

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАВОЗНЫХ СТОКОВ И ОСАДКОВ СОЛЕЙ СВИНОВОДЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

**Д.Ф.КОЛЬГА, к.т.н. (УО БГАТУ), Ф.Ф.МОЖЕЙКО, чл.-корр. НАНБ, д.х.н., И.И.ГОНЧАРИК, к.т.н., Л.И.ПЕТРОВСКАЯ, к.х.н. ( ИОНХ НАНБ), Ф.Д.САПОЖНИКОВ, к.т.н., В.С.СЫМАНОВИЧ, к.т.н., Е.Д.КОЛЬГА (УО БГАТУ)**

В настоящее время в Республике Беларусь насчитывается более 100 свиноводческих комплексов (СК), на которых используются гидравлические способы уборки навоза. Однако в последние годы в ряде свинокомплексов создалась критическая ситуация с утилизацией бесподстилочного навоза. Созданные в свое время земледельческие поля орошения не в полной мере выполняют свои задачи по разным причинам, особенно из-за закупорки гидротранспорта стоков кристаллическими отложениями. В итоге приходится заново переключать напорные трубопроводы и периодически ремонтировать насосы, что тяжелым бременем ло-

жится на экономику хозяйств.

Нами изучено техническое состояние систем гидротранспорта навозных стоков свиноводческих комплексов в совхозах-комбинатах «Беловежский» Каменецкого района, «Сож» Гомельского района, унитарном коммунальном сельскохозяйственном предприятии «Восточное» Барановичского района, свинокомплексах «Южное» Пинского, колхоза «Гвардия» Дятловского, «Боровицы» Ивановского районов и др. Технологические схемы гидротранспорта навозных стоков в этих хозяйствах в основном типичны и состоят из следующих стадий:

1) механическое отделение твер-

дой фракции от жидкой;

2) подача насосами жидкой фракции в карантинные отстойники;

3) транспортировка по трубам частично осветленных стоков из карантинных отстойников в промежуточные накопители;

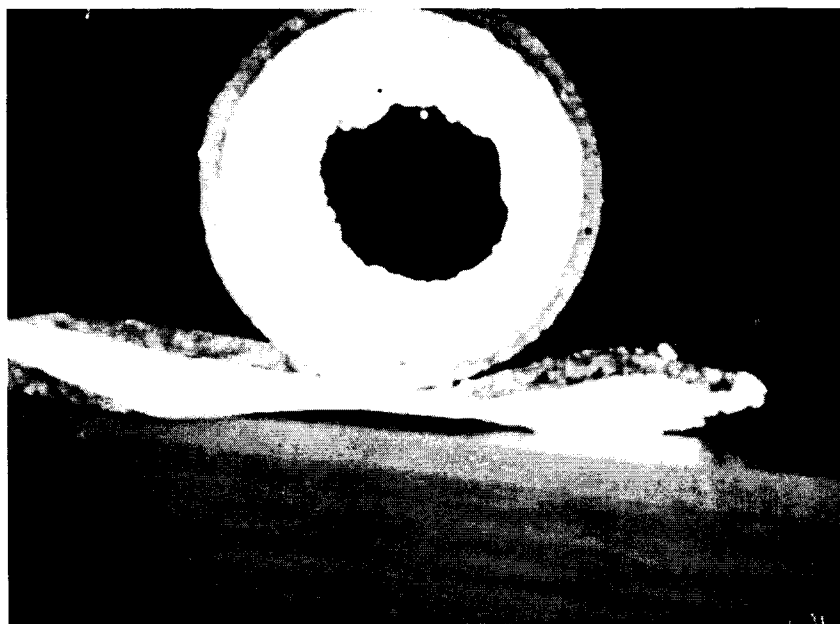
4) перемещение осветленных стоков из промежуточных накопителей в РОСы;

5) подача стоков из резервуаров осветленных стоков (РОСов) насосами на поля орошения.

