/мин) позволит создать необходимый режим перемешивания.

В соответствии с материальным балансом максимальная загрузка аппарата для переработки водного отхода СО составляет 1099.5 кг, с учетом его плотности, близкой плотности воды, объем жидкости будет 1.1 м^3. В соответствии с ГОСТ 20680-2002 «Аппараты с механическими перемешивающими устройствами. Общие технические условия» выбирается стандартный аппарат, номинальным объемом 1.25 м^3. В этом случае коэффициент заполнения аппарата СО составляет 0.88.

6.3 Расчет себестоимости конечного продукта

Для оценки себестоимости гранулированного органо-минерального MgNP-удобрения на основе струвита, как конечного продукта, произведен расчет себестоимости согласно материальным балансам, приведенным в предыдущем разделе. Результаты расчетов приведены в таблице 20. Цены на реагенты приведены по данным на декабрь 2022 года.

Таблица 20. Расчет себестоимости (по сырью) MgNP-удобрения, получаемого по модифицированной технологии химического осаждения струвита, при использовании солей фосфатов натрия в расчете на производительность 200 кг за 1 цикл

Компонент	Количество, кг	Цена, руб./кг	Поставщик	Стоимость, руб.
Бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	73.1	20	"СВЕЗА" ООО	1461.6
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	104.3	45	Химстар	4691.8
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	24.6	65	Химические товары и технологии	1596.3
NH_4Cl	18.3	50	ООО ПКФ Цветная Металлургия	913.7
Торф, влажностью 60%	126.0	0.7	ООО Торфяная компания	220.5 (с учетом влажности)
Вода для приготовления ПрП	0.879 $м^3$	4.8 р/$м^3$		4.2
Итого по материальным ресурсам, руб.				**8888.1**

Энергетические ресурсы на производство составляют незначительную долю, так как все процессы проводятся без нагрева. Итоговая себестоимость (по сырью) MgNP-удобрения, получаемого по модифицированной технологии, при использовании солей фосфатов натрия составляет 44.4 руб./кг.

Таблица 21. Расчет себестоимости MgNP-удобрения на основе струвита, получаемого по модифицированной технологии химического осаждения струвита, при использовании нейтрализованной фосфорной кислоты в расчете на производительность 200 кг за 1 цикл

Компонент	Количество, кг	Цена, руб./кг	Поставщик	Стоимость, руб.
Бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	73.1	20	"СВЕЗА" ООО	1461.6
Карбонат натрия марка Б	36.3	27	МеталлЭнергоХолдинг	981.3
NH_4Cl	18.3	50	ООО ПКФ Цветная Металлургия	913.7
Ортофосфорная кислота 70% техническая	48.0	77	ООО "ЕвроХим-БМУ"	3696
Сода каустическая техническая	11.0	12	ГК МеталлЭнергоХолдинг	131.7
Торф, влажностью 60%	126.0	0.7	ООО Торфяная компания	220.5 (с учетом влажности)
Вода для приготовления ПрП	0.939 $м^3$	4.8 р/$м^3$		4.5
Итого по материальным ресурсам, руб.				**7409.3**

Итоговая себестоимость (по сырью) MgNP-удобрения, получаемого по модифицированной технологии, при использовании солей фосфатов натрия по сырью составляет 36.9 руб./кг.

Себестоимость струвита рассчитана также для удобрения при использовании традиционной технологии осаждения струвита, предусматривающей получение струвита при избытке реагентов. Для расчетов взяты следующие условия осаждения струвита: мольные соотношение компонентов при осаждении $[Mg^{2+}] : [NH_4^+] : [PO_4^{3-}]$ равным 1.3:2:1 [12], осаждение в контрольном образце через соли составило 91.8%. Время выдержки струвита составляет 120 минут, что существенно выше времени, необходимом для осаждения струвита в модифицированных вариантах технологии. Для расчета взяты соли фосфата натрия. Себестоимость получаемого струвита в данных условиях составила 128.8 руб./ кг струвита. При использовании аналогичного метода грануляции себестоимость гранулированного комплекса составит 52.5 руб./кг. Сокращение себестоимости удобрений по предлагаемой технологии составляет 15.4% и 29.7% в случае использования солей фосфорной кислоты и продуктов нейтрализации фосфорной кислоты соответственно. Сокращение себестоимости достигается за счет устранения необходимости использовать избытки реагентов и за счет более высокой конверсии сырья.

Себестоимость получаемого удобрения сравнительно ниже рыночной стоимости аналогов – азотно-фосфорных удобрений пролонгированного действия, представленных на рынке: «Zion» - 800–1000 руб./кг, Osmocote – 900–1100 руб./кг, Basacote Plus – 1500–1800 руб./кг.

Заключение по главе 6.

Предложены варианты принципиальной технологической схемы с использованием разных источников сырья и рациональные технологические режимы каждой операции химического осаждения струвита и получения на его основе органо-минерального MgNP-удобрения на основе струвита, получаемого по модифицированной технологии с использованием активного промежуточного продукта.

Для разработанных вариантов технологической схемы произведен расчет материального баланса основных аппаратов, а также выполнена оценка себестоимости удобрения на основе струвита. Себестоимость по сырью органо-минерального MgNP-удобрения полученного на основе струвита, составила 36.9–44.4 руб./кг.

Предложенные варианты технологической схемы позволяют использовать разные источники фосфатов для химического осаждения струвита (продукты нейтрализации фосфорной кислоты или соли) или разные источники магния (хлориды, сульфаты) без изменения технологических параметров процесса и в обоих вариантах достигнуты высокие степени конверсия сырья (по аммонию и фосфатам) за счет включения в конечный продукт на уровне 98–99%.

