

## Defekato naudojimas pašariniams fosfatams gauti

R. Šlinkšienė, R. Paleckienė, A. M. Sviklas

Kauno technologijos universitetas,  
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva  
El. paštas [rasa.slinksiene@ktu.lt](mailto:rasa.slinksiene@ktu.lt)

**crossref** <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.62.4.3227>

Gauta 2012 m. gruodžio 03 d.; priimta spaudai 2012 m. gruodžio 21 d.

Pastaraisiais metais ES (po kempinligės protrūkio 2008 m.) apribojus gyvūninės kilmės liekanų perdirbimą ir naudojimą gyvūnų mitybos poreikiams tenkinti, daugiau dėmesio skiriama galimybėms pašarinius priedus gaminti iš mineralinės kilmės žaliavų. Šiuo tikslu plačiai naudojami įvairūs gamtiniai fosfatai, kuriuose yra gyvuliams reikalingų kalcio ir fosforo, tačiau dažnai pasitaiko ir žalingų bei griežtai reglamentuojamų priemaišų: kadmio, švino ar fluoro. Alternatyvi žaliava fosforitams galėtų būti cukraus pramonės atlieka – defekatas, kurio didžiąją dalį sudaro kalcio karbonatas. Šiame darbe tirtos galimybės defekata panaudoti pašariniams fosfatams (precipitatui) gaminti apdorojant jį fosforo rūgštimi. Nustatyta, kad, keičiant defekato ir rūgšties santykį, 40 °C temperatūroje defekatą 15 min skaidant 30–40 % koncentracijos H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, galima gauti įvairios sudėties kalcio fosfatų mišinius. Atsižvelgiant į pasirinktas skaidymo sąlygas, pašariniuose fosfatuose keičiasi vandenyje tirpus kalcio hidrofosfato ir citrate tirpus kalcio dihidrofosfato kiekiai. Be to, defekate nėra žalingų sunkiųjų metalų priemaišų, todėl ši žaliava gali būti naudojama gyvulių pašarų priedams gaminti.

**Raktažodžiai:** defekatas, fosforo rūgštis, pašariniai fosfatai

### Įvadas

Pašarų priedai – medžiagos ar preparatai, gerinantys pašarų virškinimą, skatinantys ūkinės paskirties gyvūnų produktyvumą ir tenkinantys jų mitybos poreikius įvairiais auginimo laikotarpiais bei mažinantys žalingą gyvūnų maisto medžiagų apykaitos produktų (ekskrementų) poveikį aplinkai [1, 2].

Yra nustatyta 18 svarbiausių gyvūnams būtinų mineralinių elementų [3], kurie pagal jų kiekį maisto racionuose skirstomi į makroelementus ir mikroelementus. Makroelementų per dieną gyvūnui reikia nuo vieno gramo iki kelių dešimčių gramų, tai: natriis (Na), kalcis (Ca), fosforas (P), magnis (Mg), kalis (K) ir siera (S). Mikroelementų per dieną gyvūnui reikia tik mikrogramais ar miligramais, tai: chromas (Cr), kobaltas (Co), varis (Cu), fluoras (F), jodas (I), geležis (Fe), manganas (Mn), molibdenas (Mo), selenas (Se), silicis (Si), cinkas (Zn).

Pašarų priedų sudėtyje esamų makro- ir mikroelementų kiekis yra svarbus, nes geriausiai organinės medžiagos suvirškinamos tada, kai organizme yra optimalus ir tinkamas mineralinių medžiagų ir atskirų elementų kiekis bei santykis.

Galvijams skiriamas tam tikras makroelementų: kalcio, fosforo, natrio, magnio, kalio ir sieros, kiekis. Sudarant galvijams racionus, daugiausia dėmesio skiriama kalciumui, fosforui, natriui ir magniui [4]. Kiekvienas mineralinių medžiagų elementas veikia specifiškai ir negali būti pakeistas kitu. Racionuose dažniausiai trūksta kalcio ir fosforo. Fosforas svarbus kaulams ir pieno produkcijai, taip pat gerina apetitą, reprodukciją ir angliavandenių apykaitą. Kalcio iš visų mineralinių medžiagų gyvūnų organizme yra daugiausia, jis organizme daro įtaką kaulų augimui, pieno produkcijai, enzymų sistemai ir raumenų funkcijoms. Be

to, kalcis sumažina toksinių medžiagų veiklą ir stiprina organizmo apsauginę veiklą nuo susirgimų. Daug jo išskiriama su pienu. Kartu su fosforu kalcis sudaro iki 75 % visų organizme esančių mineralinių medžiagų. Kalcio įsisavinimą organizme veikia daugelis veiksnių, tačiau didžiausią įtaką daro fosforas. Svarbu normuoti ne tik jų kiekį, bet ir santykį, kuris turi būti nuo 1,5 : 1 iki 2 : 1 (Ca : P) [3]. Trūkstant jų, gyvuliams gali suminkštėti kaulai. Todėl reikia užtikrinti, kad į gyvulio organizmą su pašarais patektų optimalus kalcio kiekis. Labai didelę reikšmę kalciumui įsisavinti turi pakankamas vitamino D kiekis racione. Esant pakankamam natrio ir cinko kiekiui pašaruose, kalcis įsisavinamas taip pat geriau, esant dideliame magnio, mangano ir molibdeno kiekiui, kalcis įsisavinamas blogiau. Kalcis įsisavinamas sunkiau tada, kai racione yra per daug riebalų, baltymų.