Обследование предприятий показало, что при транспортировке навозных стоков наблюдаются кристаллические отложения на насосном оборудовании и в самих трубопроводах. Такое явление отчетливо представлено на фотографии (рис. 1). Образец взят со свинокомплекса «Сож».

Однако до сих пор не выяснены и не изучены причины отложения солей при гидротранспорте навозных стоков и отсутствуют технические решения по предотвращению их образования и ликвидации. Предполагают, что это обусловлено особенностями химического состава навозных стоков, вибрацией и шероховатой поверхностью металлических деталей.

Так как в литературе практически отсутствуют данные о химическом составе этих отложений, нами проведены исследования по определению составляющих компонентов, а также изучен химический состав навозных стоков и некоторые физико-химические свойства твердой фазы.



## 1. Химический состав жидких и твердой фаз (мас. %)

Название ионов	Состав жидкой фазы пробы № 1, мас. %	Состав жидкой фазы пробы № 2, мас. %	Состав твердой фазы, мас. %
Ca <sup>2+</sup>	0,07	0,05	4,30
Mg <sup>2+</sup>	0,005	0,005	2,70
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,13	0,10	5,67
N <sub>общ</sub>	0,14	0,12	5,70
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,05	0,013	37,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,01	-	0,43
Cl <sup>-</sup>	0,03	0,04	-
K <sup>+</sup>	0,08	0,04	4,70

### 1. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗ

На основании литературных данных жидкие и твердые фазы анализировали на содержание в них наиболее распространенных ионов с использованием следующих методов анализа: калий определяли с помощью тетрафенилбората натрия, ион аммония – формальдегидным методом, общий азот – по методу Кьельдаля /1/, сульфат ион – весовым, ион хлора – методом Мора, фосфор – колориметрическим /2/, а кальций и магний – титрованием трилоном Б.

Результаты химического состава двух проб жидкой фазы, отобранных из промежуточных наполнителей и твердой фазы, образованной в трубопроводах на свиноводческом комплексе совхоза-комбината «Сож» Гомельского района, представлены в табл. 1. Стоки свиноводческих комплексов по всей технологической схеме имеют слабощелочную реакцию, pH которых находится в области 7-8. Они в основном представлены карбонатами калия, аммония и кальция, что подтверждается литературными данными /3/. Твердая фаза в основном состоит из фосфатов, содержание PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в которой высокое и составляет 37,1%, много свободного азота – 5,67% в виде NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, кальция, магния и калия. Следует отметить, что ни в твердой, ни в жидкой фазах не об-

наружено карбамида, основного продукта мочи. Это вызвано, возможно, тем, что он уже за несколько дней хранения переходит в аммиак и углекислый газ /4/.

На химические составы, как жидкой фазы, так и осадка влияет рацион кормления животных. Изменение их состава происходит также в результате механической обработки, температуры окружающей среды, погодных условий и других факторов.

С данными химического анализа согласуются результаты рентгенографического анализа исходного твердого продукта. Запись рентгенограммы проводили на установке УРС – 50 М (излучение CuK). На рис. 2 приведена его рентгенограмма, дифракционные линии которого согласно /5/ могут быть отнесены к кристаллическим соединениям: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Эти соединения, в частности, фосфаты аммония – наиболее распространенные фосфоразотные удобрения.

Термическая стойкость аммонийных фосфатов повышается в следующем порядке: (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Ортоаммоний фосфат (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> начинает разлагаться при температурах 30°C, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – при температуре выше 70°C, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> еще не разлагается при 100-110°C /6/.

