

УДК 631.147:620.953:631.862:636.5

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ И ФОСФОРА НА СОСТАВ ЭФФЛЮЕНТА И БИОГАЗОВУЮ ПРОДУКТИВНОСТЬ ПРИ АНАЭРОБНОЙ ФЕРМЕНТАЦИИ КУРИНОГО ПОМЕТА

© 2024 г. И. В. Мирошниченко¹ *, И. И. Василенко¹,
В. А. Ломазов^{1,2}, Д. Н. Клесов¹, А. В. Ломазов³

¹ФГБОУ ВО «Белгородский государственный аграрный университет имени В.Я. Горина», Белгородский р-он, п. Майский, 308503 Россия

²ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород, 308015 Россия

³ФГОБУ ВО «Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации», г. Москва, 125167 Россия

*e-mail: imiroshnichenko_@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 27.06.2024 г.

Исследовано влияние препарата, содержащего соединения магния и фосфора, на состав получаемого эффлюента и биогазовую продуктивность бесподстилочного куриного помета при его анаэробной моноферментации. Установлено, что внесение этого препарата в биореактор способствует снижению значения рН среды, приближая его к нормативному (7.0–7.5). Лучший результат по биогазовой продуктивности среди вариантов с использованием различных количеств препарата получен при его внесении в дозе 13.33 г/л содержимого биореактора. Удельный выход биогаза при этом составил 175.23 ± 5.69 л/г органического вещества (на 1.51% выше, чем в контроле), метана — 68.38 ± 0.45 л/г (на 15.50% ниже, чем в контроле); однако разница с контрольным вариантом была недостоверна, что свидетельствует об отсутствии значительного влияния этой дозы на показатели продуктивности. В то же время использование препарата способствует повышению в эффлюенте концентраций магния и общего фосфора (соответственно в 1.20–1.27 и 1.21–1.27 раза) и снижению содержания общего азота (в 1.45–1.71 раза). При этом магний и фосфор концентрируются в твердой фракции, а азот — в жидкой, что имеет значение при использовании сепарированного эффлюента в качестве удобрения; исключение составляет вариант с использованием препарата в дозе 13.33 г/л — здесь содержание общего фосфора было выше в жидкой фракции. В испытанных дозах (53.32, 26.66 и 13.33 г/л содержимого биореактора) препарат не провоцирует появления кристаллов струвита, что благоприятно при эксплуатации наиболее распространенных вертикальных биореакторов.

Ключевые слова: биогаз, бесподстилочный помет кур-несушек, анаэробная ферментация, магний, фосфор, азот

DOI: 10.56304/S0234275824040070

Переработка отходов в биогазовой установке — сложный, многофакторный биологический процесс, на который в первую очередь влияют температура и состав среды. Присутствующие в отходах вещества способны ингибировать синтез метана или его предшественников, и негативно отразиться на активности микроорганизмов [1, 2]. Повышение значений рН и температуры способствует образованию в среде свободного аммиака, который проникает через клеточные мембраны микроорганизмов и ингибирует метаногенез. Считается, что

концентрации аммиака до 200 мг/л положительно влияют на анаэробные процессы, так как азот важен для питания анаэробных микроорганизмов [3]. Для системы, не приспособленной к высокому содержанию азота, пороговые значения ингибирующих концентраций аммиака — от 80–250 мг/л, что, в зависимости от рН и температуры, соответствует концентрации аммония 1.7–4 г/л. Ингибирующие концентрации аммонийного азота и аммиака (в сумме) начинаются от 3.0–3.5 г/л при рН 7.0 [4]. Концентрация аммиака, равная 350 ммоль/л, при рН 7.0 и температуре 37°C способна вдвое снизить скорость роста метаногенов [3, 5]. Повышение концентрации общего азота в среде с 3000–4000 до

Список сокращений: оСВ — массовая доля органического вещества, СВ — массовая доля сухого вещества.

6000 мг/л угнетает рост мезофильных метаногенных микроорганизмов на 50%, термофильные менее чувствительны и способны расти при концентрации до 9000 мг/л [3, 5]. При угнетении деятельности метаногенов накапливаются летучие жирные кислоты, значение рН снижается и вызывает снижение концентрации аммиака и повышение содержания ионов аммония [3].

Повышенные концентрации фосфора (до 33.3 мг/л) также могут замедлять синтез биогаза. При снижении рН отмечается чрезмерный рост нитчатых бактерий, за счет конкурентных морфологических преимуществ которых происходит сокращение популяции метаногенов. При избытке фосфора в анаэробной системе равновесие между ацидо- и метаногенными микроорганизмами изменяется, популяционная активность последних необратимо снижается [1].

Ионы легких металлов в умеренных концентрациях стимулируют рост микроорганизмов, в избыточных — замедляют их размножение, угнетают активность и оказывают на них токсическое действие, вследствие чего подавляется синтез биогаза. При концентрациях солей от 100–150 г/л затрудняются превращение ацетата и высших жирных кислот, восстановление сульфата, ацето- и гидрогенотрофный метаногенез [3].

Для повышения продуктивности биогазовых станций могут использоваться соли микроэлементов. Так, магний является кофактором ферментов, участвует в высвобождении энергии в бактериальной клетке, стимулирует ее деление [6]. Введение в биореактор богатых этим элементом глин способствует повышению выхода метана на 30% [7].

После переработки отходов в биогазовых установках остается эффлюент, богатый ценными для питания растений элементами и используемый в качестве удобрения. Его недостатком является низкая транспортабельность из-за высокого содержания влаги. При сепарировании значительная доля биогенных элементов остается в жидкой фракции. Альтернативным вариантом, упрощающим транспортировку и хранение удобрения и позволяющим максимально полно использовать потенциал отходов, представляется извлечение питательных веществ путем их осаждения — например, в виде соединений струвитного типа (фосфата магния-аммония, фосфата магния-калия и др.). Струвит представляет собой кристалл, в котором Mg^{2+} , PO_4^{3-} и NH_4^+ соединены в молярном или стехиометрическом соотношении 1 : 1 : 1. Он спонтанно появляется в турбулентных зонах биогазовых установок, где складываются благоприятные условия для реакции между Mg^{2+} , PO_4^{3-} и NH_4^+ [8].

Струвит используется в качестве удобрения. Он отличается высокой концентрацией питательных веществ на единицу веса (низкие транспорт-

ные расходы) и эффективен на кислых и умеренно щелочных типах почв. Медленное высвобождение веществ из него происходит в течение всего вегетационного периода, и растениями используется большая их часть по сравнению с высокорастворимыми удобрениями, вследствие чего струвит не обжигает корни и требует меньшей кратности внесения [9].

Получение струвита позволяет удалять из эффлюента и повторно использовать питательные вещества. Кроме того, это один из оптимальных способов снижения содержания азота и фосфора в биореакторе [10]. Для наилучшего извлечения веществ концентрации Mg : N : P в среде должны составлять примерно 1.3 : 1 : 0.9 — для этого в нее добавляют источники магния и фосфора (зачастую — оксид магния и фосфорную кислоту), повышают рН до 8.5 — 9.0 [11].

Жидкая фракция эффлюента богата азотом и калием, фосфор присутствует в обеих фракциях [2, 8]. Жидкая фракция может использоваться для разбавления исходного сырья, но накопление при этом соединений азота в биореакторе часто ведет к ингибированию микроорганизмов и ограничению возможности ее внесения в почву в дальнейшем. Для решения этой проблемы предлагаются: газовая отгонка, рекуперация путем фиксации и концентрации аммиака на жидкой или твердой среде [11], процесс нитрификации-денитрификации-анаммокс [2], отгонка аммиака воздухом, химическое титрование, разбавление исходного сырья с целью снижения в нем концентрации аммиака, увеличение времени пребывания субстрата в реакторе [3] и др. Но данные технологии в основном ориентированы на удаление азота, а не на его восстановление, в отличие от получения соединений струвитного типа.

