

## Рациональная утилизация отработанной серной кислоты, образующейся при производстве хлора

© 2020. Н. В. Сырчина<sup>1</sup>, к. х. н., доцент, с. н. с., Л. В. Пилип<sup>2</sup>, к. в. н., доцент, Т. Я. Ашихмина<sup>1,3</sup>, д. т. н., профессор, г. н. с., зав. лабораторией,

Н. Н. Богатырёва<sup>1</sup>, аспирант,

<sup>1</sup>Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,

<sup>2</sup>Вятская государственная сельскохозяйственная академия,

610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, д. 133,

<sup>3</sup>Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,

167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,

e-mail: nvms1956@mail.ru, pilip\_larisa@mail.ru, ecolab2@gmail.com

В настоящее время ежегодный объём производства серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) в России превышает 13 млн т, при этом более 1,3 млн т  $H_2SO_4$ , утратившей в процессе технологического использования свои первоначальные свойства, переводится в категорию отходов, выводится из оборота и направляется на нейтрализацию. Поиск возможных вариантов вторичного использования соответствующих отходов имеет большое экологическое и экономическое значение. Растворы отработанной  $H_2SO_4$ , не содержащие токсичных примесей, могут быть использованы для обработки навозных стоков (НС) свиноферм с целью улучшения их экологических характеристик. В результате выполненных экспериментальных исследований установлено, что подкисление НС отработанной серной кислотой, образующейся при производстве хлора, до pH  $5,3 \pm 0,2$  ед. приводит к существенному уменьшению эмиссии токсичных газов аммиака ( $NH_3$ ) и сероводорода ( $H_2S$ ), улучшению микробиологических характеристик отхода, что снижает риск химического и биологического загрязнения окружающей среды. Внедрение практики подкисления НС позволяет сократить выбросы  $NH_3$  и  $H_2S$  в атмосферу, улучшить условия содержания животных и уменьшить расходы на отопление и вентиляцию помещений. Расход безводной  $H_2SO_4$  на обработку НС влажностью 97,9% составляет 72 кг/т, что позволяет утилизировать значительные количества отработанной кислоты даже в условиях одного свиноводческого предприятия. Подкисленные НС могут быть использованы в качестве органоминеральных удобрений. Агрохимические характеристики соответствующих удобрений улучшаются за счёт внесения в них глауконитсодержащего эфеля (отход обогащения фосфоритов) или известковых материалов (мел, доломит и т. п.). Согласно результатам эксперимента, для повышения pH с  $5,3 \pm 0,2$  до  $6,4 \pm 0,1$  на 1 тонну НС требуется внести  $100 \pm 20$  кг эфеля. Процесс нейтрализации протекает в течение 3–4-х суток. За это время уровень pH стабилизируется и смесь приобретает более густую и удобную для гранулирования консистенцию. Предлагаемая технология позволяет использовать отработанную  $H_2SO_4$ , НС и хвосты обогащения фосфоритов в качестве вторичных сырьевых ресурсов для получения ценных форм органоминеральных удобрений.

**Ключевые слова:** отработанная серная кислота, отходы животноводства, управление отходами, вторичные сырьевые ресурсы, органоминеральные удобрения.

## Rational utilization of sulfuric acid waste generated during chlorine production

© 2020. N. V. Syrchina<sup>1</sup> ORCID: 0000-0001-8049-6760, L. V. Pilip<sup>2</sup> ORCID: 0000-0001-9695-7146, T. Ya. Ashikhmina<sup>1,3</sup> ORCID: 0000-0003-4919-0047, N. N. Bogatyryova<sup>1</sup> ORCID: 0000-0002-6028-6632

