

ТЕРМІЧНА УТИЛІЗАЦІЯ КІСТКОВИХ ВІДХОДІВ М'ЯСОКОМБІНАТІВ З ОТРИМАННЯМ ФОСФОРНИХ ДОБРІВ

Отримано 12 серп. 2022; рекомендовано до публікації 27 вер. 2022
Доступно онлайн 30 вер. 2022

В. П. Ключ¹, З. В. Маслюкова²

Автор для кореспонденції: Зося Маслюкова,
e-mail: biomassa@ukr.net

Розроблено нову технологію виробництва органічних фосфорних добрив з кісткових відходів. Основу технології складає процес окиснювального піролізу суміші подрібнених кісток і деревної тріски в пропорції 50 × 50 % за масою. В результаті отримують кісткове вугілля, із вмістом діючої речовини P₂O₅ 39–45 %, що відповідає подвійному суперфосфату. Просте апаратне оформлення технології дає змогу застосовувати її на кожному м'ясокомбінаті. Бібл. 6, рис. 4, табл. 3.

Ключові слова: кісткові відходи, окислювальний піроліз, органічне фосфорне добриво, горючий газ.

¹ канд. техн. наук, доцент.

<https://orcid.org/0000-0001-8536-3211>

² наук. співроб.

<https://orcid.org/0000-0002-4180-7930>

^{1,2} Інститут відновлюваної енергетики НАН України, м. Київ, Україна.

THERMAL DISPOSAL OF BONE WASTE OF MEAT FACILITIES WITH RECEIVING PHOSPHORUS FERTILIZERS

Received 12 Aug. 2022; accepted 27 Sept. 2022.
Available online 30 Sept. 2022

V. Klius¹, Z. Masliukova²

Author for correspondence: Zosiya Masliukova,
e-mail: biomassa@ukr.net

A new technology for the production of organic phosphorus fertilizers from bone waste has been developed. The basis of the technology is the process of oxidative pyrolysis of a mixture of crushed bones and wood chips in the proportion of 50 × 50% by mass. As a result, bone coal is obtained, with a content of the active substance P₂O₅ of 39-45%, which corresponds to double superphosphate. The simple hardware design of the technology allows it to be used at every meat processing plant. Bible 6, fig. 4, table 3.

Keywords: bone waste, oxidative pyrolysis, organic phosphorus fertilizer, combustible gas.

¹ Cand. of tech. Sciences, docent.

<https://orcid.org/0000-0001-8536-3211>

² Researcher.

<https://orcid.org/0000-0002-4180-7930>

^{1,2} Institute of renewable energy, NAS Ukraine, Kyiv, Ukraine.

Вступ. Поточну залежність сільського господарства від мінеральних добрив можна розглядати як серйозну загрозу для продовольчої безпеки в майбутньому. Тому зараз потрібно використовувати цінні компоненти з усіх потоків відходів, щоб забезпечити рух до циркулярної економіки. Термін «відходи» невідомий у матері-природі, оскільки всі матеріали мають бути повторно перероблені та використані в найефективніший спосіб.

Фосфор є стратегічним ключовим елементом виробництва продовольчих культур. Фосфор нічим замінити не можна. Немає інших відомих матеріалів з високим вмістом P₂O₅ (≥30 %), крім мінерального апатиту та кісткового вугілля.

Ресурси фосфатних порід з низьким вмістом важких металів уже вичерпані. У 2017 році Європейська комісія визнала фосфор критичною сировиною (EUCOM/2017)490). У світі лише п'ять країн контролюють 88 % світових запасів фосфорних порід. Мінеральні фосфати в Україні відсутні. Підприємство «Суміхімпром» (єдиний виробник фосфорних добрив в Україні) використовує північно-африканські фосфати. Відповідно до ТУУ 24.1-14005076-065-2003 «Закордонні фосфати» вміст важких металів у вхідній сировині такий: Cd≤18мг/кг; Pb≤15мг/кг; Ar≤12 мг/кг.