Заключение

1. Результаты математического моделирования (Visual MINTEQ Version 3.1) показали, что в водно-солевых системах, используемых в качестве вторичного сырья при получении струвита, потенциально возможно осаждение фаз, являющихся кристаллогидратами фосфата магния разного состава: $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (струвит), $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (бобьерит), $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (ньюбериит); но порядок их осаждения при дестабилизации растворов не соответствует значениям индекса их пересыщения, SI_i, по отношению к конкурирующим фазам, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа, Фурье ИК-спектроскопии и химического состава осаждаемых продуктов. Из результатов этих же методов следует, что образование кристаллогидратов фосфатов магния разного состава происходит на основе катионных октаэдров $Mg(H_2O)_6^{2+}$ и анионных тетраэдров PO_4^{3-} и/или HPO_4^{2-} с возникновением слабых водородных связей и это сближает кристаллогидраты по свойствам и характеризует их как метастабильные соединения. За счет понижения свободно-энергетического барьера на пути их фазообразования различие между ними при осаждении связано с кинетическим барьером, зависимым от сложности структуры и типов связей, которые должны возникнуть при формировании кристаллической решетки осаждаемого соединения. Показано, что если не учитывать структурные аналоги, то струвит имеет преимущество при осаждении перед другими кристаллогидратами фосфата магния, так как его структура образуется исключительно только за счет трехмерной сетки водородных связей и при относительно низком содержании воды в составе кристаллогидрата.

2. Дано объяснение недостатку используемой в настоящее время технологии химического осаждения струвита – образованию фазы со структурой типа струвита, то есть являющейся его структурным аналогом, но с пониженным содержанием NH_4^+, это происходит при молярном соотношении в реакционной среде Mg^{2+} : NH_4^+: PO_4^{3-}, близким 1:1:1, то есть без использования избытка одного или двух фазообразующих ионов. Установлено, что при осаждении образуется фаза переменного состава $Mg(NH_4)_{(1-x)}H_xPO_4 \cdot (6+x')H_2O$, где $0<x<$ (0.63–0.67) и x' до 2 за счёт изоморфного замещения $NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + H_2O$. При замещении ионов NH_4^+ ионами H^+ более 33–37% фаза со структурой типа струвита теряет свою устойчивость и за счёт фазовой трансформации переходит в фазу каттиита, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$.

3. Проведена модификация технологии химического осаждения струвита, включая приготовление активного промежуточного продукта на основе высококонцентрированной смеси Mg^{2+} и PO_4^{3-}, сохраняющей избыточную свободную энергию, и этот продукт при использовании в качестве реагента ускоряет формирование

фазы струвита, которому свойственен низкий кинетический барьер на пути фазообразования. Химическое осаждение струвита по модифицированной технологии при соотношении в реакционной среде Mg^{2+} : NH_4^+: PO_4^{3-} 1.1:1:1 показало устойчивые результаты по выделению из водной фазы NH_4^+ на уровне 96.5–97.3% и PO_4^{3-} на уровне 96.5–99.0%. В сопоставимых условиях по традиционной технологии выделение NH_4^+ составило 63.0–89.5% и PO_4^{3-} 96.5–98.0%. Выделение аммония из сырьевых источников подтверждено при исходных концентрациях NH_4^+ от 14 до 6300 мг/л. Показана возможность использования для получения струвита сырьевых источников технической квалификации.

4. Разработан способ получения гранулированного органо-минерального MgNP-удобрения контролируемого действия на основе тонкодисперсного (со средним объемным диаметром кристаллов 19 мкм) струвита и торфа с достаточно высокой интенсивностью высвобождения питательных элементов и без использования дополнительных связующих. Соотношение торф : струвит по массе воздушно-сухих компонентов варьируется от 1.36:1 до 2.33:1, влажность торфо-струвитной смеси на уровне 40–60%, температура грануляции 18–25°C и температура сушки до 25°C. Прочность гранул составляет 1.2–3.0 МПа, что соответствует требованиям ГОСТ Р51520-99.

5. Представлена принципиальная технологическая схема химического осаждения струвита с получением гранулированного органо-минерального MgNP-удобрения. Проведён расчёт материального баланса. Себестоимость с учётом стоимости использованного сырья составляет 36.9–44.4 руб./кг. Вегетационные испытания подтверждают повышение общей урожайности культуры редиса на 296.5 % по сравнению с контролем.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Дальнейшие исследования по применению модифицированной технологии химического осаждения струвита будут продолжены: полученный струвит представляет интерес как MgNP-удобрение. Для производства удобрения на основе струвита необходим подбор связующих и метода грануляции, которые бы позволили получить гранулы удобрения соотвествующие по своим характеристикам требованиям ГОСТ. Также заключен лицензионный договор на право использования патента (Приложение 2), в рамках которого предусмотрено применение разработанной технологии в реальном секторе экономики.