Gyvulio organizmas negali susintetinti kalcio ir fosforo, todėl jie atitinkamais kiekiais turi būti duodami su pašarais. Svarbu tai, kad kalcio atsargas gyvuliai gali sukaupti savo organizme ir padidėjus jo poreikiui, šios atsargos tam tikrą laiką gali būti naudojamos be neigiamos fiziologinės įtakos organizmui. Tačiau gyvuliai, ilgesnį laiką nepakankamai gaunantys kalcio, suserga, pablogėja jų reprodukcinės savybės ir produktyvumas [3, 5].

Natūralūs pašarai: kviečiai, miežiai, kukurūzai, sojos ir pupelės, yra pirminės maistingosios medžiagos gyvulių racione, tačiau juose yra palyginti nedaug maistingųjų elementų, o fosforas sudaro tik 0,2–0,5 %. Dažnai kaip kalcio ir fosforo šaltinis būdavo naudojami pašarai, pagaminti iš kaulų ir žuvų atliekų. Tai apsimoka finansiškai, nes žaliavos yra pigios, o fosfato juose yra daugiau negu natūraliame pašare – 3,0 % mėsos ir kaulų atliekų pašaruose ir 3,4 % žuvų atliekose. Taip pat pašarams buvo naudojamas kalcio hidrofosfatas, gaunamas iš kaulų, kurie buvo apdorojami druskos

rūgštinti. Šie priedai buvo naudojami ilgai, tačiau visada buvo potenciali galimybė užsikrėsti ligomis, kurios susijusios su fiziologinio pobūdžio medžiagomis, naudojamomis pašarui gaminti.

Siekiant užtikrinti žmonių ir gyvūnų sveikatos apsaugą Europoje labai sugriežtinti reikalavimai perdirbant ir naudojant arba šalinant gyvūninės kilmės šalutinius produktus [6]. Pastaraisiais metais Europoje apribojus gyvūninės kilmės liekanų perdirbimą ir naudojimą pašariniams priedams gaminti, itin aktuali tampa mineralinių pašarinių papildų gamyba.

Dėl šios priežasties padidėjo neorganinių kalcio ir fosforo šaltinių: kalcio dihidro- ar hidrofosfatų, poreikis. Mineraliniai fosfatai yra savaip pranašesni už kitus fosfatų šaltinius. Juose yra daugiau maistingųjų medžiagų ir jie yra pagaminti iš neorganinių žaliavų. Tai yra koncentruota kalcio ir fosforo forma, kuri saugiai gali būti naudojama palaikant maistingųjų medžiagų ir fosfato kiekį pašaruose.

Visi komerciniai kalcio fosfatų pašarai yra dihidro- ir hidrofosfatų mišiniai [7]. Kadangi komercinės gamyklos turi skirtingus gamybos procesus ir skirtingas žaliavas, todėl galutinio produkto sudėtyje būna skirtingas šių dviejų fosfatinių junginių santykis. Pašariniai fosfatai turi tirpti 0,4 % HCl rūgštyje. Kenksmingos priemaišos (nepageidaujamos medžiagos) – arsenas, švinas, fluoras, gyvsidabris ir kadmis – neturi viršyti leistinų normų: As – 12 ppm, Pb – 15 ppm, F – 500, Hg – 0,2 ir Cd – 7,5 ppm [8]. Pašariniai fosfatai pirkejams pateikiami miltelių arba granuliu (ne didesniu kaip 4 mm diametro) pavidalu.

Pašarinių fosfatų gamyba sparčiai vystosi. Kaip mineraliniai pašarų priedai naudojami nufluorinti kalcio fosfatai ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), kurie gaunami termiškai perdirbant gamtinius fosfatus ir pašalinant iš jų fluoro junginius (HF). Dažnai kalcio fosfatai (išskyrus nufluorinuotus fosforo rūdų produktus) yra gaunami kalcio karbonatui reaguojant su fosforo rūgštimi. Atsižvelgiant į įvairias sąlygas: reakcijos temperatūrą, žaliavų grynumą, santykį tarp rūgšties ir kalcio karbonato, galima gauti skirtingus galutinius produktus su skirtingais dihidrofosfato ir hidrofosfato santykiais. Fosforą gyvuliai daug lengviau įsisavina iš kalcio dihidrofosfato nei iš kalcio hidrofosfato. Kalcio rezorbciją palengvina skrandžio sultyse esanti druskos rūgštis, kuriai veikiant, kalcis pereina į vandenyje tirpstantį junginį –  $\text{CaCl}_2$ .

