



Feasibility study of struvite production from Saravan landfill leachate

Mohammad Bagher Farhangi^{1✉}, Hamid Reza Zare Gildehi², Maryam Khalili Rad³, Nasrin Ghorbanzadeh⁴, Mohaddeseh Shirinzadeh⁵

1. Corresponding Author, Department of Soil Science, Faculty of Agricultural Science, University of Guilan, Rasht, Iran. Email:

m.farhangi@guilan.ac.ir

2. Department of Soil Science, Faculty of agriculture, Tehran University, Karaj, Iran. Email: hr.zaregildehi@ut.ac.ir

3. Soil Science Department, Faculty of Agricultural Science, University of Guilan, Rasht, Iran. Email: m.khalilirad@guilan.ac.ir

4. Department of Soil Science, Faculty of Agricultural Science, University of Guilan, Rasht, Iran. Email: nghorbanzadeh@guilan.ac.ir

5. Soil Science Department, Faculty of agriculture, Tehran University, Karaj, Iran. Email: m.shirinzadeh@ut.ac.ir

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: May. 22, 2022

Revised: July. 5, 2022

Accepted: July. 30, 2022

Published online: Sep. 23, 2022

Keywords:

Ammonium,
Optimization,
Phosphate,
Slow-release fertilizer.

ABSTRACT

High concentrations of ammonium and phosphate in leachate allow producing the struvite mineral ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), which is a valuable slow-release fertilizer in agriculture. In this study, the possibility of struvite precipitation from the Saravan landfill leachate was considered. The research was conducted in the Soil Sciences Department of the University of Guilan in 1400. Leachate was sampled and the concentration of ammonium, phosphate and magnesium ions in the leachate was measured. Struvite precipitation was evaluated in three molar ratios 1:1:1, 1:1.2:1.2, and 2.5:2:1 of $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ and at two different pHs; 9 and 9.5. Since, the amount of ammonium in the leachate was much higher than magnesium and phosphate, the tested molar ratios were established based on the ammonium concentration and the magnesium and phosphate concentrations were adjusted by magnesium chloride ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) and phosphoric acid (H_3PO_4), respectively. XRD and FTIR analysis were used to assess the precipitated struvite mineralogy. The position and intensity of the peaks in the precipitate formed in all treatments were in good agreement with the standard struvite peak, which confirmed the precipitation of this mineral. FT-IR analysis showed the spectrum of struvite mineral in all tested molar ratios. Comparison of the formed precipitate showed that at pH= 9.5 the amount of struvite formed in molar ratios of 1:1:1, and 1:1.2:1.2 of $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ was more than that at pH=9. Removal of ammonium from the leachate at pH=9.5 and in molar ratios of 2.5:2:1, 1:1.2:1.2, and 1: 1: 1 was 45.5, 39.7 and 32.7%, respectively. Therefore, the use of resources such as landfill leachate in the struvite production, while removing ammonium, can reduce the production cost of this fertilizer.

Cite this article: Farhangi, M. B., Zare Gildehi, H. R., Khalili Rad, M., Ghorbanzadeh, N., & Shirinzadeh, M. (2022). Feasibility study -of struvite production from Saravan landfill leachate, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 53 (7), 1517-1530.

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.



DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.343478.669273>

امکان سنجی تولید استروویت از شیرابه دفن گاه سراوان

محمدباقر فرهنگی^۱، حمیدرضا زارع گیلدهی^۲، مریم خلیلی راد^۳، نسرين قربان زاده^۴، محدثه شیرین زاده^۵۱. نویسنده مسئول، گروه علوم خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران. ایمیل: m.farhangi@guilan.ac.ir۲. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. ایمیل: hr.zareguildehi@ut.ac.ir۳. گروه علوم خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران. ایمیل: m_khalilrad@guilan.ac.ir۴. گروه علوم خاک، دانشکده علوم کشاورزی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران. ایمیل: nghorbanzadeh@guilan.ac.ir۵. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. ایمیل: m.shirinzadeh@ut.ac.ir

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۳/۱

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۴/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۵/۸

تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۷/۱

واژه‌های کلیدی:

آمونیم،

بهینه‌سازی،

فسفات،

کود کندرها.

غلظت‌های زیاد آمونیم و فسفات در شیرابه، امکان تولید کانی استروویت ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) که یک کود کندرهای ارزشمند در کشاورزی شناخته می‌شود را فراهم می‌کند. در این پژوهش امکان تولید رسوب استروویت از شیرابه دفن گاه سراوان بررسی شد. پژوهش در گروه علوم خاک دانشگاه گیلان و در سال ۱۴۰۰ انجام شد. نمونه برداری از شیرابه انجام شد و غلظت یون‌های آمونیم، فسفات و منیزیم در آن اندازه‌گیری شد. تشکیل رسوب استروویت در سه نسبت مولی ۱:۱:۱، ۱:۱/۲:۱/۲ و ۲/۵:۲:۱ از $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ و در دو pH متفاوت ۹ و ۹/۵ بررسی شد. از آنجا که مقدار آمونیم در شیرابه بسیار بیشتر از منیزیم و فسفات بود، نسبت‌های مولی مورد آزمایش بر اساس غلظت آمونیم محاسبه شد و برای تنظیم غلظت‌های منیزیم و فسفات به ترتیب از نمک کلرید منیزیم ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) و اسید فسفریک (H_3PO_4) استفاده شد. بررسی ویژگی‌های استروویت تشکیل شده با آنالیز XRD و FTIR انجام شد. موقعیت و شدت پیک‌ها در رسوب‌های تشکیل شده در همه تیمارها تطابق خوبی با پیک استاندارد استروویت داشت که رسوب این کانی را تایید کرد. آنالیز FT-IR طیف کریستال استروویت در همه نسبت‌های مولی بررسی شده را نشان داد. مقایسه رسوب تشکیل شده نشان داد که در pH ۹/۵ مقدار استروویت تشکیل شده در نسبت‌های مولی ۱:۱:۱ و ۱:۱/۲:۱/۲ از $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ بیشتر از pH ۹ بود. حذف آمونیم در pH ۹/۵ و در نسبت‌های مولی ۲/۵:۲:۱، ۱:۱/۲:۱/۲ و ۱:۱:۱ از شیرابه به ترتیب ۴۵/۵، ۳۹/۷ و ۳۲/۷ درصد بود. بنابراین، استفاده از منابعی مانند شیرابه دفن گاه زباله در تولید استروویت، ضمن حذف آمونیم می‌تواند هزینه تولید این کود را کاهش دهد.

استناد: فرهنگی، محمدباقر؛ زارع گیلدهی، حمیدرضا؛ خلیلی راد، مریم؛ قربان زاده، نسرين؛ شیرین زاده، محدثه (۱۴۰۱). امکان سنجی تولید استروویت از شیرابه دفن گاه سراوان. *مجله تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۳ (۷)، ۱۵۳۰-۱۵۱۷.

DOI: <http://doi.org/10.22059/ijswr.2022.343478.669273>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

مقدمه

براساس پیش‌بینی‌ها، تولید جهانی زباله‌های جامد شهری به دنبال رشد اقتصادی، شهرنشینی، رشد جمعیت و تغییر سبک زندگی تا سال ۲۰۲۵ به ۲/۲ میلیارد متریک تن افزایش خواهد یافت (Kaza et al., 2018). با توجه به این‌که دفع بیش از ۹۵ درصد از کل زباله‌های جامد شهری در سراسر جهان از طریق دفن کردن آن‌ها در محوطه‌های باز انجام می‌شود، مدیریت این پسماندها به یکی از چالش‌های اصلی در جهان تبدیل شده است (Wijekoon et al., 2022).

شیرابه دفن گاه زباله یک محصول جانبی حاصل از زباله‌های جامد شهری^۱ (MSW) است که از تجزیه مواد دفن گاه و زهکشی ناشی از نزولات جوی تولید می‌شود و به دلیل وجود آلاینده‌هایی مانند مواد آلی محلول، ترکیب‌های آلی زیست‌بیگانه، فلزهای سنگین و آمونیوم یک مایع به شدت خطرناک محسوب می‌شود (Wu et al., 2018). تخلیه مستقیم یا نشت اتفاقی شیرابه دفن گاه زباله می‌تواند سبب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و در نهایت نگرانی‌های زیست محیطی و بهداشتی شود (Butt et al., 2017). بنابراین، تصفیه مناسب شیرابه دفن گاه امری کاملاً ضروری است. با این وجود بسیاری از ترکیب‌های موجود در شیرابه‌های دفن گاه را می‌توان به عنوان منابع قابل استفاده دوباره بازیابی نمود (Wu et al., 2018). به عنوان مثال غلظت‌های زیاد $\text{NH}_4^+\text{-N}$ و $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ در شیرابه، امکان تولید کانی استروویت^۲ ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) را فراهم می‌کند. استروویت یک کانی کریستالی دارای منیزیم، آمونیوم و فسفات است که به عنوان منیزیم آمونیوم فسفات^۳ (MAP) نیز شناخته می‌شود. در شرایط بهینه، Mg^{2+} ، NH_4^+ و PO_4^{3-} در نسبت مولی ۱:۱:۱ واکنش داده و بلورهای استروویت را تشکیل می‌دهند (Buchanan et al., 1994).

