

Перспективы модификации метода получения стрuvита
из высококонцентрированных сточных вод

Виталий Сергеевич Липатов, Елена Сергеевна Гогина

Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе (МГРИ);
г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Рассматриваются исследования влияния примесей на кристаллизацию стрuvита при извлечении азота и фосфора из высококонцентрированных сточных вод (СВ). Показана практическая значимость учета ингибирующих и интенсифицирующих факторов для повышения выхода и чистоты продукта.

Материалы и методы. Обобщаются рецензируемые публикации 2006–2025 гг. на русском и английском языках, отобранные по поиску в крупных библиографических базах. Анализируются типы СВ и условия процесса (диапазон кислотности, соотношение магния, аммония и фосфата, применение затравок, режимы работы реакторов) и влияние неорганических и органических примесей.

Результаты. Выделяются основные ингибиторы: кальций (перевод фосфора в фосфаты кальция), железо (III) (конкурирующее осаждение железосоединений), тяжелые металлы (дефекты решетки и замедление роста), карбонатная система и растворенный углекислый газ (снижение доступности магния и доли фосфат-ионов), а также высокомолекулярные органические вещества (комплексобразование и пассивация поверхности). В качестве интенсификаторов описываются малые дозы алюминия с коагулирующим эффектом, использование твердых частиц как затравок и оптимизация ионной силы.

Выводы. Для устойчивого образования стрuvита в реальных СВ необходимы предварительная подготовка (снижение кальция и железа, удаление тяжелых металлов и органических примесей) и управление пересыщением (контроль кислотности, удаление углекислого газа, введение затравок). Учет состава примесей повышает степень извлечения фосфора и аммонийного азота и улучшает качество продукта.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: стрuvит, кристаллизация стрuvита, извлечение фосфора, высококонцентрированные сточные воды, ингибиторы кристаллизации, интенсификаторы кристаллизации, извлечение азота

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Липатов В. С., Гогина Е. С. Перспективы модификации метода получения стрuvита из высококонцентрированных сточных вод // Вестник МГСУ. 2025. Т. 20. Вып. 11. С. 1718–1727. DOI: 10.22227/1997-0935.2025.11.1718-1727

Автор, ответственный за переписку: Виталий Сергеевич Липатов, vitalykipatov@mail.ru.

Prospects for modifying the method of obtaining struvite
from highly concentrated wastewater

Vitaly S. Lipatov, Elena S. Gogina

Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting (MGRI); Moscow, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. The paper examines the influence of impurities on struvite crystallization during nitrogen and phosphorus extraction from highly concentrated wastewater. The practical importance of considering inhibiting and intensifying factors to increase the yield and purity of the product is shown.

Materials and methods. The reviewed publications from 2006–2025 in Russian and English, selected by searching in large bibliographic databases, are summarized. The types of wastewater and process conditions (acidity range, magnesium, ammonium, and phosphate ratio, use of seed, reactor operating modes) and the influence of inorganic and organic impurities are analyzed.

Results. The main inhibitors are: calcium (conversion of phosphorus to calcium phosphates), iron (III) (competitive precipitation of iron phosphates), heavy metals (lattice defects and growth retardation), the carbonate system and dissolved carbon dioxide (reduced magnesium availability and the proportion of phosphate ions), and high-molecular organic substances (complexation and surface passivation). Small doses of aluminum with a coagulating effect, the use of solid particles as seed and optimization of the ionic strength are described as intensifiers.

Conclusions. For sustainable struvite formation in real wastewater, pretreatment (reduction of calcium and iron, removal of heavy metals and organic impurities) and supersaturation control (acidity control, removal of carbon dioxide, and the introduction of seeding agents) are required. Considering the composition of impurities increases the degree of extraction of phosphorus and ammonium nitrogen and improves the quality of the product.

KEYWORDS: struvite, struvite crystallization, phosphorus recovery, highly concentrated wastewater, crystallization inhibitors, crystallization intensifiers, nitrogen recovery

FOR CITATION: Lipatov V.S., Gogina E.S. Prospects for modifying the method of obtaining struvite from highly concentrated wastewater. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2025; 20(11):1718-1727. DOI: 10.22227/1997-0935.2025.11.1718-1727 (rus.).

Corresponding author: Vitaly S. Lipatov, vitalylipatov@mail.ru.

ВВЕДЕНИЕ

Восстановление соединений азота и фосфора из сточных вод (СВ) путем осаждения их в форме малорастворимой соли — струвита становится все более востребованным. Струвит — это магний аммоний фосфат гексагидрат, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: кристаллический минерал, образующийся при взаимодействии ионов Mg^{2+} , NH_4^+ и PO_4^{3-} ; он плохо растворим в воде и действует как медленно высвобождающееся минеральное удобрение. Благодаря этому процесс сочетает очистку высококонцентрированных СВ от биогенных элементов с одновременным получением ценного агрохимиката. Струвит выпадает в осадок при определенных условиях: требуется слабощелочная среда и эквимольное содержание в СВ ионов магния, аммония и фосфата. Технология реакционной кристаллизации струвита может применяться для различных источников отходов — от сточных вод муниципальных и промышленных очистных сооружений до отходов производства животноводческих комбинатов [1]. Контролируемая кристаллизация струвита представляет собой сложный процесс, ход и результаты которого зависят не только от основных реагентов (Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-}), pH и других параметров, но и от присутствия посторонних примесей в исходной среде. В реальных высококонцентрированных СВ обычно присутствует множество растворенных веществ, способных вступать в побочные химические реакции. В частности, вместе со струвитом могут осаждаться труднорастворимые соли, гидроксиды металлов и другие побочные фазы, если в растворе присутствуют примеси соответствующих ионов. Наличие таких вторичных компонентов способно существенно повлиять на кинетику и степень образования струвита, а также на свойства получаемого осадка. Тем не менее имеющиеся технологические схемы кристаллизации струвита зачастую не учитывают эти влияния, что может приводить к неполной очистке или ухудшению качества осадка, например снижению доли струвита в твердом продукте, образованию мелких или дефектных кристаллов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Тематика статьи выбрана исходя из практической задачи: в реальных высококонцентрированных СВ примеси заметно меняют ход кристаллизации струвита, что влияет на степень извлечения фосфора и аммонийного азота и на качество твердого продукта; поэтому обобщение данных о таких влия-

