

УДК 504.062.2

DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4494

Шифр специальности ВАК: 1.5.15; 1.6.21; 2.10.2

Аспекты термической утилизации органических отходов птицеводства

Д.А. Козырь 

Севастопольский государственный университет, Россия, г. Севастополь

kozyr.dmitriy@gmail.com

Аннотация. Актуальность. В настоящее время птицеводство, как часть агропромышленного комплекса, демонстрирует уверенный рост, что приводит к увеличению образования органических отходов. Куриный помет является проблемным органическим отходом птицеводства с точки зрения его количества, экологической опасности и содержания влаги. С другой стороны, куриный помет является потенциальным возобновляемым источником фосфора. Использование куриного помета в качестве техногенного месторождения фосфора позволит повысить уровень экологической и продовольственной безопасности. **Цель.** Исследование влияния параметров плазменной и пиролизной обработки куриного помета на потерю массы отхода и содержание фосфора в биоугле. **Методы.** Экспериментальные исследования обработки куриного помета сверхвысокочастотной плазмой и индукционным пиролизом; определение массовой доли влаги при высушивании и потере массы отхода при утилизации гравиметрическим методом; определение фосфора в биоугле колориметрическим методом Дениже в модификации А. Малюгина и С. Хреновой. **Результаты и выводы.** Проведены экспериментальные исследования по обработке подстилочного куриного помета сверхвысокочастотной плазмой и индукционным пиролизом. Показано, что эффективными способами уменьшения массы куриного помета и предотвращения загрязнения окружающей среды являются обработка помета сверхвысокочастотной плазмой и его индукционный пиролиз. Установлено, что при обработке куриного помета в сверхвысокочастотной плазме в инертной среде при температуре до 1560 °С масса отходов уменьшается на 92,76 % при длительности воздействия 7 минут. При этом содержание P_2O_5 в биоугле составляет до 52,2 г/100 г биоугля. Дальнейшее воздействие плазмой приводит к остекловыванию отходов. При повышении времени обработки куриного помета сверхвысокочастотной плазмой экспоненциально увеличивается потеря массы отхода. Индукционный пиролиз куриного помета в инертной среде при температуре 1000 °С позволяет уменьшить массу отхода на 92,30 %. Содержание P_2O_5 в биоугле увеличивается с повышением температуры пиролиза и составляет до 12,64 г/100 г биоугля. Биоуголь, полученный в результате обработки куриного помета сверхвысокочастотной плазмой и индукционным пиролизом, может рассматриваться как источник фосфора. Полученные результаты свидетельствуют о возможности утилизации куриного помета сверхвысокочастотной плазмой и индукционным пиролизом.

Ключевые слова: органические отходы, фосфор, сверхвысокочастотная плазма, пиролиз, утилизация отходов, биоуголь

Для цитирования: Козырь Д.А. Аспекты термической утилизации органических отходов птицеводства // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 8. – С. 187–196. DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4494

UDC 504.062.2
DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4494

Aspects of thermal utilization of organic poultry waste

D.A. Kozyr✉

Sevastopol State University, Sevastopol, Russian Federation

✉kozyr.dmitriy@gmail.com

Abstract. Relevance. Currently, poultry farming, as part of the agro-industrial complex, is showing strong growth, which leads to an increase in the generation of organic waste. Chicken manure is a problematic organic waste from poultry farming in terms of its quantity, environmental hazard and moisture content. On the other hand, chicken manure is a potential renewable source of phosphorus. The use of chicken manure as a technogenic deposit of phosphorus will improve the level of environmental and food security. **Aim.** Research of influence of parameters of plasma and pyrolysis treatment of chicken manure on waste weight loss and phosphorus content in biochar. **Methods.** Experimental studies of the treatment of chicken manure with microwave plasma and induction pyrolysis; determination of the mass fraction of moisture during drying and loss of waste mass during disposal by the gravimetric method; determination of phosphorus in biochar using the Denizhe colorimetric method modified by A. Malyugin and S. Khrenova. **Results and conclusions.** The author has carried out the experimental studies on the treatment of chicken manure with microwave plasma and induction pyrolysis. It was shown that effective ways to reduce the mass of chicken manure and prevent environmental pollution are the treatment of manure with microwave plasma and its induction pyrolysis. It was established that when chicken manure is processed in microwave plasma in an inert environment at temperatures up to 1560°C, the mass of waste is reduced by 92.76% with an exposure duration of 7 minutes. At the same time, the content of P₂O₅ in biochar is up to 52.2 g/100 g of biochar. Further exposure to plasma leads to vitrification of the waste. As the time of treatment of chicken manure with microwave plasma increases, the loss of waste mass grows exponentially. Induction pyrolysis of chicken manure in an inert environment at a temperature of 1000°C makes it possible to reduce the mass of waste by 92.30%. P₂O₅ content in biochar grows with increasing pyrolysis temperature and amounts to 12.64 g/100 g of biochar. Biochar obtained by treating chicken manure with microwave plasma and induction pyrolysis can be considered as a source of phosphorus. The results obtained indicate the possibility of utilizing chicken manure using microwave plasma and induction pyrolysis.

Keywords: organic waste, phosphorus, microwave plasma, pyrolysis, waste disposal, biochar

For citation: Kozyr D.A. Aspects of thermal utilization of organic poultry waste. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 8, pp. 187–196. DOI: 10.18799/24131830/2024/8/4494

Введение

Важную роль в загрязнении окружающей среды играет сельское хозяйство. Особый вклад в это загрязнение вносит птицеводство. Современное птицеводство характеризуется высоким поголовьем и образованием значительных объемов промышленных отходов [1, 2]. В Российской Федерации за 2022 г. образовалось 3769161 т помета куриного свежего (3 класс опасности) и 778661 т помета куриного перепревшего (4 класс опасности) [3]. Увеличение мирового производства птицы приводит к ежегодному увеличению объема отходов до 68 млрд т, включая сточные воды [4].

