

УДК 631.223.6:54–38

Ф. Ф. МОЖЕЙКО\*, Д. Ф. КОЛЫГА\*\*, И. И. ГОНЧАРИК\*, Ф. Д. САПОЖНИКОВ\*\*,  
В. С. СЫМАНОВИЧ\*\*, Л. И. ПЕТРОВСКАЯ\*, Т. П. КУЛИКОВА\*

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСАДКОВ СОЛЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА СВИНОВОДЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

\*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
\*\*Белорусский государственный аграрный технический университет

(Поступила в редакцию 25.06.2006)

При эксплуатации свиноводческих комплексов возникает ряд серьезных проблем по охране окружающей среды от загрязнения образующимися навозными стоками. Каждая свиноводческая ферма оснащена очистными сооружениями, которые уменьшают отрицательное действие стоков на окружающую среду. Однако в последние годы в ряде свинокомплексов создалась критическая ситуация с утилизацией бесподстилочного навоза. Это обусловлено тем, что при транспортировке навозных стоков наблюдается сильное зарастание гидротранспорта кристаллическими отложениями (рис. 1). В итоге приходится заново переключать напорные трубопроводы и периодически ремонтировать насосы, что требует больших экономических затрат. До сих пор не установлен химический состав стоков и не выяснены причины отложения солей при гидротранспорте навозных стоков, а также отсутствуют методы предотвращения их образования и ликвидации. Предполагают [1], что это обусловлено особенностями химического состава свиносточков, вибрацией и шероховатой поверхностью металлических изделий.

Цель настоящей работы – определение химического состава отложений, образующихся на свиноводческих комплексах, и изучение некоторых их физико-химических свойств.

1. Для исследований использовали пробы жидкой фазы, отобранные из навозных стоков, а твердой фазы – из трубопроводов, расположенных на свиноводческом комплексе СК «Сож» Гомельского района в 2005 г.

Жидкие и твердые фазы анализировали на содержание в них наиболее распространенных ионов с использованием следующих методов анализа: калий определяли тетрафенилборатным методом, ион аммония – формальдегидным методом, общий азот – по методу Кьельдаля, сульфат-ион – весовым, ион хлора – методом Мора, фосфор – колориметрическим, а кальций и магний – комплексометрическим.

Для изучения твердой фазы, образованной в трубопроводах, кроме химических методов применяли комплекс физико-химических методов: термический, рентгенофазовый, ИК-спектроскопический.

Фазовый состав осадка исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре УРС-50 ИМ ( $\text{CuK}_\alpha$  – излучения, Ni – фильтр, сцинтилляционный счетчик).

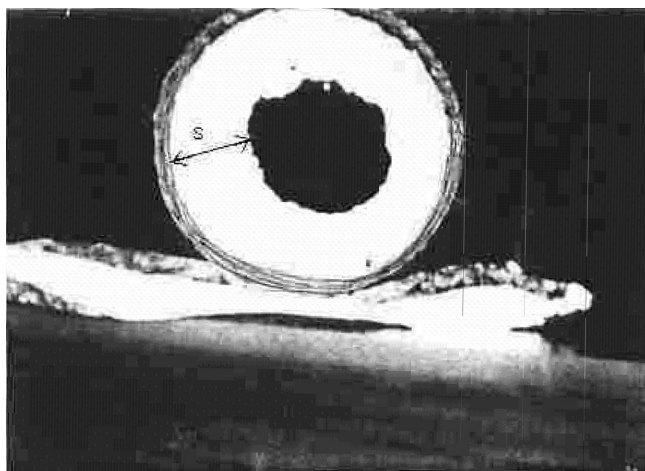


Рис. 1. Разрез трубы (S – толщина кристаллических отложений)

ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR-20 в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде таблеток с КВг. Исследования термической стабильности указанных соединений проводили на дериватографе системы «Паулик, Паулик, Эрдей» (фирма MOM, Венгрия). Образцы нагревали на воздухе при атмосферном давлении в открытых платиновых тиглях со скоростью 5 град/мин. В качестве эталона использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предварительно прокаленный при 1000 °С. Навеска образца составляла 400 мг.