В процессе образования струвита можно выделить зарождение и рост кристаллов, на которые влияют рН, концентрация веществ, интенсивность перемешивания, температура и присутствие в смеси определенных ионов. При использовании в качестве затравки бурого угля, порошка яичной скорлупы, кварцевого песка и цеолита можно создавать центры кристаллизации, способствующие росту кристаллов и осаждению струвита, несмотря на низкие значения рН [12]: для осаждения струвита оптимум рН составляет около 8.5, а для анаэробной ферментации — 7.0–7.5, что может затруднить осаждение струвита в биореакторе [13]. Цеолит также адсорбирует аммиак [14], чем способствует повышению выхода метана и снижению химического потребления кислорода (ХПК).

По мнению Romero-Güiza M.S. с соавт., сочетание анаэробного сбраживания и осаждения струвита в одном и том же реакторе снижает ингибирующее действие аммония на процесс брожения [6, 15]. Однако продолжительное введение в систему Mg^{2+}

может угнетать активность микрофлоры из-за экстремального значения рН или токсичности отдельных катионов, а также ведет к высоким расходам на приобретение реагентов [6].

Кальций конкурирует с магнием за ионы фосфата и способен препятствовать кристаллизации струвита или ингибировать его образование путем образования $MgKPO_4$ [9]. Высокие концентрации некоторых источников Mg^{2+} могут угнетать анаэробное сбраживание из-за роста концентрации K^+ и значения рН, для поддержания ферментации требуется использование твердого стабилизатора (например, низкосортного оксида магния, смешанного с фосфорной кислотой) [16].

При разделении эффлюента на фракции с помощью винтового пресса в твердой части остается лишь 20–30% фосфора. Повысить данный показатель можно путем внесения в эффлюент перед разделением на фракции биоугля, соломенной муки или кизерита; последний наиболее эффективен [17].

Таким образом, многие авторы отмечают перспективность внесения препаратов магния в биореактор в процессе ферментации – это способствует не только выделению и эффективному использованию питательных веществ, но и при правильно подобранной дозировке положительно влияет на синтез биогаза.

Помет сельскохозяйственной птицы отличается высокой концентрацией азотсодержащих соединений. При анаэробной ферментации его обычно комбинируют с другими субстратами, однако большие объемы образования данного отхода в некоторых регионах диктуют необходимость повышения его доли в “рационе” биогазовой станции. Входящий в состав помета азот, с одной стороны, является ценным элементом, потеря которого нежелательна, с другой – способен ингибировать синтез метана. В этом случае может представлять интерес выделение азота в виде струвита.

Реагенты для осаждения струвита из эффлюента дорогостоящие, поэтому ведется поиск альтернативных источников магния – предлагается использование морской воды, растворов солей, магнезита, пиролизата магнезита, магния и др. [6]. Большое разнообразие магнийсодержащего сырья и препаратов, а также перерабатываемых отходов, вызывает необходимость проведения испытаний, направленных на установление в каждом случае оптимальных доз, позволяющих найти компромисс между извлечением питательных веществ из эффлюента и эффективной в энергетическом плане утилизацией отходов.

В связи с этим целью данной работы стало изучение влияния препарата, содержащего соединения магния и фосфора, на состав получаемого эффлюента и биогазовую продуктивность куриного помета при его анаэробной ферментации.

Необходимо было провести лабораторный эксперимент по анаэробной моноферментации помета в температурном режиме, приближенном к производственным условиям, определить удельный выход биогаза и метана, определить в сырье и эффлюенте содержание магния, азота и фосфора.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проведены на базе лаборатории по изучению биогазовых технологий ФГБОУ ВО Белгородский ГАУ. Объектами исследования выступили бесподстилочный помет кур-несушек, препарат (условно – МГФ (магния гидроксид + фосфор)), содержащий 35.99% магния (в форме $Mg(OH)_2$) и 45.78% фосфора (в форме PO_4^{3-}), и инокулят из действующей биогазовой станции, работающей на сырье растительного происхождения (жом сахарной свеклы, силос кукурузный, отходы переработки фруктов и овощей, фуз и т.п.).

Массовую долю влаги, СВ и оСВ в исходных субстратах определяли согласно методикам, приведенным в [18], массовую долю общего азота, общего фосфора, магния и значение рН – соответственно по ГОСТ 26715–85 [19], ГОСТ 26717–85 [19], ГОСТ 32343–2013 [20] и РД 52.24.495–2017 [21].

Биогазовый потенциал субстратов изучали согласно методике VDI 4630 (2016) [22]. Для этого на лабораторной биогазовой установке был проведен эксперимент по определению объема и качественного состава биогаза, вырабатываемого в процессе анаэробной переработки помета в периодическом режиме на протяжении 8 недель. В качестве биореакторов использовали стеклянные емкости рабочим объемом 300 мл. Подогрев до $+37^\circ C$ осуществляли с помощью водяной бани, перемешивание – с помощью автоматических магнитных мешалок в течение 15 мин каждые 2 ч. Образующийся биогаз собирали в полиэтиленовые пакеты объемом 3 л каждый. Объем газа определяли вручную с помощью герметичной стеклянной колбы с поршнем и градуировкой, состав газа – с помощью портативного газоанализатора Optima-7 Biogas (MRU GmbH, Германия). Пробы отбирали ежедневно в одно и то же время. Для обеспечения сравнимости полученных результатов объем газа приводили к нормальным условиям (давление 0.1013 МПа (или 760 мм рт. ст.) и температура 273.15 К ($0^\circ C$), при которых молярный объем газа составляет $2.2414 \times 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль}$).

Эксперимент проводили с использованием инокулята – эффлюента биогазовой станции, выступающего в роли микробной затравки; его предварительно процеживали через сито с диаметром отверстий не более 3 мм. В качестве “нулевого” варианта выступил инокулят; данный вариант служит для корректировки всех остальных вариантов и позволяет установить биогазовый потен-

Таблица 1. Варианты и количество загруженного сырья
Table 1. Options and quantities of loaded raw materials

Характеристика варианта	Внесено на 1 реактор, г		
	помет	инокулят	МГФ
Контроль (без препарата)	31.19	268.81	–
“Нулевой” (инокулят)	–	300.00	–
МГФ 25	31.19	268.81	4.00
МГФ 50	31.19	268.81	8.00
МГФ 100	31.19	268.81	16.00

циал субстратов без влияния инокулята. Контрольный вариант был представлен смесью куриного помета и инокулята; экспериментальные варианты – смесью инокулята и помета с добавлением разных доз препарата. Количество инокулята и субстрата в реакторах рассчитывали таким образом, чтобы соотношение массовой доли органического вещества инокулята и органического вещества субстрата составляло (1.5–2) : 1 (табл. 1). Все варианты исследовали в трех повторениях.

Содержание СВ, оСВ, общего азота, общего фосфора и магния в исходном сырье приведено в табл. 2.

Количества внесенных в биореакторы веществ приведены в табл. 3.

Гидроксид магния практически не растворяется в воде, но способен взаимодействовать с кислотными продуктами гидролиза солей аммония, сорбировать ионы тяжелых металлов и оксиды (например, оксиды серы), поэтому часто используется в системах очистки сточных вод и газовоздушных выбросов [23]. В нашем эксперименте дозировка препарата в экспериментальных вариантах зависела от содержания азота в сырье: вариант МГФ 100 – дозировка, необходимая для перевода в соединения струвитного типа 100% азота, содержащегося в сырье (доза препарата составляет около 53.32 г/л содержимого реактора), МГФ 50 – для перевода половины азота (около 26.66 г/л), МГФ 25 – для перевода 25% азота (около 13.33 г/л).