Beveik visi žinomi pašarinių fosfatų gamybos būdai iš gamtinių fosfatinių žaliavų turi privalomą fluoro pašalinimo stadiją, kuri yra ekonominiu požiūriu viena iš brangiausių, o technologiniu požiūriu gana sudėtinga. Kaip fosforo šaltinį naudojant terminę fosforo rūgštį, o kaip kalcio žaliavą naudojant kalcio karbonatą arba CaO, fluoro junginių technologijoje nesusidaro.

Ankstesniuose darbuose kaip befluorė kalcio žaliava, tinkama pašariniams fosfatams gauti, buvo tirtas dolomitas [9, 10], tačiau iš jo gautuose pašariniuose fosfatuose yra nemažai magnio, kurio norma pagal reikalavimus [3, 4] yra daug mažesnė. Kalcio karbonato yra cukraus gamybos iš cukrinių runkelių atliekose, kurios susidaro valant cukrinių runkelių syvus gesintomis kalkėmis. Šios atliekos vadinama defekatu ir jų pagrindą sudaro  $\text{CaCO}_3$ .

Šio darbo tikslas – išanalizuoti defekato panaudojimo pašariniams fosfatams gauti galimybes, nustatyti optimalias defekato ir fosforo rūgšties sąveikos sąlygas ir nustatyti gautojo produkto sudėtį.

## Medžiagos ir tyrimų metodikos

Kalcio fosfatams gauti buvo naudojama cukraus gamybos pramonės atlieka defekatas ir terminė fosforo rūgštis.

Defekato struktūros tyrimai buvo atlikti *Hitachi S-3400* skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM).

Defekato skaidymas buvo vykdomas termostatuojamoje aplinkoje, palaikant 20, 40, 60 °C temperatūrą, keičiant fosforo rūgšties koncentraciją (20, 30, 40, 50 %) bei defekato ir fosforo rūgšties santykį (D : R = 1,5 : 1; 1 : 1; 1 : 2). Kietosios fazės mėginys vandenyje tirpus (v. t.) fosforo cheminei analizei atlikti buvo imamas 15 minučių laiko intervalais.

Fosforo kiekis nustatytas, taikant fotokolorimetrinį metodą, pagal geltonos spalvos fosforo – molibdeno – vanadžio komplekso susidarymą, naudojant spektrofotometrą *T70/T80 UV-VIS*, kai bangos ilgis  $\lambda = 440$  nm, o kiuvetės storis  $l = 10$  mm [11]. Straipsnyje pateikiami duomenys perskaičiavus vandenyje tirpus fosforo kiekį į fosforo pentoksidą ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

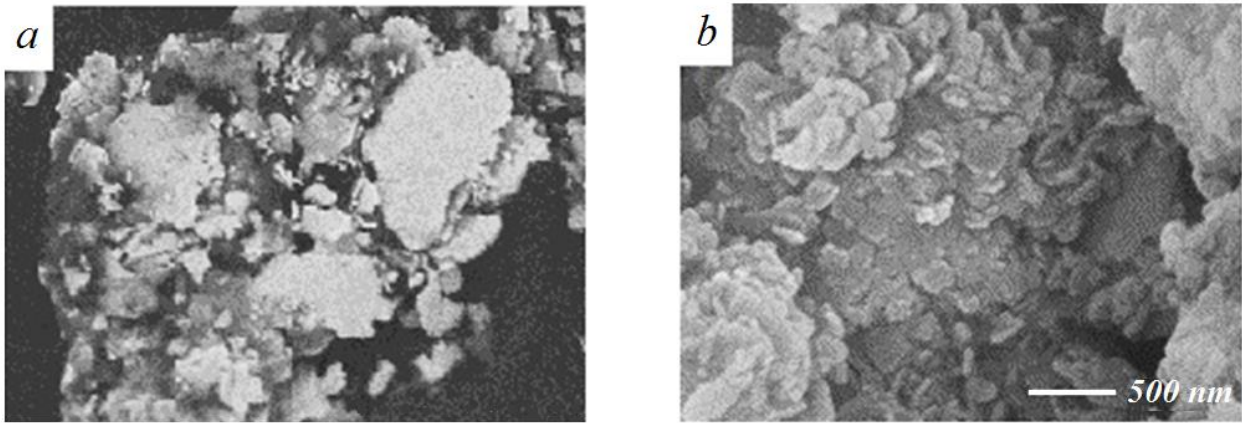
Kalcio kiekis pagamintame kalcio fosfatų mišinyje nustatytas taikant atominės emisinės spektrinės analizės metodą, naudojant liepsnos fotometrą *Jenway PFP-7* [12].

Pagamintų kalcio fosfatų rentgeno spindulių difrakcinė analizė atlikta rentgeno difraktometru *DRON-6* ( $\text{Cu K}_\alpha$  spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo žingsnyje trukmė – 0,5 s, įtampa  $U = 30$  kV, srovės stipris  $I = 20$  mA) [13].