Список использованных литературных источников

1. Nageshwari, K. Evolution of struvite research and the way forward in resource recovery of phosphates through scientometric analysis / K. Nageshwari, P. Balasubramanian // Journal of Cleaner Production. – 2022. – V. 357. – ID131737.
2. Wagh, A. S. Recent progress in chemically bonded phosphate ceramics / A. S. Wagh // Hindawi Publishing Corporation ISRN Ceramics. – 2013. – ID 983731.
3. Ma, C. Rheological properties of magnesium phosphate cement with different M/P ratios / C. Ma, G. Chen, Z. Jiang, H. Zhou, H. Yao, R. Zhou, W. Ren // Construction and Building Materials. – 2021. – V. 282. – ID122657.
4. Rouzic, Le M. Mechanisms of k-struvite formation in magnesium phosphate cements / M. Le Rouzic, T. Chaussadent, G. Platret, L. Stefan // Cement and Concrete Research. – 2017. – V. 91. – P. 117–122.
5. Kim, A. H. More than a fertilizer: wastewater-derived struvite as a high value, sustainable fire retardan / A. H. Kim, A. C.Yu, , A. El, H. Sahar, K. Lu, , D. Chan, E. A. Appel, , C. S Criddle // Green Chemistry. – 2021. – Iss. 12. – P. 4510–4523.
6. He, Y. Application of isoconversional calculation procedure to non-isothermal kinetics study / Y. He, S. Liao, Z. Chen, Q. Chai, Y. Su, W. Wu, B. Li // J Therm Anal Calorim. – 2013. – V. 111. – P.313–321.
7. Rahman, M. M. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review / M. M. Rahman, M. A. M. Salleh, U. Rashid, A. Ahsan, M. M. Hossain, C. S. Ra // Arabian Journal of Chemistry. - 2014. - V. 7. - N. 1. - P. 139–155.
8. Phu, D.H. Simultaneous recovery of phosphorus and nitrogen from inorganic fertilizer wastewater / D.H. Phu, L.T. Ngoc, L.N.Q. Tu, D.T.M. Hieu, N.Q. Long, M.V. Le // Journal of Applied Science and Engineering. - 2021. - V. 25. - N. 2. - P. 673–684.
9. Siciliano, A. Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater / A. Siciliano, C. Limonti, G.M. Curcio, R. Molinari // Sustainability. - 2020. - V. 12. – N. 18. – ID 7538.
10. Talboys, P.J. Struvite: a slow-release fertiliser for sustainable phosphorus management? / P.J. Talboys, J. Heppell, T. Roose, J.R. Healey, D.L. Jones, P.J. Withers // Plant Soil. - 2016. - V. 401. - P. 109–123.
11. Valle, S.F. Struvite-based composites for slow-release fertilization: a case study in sand / S.F. Valle, A.S. Giroto, V. Dombinov, A. A. Robles-Aguilar, N. D. Jablonowski, C. Ribeiro // Scientific Reports. – 2022. - V. 12. – ID14176.

12. Bradford-Hartke, Z. Factors affecting phosphorus recovery as struvite: Effects of alternative magnesium sources / Z. Bradford-Hartke, A. Razmjou, L. Gregory // Desalination. – 2021. – V. 504. – ID114949.

13. Sanghavi, R.J. Preparation of high-purity magnesium-ammonium-phosphate fertilizer using sea bittern and industrial waste streams / R.J. Sanghavi, R. Dobariya, S. Bhatti, A. Kumar // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V. 27. – N. 7. – P. 7720–7728.

14. Perera, M.K. Technologies for recovering nutrients from wastewater: a critical review / M.K. Perera, J.D. Englehardt, A.C. Dvorak // Environmental Engineering Science. – 2018. – V. 36. – N. 5.

15. Huang, A.H. Removal of ammonium as struvite from wet scrubber wastewater / A.H. Huang, J.C. Liu // Water, Air, and Soil Pollution. – 2014. – V. 225. – N. 8. – ID 2062.

16. Morales, C.G. Effect of the stirring speed on the struvite formation using the centrate from a WWTP / C.G. Morales, M.A. Camargo-Valero, F.J. M. Perez, B. Fernández // Revista facultad de ingeniería. – 2019. – V. 92. – P. 42–50.

17. Son, D.J. Removal of nitrogen and phosphate from fertilizer industry wastewater by magnesium ammonium phosphate formation and electrochemical treatment / D.J. Son, W.Y. Kim, B.R. Jung, K.H. Hong // International Journal of Electrochemical Science. – 2019. – V. 14. – P. 3153–3167.

18. Fattah, K.P. Assessing struvite formation potential at wastewater treatment plants // Intern. J. Envir. Sci. Devel. – 2012. – V. 3. – N. 6. – P. 548–552.

19. Kruk, D. J. Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode / D. J. Kruk, M. Elektorowicz, J. A. Oleszkiewicz // Chemosphere. – 2014. – V. 101. – P. 28–33.

20. Kékedy-Nagy, L. Electroless production of fertilizer (struvite) and hydrogen from synthetic agricultural wastewaters / L. Kékedy-Nagy, M. Abolhassani, S. I. P. Bakovic, Z. Anari, P. John II Moore, B. G. Pollet, L. F. Greenlee // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – V. 142 (44). – P. 18844–18858.

21. Anderson, R. Electrochemically precipitated struvite effects on extractable nutrients compared with other fertilizer phosphorus sources / R. Anderson, K. Brye, L. Kekedy-Nagy, L. Greenlee, E. Gbur, T. Roberts // Agrosyst Geosci Environ. – 2021. – ID 4:e20183.

22. Tan, Y. Mechanochemical approach to synthesize citric acid-soluble fertilizer of dittmarite ($NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$) from talc/$NH_4H_2PO_4$ mixture / Y. Tan, L. Sha, N. Yu, Z. Yang, J. Qu., Z. Xu // RSC Advances. – 2020. – Iss. 30. – ID17686.

23. Solihin. Mechanochemical route for synthesizing $KMgPO_4$ and NH_4MgPO_4 for application as slow-release fertilizers / Solihin, Q. Zhang, W. Tongamp, F. Saito // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – V. 49. – P. 2213–2216.

24. Sinha, A. Microbial mineralization of struvite: A promising process to overcome phosphate sequestering crisis / A. Sinha, A. Singh, S. Kumar, S. K. Khare, A. Ramanan // Water Research. – 2014. – V. 54. – P. 33–43.

25. Leng, Y. The mechanisms of struvite biomineralization in municipal wastewater / Y. Leng, A. Soares // Science of The Total Environment. – 2021. – V. 799. – ID149261.

26. Смирнов, А. Образование нерастворимых фосфатов магния во время роста археи *Halorubrum distributum* и *Halobacterium salinarium* и бактерии *Brevibacterium antiquum* / А. Смирнов, Н. Сузина, Н. Чудинова, Т. Кулаковская, И. Кулаев // FEMS Microbiol Ecol. – 2005. – Iss. 52(1). – P. 129-37.