<sup>1</sup>Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

<sup>2</sup>Vyatka State Agricultural Academy,

133, Oktyabrsky Prospekt, Kirov, Russia, 610017,

<sup>3</sup>Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS,

28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,

e-mail: nvms1956@mail.ru, pilip\_larisa@mail.ru, ecolab2@gmail.com

Currently, the annual production of sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) in the Russian Federation exceeds 13 million tons, while more than 1.3 million tons of  $H_2SO_4$ , which has lost its original properties during technological use, are relegated to waste products, withdrawn from turnover and sent to be neutralized. The search for possible options to reuse this waste product is of great environmental and economic importance. Solutions of  $H_2SO_4$  free from toxic impurities can be used for the treatment of manure effluent (ME) on pig farms in order to improve their environmental characteristics. As a result of experimental studies, it was found that acidification of ME with sulfuric acid to a pH of  $5.3 \pm 0.2$  results in a significant reduction in the emission of toxic gases ammonia ( $NH_3$ ) and hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), improvement in the microbiological characteristics of the waste, which reduces the risk of chemical and biological pollution of the environment. The practice of ME acidification can decrease emissions of  $NH_3$  and  $H_2S$ , significantly improve the livestock management and reduce the cost of heating and ventilation in the premises. The consumption of anhydrous  $H_2SO_4$  for processing ME with a humidity of 97.9% is about 7.2 kg/ton, which makes it possible to dispose of significant amounts of waste acid even under conditions of a single pig breeding enterprise. Acidified ME can be used as organomineral fertilizers. The agrochemical characteristics of these fertilizers are improved by adding glauconite-containing tailings (phosphorite enrichment waste) or lime materials (chalk, dolomite, etc.). According to the results of the experiment, to increase the pH from  $5.3 \pm 0.2$  to  $6.4 \pm 0.1$  it is necessary to add  $100 \pm 20$  kg of tailings per 1 ton of ME. The neutralization process takes 3–4 days. During this time, the pH level is stabilized and the mixture becomes thicker and more convenient for granulating. The proposed technology for recycling waste  $H_2SO_4$  makes it possible to establish territorial-industrial complexes with a more complete closed structure of material flows and industrial wastes within them (waste  $H_2SO_4$ , manure effluent, tailings of phosphorite enrichment) which become recyclable raw materials for obtaining valuable forms of organic fertilizers.

**Keywords:** waste sulfuric acid, animal waste, waste management, secondary raw materials, organomineral fertilizers.

Серная кислота ( $H_2SO_4$ ) является одним из наиболее востребованных продуктов современной химической промышленности. Согласно статистическим данным, в 2019 г. в Российской Федерации (РФ) было произведено 13353 тыс. т  $H_2SO_4$  (олеума), что на 2,5% больше объёмов производства предыдущего года. Серная кислота широко используется в качестве реагента в химическом синтезе, при производстве удобрений, расходуется на приготовление электролитов, осушку газов, очистку нефтепродуктов и другие технологические операции, в которых исходная  $H_2SO_4$  утрачивает необходимые товарные качества. Отработанная в технологическом процессе кислота может быть направлена на регенерацию или нейтрализацию. По имеющимся оценкам, на нейтрализацию направляется примерно 10% от общих объёмов произведённой  $H_2SO_4$  [1, 2], что составляет более 1,3 млн т в год. Продукты нейтрализации чаще всего выводятся из дальнейшего оборота и складываются на полигонах. Отказ от рециклинга обусловлен не только высокими затратами на процесс восстановления потребительских свойств  $H_2SO_4$ , но и низкими ценами, а также профицитом этого товара на рынке. Такой подход к обороту  $H_2SO_4$  нельзя признать приемлемым ни в плане экономики, ни тем более в плане экологии. В связи с этим поиск новых направлений рациональной утилизации отработанной (отходной)  $H_2SO_4$  представляет большой научно-практический интерес.