Куриный помет является проблематичным отходом, учитывая его количество, а также высокое содержание влаги, которое затрудняет транспортировку и решение проблем обращения с ним. При длительном хранении помёта на грунтовых площадках происходит загрязнение почвы, грунтовых

и поверхностных вод. В атмосферный воздух при хранении помета выбрасываются аммиак, сероводород, фенол, метан, диоксид углерода. Только при обезвоживании помета до влажности 15 % в нем прекращаются все нежелательные биологические процессы и возможно его хранение без ущерба для окружающей среды [5].

С другой стороны, куриный помет является ценным органическим удобрением. В химическом составе помета содержится азот, калий, фосфор и магний. Концентрация этих полезных веществ значительно выше, чем в других натуральных удобрениях животного происхождения. Благодаря высокому содержанию таких компонентов, помет можно использовать в качестве удобрения для улучшения почвы и повышения ее плодородия [6]. Куриный помет является потенциальным возобновляемым источником фосфора. Содержание фосфора в помете не подвержено сезонным изменениям, в отличие от калия и кальция [7].

Фосфор является ключевым компонентом удобрений и важным биологическим элементом для развития растений. Почти 90 % фосфора добывается из невозобновляемых природных ресурсов, встречающихся в форме фосфоритной руды. По содержанию оксида фосфора (P_2O_5) фосфоритные руды подразделяются на три категории: низкосортные фосфаты (12–16 %), умеренно-низкокачественные фосфаты (17–25 %) и высокосортные фосфаты. Месторождения с содержанием P_2O_5 выше 28 % считаются экономически выгодными. В связи с высоким спросом на производство минеральных удобрений потребление природных месторождений фосфатов постоянно увеличивается. Прогнозируется, что запасы природного фосфора могут быть истощены в течение следующих 60–90 лет. При этом восстановление природных месторождений фосфатов занимает от 10 до 15 миллионов лет [8].

Основными способами утилизации помета являются прямое внесение в почву, биологические и физические способы.

Прямое внесение куриного помета в почву является простым способом обращения с отходами, но имеет ряд недостатков – перевозка значительного количества стоков экономически нецелесообразна, почва и водные объекты могут заражаться инфекционными и токсическими элементами.

Биологические способы утилизации обладают невысокими капитальными и энергетическими затратами, но отличаются большой длительностью, требуют дополнительных хранилищ и поддержания климатических параметров, имеют повышенный риск утечек загрязненных стоков в дождливый период и во время весенних паводков.

Физические способы характеризуются быстротой, полной стерилизацией органических отходов и уменьшением объемов отхода, но требуют высоких энергетических затрат и квалификации персонала для работы с оборудованием [9, 10]. Наиболее распространенным способом переработки куриного помета на птицефабриках России является такой физический способ, как гранулирование [11].

Газификация и пиролиз куриного помета – одни из перспективных способов физической утилизации биомассы, основными продуктами которых являются биоуголь и синтез-газ. Определяющее значение для эффективности технологических процессов имеют непосредственно условия и режимы процессов газификации. Биоуголь, синтезированный из отходов, является экологически чистым и дешевым материалом для устранения загрязнений [12].

Для практического использования оптимальный режим пиролиза следует подбирать индивидуально для каждой пробы помета. Для получения биоугля, с последующим его применением в качестве удоб-

рений, рекомендуется использовать пиролиз куриного помета при температуре 500 °С и выдержке в течение 1 часа [13]. Использование азотной атмосферы при пиролизе позволяет получить больший выход ценных компонентов. Для энергосберегающих и экономических целей, более подходящим является использование воздушной атмосферы пиролиза [14].

Химический состав золы куриного помета существенно различается и зависит от применяемого способа сжигания. Анализ процесса сжигания куриного помета в муфельной печи показал, что ключевым параметром, влияющим на качество получаемой золы, является используемая температура. Содержание P_2O_5 в золе составляло: до 31,77 мас. % при 900 °С; до 26,71 мас. % при 700 °С и до 25,00 мас. % при 500 °С соответственно. Увеличение температуры сжигания приводит к уменьшению содержания P_2O_5 в аморфной фазе (6,57 мас. % при 900 °С) [15].

Исследования показали, что аморфная фаза является источником биодоступной формы фосфора, содержащейся в золе помета птиц. Эксперименты по сжиганию образцов птичьего помета в течение 2 часов при 500, 750 и 1000 °С показали, что доля аморфной фазы в золе является значительной и зависит от температуры сгорания образца [16].

Одним из методов обработки органических отходов является гидротермальная карбонизация. В соответствии с принципами экономики замкнутого цикла, посредством гидротермальной карбонизации органических отходов, можно получить полезные компоненты и энергоносители [17]. Исследователями установлено, что при пиролизе концентрация фосфора повышается в 1,2–1,9 раза, а гидротермальная карбонизация сохраняет большую часть фосфора (90–99 %) в гидроугле. С помощью процесса кислотного выщелачивания до 57,3 % общего фосфора, присутствующего в полукоксах и золе, было извлечено в виде аморфного фосфата кальция [18]. Последовательная кислотная и щелочная экстракция позволяет восстановить до 91 % фосфора с низким уровнем загрязнения металлами [19].

Технология плазменной обработки отходов является одним из перспективных методов сокращения отходов. Высокие температуры позволяют перерабатывать любые виды отходов (твердые, жидкие, газообразные), где происходит высокоэнергетическое разложение веществ. Кроме этого, воздействие температур, возникающих при плазменном горении, снижает объем перерабатываемых отходов [20]. Использование высокотемпературного плазменного потока, низкое содержание кислорода в воздухе и скорость процесса позволяют нейтрализовать токсичные вещества, содержащиеся в отходах.