ниях необходимо для выбора технологических решений. Для обзора отбирались рецензируемые публикации 2006–2025 гг. из крупных библиографических баз (Scopus, Web of Science, eLibrary). Поисковые запросы состояли из сочетания слов «струвит/кристаллизация струвита», «ингибиторы», «интенсификаторы», «высококонцентрированные сточные воды», а также названия типовых матриц стоков (возвратные потоки осадка, фильтрат полигонов, животноводческие стоки). Включались оригинальные экспериментальные работы с воспроизводимой методикой и доступными параметрами процесса; исключались источники без экспериментальной части и вторичные пересказы. Из каждой работы извлекались сопоставимые показатели: pH, соотношение Mg:N:P, режим реактора и перемешивания, применение затравки, концентрации кальция, железа, тяжелых металлов и органических веществ, сведения о карбонатной системе, продолжительность процесса и характеристики полученной твердой фазы. Данные нормировались по единицам измерения и сводились в таблицы по принципу «тип сточных вод, фактор влияния, интервал концентраций, наблюдаемый эффект, источник». Для противоречивых результатов отмечались различия методик (в том числе контроль pH и удаление CO_2).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вещества, интенсифицирующие образование струвита

Некоторые примеси в СВ способны положительно влиять на процесс кристаллизации струвита, выступая своеобразными катализаторами или центрами кристаллообразования. К числу таких веществ относятся многозарядные катионы, которые могут выполнять роль коагулянтов или центров кристаллизации. Наличие ионов Al^{3+} в малых концентрациях не способствует образованию собственных фосфатных фаз, а приводит к совместному осаждению со струвитом. В работе Н. Saidou и соавт., 2015, в ходе экспериментов было показано, что присутствие Al^{3+} не изменяет кристаллическую фазу осадка — он по-прежнему состоит из струвита, однако это приводит к укрупнению агрегатов кристаллов [2]. Алюминий гидролизуетсся с образованием положительно заряженных гидроксокомплексов, что способствует коагуляции частиц струвита в более крупные агломераты. В результате повышаются фильтрационные и отделительные свойства образующегося осадка. Кроме того, присутствие Al^{3+}

может увеличивать степень извлечения фосфатов. Установлено, что увеличение концентрации Al^{3+} с 0 до 6 мг/л приводит к росту удаления фосфора из раствора с ≈ 32 до ≈ 67 % [2]. Интенсификация осаждения объясняется снижением коллоидной стабильности системы вследствие коагулирующего действия алюминия, благодаря чему большая часть фосфата переходит в твердый осадок струвита. Катионы Fe^{3+} в небольших дозах оказывают аналогичное коагулирующее воздействие, однако для железа характерно и конкурирующее образование собственных фосфатов.

Интенсификатором кристаллизации струвита могут выступать микрочастицы твердых примесей, которые выступают в качестве центров кристаллизации (затравок). В реальных СВ такими центрами могут быть взвешенные частицы как органической, так и неорганической природы, а в современных условиях — микропластики. Недавнее исследование (J. Yan и соавт., 2022) показало, что присутствие в растворе микропластиковых частиц (например, дисперсных частиц полиэтилентерефталата (ПЭТ)) заметно ускоряет инициацию и рост струвитных кристаллов [3]. Микропластик адсорбирует на своей поверхности ионы или микроосадки, становясь зародышем для струвитных кристаллов.

В лабораторных экспериментах зарегистрировано сокращение индукционного периода и повышение скорости кристаллизации струвита в $\sim 1,4$ раза при добавлении ~ 30 мг/л микропластика (нанесен-

ного на частицы оксида цинка для лучшей адсорбции) по сравнению с чистым раствором. При этом образующиеся кристаллы струвита имели более четкую, хорошо выраженную форму. Таким образом, присутствие твердых дисперсных примесей может служить фактором, интенсифицирующим процесс образования струвита, особенно в реакторах с движущимся слоем, где посторонние частицы могут выполнять роль постоянной затравки кристаллизации.

Применение биоугля в качестве затравки формирует гетерогенные центры кристаллизации, сокращает индукционный период и ускоряет рост кристаллов струвита; пористая поверхность дополнительно сорбирует растворенную органику и частично снижает химическое потребление кислорода (ХПК), что стабилизирует процесс. В пилотных условиях недавнее исследование (S. Wang и соавт., 2022) показало, что использование угольной пыли обеспечивает высокие степени извлечения PO_4 -Р и NH_4 -N (до ≈ 96 и ≈ 78 % соответственно) при одновременном снижении ХПК порядка 40 %, причем эффективность чувствительна к дозе затравки и режиму перемешивания [4]. Одновременно свойства «семян» зависят от сырья и температуры пиролиза: увеличение удельной поверхности и объема пор, а также более выраженная гидрофобность усиливают засевающую способность, укрупняют гранулы и повышают чистоту продукта, это подтверждается в труде N. Krishnamoorthy и соавт., 2023, в кото-