**Результаты и их обсуждения.** Химический состав двух параллельных проб жидкой и твердой фаз (табл. 1) показал, что он зависит от вида, породы, возраста, массы и продуктивности животных, типа и уровня их кормления, перевариваемости кормов. Изменение их состава происходит также в результате механической обработки, температуры окружающей среды, погодных условий и других факторов. Установлено, что стоки свиноводческих комплексов по всей технологической схеме имеют слабощелочную реакцию, рН их находится в области 7–8. Они в основном представлены сульфатами, хлоридами, карбонатами кальция, магния, аммония.

Т а б л и ц а 1. Химический состав жидкой и твердой фаз, мас%

Название иона	Состав жидкой фазы		Состав твердой фазы
	Проба № 1	Проба № 2	
Ca <sup>2+</sup>	0,07	0,05	4,30
Mg <sup>2+</sup>	0,005	0,005	4,70
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,13	0,10	5,67
N <sub>общ.</sub>	0,14	0,12	5,70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,01	32,70
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,01	0,02	0,43
Cl <sup>-</sup>	0,42	0,51	–
K <sup>+</sup>	0,08	0,04	4,70

Твердая фаза (отложения в трубопроводах) в основном состоит из фосфатов, содержание PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в которой высокое (32,7%), много аммиачного азота, кальция, магния, концентрация которых равна 5,67, 4,30 и 4,70% соответственно. Так как хлориды обладают высокой растворимостью, то их присутствие в осадке не обнаружено, в основном в нем содержатся фосфаты, сульфаты и карбонаты. Следует отметить, что ни в твердой, ни в жидкой фазах не обнаружено карбамида – основного продукта мочи. Это вызвано тем, что за несколько дней хранения он переходит в аммиак и углекислый газ в результате гидролиза, который происходит под действием фермента уреазы, содержащегося в желудке животных [2].

Результаты рентгенофазового анализа осадка, образуемого в трубопроводах при перекачке навозных стоков, представлены на рис. 2. Положение дифракционных линий четко фиксирует в твердой фазе присутствие комплексных соединений фосфатов магния и аммония типа MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O и Mg<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O ( $d_{\alpha}$  = 5,75, 5,52, 4,34, 4,216, 3,34, 2,96, 2,84, 2,75 и т. д.). Возможно наличие в осадке фосфатов кальция и магния типа (CaMg)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, которому соответствуют пики при  $d_{\alpha}$  = 3,34, 2,82, 2,72, 2,58 и т. д., а также (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca<sub>5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·16H<sub>2</sub>O ( $d_{\alpha}$  = 6,07, 4,21, 3,52, 2,72, 2,58 и т. д.).

Полученные результаты дериватографических исследований (рис. 3) показывают, что разложение твердой фазы начинается при температуре 60 °С. По данным латвийских ученых [3], эта температура совпадает с температурой термической стойкости фосфатов магния и аммония. В интервале температур 60–250 °С наблюдается глубокий эндотермический минимум при 120 °С, связанный с разложением этих солей и с удалением аммиака и воды, а также с образованием MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению последнего, что обусловлено появлением эндоэффекта при 256 °С. При температуре 303 °С процесс удаления аммиака и воды заканчивается, и система переходит в рентгеноаморфную фазу, которая кристаллизуется при 600 °С с образованием Mg<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Потери массы при этой температуре составили 52,5%, и дальнейшего уменьшения массы образца не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что кроме фосфатов аммония и магния в осадке содержится около 50% солей, имеющих более высокую