Использование куриного помета в качестве сырья для производства минеральных удобрений является альтернативой уже истощенным фосфоритным породам. Решением для преобразования органических отходов птицеводства в источник фосфора является его предварительное сжигание с последующей экстракцией фосфора из золы и биоугля, в доступной для растений форме. Сжигание птичьего помета дает дополнительные преимущества, такие как уменьшение массы отходов с одновременным снижением биологической угрозы и неприятного запаха.

Освоение техногенных месторождений позволит комплексно использовать природные ресурсы, получать новые виды продукции и реализовывать цели устойчивого развития [21, 22].

Объекты и методика исследования

Общая идея исследования заключается в изучении влияния параметров плазменной и пиролизной обработки органических отходов птицеводства на потерю массы отхода и содержание фосфора в биоугле.

Для исследования параметров термической утилизации куриного помета использовался высушенный подстилочный куриный помет домашнего хозяйства, расположенного в г. Севастополь. Массовая доля влаги определялась в соответствии с ГОСТ 26713-85. Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка [23]. При высушивании куриный помет был выдержан при 105–110 °С до достижения постоянной массы. Массовая доля влаги исследуемого подстилочного помета составила 56,7 %.

Плазменная обработка подстилочного помета проводилась в экспериментальной установке сверхвысокочастотной (СВЧ) плазмы в инертной среде. Мощность экспериментальной установки СВЧ-плазмы составляет 4,2 кВт.

Навеску массой 2 г размещали в камере из шамотно-глиняных тиглей. Максимальная рабочая температура в экспериментальной установке составляла $T=1560$ °С. Камеру с образцом помещали в резонаторную камеру и накрывали колпаком, предварительно установив подложку с источником первоначальной эмиссии. При возникновении устойчивого плазменного СВЧ-разряда засекалось время на секундомере. Для удержания СВЧ-плазмы над исследуемым образцом и для визуальной фиксации плазменного СВЧ-разряда использовался кварцевый колпак с газоотводом. В газоотвод кварцевого колпака помещали предохранительный клапан, который предназначен для предотвращения выхода плазмы в объём СВЧ-камеры. Минимальное время обработки помета в СВЧ плазме составляло 3 мин, а максимальное – 7 мин. Измерения проводились с шагом в одну минуту. При увеличе-

нии времени обработки до 7 мин наблюдалось остекловывание навески, дальнейшее увеличение времени воздействия СВЧ-плазмы на камеру с образцом нецелесообразно.

Исследование термической утилизации куриного помета также проводилось в экспериментальной индукционной пиролизной установке мощностью 7 кВт. Экспериментальная пиролизная установка по утилизации подстилочного помета включает в себя пиролизную камеру, индукционную печь, теплообменник, ресивер-накопитель. Пиролизная реторта герметично закрывается крышкой и образует пиролизную камеру, которую устанавливали на индукционную печь через термопрокладку. Пиролизная камера соединена с теплообменником, предназначенным для охлаждения и конденсации пиролизных газов. Процесс термического разложения сопровождается выделением газообразных продуктов, которые дожигаются в СВЧ-плазме. Индукционный пиролиз проводился в инертной среде. Масса навески составляла 100 г. Скорость нагрева навески не учитывалась.

Высушенные образцы куриного помета подвергали индукционному пиролизу при четырёх различных температурах – 300, 450, 600 и 1000 °С. Пиролиз куриного помета проводился с учетом стадий его распада – гемицеллюлозы первыми подвергаются термической деструкции в интервале температур 170–260 °С, затем идет распад целлюлозы (240–350 °С) и лигнина (280–500 °С) [24]. При температурах более 600 °С образуются легкие газы, низкомолекулярные углеводороды, протекают реакции полимеризации.

Определение P_2O_5 в биоугле выполнялось колориметрическим методом Дениже в модификации А. Малюгина и С. Хреновой. Полученный биоуголь растворяли соляной кислотой. Дальнейшее определение основано на способности фосфорной кислоты давать голубое окрашивание с молибденовокислым аммонием в присутствии хлористого олова.

Для оценки результатов экспериментальных исследований использовали величину потери массы куриного помета (W , %), которая характеризует, насколько уменьшилась масса куриного помета:

$$W = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \cdot 100,$$

где m_0 – масса навески куриного помета, г; m_1 – масса полученного биоугля, г.

Результаты исследования и их обсуждение

В соответствии с разработанной методикой были проведены экспериментальные исследования по обработке подстилочного куриного помета в СВЧ-плазме. После обработки СВЧ-плазмой в тигле образовался биоуголь, который необходимо было набрать до массы в 2 г для последующего лабора-

торного химического анализа на наличие фосфора. Для этого были проведены серии опытов. Всего было выполнено 40 опытов обработки высушенного помета в СВЧ-плазме в течение 3, 4, 5, 6 и 7 минут. Фиксировалась масса отхода и масса биоугля. Температура в тигельной камере составляла 1560 °С. Биоуголь имел неравномерный кирпичный цвет к центру переходящий в графитово-черный, что свидетельствует о том, что в остатке присутствует углерод и его соединения. Биоуголь собирался в контейнеры для последующего лабораторного химического анализа на наличие фосфора. При увеличении времени обработки до 7 мин наблюдалось стеклоподобное вещество, предположительно, образовавшееся в результате спекания и перехода в аморфное состояние минеральных соединений, присутствующих в помете с подстилкой: алюмосиликатов, оксидов кремния, кальцитов и т. д. (рис. 1).