Отработанные сернокислотные растворы весьма разнообразны по концентрации и составу. Именно эти характеристики, прежде всего, определяют возможные варианты при-

менения соответствующих отходов в качестве вторичного сырья. Одним из перспективных и экологически значимых направлений утилизации некоторых видов отходной  $H_2SO_4$  может стать их применение для обработки навозных стоков (НС) свиноферм. Подкисление свиного навоза до pH 5,0–5,5 ед. позволяет существенно уменьшить эмиссию парниковых газов и снизить опасность биологического загрязнения окружающей среды [3–7]. Положительный опыт практического внедрения соответствующей технологии уже получен в Дании и некоторых других странах [8]. Для обработки стоков может быть использована только  $H_2SO_4$ , которая при внесении в навоз не приведёт к его загрязнению опасными химическими соединениями, например,  $H_2SO_4$ , отработанная в процессах осушки хлора. В настоящее время объёмы производства хлора в РФ превышают 400 тыс. т. Мощности по производству этого продукта имеются в Центральном, Приволжском, Южном, Сибирском округах, т. е. в регионах с развитым свиноводством. Внедрение технологии подкисления стоков могло бы не только решить проблему утилизации  $H_2SO_4$ , но и улучшить экологическую обстановку на территориях размещения животноводческих комплексов.

Цель настоящего исследования состояла в изучении возможности и перспектив применения отхода «Кислота серная, отработанная при осушке хлора в производстве хлора» для улучшения экологических характеристик стоков свиноводческих предприятий.

В соответствии с поставленной целью было изучено влияние  $H_2SO_4$  на такие свойства НС, как эмиссия аммиака ( $NH_3$ ) и сероводорода

( $H_2S$ ); состав микробиоты; возможность переработки подкисленных НС в удобрения.

### Объекты и методы исследования

Все исследования проводили в лабораторных условиях. Для выполнения экспериментов использовали отработанную серную кислоту (СТО 13693708-023-2014 с изменением 1), образующуюся в качестве отхода производства хлора электролитическим методом (ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»). Массовая доля  $H_2SO_4$  – 92%; содержание остаточного хлора – не более 0,01%; содержание Hg – не более  $2 \cdot 10^{-4}\%$ , что не превышает ПДК Hg в почвах (ГН 2.1.7.2041-06). Наличие остаточного хлора позволяло обеспечить дополнительный дезинфицирующий эффект при обработке реагентом НС. Для обработки стоков из концентрированной кислоты методом разбавления готовили рабочий раствор с массовой долей  $H_2SO_4$  10%.

Для улучшения агрохимических свойств подкисленных НС применяли хвосты обогащения фосфоритов (эфель) Верхнекамского фосфоритного рудника [9]. Содержание глауконита –  $70 \pm 2\%$ ;  $P_2O_5$  –  $9 \pm 1\%$ ;  $K_2O$  –  $3,1 \pm 0,6\%$ ; карбонатов –  $3,9 \pm 0,1\%$ . Эфель является отходом производства и в настоящее время не находит практического применения. Вовлечение этого отхода в оборот может иметь большое экономическое значение.

Образцы НС отбирали на одном из свиноподкомплексов Кировской области в откормочном цехе. На исследуемом производственном участке применяется бесподстильное содержание свиней с использованием самотечной системы периодического действия (навозоприёмные ванны). Кормление сбалансировано (комбикорм), тип кормления влажный, поение вдоволь из автопоилок. Навозные стоки формируются из кала, мочи и технологической воды. Стоки отбирали свежими и доставляли в лабораторию. Влажность НС составляла  $97,9\%$ , рН =  $6,8 \pm 0,1$  ед.

Определение влажности выполняли гравиметрическим методом (высушивание пробы до постоянной массы при температуре  $105 \pm 2$  °С) по ГОСТ 26713-85; определение рН – потенциометрическим методом в солевой суспензии по ГОСТ 27979-88. Подкисление НС проводили рабочим раствором  $H_2SO_4$  до рН  $5,3 \pm 0,2$  ед. (более низкие значения рН приводят к увеличению расхода кислоты и повышению коррозионной агрессивности отхода).

Отобранные образцы НС выдерживали в термостате в закрытых ёмкостях с газоотводными трубками при температуре 30 °С. Выделяющийся  $H_2S$  поглощали раствором иода,  $NH_3$  – раствором  $H_2SO_4$  ( $0,005$  моль/дм<sup>3</sup>). Содержание соответствующих газов рассчитывали по изменению концентрации поглощающих растворов [10].