Полученные результаты deriva-

тографических исследований (рис. 3) показывают, что разложение твердой фазы начинается при температуре выше 70°C. Эта температура совпадает с температурой термической стойкости (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, которое, разлагаясь, теряет аммиак, что составляет 29,3 мас.%. Перегиб на ДТГ-кривой соответствует потере массы  $Dm = 31$  мас.%, т.е. до 150°C (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> практически теряет весь аммиак. После этой температуры происходит распад соединения (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, которое в интервале 165-190°C расплавляется /7/. Поэтому перегиб на ТГ-кривой может быть обусловлен как окончанием распада диаммоний фосфата, так и плавлением моноаммоний фосфата.

Дальнейшая термообработка приводит к началу поликонденсации фосфатных групп, образованию конденсированных фосфатов и их термодеструкции. Одновременно происходит разложение и других составляющих компонентов твердого продукта. Конденсированные фосфаты по мере нагревания теряют аммиак и воду с образованием оксида фосфора, который при температурах выше 550-600°C медленно испаряется, потеря массы при этих температурах составляет 70-75%. Конечными продуктами разложения других составляющих компонентов: Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O и MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

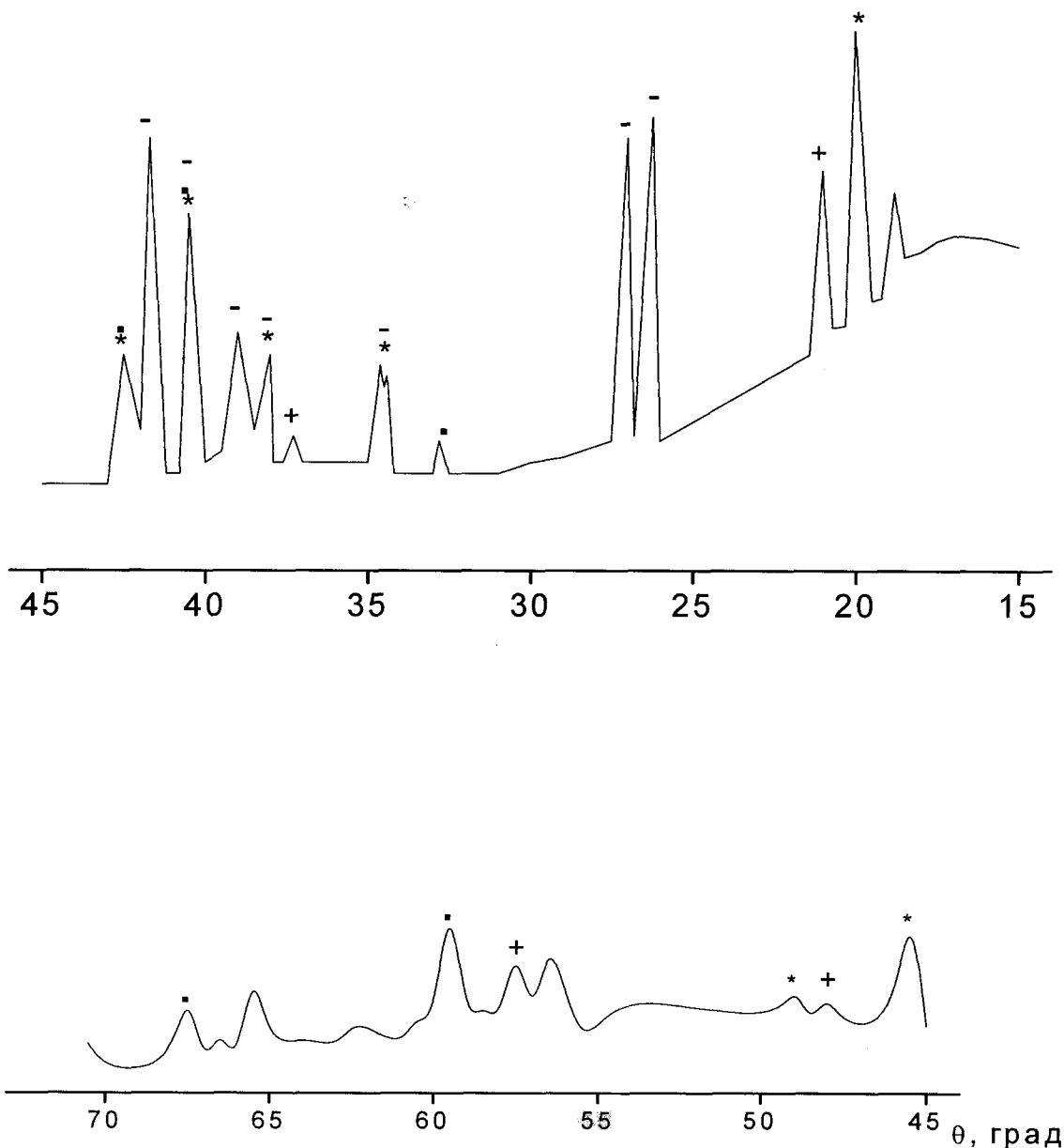


Рис. 2. Рентгенограмма исходного твердого продукта

Вероятное отнесение полос:

\*- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; +- $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ; □- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; \*- $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

могут быть соответственно  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{MgP}_2\text{O}_7$ , образующиеся вследствие поликонденсации фосфатных групп.

ИК – спектроскопические исследования подтверждают результаты рентгенофазового анализа. На рис. 4 приведен ИК-спектр исходного твердого про-

дукта, снятый на спектрофотометре SPECORD 75 YR с использованием методики таблетирования с КВг.

Таким образом, на основании химических и физико-химических исследований нами установлен наиболее вероятный состав исследуемого осадка, который содержит

кристаллические продукты: фосфаты аммония, кальция и магния. Поскольку химическим анализом обнаружен калий, а рентгенофазовым анализом не удалось обнаружить кристаллической фазы соединений калия, то можно предположить, что они находятся в рентгеноаморфном состоянии.

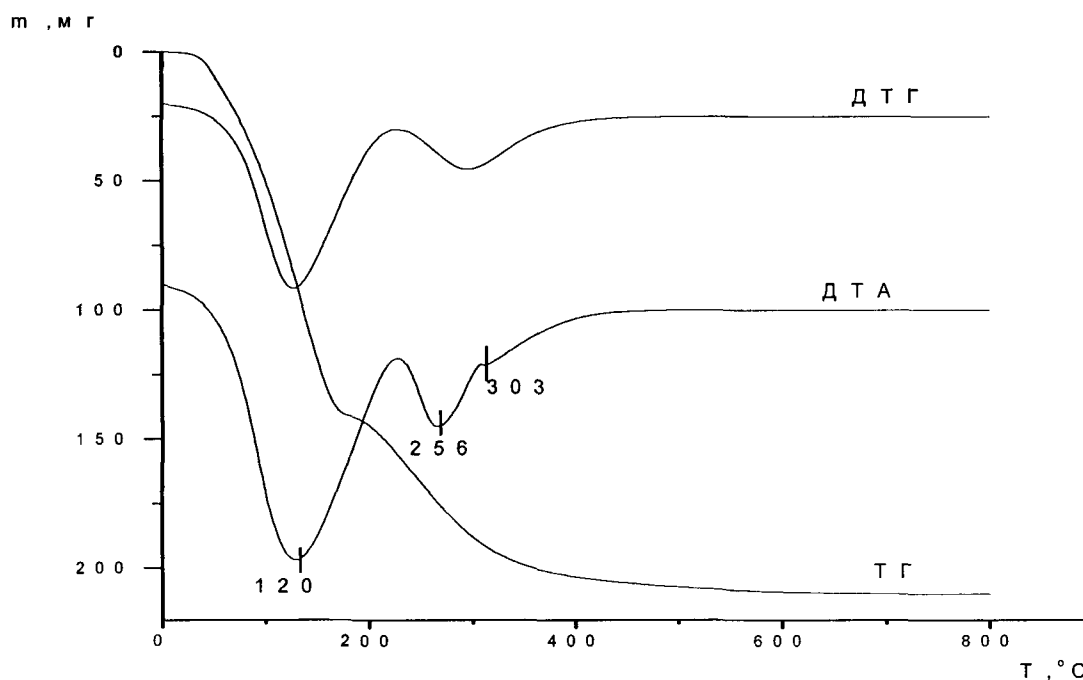


Рис. 3. Дериwатограмма исходного твердого продукта  
m – масса продукта 400 мг, скорость нагрева 10 град/мин.