Vienalaikės diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrijos (DSK–TG) analizė atlikta terminiu analizatoriumi *NETZCH STA 409 PC Luxx* (Vokietija). Bandiniai buvo kaitinami iki 450 °C temperatūros, temperatūros kėlimo greitis – 10 °C/min, aplinkos terpė – oras [13].

## Rezultatai ir jų aptarimas

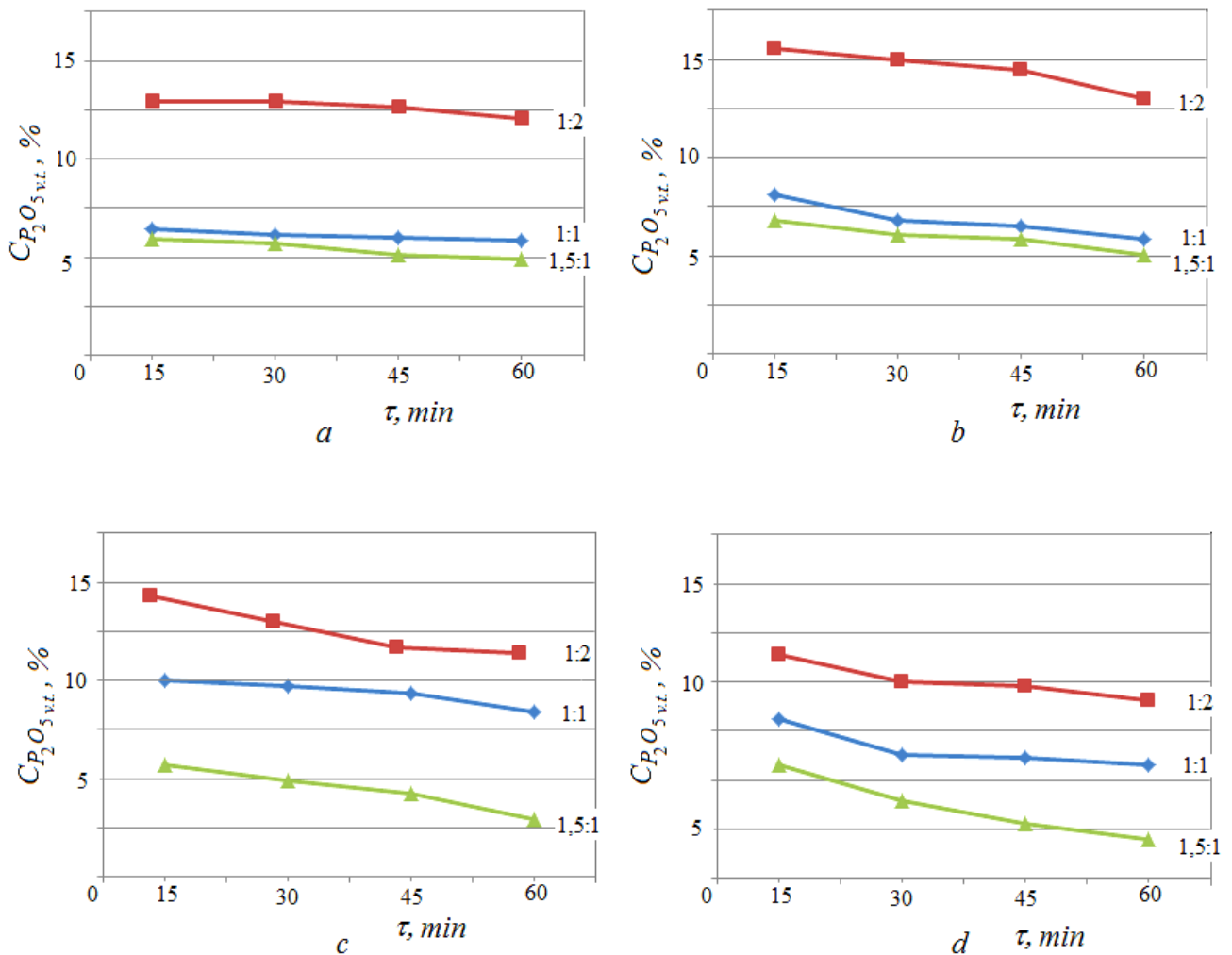
Darbe naudotos cukraus pramonės atliekos – defekato cheminės sudėties nustatymo ir instrumentinės analizės (rentgenodifrakcinės analizės, vienalaikės diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos bei infraraudonųjų spindulių spektroskopijos) duomenys pateikti anksčiau [14]. Remiantis šiais duomenimis, galima teigti, kad defekate didžiausią dalį (72–75 %) sudaro kalcio karbonatas, kurį skaidant fosforo rūgštimi galima gauti precipitatą, naudojamą kaip mineralinį priedą gyvulių pašaruose. Tai, kad defekate didžiąją dalį sudaro  $\text{CaCO}_3$ , parodė ir struktūriniai tyrimai. Skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM) gautoje defekato nuotraukoje (1 pav., a) matyti kalcio karbonatui (1 pav., b) būdingas įvairaus dydžio plokštelių struktūros vaizdas.