Рис. 1. Биоуголь, полученный при обработке куриного помета СВЧ-плазмой в течение 4 минут

Fig. 1. Biochar obtained by processing chicken manure with microwave plasma for 4 minutes

Полученные экспериментальные данные были проверены на однородность и достоверность. Проверка на однородность проводилась при помощи критерия Стьюдента. Фактическое значение критерия Стьюдента $t_{\phi}=1,59$ меньше теоретического $t_{\tau}=2,02$, потеря массы куриного помета при плазменной обработке однородна. Оценка достоверности экспериментальных данных выполнена с помощью критерия χ^2 Пирсона. Гипотеза о соответствии данных нормальному закону распределения подтверждается, т. к. при 5 % уровне значимости и степени свободы 4 теоретическое значение (χ^2_{ϕ}) меньше фактического значения критерия Пирсона (χ^2_{τ}), т. е. $7,58 < 9,49$.

Плазменная обработка куриного помета при температуре $T=1560$ °С в течение 7 минут позволяет уменьшить массу отхода на 92,76 %. В результате исследований установлено, что при увеличении времени обработки куриного помета СВЧ-плазмой (t , мин) при температуре $T=1560$ °С изменение массы отхода экспоненциально увеличивается с коэффициентом детерминации $R^2=0,81$ (рис. 2):

$$W=74,481e^{0,03t}$$

Органические отходы птицеводства также были обработаны индукционным пиролизом. Масса навески высушенного куриного помета (m_0 , г) подвергалась индукционному пиролизу при различной температуре (T , °С). В результате пиролизной обработки масса навески снижалась (m_1 , г). Изменение массы куриного помета фиксировалось (W , %). Также фиксировался объем пиролизной жидкости (V , мл), длительность исследований и особенности процесса (табл. 1).

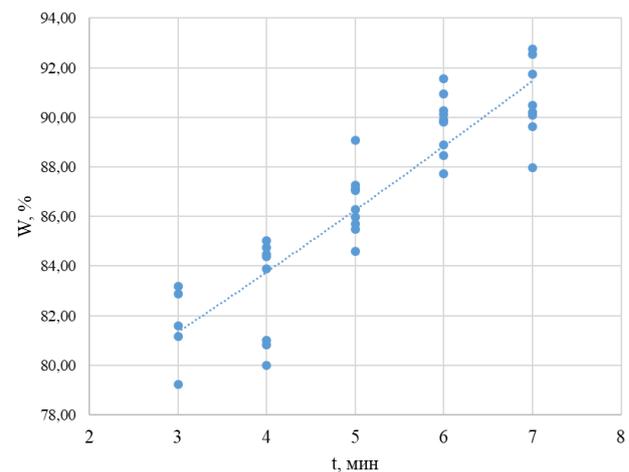


Рис. 2. Зависимость потери массы отхода (W) от времени плазменной обработки куриного помета (t , мин)

Fig. 2. Dependence of waste mass loss (W) on the time of plasma treatment of chicken manure (t , min)

Таблица 1. Результаты пиролизной обработки куриного помета

Table 1. Results of pyrolysis treatment of chicken manure

Время пиролиза (t , мин) Pyrolysis time (t , min)	Температура пиролиза (T , °С) Pyrolysis temperature (T , °С)	Масса отхода (m_0 , г) Waste mass (m_0 , g)	Масса биоугля (m_1 , г) Biochar mass (m_1 , g)	Потеря массы (W , %) Mass loss (W , %)	Объем пиролизной жидкости (V , мл) Volume of pyrolysis liquid (V , ml)
112	300	100	19,7	80,29	83,23
108	450	100	12,9	87,14	84,07
99	600	100	10,6	89,42	68,43
28	1000	100	7,7	92,30	66,37

Полученный биоуголь содержал минералы (белые включения), поэтому перед дальнейшим использованием биоугля как удобрения необходимо изучить минеральный состав и количество минералов твердого остатка. Жидкая фракция представляла собой маслянистую жидкость коричневого оттенка, которая обладала резким копченным запахом дыма (рис. 3).

Полученные экспериментальные данные однородны, т. к. фактическое значение критерия Стьюдента $t_{\phi}=1,25$ меньше теоретического $t_{\tau}=3,18$. Оценка достоверности экспериментальных данных с помощью критерия χ^2 Пирсона показала соответствие данных нормальному закону распределения, т. к. теоретическое значение меньше фактического значения Пирсона ($\chi^2_{\phi} > \chi^2_{\tau} (1,42 < 3,84)$).

Установлено, что потеря массы куриного помета (W , %) увеличивается с повышением температуры пиролизной обработки (T , °C) по линейной зависимости с коэффициентом детерминации $R^2=0,83$ (рис. 4):

$$W=0,0154T+78,2.$$



Рис. 3. Биоуголь, полученный при обработке куриного помета индукционным пиролизом при температуре 600 °C

Fig. 3. Biochar obtained during chicken manure treatment by induction pyrolysis at 600°C

В биоугле, который получен при обработке куриного помета СВЧ-плазмой, колориметрическим методом Дениже в модификации А. Малюгина и С. Хреновой определяли количество оксида фосфора. Использовалась навеска биоугля после плазменной обработки массой 2 г, общий объем вытяжки составлял 100 мл, объем вытяжки взятой для опреде-

ления 1 мл. По калибровочному графику определялось содержание P_2O_5 в исследуемом растворе. Результаты определения оптической плотности исследуемого раствора (Dx) и содержание P_2O_5 , г/100 г биоугля, представлены в табл. 2.