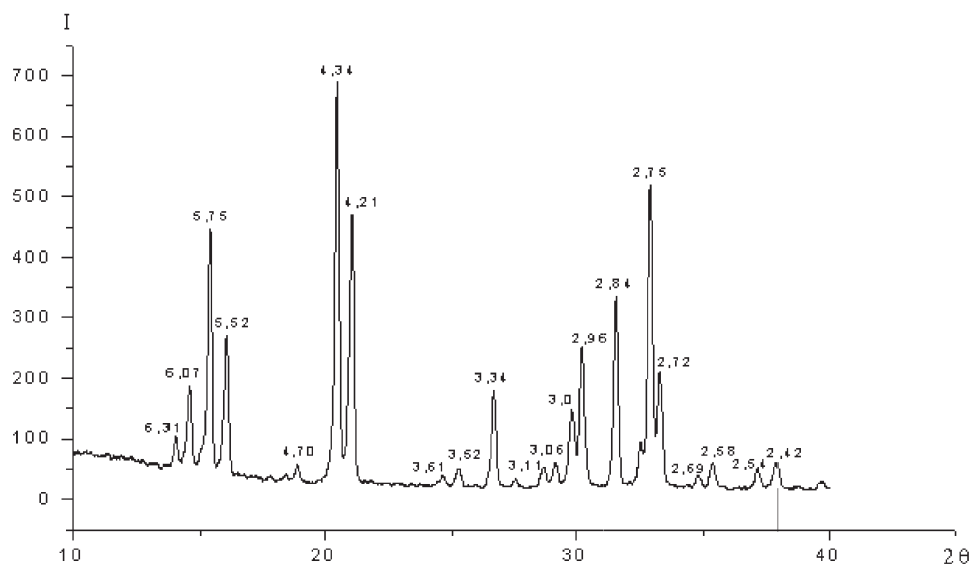


Рис. 2. Рентгенограмма исходного твердого продукта (над дифракционными максимумами рентгенограммы указаны межплоскостные расстояния ( $d_0$ ) в Å)

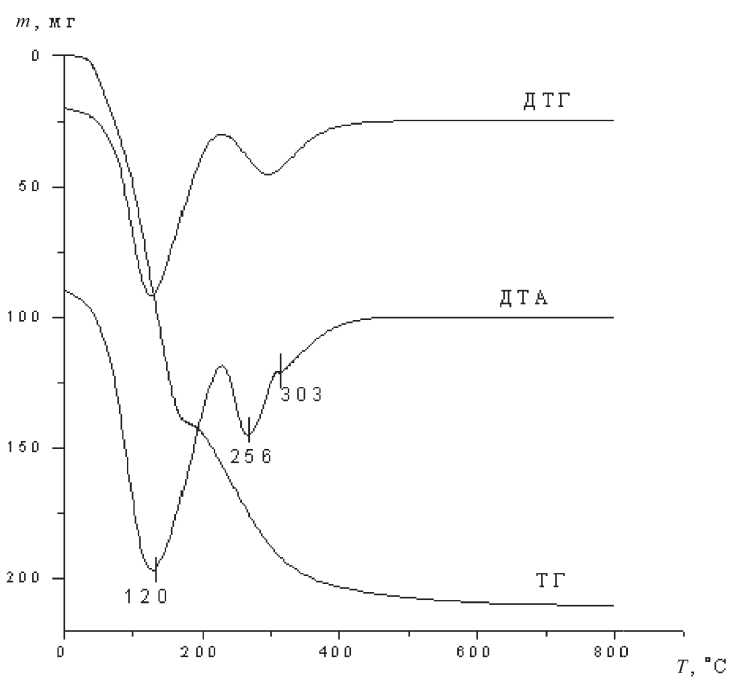


Рис. 3. Дериватограмма исходного твердого продукта

температуру разложения. К таким соединениям относятся фосфаты и сульфаты магния и кальция, а также карбонаты и сульфаты кальция, температура разложения которых выше 1000 °С.

ИК-спектроскопические исследования подтверждают результаты рентгенофазового анализа. На рис. 4 приведен ИК-спектр исходного твердого продукта. Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектре можно отнести, согласно [4, 5], к следующим колебаниям:  $485\text{ см}^{-1}$  –  $\delta\text{ PO}_4$ ,  $597\text{ см}^{-1}$  –  $\delta_{\text{as}}\text{ PO}_4$ ,  $805\text{ см}^{-1}$  –  $\gamma\text{ PO}_4$ ,  $1048\text{ см}^{-1}$  –  $\nu\text{ OH}$ ,  $2470\text{ см}^{-1}$  –  $\nu\text{ OH}$ ,  $2600\text{--}3800\text{ см}^{-1}$  –  $\nu_3\text{ OH}$ .