Табл. 1. Примеры веществ, интенсифицирующих образование струвита

Вещество (примесь) Substance (impurity)	Условия/концентрация Conditions/concentration	Эффект на образование струвита Effect on struvite formation	Источник Source
Al^{3+} (ион алюминия) (aluminum ion)	~ 6 мг/л / mg/l	Увеличение степени осаждения фосфора с ~ 32 до 67 %; коагуляция и укрупнение кристаллов струвита Increase in the degree of phosphorus precipitation from ~ 32 to 67 %; coagulation and coarsening of struvite crystals	[2]
Твердые частицы (микропластик, ПЭТ) Solid particles (microplastics, PET)	~ 30 мг/л / mg/l	Ускорение зародышеобразования и роста струвита \sim в 1,4 раза; формирование более крупных и правильных кристаллов Acceleration of nucleation and growth of struvite by ~ 1.4 times; formation of larger and more regular crystals	[3]
SO_4^{2-} (сульфат-ион) (sulfate ion)	$SO_4/PO_4 = 2$ (молярно) (molar)	Рост эффективности осаждения фосфатов до ~ 42 % (оптимум); при дальнейшем увеличении эффект снижается Increase in phosphate precipitation efficiency up to ~ 42 % (optimum); with further increase, the effect decreases	[2]
Биоуголь (угольная пыль) Biochar (coal dust)	0,3–0,5 г/л для снятия ХПК; 2 г/л для затравки 0.3–0.5 g/L for COD removal; 2 g/L for seeding	Рост эффективности осаждения фосфатов и аммонийного азота до ~ 78 и ~ 96 % соответственно Increase in the efficiency of precipitation of phosphates and ammonium nitrogen to ~ 78 and ~ 96 %, respectively	[4, 5]

ром системно сопоставлены различные типы биоугля и показана необходимость подбора материала под конкретную матрицу СВ [5].

Помимо указанных примеров, на процесс образования струвита могут благотворно влиять определенные неорганические анионы в умеренных количествах. Хотя в большинстве случаев конкурирующие анионы рассматриваются как ингибиторы (например, сульфат, карбонат), некоторые исследования отмечали наличие оптимальных диапазонов концентраций, при которых добавки таких анионов слегка повышают эффективность осаждения фосфора. В частности, добавление сульфат-ионов (SO_4^{2-}) в реакционную среду в эксперименте по кристаллизации струвита привело к повышению степени осаждения фосфатов с ~32 % (без сульфата) до ~42 % при молярном соотношении $\text{SO}_4/\text{PO}_4 = 2$ [2]. Предполагается, что сульфат может влиять на ионную силу раствора или конкурировать за гидратацию, что при определенных условиях способствует выпадению струвита. Однако при дальнейшем увеличении концентрации SO_4^{2-} положительный эффект исчезает и эффективность осаждения вновь снижается.

В целом интенсифицирующее влияние вторичных веществ наблюдается сравнительно редко и, как правило, проявляется в узком диапазоне концентраций. Тем не менее принятие в расчет этих факторов может быть использовано для целенаправленной модификации процессов, например, введения специальных добавок или материалов-носителей, способствующих ускорению роста кристаллов струвита и укрупнению осадка. В табл. 1 приведена сводная информация об интенсифицирующем влиянии различных примесей на скорость осаждения струвита.

Вещества, ингибирующие образование струвита

Значительно более широким является перечень примесей, отрицательно влияющих на кристаллизацию струвита. Ингибирующее действие могут оказывать как неорганические катионы, например щелочные, щелочноземельные и тяжелые металлы, так и различные анионы и органические вещества, присутствующие в СВ. Механизмы ингибирования разнообразны: некоторые ионы вступают в конкурирующие реакции осаждения, отнимая фосфат или магний из раствора и образуя другие твердые фазы; другие примеси адсорбируются на поверхности зарождающихся кристаллов, замедляя их рост; высокомолекулярные органические вещества могут комплексовать ионы или покрывать зародыши, препятствуя кристаллизации.

Наиболее известный ингибитор кристаллизации струвита — кальций. Ионы Ca^{2+} присутствуют во многих видах СВ, например, в свиноводческих стоках, в некоторых промышленных выщелачивающих растворах. В значительных концентрациях ионы кальция способны резко изменить состав вы-

падающего осадка. Кальций конкурирует с магнием и фосфатом, образуя собственные труднорастворимые соли (фосфаты кальция различной стехиометрии — гидроксилapatит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, дикальцийфосфат и др.) [6, 7]. При повышенном содержании Ca^{2+} доля струвита в осадке резко падает. Экспериментально установлено, что при отношениях $\text{Ca}:\text{Mg}$, близких к 1:1 (по молям), кристаллизация струвита практически полностью подавляется — все фосфаты уходят в кальцийсодержащие фазы. Так, в опытах Н. Yan и К. Shih (2016) добавление эквимольного к магнию количества Ca^{2+} приводило к исчезновению характерных пиков струвита на рентгенограммах осадка, что указывает на отсутствие струвитной фазы [6]. Вместо струвита образуются аморфные и кристаллические фосфаты кальция, а также гидроксид магния; содержание осадка по фосфору может оставаться высоким, но форма связанного фосфора не соответствует струвиту. Таким образом, присутствие кальция служит серьезным препятствием для осаждения струвита в кальцийсодержащих сточных водах. Требуется предварительно удалять кальций или применять специальные меры для селективного осаждения, например, проводить двухстадийный процесс с удалением Ca^{2+} на первой стадии.