27. Simoes, F. Understanding the growth of the bio-struvite production Brevibacterium antiquum in sludge liquors / F.Simoes, P. Vale, T. Stephenson, A. Soares // Environ Technol. – 2018. – Iss. 39(17). – P.2278–2287.

28. Coşgun, S. Biological recovery of phosphorus from waste activated sludge via alkaline fermentation and struvite biomineralization by Brevibacterium antiquum / S. Coşgun, B. Kara, B. Kunt, C. Hür, N. Semerci // Biodegradation. – 2022. – Iss. 33(2). – P. 195–206.

29. Leela, S. Characterization Of Struvite Produced By an Algal Associated Agarolytic Bacterium *Exiguobacterium aestuarii* St. SR 101 / S. Leela, J. K. Ranishree, R. K. Perumal, R. Ramasamy // *J Pure Appl Microbiol*. – 2019. – Iss. 13(2). – P. 1227–1234.

30. Ye, Y. A critical review on ammonium recovery from wastewater for sustainable wastewater management / Y. Ye, H. H. Ngo, W. Guo, Y. Liu, S. W. Chang, D. D. Nguyen, H. Liang, J. Wang // Bioresource Technology. – 2018. – V. 268. – P. 749–758.

31. Ширинова, Д.Б. Очистка слабоминерализованных сточных вод в производстве фосфорных удобрений / Д.Б. Ширинова // Евразийский Научный Журнал. - 2016. – Н. 2.

32. Dogan, S. Optimization of struvite precipitation for landfill leachate treatment / S. Dogan, A. Aygun, M. E. Argun, E. Esmeray // Uludağ university journal of the faculty of engineering. – 2018. – V. 23. – Iss. 1. – P. 65–76.

33. Camargo, C.C. Treatment of landfill leachate: Removal of ammonia by struvite formation / C.C. Camargo, J.R. Guimarães, A.L. Tonetti // Water SA. – 2014. – V. 40. – N. 3. – P. 491–494.

34. He, S. Repeated use of MAP decomposition residues for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate / S. He, Y. Zhang, M. Yang, W. Du, H. Harada // Chemosphere. – 2007. – V. 66. – Iss. 11. – P. 2233–2238.

35. Ryu, H.-D. Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater / H.-D. Ryu, D. Kim, S. Lee // Journal of Harardous Material. – 2008. – V.156. – P. 163–169.

36. Kim, D. Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater / D. Kim, J. Kim, H.-D. Ryu, S. Lee // Bioresour Technol. – 2009. – Iss. 100(1):74-8. – ID18599288

37. Thapa, S. Recovery of ammonium ion as struvite from flue gas scrubbing wastewater / S. Thapa, T.Y. Ha, H. Lee, A. A. Adelodun, J. Y. Min // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2018. – V. 20. – P. 293–301.

38. Robles, Á. New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy / Á. Robles, D. Aguado, R. Barat, L. Borrás, A. Bouzas, J. B. Giménez, N. Martí, J. Ribes, M. Vi. Ruano, J. Serralta, J. Ferrer, A. Seco // Bioresource Technology. – 2020. – V. 300. – ID122673.

39. Zhang, T. Phosphorus Recovery by Struvite Crystallization from Livestock Wastewater and Reuse as Fertilizer: A Review / T. Zhang, R. Jiang, Y. Deng, Z. Ahmad // Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery. – 2017. London: IntechOpen.

40. Cieślik, B. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods / B. Cieślik, P. Konieczka // Journal of Cleaner Production. – 2017. – V. 142. – P. 4. – P. 1728–1740.

41. Warmadewanthi. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater / Warmadewanthi, J.C. Liu // Separation and Purification Technology. – 2009. – V. 64. – N. 3. – P. 368–373.

42. Withers, P. J. A. Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability / P. J. A. Withers, J. J. Elser, J. Hilton, H. Ohtake, W. J. Schippere, K. C. van Dijk // Green Chem. – 2015. – V. 17. – ID2087

43. Liu, Y.H. Eco-friendly production of maize using struvite recovered from swine wastewater as a sustainable fertilizer source / Y.H. Liu, M.M. Rahman, J.H. Kwag, J.H. Kim, C.S. Ra. Asian-Australasian Journal of Animal Sciences. – 2011. – V. 2. – P. 1699–1705.

44. Suzuki, K. Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device / K. Suzuki, Y. Tanaka,

K. Kuroda, D. Hanajima, Y. Fukumoto, T. Yasuda, M. Waki // Bioresource Technology. – 2007. – V. 98. – Iss. 8. – P. 1573–1578.

45. González-Morales, C. Influence of pH and temperature on struvite purity and recovery from anaerobic digestate / C. González-Morales, B. Fernández, F.J. Molina, D. Naranjo-Fernández, A. Matamoros-Veloza, M.A. Camargo-Valero // Sustainability. – 2021. – Iss. 13(19). – ID10730.

46. Pastor, L. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant / L. Pastor, D. Mangin, J. Ferrer, A. Seco // Bioresource Technology. – 2010. – V. 101. – Iss. 1. – P. 118–125.

47. Zin, M. M. Recovery of ammonium and phosphate as struvite via integrated hydrolysis and incineration of sewage sludge / M. M. T. Zin, T. D. Tiwari, D.-J. Kim // Journal of Water Process Engineering. – 2021. – V. 39. – ID101697.

48. Peeva, G. Agrotechnical Assessment of Struvite Application / G. Peeva, H. Yemendzhiev, R. Koleva, V. Nenov // Journal of Agricultural Chemistry and Environment. – 2021. – V. 10. – P. 213–221.