این کانی به سبب دارا بودن مقادیر بالای نیتروژن، فسفر و منیزیم به عنوان یک کود کندرهای ارزشمند شناخته می‌شود. برای تشکیل این کانی منابع فسفر مانند H_3PO_4 ، KH_2PO_4 و Na_2HPO_4 و منابع منیزیم مانند MgCl_2 ، MgSO_4 ، MgO و MgCO_3 به شیرابه افزوده می‌شود و فسفر و منیزیم به همراه آمونیوم موجود در شیرابه به شکل کانی استروویت رسوب می‌کند. همچنین از خاکستر چوب و نمک دریا نیز به عنوان منابع منیزیم و فسفر در تشکیل استروویت استفاده شده است (Wu et al., 2018). برای تولید رسوب استروویت از پساب ضایعات مختلف مانند کود مرغی و گاوی، شیرابه دفن گاه زباله و فاضلاب کشتارگاه استفاده شده است (Yilmazel & Demirer, 2011). بنابراین، در مقایسه با کودهای شیمیایی دیگر، استروویت ضمن تولید محصول برابر پیامدهای منفی کمتری از دید حضور فسفر در رواناب و زهاب کشاورزی دارد. از آنجا که حلالیت استروویت کم است، می‌تواند به عنوان یک بافر در خاک عمل نماید و مواد غذایی را مطابق با حلالیت و نیازهای گیاه آزاد کند. استروویت می‌تواند بین ۱۱ تا ۲۶ درصد فسفر داشته باشد که تنها ۲ درصد آن محلول در آب است. یعنی اینکه استروویت پس از استفاده در خاک پتانسیل آب‌شویی کمی دارد و فسفر از این راه هدر نمی‌رود (Wu et al., 2018). استروویت برای نخستین بار در سال ۱۹۵۷ به عنوان کود به کار رفت. در هلند، آلمان، کانادا و بلژیک نیز شرکت‌های مختلفی به تجاری سازی استروویت پرداخته‌اند. بازیابی موفقیت‌آمیز عناصر غذایی (P و N) از زهاب مزارع کشاورزی از طریق استروویت در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. در برزیل از سال ۱۹۹۲ زباله جامد شهری را به دفن گاه ویژه‌ای برده و از شیرابه آن استروویت تهیه می‌کنند. این شهر ۴۰۰ هزار مترمربع وسعت دارد و روزانه حدود ۲۵۰ متر مکعب شیرابه از زباله‌های جامد شهری آن تولید می‌شود (Tonetti et al., 2016). بازیابی استروویت در کشور چین و همین‌طور در شیرابه دفن گاه زباله واقع در ایالت ویرجینای آمریکا انجام گرفته که در آن به بهبود بازیابی منیزیم از شیرابه در استروویت از راه پیش تیمار شیرابه با کلسیم و کاهش هم‌زمان حجم شیرابه به روش اسمز مستقیم پرداخته شده است (Wu et al., 2018).

پژوهش‌های بسیاری در ارتباط با تعیین پارامترهای کلیدی موثر بر فرایند تولید رسوب استروویت شامل pH و نسبت‌های استوکیومتری $\text{Mg}:\text{NH}_4\text{-N}:\text{PO}_4\text{-P}$ که می‌توانند بر کارایی حذف $\text{NH}_4^+\text{-N}$ و $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ در شیرابه، تاثیرگذار باشند انجام شده است (Kim et al., 2017; Gong et al., 2018; Luo et al., 2019). کارایی حذف فسفر طی تشکیل رسوب استروویت در نسبت‌های ۱:۱:۱ تا ۱:۵:۱ $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ در محدوده pH ۸/۵ تا ۹/۵ در حدود ۶۷ تا ۹۵ درصد گزارش شده است (Wu et al., 2014; Huang et al., 2014). (Huang et al., 2014). گزارش کردند که بیشتر از ۹۲ درصد آمونیوم موجود در شیرابه در pH برابر با ۹ و نسبت مولی ۱:۱:۵ حذف شد. سرعت تکان دادن (Rodlia et al., 2020)، درجه حرارت (Li et al., 2019) و حضور سایر یون‌ها مانند کلسیم، فلوراید و پتاسیم به دلیل تشکیل

1 Municipal solid waste

2 Struvite

3 Magnesium ammonium phosphate



ناخالصی‌هایی مانند فسفات کلسیم، K- استروویت و فلوراید منیزیم نیز در فرایند تشکیل رسوب استروویت دارای اهمیت هستند. ترکیب‌های آلی مانند اسید سیتریک و اسید هیومیک نیز می‌توانند از طریق پیوند در مکان‌های فعال منیزیم مانع از تشکیل رسوب استروویت شوند (Li et al., 2019).

از آنجایی که استرویت دارای عناصر غذایی ضروری برای رشد گیاه مانند نیتروژن و فسفر است می‌تواند در کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد (Li et al., 2019). علاوه بر این، حلالیت کم استروویت سبب رها شدن آهسته این عناصر در خاک می‌شود که این امر افزون بر این که امکان رشد بهینه گیاه را در طول زمان فراهم می‌کند، مانع از بروز پدیده‌های زیان‌بار ناشی از مصرف بیش از اندازه این عناصر در خاک می‌شود (Zhang et al., 2017). در نهایت، رسوب استروویت از شیرابه زباله و فاضلاب، می‌تواند عناصر غذایی را که در شرایط عادی در محیط پراکنده می‌شوند، بازیابی و از آسیب‌های زیست‌محیطی و اقتصادی جلوگیری نماید (Peng et al., 2018). بر اساس برآورد ژانگ و همکاران (Zhang et al., 2017) به ازای هر ۱۰۰ متر مکعب فاضلاب دامی تیمار شده، تا یک کیلوگرم استرویت را می‌توان بازیابی کرد. مواد غذایی استروویت با سرعت کمتری در مقایسه با دیگر کودها آزاد می‌شود و ناخالصی‌های موجود در آن دو تا سه برابر کمتر از سایر کودهای تجاری است. علاوه بر این هم‌زمان دارای عناصر غذایی فسفر، نیتروژن و منیزیم می‌باشد (Barbosa et al., 2016). پژوهش‌هایی نیز به منظور ارزیابی اثرات استرویت بازیابی شده از فاضلاب به عنوان کود بر رشد گیاه انجام شده است (Li & Zhao, 2003; Siciliano, 2016).

روزانه بیش از ۷۰۰ تن زباله بدون هیچ گونه تیمار اولیه در منطقه جنگلی سراوان دفن می‌شود. در روزهای خشک سال در هر ثانیه ۴-۵ لیتر و در روزهای بارانی حدود ۱۸ لیتر شیرابه در این دفن‌گاه تولید می‌شود (Saadat et al., 2022) که دارای مقادیر قابل توجهی از یون‌های آمونیوم، فسفات و منیزیم می‌باشد که می‌تواند به صورت استروویت بازیابی و به عنوان یک کودکند رها در کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد. با وجود پژوهش‌های مختلف در مورد پالایش شیرابه سراوان، پتانسیل تولید استروویت از آن تاکنون بررسی نشده است، بنابراین، در این پژوهش امکان تولید رسوب استروویت از شیرابه دفن‌گاه سراوان در دو pH و سه نسبت مولی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش

این پژوهش در زمستان ۱۴۰۰ و در گروه علوم خاک دانشگاه گیلان انجام شده است.

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های شیرابه

نمونه‌برداری شیرابه از بخش شمالی دفن‌گاه پسماند سراوان (۳۷° و ۴۹° شرقی و ۳۷° و ۴۱° شمالی) واقع در ۲۰ کیلومتری جنوب شهر رشت- استان گیلان و در فصل تابستان انجام شد. ارتفاع این منطقه از سطح دریا ۷۰ متر و میانگین بارندگی و دمای سالانه آن به ترتیب ۱۳۵۹ میلی‌متر و ۱۵/۹ درجه سلسیوس است. روزانه بیش از ۷۰۰ تن زباله به صورت غیراصولی و بدون هیچ‌گونه تیمار اولیه در دفن‌گاه سراوان تخلیه می‌شود (Saadat et al., 2022).