На цей час в Україні кісткове вугілля не виробляється. В Європі провідну роль у дослідженнях, розробці та

повній індустріалізації піролізу кісткової сировини відіграє компанія 3R-BioPhosphate Ltd на чолі з Едвардом Со-мешом [1, 2]. Компанія створила промислову установку у вигляді горизонтальної обертової печі з зовнішнім нагріванням сировини до 850 °С, яка працює під розрідженням. Компанія має дозвіл на реалізацію біофосфату (кісткового вугілля) 6300/13393-2/2019 на території Європи та дозвіл уряду Угорщини на експлуатацію установки на дослідній станції Biofarm Agri. Суттєвою перевагою технології є безперервність процесу; недоліком – використання викопного палива для піролізу сировини і, як наслідок, висока вартість кісткового вугілля.

Постановка завдання. Дослідження процесу високотемпературного перероблення кісткових відходів на органічне фосфорне добриво за допомогою біопалива.

Результати досліджень

Характеристика кісткових відходів. Кістки тварин, які накопичуються на м'ясокомбінатах в Україні, практично не переробляються, а вивозяться на захоронення. Лише незначна кількість кісток використовується для виробництва желатину та кісткового борошна. Кісткова сировина містить 30–35 % вологи, 70–65 % сухих речовин і до 25 % жиру. В свою чергу мінеральні речовини складаються з 21–25 % кальцію, 9–13 % фосфору, 5 % вугільної кислоти, 1 % магнію [3]. При нагріванні кісток у реакторі без доступу повітря при температурі 600–800 °С утворюється кісткове вугілля, вихід якого становить до 70 % маси сировини. Кісткове вугілля складається з 7–11 % вуглецю та близько 80 % фосфату кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Як відомо, фосфат кальцію є основою суперфосфатних добрив. Якщо кісткове вугілля спалити, то залишиться зола (вихід 40–60 %).

В табл. 1 наведено токсикологічний склад золи кісток і суперфосфату [1].

Таблиця 1. Токсикологічний склад золи кісток і суперфосфату (мг/кг)

Table 1. Toxicological composition of bone ash and superphosphate (mg/kg)

Метали	Pb	Cd	Zn	Ni	Cu	Cz
Вміст у золі кісток	<20	0	96,9	12,5	38,9	35,2
Вміст у суперфосфаті	7–92	50–70	50–143	7–32	4–79	66–243

Як видно з табл. 1, вміст важких металів у золі кісток, а відповідно і в кістковому вугіллі, набагато менший, ніж у суперфосфаті, виробленому з мінеральної сировини.

Фосфатні добрива характеризуються вмістом діючої речовини у вигляді P_2O_5 . Найменший вміст P_2O_5 у суперфосфаті – 12 %, у преципітаті – 30 %, а у подвійному суперфосфаті – 42–50 % [4].

Експериментальні дослідження. Для зменшення вартості кісткового вугілля було висунуто гіпотезу про можливість його виробництва сумісно з біовугіллям у реакторах окиснювального піролізу. Кістки є негорючим матеріалом, і для перетворення їх на кісткове вугілля необхідне додаткове біопаливо (деревна тріска, гранули). При цьому теплота, яка виділяється під час окиснювального піролізу біопалива, нагріватиме кістки.

Перевірка гіпотези. Для проведення досліджень було заготовлено тріски розміром фракції 20–40 мм. Аналіз трісок на вологість виконували згідно з ГОСТ 32975.2-2014, результа – 45 %. На одному з м'ясокомбінатів Київської області були заготовлені подрібнені кістки тварин із залишками м'ясожирової тканини. Максимальний розмір кісток після подрібнення – 30 мм. Аналіз кісток на вологість проводили протягом 48 год за температури 105 °С, результат – 20 %. Аналіз кісток на зольність виконували відповідно до ГОСТ 54185-2010, результат – 53 %. Вихід летких речовин, що утворюються з кісткового жиру, становив 47 %.

Подрібнені кістки і тріски змішували у відповідній пропорції й переробляли в установці (рис. 1) за технологією, яка викладена в роботі [5].