Значение рН определяли с помощью рН-метра-иономера И-500 (ООО “НПО Аквилон”, Рос-

сия) еженедельно, а в день начала эксперимента – 1 раз до внесения препаратов в реакторы и ежедневно в течение 3 ч после внесения препаратов.

По окончании эксперимента из содержимого всех реакторов каждого варианта подготовили общую среднюю пробу эффлюента, которую путем центрифугирования разделили на осадок и супернатант при 126 г в течение 10 мин на лабораторной центрифуге “Ока” (ОАО “Ветзоотехника”, Россия;). В полученных образцах в испытательной лаборатории ФГБОУ ВО Белгородский ГАУ и ФГБУ “ЦАС “Белгородский” определили массовую долю влаги, сухого вещества, общего азота, общего фосфора и магния.

Экспериментальные данные обрабатывали методом вариационной статистики по методу Н.А. Плохинского [24] с использованием программы Microsoft Excel. Результаты считали достоверными при $p > 0.95^*$, $p > 0.99^{**}$ и $p > 0.999^{***}$. Данные представлены в виде среднего значения и ошибки средней арифметической ($M \pm m$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значение рН – важнейший параметр, контролируемый в реакторе биогазовой установки. Он отражает те или иные биологические процессы и химические реакции, протекающие в нем, служит характеристикой обеспеченности микрофлоры питательными веществами, свидетельствует об активности отдельных групп микробной биомассы и т.д.

В нашем эксперименте в течение первых 3 ч значение рН в контрольном варианте снизилось с 8.07 ± 0.02 до 7.83 ± 0.07 ед., в “нулевом” – возросло с 8.18 ± 0.01 до 8.32 ± 0.02 ед. В МГФ 100 в течение первого часа значение показателя снизилось с 7.86 ± 0.02 до $7.59 \pm 0.02^{**}$, в МГФ 50 – с 7.72 ± 0.05 до 7.65 ± 0.02 , в МГФ 25 с 7.83 ± 0.12 до 7.66 ± 0.02 , к концу третьего часа возросло до 7.80 ± 0.01 , 7.80 ± 0.00 и 7.80 ± 0.02 ед. соответственно.

Значение рН в реакторах контрольного варианта снижалось до конца первой недели эксперимента. Затем начало плавно повышаться; незначительное снижение (на 0.02 ед.) отмечено лишь в конце пятой недели (рис. 1).

В “нулевом” варианте к концу первой недели значение показателя упало на 0.33 ед., после чего плавно росло в течение всего времени экспери-

Таблица 2. Состав исходного сырья
Table 2. Composition of the raw materials

Сырье	СВ, %	оСВ (от СВ), %	Общий азот, % от натур. массы	Общий фосфор, % от натур. массы	Магний, мг/кг СВ
Инокулят	7.18 ± 0.08	62.38 ± 0.10	0.33 ± 0.04	0.19 ± 0.05	6060.00 ± 606.00
Помет	23.95 ± 0.23	79.34 ± 0.53	1.49 ± 0.07	1.16 ± 0.02	5080.00 ± 508.00

Таблица 3. Количества внесенных веществ (в каждый биореактор)
Table 3. Input of substances (into each bioreactor)

Вариант	Общий азот, г			Общий фосфор, г				Магний, г				оСВ, г			
	с пометом	с инокулятом	суммарно	с пометом	с инокулятом	с препаратом	суммарно	с пометом	с инокулятом	с препаратом	суммарно	с пометом	с инокулятом	суммарно	
“Нулевой”	–	0.990	0.990	–	0.570	–	0.570	–	0.131	–	0.131	–	13.44	13.44	
Контрольный	0.465	0.887	1.352	0.362	0.511	–	0.873	0.038	0.117	–	–	0.155	5.93	12.03	18.00
МГФ 25				–	–	0.597	1.470			0.596	0.751				
МГФ 50				0.362	0.511	1.195	2.067			1.191	1.346				
МГФ 100				–	–	2.389	3.262			2.382	2.537				

мента; незначительное снижение (на 0.08 ед.) отмечено лишь в конце четвертой недели. В реакторах с МГФ 100, МГФ 50 и МГФ 25 значение рН к концу первой недели снизилось соответственно до $7.56 \pm 0.02^*$, 7.65 ± 0.01 и 7.63 ± 0.02 ед., затем росло на протяжении всего эксперимента, достигнув к концу восьмой недели значений $8.15 \pm 0.00^{***}$, $8.29 \pm 0.01^{**}$ и 8.37 ± 0.01 соответственно.

При использовании препарата самые низкие значения рН отмечали в МГФ 100, самые высокие – в МГФ 25; при этом вплоть до конца четвертой недели значения показателя в них были ниже и более приближены к оптимальному, чем в контроле и “нулевом” варианте. В МГФ 100 значение рН было самым низким на протяжении всего эксперимента (всегда достоверно ниже, чем в контроле, $p > 0.95$ –0.999).

Наибольший объем биогаза выделился в реакторах с МГФ 50, на втором месте по валовому выходу биогаза – реакторы с МГФ 25, на третьем – с МГФ 100, однако по содержанию метана все они уступают реакторам контрольного варианта, который по объему образования биогаза находится на четвертом месте (табл. 4).

Лишь в реакторах контрольного варианта биогаз горюч без дополнительной очистки (содержание метана выше 45%); содержание метана во всех остальных, кроме МГФ 25, было достоверно ниже, чем в контроле. По валовому выходу метана на первом месте находился контрольный вариант, за ним следовали варианты с использованием препарата – при этом с повышением его дозы валовой объем метана снижался.

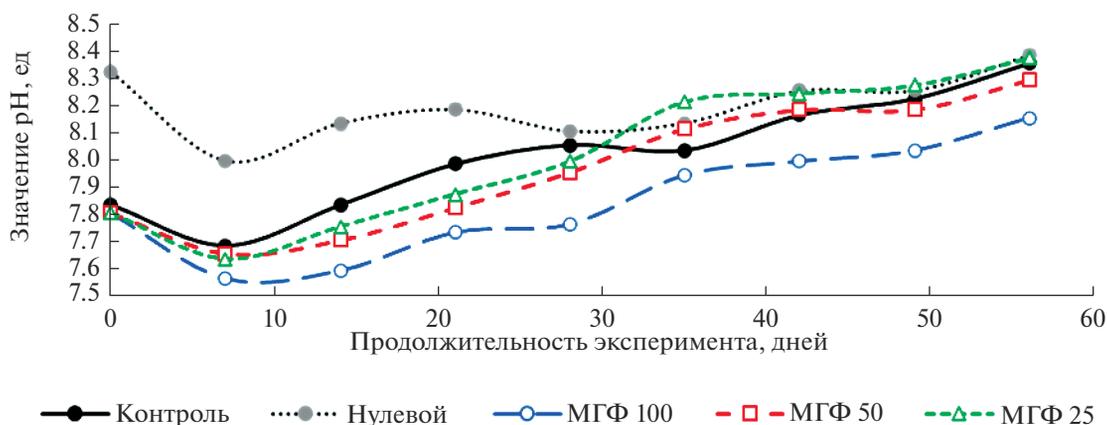


Рис. 1. Значения рН, начиная с третьего часа после внесения препарата до конца эксперимента.
Fig. 1. pH values starting from the third hour after drug application until the end of the experiment.