برای انجام آزمایش ابتدا ۲۰ لیتر شیرابه خام از دفن‌گاه سراوان نمونه‌برداری شد. نمونه به آزمایشگاه منتقل و تا زمان آزمایش در یخچال (۴ درجه سلسیوس) نگهداری شد. ویژگی‌های کلی شیرابه مانند pH، رنگ، کدورت، کل نمک‌های محلول، BOD و COD به روش‌های استاندارد اندازه‌گیری شد. غلظت کاتیون‌ها مانند کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، لیتیم و آمونیوم و آنیون‌های فسفات، نترات، نیتريت، سولفات، کلراید و فلوراید به وسیله دستگاه یون کروماتوگرافی (مدل IC850-Metrohm) و غلظت کل فلزهای سنگین شامل آهن، کبالت، نیکل، سلنیوم، مس، روی، منگنز، کادمیوم، سرب، کروم و قلع توسط دستگاه جذب اتمی (مدل Varian-AA220) اندازه‌گیری شدند (Barid, 2017).

پیش‌تیمار شیرابه برای تشکیل رسوب استروویت

برای حذف ناخالصی‌های جامد ابتدا شیرابه با کاغذ صافی سلولزی فیلتر شد. با توجه به محاسبه نسبت مولی کلسیم به منیزیم در شیرابه مورد آزمایش که کمتر از ۰/۵ بود (جدول ۱) نیازی به حذف اثرات ناشی از تداخل کلسیم وجود نداشت. در صورت وجود تداخل کلسیم در تشکیل رسوب استروویت می‌توان از نمک کربنات سدیم (Na_2CO_3) برای رسوب آن به شکل کربنات کلسیم استفاده نمود (Hao et al., 2013).

تعیین بهترین pH و نسبت مولی برای رسوب استروویت

در شرایط بهینه، Mg^{2+} ، NH_4^+ و PO_4^{3-} در نسبت مولی ۱:۱:۱ واکنش داده و بلورهای استروویت را طبق معادله ۱ تشکیل می‌دهند (Buchanan *et al.*, 1994). اما تغییر نسبت‌های مولی نیز منجر به تشکیل استروویت خواهد شد.



در این پژوهش سه نسبت مولی ۱:۱:۱، ۱:۱/۲:۱/۲ و ۲/۵:۲:۱ از $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ در دو pH متفاوت ۹ و ۹/۵ برای تشکیل رسوب استروویت بررسی شد. ابتدا ۳۰۰ میلی‌لیتر شیرابه در ارلن‌های ۵۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس باتوجه به غلظت آمونیوم، منیزیم و فسفات موجود در شیرابه نسبت‌های مولی مورد آزمایش بر اساس غلظت آمونیوم که بالاترین مقدار در شیرابه بود (جدول ۱)، تنظیم شد. برای جبران غلظت‌های منیزیم و فسفات در نسبت‌های مولی گفته شده به ترتیب از نمک کلرید منیزیم ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) و اسید فسفریک (H_3PO_4) استفاده شد (Siciliano *et al.*, 2020).

برای تنظیم pH شیرابه از محلول سود ۴۰ درصد و اسید کلریدیک استفاده شد. شیرابه خام اولیه و همچنین شیرابه خام پس از تنظیم pH در ۹ و ۹/۵ (بدون افزودن نمک کلرید منیزیم و اسید فسفریک) به عنوان تیمارهای شاهد در نظر گرفته شدند. برای تشکیل رسوب، ارلن‌ها در انکوباتور شیکردار (۱۰۰ دور در دقیقه؛ ۲۵ درجه سلسیوس) به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شدند. پس از آن رسوب تشکیل شده با سانتریفیوژ کردن (۱۵۰۰ دور در دقیقه) سوسپانسیون‌ها به مدت ۵ دقیقه جداسازی و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شدند.

رسوب تشکیل شده ابتدا وزن شد و برای بررسی تشکیل کانی استروویت و خلوص آن آنالیز XRD و FT-IR روی نمونه‌های رسوب انجام شد. با توجه به بیشتر بودن وزن رسوب تشکیل شده در pH ۹/۵، مقدار آمونیوم، فسفات و منیزیم در محلول رویی با استفاده از دستگاه یون کروماتوگرافی (مدل IC850-Metrohm) اندازه‌گیری و درصد حذف آمونیوم، فسفات و منیزیم از شیرابه محاسبه شد.

آنالیز آماری

همه آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شدند. آنالیز داده‌های جرم رسوب تشکیل شده در هر سه نسبت مولی و دو pH بررسی شده به روش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. داده‌های مربوط به درصد حذف آمونیوم، فسفات و منیزیم بین سه نسبت مولی بررسی شده در pH=۹/۵ به روش طرح کاملاً تصادفی آنالیز شد. مقایسه میانگین‌ها نیز به روش توکی ($p < 0.05$) توسط نرم‌افزار SAS انجام شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های شیرابه مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. نسبت BOD/COD در شیرابه پایین بود که بیانگر مقدار کم ترکیب‌های قابل تجزیه می‌باشد. مقدار نیتروژن آمونیومی در شیرابه در مقایسه با منیزیم و فسفات بسیار بیشتر بود که به روشنی ضرورت افزودن مقادیر زیادی نمک‌های فسفات و منیزیم را برای تولید رسوب استروویت مشخص می‌کند. علاوه بر این سایر نمک‌های دارای فسفر و منیزیم مانند فسفات‌های کلسیم و منیزیم نیز می‌توانند در شیرابه رسوب نمایند که تشکیل این محصولات بخشی از منیزیم و فسفات فراهم برای تشکیل استروویت را حذف می‌کند (Siciliano, 2016; Siciliano *et al.*, 2020).

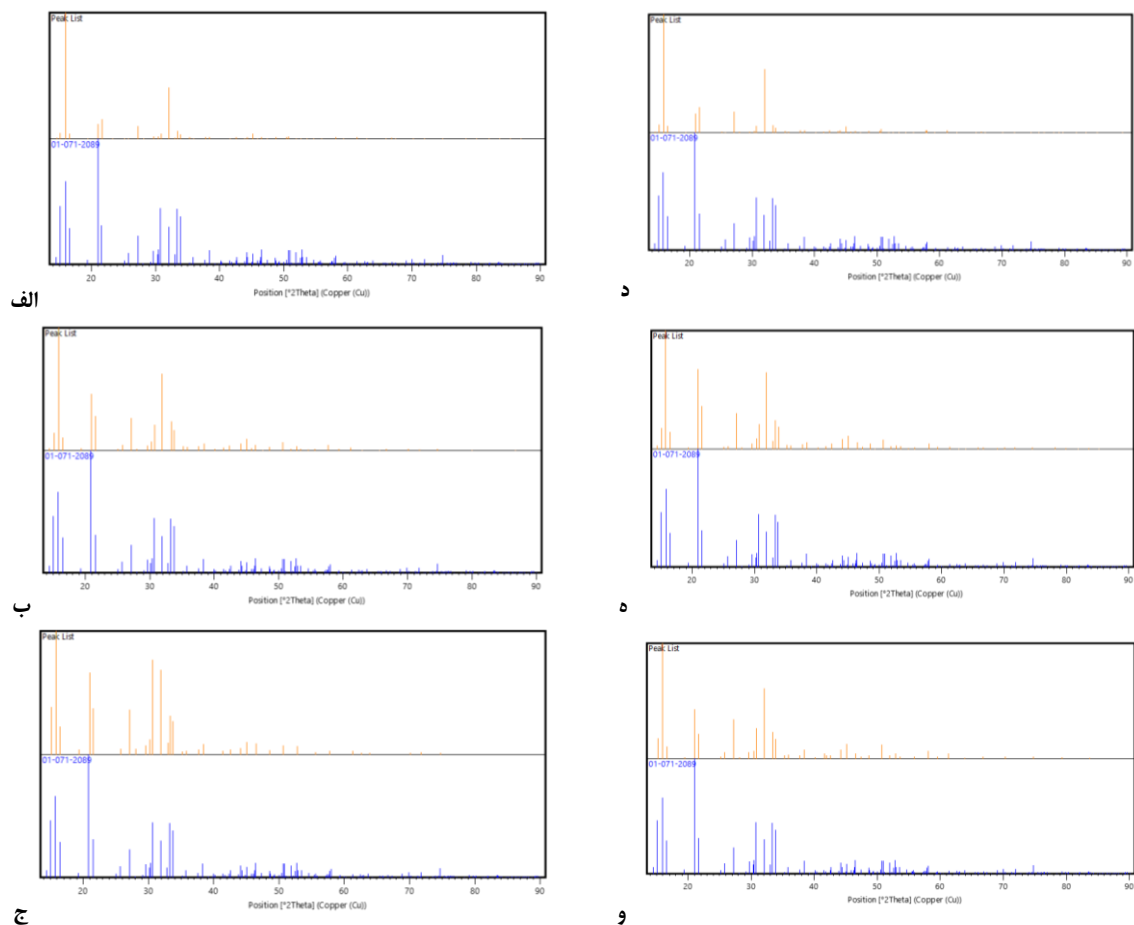
بررسی رسوب تشکیل شده با پراش اشعه ایکس (XRD)