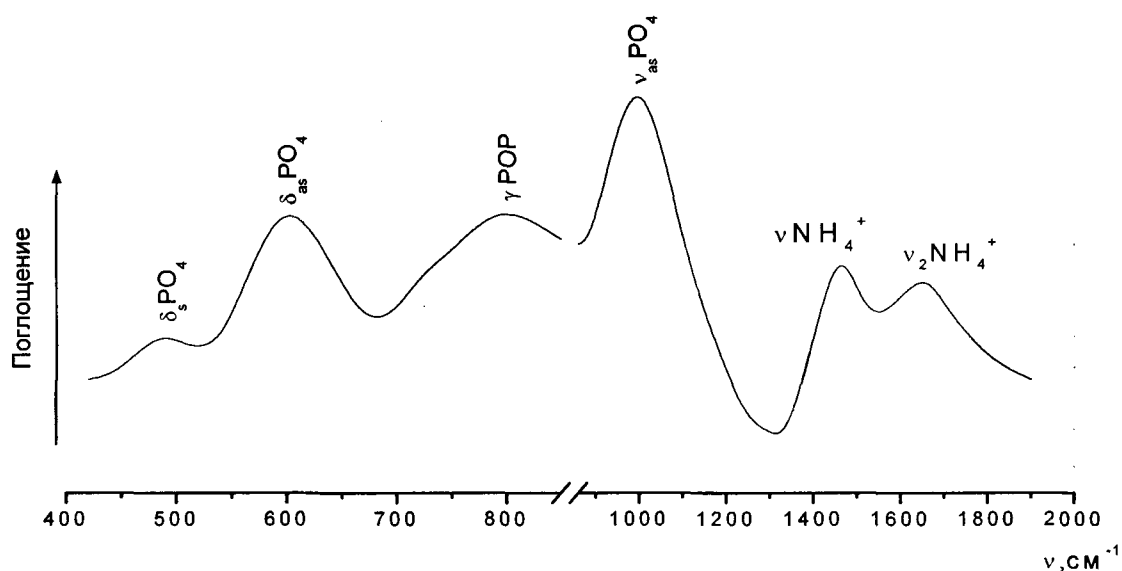


Рис. 4. ИК-спектр поглощения исходного твердого продукта.

Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектре можно отнести согласно [8,9] к следующим колебаниям:

485 см<sup>-1</sup> – δ PO<sub>4</sub>, 597 см<sup>-1</sup> – δ<sub>ас</sub> PO<sub>4</sub>, 805 см<sup>-1</sup> – γ PO<sub>4</sub>,  
1048 см<sup>-1</sup> – ν OH, 2470 см<sup>-1</sup> – ν OH, 2600-3800 см<sup>-1</sup> –  
ν<sub>3</sub> OH.

## 2. Влияние времени перемешивания, температуры и pH раствора на растворимость осадка

Время перемешивания, час	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	3,6	7,2
1	20	1,28	23,2

### 2. ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКА В ВОДЕ

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 вводили при определенной температуре и pH 10 г осадка и перемешивали суспензию при помощи механической мешалки. После окончания перемешивания суспензию 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°C (при более высокой температуре он начинает разлагаться). Затем высушенный осадок взвешивали на аналитических весах и рассчитывали процент растворения осадка в воде. Полученные данные представлены в табл. 2, из которой видно, что данный осадок практически в ней не растворяется. Повышение температуры также практически не оказывает влияния на его растворимость. Так, при температуре 20 и 90°C за 1 час растворимость осадка составила 1,0 и 1,3 % соответственно.