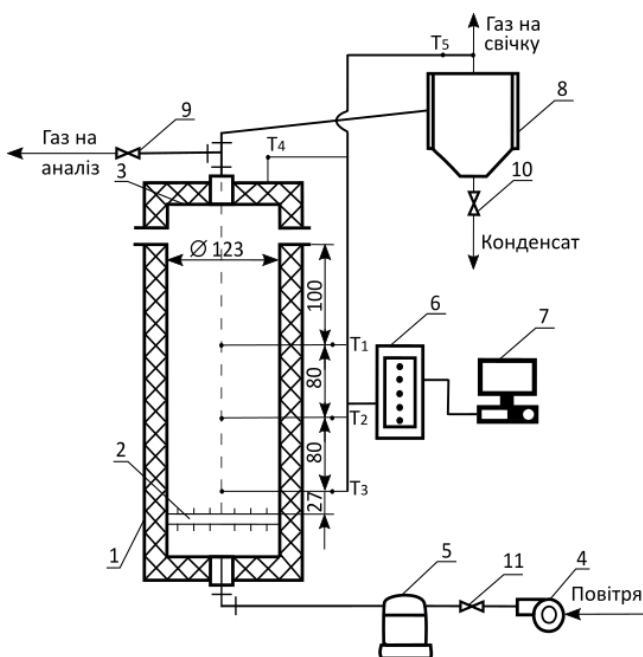


Рис. 1. Схема експериментальної установки періодичної дії під тиском:

1 – реактор; 2 – колосникова решітка; 3 – кришка реактора; 4 – повітродувка; 5 – лічильник газів; 6 – вимірник температури; 7 – комп'ютер; 8 – холодильник-конденсатор; 9 – засівка для відбору газу; 10 – кран дренажний; 11 – засівка повітряна

Fig. 1. The scheme of the experimental installation of periodic pressure distribution:

1 – the reactor; 2 – the grill grate; 3 – the reactor cover; 4 – the blower; 5 – the gas meter; 6 – the temperature gauge; 7 – the computer; 8 – the refrigerator-condenser; 9 – the valve for gas selection; 10 – the drain tap; 11 – the air valve

Було проведено дві серії дослідів. У першій серії дослідів маси трісок і кісток були взяті порівну 50 × 50 %. Незважаючи на те, що кістки є негорючим матеріалом, процес перероблення сировини вдалося провести. Температура в реакторі становила 680–810 °С. Вихід продуктів: деревне вугілля – 10–12 %; кісткове вугілля – 25–30 %; конденсат – 40–50 % робочої маси сировини.

Для другої серії дослідів склад сировини був такий: тріски – 42 %; кістки – 58 %. Температура в реакторі становила 550–680 °С. Вихід продуктів: деревне вугілля – 12–14 %; кісткове вугілля – 36–38 %; конденсат – 28–35 % робочої маси сировини.

Виконували аналіз піролізного газу на газовому хроматографі 6890 N фірми Agilent (США). Результати наведено в табл. 2. Нижча теплота згоряння газу становила (5,38–6,63) МДж/м³, або (1286–1586) ккал/м³.

Таблиця 2. Результати аналізу газу з кісткових відходів та тріски

Table 2. Results of gas analysis from bone waste and wood chips

Компоненти	К № 1, % об.	К № 2, % об.
H ₂	6,85	6,03
N ₂	64,82	65,27
CH ₄	7,03	3,64
CO ₂	15,51	19,09
C ₂ H ₄	2,49	2,23
C ₂ H ₆	0,35	0,52
C ₃ H ₆	0,74	0,81
C ₃ H ₈	0,08	0,11
i C ₄ H ₁₀	0,32	0,36
n C ₄ H ₁₀	0,49	0,47
H ₂ O	1,32	1,47
Сума	100	100

Такий газ цілком придатний для спалювання. Характерно, що серед компонентів газу відсутній оксид вуглецю (CO) та відзначається підвищений вміст вищих вуглеводнів (C₁–C₄), імовірно, внаслідок крекінгу кісткового жиру. На рис. 2 показано динаміку зміни температур у реакторі, яка нагадує відповідну динаміку при переробці лише біопалива.