دیگرام پراش اشعه ایکس نمونه‌های رسوب در نسبت‌های مولی متفاوت $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ در دو pH مورد مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. موقعیت و شدت پیک‌ها در رسوب‌های تشکیل شده در تمامی نسبت‌های مولی تطابق خوبی با پیک استاندارد استروویت داشت که رسوب این کانی را تایید می‌نماید. کریستال نوعی استروویت از ارتوفسفات (PO_4^{3-})، منیزیم (Mg^{2+}) و یون‌های تک یا دو ظرفیتی مانند آمونیاک (NH_4^+)، پتاسیم (K^+) و سدیم (Na^+) تشکیل شده‌اند (Huang *et al.*, 2019). فسفات آمونیوم منیزیم ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) رایج‌ترین و پایدارترین شکلی است که با ساختار منشوری اورتورومبیک^۱ سفید کریستالی مشخص می‌شود و آن را می‌توان با آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با مقایسه دیفرکتوگرام^۲ جامد تحت بررسی با ترکیب خالص شناسایی کرد (Siciliano, 2016; Siciliano *et al.*, 2020).

جدول ۱. ویژگی‌های شیرابه مورد بررسی

مقدار	پارامتر	مقدار	پارامتر
ND	روی	۹/۲۷	pH
۰/۸۳	لیتیم	۵	رنگ
۰/۳۲۳	مس	۷۳۰۰	کدورت
۰/۲۲۵	سرب	۲۳۳۰	COD
۰/۱۳۸	کروم	۱۰۲۳	BOD
۰/۰۰۰۷	کادمیوم	۴۷۸۲	TDS
۰/۰۷۳	کبالت	۱۰۴۰	آمونیم
۰/۲۷	نیکل	۵۱۰	کلسیم
ND	سلنیوم	۱۰۹	منیزیم
۴۵/۹	نیتريت	۱۲۹۰	سدیم
۸۷/۶	نیترات	۶۰۹/۲	پتاسیم
۱۰۷/۴	فسفات	۳/۴۸۸	آهن
۲۲/۸	فلوراید	۰/۰۹۲	منگنز
۷۰۴/۷	کلراید	۲۷/۳	سولفات

COD: اکسیژن خواهی شیمیایی، BOD: اکسیژن خواهی زیستی، TDS: غلظت کل نمک‌های محلول، رنگ بر حسب CU، کدورت بر حسب NTU و سایر پارامترها به جز pH دارای واحد mg L^{-1} می‌باشند. ND به معنی غیرقابل تشخیص می‌باشد.



شکل ۱. پراش پرتو ایکس نمونه‌های رسوب در pH ۹ (ب، ج) و pH ۹/۵ (د، ه) در نسبت‌های مولی $[\text{NH}_4^+]:[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ ۱:۱/۲:۱/۲ و ۱:۱/۲:۱/۲ و ۱:۱:۱

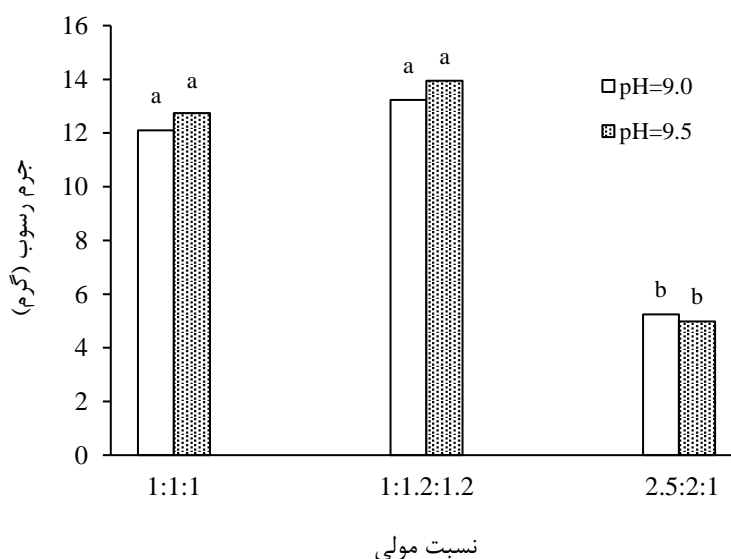
تأثیر pH بر تشکیل رسوب

در شکل ۲ مقدار رسوب تولیدی در نسبت مولی $[\text{NH}_4^+]:[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ ۱:۱/۲:۱/۲ در pH ۹/۵ نشان داده شده است. در شکل ۳ تأثیر

pH بر مقدار رسوب استروویت در نسبت‌های مولی متفاوت نشان داده شده است. تشکیل نشدن رسوب استروویت در دو تیمار شاهد بیانگر آن است که بدون افزودن منابع منیزیم و فسفر و تنها با تغییر pH شرایط برای تشکیل این رسوب فراهم نیست. درحالی‌که پس از افزودن این منابع، بیشترین و کمترین مقدار رسوب به ترتیب در نسبت‌های مولی $1:1/2:1/2$ و $2/5:2:1$ $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ دیده شد. پس از تشکیل رسوب استروویت، از آن‌جایی‌که استروویت چگالی بالاتری نسبت به آب دارد، جداسازی آن از شیرابه به آسانی امکان‌پذیر است. افزون بر این، استروویت در شرایط قلیایی مانند این پژوهش حلالیت کم و در شرایط اسیدی حلالیت نسبتاً بالایی دارد (Ryu *et al.*, 2020). مقایسه مقدار رسوب تشکیل شده در دو pH بررسی شده نشان داد که در $pH=9/5$ مقدار استروویت تشکیل شده در نسبت‌های مولی $1:1:1$ و $1:1/2:1/2$ $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ بیشتر از $pH=9$ بود در حالی‌که در نسبت مولی $2/5:2:1$ کمتر بود. به طور کلی pH می‌تواند بر روی فعالیت یون‌ها و همچنین حلالیت استروویت اثرگذار باشد. در بسیاری از پژوهش‌ها حداکثر pH برای تشکیل رسوب استروویت از پساب ۹ در نظر گرفته شده است تا از هدررفت آمونیوم به شکل آمونیاک جلوگیری شود (Yilmazel & Demirer, 2011; Huang *et al.*, 2016). با این حال، Siciliano *et al.* (2013) گزارش کردند که $pH=10$ بهترین شرایط را برای تشکیل رسوب استروویت در شیرابه فراهم می‌کند.



شکل ۲. مقدار رسوب تشکیل شده در نسبت مولی $1:1/2:1/2$ $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ در $pH=9/5$.



شکل ۳. مقدار تشکیل رسوب در نسبت‌های مولی مختلف $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ در دو pH ۹ و ۹/۵. حروف متفاوت روی ستون‌ها نشان‌دهنده معنی‌دار بودن تفاوت میانگین‌ها می‌باشد ($p < 0/05$).