Для изучения микробиоценоза НС проводили микробиологические исследования с посевом на плотные питательные среды и идентификацией микроорганизмов с помощью АНАЭРОТЕСТА, СТАФИТЕСТА, СтрептоТЕСТА, CANDIDATEСТА, ЭнтероТЕСТА. Все исследования проводили в трёхкратной повторности. Статистическую обработку результатов выполняли стандартными методами с использованием встроенного пакета программ Microsoft Excel.

Для изучения возможности переработки подкисленных НС в органоминеральные удобрения (ОМУ) образцы стоков подвергали разделению на жидкую и твёрдую фракции методом центрифугирования. В твёрдую фракцию для нейтрализации избыточной кислотности добавляли глауконитсодержащий эфель. Полученную смесь гранулировали и высушивали при  $102 \pm 2$  °С до постоянной массы. Высокотемпературная сушка позволяла обеспечить биологическую безопасность получаемых образцов удобрения.

### Результаты и обсуждение

В результате выполненных исследований установлено, что НС проявляют высокую буферную ёмкость. Расход 10% раствора  $H_2SO_4$  на изменение рН НС влажностью  $97,9\%$  с  $6,8 \pm 0,1$  до  $5,3 \pm 0,2$  ед. в условиях настоящего эксперимента составил 72 кг/т. Буферные свойства НС обусловлены наличием в этом отходе фосфатов, карбонатов, аммиака, аминокислот и других соединений [11], способных связывать протоны. Часть  $H_2SO_4$  расходуется на биохимические процессы. В таблице приведены данные о влиянии подкисления на динамику выделения газообразных веществ из НС.

Обработка НС отходной  $H_2SO_4$  привела к достоверному уменьшению объёма выделяющихся газов, в том числе к снижению выделения  $NH_3$  и  $H_2S$ . Наиболее интенсивная эмиссия  $NH_3$  из НС наблюдалась в течение первых суток хранения, затем этот показатель резко снижался. Подкисление привело к уменьшению эмиссии  $NH_3$  в 4,8 раза через

Динамика выделения газов из навозных стоков  
Dynamics of gas emission from manure runoff

Сроки наблюдений Observation timing	pH = 6,8±0,1			pH = 5,3±0,2		
	объём газообразных веществ, мл/0,2 кг volume of gaseous substances, mL/0.2 kg	из них of them		объём газообразных веществ, мл/0,2 кг volume of gaseous substances, mL/0.2 kg	из них of them	
		NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S		NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S
На 1-е сутки On the 1st day	240,67±1,16	7,2±0,2	1,63±0,06	141,67±1,53***	1,5±0,1***	0,96±0,03***
На 2-е сутки On the 2nd day	97,67±2,08	2,4±0,1	2,26±0,13	83,33±0,58***	1,37±0,06**	1,17±0,16***
На 3-е сутки On the 3rd day	98,33±1,53	2,5±0,1	2,15±0,16	43,67±1,53***	1,17±0,03**	1,63±0,20*
На 4-е сутки On the 4th day	42,67±2,52	2,3±0,1	2,58±0,03	20,33±1,53***	1,19±0,01**	1,16±0,04***
На 5-е сутки On the 5th day	36,67±1,53	2,4±0,1	2,67±0,06	20,33±2,51***	1,22±0,07**	1,03±0,15**
На 6-е сутки On the 6th day	35,33±1,53	2,4±0,1	2,53±0,04	20,67±1,16***	1,19±0,01**	1,10±0,03***
На 7-е сутки On the 7th day	34,00±0,58	2,2±0,1	2,49±0,17	20,67±1,16***	1,20±0,07*	1,02±0,17**

Примечание: \* $p < 0,05$ ; \*\* $p < 0,01$ ; \*\*\* $p < 0,001$  – в сравнении с показателями необработанных серной кислотой навозных стоков.

Note: \* $p < 0.05$ ; \*\* $p < 0.01$ ; \*\*\* $p < 0.001$  – in comparison with indicators of manure runoff not treated with sulfuric acid.

24 ч после начала эксперимента и в 1,8–2,2 раза в последующий период в сравнении с необработанными отходной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> пробами. Эмиссия H<sub>2</sub>S из подкисленных образцов была ниже в 1,3–2,6 раза, чем из неподкисленных проб.