49. Le Corre, K. S. Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review / K. S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S. A. Parsons // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2009. – V.39. – N. 6. – P. 433–477.

50. Liu, Y.-H. Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: A review / Y.-H. Liu, S. Kumar, J.-H. Kwag, C. Ra // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2013. – V. 88.

51. Crutchik, D. Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater / D. Crutchik, JM. Garrido // Water Sci Technol. – 2011. – V. 64(12):2460-7. – PMID: 22170842.

52. Gunay, A. Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leach ate / A. Gunay, D. Karadag, I. Tosun, M. Ozturk // J Hazard Mater. – 2008. – Iss. 156(1-3):619-23. – PMID: 18243541.

53. Kiani, D. Transient struvite formation during stoichiometric (1:1) NH_4^+ and PO_4^{3-} adsorption/reaction on magnesium oxide (MgO) particles / D. Kiani, Y. Sheng, B. Lu, D. Barauskas, K. Honer, Z. Jiang, J. Baltrusaitis // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – V 7. – N1. – P. 1545–1556.

54. Stolzenburg, P. Struvite precipitation with MgO as a precursor: Application to wastewater treatment / P. Stolzenburg, A. Capdevielle, S. Teychené, B. Biscans // Chemical Engineering Science. – 2015. –V. 133. – P. 9–15.

55. Мелехин, А.А. Способ переработки отходов солевых растворов, содержащих смесь сульфатов и нитратов аммония и натрия / А.А. Мелехин, В.З. Пойлов, А.Г. Старостин, А.Г. Храпов, С.Н. Новиков, К.В. Федотов // Патентообладатель: Акционерное общество "Газпромнефть - Омский НПЗ" (АО "Газпромнефть-ОНПЗ") Патент RU 2 716 048 C1. Опубликовано: 05.03.2020. Бюл. № 17.

56. Hanhoun, M. Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach / M. Hanhoun, L. Montastruc, C. Azzaro-Pantel, B. Biscans, M. Frèche, L. Pibouleau // Chemical Engineering Journal. – V. 167. – Iss. 1. – 2011. P. 50–58.

57. Ali, M. I. Struvite crystallization in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite / M. I. Ali // IChemE. – 2007. – V 85 (A3). – P. 344–356.

58. Ohlinger, K. N. Predicting struvite formation in digestion / K. N. Ohlinger, T. M Young, E. D. Schroeder // Water Research. – 1998. – V. 32. – N. 12. – P. 3607–3614.

59. Ali, MD Imtiaj. Thermodynamic and solution chemistry of struvite / MD Imtiaj Ali, P. A. Schneider, N. Hudson // J. Indian Inst. Sci. – 2005. – V. 85. – P. 141–149.

60. Michałowski, T. A thermodynamic study of struvite+water system / T. Michałowski, P. Andrzej // Talanta. – 2006. – V. 68. – Iss. 3. – P. 594–601.

61. Bridger, G. L. Micronutrient sources, metal ammonium phosphates as fertilizers / G. L. Bridger, M. L. Salutsky, R. W. Starostka // American Chemical Society. – 1962. – V. 10IS3. – P. 181–188.

62. Galbraith, S.C. Model-driven experimental evaluation of struvite nucleation, growth and aggregation kinetics / S.C. Galbraith, P.A. Schneider, A.E. Flood // Water Res. – 2014. – V. 1;56:122-32. – PMID: 24662095.

63. Ye, Z. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates / Z. Ye, Y. Shen, X. Ye, Z. Zhang, S. Chen, J. Shi // Journal of Environmental Sciences. – 2014. – V. 26. – Iss. 5. – P. 991–1000.

64. Roncal-Herrero, T. Experimental determination of struvite dissolution and precipitation rates as a function of pH / T. Roncal-Herrero, E.H. Oelkers // Applied Geochemistry. – 2011. – V. 26. – P. 921–928.

65. Bhuiyan, M. Iqbal H. Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor / M. Iqbal H. Bhuiyan, D.S. Mavinic, R.D. Beckie // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – Iss. 6. – P. 1187–1194.

66. Kofina, A. N Spontaneous precipitation of struvite from synthetic wastewater solutions / A. N. Kofina, P. G. Koutsoukos // Crystal Growth & Design. – 2005. – V. 5. –Iss. 2. – P. 489–496.

67. Schneider, P. A. Modeling and dynamic simulation of struvite precipitation from source-separated urine / P. A. Schneider, J. W. Wallace, J. C. Tickle // Water Science and Technology. – 2013. – V. 67 (12). – P. 2724–2732.

68. Stumm, W. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters / W. Stumm, J.J. Morgan // Wiley. – 1996.

69. Corona, F. Study of the crystallisation reaction behaviour to obtain struvite / F. Corona, D.Hidalgo, J.M. Martín-Marroquín // Waste Biomass. – 2022. – V. 13. – P. 3767–3786.

70. Ali, M.I. An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description / M.I. Ali, P.A. Schneider // Chemical Engineering Science. – 2008. – V. 63. – P. 3514–3525.

71. Moulessehoul, A. Conductimetric study of struvite crystallization in water as a function of pH / A. Moulessehoul, D. Gallart-Mateu, D. Harrache, S. Djaroud, M. Guardia, M. Kameche // Journal of Crystal Growth. – 2017. – V.471. – P. 42–52.

72. Zhou, S. Improving the prediction of ammonium nitrogen removal through struvite precipitation / S. Zhou, Y. Wu // Environmental Science and Pollution Research. – 2012. – V. 19. – P. 347–360.

73. Negrea, A. Simultaneous removal of ammonium and phosphate ions from wastewaters and characterization of the resulting product / A. Negrea, L. Lavinia, P. Negrea, M. Ciopec // Chem. Bull. «POLITEHNICA» Univ. (Timisaara). – 2010. – V. 55 (69). – N. 2. – P. 136–142.