Таким образом, на основании химических и физико-химических исследований нами установлен наиболее вероятный состав исследуемого осадка. В основном в его состав входят кристаллические продукты в виде фосфатов аммония и магния типа  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , а также фосфаты и сульфаты кальция и магния типа  $(\text{CaMg})_3(\text{PO}_4)_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  и др. Поскольку химическим анализом обнаружен калий, а рентгенофа-

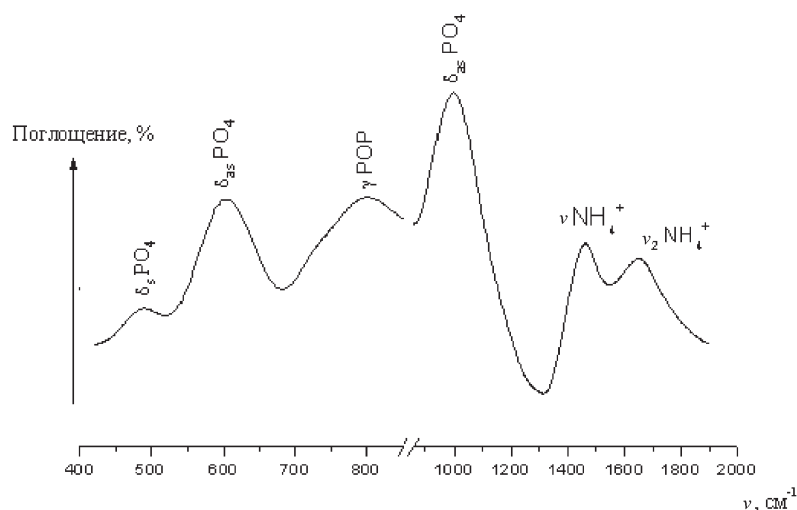


Рис. 4. ИК-спектр поглощения исходного твердого продукта

зовым анализом не удалось обнаружить кристаллической фазы соединений калия, то можно предположить, что они находятся в рентгеноамморфном состоянии.

2. Одной из характеристик твердой фазы является ее растворимость в воде. Нами было изучено влияние времени перемешивания, температуры и pH раствора на растворимость осадка, образуемого в трубопроводе. Опыты проводили следующим образом.

В дистиллированную воду в количестве 100 мл при определенной температуре и pH вводили 10 г осадка, полученную суспензию перемешивали при помощи механической мешалки. После окончания перемешивания фильтровали на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Отфильтрованный осадок снимали с фильтра, помещали на чашку Петри и сушили в сушильном шкафу при температуре не выше 70 °С (при более высокой температуре он начинает разлагаться). Затем высушенный осадок взвешивали на аналитических весах и рассчитывали процент растворения осадка в воде.

Из табл. 2 видно, что данный осадок в ней практически не растворяется. Повышение температуры также практически не оказывает влияния на его растворимость. Так, при температуре 20 °С и 90 °С за 1 ч растворимость осадка составила 1,0 и 1,3% соответственно. Опыты по растворимости подтверждают наличие в твердой фазе нерастворимых соединений, состав которых предложен выше.

Т а б л и ц а 2. Влияние времени перемешивания, температуры и pH раствора на растворимость осадка

Время перемешивания, ч	Температура раствора, °С	pH раствора	Растворимость осадка, мас %
1	20	5,6	1,0
5	20	5,6	1,3
1	45	5,6	1,4
1	75	5,6	1,4
1	90	5,6	1,3
1	20	3,5	7,2
1	20	1,28	23,2

В то же время с увеличением кислотности наблюдается определенная тенденция повышения растворимости осадка в воде. Так, если в дистиллированной воде (pH 5,6) растворимость данной соли составляет 1,0%, то при pH 3,6 она повышается до 7,2%, а при pH 1,28 – до 23,2%. Полное растворение осадка происходит в кислой среде при кипячении.

3. Механические свойства материала характеризуются твердостью, под которой понимают степень сопротивления материала какому-либо механическому воздействию. С твердостью материала связана его хрупкость: чем большей хрупкостью обладает вещество, тем легче оно будет подвергаться дроблению и измельчению.

Нами изучена хрупкость осадка, образующегося при отложении в стоковых трубопроводах свинокомплексов, и влияние на него различных факторов: температуры нагрева, pH раствора.

Хрупкость определяли следующим образом. Навеску исследуемого вещества фракции –10... +3 мм засыпали в цилиндрическую форму и на прессе марки «Perkin–Elmer» при определенном давлении подвергали сжатию в течение 10 мин. Затем давление снимали и пробу классифицировали по классу < 0,5 мм, после чего определяли количество подрешетного продукта. Надрешетный продукт крупнее 0,5 мм подвергали повторному сжатию при большем давлении и снова просеивали через сито – 0,5 мм и т. д.