Таблица 4. Биогазовая продуктивность субстратов (с корректировкой по “нулевому” варианту)
Table 4. Biogas productivity of substrates (adjusted according to the zero variant)

Вариант	Валовой выход, мл		Удельный выход, мл/г оСВ		Содержание метана, %
	биогаза	метана	биогаза	метана	
Контроль	1023.12 ± 10.07	479.59 ± 30.45	172.63 ± 1.70	80.92 ± 5.14	46.91 ± 3.19
“Нулевой”	155.66 ± 17.33	12.28 ± 3.17	2.73 ± 0.30***	0.22 ± 0.06***	7.68 ± 1.21***
МГФ 100	1031.84 ± 351.39	298.83 ± 110.13	174.10 ± 59.29	50.42 ± 18.58	28.24 ± 1.30**
МГФ 50	1088.24 ± 11.76**	365.82 ± 1.23*	183.61 ± 1.98**	61.72 ± 0.21*	33.62 ± 0.35**
МГФ 25	1038.52 ± 33.72***	405.25 ± 2.69***	175.23 ± 5.69	68.38 ± 0.45	39.10 ± 1.21

Примечание. * – $p > 0.95$, ** – $p > 0.99$ **, *** – $p > 0.999$.

Note. * – $p > 0.95$, ** – $p > 0.99$ **, *** – $p > 0.999$.

Используемой на практике и более точной характеристикой биогазовой продуктивности субстратов является удельный выход биогаза или метана – их выход в расчете на единицу внесенного в биореактор органического вещества. Наибольший удельный выход биогаза был отмечен в варианте МГФ 50 – он достоверно превосходил контроль на 10.99 мл/г оСВ (на 6.36%). Удельный выход метана – что более значимо – был самым высоким в контроле; из вариантов с использованием препарата по удельному выходу метана лидировал МГФ 25 (недостоверно уступал контролю на 12.54 мл/г оСВ или на 15.50%).

Внесение в биореактор магния гидроксида в работе Radhakrishnan K. [10] также повысило выработку биогаза. Однако больший интерес представляет все же удельный выход метана, так как именно от его содержания зависит количество энергии, получаемой при сжигании биогаза. Другим исследователям удалось достичь лучших результатов. Palominos N. с соавт. [25] путем одновременного внесения в биореактор цеолита и бишофита повысили выход метана на 19.9%. При внесении в реактор глины с высоким содержанием магния выход метана вырос на 30%; удельный выход метана за 30 дней ферментации в мезофильных условиях составил 337 ± 32.0 – 382 ± 12.7 мл/г оСВ [7]. Romero-Güiza M.S. с соавт. удалось увеличить синтез метана на 25–40% при использовании ньюбериита. При этом исследователи отмечают снижение концентрации аммония и аммиака соответственно на 70 и 80%, а также стабильность синтеза биогаза [15]. Внесение в биореакторы разных источников магния (MgO , $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ и $MgHPO_4$) и фосфора (H_3PO_4 и NaH_2PO_4) способствовало повышению удельного выхода метана при переработке боенских отходов [26]. Lee J. с соавт., Uludag-Demirer S. с соавт. и Yilmazel Y.D. с соавт. также не отмечали негативного влияния соединений магния и фосфора на процесс анаэроб-

ной ферментации в системах непрерывного действия, а извлечение питательных веществ из эффлюента при этом было довольно высоким ($N < 50$, $P < 90\%$) [27–29].

В нашей работе наибольший объем биогаза во всех вариантах выделился к концу четвертой недели эксперимента, за исключением МГФ 100, в котором он достиг максимума к концу шестой недели. Динамика образования метана во всех реакторах была аналогичной: наибольший его объем образовался в течение 4-й недели эксперимента, при дозировке препарата 13.33 и 26.66 г/л в этой временной точке значения были наивысшими, несколько ниже синтез метана был в контрольном варианте, самое низкое значение показателя – при дозировке 53.32 г/л (без учета “нулевого” варианта). К концу 5-й недели синтез метана в реакторах с 13.33 и 26.66 г/л препарата и в контроле резко снизился и продолжал падать, а с дозировкой 53.32 г/л – немного увеличился и плавный рос до конца следующей недели. Таким образом, кривые образования метана в контроле и двух вариантах с наименьшими дозами препарата типичны для данного процесса (к концу 4-й недели batch-эксперимента расходуется основная часть питательных веществ, и процесс затухает), а вариант с наибольшей дозировкой показывает низшую продуктивность по метану и биогазу, но более стабильный их синтез в течение 4–6 недель ферментации (питательные вещества расходуются медленнее и более продолжительное время).

Вероятно, более низкий выход метана при использовании препарата обусловлен ингибирующим действием фосфора на метанобразующую микрофлору, особенно при дозировке 53.32 г/л. В пользу этого свидетельствуют также более низкие значения pH среды до конца 4-й недели эксперимента в реакторах с внесением препарата, по сравнению с контролем (рис. 1). По данному показателю можно судить об активности кислото- и

метанобразующей микрофлоры, а также предполагать расходование промежуточных продуктов синтеза метана — в частности, кислот, т.е. в присутствии препарата микроорганизмы медленнее и дольше разлагали кислоты. После 4-й недели эксперимента в вариантах с наименьшими дозировками препарата значение рН было выше или незначительно ниже (на 0.04–0.06 ед.), чем в контроле; в варианте с наибольшей дозировкой разница была весомее — значение показателя было на 0.19–0.2 ед. достоверно ниже, чем в контроле ($p > 0.999^{***}$).

Аналогичную картину наблюдали Mancipe-Jiménez D.C. с соавт.: повышенные концентрации фосфора (33.3 мг/л) оказали ингибирующее действие на продуктивность биомассы — об этом свидетельствовало падение интенсивности синтеза газа, расходования органики и значения рН, а также накопление летучих жирных кислот и чрезмерный рост нитевидных бактерий. Метаногенез ингибировался, а образование кислот оставалось неизменным; равновесие между популяциями микроорганизмов изменялось, что вело к снижению активности метаногенов. В дальнейшем производительность системы не восстанавливалась, следовательно, биомассе был нанесен необратимый ущерб [1].

Динамика образования метана в нашем эксперименте свидетельствует о том, что куриный помет в данных условиях целесообразно перерабатывать не дольше четырех — шести недель.

Максимальное образование сероводорода отмечено в реакторах с МГФ 25 к концу второй недели эксперимента — 116 ± 0.00 ppm, затем оно снизилось. В контрольном и в двух других вариантах с использованием препарата значение данного показателя было незначительным и не превышало 5 ± 0.00 ppm. В “нулевом” варианте сероводород не образовывался. За все время эксперимента концентрация сероводорода в биогазе в среднем составила в контроле — 0.89 ± 0.03 ppm, в вариантах МГФ 100, МГФ 50 и МГФ 25 — 1.56 ± 0.43 , 1.33 ± 0.14 и 19.81 ± 6.97 ppm соответственно.

Меньшее процентное содержание сероводорода в биогазе контрольного варианта может быть следствием более высокого содержания в нем других газов, по сравнению с реакторами, содержащими МГФ. Кроме того, при внесении препарата существует вероятность ингибирования некоторых групп метаногенных микроорганизмов вследствие высокого содержания фосфора в среде — в этом случае сульфатредуцирующие бактерии, обладающие более высокой скоростью роста и устойчивостью к широкому диапазону значений рН, могут успешно с ними конкурировать за питательные субстраты — водород, летучие жирные кислоты и др. [30–33].

Если сравнивать между собой варианты с использованием препарата, более низкое содержание сероводорода отмечено при внесении более высоких доз, что, предположительно, является следствием сорбции серосодержащих соединений гидроксидом магния [11]; чем больше внесено препарата, тем больше сорбируется сероводорода и тем меньше его переходит в биогаз. Radhakrishnan K. установлено, что внесение в биореактор магния гидроксида способствует снижению неприятного запаха, обусловленного образованием сероводорода [10]. В нашем эксперименте аналогичный результат получен при внесении более высоких доз препарата (26.66 и 53.32 г/л содержимого реактора).