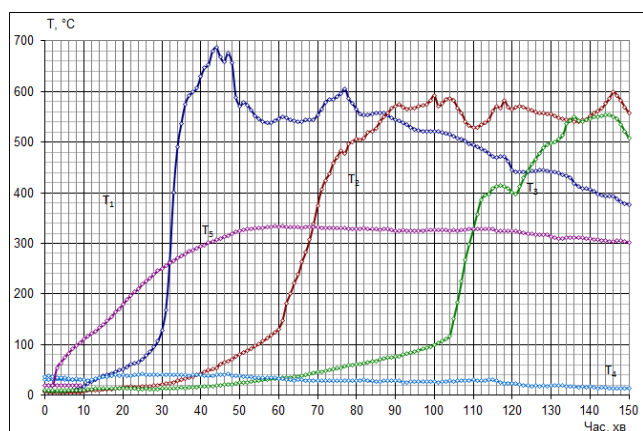


Рис. 2. Динаміка зміни температур у реакторі при виробництві кісткового вугілля

Fig. 2. The dynamics of temperature changes in the reactor during the production of bone coal

На другому етапі досліджено переробку суміші кісток і трісок в однаковій пропорції

50 × 50 % за масою, яка відбувалася в реакторі з відкритим верхом (рис. 3).

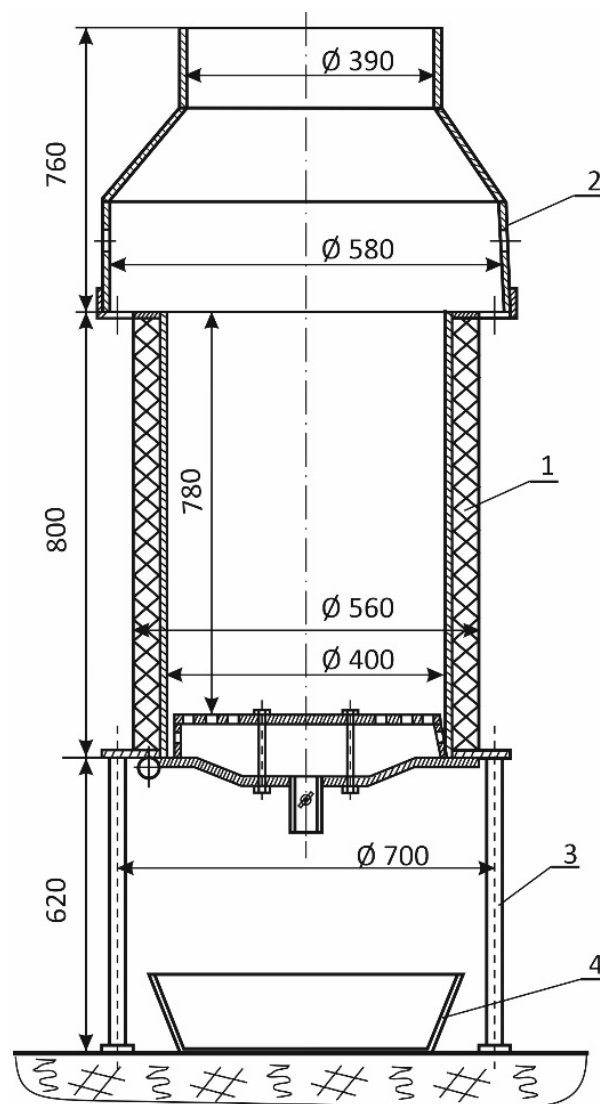


Рис. 3. Реактор окиснювального піролізу: 1 – реактор; 2 – камера згоряння; 3 – опори; 4 – піддон для біовугілля

Fig. 3. The Reactor of oxidative pyrolysis 1 – the reactor; 2 – the combustion chamber; 3 – the supports; 4 – the pallet for biochar

Вологість тріски становила 20 %. Сировина завантажувалася в реактор насипом. Зверху на шар сировини насипали пелети для розпалювання. В процесі перероблення контролювали температуру в реакторі, яка досягала 1000 °С. Піролізний газ стійко згорав у камері згоряння. В результаті дії високої температури термічної переробки сировини і спалювання газу сторонні запахи не відчувалися.

На рис. 4 наведено фото отриманого кісткового вугілля.



Рис. 4. Кісткове вугілля

Fig. 4. The bone coal

У табл. 3 наведено результати аналізу отриманого кісткового вугілля, що виконаний рентгено-флуорисцентним методом на приладі-аналізаторі EXPERT 3L W/68U.