1 pav. Defekato SEM nuotrauka: *a* – defekatas; *b* – kalcio karbonatas [15]

Atsižvelgiant į galimas kalcio karbonato ir fosforo rūgšties reakcijas, defekatas skaidomas naudojant skirtingą fosforo rūgšties koncentraciją ir skirtingą defekato ir rūgšties santykį (D : R). Skaidymo procesą atliekant 20 °C temperatūroje, po 15, 30, 45 ir 60 min

buvo imamas kietosios fazės mėginys. Skaidytas defekatas buvo džiovinamas ir analizuojamas siekiant nustatyti jame vandenyje tirpaus fosforo ( $P_2O_5$ ) kiekį (2 pav., *a-d*).



2 pav. Vandenyje tirpaus fosforo, perskaičiuoto į  $P_2O_5$ , kiekio priklausomybė nuo skaidymo trukmės ir defekato bei rūgšties santykio D : R, esant 20 °C temperatūrai ir esant skirtingai  $H_3PO_4$  koncentracijai: *a* – 20 %, *b* – 30 %, *c* – 40 %, *d* – 50 %

Iš 2 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad visais atvejais ilgėjant skaidymo proceso trukmei mažėja pasigaminančio vandenyje tirpus fosforo kiekis, t. y. pasigamina mažiau kalcio dihidrofosfato, daugiau kalcio hidrofosfato (precipitato) arba kalcio fosfato. Didinant defekatui skaidyti naudojamos fosforo rūgšties koncentraciją nuo 20 (2 pav., a) iki 30 % (2 pav., b) vandenyje tirpus fosforo kiekis didėja nepaisant skaidymui naudojamo D : R santykio. Išlaikant tuos pačius defekato ir rūgšties santykius bei didinant rūgšties koncentraciją iki 30 ir 40 % (2 pav., b, c) vandenyje tirpus fosforo koncentracija mažėja, todėl toliau didinti H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> koncentraciją netikslinga. Iš pateiktų kreivių taip pat matyti, kad daugiau P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gaunama tada, kai naudojamas rūgšties perteklius, t. y. santykis D : R = 1 : 2, o mažiau tada, kai skaidymo mišinyje yra daugiau defekato, t. y. santykis D : R = 1,5 : 1. Šis skirtumas labai didelis esant mažesnei (20 ir 30 %) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> koncentracijai (2 pav., a, b) ir ne toks didelis padidinus rūgšties koncentraciją iki 40 ar 50 % (2 pav., c, d).

Išanalizavus pateiktus duomenis, galima teigti, kad 20 °C temperatūroje defekatą skaidant fosforo rūgštimi pasiekiamas didžiausias fosforo pentoksido kiekis ~15 %, kartu ir daugiausiai pasigamina Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, esant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> koncentracijai 30 %, D : R = 1 : 2 ir skaidymo trukmei 15 min.

Įvertinus gautus rezultatus, tolesni tyrimai buvo atliekami išlaikant pastovią, 15 min, proceso trukmę ir keičiant fosforo rūgšties koncentraciją (20, 30, 40, 50 %), defekato ir rūgšties santykį (1,5 : 1; 1 : 1; 1 : 2) bei temperatūrą (20, 40, 60 °C). Taip buvo nustatyta vandenyje tirpus fosforo kiekio priklausomybė nuo temperatūros, D : R santykio ir H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> koncentracijos (1 lent.).

**1 lentelė.** Vandenyje tirpus fosforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) kiekio priklausomybė nuo temperatūros, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> koncentracijos ir D : R santykio, kai skaidymo trukmė 15 min

Temperatūra, °C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> koncentracija, %	Santykis D : R		
		1,5 : 1	1 : 2	1 : 1
20	20	5,94	12,92	6,46
	30	6,82	15,59	8,12
	40	5,72	14,28	10,03
	50	5,78	11,36	8,12
40	20	5,68	14,72	9,00
	30	6,20	17,09	10,65
	40	5,46	13,84	10,25
	50	5,19	13,37	9,59
60	20	2,89	12,92	9,09
	30	3,34	15,26	9,74
	40	2,78	12,47	9,93
	50	2,76	12,40	9,26

Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad defekatą skaidant 15 min pasirinktame temperatūros intervale,