حذف آمونیوم، فسفات و منیزیم

افزودن منابع فسفر و منیزیم و ایجاد نسبت‌های مولی $2/5:2:1$ ، $1:1/2:1/2$ و $1:1:1$ $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ در شیرابه در $pH=9/5$ به

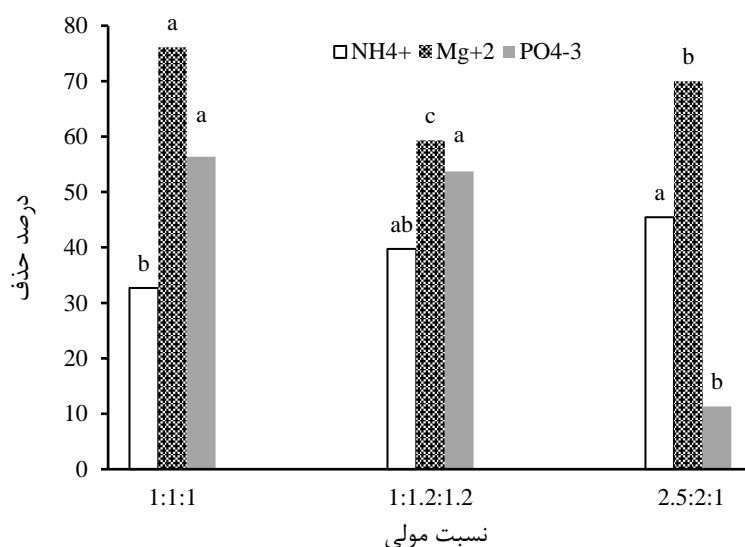


ترتیب سبب حذف ۴۵/۵، ۳۹/۷ و ۳۲/۷ درصدی آمونیوم شد (شکل ۴). حذف آمونیوم به دنبال ایجاد نسبت‌های مولی ۱:۱:۱ تا ۲/۵:۱:۱ $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ ، در فاصله pH بین ۸/۵ تا ۹/۵ در محدوده ۶۷ تا ۹۵ درصد گزارش شده است (Zhang et al., 2009; Di Iaconi et al., 2010; Huang et al., 2014). Rodlia et al. (2020) گزارش کردند که درصد حذف آمونیوم از شیرابه بالغ در نتیجه تشکیل استروویت در نسبت مولی ۲/۵:۲:۱ از $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ در pH = ۹ برابر با ۴۵ درصد بود که با نتایج این پژوهش هم‌سو است. اگرچه Siciliano et al. (2016) گزارش کردند که بیشترین مقدار کاهش آمونیوم در نسبت مولی ۱:۱/۲:۱/۲ از (N):(Mg):(P) رخ می‌دهد. همچنین، Ramaswami et al. (2016) نیز حذف آمونیوم از شیرابه از طریق تشکیل رسوب استروویت در نسبت مولی ۱:۱:۱ در حضور کلرید منیزیم و اسید فسفریک و pH = ۸/۵ را ۷۲ درصد گزارش نمودند.

سن شیرابه در ویژگی‌های آن تاثیر بسیار زیادی دارد و بر اساس آن می‌توان ارزیابی مناسبی از شرایط تشکیل استروویت داشت. چراکه می‌توان برآوردی از غلظت یون‌های موردنیاز در تشکیل استروویت باتوجه به سن شیرابه داشت. شیرابه محل دفن پسماندها به دو دسته شیرابه جوان و پیر تقسیم می‌شود. شیرابه جوان در گام آغازین تجزیه قرار دارد بنابراین، دارای مواد آلی زیاد (BOD و COD بالا)، تجزیه‌پذیری بالا و غلظت پایین‌تری از نیتروژن آمونیاکی است. در مقابل شیرابه پیر دارای نیتروژن آمونیاکی بالا و تجزیه‌پذیری اندک است و نسبت کربن به نیتروژن پایینی نیز دارد (Wang et al., 2018). مقدار نیتروژن آمونیاکی شیرابه سراوان در محدوده نیتروژن آمونیاکی شیرابه پیر قرار می‌گیرد (Wang et al., 2018). اما باتوجه به pH آن، به نظر می‌رسد شیرابه سراوان جوان باشد. مقدار آنیون‌هایی مانند نترات و فسفات در شیرابه مورد بررسی نیز زیاد بوده که در شیرابه پیر کمتر دیده می‌شود. با این‌که بیش از سه دهه از دفن زباله در دفن‌گاه سراوان می‌گذرد اما، از آنجایی که سیستمی برای جمع‌آوری زه‌آب شیرابه وجود ندارد، زه‌آب آن به‌صورت آزاد خارج می‌شود. به‌همین دلیل نمی‌توان تشخیص داد که شیرابه بررسی شده در این آزمایش از نظر سن در چه وضعیتی (جوان، میان‌سال و پیر) است.

تفاوت کارایی حذف آمونیوم در پژوهش‌های مختلف در فرایند تشکیل رسوب استروویت ممکن است به سبب تفاوت در ترکیب پساب‌ها و شیرابه‌های استفاده شده باشد. افزون بر این، هر گونه اصلاح در شیمی پساب و یا شیرابه سبب تغییر در قدرت یونی و فعالیت یون‌ها می‌شود که علاوه بر دیگر عوامل، بر پتانسیل تشکیل رسوب استروویت اثرگذار است. همچنین نوع گونه‌های یونی موجود در پساب نیز بر تشکیل رسوب استروویت موثر است (Siciliano et al., 2020). حذف منیزیم و فسفات در نسبت مولی ۱:۱:۱ $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ به ترتیب ۷۶/۱۱ و ۵۶/۳۵ درصد بود که در مقایسه با دو نسبت مولی دیگر بیشتر بود. Siciliano (2016) نیز نسبت مولی ۱:۱:۱ آمونیوم: منیزیم: فسفات را به عنوان نسبت بهینه برای تولید استروویت از شیرابه گزارش و بیان کردند که در این نسبت مولی، ۹۸ درصد آمونیوم و ۹۹ و ۹۵ درصد فسفر و منیزیم حذف شد. Uysal et al. (2010) حذف فسفر و نیتروژن را از لجن فاضلاب در نسبت مولی ۱:۱:۱، فسفات: منیزیم: آمونیوم و pH = ۹ و در حضور کلرید منیزیم و اسید فسفریک در فرایند رسوب استروویت به ترتیب ۹۵ و ۸۹/۳۵ درصد گزارش کردند.

با افزایش نسبت مولی آمونیوم درصد حذف فسفات کمتر شد. همچنین نتایج نشان داد که افزودن نمک‌ها در تمامی نسبت‌های مولی موردنظر برای تشکیل استروویت در pH = ۹، سبب افزایش غلظت فسفات باقی‌مانده در شیرابه نسبت به غلظت اولیه شد. با این حال، مقدار اولیه آمونیوم در نسبت‌های مولی ۱:۱:۱، ۱:۱/۲:۱/۲ و ۲/۵:۲:۱ $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ از ۱۰۴۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب به ۷۰۰، ۶۲۶/۵ و ۵۶۷/۱ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت. در این پژوهش، حذف آمونیوم اساساً به تشکیل استروویت وابسته بود. در سیستم‌های با غلظت‌های بالای منیزیم و فسفات، دو سازوکار عمده برای حذف آمونیوم وجود دارد که یکی از آن‌ها رسوب استروویت و دیگری تصاعد به صورت گاز آمونیاک است. هم‌زمان با تشکیل رسوب استروویت، سایر کانی‌های حاوی منیزیم و یا فسفات مانند نیز می‌توانند تشکیل شوند، اما بررسی‌ها نشان داده است که تنها کانی دارای آمونیوم، استروویت است (Çelen & Türker, 2001). فسفات ترکیب محدود کننده در شیرابه برای تشکیل استروویت محسوب می‌شود. زیرا یون‌های کلسیم در شیرابه می‌توانند سبب تشکیل فسفات کلسیم به جای استروویت شوند و یا با کریستالی شدن استروویت تداخل ایجاد کنند و سبب کاهش اندازه کریستال و جلوگیری از رشد استروویت شوند (Le Corre et al., 2005). بنابراین افزودن فسفات به شیرابه می‌تواند اثر مثبتی بر رسوب این کانی و به دنبال آن کاهش غلظت آمونیوم داشته باشد (Law & Pagilla, 2019).



شکل ۴. درصد حذف یون‌های مختلف در نسبت‌های مولی مختلف $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ در $pH=9/5$. حروف متفاوت روی ستون‌ها نشان‌دهنده معنی‌دار بودن تفاوت میانگین‌ها می‌باشد ($p < 0/05$).