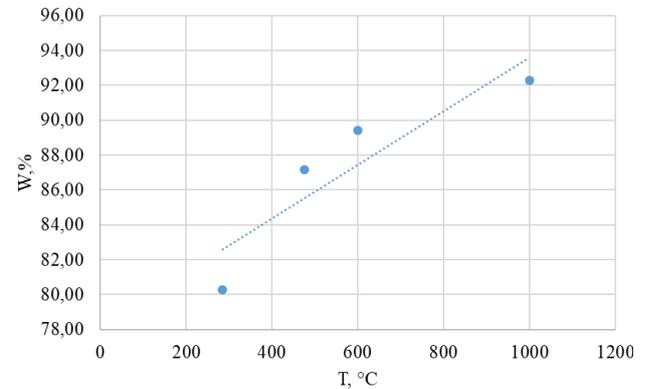


Рис. 4. Зависимость потери массы куриного помета (W , %) от температуры его индукционного пиролиза (T , °C)

Fig. 4. Dependence of chicken manure mass loss (W , %) on the temperature of its induction pyrolysis (T , °C)

Установлено, что на протяжении 7 минут плазменной обработки куриного помета содержание P_2O_5 в биоугле составляет более 50 %, что является хорошим показателем для дальнейшего производства удобрений или извлечения фосфора из биоугля. Полученные значения содержания оксида фосфора в биоугле после плазменной обработки помета кур однородны по критерию Стьюдента и достоверны по критерию χ^2 Пирсона. При обработке подстилочного куриного помета плазмой при температуре 1560 °C с повышением времени обработки (t , мин) содержание оксида фосфора ($C(P_2O_5)$, г/100 г биоугля) будет экспоненциально увеличиваться по зависимости с коэффициентом детерминации $R^2=0,98$ (рис. 5):

$$C(P_2O_5)=9,542e^{0,24t}.$$

Таблица 2. Результаты исследования содержания оксида фосфора в биоугле после плазменной обработки помета кур

Table 2. Results of a study of phosphorus oxide content in biochar after plasma treatment of chicken manure

Время плазменной обработки (t , мин) Plasma treatment time (t , min)	Оптическая плотность Dx Optical density Dx	Содержание оксида фосфора в биоугле ($C(P_2O_5)$, г/100 г биоугля) Phosphorus oxide content in biochar ($C(P_2O_5)$, g/100 g biochar)
3	0,014	19,85
4	0,018	25,7
5	0,02	28,65
6	0,028	40,4
7	0,036	52,2

Таким образом, установлено, что длительность плазменной обработки куриного помета влияет на количество фосфора в биоугле после обработки. Использование СВЧ-плазмы для утилизации подстилочного куриного помета на птицефабриках позволит быстро и значительно уменьшить объем отходов и получить в достаточном количестве необходимый для удобрений компонент – фосфор.

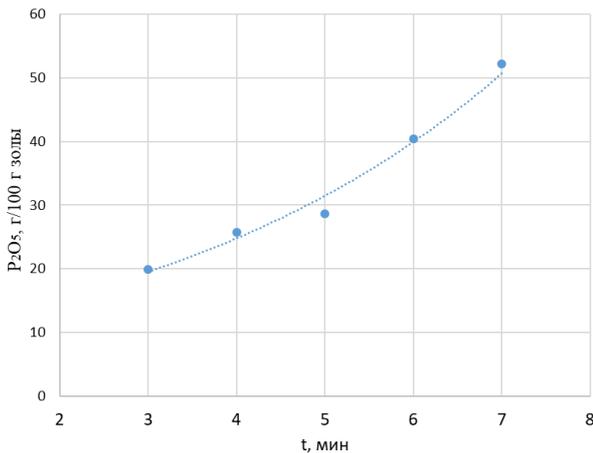


Рис. 5. Зависимость содержания оксида фосфора ($C(P_2O_5)$, г/100 г биоугля) от времени обработки куриного помета в СВЧ плазме (t , мин)

Fig. 5. Dependence of phosphorus oxide ($C(P_2O_5)$, g/100 g of biochar) content on the time of chicken manure treatment in microwave plasma (t , min)

В биоугле, который получен при индукционном пиролизе куриного помета, также определяли количество оксида фосфора колориметрическим методом Дениже в модификации А. Малюгина и С. Хреновой. Использовалась навеска биоугля после индукционного пиролиза массой 2 г, общий объем вытяжки составлял 100 мл, объем вытяжки, взятый для определения, 1 мл. По калибровочному графику определялось содержание P_2O_5 в исследуемом растворе. Результаты определения оптической плотности исследуемого раствора (Dx) и содержание P_2O_5 , г/100 г биоугля представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты исследования наличия P_2O_5 в биоугле после индукционного пиролиза куриного помета

Table 3. Results of a study of P_2O_5 presence in biochar after induction pyrolysis of chicken manure

Температура индукционного пиролиза T , °C Induction pyrolysis temperature T , °C	Оптическая плотность Dx Optical density Dx	Содержание оксида фосфора в биоугле ($C(P_2O_5)$, г/100 г биоугля) Phosphorus oxide content in biochar ($C(P_2O_5)$, g/100 g biochar)
300	0,008	4,4
450	0,009	5
600	0,014	7,94
1000	0,022	12,64

Полученные значения содержания оксида фосфора в биоугле после индукционного пиролиза помета кур однородны по критерию Стьюдента и достоверны по критерию χ^2 Пирсона. На основе полученных экспериментальных данных установлено, что при повышении температуры пиролизной обработки подстилочного помета кур увеличиваются массовые значения фосфора в биоугле. Наибольшее содержание оксида фосфора наблюдается при температуре 1000 °C.