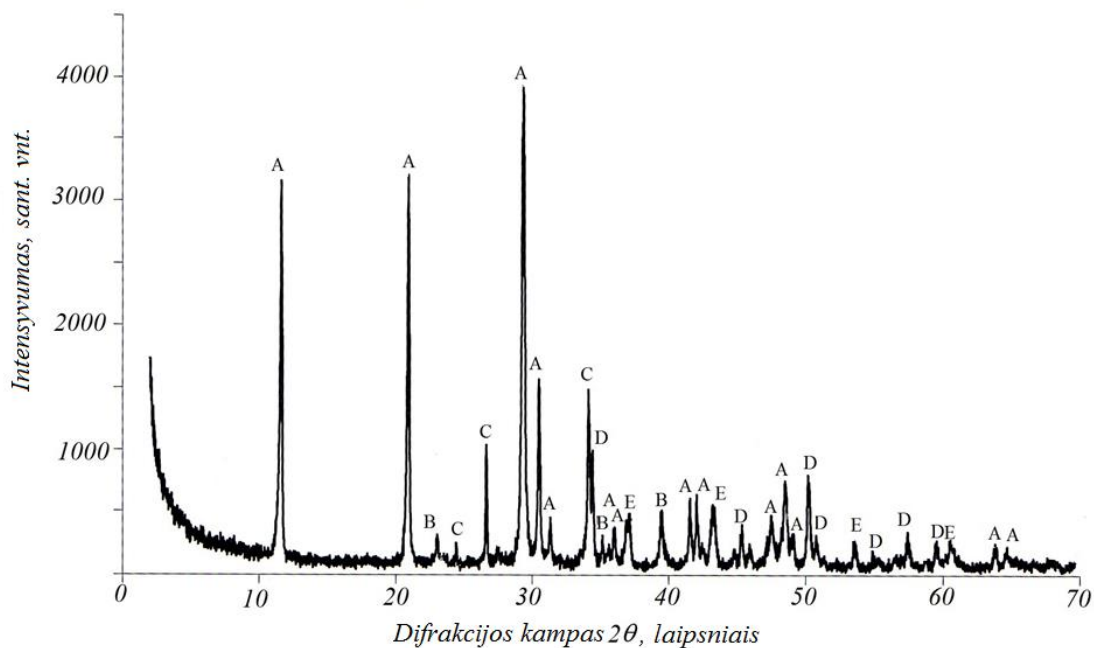
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kiekis menkai priklauso nuo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> koncentracijos, tačiau itin priklauso nuo defekato ir rūgšties santykio. Esant defekato ir rūgšties santykiui 1 : 1 ir 1 : 2, aukštesnėje negu 20 °C temperatūroje, t. y. 40 °C temperatūroje, vandenyje tirpus fosforo kiekis padidėja atitinkamai nuo 6,46–10,03 % ir 11,36–15,59 % iki 9,00–10,65 % ir 13,84–17,09 %. Skaidomame mišinyje esant rūgšties trūkumui (D : R = 1,5 : 1), temperatūros didinimas teigiamo poveikio neturi. Temperatūrą padidinus iki 60 °C, vandenyje tirpus fosforo kiekis, esant D : R santykiui 1 : 1 ir 1 : 2, nedaug sumažėja, esant D : R santykiui 1,5 : 1, vandenyje tirpus fosforo kiekis sumažėja gerokai.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad kalcio dihidrofosfatui, kuriame yra daugiausia vandenyje tirpus fosforo, gauti, defekatą fosforo rūgštimi reikia skaidyti santykiu 1 : 2, naudoti 30–40 % koncentracijos H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ir procesą tikslinga vykdyti 15 min ~40 °C temperatūroje. Tačiau, naudojant didesnius rūgšties kiekius defekatui skaidyti, gali susidaryti laisvos rūgšties likutis, o tai yra nepageidautina, nes pašaruose neturi būti laisvos rūgšties. Yra žinoma, kad galvijų [3] skrandžio terpės pH yra šiek tiek rūgštus ir galima daryti prielaidą, kad virškinant bus įsisavinamas ir vandenyje, ir citrate tirpus fosforas. Todėl, nenustačius didelio skirtumo tarp rezultatų, gautų naudojant D : R santykius 1 : 1 ir 1 : 2, būtų tikslinga pašarinių fosfatų gamybos metu parinkti defekato ir rūgšties santykį 1 : 1. Įvertinant, kad defekate kalcio karbonatas sudaro 72–75 %, toks santykis turėtų užtikrinti, kad susidarys dalis vandenyje tirpus kalcio dihidrofosfato ir citrate tirpus kalcio hidrofosfato (precipitato).

Šiems teiginiams patvirtinti 40 °C temperatūroje 15 min defekatas buvo veikiamas 40 % rūgštimi santykiu D : R = 1 : 1. Pagamintas produktas buvo džiovinamas 60 °C temperatūroje ir tiriamas taikant cheminės bei instrumentinės analizės metodus.

Taikant atominės emisinės spektrinės analizės (Ca) ir fotokolorimetriniu (P) metodus, nustatyta, kad pagamintame produkte yra 7,97 % kalcio ir 4,5 % vandenyje tirpus fosforo, t. y. santykis Ca : P = 1,77 : 1 ir tai atitinka pašariniams fosfatams keliamus reikalavimus.