Присутствие сероводорода в биогазе вызывает коррозию металлических элементов оборудования. При производстве электроэнергии специализированными двигателями внутреннего сгорания, которые используются на биогазовых станциях, концентрация этого газа не должна превышать 1000 ppm [34], что гораздо выше его содержания, полученного в нашем эксперименте.

В проведенном исследовании биогазовая продуктивность всех вариантов, включая контрольный, была невысокой — по данным справочной литературы, из помета кур можно получить в среднем 470 мл/г оСВ биогаза с содержанием метана около 60% [4]. Вероятно, при более низких температурах (+30...+34°C) удалось бы достигнуть лучшей продуктивности [35]. Причиной невысоких показателей может быть также недостаточное адаптированный инокулят — в экспериментах желательно использовать биомассу биогазовых станций, которые перерабатывают субстраты аналогичные испытываемым.

Если рассматривать состав эффлюента без разделения на фракции (рис. 2), то во всех реакторах содержание общего азота после ферментации снизилось, при этом значение показателя ниже при использовании препарата — чем выше его доза, тем ниже концентрация общего азота. В контрольном варианте значение показателя снизилось в 1.54 раза (в % от СВ), в вариантах МГФ 25, МГФ 50 и МГФ 100 — соответственно в 1.69, 1.71 и 1.45 раза; в “нулевом” — в 1.34 раза. Подобные результаты получены Jabłoński S.J. с соавт. — путем внесения магния хлорида им удалось снизить содержание соединений азота в перколяте на 53% при переработке жмыха яatroфы куркас [36]. Снижение концентраций органического вещества и аммиака в системах с добавлением Mg^{2+} отмечают и Uludag-Demirer S. с соавт. [10]. Wang S. с соавт. регистрировали снижение концентрации неорганического азота в сбраживаемых боенских отходах после внесения в них магний- и фосфорсодержащих препаратов, лучшие результаты достигнуты с применением $Mg(OH)_2$ и H_3PO_4 . В ра-

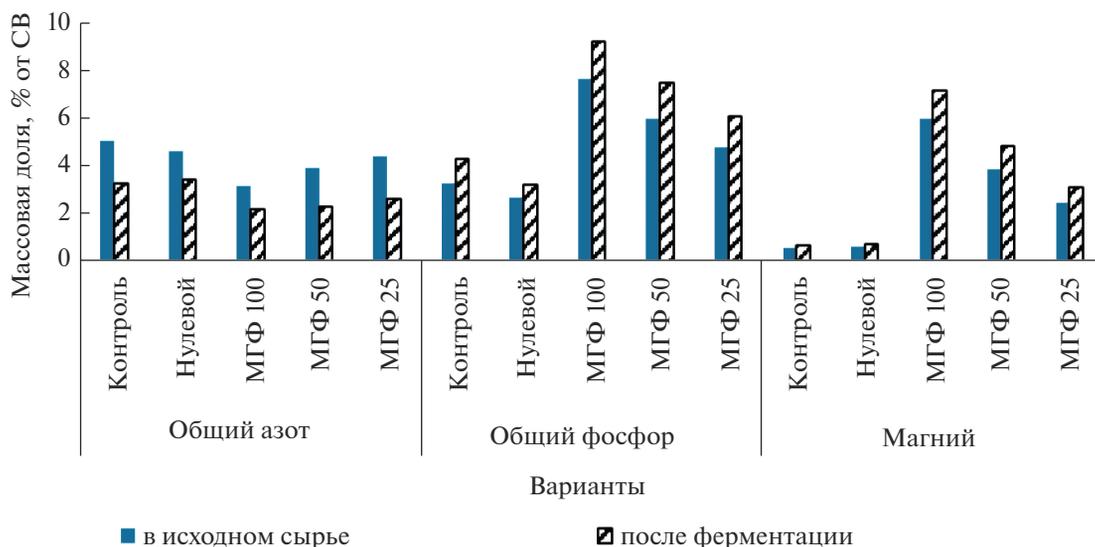


Рис. 2. Изменение концентраций магния, общего азота и фосфора в ходе анаэробной ферментации сырья.
Fig. 2. Changes in the concentrations of magnesium, total nitrogen and phosphorus during anaerobic fermentation of raw materials.

боте этих авторов концентрация неорганического азота в исходном субстрате была близка к уровню ингибирования метаногенеза – 1.3 ± 0.1 г/л [26]. В нашем эксперименте в каждом биореакторе, кроме “нулевого” варианта, значение данного показателя составило 4.51 г/л. По данным Mancipre-Jiménez D.C. с соавт., такая концентрация способна значительно снизить активность мезофильных метаногенов [1].

Концентрация общего фосфора (в % от СВ) в нашем эксперименте возросла после ферментации во всех реакторах, особенно при использовании препарата – чем выше доза, тем выше значение показателя. В вариантах МГФ 25, МГФ 50 и МГФ 100 концентрация общего фосфора возросла в 1.27, 1.25 и 1.21 раза соответственно. Palominos N. с соавт. удалось осадить более 65% общего фосфора из навоза свиней, внося в реактор биогазовой установки цеолит и бишофит одновременно [25]. В работе Radhakrishnan K. добавление реактор гидроксида магния также обеспечило высокую эффективность в извлечении фосфора из перерабатываемых сточных вод [10].

В отличие от нашего предыдущего исследования, в котором использовали только магнийсодержащий препарат, по окончании этого эксперимента ни в одном из реакторов не было обнаружено плотного осадка [37]. Это может быть обусловлено недостаточно высокими значениями pH содержимого реактора (оптимум для осаждения кристаллов струвита составляет 8.00 ед. и выше), а также неоптимальным отношением N : P : Mg. Siciliano A. с соавт. установили, что при pH равном 10 и соотношении Mg : P равном 1 : 1 можно добиться практически полного осаждения

фосфора из жидкой фракции эффлюента; авторы использовали магния хлорид гексагидрат ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) в сочетании с $KHCO_3$ [38]. В нашем эксперименте отношение N : P : Mg в исходных смесях контрольного и “нулевого” вариантов составило 8.72 : 5.63 : 1.00; в реакторах МГФ 100, МГФ 50 и МГФ 25 оно было соответственно 1.00 : 2.41 : 1.88, 1.00 : 1.53 : 1.00 и 1.80 : 1.96 : 1.00, что ближе к приведенному в литературе оптимуму – 1.00 : 0.90 : 1.30.

Кроме того, мы предполагаем негативное действие кальция на процесс кристаллизации струвита – в помете птицы концентрация кальция выше, чем в большинстве других отходов животноводства. В помете кур его содержится до 8.5% от СВ, в навозе крупного рогатого скота – 1.2, свиней – 0.03% [39, 40]. Подобные выводы сделали и Jabłoński S.J. с соавт., сравнивая результаты своих исследований с данными других авторов [36].