Аналогичным кальцию образом мешают образованию струвита ионы трехвалентного железа Fe^{3+} . Железо, особенно в форме FeCl_3 , часто присутствует в СВ из-за его высокой эффективности в качестве коагулянта и дефосфотанта [8]. Fe^{3+} при нейтральных и слегка щелочных pH почти полностью гидролизуются до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, при этом фосфат-анион способен взаимодействовать с гидроксидом железа, образуя аморфные ферумфосфаты (например, $\text{FePO}_4 \times x\text{H}_2\text{O}$) [9]. В результате конкурентного осаждения железо практически полностью отбирает анионы фосфата при реакции получения струвита. Экспериментально показано, что добавки Fe^{3+} существенно замедляют скорость роста струвитных кристаллов и снижают выход струвита [6, 10]. При повышенных дозах Fe^{3+} в осадке вместо струвита преобладают соединения железа и фосфора. Так, при pH 7,5–9 введение Fe^{3+} приводило к практически полному переходу фосфора в железосодержащие фазы, тогда как струвит либо не образовывался, либо выпадал в незначительных количествах. Лишь при очень малых концентрациях Fe (1–3 мг/л) в осадке фиксировались заметные примеси струвитной фазы наряду с основными продуктами — фосфатами кальция или железа. Таким образом, железо, подобно кальцию, является сильным ингибитором кристаллизации струвита. В промышленных условиях это требует контроля: например, минимизации дозировок железосодержащих коагулянтов или полной замены на алюмосодержащие коагулянты, которые не смещают pH в кислую среду и создают дополнительное

содержание ионов алюминия, улучшающее качество осаждения струвита.

Помимо Ca^{2+} и Fe^{3+} , ингибирующими для струвита служат многие другие металл-ионы, особенно тяжелые металлы. Ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} и других могут встраиваться в решетку струвита или адсорбироваться на поверхности кристаллов, нарушая их нормальный рост [2, 10, 11]. В результате скорость кристаллизации снижается, а образующиеся кристаллы имеют дефекты (трещины, изломы) и меньший размер. Например, исследование влияния ионов меди и цинка показало, что при концентрациях всего ~ 5 мг/л эти ионы замедляют скорость образования струвита на $\sim 20\text{--}25\%$ [10]. В экспериментальных условиях без примесей скорость кристаллизации (первый порядок по пресыщению) составляла $\sim 4,18$ ч⁻¹, тогда как при добавке 5 ppm Zn^{2+} она упала до $\sim 3,13$ ч⁻¹. Ионы Cu^{2+} вызвали схожее замедление: при 5 ppm Cu^{2+} константа скорости снизилась до $\sim 3,58$ ч⁻¹. Максимальный ингибирующий эффект (25%-ное замедление) наблюдался для Zn^{2+} ~ 5 мг/л. В присутствии тяжелых металлов отмечается также изменение морфологии кристаллов струвита — на их поверхности возникают трещины и шероховатости, что связывают с включением чужеродных ионов в решетку и возникновением локальных напряжений. В практическом плане это и обратное свойство: Cu^{2+} и Zn^{2+} могут выступать в качестве естественных антискалантов для предотвращения образования отложения струвита на технологическом оборудовании или трубопроводах. Однако в контексте целенаправленного осаждения струвита (с целью извлечения питательных элементов) присутствие таких металлов нежелательно, так как снижает скорость и выход продукта, а также приводит к его загрязнению тяжелыми металлами [11].

Отдельно следует отметить влияние кадмия и некоторых других ионов, которые могут вызывать образование побочных аморфных фаз. Кадмий Cd^{2+} редко присутствует в СВ в значимых количествах, однако может встречаться в ливневых стоках или в особых случаях, например, вытяжки из некоторых осадков. В опытах по осаждению струвита добавление Cd^{2+} приводило к появлению в осадке помимо струвита неопознанной аморфной фазы, состав которой, исходя из РФА и ЭДС-анализа, включал Cd, Ca и P. Эта фаза становилась заметной уже при 10 мг/л Cd^{2+} и усиливалась при увеличении концентрации кадмия. Индукционный период и pH начала осаждения при этом практически не изменялись, т.е. зарождение струвита не замедлялось сильно, однако общая доля фосфора, ушедшего в струвит, снижалась при высоких концентрациях Cd. По измеренным данным, при 10 мг/л Cd^{2+} степень удаления фосфатов достигала $\sim 35,5\%$, а при дальнейшем увеличении Cd выход по фосфору снижался. Это объясняется тем, что часть фосфата связывается в аморфном осадке кадмий-кальций-фосфата, обед-

няя струвитную фазу магнием (ЭДС показал понижение содержания Mg в осадке при 100 мг/л Cd). Таким образом, кадмий и подобные ему примеси приводят к образованию побочных фаз и сокращению выхода струвита, хотя явного торможения кинетики (как у Cu, Zn) может и не наблюдаться до определенного предела.

Среди неорганических анионов влияние на кристаллизацию струвита наиболее заметно у карбоната (CO_3^{2-}) и упомянутого ранее сульфата (SO_4^{2-}). Наличие в растворе карбонатной системы (например, высокое содержание растворенного неравновесного CO_2 или щелочных карбонатов) может приводить к буферированию pH и образованию осадков карбоната магния (магнезита MgCO_3 или гидромагнезита), особенно при повышенных pH и интенсивной аэрации [2]. Это, в свою очередь, снижает доступность Mg^{2+} для образования струвита. Кроме того, ионы карбоната конкурируют с фосфатом за катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} . В результате скорость и степень осаждения струвита могут снижаться. Отмечено, что присутствие карбонат-ионов несколько увеличивает индукционный период образования струвита, хотя этот эффект не столь значителен, как влияние других факторов. Сульфат-ион, как обсуждалось ранее, в малых количествах практически не влияет на фазовый состав (осадок остается струвитом при соотношении SO_4/PO_4 до 8), однако повышает индукционное время и несколько снижает скорость роста кристаллов. При высоких концентрациях сульфата (значительно превышающих концентрацию фосфата) наблюдается общее снижение эффективности осаждения фосфора, хотя явного образования новых фаз не фиксируется. Вероятно, это связано с увеличением ионной силы раствора и экранированием взаимодействий между реагирующими ионами.