از سوی دیگر بیشترین درصد حذف آمونیم در نسبت مولی $2/5:2:1$ $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ مشاهده شد که هم‌زمان سبب کاهش مقدار باقی‌مانده فسفات به $249/5$ میلی‌گرم در لیتر و حذف $11/36$ درصدی آن شد. در این نسبت مولی با وجود بالا بودن منیزیم، درصد حذف فسفات در مقایسه با دو نسبت مولی دیگر کمتر بود. (Marti et al., 2010) بیان کردند که افزایش دسترسی به منیزیم نسبت مولی Ca:Mg را کاهش می‌دهد که این امر به نفع تشکیل رسوب استروویت به جای فسفات کلسیم است. به طور کلی، زمانی که نسبت مولی Ca:Mg کمتر از $0/2$ باشد بر تولید استروویت اثری ندارد و در نتیجه رسوبی با خلوص بالا ایجاد خواهد شد در حالی که مقادیر بیشتر از $0/2$ این نسبت، کیفیت رسوب استروویت را کاهش می‌دهد و فرایند ایجاد رسوب را کند می‌کند. نسبت مولی Ca:Mg بین $0/5$ تا $0/75$ بر تشکیل استروویت و درجه خلوص آن تأثیر می‌گذارد و مقادیر بالاتر از یک این نسبت سبب جلوگیری از تشکیل رسوب استروویت می‌شود (Tao et al., 2016). در این پژوهش نسبت مولی Ca:Mg در نسبت‌های مولی $1:1:1$ ، $1:1/2:1/2$ و $2/5:2:1$ $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ به ترتیب $0/36$ ، $0/3$ و $0/45$ بود که به نظر می‌رسد در تشکیل رسوب استروویت و کیفیت آن تداخلی ایجاد نمی‌نماید.

بررسی رسوب تشکیل شده با FT-IR

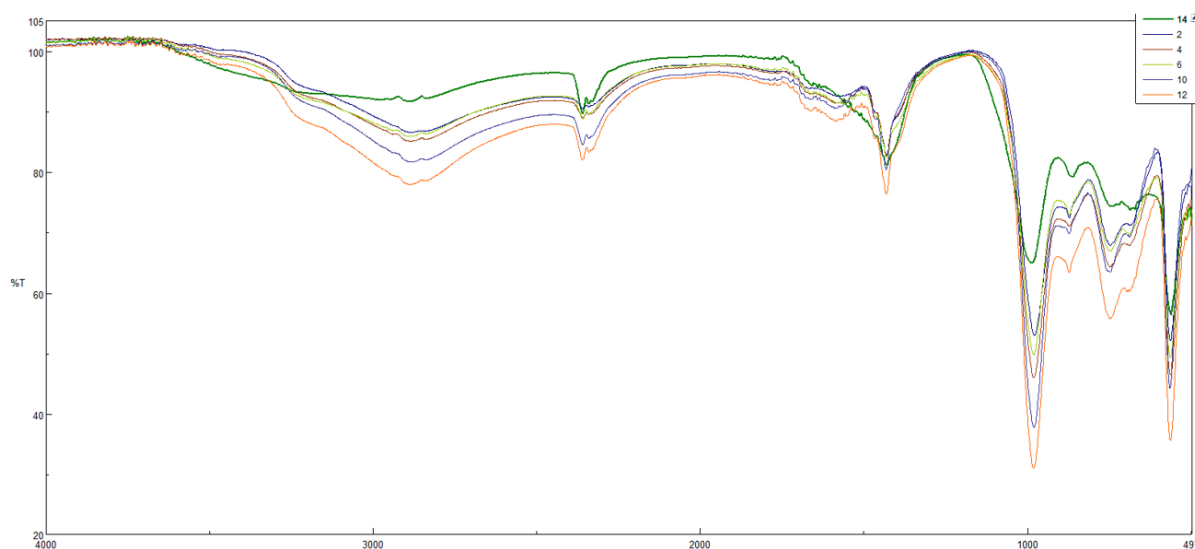
از طیف‌سنجی FT-IR برای تجزیه و تحلیل تغییرات در ساختار داخلی کریستال‌های استرویت استفاده شد. مقایسه پیک‌های FT-IR رسوب استروویت در نسبت‌های مولی بررسی شده در شکل ۵ ارائه شده است. طیف FT-IR کریستال استروویت چندین پیک اصلی را در $2800-2300$ ، $1500-900$ ، $500-850$ cm^{-1} نشان داد. با توجه به الگوهای طیف FTIR به طور کلی، طیف کریستال استروویت در همه تیمارها دیده شد که مطابق با پژوهش‌های پیشین بود (Stefov et al., 2005; Kurtulus & Tas, 2011). در همه تیمارها پیک گسترده‌ای بین 3600 تا 2800 cm^{-1} دیده شد که می‌تواند به همپوشانی ارتعاشات کششی مختلف OH، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن N-H در گروه NH_4^+ نسبت داده شود. الگوی اختصاص پیک‌ها، الگوی یکسانی را در بین نسبت‌های مولی مختلف به‌ویژه در $pH=9$ نشان می‌دهد. اما نسبت‌های مختلف مولی در $pH=9/5$ الگوی توزیع پیک یکسانی به‌ویژه در عددی موج بالاتر از 2000 cm^{-1} نشان نداد. به‌طوری‌که رسوب به‌دست آمده در نسبت مولی $1:1/2:1/2$ کمترین عبور نور و رسوب به‌دست آمده در $2/5:2:1$ بیشترین عبور نور را در محدوده‌ی بالای 2000 cm^{-1} در $pH=9/5$ نشان دادند.

بنابراین، بررسی جزئی‌تر تخصیص باند ارتعاشی بر اساس منابع (Chauhan & Joshi, 2014) و داده‌های مشاهده شده برای رسوب به‌دست آمده در نسبت مولی $1:1/2:1/2$ $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ و $pH=9/5$ در جدول ۲ خلاصه شده است. پیک اختصاصی این رسوب نیز در شکل ۶ نشان داده شده است. یک ناحیه یافت شده در طیف FT-IR که جذب‌های ناشی از تبلور آب در استروویت را نشان می‌دهد، همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، دقیقاً با پیک‌های گزارش شده قبلی در چندین ترکیب هیدراته معدنی مطابقت دارد (Miller

کاتیون NH_4^+ یک چهار وجهی است که دارای چهار حالت ارتعاشی است و دو حالت آن در طیف‌های FT-IR به دلیل موقعیت کلی آن در کریستال ظاهر شدند، که مطابق با پیک‌های گزارش شده پیشین در چندین ترکیب غیرآلی حاوی NH_4^+ است (Nakamoto, 1978). حالت‌های ارتعاشی آنیون‌های PO_4^{3-} چهار وجهی نیز مطابق با مقادیر گزارش شده است (Nakamoto, 1978; Khalil & Azooz, 2007). در حالی که شدت باندهای بین $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ با پیوندهای فلز-اکسیژن مرتبط بود (Frost et al., 2004). طیف FT-IR وجود آب هیدراتاسیون، پیوند N-H، پیوند P-O، یون NH_4^+ و یون PO_4^{3-} و پیوند اکسیژن-فلز را تایید کرد.

آنالیز اقتصادی

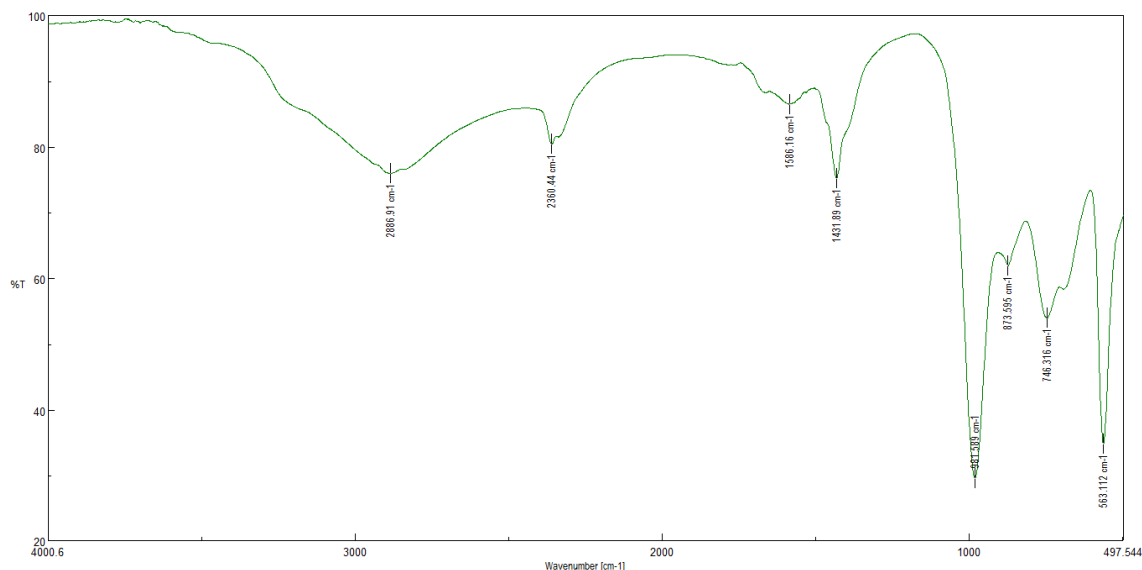
در این بخش هزینه بازیابی آمونیوم به صورت استروویت از شیرابه و بر اساس نتایج این آزمایش بررسی شده است. هزینه مواد مصرفی شامل کلرید منیزیم، اسید فسفریک، سود و اسید کلریدریک برای تنظیم pH و استروویت تولید شده در جدول ۳ آمده است. باتوجه به اینکه شیرابه مورد استفاده در این پژوهش دارای آمونیوم قابل توجه بود (جدول ۱)، غلظت سایر افزودنی‌ها بر اساس آن تنظیم شد و آمونیوم استفاده نشد. ضمن اینکه به دلیل pH بالای شیرابه (جدول ۱) از سود استفاده نشد و تنظیم pH با اسید کلریدریک انجام گرفت که هزینه کمتری دارد. بنابراین، طبق مقدار اسید فسفریک، کلرید منیزیم و سود مصرفی در یک لیتر شیرابه، مجموع هزینه مواد شیمیایی مصرف شده در سه نسبت مولی ۱:۲:۵، ۱:۲:۱ و ۱:۱:۱ و $[\text{NH}_4^+]:[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ شیرابه در pH=۹/۵، به ترتیب ۰/۰۱۲، ۰/۰۲۱ و ۰/۰۱۸ دلار خواهد شد. در سوی دیگر، باتوجه به جرم رسوب استروویت تولید شده (شکل ۳) و هزینه واحد آن (جدول ۳) به ترتیب در سه نسبت مولی ذکر شده ۰/۰۱۰، ۰/۰۲۸ و ۰/۰۲۶ دلار درآمد به ازای هر لیتر شیرابه به دست خواهد آمد. بنابراین، با یک نگاه ساده به نظر می‌رسد این روش سودآور باشد.