При обработке подстилочного куриного помета индукционным пиролизом с повышением температуры обработки (T , °C) содержание оксида фосфора ($C(P_2O_5)$, г/100 г биоугля) будет линейно увеличиваться по зависимости с коэффициентом детерминации 0,98 (рис. 6):

$$C(P_2O_5) = 0,0124T + 0,2327.$$

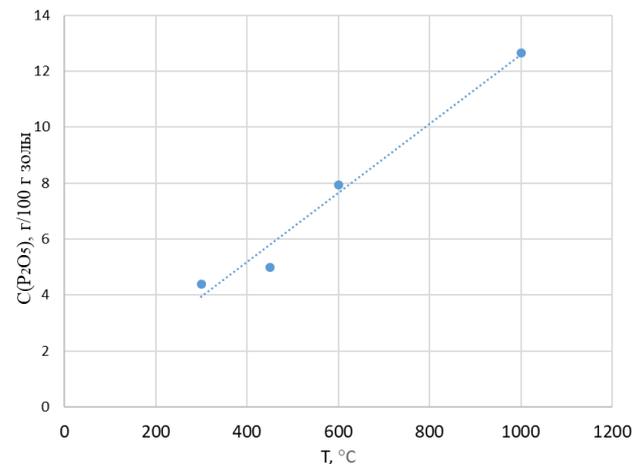


Рис. 6. Зависимость содержания P_2O_5 , г/100 г биоугля от температуры индукционного пиролиза куриного помета (T , °C)

Fig. 6. Dependence of P_2O_5 content, g/100 g of biochar, on the temperature of induction pyrolysis of chicken manure (T , °C)

Жидкая фракция, полученная после пиролизной обработки подстилочного куриного помета, содержала незначительное количество фосфора, так как отсутствовала способность фосфорной кислоты давать голубое окрашивание с молибденовокислым аммонием в присутствии хлористого олова.

Индукционный пиролиз также позволяет увеличить концентрацию фосфора в биоугле по сравнению с исходным материалом, что делает возможным использование биоугля в качестве удобрений. Однако перед использованием биоугля в качестве удобрения необходимо проводить анализ его состава и определить дозировку в зависимости от требований к почве и растениям. Удельные затраты энергии на получение 1 г оксида фосфора из кури-

ного помета при использовании экспериментальной установки СВЧ-плазмы составят 6,7 кВт, а при обработке экспериментальной установкой индукционного пиролиза составят 7,2 кВт.

Заключение

1. Эффективным способом уменьшения массы помета куриного свежего (3 класс опасности) и предотвращения загрязнения окружающей среды является обработка помета сверхвысокочастотной плазмой и индукционным пиролизом.
2. Установлено, что при обработке куриного помета в СВЧ-плазме при температуре до 1560 °С масса отходов уменьшилась на 92,76 % при длительности обработки 7 минут. При этом содержание P_2O_5 в биоугле составляет до 52,2 г/100 г биоугля. Дальнейшее время обработки приводит к остекловыванию отходов. При повышении времени обработки куриного помета СВЧ-плазмой (t , мин) при температуре $T=1560$ °С экспоненциально увеличивается потеря массы отхода (W , %) по зависимости $W=74,481e^{0,03t}$.
3. Обработка куриного помета индукционным пиролизом при температурах 300–1000 °С позволяет уменьшить массу отхода на 92,30 %. Содержание P_2O_5 в биоугле увеличивается с повышением температуры пиролиза и составляет до 12,64 г/100 г биоугля. Пиролизная жидкость не содержит исследуемого биогенного элемента. Потеря массы куриного помета (W , %) увеличивается с повышением длительности пиролизной обработки по линейной зависимости $W=0,0154T+78,2$.
4. Обработка свежего куриного помета в СВЧ-плазме с получением оксида фосфора является эффективным способом утилизации помета кур, который позволяет удалить патогенные микроорганизмы и другие вредные вещества, повышающие риск загрязнения окружающей среды, значительно и быстро снизить массу отходов, а также преобразовать помет в более безопасный и удобный для дальнейшего использования биоуголь с содержанием P_2O_5 более 50 %.
5. Индукционный пиролиз куриного помета может быть эффективным способом утилизации органических отходов и получения ценных продуктов, таких как биоуголь, жидкие углеводороды и газы. Количество фосфора, содержащегося в биоугле после пиролиза, может зависеть от многих факторов, таких как температура пиролиза, время и состав куриного помёта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zinina O., Merenkova S., Rebezov M. Analysis of modern approaches to the processing of poultry waste and by-products: prospects for use in industrial sectors // *Food Science and Technology (Campinas)*. – 2022. – Vol. 42. – P. e03222. DOI: 10.1590/fst.03222.
2. Potapov M.A., Kurochkin A.A., Frolov D.I. Equalization of the moisture content of the mixture for obtaining fertilizers from high-moisture waste of poultry farming by extrusion // *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 1001. – P. 012029. DOI: 10.1088/1757-899X/1001/1/012029.
3. Сведения об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП (отходы) за 2022 год, систематизированные по видам отходов ФККО. URL: <https://https.rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/production-consumption-waste/> (дата обращения 20.11.2023).
4. Feasibility of the use of poultry waste as polymer additives and implications for energy, cost and carbon / T. McGauran, N. Dunne, B.M. Smyth, E. Cunningham // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Vol. 291. – P. 125948. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.125948.
5. Запечалов М.В., Качурин В.В., Редреев Г.В. Моделирование процесса высокотемпературной сушки птичьего помета при смешанном теплообмене // *Вестник Омского государственного аграрного университета*. – 2021. – № 1 (41). – С. 98–108. DOI: 10.48136/2222-0364_2021_1_98.
6. Ключ В.П., Маслова Н.А. Термическая утилизация птичьего помета для получения удобрений // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. – 2017. – № 4–6. – С. 99–102. URL: <https://doi.org/10.15518/isjaee.2017.04-06.099-102> (дата обращения 20.11.2023).
7. Сезонный мониторинг состава и содержания тяжелых металлов в курином помете / В.И. Желтухина, С.И. Панин, М.А. Куликова, Е.Г. Котлярова // *Инновации в АПК: проблемы и перспективы*. – 2023. – № 2 (38). – С. 65–72. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=54186642> (дата обращения 20.11.2023).
8. Sengul H., Ozer A.K., Gulaboglu M.S. Beneficiation of Mardin-Mazıdađı (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions // *Chemical Engineering Journal*. – 2006. – Vol. 122. – P. 135–140. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.005> (дата обращения 20.11.2023).
9. Экологоэнергетический показатель внедрения наилучших доступных технологий утилизации куриного помета / А.Ю. Брюханов, И.А. Субботин, Е.В. Тимофеев, А.Ф. Эрк // *Экология и промышленность России*. – 2019. – Т. 23. – № 12. – С. 29–33. DOI: 10.18412/1816-0395-2019-12-29-33.
10. Иванов В.В. К вопросу о решении проблем переработки и утилизации куриного помета // *Теория и практика мировой науки*. – 2021. – № 8. – С. 21–24. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=46619163> (дата обращения 20.11.2023).
11. Качурин В.В., Наруков Е.С., Редреев Г.В. Современные технологии переработки куриного помета // *Вестник Омского государственного аграрного университета*. – 2022. – № 4 (48). – С. 207–216. DOI: 10.48136/2222-0364_2022_4_207.
12. Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review / D. Akhil, D. Lakshmi, A. Kartik, D.V.N. Vo, J. Arun, K.P. Gopinath // *Environmental Chemistry Letters*. – 2021. – Vol. 19. – P. 2261–2297. URL: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7> (дата обращения 20.11.2023).