В то же время с увеличением кислотности наблюдается определен-

ная 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. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРУПОКСТИ ОСАДКА

Механические свойства материала характеризуются твердостью. Под твердостью понимают степень сопротивления материала какому-либо 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 свиноксеплексов, и влияние на нее 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 –0,5 мм, после чего определяли количество подрешеточного продукта. Надрешеточный продукт +0,5 мм

подвергали повторному сжатию при большем давлении и снова просеивали через сито – 0,5 мм и т.д. Полученные данные представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, при нагреве продукта до 50°C 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 и 8,7 % соответственно. В случае нагрева продукта до 100°C при этом давлении выход фракции – 0,5 мм составил 17,4 %, а при давлении 7,2 кгс/см<sup>2</sup> – 39,9 и 25,7 соответственно. При максимальной нагрузке 12 кгс/см<sup>2</sup> при температуре 100°C выход частиц – 0,5 мм достигает 69,6 %, тогда как без подогрева – только 49,7 %. Это свидетельствует о том, что вследствие физико-химических изменений при температуре, связанных с разложением аммонийных соединений, что было показано также дериватографическими исследованиями (см. рис. 3), увеличивается хрупкость данного осадка.

Повышение кислотности воды, используемой для растворения данного 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 осад-

### 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 подогрева 50 <sup>0</sup> С	4,8	0,64	9,5
–“–	7,2	1,84	2,3
–“–	12,0	3,44	51,8
Температура подогрева 100 <sup>0</sup> С	4,8	1,2	17,4
–“–	7,2	2,75	39,9
–“–	12,0	4,4	69,6
pH = 3,5	4,8	0,93	13,6
–“–	7,2	2,41	34,7
–“–	12,0	4,06	58,7
pH = 1,28	4,8	1,00	14,5
–“–	7,2	2,50	36,7
–“–	12,0	4,30	62,7
Водный раствор при 75 <sup>0</sup> С	4,8	0,90	13,8
–“–	7,2	2,20	33,5
–“–	12,0	4,05	63,0

ка 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. На основании вышесказанного следует, что обработка осадка нагретой водой имеет значительно большее практическое значение, чем применение подкисленных растворов. Использование последних при растворении осадка будет вызывать дополнительные затраты при их утилизации.

Таким образом, на основании химических и физико-химических методов анализа установлено, что осадок, образующийся в трубопроводах, представляет собой смесь фосфатов аммония, магния, кальция и сульфата кальция. Полученный осадок в трубопроводах практиче-

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев И.П., Федотова О.П. Практикум по химии ВМС. – Химия. 1959- 56 с.
2. Михайлин А.Д., Постников Н.И., Хленицкий А.Ш. // Тр.НИУИФ. 1969. №211. С.36-42.
3. Кантёре В.М. и др. Современные методы утилизации отходов свинокормочных комплексов. – М. 1988.
4. Тиво П.Ф., Дробот С.Г. Эффективное использование бесподстилочного навоза. – Мн.: Ураджай, 1988. – 166 с.
5. ASTM. Standart X-ray Diffraction Powder Pattens Inorganik Philadelphia 1967. V.6. N 125. V.28. N 60, V. 15. N 762, V. 18. N 303
6. Маргулис Е.В. и др. // Ж.прикл. химии. 1966. Т.39. № 10. С.2364-2366.
7. Березкина Л.Г., Борисова С.И. // Доклады АН СССР. 1978. Т. 239, № 3. С.601-602.
8. Печковский В.В., Р.Я.Мельникова Р.Я. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Ортофосфаты. – М.: Наука. 1981.- 248 с.
9. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука. 1973. 208 с.