شکل ۵. پیک‌های جذبی طیف FT-IR رسوب استروویت در pH=۹ (به ترتیب ۲، ۴، ۶) و pH=۹/۵ (به ترتیب ۱۰، ۱۲، ۱۴) در نسبت‌های مولی $[\text{NH}_4^+]:[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ ۲/۵:۲:۱ و ۱:۱/۲:۱/۲، ۱:۱:۱

جدول ۲. پیک‌های جذبی طیف FT-IR استروویت در نسبت مولی $[\text{NH}_4^+]:[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ ۱:۱/۲:۱/۲ در pH=۹/۵

بسامد عدد موج IR مشاهده شده (cm^{-1})	بسامد عدد موج IR گزارش شده (cm^{-1})	اختصاص پیک
۲۳۶۰/۴۴	۲۴۶۰-۲۰۶۰	پیک جذبی آب ارتعاشات کششی H-O-H در خوشه مولکول‌های آب کریستال
۲۸۸۶/۹۱	۳۰۰۰-۲۸۰۰	پیک جذبی آمونیوم ν_1 ارتعاش کششی متقارن پیوند N-H در واحدهای آمونیوم
۱۵۸۶/۱۶، ۱۴۳۱/۸۹	۱۴۶۰-۱۳۹۰	ν_4 ارتعاش خمشی نامتقارن پیوند N-H در واحدهای آمونیوم
۹۸۱/۵۸۹	۹۹۵-۹۳۰	پیک جذبی فسفات ν_1 ارتعاش کششی متقارن واحدهای فسفات
۵۶۳/۱۱۲	۴۰۴-۴۷۰	ν_2 ارتعاش خمشی متقارن واحدهای فسفات
۷۴۶/۳۱۶، ۵۶۳/۱۱۲	۶۵۰-۴۰۰	پیوند اکسیژن-فلز
۸۷۳/۵۹۵	۸۴۷	تغییر شکل OH متصل شده به Mg^{2+}



شکل ۶. پیک‌های جذبی طیف FT-IR استروویت در نسبت مولی $[NH_4^+]:[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ ۱:۱/۲:۱/۲ در $pH=9/5$.

جدول ۳. هزینه مواد مصرفی و استروویت تولید شده در آزمایش (برگرفته از Çelen & Türker, 2001 با اندکی تغییرات)

ماده شیمیایی	قیمت (دلار آمریکا در هر کیلوگرم)
H ₃ PO ₄ (85%)	۰/۴۸
MgCl ₂ . 6H ₂ O	۰/۳۶
NaOH	۰/۱۴
HCl (37%)	۰/۱۵
NH ₄ ⁺	۰/۲۸
استروویت [‡]	۰/۵۰

[‡] قیمت استروویت بر اساس میانگین در نظر گرفته شده است (Muys et al., 2021)

روشن است که این برآورد در ساده‌ترین حالت انجام گرفته و تنها هزینه مواد شیمیایی مصرفی در نظر گرفته شده و هزینه‌هایی مانند الکتریسیته، آب و تاسیسات در نظر گرفته نشده است. همچنین سود مربوط به مزایای استروویت تولید شده و کاربرد آن در کشاورزی به عنوان کود کندها نیز در نظر گرفته نشده است. گزارش شده که با توجه به هدررفت کودهای فسفر در زمین‌های کشاورزی، تولید یک کیلوگرم استروویت در روز از پساب (۱۰۰ متر مکعب در روز) برای کوددهی ۲/۶ هکتار زمین کشاورزی با میانگین کاربرد ۴۰ کیلوگرم فسفر به صورت P₂O₅ در هکتار در سال کافی باشد (Zheng et al., 2004; Shu et al., 2006). همچنین کاربرد استروویت به عنوان کود کندها ضمن برآورد نیاز گیاهان، هزینه‌های زیست‌محیطی مربوط به حضور فسفر در رواناب زمین‌های کشاورزی و آلوده کردن منابع آب سطحی را تا اندازه زیادی کاهش می‌دهد (Muys et al., 2021). ناگفته نماند که مازاد فسفر و منیزیمی که در بازیابی استروویت به پساب و شیرابه افزوده می‌شود نیز در تخلیه پساب‌ها در آب‌های سطحی باید در نظر گرفته شود. باتوجه به موارد گفته شده بررسی سود و زیان تولید استروویت از پساب‌ها و شیرابه‌ها نیازمند روش‌های ارزیابی جامع‌نگر می‌باشد.

نتیجه‌گیری

مقدار نیتروژن آمونیومی در شیرابه بسیار بیشتر از منیزیم و فسفات بود. موقعیت و شدت پیک‌ها در رسوب‌های تشکیل شده در تمامی نسبت‌های مولی تطابق خوبی با پیک استاندارد استروویت داشت که رسوب این کانی را تایید می‌نماید. با توجه به طیف FT-IR کریستال استرویت در همه تیمارها دیده شد. مقدار رسوب استروویت تشکیل شده در $pH=9/5$ بیشتر از $pH=9$ و در نسبت مولی ۱:۱/۲:۱/۲ فسفات: منیزیم: آمونیوم بیشتر از دیگر نسبت‌های مولی بررسی شده بود. افزودن منابع فسفر و منیزیم در $pH=9/5$ ، در نسبت‌های مولی ۲/۵:۲:۱، ۱:۱:۱ و ۱:۱/۲:۱/۲ در شیرابه به ترتیب سبب حذف ۴۵/۵، ۳۹/۷ و ۳۲/۷ درصدی آمونیوم شد. باتوجه به این که بیشترین هزینه تولید در تشکیل استروویت ناشی از هزینه مواد شیمیایی است، بنابراین منابع جایگزین ارزان‌تر مانند شیرابه می‌تواند ضمن حذف آمونیوم هزینه تولید