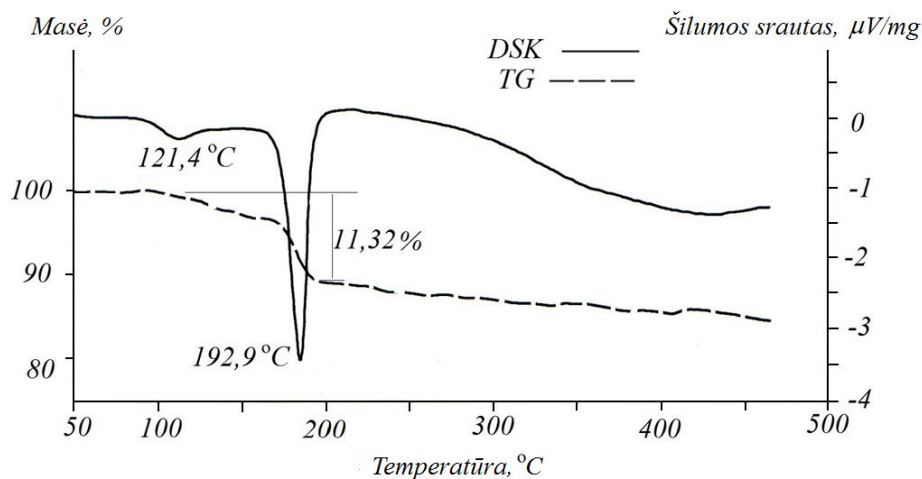
Rentgeno difrakcinės analizės kreivėje (3 pav.) matyti smailės, kurios būdingos kalcio fosfatams ir jų kristalohidratams bei kalcio karbonatui. Minėtomis sąlygomis gautame produkte vyrauja vandenyje tirpus kalcio hidrofosfato kristalohidratas (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – 0,763; 0,423; 0,293; 0,263; 0,260; 0,217; 0,213; 0,199; 0,197; 0,186; 0,179; 0,178; 0,138; 0,137 nm), tačiau matomos ir kalcio hidrofosfatui (CaHPO<sub>4</sub> – 0,252; 0,191; 0,167; 0,166; 0,152; 0,145 nm), kalcio dihidrofosfatui bei jo kristalohidratui (Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – 0,363; 0,304; 0,255 nm; Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O – 0,374; 0,243; 0,202 nm) būdingos smailės. Taip pat pagal rentgenogramos kreivę, kurioje matomos kelios nedidelės kalcio karbonato smailės (0,209; 0,193; 0,163; 0,144 nm), galima teigti, kad pagamintame kalcio fosfatų mišinyje lieka šiek tiek nesuskaidyto CaCO<sub>3</sub>.



**3 pav.** Kalcio fosfatų mišinio rentgeno difrakcinės analizės kreivė:  
 A –  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; B –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; C –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ; D –  $\text{CaHPO}_4$ ; E –  $\text{CaCO}_3$

Pagaminto produkto terminiam stabilumui įvertinti buvo atlikta vienalaikė diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrijos analizė (4 pav.). Iš paveiksle pateiktų kreivių matyti, kad pagamintas produktas gana stabilus terminiu požiūriu iki  $\sim 200^\circ\text{C}$ . Nuo  $100^\circ\text{C}$  TG kreivėje masė mažėja. Tai susiję su tuo,

kad netekama pašariniuose fosfatuose esančio kristalinio vandens. Esant  $121,4^\circ\text{C}$  temperatūrai, dėl tos pačios priežasties DSK kreivėje matomas neryškus, o esant  $192,9^\circ\text{C}$  temperatūrai, – intensyvus endoterminis efektas.



**4 pav.** Kalcio fosfatų mišinio vienalaikės terminės analizės (DSK/TG) kreivės

Remiantis gautais tyrimų rezultatais, galima daryti prielaidą, kad defekatą skaidant fosforo rūgštimi galima gauti kalcio fosfatų mišinį, kuris toliau perdirbus, t. y. sugranuliuavus, gali būti naudojamas kaip pašarų priedas gyvuliams šerti.

#### Išvados

1. Atlikus defekato skaidymo fosforo rūgštimi tyrimus nustatyta, kad ilgėjant skaidymo proceso trukmei nuo 15 iki 60 min mažėja pasigaminančio vandenyje tirpus fosforo kiekis, t. y. pasigamina mažiau kalcio dihidrofosfato, o daugiau kalcio hidrofosfato (precipitato) arba kalcio fosfato.
2. Nustatyta, kad, didinant fosforo rūgšties koncentraciją nuo 20 iki 50 %, vandenyje tirpus fosforo kiekis priklauso ne tik nuo rūgšties koncentracijos, bet ir nuo santykio D : R. Kai santykis D : R = 1 : 2, geriausi rezultatai gaunami naudojant 30 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , kai santykis D : R = 1 : 1, geriausi rezultatai gaunami naudojant 40 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , kai santykis D : R = 1,5 : 1, rezultatai mažai