13. Kuryntseva P., Galitskaya P., Selivanovskaya S. Optimization of pyrolysis regime for chicken manure treatment and biochar production // *Water and Environment Journal*. – 2021. – Vol. 36 (14). – P. 270–281. DOI: 10.1111/wej.12764.
14. Thermal decomposition characteristics and kinetic analysis of chicken manure in various atmospheres / X. Pu, M. Wei, X. Chen, L. Wang, L. Deng // *Agriculture*. – 2022. – Vol. 12 (5). – P. 607. DOI: 10.3390/agriculture12050607.
15. Optimization of chicken manure combustion parameters in the aspect of phosphorus recovery / A. Więckol-Ryk, B. Białecka, M. Cempa, Z. Adamczyk // *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*. – 2020. – Vol. 9 (3). – P. 273–285. DOI: 10.30486/IJROWA.2020.1899148.1070.
16. Vance C.L. Using poultry litter ash as a fertilizer source for Bermudagrass (*Cynodon dactylon*) Establishment and loblolly pine (*Pinus taeda*) plantation // *LSU Doctoral Dissertations*. Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College. – 2019. – 91 p. URL: https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_dissertations/5099 (дата обращения 20.11.2023).
17. Ischia G., Fiori L. Hydrothermal carbonization of organic waste and biomass: a review on process, reactor, and plant modeling // *Waste Biomass Valorization*. – 2021. – Vol. 12. – P. 2797–2824. DOI: 10.1007/s12649-020-01255-3.
18. Evaluation of poultry manure: combination of phosphorus recovery and activated carbon production / N. S. Topcu, G. Duman, H. Olgun, J. Yanik // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7 (24). – P. 20710–20718. DOI: 10.1021/acsomega.2c00975.
19. Phosphorus recovery from municipal sludge-derived ash and hydrochar through wet-chemical technology: a review towards sustainable waste management / H. Liu, G. Hu, I. A. Basar, J. Li, N. Lyczko, A. Nzihou, C. Eskicioglu // *Chemical Engineering Journal*. – 2021 – Vol. 417. – P. 129300. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129300.
20. Geopolymers based on plasma incineration waste as a material for circular economy / K. Setlak, B. Figiela, A. Grela, K. Buczkowska // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2021 – Vol. 942. – P. 012008. DOI: 10.1088/1755-1315/942/1/012008.
21. Козырь Д.А., Шаповалов В.В. Ресурсосберегающая технология утилизации породных отвалов горнодобывающих производств // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2023. – Т. 334. – № 4. – С. 175–184. DOI: 10.18799/24131830/2023/4/3965.
22. Козырь Д.А. Оценка воспламеняемости дисперсных компонентов отходов горнодобывающей промышленности // *Безопасность труда в промышленности*. – 2023. – Т. 2. – С. 42–47. DOI: 10.24000/0409-2961-2023-2-42-47.
23. ГОСТ 26713-85. Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка. – М.: Госстандарт СССР, 1986. – 6 с.
24. Кузнецов Б.Н. Каталитическая химия растительной биомассы // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – Т. 12. – С. 47–55. URL: https://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9612_047.pdf (дата обращения 20.11.2023).

Информация об авторе

Дмитрий Александрович Козырь, кандидат технических наук, доцент кафедры радиоэкологии и экологической безопасности Севастопольского государственного университета, Россия, 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, 33. kozyr.dmitriy@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-1679-8083>