Существенное ингибирующее действие на струвит оказывают различные органические примеси, особенно высокомолекулярные и комплексообразующие вещества [12]. В высоконцентрированных СВ (например, в анаэробно обработанных стоках животноводческих ферм, на свалочных фильтратах) содержатся значительные количества растворенного органического вещества: гумусовые кислоты, продукты разложения белков (аминокислоты, альбумины), полиферментные остатки, поверхностно-активные вещества и др. Эти органические соединения могут взаимодействовать с ионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , образуя прочные комплексы и понижая эффективную концентрацию реагентов для струвита. Кроме того, органика адсорбируется на поверхностях кристаллов, блокируя центры кристаллизации. В исследовании R.F. Chen и соавт. (2021) при оценивании влияния модельных органических веществ (бычий сывороточный альбумин — как представитель белков; натриевая соль альгината — как модель полисахарида [13]; гуминовая кислота — как модель гумусовых веществ)

было выявлено значительное снижение эффективности осаждения струвита при увеличении концентрации органики. Например, комбинация высоких концентраций альбумина (500 мг/л), альгината (500 мг/л) и гумусовой кислоты (1500 мг/л) практически полностью подавила образование струвита при pH 7: за 50 мин реакции удаление фосфатов составило лишь ~7,6 %, тогда как в отсутствие органики за то же время удаляется >90 % фосфора [14, 15]. При этом чистота осадка по струвиту также падает — в присутствии органики в осадке образуются побочные соединения (например, фосфат магния без аммония — минерал ньюбериит ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), как показано для гумусовых кислот) [16].

Органические кислоты могут подкислять локальную среду осаждения, также способствуя образованию ньюбериита вместо струвита [17]. Для частичной нейтрализации ингибирующего действия органики эффективным оказывается повышение pH: так, при увеличении начального pH с 7 до 8 в системе с высокой концентрацией органических веществ степень удаления фосфора за 50 мин возрастает с 7,6 до 53 %, а за 100 мин достигает ~87 %. Тем не менее даже при pH 8 осадок в присутствии гуминовых кислот был загрязнен посторонними фазами, а доля чистого струвита оставалась ниже, чем в контроле без органики. Таким образом, присутствие значительных количеств растворенной органики — серьезный фактор, тормозящий кристаллизацию струвита и ухудшающий качество получаемого продукта. Этот эффект необходимо учитывать при применении технологического процесса получения струвита на реальных объектах, таких как сточные воды животноводства, возвратные потоки городских очистных сооружений, свалочные фильтраты и другие, где кон-

центрация органических примесей находится на высоких уровнях [1, 3, 17].

Растворенный CO_2 выступает ингибитором кристаллизации струвита за счет смещения углекислотно-карбонатного равновесия в сторону $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, он понижает pH и тем самым уменьшает долю основных форм фосфата ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$) и аммиака (NH_3). Экспериментально показано, что при низком исходном pH образование струвита не наблюдается (для pH <6,5 — отсутствие осадка) [3]. Удаление растворенного CO_2 из раствора воздушной продувкой повышает pH и снимает этот ингибирующий эффект, инициируя осаждение, причем скорость и выход зависят от расхода воздуха [18]. Такой же механизм подтвержден для СВ: стриппинг CO_2 увеличивает переусыщение и позволяет извлекать фосфор струвитом без дозирования щелочи [19]. Обзор по управлению кристаллизацией указывает CO_2 -стриппинг как технологическую альтернативу щелочному подъему pH и электролизу именно для преодоления кислотного (pH-зависимого) ингибирования, вносимого растворенным CO_2 .

Широкий спектр вторичных веществ, присутствующих в СВ, оказывает ингибирующее влияние на интенсивность образования струвита и на его чистоту. Принятие в расчет этих веществ и соединений может быть использовано для создания процессов предварительной подготовки сточных вод для снятия ингибирующего воздействия вторичных веществ, например, введение специальных веществ, удаляющих или высаживающих в осадок ингибирующие загрязнители. В табл. 2 приведена сводная информация об ингибирующем влиянии различных примесей на скорость осаждения струвита.

Табл. 2. Примеры ингибирующего влияния различных примесей на кристаллизацию струвита

Table 2. Examples of the inhibitory effect of various impurities on the crystallization of struvite

Ингибирующий фактор Inhibitory factor	Условия/концентрация Conditions/concentration	Наблюдаемый эффект Observed effect	Источник Source
Ca^{2+} (кальций) (calcium)	$\text{Ca}:\text{Mg} \geq 1:1$ (молярно) (molar)	Полное вытеснение струвита фосфатами кальция. Невозможность проведения процесса Complete displacement of struvite by calcium phosphates. Impossibility of carrying out the process	[6, 9]
Fe^{3+} (железо) (iron)	$\text{Fe}:\text{Mg} \approx 1:5$	Снижение скорости роста струвита; преобладание фосфатов железа в осадке, деформация кристаллов струвита Decrease in the rate of struvite growth; predominance of iron phosphates in the sediment, deformation of struvite crystals	[6, 9]
$\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ (тяжелые металлы) (heavy metals)	~5 ppm ≈ (5 мг/л) (mg/l)	Замедление скорости кристаллизации на ~20–25 %; образование дефектных, растрескавшихся кристаллов Slowing down the crystallization rate by ~20–25 %; formation of defective, cracked crystals	[10, 11]