Процессы газообразования напрямую связаны с жизнедеятельностью микроорганизмов (МО), обитающих в НС. Согласно результатам исследований, в свежих НС доминируют такие МО, как *Peptostreptococcus anaerobius* (58,2%) и *Peptoniphilus asaccharolyticus* (41,6%); 0,2% от общей численности микробиоты НС представлены *Bacteroides fragilis*, *Enterococcus* sp., *Escherichia coli*, *Klebsiella* sp., *Fusobacterium nucleatum*, *Clostridium* spp., *Staphylococcus epidermidis*, *Proteus* spp., *Prevotella bivia*, *Alisiputredinis*, *Staphylococcus aureus*, *Candida* sp. В процессе хранения образцов НС состав микробиоты изменяется, доминирующее положение начинает занимать *Clostridium* spp. (94,97%).

Бактерии родов *Peptostreptococcus*, *Streptococcus*, *Bacteroides*, *Escherichia*, *Clostridium*, *Proteus*, *Megasphaera*, *Propionibacterium*, *Eubacteria*, *Lactobacilli* дезаминируют аминокислоты с выделением NH<sub>3</sub> и летучих жирных кислот. *Peptostreptococcus* и *Bacteroides* принимают активное участие в образовании CO<sub>2</sub> и аминов, наиболее важными из которых являются путресцин, кадаверин, метиламин

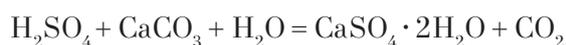
и этиламин. В результате жизнедеятельности *Escherichia* и *Clostridium* образуются производные индола и фенола, включая скатол, обладающий наиболее неприятным запахом. Сероводород и меркаптаны активно выделяются в процессе микробиологического разложения органических веществ МО рода *Megasphaera* [12].

Основным источником NH<sub>3</sub> в НС являются процессы гидролиза мочевины под действием фермента уреазы, продуцируемого уреолитическими бактериями, обитающими в кишечнике свиней и выделяемыми с экскрементами. На эмиссию этого газа влияет численность МО-продуцентов, активность уреазы и наличие в субстрате кислот, способных химически связывать NH<sub>3</sub>. Максимальная активность уреазы в свином навозе наблюдается при pH 7,0 [13]. Смещение pH в кислую область (5,3±0,2 ед.) приводит к подавлению ферментативной активности и, соответственно, уменьшению выделения NH<sub>3</sub>. Снижению эмиссии NH<sub>3</sub> также способствует связывание газа в нелетучий сульфат аммония и уменьшение численности МО-продуцентов этого газа. Согласно нашим исследованиям, в подкисленных НС количество анаэробных продуцентов NH<sub>3</sub> *Peptostreptococcus*, *Bacteroides*, *Escherichia*, *Clostridium*, *Proteus*, *Fusobacterium* снижается в 85 раз.

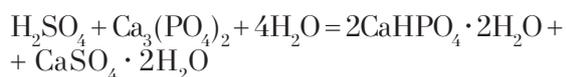
Снижение эмиссии  $H_2S$  в подкисленных НС обусловлено уменьшением численности анаэробных бактерий *Proteus*, *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Bacteroides*, *Fusobacterium*. Проведённые нами исследования свидетельствуют о том, что снижение рН НС до  $5,3 \pm 0,2$  ед. приводит к уменьшению общей численности соответствующих МО в 54 раза, при этом количество *Clostridium* spp. снижается в 117 раз, а *Proteus* spp. и *Staphylococcus aureus* в подкисленных образцах исчезают полностью.

Выделяющиеся из НС и поступающие в воздух свиарников  $NH_3$  и  $H_2S$  оказывают неблагоприятное воздействие на здоровье и продуктивность животных [14], а также здоровье обслуживающего персонала. Внедрение практики подкисления НС позволяет существенно улучшить условия содержания свиней, снизить расходы на отопление и вентиляцию помещений, уменьшить эмиссию токсичных газов в окружающую среду.