استرویت را کاهش دهد. به هر روی، در راستای بهینه کردن فرایند تولید و کارایی کود تولید شده در کشاورزی به پژوهش‌های بیشتری نیاز است.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Baird, R.B. (2017). *Standard methods for the examination of water and wastewater, 23rd*. Water Environment Federation, American Public Health Association, American Water Works Association.
- Barbosa, S.G., Peixoto, L., Meulman, B., Alves, M.M. and Pereira, M.A. (2016). A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources. *Chemical Engineering Journal*, 298, 146-153.
- Buchanan, J.R., Mote, C.R. and Robinson, R.B. (1994). Thermodynamics of struvite formation. *Transactions of the ASAE*, 37, 617-621.
- Butt, T.E., Alam, A., Gouda, H.M., Paul, P. and Mair, N. (2017). Baseline study and risk analysis of landfill leachate – current state-of-the-science of computer aided approaches. *Science of the Total Environment*, 580, 130-135.
- Çelen, I. and Türker, M. (2001). Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. *Environmental Technology*, 22(11), 1263-1272.
- Chauhan, C.K. and Joshi, M.J. (2014). Growth and characterization of struvite-Na crystals. *Journal of Crystal Growth*, 401, 221-226.
- Di Iaconi, C., Pagano, M., Ramadori, R. and Lopez, A. (2010). Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bioresource Technology*, 101, 1732-1736.
- Farmer, V.C. (1974). *Infrared Spectra of Minerals*, Monograph No. 4, Mineral, Soc. Publishers, United Kingdom, London.
- Frost, R. L., Weier, M. L. and Erickson, K. L. (2004). Thermal decomposition of struvite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76, 1025-1033.
- Gong, W., Li, Y., Luo, L., Luo, X., Cheng, X. and Liang, H. (2018). Application of struvite-MAP crystallization reactor for treating cattle manure anaerobic digested slurry: Nitrogen and phosphorus recovery and crystal fertilizer efficiency in plant trials. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, 1397.
- Hao, X., Wang, C., Van Loosdrecht, M.C.M. and Hu, Y. (2013). Looking beyond struvite for Preccovery. *Environmental Science & Technology*, 47, 4965-4966.
- Huang, H., Liu, J., Wang, S., Jiang, Y., Xiao, D., Ding, L. and Gao, F. (2016). Nutrients removal from swine wastewater by struvite precipitation recycling technology with the use of $Mg_3(PO_4)_2$ as active component. *Ecological Engineering*, 92, 111-118.
- Huang, H., Xiao, D., Zhang, Q. and Ding, L. (2014). Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources. *Journal of Environmental Management*, 145, 191-198.
- Huang, H., Zhang, D., Wang, W., Li, B., Zhao, N., Li, J. and Dai, J. (2019). Alleviating Na^+ effect on phosphate and potassium recovery from synthetic urine by K-struvite crystallization using different magnesium sources. *Science of the Total Environment*, 655, 211-219.
- Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P. and Van Woerden, F. (2018). *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*. World Bank Publications, Washington, DC.
- Khalil, S.K.H. and Azooz, M.A. (2007). Application of vibrational spectroscopy in the identification of the composition of the urinary stones. *Journal of Applied Sciences Research*, 3, 387-391.
- Kim, D., Min, K.J., Lee, K., Yu, M.S. and Park, K.Y. (2017). Effects of pH, molar ratios and pre-treatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater. *Environmental Engineering Research*, 22, 12-18.
- Kurtulus, G., and Tas, A.C. (2011). Transformations of neat and heated struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). *Materials Letters*, 65, 2883-2886.
- Law, K.P. and Pagilla, K.R. (2019). Reclaimed phosphorus commodity reserve from water resource recovery facilities-A strategic regional concept towards phosphorus recovery. *Resources, Conservation and Recycling*, 150, 104429.
- Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P. and Parsons, S.A. (2005). Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*, 283, 514-522.
- Li, B., Huang, H.M., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, Y.F., Wang, G.Q. and Young, B.R. (2019). Phosphorus recovery through struvite crystallisation: Recent developments in the understanding of operational factors. *Journal of Environmental Management*, 248, 109254.
- Li, B., Boiarkina, I., Huang, H.M., Munir, T., Wang, G.Q. and Young, B.R. (2019). Phosphorus recovery through struvite

- crystallization: Challenges for future design. *Science of the Total Environment*, 648, 1244–1256.
- Li, X.Z. and Zhao, Q.L. (2003). Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecological Engineering*, 20, 171–181.
- Luo, Z., Wang, D., Yang, J., Huang, H. and Su, G. (2019). Nitrogen removal from digested piggery wastewater using fermented superphosphate within the pretreatment stage and an MAP fertilizer pot test. *Journal of Cleaner Production*, 152, 88–102.
- Martí, N., Pastor, L., Bouzas, A., Ferrer, J. and Seco, A. (2010). Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Research*, 44, 2371–2379.
- Miller, F.A. and Wilkins, C.H. (1952). Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry*, 24, 1253–1294.
- Muys, M., Phukan, R., Brader, G., Samad, A., Moretti, M., Haiden, B., Pluchon, S., Roest, K., Vlaeminck, S.E. and Spiller, M. (2021). A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability. *Science of the Total Environment*, 756, 143726.
- Nakamoto, K. (1978). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York.
- Peng, L., Dai, H., Wu, Y., Peng, Y. and Lu, X. (2018). A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere*, 197, 768–781.
- Ramaswami, S., Behrendt, J., Wang, G., Eggers, S. and Otterpohl, R. (2016). Combining magnesium ammonium phosphate precipitation with membrane processes for ammonia removal from methanogenic leachate. *Water Environment Journal*, 30, 218–226.
- Rodlia, A., Ikhlas, N., Pandebesie, E.S., Bagastyo, A.Y. and Herumurti, W. (2020). The effect of mixing rate on struvite recovery from the fertilizer industry. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 506, 012013. IOP Publishing.
- Ryu, H.D., Lim, D.Y., Kim, S.J., Baek, U.I., Chung, E.G., Kim, K. and Lee, J.K. (2020). Struvite precipitation for sustainable recovery of nitrogen and phosphorus from anaerobic digestion effluents of swine manure. *Sustainability*, 12(20), 8574.
- Saadat, E., Ghorbanzadeh, N., Farhangi, M.B. and Fazeli Sangani, M. (2022). Potential application of *Chlorella* sp. biomass cultivated in landfill leachate as agricultural fertilizer. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 69, 890–906.
- Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V. and Johnson, J. (2006). An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, 97(17), 2211–2216.
- Siciliano, A. (2016). Assessment of fertilizer potential of the struvite produced from the treatment of methanogenic landfill leachate using low-cost reagents. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(6), 5949–5959.
- Siciliano, A., Limonti, C., Curcio, G.M. and Molinari, R. (2020). Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater. *Sustainability*, 12(18), 7538.
- Siciliano, A., Ruggiero, C. and De Rosa, S. (2013). A new integrated treatment for the reduction of organic and nitrogen loads in methanogenic landfill leachates. *Process Safety and Environmental Protection*, 91, 311–320.
- Stefov, V., Soptrajanov, B., Kuzmanovski, I., Lutz, H.D. and Engelen, B. (2005). Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues III. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium ammonium phosphate hexahydrate. *Journal of Molecular Structure*, 752, 60–67.
- Tao, W., Fattah, K.P. and Huchzermeier, M.P. (2016). Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. *Journal of Environmental Management*, 169, 46–57.
- Tonetti, A.L., de Camargo, C.C. and Guimarães, J.R. (2016). Ammonia removal from landfill leachate by struvite formation: an alarming concentration of phosphorus in the treated effluent. *Water Science and Technology*, 74(12), 2970–2977.
- Uysal, A., Yilmazel, Y.D. and Demirer, G.N. (2010). The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 248–254.
- Wang, K., Li, L., Tan, F. and Wu, D. (2018). Treatment of landfill leachate using activated sludge technology: A Review. *Hindawi Archives*, 10 page.
- Wijekoon, P., Koliyabandara, P.A., Cooray, A.T., Lam, S.S., Athapattu, B.C. and Vithanage, M. (2022). Progress and prospects in mitigation of landfill leachate pollution: Risk, pollution potential, treatment and challenges. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126627.
- Wu, H., Ma, W., Kong, Q. and Liu, H. (2018). Spatial-temporal dynamics of organics and nitrogen removal in surface flow constructed wetlands for secondary effluent treatment under cold temperature. *Chemical Engineering Journal*, 350, 445–452.
- Wu, S., Zou, S., Liang, G., Qian, G. and He, Z. (2018). Enhancing recovery of magnesium as struvite from landfill leachate by pretreatment of calcium with simultaneous reduction of liquid volume via forward osmosis. *Science of the Total Environment*, 610, 137–146.
- Yilmazel, Y.D. and Demirer, G.N. (2011). Removal and recovery of nutrients as struvite from anaerobic digestion



residues of poultry manure. *Environmental Technology*, 32, 783-794.

Zhang, T., Ding, L. and Ren, H. (2009). Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 911-915.

Zhang, T., Jiang, R. and Deng, Y. (2017). Phosphorus recovery by struvite crystallization from livestock wastewater and reuse as fertilizer: A review. *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, 135-152.

Zheng, F., Huang, C.H. and Norton, L.D. (2004). Effects of near-surface hydraulic gradients on nitrate and phosphorus losses in surface runoff. *Journal of Environmental Quality*, 33(6), 2174-2182.