74. Sutiyono, S. A temperature-mediated precipitation of struvite-family crystals in wastewater / S. Sutiyono, L. Edahwati, S. Muryanto, J. Jamari, A. P. Bayuseno // International Journal of ChemTech Research. – 2016. – V.9. – N.8 – P. 486–494.

75. Ariyanto, E. The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallization / E. Ariyanto, T. K. Sen, H. M. Ang // Advanced Powder Technology. – 2014. – V. 25. – Iss. 2. – P. 682–694.

76. Hutnik, N. Continuous reaction crystallization of struvite from solution containing phosphate(V) and nitrate(V) ions / N. Hutnik, B. Wierzbowska, K. Piotrowski, A. Matynia // TOJSAT : The Online Journal of Science and Technology. –2013. – V. 3. – Iss. 2

77. Nesme, T. Sustainable strategies towards a phosphorus circular economy / T. Nesme, P.J.A. Withers // Nutr Cycl Agroecosyst. – 2016. – V. 104. – P. 259–264.

78. Wang, L. Effects of fertilizer types on nitrogen and phosphorous loss from rice-wheat rotation system in the Taihu Lake region of China / L. Wang, X. Zhao, J. Gao, C. R. Butterly, Q. Chen, M. Liu, Y. Yang, Y. Xi, X. Xiao // Agriculture, Ecosystems & Environment. – 2019. – V. 285. – ID 106605.

79. Мухина, М.Т. Удобрения пролонгированного действия: основные этапы и направления развития / М.Т. Мухина, Р.А. Боровик, А.А. Коршунов // Плодородие. – 2021. – №4 (121).

80. Джонсон, В. Р. Удобрения с предварительным покрытием контролируемым высвобождением и способы их получения / В. Р Джонсон, М. Х. Гоерц, Р. Дж. Тиммонс // Патентообладатель: ОМС ИНВЕСТМЕНТС, ИНК. Патент RU 2 212 134 С2. Опубликовано 20.09.2003.

81. Muys, M. A systematic comparison of commercially produced struvite: quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability / M. Muys, R. Phukan, G. Brader, A. Samad, M. Moretti, B. Haiden, S. Pluchon, K. Roest, S. E. Vlaeminck, M. Spiller // Science of The Total Environment. – 2021. – V. 756. – ID 143726.

82. ГОСТ 21560.2-82 Удобрения минеральные. Метод определения статической прочности гранул (с Изменениями N 1, 2). – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 21 с.

83. Vaneeckhaute, C**.** Phosphorus use efficiency of bio-based fertilizers: bioavailability and fractionation. / C. Vaneeckhaute, J. Janda, P.A. Vanrolleghem, F.M.G. Tack, E. Meers // Pedosphere. – 2016. – V. 26. – Iss. 3. – P. 310–325.

84. Deelman, J.C. Breaking Ostwald's Rule // Chemie der Erde – Geochemistry. – 2001. – V. 61. –P. 224–235.

85. Вольхин, В.В. Синтез струвита, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, и его применение для сорбции ионов никеля / В.В. Вольхин, Д.А. Казаков, Г.В. Леонтьева, Ю.В. Андреева, Е.А. Носенко, М.Ю. Силуянова // ЖПХ. – 2015. – Т. 88. – № 12. – С. 1739–1750.

86. Hao, X. D. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} / X.-D. Hao, C.-C. Wang, L. Lan, M. C. M. van Loosdrecht // Water Sciences Technol. - 2008. - V. 58. - P. 1687–1692.

87. Yetilmezsoy, K. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer / K. Yetilmezsoy, Z.S. Zengin, J. Hazard // Matter. – 2009. – V. 166. - P.260–269.

88. Ye, Z. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: property of aggregates / Z.Ye, Y. Sen, X. Ye, Z. Zhang, S. Chen, J. Shi // Journal of Environmental Sciences. - 2014. - V. 26. - P. 991–1000.

89. Abbona, F. Growth morphology and crystal habit of struvite crystals ($MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$) / F. Abbona, R. Boistelle // Journal of Crystal Growth. – 1979. – V. 46. - P. 339–354.

90. Prywer, J. Unique surface and internal structure of struvite crystals formed by Proteus mirabilis / J. Prywer, A. Torzewska, T. Płociński // Urological Research. – 2012. – V. 40. – P. 699–707

91. Prywer, J. Struvite grown in gel, its crystal structure at 90 K and thermoanalytical study / J. Prywer, L. Siero´n, A. Czylkowska // Acta Cryst. – 1970. – B26. – P. 1429–1440

92. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю. К. Егоров-Тисменко. – М.: КДУ, 2005. – 592 с.

93. Bouroponlos, Ch. N. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions / N. Ch. Bouroponlos, P. G Koutsankas. // Journal of Crystal Growth. – 2000. – V. 213. – P. 381–388.

94. Dickens, B. Crystal structure of $CaKAsO_4 \cdot 8H_2O$ / B. Dickens, W.E. Brown // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater. – 1972. – V. B 28. – P. 3056–3065.

95. Ferraris, G. Neutron diffraction study of $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (struvite) and survey of water molecules donating short hydrogen bends / D. Crutchik, H. Fuess, W. Joswing // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater. - 1986. - V. 42. - P. 253-258.

96. Goñi, A. Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of the $NH_4NiPO_4 \cdot nH_2O$ (n=1,6) compounds; magnetic behaviour of the monohydrated phase / A. Goñi, Z.L. Pizarro, L.M. Lezama, G.E. Barberis, M.I. Arriortura, T. Rojo // Journal of Materials Chemistry. - 1996. - V. 6(3). - P. 421-427.