- priklauso nuo  $H_3PO_4$  koncentracijos ir vandenyje tirpaus fosforo gaunama mažai (iki 6,82 %  $P_2O_5$ ).
- Parinkus optimalias defekato skaidymo fosforo rūgštimi sąlygas (skaidymo trukmė – 15 min, temperatūra – 40 °C, fosforo rūgšties koncentracija – 40 %, santykis D : R = 1 : 1), pagamintas produktas, kuriame rasta 7,97 % kalcio ir 4,5 % vandenyje tirpaus fosforo. Santykis tarp kalcio ir fosforo atitinka zootechnikos reikalavimus ir yra 1,77.
  - Taikant rentegenografinės analizės metodą, nustatyta, kad gautame defekato ir fosforo rūgšties sąveikos produkte yra kalcio fosfatų, jų kristalohidratų ir nesuskaidyto kalcio karbonato.
  - Įvertinant tyrimų rezultatus, galima teigti, kad defekatą skaidant fosforo rūgštimi gaunamas kalcio fosfatų mišinys gali būti naudojamas kaip pašarų priedas gyvuliams šerti.

## Literatūra

- Pašarų įstatymas (Žin., 2000, Nr. 34-952).
- Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 1831/2003 dėl priedų, skirtų naudoti gyvūnų mityboje. 2003 m. rugsėjo 22 d. (OL 2003 L 268).
- Lietuvos gyvulininkystės institutas. Zootechniko žinynas. [http://www.lgi.lt/files/info/Zootechniko\\_zinynas.pdf](http://www.lgi.lt/files/info/Zootechniko_zinynas.pdf)
- Baranauskas S., Juknevičius S., Stankevičiūtė J.** Pašarai ir galvijų šėrimas. Lietuvos žemės ūkio universitetas, Akademija, 2009, 62 p.
- Juraitis V., Kulpys J.** Pašarai. Vilnius, Valstybinis leidybos centras, 1995, 308 p.
- Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 1069/2009, kuriuo nustatomos žmonėms vartoti neskirtų šalutinių gyvūninių produktų ir jų gaminių sveikumo taisyklės. 2009 m. spalio 21 d. (OL 2009 L 300).
- Ultra-phos specification sheet. 2012. Prieiga internete: <http://www.nffeedphosphates.com/pdf/18.5%20UltraPhos.pdf>
- Europos parlamento ir tarybos direktyva 2002/32/EB dėl nepageidaujamo medžiagų gyvūnų pašaruose. 2002 m. gegužės 7 d. (OL 2002 L 140).
- Jonaitis S., Šlinkšienė R.** Dolomito skaidymas fosforo rūgštimi // Cheminė technologija. 2002. Nr. 4 (25). P. 17–22.
- Zaleckas E., Paleckienė R.** Dolomito ir fosforo rūgšties sąveikos produktų analizė // Neorganinių junginių chemija ir technologija: Resp. konf. praneš. medž. Kaunas, 2004. P. 59.
- Основы аналитической химии. Под ред. **Ю. А. Золотова**. Москва, Высшая школа, 2001, 464 с.
- Mickevičius D.** Cheminės analizės metodai. 1 dalis. Vilnius, Žiburys, 1998, 408 p.
- Šiaučiūnas R., Baltakys K., Baltušnikas A.** Silikatinų medžiagų instrumentinė analizė. Kaunas, Vitae Litera, 2007, 244 p.
- Paleckienė R., Sviklas A. M., Šlinkšienė R.** The role of sugar factory lime on compound fertilizer properties // Polish J. of Environ. Stud. 2007. Vol. 16. N 3. P. 423–426.
- Hao Wei, Qiang Shen, Ying Zhao, Dujin Wang, Duanfu Xu.** Crystallization habit of calcium carbonate in presence of sodium dodecyl sulfate and/or polypyrrolidone // Journal of Crystal Growth. 2004. Vol. 260. N 3–4. P. 545–550. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.09.019>

R. Šlinkšienė, R. Paleckienė, A. M. Sviklas

## SUGAR FACTORY LIME USAGE FOR THE PRODUCTION OF FEED PHOSPHATES

### Summary

Various mineral phosphates for the production of feed phosphates are widely used.

The chemical composition of mineral phosphates is an important requirement. When mineral phosphates contain harmful elements such as lead, mercury, cadmium, fluorine, an additional expensive technological treatment of the raw material is required.

For the production of feed phosphates as an alternative material, sugar factory lime (SFL) is of interest. Most of this waste consists of calcium carbonate containing up to 50 % of CaO as well as a small content and a low concentration of useful microelements such as Fe, Cu, Zn, Mn, Co.

The aim of this work was to investigate the possibility of obtaining feed phosphates using SFL. The influence the SFL and phosphoric acid ratio, the temperature and duration of treatment on the chemical properties of produced feed phosphates was investigated.

The optimum temperature and the duration of SFL treatment by phosphoric acid, the SFL :  $H_3PO_4$  ratio and the composition of the product were determined.

The results have shown that SFL can be used for the production of feed phosphates.

**Keywords:** sugar factory lime, phosphoric acid, feed phosphates