Основным способом утилизации НС является внесение их в почву в качестве органических удобрений [15]. Обработка НС раствором  $H_2SO_4$  оказывает положительное влияние на содержание в соответствующем удобрении азота (за счёт сокращения эмиссии аммиака) и серы, однако приводит к снижению рН до 5,5 ед. Такой уровень кислотности не является критичным для внесения НС в почву, поскольку рН агрозёмов может иметь и более низкие значения. Вместе с тем, свойства удобрений на основе подкисленных НС могут быть улучшены. Для оптимизации уровня кислотности и повышения агрохимических характеристик удобрений использовали глауконитсодержащий эфеля. Нейтрализация кислоты эфелем происходит за счёт содержащихся в нём карбонатов и фосфатов. В результате реакции кислоты с карбонатами не только снижается кислотность, но и образуется гипс, выполняющий роль связующего агента при гранулировании смеси:



Связывание  $H_2SO_4$  фосфатами можно выразить следующим уравнением:



Данный процесс способствует переходу фосфора в более растворимую и доступную для растений форму, что повышает ценность получаемого удобрения. Оба процесса сопро-

вождаются образованием кристаллогидратов, обеспечивающих связывание воды.

Расход эфеля на повышение рН твёрдой фракции НС с  $5,3 \pm 0,2$  до  $6,4 \pm 0,1$  ед. составляет  $100 \pm 20$  кг/т. Процесс нейтрализации протекает достаточно медленно и занимает около 3–4-х сут. Добавление эфеля приводит не только к повышению рН, но и к увеличению вязкости смеси, что облегчает процесс гранулирования. За счёт внесения  $H_2SO_4$  и эфеля агрохимическая ценность получаемой формы удобрения, по сравнению с обычным свиным навозом, возрастает. Состав получаемого ОМУ соответствует формуле:  $NPKS + \text{органическое вещество} + \text{глауконит} = 0,4 : 4,1 : 3,0 : 3,5 + 11,3 + 47$ . Гранулы ОМУ выдерживают нагрузку более 1 кг на гранулу, что обеспечивает возможность транспортировки удобрения в мягких контейнерах на любые расстояния.

### Заключение

Результаты исследований свидетельствуют о том, что отработанная  $H_2SO_4$ , в которой содержание экологически опасных примесей не превышает установленных норм, может быть использована для обработки НС свиноферм с целью снижения их негативного воздействия на окружающую среду и улучшения условий содержания животных. Подкисление НС до рН  $5,3 \pm 0,2$  ед. приводит к уменьшению эмиссии  $NH_3$  более, чем на 40%,  $H_2S$  – почти на 50%.

В подкисленном навозе наблюдается снижение численности *Clostridium* spp., а опасные в эпидемиологическом отношении *Proteus* spp. и *Staphylococcus aureus* полностью исчезают, благодаря чему риск биологического загрязнения окружающей среды снижается. Расход 10%  $H_2SO_4$  на обработку НС влажностью 97,9% составляет 72 кг/т, что позволяет утилизировать значительные количества отходной  $H_2SO_4$  даже в условиях одного свиноводческого предприятия. Агрохимические характеристики подкисленных НС могут быть улучшены за счёт внесения в них глауконитсодержащего эфеля (отход обогащения фосфоритов) или известковых материалов (мел, доломит и т. п.).

Возможные риски применения  $H_2SO_4$  в животноводческих помещениях могут быть минимизированы за счёт расположения системы подачи и распределения кислоты в подпольном пространстве (с помощью системы труб и форсунок), а ёмкостей для хранения  $H_2SO_4$  – за пределами свиарников.