Окончание табл. 2 / End of the Table 2

Ингибирующий фактор Inhibitory factor	Условия/концентрация Conditions/concentration	Наблюдаемый эффект Observed effect	Источник Source
Cd ²⁺ (кадмий) (cadmium)	>10 мг/л / mg/l	Образование побочной аморфной Cd-Са-Р фазы; снижение доли струвита и эффективности удаления фосфора Formation of a secondary amorphous Cd-Ca-P phase; reduction in the proportion of struvite and the efficiency of phosphorus removal	[2]
Органические вещества (альбумин, альгинат, гумусовые кислоты) (составляющие ХПК) Organic matter (albumin, alginate, humic acids) (COD components)	0–1,5 г/л / g/l	Сильное удлинение индукционного периода; при высоких концентрациях — полное подавление осаждения струвита при нейтральном pH, выпадение других фосфорных осадков (ньюберит, фосфаты и гидроксиды металлов) Strong extension of the induction period; at high concentrations — complete suppression of struvite precipitation at neutral pH, precipitation of other phosphorus precipitates (Newberyite, metal phosphates and hydroxides)	[1, 3, 14–17]
Na ⁺ (натрий, натриевые соли) (sodium, sodium salts)	>5 мг/л / mg/l	Увеличение индукционного периода, замедление образования кристаллов (при прочих равных условиях) Increasing the induction period, slowing down the formation of crystals (all other things being equal)	[12, 13]
CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻ (карбонатная система) (carbonate system)	Высокая буферная щелочность High buffer alkalinity	Буферирование pH, конкуренция за Mg ²⁺ ; возможна потеря Mg в виде MgCO ₃ , снижение выхода струвита pH buffering, competition for Mg ²⁺ ; possible loss of Mg as MgCO ₃ , decreased struvite yield	[12]
SO ₄ ²⁻ (сульфат) (sulfate)	Избыток (SO ₄ /PO ₄ >> 1) Excess	Увеличение индукционного периода, небольшое снижение степени осаждения фосфора (без образования новых фаз) Increase in the induction period, slight decrease in the degree of phosphorus precipitation (without the formation of new phases)	[2, 12]
CO ₂ (углекислый газ) (carbon dioxide)	В любых концентрациях, смещающих pH <6,5 At any concentrations that shift pH <6.5	Невозможность образования струвита при низких значениях pH, потребность в дозировании щелочи Inability to form struvite at low pH values, requiring alkali dosing	[18, 19]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллизация струвита — эффективный метод извлечения азота и фосфора из СВ, однако наличие вторичных компонентов в высококонцентрированных стоках значительно влияет на процесс. Обзор показывает, что ионы кальция, железа, тяжелые металлы, карбонаты, сульфаты и растворенные органические вещества могут ингибировать образование струвита. Они либо вступают в конкуренцию, образуя другие труднорастворимые осадки, либо тормозят рост кристаллов через комплексообразование, адсорбцию или повышение ионной силы. Это снижает скорость кристаллизации, выход продукта и его качество. В то же время некоторые вещества стимулируют кристаллизацию или улучшают свойства осадка — например, малые дозы коагулянтов (Al³⁺), дисперсные частицы как центры кристалли-

зации, а также оптимальный ионный состав. Использование таких факторов позволяет адаптировать технологию под разные сточные воды. Практически это требует предварительной подготовки СВ перед осаждением струвита — удаления или маскировки ингибиторов: декальцинации (снижения Ca²⁺), удаления или окисления железа, осаждения тяжелых металлов, коагуляции для устранения растворенной органики. Биологические процессы, например анаммокс, при правильном контроле могут удалять избыток органики и карбонатов, а также аммоний, создавая условия для эффективной кристаллизации [20].
Требуются дальнейшие экспериментальные исследования для уточнения оценки влияния каждого фактора в различных системах при осаждении струвита. Полученные новые данные целесообразно

интегрировать в математические модели осаждения струвита, чтобы учесть влияние вторичных компонентов на стадии проектирования технологий. Таким образом, учет ингибирующих и интенсифицирующих примесей при модификации метода кри-