97. Bali, B. El. Reinvestigation of $NH_4[Co(H_2O)_6]PO_4$ based on single-crystal data / B. El. Bali, R. Essehli, F. Capitelli, M. Lachkar // Acta Crystallographica Section E-structure. - 2005. – V. 61. – P. 52-54.

98. Graeser, S. Struvite-(K), $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, the potassium equivalent of struvite — a new mineral / S. Graeser, W. Postl, H.P. Bojar, P. Berlepsch, T. Armbruster, T. Raber, K. Ettinger, F. Walter // European Journal of Mineralogy. - 2008. - V. 20. - P. 629-633.

99. Yang, H. Hazenite, $KNaMg_2(PO_4)_2 \cdot 14H_2O$, a new biologically related phosphate mineral, from Mono Lake, California, U.S.A / H. Yang, H. J. Sun, R. T. Downs // American Mineralogist. – 2011. – V. 96 (4). – P. 675–681.

100. Banks, E. Crystal chemistry of struvite analogs of the type $MgMPO_4 \cdot 6H_2O$ (M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, $T1^+$, NH_4^+) / E. Banks, R. Chianelli, R. Korenstein // Inorganic Chemistry. - 1975. – V. 14. – P. 1634-1639.

101. Mathew, M. A new struvite-type compound, magnesium sodium phosphate heptahydrate / M. Mathew, P. Kingsbury, S. Takagi, W. E. Brown // Acta Crystallographica. - 1982. – B. 38. – P. 40–44.

102. Kampf, A. R. Apexite, $NaMg(PO_4)\cdot 9H_2O$, a new struvite-type phase with a heteropolyhedral cluster / A. R. Kampf, S. J. Mills, B. P. Nash, M. Jensen, T. Nikischer // American Mineralogist. – 2015. – V. 100 (11–12). – P. 2695–2701.

103. Takagi, S. Water-rich hydrates. The structures of dimagnesium potassium hydrogenbis(arsenate) 15-hydrate and dimagnesium potassium hydrogenbis(phosphate) 15-hydrate / S. Takagi, M. Mathew, W. E. Brown // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater. – 1982. – V. B. 38. – P. 44–55.

104. Whitaker, A. The crystal structure of rösslerite $MgHAsO_4\cdot 7H_2O$ / A. Whitaker // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 1973. – V. 137. – N. 2–3. – P. 194-219.

105. Wang, X.-W. Crystal structure of hexaaquanickel(II) hydrogenphosphate monohydrate, $[Ni(H_2O)_6][HPO_4]\cdot H_2O$/ X.-W. Wang, P. Wang, Y.-Q. Zheng // Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures. – 2005. – V. 220. – P. 321–322.

106. Weil, M. An unprecedented structural phase transition in struvite-type compounds: Dimorphism of $KMgAsO_4(H_2O)_6$ / M. Weil // Zeitschrift für Naturforschung. – 2018. – B. 74. – P. 9–14.

107. Catti, M. Hydrogen bonding in the crystalline state. NaH_2PO_4, a crystal structure with a short asymmetrical hydrogen bond / M. Catti, G. Ferraris // Acta Crystallographica Section B. – 1974. – V. 30. – P. 1–6.

108. Karafiludis, S. Ni- and Co-struvites: revealing crystallization mechanism and crystal engineering for phosphorous and transition metal recovery / S. Karafiludis, Buzanich A., Kochovski Z., Feldmann I., Emmerling F., Stawski T // Materials Science. - 2021.

109. Finch, T. Chemical reactions between magnesia and aluminum orthophosphate to form magnesia-phosphate cements / T. Finch, J.H. Sharp // Journal of Materials Science. – 1989. – V. 24. – P. 4379–4386.

110. Зеликман, А. Н. Теория гидрометаллургических процессов / А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, Л. В. Белявская. – М.: Металлургия,1983. – 424 с.

111. Lu, X. Quantitative, morphological, and structural analysis of Ni incorporated with struvite during precipitation / X. Lu, W. Xu, Q. Zeng, W. Liu, F. Wang // Science of The Total Environment. – 2022. – V. 817. – ID 152976.

112. Kullyakool, S. Synthesis and characterization of Cobalt and Nikel orthophos-phate octahydrates / S. Kullyakool, Ch. Danvirutai, K. Siriwang. The 12-th Graduate Research Conference. Khan Kaen University. – 2011. – P.301.

113. Gebauer, D. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallization / D. Gebauer, M. Kellermeier, J.D. Gale, L. Bergströmc, H. Cölfena // Chem. Soc. Rev. – 2014. – V. 43. – P. 2348–2371.

114. John, C. On simulating the formation of structured, crystalline systems via non-classical pathways / C. John, Mergo III, J. Seto // Frontiers in Materials. – 2020. – V. 7.

115. Habraken, W. J. E. M. Ion-association complexes unite classical and non-classical theories for the biomimetic nucleation of calcium phosphate / W. J. E. M. Habraken, J. Tao, L.J. Brylka, H. Friedrich, L. Bertinetti, A.S. Schenk, A. Verch, V. Dmitrovic, P.H.H. Bomans, P.M. Frederik, J. Laven, P. Schoot, B. Aichmayer, G. With, J. J. DeYoreo, N.A. J. M. Sommerdijk // Nature Communications. – 2013. – V. 4. – ID 1507.

116. Jensen, A.C.S. Hydrogen bonding in amorphous calcium carbonate and molecular reorientation induced by dehydration / A.C.S. Jensen, S. Imberti, S. F. Parker, E. Schneck, Y. Politi, P. Fratzl, L. Bertinetti, W.J. E. M. Habraken // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – V. 122. – N. 6. – P. 3591–3598.

117. Britvin, S.N. Cattiite, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, a new mineral from Zhelezny Mine (Kovdor Massif, Kola Peninsula, Russia) / S.N. Britvin, G. Ferraris, G. Ivaldi, A.N. Bogdanova, Chukanov N.V. // Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen. - 2002. – V. 4. – P. 160–168

118. 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.