Содержание магния в нашем эксперименте после анаэробной ферментации (в % от СВ) возросло во всех реакторах, наименьший рост концентрации отмечен в контроле. В вариантах МГФ 25, МГФ 50, МГФ 100 и контрольном значении показателя возросло соответственно в 1.27, 1.24, 1.20 и 1.11 раза. Mg^{2+} служит важным элементом для активизации синтеза метана, но в высоких концентрациях способен ингибировать процесс. Данные о механизмах стимуляции и ингибирования анаэробного брожения ионами магния, пороговые значения его концентраций в литературе скудны. Romero-Güiza M.S. с соавт. установили, что концентрация Mg^{2+} до 0.4 г/л влияния на процесс образования биогаза не оказывает, тогда как при 0.75–1.00 и при 2.00–4.00 г/л наблюдается соот-

Таблица 5. Состав эффлюента, полученного после анаэробной ферментации
Table 5. Composition of the effluent obtained after anaerobic fermentation

Фракция	Вариант	СВ, %	Общий азот, % от СВ	Общий фосфор, % от СВ	Магний, % от СВ
Жидкая фракция	Контрольный	5.48 ± 0.10	4.01 ± 0.02	3.89 ± 0.09	0.46 ± 0.03
	“Нулевой”	4.48 ± 0.01***	4.46 ± 0.06**	2.01 ± 1.78	0.15 ± 0.01**
	МГФ 100	7.76 ± 0.36**	2.45 ± 0.03***	2.56 ± 0.06**	5.82 ± 0.05***
	МГФ 50	6.18 ± 0.02**	2.59 ± 0.03***	6.67 ± 0.07***	2.84 ± 0.05***
	МГФ 25	6.28 ± 0.02**	3.03 ± 0.03***	7.01 ± 0.03***	2.48 ± 0.02***
Твердая фракция	Контрольный	15.83 ± 0.65	1.83 ± 0.03	5.04 ± 0.05	1.00 ± 0.02
	“Нулевой”	14.29 ± 0.16	2.03 ± 0.04*	5.32 ± 0.04*	1.80 ± 0.03***
	МГФ 100	22.35 ± 0.02**	1.88 ± 0.03	16.33 ± 0.06***	8.56 ± 0.08***
	МГФ 50	18.50 ± 0.50*	1.95 ± 0.05	8.27 ± 0.05***	6.92 ± 0.04***
	МГФ 25	16.49 ± 0.50	1.88 ± 0.05	4.49 ± 0.07**	4.14 ± 0.04***

Примечание. * – $p > 0.95$, ** – $p > 0.99$ **, *** – $p > 0.999$.

Note. * – $p > 0.95$, ** – $p > 0.99$ **, *** – $p > 0.999$.

ветственно незначительное и заметное ингибирование. Концентрация, при которой наблюдается 50%-ное ингибирование – IC_{50} , составляет 2.14 г Mg^{2+} /л [6]. В нашем эксперименте, исходя из норм загрузки и состава сырья, исходные концентрации магния в контрольном и “нулевом” реакторах составили соответственно около 0.52 и 0.44 г/л; а в МГФ 25, МГФ 50 и МГФ 100 – соответственно 2.47, 4.37 и 8.03 г/л. Это отразилось на синтезе биогаза и метана – если сравнивать варианты с использованием препарата, то низшая продуктивность в МГФ 100 (табл. 4), лучше показатели в МГФ 50 (по выходу биогаза) и МГФ 25 (по выходу метана).

В пересчете на массу натуральной влажности и с учетом разложившегося органического вещества количество фосфора и магния в системах после ферментации практически не изменилось (разница не более 0.03 г). Рост процентного содержания этих элементов обусловлен выносом с биогазом других – в частности, углерода, водорода, кислорода, азота, серы, а также испарением некоторого количества воды.

Результаты анализа надосадочной жидкости (жидкая фракция) и осадка (твердая фракция) эффлюента биореакторов после центрифугирования представлены в табл. 5.

В нашем эксперименте содержание общего азота (в % от СВ) было выше в жидкой фракции во всех реакторах. Самым высоким значение показателя было в жидкой фракции “нулевого”, несколько ниже – контрольного варианта. При внесении препарата значения показателя были наи-

меньшими, с увеличением дозы содержание азота в жидкой фракции снижалось. Разница всех вариантов с контролем была статистически достоверной. Наибольшее содержание общего азота в твердой фракции эффлюента отмечено в “нулевом” варианте ($p > 0.95$); в контроле оно было наименьшим; в вариантах с использованием препарата различие незначительно – на 0.03%.

Содержание общего фосфора было выше в твердой фракции эффлюента, за исключением варианта МГФ 25 – здесь оно было наименьшим, несколько выше – в контрольном и “нулевом”, в МГФ 100 было наибольшим. В жидкой фракции самые низкие значения показателя отмечены в “нулевом” варианте и МГФ 100. С уменьшением дозы препарата концентрация фосфора в жидкой фракции возрастала, а в твердой – снижалась.

Содержание магния было также выше в твердой фракции. Наименьшая его концентрация в обеих фракциях отмечена в “нулевом” варианте и контроле. При использовании препарата значение показателя снижалось с уменьшением дозы в обеих фракциях.

Таким образом, при внесении препарата более высокие концентрации магния и общего фосфора наблюдались в осадке эффлюента (за исключением варианта с использованием препарата в дозе 13.33 г/л), общего азота – в надосадочной жидкости. Аналогичные данные приводят Romero-Güiza M.S. с соавт. – после центрифугирования навоза в его твердой фракции остается почти весь фосфор, а азота в нее переходит лишь 20–25% [2].

Yuan T. с соавт. установили, что добавление в анаэробный биореактор магния хлорида ($MgCl_2$) в сочетании с рециркуляцией биогаза способствует сохранению 87% ортофосфата в твердой фазе сброженного осадка [41]. Chaula E.K. отмечает, что при внесении в жидкую фракцию эффлюента магния хлорида гексагидрата, обеспечении значения рН, равного 9, и при соотношении Mg : P, равном 1.3 : 1, степень выделения фосфора в составе струвита может достигать 99.7%, а при смешивании морской воды с эффлюентом в соотношении 1 : 1 – 96.3%. При этом высокое значение рН оказывает влияние на концентрацию ионов, участвующих в процессе кристаллизации [8].

Uppuluri N.S.T. с соавт. установили, что внесение кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$) в эффлюент перед разделением на фракции способствует переходу в твердую фракцию около 61% общего фосфора, присутствующего в нем, что на 40.9% больше по сравнению с эффлюентом без добавок. Кизерит растворим в воде, поэтому способен вступать в реакции и образовывать фосфат магния-аммония – плотный осадок, остающийся в твердой фракции. Таким образом, кизерит удерживает фосфор в результате вступления с ним в химические реакции, а испытанные данными учеными уголь и солома – за счет адсорбции [17].

Фосфор, несмотря на то что является зольным элементом, в анаэробных условиях может переходить из твердой фракции в жидкую. Фосфораккумулирующие организмы способны накапливать фосфор в количестве, превышающем их собственные потребности. В отсутствии растворенного кислорода и при наличии легкоокисляемой органики происходит высвобождение фосфатов в окружающую среду [42, 43]. Так, в исследованиях Lirrens C. с соавт. внесение сульфатов в биореактор способствовало увеличению выделения фосфатов в жидкую фракцию в 4.5 раза; выработка метана при этом снизилась на $29.9 \pm 15.3\%$ [44]. В нашем эксперименте именно в варианте МГФ 25 отмечено наиболее интенсивное образование сероводорода. Это дает основание предположить, что повышенные концентрации соединений серы в биореакторе способствуют переходу полифосфатов в жидкую фракцию. К тому же препарат в дозировке 13.33 г/л (в наименьшей из испытанных) сорбирует соединения серы в гораздо меньшем объеме, по сравнению с вариантами МГФ 50 и МГФ 100, поэтому в варианте МГФ 25 концентрация фосфора выше в жидкой фракции.

Гидроксид магния нерастворим, его реакционная активность гораздо ниже, чем у фосфатов – это объясняет повышенную концентрацию магния в твердой фракции эффлюента. Согласно результатам проведенных нами исследований, внесение в биореактор препарата, содержащего магний и фосфор, способствует некоторому снижению

значения рН в среде, приближая его к оптимальному, но, тем не менее, синтез метана при этом не возрастает. Предположительно, это обусловлено ингибирующим влиянием на метанобразующую микрофлору сульфатредуцирующих бактерий, развивающихся на фоне повышенных концентраций фосфора. Наивысший удельный выход метана получен без использования препарата (80.92 ± 5.14 мл/г оСВ), и только этот биогаз горюч. В целом биогазовая продуктивность помета в нашем эксперименте была низкой – вероятно вследствие недостаточной адаптированности инокулята и несколько заниженной концентрации сухих веществ в биореакторах – от 8.92 до 13.53%, при рекомендуемом значении 16–20%; а в вариантах с использованием препарата – также вследствие ингибирования метаногенеза.