сталлизации струвита позволит повысить эффективность и стабильность процессов восстановления азота и фосфора из высококонцентрированных сточных вод, обеспечивая получение более чистого и ценного в агрохимическом отношении струвита.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kozik A., Hutnik N., Piotrowski K., Mazienczuk A., Matynia A. Precipitation and crystallization of struvite from synthetic wastewater under stoichiometric conditions // *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2013. Vol. 3. Issue 4. Pp. 20–26. DOI: 10.4236/aces.2013.34B004
2. Saidou H., Korchef A., Moussa S.B., Amor M.B. Study of Cd^{2+} , Al^{3+} , and SO_4^{2-} ions influence on struvite precipitation from synthetic water by dissolved CO_2 degasification technique // *Open Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 5. Issue 3. Pp. 41–51. DOI: 10.4236/ojic.2015.53006
3. Yan J., Ma M., Li F. Phosphorus recovery via struvite crystallization in batch and fluidized-bed reactors: Roles of microplastics and dissolved organic matter // *Journal of Hazardous Materials*. 2024. Vol. 476. P. 135108. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135108
4. Wang S., Sun K., Xiang H., Zhao Z., Shi Y., Su L. et al. Biochar-seeded struvite precipitation for simultaneous nutrient recovery and chemical oxygen demand removal in leachate: From laboratory to pilot scale // *Frontiers in Chemistry*. 2022. Vol. 10. DOI: 10.3389/fchem.2022.990321
5. Krishnamoorthy N., Nzediegwu C., Mao X., Zeng H., Paramasivan B., Chang S.X. Biochar seeding properties affect struvite crystallization for soil application // *Soil & Environmental Health*. 2023. Vol. 1. Issue 2. P. 100015. DOI: 10.1016/j.seh.2023.100015
6. Yan H., Shih K. Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis // *Water Research*. 2016. Vol. 95. Pp. 310–318. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.032
7. Aleta P., Parikh S.J., Silchuk A.P., Scow K.M., Park M., Kim S. The effect of organic matter on the removal of phosphorus through precipitation as struvite and calcium phosphate in synthetic dairy wastewater // *Membrane Water Treatment*. 2018. Vol. 9. Issue 3. Pp. 163–172. DOI: 10.12989/mwt.2018.9.3.163
8. Wu Y., Li J., Ma J., Xu L., Song X., Ding J. et al. Effects of ferric chloride on waste activated sludge and slaughterhouse waste anaerobic co-digestion // *Renewable Energy*. 2025. Vol. 239. P. 122121. DOI: 10.1016/j.renene.2024.122121
9. Perwitasari D.S., Muryanto S., Schmahl W.W., Jamari J., Bayuseno A.P. A kinetic and structural analysis of the effects of Ca- and Fe ions on struvite crystal growth // *Solid State Sciences*. 2022. Vol. 134. P. 107062. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2022.107062
10. Muryanto S., Bayuseno A.P. Influence of Cu^{2+} and Zn^{2+} as additives on crystallization kinetics and morphology of struvite // *Powder Technology*. 2014. Vol. 253. Pp. 602–607. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.12.027
11. Wang W., Xin X., Li B., Huang H., Liu X., Song L. et al. Effect of organics on Cu and Cr in recovered struvite from synthetic swine wastewater // *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 360. P. 132186. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132186
12. Kabdaşlı I., Parsons S.A., Tünay O. Effect of major ions on induction time of struvite precipitation // *Croatica Chemica Acta*. 2006. Vol. 79. Issue 2. Pp. 243–251.
13. Dewar A.B., Mack G.E., Swansburg K.B. Effect of sodium hexametaphosphate on quality and the development of struvite in “chicken haddie” // Technical Report No. 6. Halifax (NS) : Applied Research and Development Laboratory, Inspection Branch, Department of Fisheries and Forestry; Ottawa : Queen’s Printer for Canada, 1970. 22 p.
14. Chen R.F., Liu T., Rong H.W., Zhong H.T., Wei C.H. Effect of organic substances on nutrients recovery by struvite electrochemical precipitation from synthetic anaerobically treated swine wastewater // *Membranes*. 2021. Vol. 11. Issue 8. P. 594. DOI: 10.3390/membranes11080594
15. Wei L., Hong T., Cui K., Chen T., Zhou Y., Zhao Y. et al. Probing the effect of humic acid on the nucleation and growth kinetics of struvite by constant composition technique // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 378. P. 122130. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122130
16. Zhang Q., Zhao S., Ye X., Xiao W. Effects of organic substances on struvite crystallization and recovery // *Desalination and Water Treatment*. 2016. Vol. 57. Issue 23. Pp. 10924–10933. DOI: 10.1080/19443994.2015.1040850
17. Song Y., Dai Y., Hu Q., Yu X., Qian F. Effects of three kinds of organic acids on phosphorus recovery by magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization from synthetic swine wastewater // *Chemosphere*. 2014. Vol. 101. Pp. 41–48. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.019

18. Saidou H., Korchef A., Ben Moussa S., Ben Amor M. Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: Impact of the airflow rate and pH // *Chemosphere*. 2009. Vol. 74. Issue 2. Pp. 338–343. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.081

19. Korchef A., Saidou H., Ben Amor M. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations // *Journal of Hazardous Materials*.

2011. Vol. 186. Issue 1. Pp. 602–613. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.045

20. Hassan P., Mavinic D.S., Rezania B., Kelly H., Lo K.V. ANAMMOX combined with struvite crystallization: A sustainable solution for nitrogen and phosphorus removal and recovery from side stream processes // *Proceedings of the Water Environment Federation*. 2013. Issue 4. Pp. 318–327. DOI: 10.2175/193864713-813525572

Поступила в редакцию 19 сентября 2025 г.

Принята в доработанном виде 28 сентября 2025 г.

Одобрена для публикации 28 сентября 2025 г.

ОБ АВТОРАХ: **Виталий Сергеевич Липатов** — аспирант кафедры строительства систем и сооружений водоснабжения и водоотведения; **Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе (МГРИ)**; 117485, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 23; vitalylipatov@mail.ru;

Елена Сергеевна Гогина — кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой строительства систем и сооружений водоснабжения и водоотведения; **Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе (МГРИ)**; 117485, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 23; РИНЦ ID: 298730, Scopus: 55841908100, ResearcherID: P-7887-2015, ORCID: 0000-0003-4893-8922; goginaes@mgri.ru.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

REFERENCES

1. Kozik A., Hutnik N., Piotrowski K., Mazienczuk A., Matynia A. Precipitation and crystallization of struvite from synthetic wastewater under stoichiometric conditions. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 2013; 3(4):20–26. DOI: 10.4236/aces.2013.34B004