Как видно из табл. 3, при нагреве продукта до 50 °С выход фракции < 0,5 мм при небольшом давлении, равном 4,8 кгс/см<sup>2</sup>, практически такой же, как и для исходного продукта, и составляет 9,5% для подогретого и 8,7% для исходного продукта. В случае нагрева продукта до 100 °С при давлении 4,8 кгс/см<sup>2</sup> выход фракции < 0,5 мм составил 17,4%, а при давлении 7,2 кгс/см<sup>2</sup> – 39,9% для подогретого и 25,7% для исходного продукта. При максимальной нагрузке 12 кгс/см<sup>2</sup> при температуре 100 °С выход частиц < 0,5 мм достиг 69,6%, тогда как без подогрева только 49,7%. Это свидетельствует о том, что под действием температуры ослабляется связь между ионами, уменьшается прочность структурной решетки солей, изменяется кристаллическое поле PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> группы, что вызывает уменьшение связи кислорода фосфатной группы с ионами аммония, кальция, магния, этим и обусловлено разложение магнийаммонийфосфатных солей под действием температуры, приводящее к увеличению хрупкости осадка, образующегося внутри трубопроводов.

Т а б л и ц а 3. Влияние температуры подогрева, pH раствора на хрупкость осадка

Условия опыта	Давление, кгс/см <sup>2</sup>	Вес фракции < 0,5 мм, г	Выход фракции, %
Исходный продукт	4,8	0,6	8,7
	7,2	1,8	25,7
	12,0	3,5	49,7
Температура продукта подогрева 50 °С	4,8	0,64	9,5
	7,2	1,84	29,3
	12,0	3,44	51,8
Температура продукта подогрева 100 °С	4,8	1,2	17,4
	7,2	2,75	39,9
	12,0	4,4	63,8
pH водного раствора = 3,50	4,8	0,93	13,6
	7,2	2,41	34,7
	12,0	4,06	58,7
pH водного раствора = 1,28	4,8	1,00	14,5
	7,2	2,50	36,7
	12,0	4,30	62,7
Температура водного раствора при 75 °С, pH = 3,5	4,8	0,90	13,8
	7,2	2,20	33,5
	12,0	4,05	63,0

Увеличение кислотности воды, используемой для растворения этого осадка, оказывает такое же действие на его хрупкость, как и повышение температуры. Так, при pH, равном 3,5 и 1,28, под действием небольшого давления (4,8 кгс/см<sup>2</sup>) выход фракции < 0,5 мм составляет 13,6 и 14,5%, а при максимальной нагрузке (12 кгс/см<sup>2</sup>) – 58,7 и 62,7% соответственно. В случае обработки осадка водой, нагретой до 75 °С, выход фракции < 0,5 мм при всех исследуемых нагрузках достигает таких же величин, как и при обработке его подкисленными растворами.

Из вышеизложенного следует, что обработка осадка нагретой водой имеет значительно большее практическое значение, чем применение подкисленных растворов. Использование последних при растворении осадка приводит к дополнительным затратами при их утилизации.

## Выводы

1. На основании химических и физико-химических методов анализа установлено, что осадок, образующийся в трубопроводах, представляет собой комплексные соединения на основе фосфатов аммония, магния, кальция и сульфата кальция.

2. Полученный осадок в трубопроводах практически мало растворим в воде, его растворимость в кислых средах при нагревании несколько повышается. Обработка осадка горячей водой уменьшает его твердость (хрупкость), что может являться положительным фактором при выборе метода удаления его из трубопровода.

## Литература

1. Тиво П. Ф., Дробот С. Г. Эффективное использование бесподстильного навоза. Минск: Ураджай, 1988.
2. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1967. Т. 5. С. 357.
3. Констант З. А., Диндуне А. П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига: Зинатне, 1987.
4. Печковский В. В., Мельникова Р. Я. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. М: Наука, 1981.
5. Березкина Л. Г., Борисова С. И. Кинетика термического разложения моноаммоний фосфата // Доклады АН СССР. 1978. Т. 239. № 3. С. 600–602.

*F. F. MOGEIKO, D. F. KOLGA, I. I. GONTCHARIK, F. D. SAPOJNIKOV,  
V. S. SIMANOVICH, L. I. PETROVSKAYA, T. P. KULIKOVA*

## CHEMICAL COMPOSITION OF SALT PRECIPITATES OBTAINED AT PIG COMPLEXES

## Summary

It has been stated by the chemical and physicochemical methods that the precipitate is a mixture of phosphates of ammonium, calcium and magnesium.