В полученном после ферментации эффлюенте во всех вариантах снизилось содержание общего азота: с увеличением дозы препарата его концентрация снижалась, а концентрации общего фосфора и магния росли. При этом большая часть общего азота концентрировалась в жидкой фракции, двух других элементов – в твердой, что имеет значение в случае использования сепарированного эффлюента в качестве удобрения. Исключение составляют концентрации общего фосфора в варианте с дозировкой препарата, равной 13.33 г/л – здесь содержание данного элемента было выше в жидкой фракции. Предполагаем, что это обусловлено деятельностью фосфораккумулирующих организмов на фоне высокого содержания соединений серы вследствие низкой сорбции препаратом последних.

Данный препарат в испытанных дозах не провоцирует появления кристаллов струвита. Вероятно, этому мешает недостаточно высокое для их образования значение рН и повышенное содержание в системе кальция, препятствующего образованию кристаллов струвита; кроме того, соотношение азота, фосфора и магния в нашем эксперименте отклонялось от приведенного в литературе оптимума. Тем не менее, отсутствие плотного осадка является положительным фактором при использовании препарата в вертикальных биореакторах, распространенных в России.

Таким образом, при проведении анаэробной микоферментации бесподстильного помета кур-несушек в лабораторных условиях установлено, что исследуемый препарат может использоваться для корректировки значения рН среды. Более эффективной оказалась наименьшая из изученных доз – 13.33 г/л. Недостатком является более высокое, по сравнению с другими вариантами, содержание сероводорода в биогазе; переход значительного количества соединений фосфора в жидкую фракцию эффлюента имеет значение в случае сепарирования отходов биогазовой станции и дальней-

шого использования в качестве удобрения твердой фракции. Относительно низкое содержание метана при введении препарата в указанной дозировке было недостоверным, поэтому можно считать, что эта доза препарата на данный показатель значительного влияния не оказала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проведены при поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 24-21-00059. <https://rscf.ru/project/24-21-00059/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mancipe-Jiménez D.C., Costa C., Márquez M.C. Methanogenesis inhibition by phosphorus in anaerobic liquid waste treatment. *Waste Treatment and Recovery*, 2017, 2(1), 1–8. <https://doi.org/10.1515/lwr-2017-0001>
2. Romero-Güiza M.S., Mata-Alvarez J., Chimenos Rivera J.M., Astals Garcia S. Nutrient recovery technologies for anaerobic digestion systems: An overview. *Revista ION*, 2016, 29(1), 7–26. <https://doi.org/10.18273/revion.v29n1-2016001>
3. Czatzkowska M., Harnisz M., Korzeniewska E., Koniuszewska I. Inhibitors of the methane fermentation process with particular emphasis on the microbiological aspect: A review. *Energy Sci. Eng.*, 2020, 8(33), 1880–1897. <https://doi.org/10.1002/ese3.609>
4. *Leitfaden Biogas*. Von der Gewinnung zur Nutzung. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR). 2016. 69–70
5. Yenigun O., Demirel B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: a review. *Process Biochem.*, 2013, 48(5–6), 901–911. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012>
6. Romero-Güiza M.S., Mata-Álvarez J., Chimenos J.M., Astals S. The effect of magnesium as activator and inhibitor of anaerobic digestion. *Waste Management*. 2016, 56. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.06.037>
7. Suárez A.G., Nielsen K., Köhler S., Merencio D.O., Reyes I.P. Enhancement of anaerobic digestion of microcrystalline cellulose (MCC) using natural micronutrient sources. *Braz. J. Chem. Eng.*, 2014, 31(2), 393–401. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140312s00002689>
8. Chaula E.K. Removal of Phosphorus from anaerobic digested blackwater by precipitation with struvite from Seawater and Magnesium Chloride: a Thesis submitted in partial satisfaction of the requirements for the degree Master of Science in Environment and Natural Resources. Ås: Norwegian University of Life Sciences (NMBU). 2019, 63.
9. Poranen J. Biogas production and struvite precipitation from swine manure sludge: Master of Science Thesis. Bioengineering. Tampere. 2018. 65.
10. Radhakrishnan K. Impacts of the Use of Magnesia Versus Iron on Mesophilic Anaerobic Digestion and Odors in Wastewater. Master of Science In Civil Engineering. Blacksburg. VA. 2011. 88.
11. Drog B., Fuchs W., Al Seadi T., Madsen M., Linke B. Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing. Paris: IEA Bioenergy. 2015. 40.
12. Li B., Huang H.M., Boiarkina I., Yu W., Huang Y.F., Wang G.Q., Young B.R. Phosphorus Recovery through Struvite Crystallisation: Recent Developments in the Understanding of Operational Factors. *J. Environ. Manage*, 2019. 248(9), 109254. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.07.025>
13. Kataki S., West H., Clarke M., Baruah D.C. Phosphorus Recovery as Struvite from Farm. Municipal and Industrial Waste: Feedstock Suitability. Methods and Pretreatments. *Waste Manage*, 2016. 49(1), 437–454. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.003>
14. Montalvo S., Huiliñir C., Borja R., Sánchez E., Herrmann C. Application of Zeolites for Biological Treatment Processes of Solid Wastes and Wastewaters – A Review. *Bioresour. Technol.*, 2020, 301, 122808. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122808>
15. Romero-Güiza M.S., Astals S., Chimenos J.M., Martínez M., Mata-Alvarez J. Improving anaerobic digestion of pig manure by adding in the same reactor a stabilizing agent formulated with low-grade magnesium oxide. *Biomass Bioenerg.*, 2014, 67, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.04.034>
16. Romero-Güiza M.S., Astals S., Mata-Alvarez J., Chimenos J.M. Feasibility of Coupling Anaerobic Digestion and Struvite Precipitation in the Same Reactor: Evaluation of Different Magnesium Sources. *Chem. Eng. J.*, 2015, 270, 542–548. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.057>
17. Uppuluri N.S.T., Dinkler K., Ran X., Guo J., Müller J., Oechsner H. Effect of Reactive and Non-Reactive Additive Treatment on the Recovery of Phosphorus from Biogas Digestate. *Energies*, 2023, 16(14), 5464. <https://doi.org/10.3390/en16145464>
18. Pfeiffer D., Dittrich-Zechendorf. M. Messmethodensammlung Biogas: Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich. Leipzig: DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH. 2012. 151.
19. Удобрения органические. Методы анализа. ГОСТ 26712–85 – ГОСТ 26718–85: Сборник ГОСТов. М.: Издательство стандартов. 1986, 9–20. 29–34 ГОСТ 32343–2013 (ISO 6869:2000). Корма комбикорма. Определение содержания кальция, меди, железа, магния, марганца, калия, натрия и цинка методом атомно-абсорбционной спектроскопии. М.: Стандартинформ. 2020, 16.
20. РД 52.24.495–2017. Водородный показатель вод. Методика измерений потенциометрическим методом. Ростов-на-Дону. 2017. 17.