Таблиця 3. Хімічний аналіз кісткового вугілля
Table 3. Chemical analysis of bone coal

Партія I		Партія II	
елемент	масова частка, %	елемент	масова частка, %
8 O	42,253±1,000	8 O	40,680±0,187
13 Al	2,359±0,369	13 Al	2,149±0,408
14 Si	0,441±0,103	15 P	17,089±0,133
15 P	19,871±0,363	16 S	1,179±0,030
20 Ca	35,014±0,618	20 Ca	38,731±0,190
30 Zn	ppm 86±4	26 Fe	0,116±0,003
38 Sr	0,054±0,001	38 Sr	0,055±0,001
Розрахунок за хім. формулами		Розрахунок за хім. формулами	
формула	масова частка, %	формула	масова частка, %
Al ₂ O ₃	4,456	Al ₂ O ₃	4,060
CaO	48,992	CaO	54,193
P ₂ O ₅	45,534	Fe ₂ O ₃	0,167
SiO ₂	0,944	P ₂ O ₅	39,160
SrO	0,064	SO ₂	2,356
ZnO	ppm 107	SiO ₂	ppm 0
		SrO	0,065

Як видно з табл. 3, вміст P₂O₅ у кістковому вугіллі становить 39,2–45,5 %, що відповідає його вмісту в подвійному суперфосфаті. Вміст CaO становить 49,0–54,2 %. Питомою площею поверхні кісткового вугілля, визначена за методом BET, становила 115–153 м²/г.

Висновки

1. Встановлена можливість виробництва кісткового вугілля в автотермічному режимі за рахунок теплоти карбонізації трісок, вартість яких суттєво менша за газ.
2. Європейським зеленим курсом у галузі сільського господарства передбачено скорочення використання мінеральних добрив на 20 % до 2030 року і заміна їх органічними. Одним із нових видів органічних добрив є кісткове вугілля, виробництво якого можна налагодити на кожному м'ясопереробному підприємстві.
3. Спосіб виробництва кісткового вугілля був запатентований [6].

ПОСИЛАННЯ

1. The 3R Zero Emission Pyrolysis & Phosphorus Recovery Technology [Електронний ресурс]. Доступно: <https://biophosphate.net/3r-technology>
2. Innovative Products targeting carbon negative biochar, recovered phosphorus fertiliser, water treatment adsorbent and bio-energy applications [Електронний ресурс]. Доступно: <https://biophosphate.net/products>
3. В. Н. Жеденов. *Анатомия домашних животных*. Москва, росія: Высш. шк., 1965, 350 с.
4. В. Ф. Кармышов. *Химическая переработка фосфоритов*. Москва, росія: Химия, 1983, 304 с.
5. С. В. Ключ. "Експериментальні дослідження процесів енерготехнологічного перетворення біомаси в реакторах щільного шару палива", *Відновлювана енергетика*, №3 (42), с. 85–92, 2015.
6. С. В. Ключ. Патент на корисну модель № 134325. Україна. МПК F23G5 5/033, F23G5 5/08/. Спосіб термічного перероблення кісткових відходів. Заявл. 14.12.2018. Опубл. 10.05.2019. Бюл. № 9.

REFERENCES

1. The 3R Zero Emission Pyrolysis & Phosphorus Recovery Technology, (in English). [Online]. Available: <https://biophosphate.net/3r-technology>

2. Innovative Products targeting carbon negative bio-char, recovered phosphorus fertiliser, water treatment adsorbent and bio-energy applications, (in English). [Online]. Available: <https://biophosphate.net/products>
3. V. N. Zhedenov, *Anatomy of pets*, (in Russian), Moscow, russia: High. School , 1965.
4. V. F. Karmyshov, *Chemical processing of phosphorites*, (in Russian), Moscow, russia: Chemistry, 1983.
5. S. Klius, "Experimental studies of processes of energy-technological transformation of biomass in dense fuel bed reactors", (in Ukrainian), *Vidnovliuvana enerhetyka*, №3 (42), pp. 85–92, 2015.
6. S. Klius, Utility model patent No. 134325. Ukraine, IPC F23G5 5/033, F23G5 5/08/. The method of thermal processing of bone waste. (In Ukrainian). Appl. 14.12.2018. Publ. 10.05.2019. Bul. No. 9.