Предлагаемая технология утилизации отработанной  $H_2SO_4$  позволяет создавать территориально-промышленные комплексы с замкнутой структурой материальных потоков и отходов производства. При этом отходы производства (отработанная  $H_2SO_4$ , навозные стоки, хвосты обогащения фосфоритов) становятся вторичными сырьевыми ресурсами для получения ценных форм ОМУ.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.*

### References

1. Godunov E.B., Kuznetsova I.A., Klevleev V.M. Modern problems and solutions for the integrated disposal of spent sulfuric acid and chemical current sources of the manganese-zinc system // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2017. V. 20. No. 16. P. 31–33 (in Russian).
2. Kim P.P., Peretrutov A.A., Kim V.P. Regeneration of spent sulfuric acid from the production of high-energy substances. Nizhniy Novgorod: Nizhegorodskiy gosudarstvennyy tekhnicheskiiy universitet im. R.E. Alekseeva, 2014. 213 p. (in Russian).
3. Pilip L.V., Kozvonin V.A., Syrchina N.V., Kolveatykh E.P., Ashikhmina T.Ya. Effect of acidification of manure runoff on their microbiological characteristics // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 3. P. 161–167 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-3-161-167
4. Terentev Yu.N., Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Pilip L.V. Reducing the emission of odor-forming substances in the conditions of industrial pig breeding enterprises // Theoretical and Applied Ecology. 2019. No. 2. P. 113–120 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2019-2-113-120
5. Sommer S.G., Hjorth M., Leahy J.J., Zhu K., Christel W., Sørensen C.G. Pig slurry characteristics, nutrient balance and biogas production as affected by separation and acidification // Journal of Agricultural Science. 2015. No. 153. P. 177–191. doi: 10.1017/S0021859614000367
6. Park S.-H., Lee B.-R., Kim T.-H. Effects of cattle manure and swine slurry acidification on ammonia emission as estimated by an acid trap system // Journal of the Korean Society of Grassland and Forage Science. 2015. V. 35. No. 3. P. 212–216. doi: 10.5333/KGFS.2015.35.3.212
7. Misselbrook T., Hunt J., Perazzolo F., Provoo G. Greenhouse gas and ammonia emissions from slurry storage: Impacts of temperature and potential mitigation through covering (pig slurry) or acidification (cattle slurry) // J Environ Qual. 2016. V. 45. No. 5. P. 1520–1530. doi: 10.2134/jeq2015.12.0618
8. Oenema O., Velthof G., Klimont Z., Winiwarter W. Emissions from agriculture and their control potentials. TSAP Report No. 3. Version 2.1 November 2012. 45 p. [Internet resource] [https://ec.europa.eu/environment/air/pdf/TSAP-AGRI-20121129\\_v21.pdf](https://ec.europa.eu/environment/air/pdf/TSAP-AGRI-20121129_v21.pdf) (Accessed: 14.10.2020).
9. Syrchina N.V., Ashikhmina T.Ya., Bogatyreva N.N., Kantor G.Ya. Prospects for using phosphorite enrichment tailings as fertilizers for organic farming // Theoretical and Applied Ecology. 2020. No. 1. P. 160–166 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-1-160-166
10. Zoo hygiene workshop / Ed. A.F. Kuznetsov. Moskva: Kolos, 1999. 208 p. (in Russian).
11. Kowalski Z., Makara A., Fijorek K. Changes in the properties of pig manure slurry // Acta Biochimica Polonica. 2013. V. 60. No. 4. P. 845–850.
12. Zhu J. A review of microbiology in swine manure odor control // Agriculture, Ecosystems and Environment. 2000. V. 78. P. 93–106. doi: 10.1016/S0167-8809(99)00116-4
13. Dai X., Karring H.A. Determination and comparison of urease activity in feces and fresh manure from pig and cattle in relation to ammonia production and pH changes // PLoS ONE. 2014. No. 9 (11). Article No. e110402. doi: 10.1371/journal.pone.0110402
14. Jones J.B., Burgess L.R., Webster A.J.F., Wathes C.M. Behavioural responses of pigs to atmospheric ammonia in a chronic choice test // Animal Science. 1996. V. 63. No. 3. P. 437–445. doi: 10.1017/S1357729800015332
15. Loss A., Couto R., Brunetto G., Veiga M., Toselli M., Baldi E. Animal manure as fertilizer: changes in soil attributes, productivity and food composition // International Journal of Research. 2019. V. 7. No. 9. P. 307–331. doi: 10.5281/zenodo.3475563