21. VDI 4630. Vergärung organischer Stoffe: Substratcharakterisierung. Probenahme. Stoffdatenerhebung. Gärversuche. Düsseldorf: VDI-Gesellschaft Energie und Umwelt. 2016. 132.
22. Турков Н.П., Кулешов К.В. Применение гидроксида магния (“Аквамаг”) в качестве адсорбента для поглощения газообразных токсичных примесей (диоксида серы, окислов азота, галогеноводородов). *Экология и безопасность в технике: Материалы Всероссийской научно-технической интернет-конференции*. Орел: Орел ГТУ. 2009. 158–161.
23. Плохинский Н.А. Биометрия. М.: Изд-во МГУ. 1970, 367.
24. Palominos N., Castillo A., Guerrero L., Borja R., Huiliñir C. Coupling of Anaerobic Digestion and Struvite Precipitation in the Same Reactor: Effect of Zeolite and Bischofite as Mg^{2+} . *Front. Environ. Sci.*, 2021, 9, 706730. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.706730>
25. Wang S., Hawkins G.L., Kiepper B.H., Das K.C. Struvite Precipitation as a Means of Recovering Nutrients and Mitigating Ammonia Toxicity in a Two-Stage Anaerobic Digester Treating Protein-Rich Feedstocks. *Molecules*, 2016, 21(8), 1011. <https://doi.org/10.3390/molecules21081011>
26. Lee J., Choi C., Lee M., Chung I. H., Kim D.S. A study of NH_3 -N and P fixation by struvite formation in hybrid anaerobic reactor. *Water Sci. Technol.*, 2004, 49, 207–14. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0755>
27. Uludag-Demirer S., Demirer G.N., Frear C., Chen S. Anaerobic Digestion of Dairy Manure with Enhanced Ammonia Removal. *J. Environ. Manage*, 2008, 86(1), 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.12.002>
28. Yilmazel Y.D., Demirer G.N. Removal and recovery of nutrients as struvite from anaerobic digestion residues of poultry manure. *Environ. Technol.*, 2011, 32(7–8), 783–794. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.512925>
29. Никитина А.А. Биотехнологические и микробиологические аспекты термофильной анаэробной переработки коммунальных органических отходов при высокой нагрузке по субстрату: дисс. ... канд. биол. наук. М., 2018. 163.
30. Arıman S., Koyuncu S. Removal of hydrogen sulfide in biogas from wastewater treatment sludge by real-scale biotrickling filtration desulfurization process. *Water Pract. Technol.*, 2022, 17(7), 1406–1420. <https://doi.org/10.2166/wpt.2022.072>
31. Choudhury A., Lepine C., Good C. Methane and Hydrogen Sulfide Production from the Anaerobic Digestion of Fish Sludge from Recirculating Aquaculture Systems: Effect of Varying Initial Solid Concentrations. *Fermentation*, 2023, 9, 94. <https://doi.org/10.3390/fermentation9020094>
32. Wang H., Larson R.A., Runge T. Impacts to hydrogen sulfide concentrations in biogas when poplar wood chips, steam treated wood chips, and biochar are added to manure-based anaerobic digestion systems. *Biore-sour. Technol. Rep.*, 2019, 7, 100232. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100232>
33. Daly S.E., Ni J.-Q. Characterizing and modeling hydrogen sulfide production in anaerobic digestion of livestock manure, agro-industrial wastes, and wastewater sludge. *GCB Bioenergy*, 2023, 15, 1273–1286. <https://doi.org/10.1111/gcbb.13093>
34. Мирошниченко И.В. Технологические особенности переработки помета кур-несушек в биогаз в России и за рубежом. *Ветеринария, зоотехния и биотехнология*, 2019, 3, 85–91.
35. Jabłoński S.J., Kułczyński M., Sikora I., Łukaszewicz M. The influence of different pretreatment methods on biogas production from *Jatropha curcas* oil cake. *J. Environ. Manage*, 2017, 203(2), 714–719. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.001>
36. Мирошниченко И.В., Ломазов В.А., Еременко Е.П. Изменение концентраций загрязняющих веществ в отходах переработки куриного помета с помощью препарата магния гидроксида. *Актуальные вопросы сельскохозяйственной биологии*, 2023, 3(29), 17–29.
37. Siciliano A., Limonti C., Mehariya S., Molino A., Calabrò V. Biofuel Production and Phosphorus Recovery through an Integrated Treatment of Agro-Industrial Waste. *Sustainability*, 2019, 11(1), 52. <https://doi.org/10.3390/su11010052>
38. Володина Е.Н., Титова В.И., Белоусова Е.Г. Фитотоксичность куриного помета, полученного при разных способах содержания птицы. *Пермский аграрный вестник*, 2022, 3(39), 12–19. https://doi.org/10.47737/2307-2873_2022_39_12
39. Комякова Е.М., Антонова О.И. Состав навоза КРС и свиней, особенности использования и перспективы переработки. *Вестник АГАУ*, 2020, 6(188), 63–68.
40. Yuan T., Cheng Y., Wang X., Yu Y., Zhang Z., Lei Z., Shimizu K., Utsumi M., Adachi Y., Lee D.-J. A Novel Anaerobic Digestion System Coupling Biogas Recirculation with $MgCl_2$ Addition for Multipurpose Sewage Sludge Treatment. *J. Clean. Prod.*, 2019, 23, 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.124>
41. Ручай Н.С., Маркевич Р.М. Экологическая биотехнология: учебное пособие. Минск: БГТУ. 2006, 312.
42. Сапон Е.Г., Марцұл В.Н. Перераспределение фосфора между фазами суспензии избыточного активного ила при аэробной и анаэробной стабилизации. *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, Геоэкология*, 2015, 4(177), 288–294.
43. Lippens C., De Vrieze J. Exploiting the unwanted: sulphate reduction enables phosphate recovery from energy-rich sludge during anaerobic digestion. *Water Res.*, 2019, 163(15), 114859. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114859>

The Influence of Magnesium and Phosphorus Compounds on the Composition of the Effluent and Biogas Productivity During Anaerobic Fermentation of Laying Hen Manure

I. V. Miroshnichenko^{a, #}, I. I. Vasilenko^a, V. A. Lomazov^{a, b}, D. N. Klyosov^a, and A. V. Lomazov^c

^aFSBEI HE “Belgorod State Agricultural University named after V. Gorin”, Belgorod region, Mayskiy, 308503 Russia

^bFSAEI HE “Belgorod State National Research University”, Belgorod, 308015 Russia

^cFSEBI HE “Financial University under the Government of the Russian Federation”, Moscow, 125167 Russia

[#]e-mail: imiroshnichenko_@mail.ru

Abstract—The effect of a preparation containing magnesium and phosphorus compounds on the composition of the resulting effluent and biogas productivity of litter-free chicken manure during its anaerobic mono-fermentation was studied. It was found that the introduction of this preparation into the bioreactor helps to decrease the pH of the medium, bringing it closer to the standard (7.0–7.5). The best result in biogas productivity among the options using different amounts of the preparation was obtained when it was introduced at a dose of 13.33 g/L of the bioreactor contents. The specific biogas yield in this case was 175.23 ± 5.69 L/g of organic matter (1.51% higher than in the control), specific methane yield— 68.38 ± 0.45 L/g (15.50% lower than in the control); however, the difference with the control option was insignificant, indicating the absence of a significant effect of this dose on the productivity indicators. At the same time, the use of the preparation contributes to an increase in the concentrations of magnesium and total phosphorus in the effluent (by 1.20–1.27 and 1.21–1.27 times, respectively) and a decrease in the content of total nitrogen (by 1.45–1.71 times). In this case, magnesium and phosphorus are concentrated in the solid fraction, and nitrogen is concentrated in the liquid fraction, which is important when using the separated effluent as a fertilizer; an exception is the option with the use of the preparation at a dose of 13.33 g/L – here the content of total phosphorus was higher in the liquid fraction. In the tested doses (53.32, 26.66 and 13.33 g/L of the bioreactor contents), the preparation does not provoke the appearance of struvite crystals, which is favorable when operating the most common vertical bioreactors.

Keywords: biogas, litter-free manure of laying hens, anaerobic fermentation, magnesium, phosphorus, nitrogen