2. Saidou H., Korchef A., Moussa S.B., Amor M.B. Study of Cd²⁺, Al³⁺, and SO₄²⁻ ions influence on struvite precipitation from synthetic water by dissolved CO₂ degasification technique. *Open Journal of Inorganic Chemistry*. 2015; 5(3):41–51. DOI: 10.4236/ojic.2015.53006

3. Yan J., Ma M., Li F. Phosphorus recovery via struvite crystallization in batch and fluidized-bed reactors: Roles of microplastics and dissolved organic matter. *Journal of Hazardous Materials*. 2024; 476:135108. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135108

4. Wang S., Sun K., Xiang H., Zhao Z., Shi Y., Su L. et al. Biochar-seeded struvite precipitation for simultaneous nutrient recovery and chemical oxygen demand removal in leachate: From laboratory to pilot scale. *Frontiers in Chemistry*. 2022; 10. DOI: 10.3389/fchem.2022.990321

5. Krishnamoorthy N., Nzediegwu C., Mao X., Zeng H., Paramasivan B., Chang S.X. Biochar seeding properties affect struvite crystallization for soil application. *Soil & Environmental Health*. 2023; 1(2):100015. DOI: 10.1016/j.seh.2023.100015

6. Yan H., Shih K. Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis. *Water*

Research. 2016; 95:310–318. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.032

7. Aleta P., Parikh S.J., Silchuk A.P., Scow K.M., Park M., Kim S. The effect of organic matter on the removal of phosphorus through precipitation as struvite and calcium phosphate in synthetic dairy wastewater. *Membrane Water Treatment*. 2018; 9(3):163–172. DOI: 10.12989/mwt.2018.9.3.163

8. Wu Y., Li J., Ma J., Xu L., Song X., Ding J. et al. Effects of ferric chloride on waste activated sludge and slaughterhouse waste anaerobic co-digestion. *Renewable Energy*. 2025; 239:122121. DOI: 10.1016/j.renene.2024.122121

9. Perwitasari D.S., Muryanto S., Schmahl W.W., Jamari J., Bayuseno A.P. A kinetic and structural analysis of the effects of Ca- and Fe ions on struvite crystal growth. *Solid State Sciences*. 2022; 134:107062. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2022.107062

10. Muryanto S., Bayuseno A.P. Influence of Cu²⁺ and Zn²⁺ as additives on crystallization kinetics and morphology of struvite. *Powder Technology*. 2014; 253:602–607. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.12.027

11. Wang W., Xin X., Li B., Huang H., Liu X., Song L. et al. Effect of organics on Cu and Cr in recovered struvite from synthetic swine wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 2022; 360:132186. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.132186

12. Kabdaşlı I., Parsons S.A., Tünay O. Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. *Croatica Chemica Acta*. 2006; 79(2):243–251

13. Dewar A.B., Mack G.E., Swansburg K.B. *Effect of sodium hexametaphosphate on quality and the development of struvite in "chicken haddie"*. Technical Report No. 6. Halifax (NS), Applied Research and Development Laboratory, Inspection Branch, Department of Fisheries and Forestry; Ottawa, Queen's Printer for Canada, 1970; 22.
14. Chen R.F., Liu T., Rong H.W., Zhong H.T., Wei C.H. Effect of organic substances on nutrients recovery by struvite electrochemical precipitation from synthetic anaerobically treated swine wastewater. *Membranes*. 2021; 11(8):594. DOI: 10.3390/membranes11080594
15. Wei L., Hong T., Cui K., Chen T., Zhou Y., Zhao Y. et al. Probing the effect of humic acid on the nucleation and growth kinetics of struvite by constant composition technique. *Chemical Engineering Journal*. 2019; 378:122130. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122130
16. Zhang Q., Zhao S., Ye X., Xiao W. Effects of organic substances on struvite crystallization and recovery. *Desalination and Water Treatment*. 2016; 57(23):10924-10933. DOI: 10.1080/19443994.2015.1040850
17. Song Y., Dai Y., Hu Q., Yu X., Qian F. Effects of three kinds of organic acids on phosphorus recovery by magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization from synthetic swine wastewater. *Chemosphere*. 2014; 101:41-48. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.019
18. Saidou H., Korchef A., Ben Moussa S., Ben Amor M. Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: Impact of the airflow rate and pH. *Chemosphere*. 2009; 74(2):338-343. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.081
19. Korchef A., Saidou H., Ben Amor M. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations. *Journal of Hazardous Materials*. 2011; 186(1):602-613. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.045
20. Hassan P., Mavinic D.S., Rezaei B., Kelly H., Lo K.V. ANAMMOX combined with struvite crystallization: A sustainable solution for nitrogen and phosphorus removal and recovery from side stream processes. *Proceedings of the Water Environment Federation*. 2013; 4:318-327. DOI: 10.2175/193864713813525572

Received September 19, 2025.

Adopted in revised form on September 28, 2025.

Approved for publication on September 28, 2025.

B I O N O T E S : **Vitaly S. Lipatov** — postgraduate student of the Department of Construction of Water Supply and Sanitation Systems and Structures; **Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting (MGRI)**; 23 Miklukho-Maklaya st., Moscow, 117485, Russian Federation; vitalylipatov@mail.ru;

Elena S. Gogina — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Construction of Water Supply and Sanitation Systems and Structures; **Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting (MGRI)**; 23 Miklukho-Maklaya st., Moscow, 117485, Russian Federation; ID RSCI: 298730, Scopus: 55841908100, ResearcherID: P-7887-2015, ORCID: 0000-0003-4893-8922; goginaes@mgri.ru.

Contribution of the authors: all authors made an equivalent contribution to the preparation of the publication.

The authors declare no conflict of interest.