Поступила в редакцию: 06.12.2023

Поступила после рецензирования: 23.01.2024

Принята к публикации: 19.06.2024

REFERENCES

1. Zinina O., Merenkova S., Rebezov M. Analysis of modern approaches to the processing of poultry waste and by-products: prospects for use in industrial sectors. *Food Science and Technology (Campinas)*, 2022, vol. 42, pp. e03222. DOI: 10.1590/fst.03222.
2. Potapov M.A., Kurochkin A.A., Frolov D.I. Equalization of the moisture content of the mixture for obtaining fertilizers from high-moisture waste of poultry farming by extrusion. *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 1001, pp. 012029. DOI: 10.1088/1757-899X/1001/1/012029.
3. *Information on generation, processing, disposal, neutralization, disposal of production and consumption waste in form 2-TP (waste) for 2022, systematized by type of waste FKKO*. (In Russ.) Available at: <https://https.rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/production-consumption-waste/> (accessed 20 November 2023).
4. McGauran T., Dunne N., Smyth B.M., Cunningham E. Feasibility of the use of poultry waste as polymer additives and implications for energy, cost and carbon. *Journal of Cleaner Production*, 2021, vol. 291, pp.125948. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.125948.
5. Zapevalov M.V., Kachurin V.V., Redreev G.V. Simulation of the process for the high-temperature drying of bird manure with mixed heat exchange. *Bulletin of Omsk State Agrarian University*, 2021, vol. 1, no. 41, pp. 98–108. (In Russ.) DOI: 10.48136/2222-0364_2021_1_98
6. Klius V.P., Maslova N.A. Thermal utilization of bird manure for fertilizers. *Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2017, vol. 4–6, pp. 99–102. (In Russ.) Available at: <https://doi.org/10.15518/isjaee.2017.04-06.099-102> (accessed 20 November 2023).
7. Zheltukhina V.I., Panin S.I., Kulikova M.A., Kotlyarova E.G. Seasonal monitoring of composition and content of heavy metals in chicken manure. *Innovations in agriculture: problems and prospects*, 2023, vol. 38, no. 2, pp. 65–72. (In Russ.) Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=54186642> (accessed 20 November 2023).
8. Sengul H., Ozer A.K., Gulaboglu M.S. Beneficiation of Mardin-Mazıdaği (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2006, vol. 122, pp.135–140. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.005> (accessed 20 November 2023).

9. Bryuchanov A.Yu., Subbotin I.A., Timofeev E.V., Erk A.F. Ecological and energy indicator of the implementation of the best available technologies for the disposal of poultry manure. *Ecology and Industry of Russia*, 2019, vol. 23, no. 12, pp. 29–33. (In Russ.) DOI: 10.18412/1816-0395-2019-12-29-33.
10. Ivanov V.V. On the issue of solving the problems of processing and disposal of chicken litter. *Theory and practice of world science*, 2021, vol. 8, pp. 21–24. (In Russ.) Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=46619163> (accessed 20 November 2023).
11. Kachurin V.V., Narukov E.S., Redreev G.V. Modern technologies for processing chicken manure. *Bulletin of Omsk State Agrarian University*, 2022, vol. 48, no. 4, pp. 207–216. (In Russ.) DOI: 10.48136/2222-0364_2022_4_207
12. Akhil D., Lakshmi D., Kartik A., Vo D.V.N., Arun J., Gopinath K.P. Production, characterization, activation and environmental applications of engineered biochar: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, vol. 19, pp. 2261–2297. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01167-7> (accessed 20 November 2023).
13. Kuryntseva P., Galitskaya P., Selivanovskaya S. Optimization of pyrolysis regime for chicken manure treatment and biochar production. *Water and Environment Journal*, 2021, vol. 36, no. 14, pp. 270–281. DOI: 10.1111/wej.12764.
14. Pu X., Wei X., Chen X., Wang L., Deng L. Thermal decomposition characteristics and kinetic analysis of chicken manure in various atmospheres. *Agriculture*, 2022, vol. 12, no. 5, pp. 607. DOI: 10.3390/agriculture12050607.
15. Więckol-Ryk A., Białecka B., Cempa M., Adamczyk Z. Optimization of chicken manure combustion parameters in the aspect of phosphorus recovery. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 2020, vol. 9, no. 3, pp. 273–285. DOI: 10.30486/IJROWA.2020.1899148.1070.
16. Vance C.L. *Using poultry litter ash as a fertilizer source for Bermudagrass (Cynodon dactylon) Establishment and loblolly pine (Pinus taeda) plantation*. LSU Dr. Diss. Louisiana, 2019. 91 p. Available at: https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_dissertations/5099 (accessed 20 November 2023).
17. Ischia G., Fiori L. Hydrothermal carbonization of organic waste and biomass: a review on process, reactor, and plant modeling. *Waste Biomass Valorization*, 2021, vol. 12, pp. 2797–2824. DOI: 10.1007/s12649-020-01255-3.
18. Topcu N.S., Duman G., Olgun H., Yanik J. Evaluation of poultry manure: combination of phosphorus recovery and activated carbon production. *ACS Omega*, 2022, vol. 7, no. 24, pp. 20710–20718. DOI: 10.1021/acsomega.2c00975.
19. Liu H., Hu G., Basar I.A., Li J., Lyczko N., Nzihou A., Eskicioglu C. Phosphorus recovery from municipal sludge-derived ash and hydrochar through wet-chemical technology: a review towards sustainable waste management. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 417, pp. 129300. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129300.
20. Setlak K., Figiela B., Grela A., Buczkowska K. Geopolymers based on plasma incineration waste as a material for circular economy. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, vol. 942, pp. 012008. DOI: 10.1088/1755-1315/942/1/012008.
21. Shapovalov V.V., Kozyr D.A. Resource-saving technology for utilization of waste dumps of mining industries. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 4, pp. 175–184. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2023/4/3965.
22. Kozyr D.A. Assessment of the flammability of dispersed components of the mining industry waste. *Occupational Safety in Industry*, 2023, vol. 2, pp. 42–47. (In Russ.) DOI: 10.24000/0409-2961-2023-2-42-47.
23. SS 26713-85. *Fertilizers are organic. Method for determining humidity and dry residue*. Moscow, Gosstandart Publ., 1986. 6 p. (In Russ.)
24. Kuznetsov B.N. Catalytic chemistry of plant biomass. *Soros Educational Journal*, 1996, vol. 12, pp. 47–55. (In Russ.) Available at: https://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9612_047.pdf (accessed 20 November 2023).

Information about the author

Dmitriy A. Kozyr, Cand Sc., Associate Professor, Sevastopol State University, 33, Universitetskaya street, Sevastopol, 299053, Russian Federation. kozyr.dmitriy@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-1679-8083>

Received: 06.12.2023

Revised: 23.01.2024

Accepted: 19.06.2024