119. Li, Z. Struvite precipitation for ammonia nitrogen removal in 7-aminocephalosporanic acid wastewater / Z. Li, X. Ren, J. Zuo, Y. Liu, E. Duan, J. Yang, P. Chen, Y. Wang // Molecules. – 2012. – V. 17. – N. 2. – P. 2126–2139.

120. Tonetti, A.L. Ammonia removal from landfill leachate by struvite formation: an alarming concentration of phosphorus in the treated effluent / A.L. Tonetti, C.C. Camargo, J.R. Guimarães // Water Science and Technology. – 2016. – V. 74. – N. 12. – P. 2970–2977.

121. Шомин, И.П. Способ получения органо-минерального удобрения / И.П. Шомин, А.В. Кононов, Л.Е. Гришунина, Е.А. Труханова, А.Ю. Тапехин, А.Я. Сырченков, Ю.А. Житков, А.В. Пушкин, А.А. Сурков, Ю.В. Чернышов // Патент SU №1807047 A1. Опубликовано 07.04.1993.

122. Achat, D. L. Plant-availability of phosphorus recycled from pig manures and dairy effluents as assessed by isotopic labeling techniques / D. L. Achat, M. Sperandio, M.-L. Daumer, A.-C. Santellani, M. Akhtar, C. Morel // Geoderma. – 2014. – V. 232–234. P. 24–33.

123. Sharma, S. B. Phosphate solubilizing microbes: sustainable approach for managing phosphorus deficiency in agricultural soils / S. B. Sharma, R. Z. Sayyed, M. H. Trivedi, T. A. Gobi // Springerplus. – 2013. – V. 2. – P. 587–600.

124. Hidayat, E. Simultaneously recovery of phosphorus and potassium using bubble column reactor as struvite-K and implementation on crop growth / E. Hidayat, H. Harada //

Crystallization and Applications [Internet]. – 2021. – URL: //www.intechopen.com/chapters/78554 doi: 10.5772/intechopen.100103

125. Duroudier, J.-P. 1 - Stirring in a Vat: Homogenization of Pasty Products / J.-P. Duroudier // Solid-Solid, Fluid-Solid, Fluid-Fluid Mixers. – 2016. – P. 1-41.

УРАЛХИМ Инновация

Общество с ограниченной
ответственностью
«Уралхим Инновация»
(ООО «Уралхим Инновация»)

121205, Москва, территория
инновационного центра «Сколково»,
ул. Нобеля, дом 1, 2 этаж, помещение
№III, комната 29.
e-mail: info@uralchem-innovation.com
ОГРН 1207700018624,
ИНН 9731060072, КПП 773101001.

ИСХ-0115-22 от 03.10.2022

**В объединённый совет по
защите диссертаций
Д 212.080.10 на базе ФГБОУ
ВО «Казанский национальный
исследовательский
технологический университет»**

Компания «Уралхим Инновация» выражает заинтересованность в результатах исследований, посвященных модифицированной технологии химического осаждения струвита, проводимых в Пермском национальном исследовательском политехническом университете, на базе кафедры Химии и Биотехнологии, в составе команды ассистента кафедры Кузнецовой Ю.В., д.х.н., профессора кафедры Вольхина В.В., к.т.н. доцента кафедры Пермяковой И.А.

**Генеральный Директор
ООО «Уралхим Инновация»** **А. А. Ненахова**

Приложение 2

Приложение № 1
к лицензионному договору
о предоставлении права использования изобретения
от «04» 11 2022 г.
№ 2022.722

АКТ
о предоставлении права использования изобретения

г. Пермь

«____» _____ 20___ год

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ПНИПУ), именуемое в дальнейшем **«Лицензиар»**, в лице проректора по разработкам и инновациям Трушникова Дмитрия Николаевича, действующего на основании доверенности № 985 от 01.06.2022 г., с одной стороны, и **Общество с ограниченной ответственностью «Первая уральская химическая компания»**, именуемое в дальнейшем **«Лицензиат»**, в лице директора Мартынова Сергея Николаевича, действующего на основании устава, с другой стороны, вместе именуемые **«Стороны»**, а по отдельности – **«Сторона»**, составили настоящий акт к лицензионному договору от 04.11.22 № 2022/722 (далее – Акт) о нижеследующем:

1. Стороны заключили лицензионный договор № 2022/722 от «04» 11 2022 г. (далее – Договор).
2. Лицензиар предоставил Лицензиату право использования изобретения: «Способ регенерации азота и фосфора из сточных вод осаждением их ионов в форме струвита» (далее – Изобретение), патент № 2756807, приоритет изобретения от «01» декабря 2020 г., дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации: «05» октября 2021 г., срок действия исключительного права на Изобретение истекает «01» декабря 2040 г., на условиях простой (неисключительной) лицензии, а также сопроводительную (техническую и эксплуатационную) документацию, с момента подписания Сторонами Акта.
3. Вознаграждение за предоставление права использования Изобретения, подлежит выплате Лицензиару в виде фиксированного разового платежа в размере
НДС не облагается в соответствии с подпунктом 26.1 пункта 2 статьи 149 Налогового кодекса Российской Федерации.
4. Лицензиат подтверждает, что на момент подписания настоящего Акта ему предоставлен доступ к Изобретению и у него имеется возможность фактически использовать его, согласно условиям Договора.
5. Стороны взаимных претензий не имеют.

6. Подписи сторон

Лицензиар:	**Лицензиат:**
ФГАОУ ВО «ПНИПУ»	ООО «Первая уральская ХК»
Проректор по разработкам и инновациям	Директор
_____/Трушников Д.Н./	_____/Мартынов С.Н./
м.п.	