

УДК 662.767.2:636.5/.6

## **ІНГІБУВАННЯ АМОНІЙНИМ АЗОТОМ ВИРОБНИЦТВА МЕТАНУ З КУРЯЧОГО ПОСЛІДУ**

**С. О. Жадан<sup>1</sup>, Є. Б. Шаповалов<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup> Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, Київ, 01601, Україна

Метанове бродіння курячого посліду є ефективним способом його утилізації, що дозволяє отримати біогаз, високоякісне органо-мінеральне добриво та покращити стан навколишнього природного середовища. У дослідженнях з анаеробної переробки відходів птахівництва повідомляється про те, що високий вміст азоту часто викликає проблеми пов'язані з токсичністю амонійного азоту для анаеробних мікроорганізмів.

Курячий послід має вищий вміст азоту ніж відходи життєдіяльності інших сільськогосподарських тварин. Основними його формами є сечова кислота і неперетравлені білки. Вони представляють 70% і 30% загального азоту, відповідно.

Високий вміст загального азоту призводить до збільшення концентрації амонійного азоту. У процесі метанового бродіння від 50% до 75% всього азоту перетворюється на амонійний [7]. Лейсі і співавтори повідомили про повну утилізацію сечової кислоти після перших 24 годин при анаеробній переробці курячого посліду розбавленого до вологості 95% [8].

Іони амонію  $\text{NH}_4^+$  взаємодіють з бікарбонат іоном  $\text{HCO}_3^-$ , що призводить до значного збільшення буферної ємності системи. Це в свою чергу веде до підвищення рН, що збільшує частку вільного аміаку  $\text{NH}_3$  у реакторі [2].

Вважається, що токсичний вплив має саме недисоційований аміак. Було показано, що він дифундує у клітинні мембрани і іонізується з утворенням іонів амонію  $\text{NH}_4^+$  призводячи до дисбалансу рН в середині і зовні бактеріальної клітини. Це негативно впливає як на транспорт речовин так і на активність ферментів [9].

Келлехер і співавтори узагальнили токсичність аміаку для анаеробів в триступеневий процес: утворення вільного аміаку; інгібування метаболізму анаеробів у зв'язку з утворенням певної кислоти і накопичення летких жирних кислот, які знижують рН системи і призводять до порушення процесу в реакторі [6].

Існує думка, про те, що токсичними також є іони амонію. У чистих культурах при значенні рН 6,5-7,0 виявлено інгібування іонами амонію при концентраціях аміаку, що не перевищують небезпечних рівнів.

З практичної точки зору бажано, щоб пташиний послід видалявся з кліток курей-несучок і з концентрацією сухих речовин не

менше 25%, розбавлявся мінімальною кількістю води, перед метановим бродінням. Однак, концентрація амонійного азоту тісно пов'язана з вмістом сухих речовин (СР) у курячому посліді. Прийнято вважати, що саме вона є обмежуючим фактором для коефіцієнту розбавлення [11]. Ітодо і Евулей повідомили про те, що при анаеробному бродінні пташиного, свинного і коров'ячого гною із збільшенням вмісту СР від 5% до 20% вихід метану знижується [5]. Хобсон і співавтори із суспензій, у яких вміст СР становив 4,5%, 6%, 8%, 13% отримали біогазу 0,46 м<sup>3</sup>/кг, 0,38 м<sup>3</sup>/кг, 0,37 м<sup>3</sup>/кг і 0,29 м<sup>3</sup>/кг, відповідно [4]. У періодичному дослідженні Буйочка і співавторів спостерігалось збільшення лаг-фази з 40 до 60 діб при підвищенні вмісту СР з 10% до 15,7%. Висока початкова концентрація амонійного азоту 6040-6598 мг/л в реакторах з вмістом СР близько 20% спричиняла гостре інгібування виробництва метану протягом всього експерименту [2].

Встановлено негативний зв'язок між вмістом аміаку і часом обороту реактора. Так у дослідженні Уебб і Хоукс при часі обороту реактора 29,2 дні і концентрації СР 10% вміст аміаку становив 435 мг/л і лише 29 мг/л при часі обороту реактора 14,6 днів [12].

Паркін і Міллер виявили інгібування амонійним азотом при більш низьких концентраціях в умовах, коли система знаходиться при більш високих температурах [10]. Ймовірно, це пов'язано з тим, що при підвищенні температури частка вільного аміаку збільшується.

Для оптимізації роботи реактора важливо встановити на скільки виробництво газу може бути інгібоване даною концентрацією амонійного азоту. Уебб і Хоукс повідомили, що при концентрації амонійного азоту 4275 мг/л (435 мг/л вільного аміаку) вихід газу був знижений приблизно на 10% у порівнянні з максимальними значеннями. Штучне підвищення рівня амонію до 4835 мг/л шляхом додання хлориду амонію протягом 60 тижнів призводить до зменшення виходу газу на 27% [12]. Ніу і співавт. повідомили, що концентрація амонійного азоту, при якій відбувається 10% інгібування метаногенезу становить 4800 мг/л, 50% інгібування — 10300 мг/л, 90% інгібування — 13000 мг/л. Концентрація вільного аміаку, при якій відбувається 10% інгібування метаногенезу становить 650 мг/л, 50% інгібування — 1730 мг/л, 90% інгібування — 1800 мг/л [9].

Адаптація метаногенних мікроорганізмів до високих рівнів аміаку або підвищення толерантності до аміаку є перевіреним ефективним методом для поліпшення процесу анаеробного бродіння і виробництва метану з різних видів відходів [1]. Діместь і Демірер наполегливо рекомендують попередню адаптацію в цілях підвищення ефективності процесу бродіння для суміші гною великої рогатої худоби та курячого посліду [3]. Експерименти, проведені Уеббом і Хоуксом демонструють, що при додаванні значної кількості хлориду амонію в реактори, які працюють при різних концентраціях амонійного азоту не було помічено одного абсолютного рівня інгібування процесу. Так можна очікувати, що

50% інгібування високоадоптованого інокуляту буде відбуватися при концентрації 10000 мг/л, у той час як інгібування низькоадоптованого при 2600 мг/л [12]. Ебауелєйнієн і співавт. проводили сухе бродіння курячого посліду в мезофільних умовах при 37 °С. Метан отримали після періоду адаптації, що тривав близько 254 днів. Було вироблено 31 мл/г сухих органічних речовин незважаючи на наявність високого рівня амонію від 8000 до 14000 мг/кг курячого посліду. Оцтової кислоти серед летких жирних кислот було найбільше, що демонструє ефективну адаптацію мікробної популяції до високих рівнів аміаку. Однак мало місце інгібування виробництва метану. Його вміст становив 30% від загальної кількості біогазу [1].

Процес метанового бродіння курячого посліду є недостатньо вивченим. Необхідним є подальше дослідження впливу амонійного азоту на процес та його узагальнення, особливо у термофільному режимі, оскільки більшість робіт була виконана у мезофільному.

#### *Література*

1. Abouelenien F. Dry mesophilic fermentation of chicken manure for production of methane by repeated batch culture [Electronic resource] / F. Abouelenien, N. Nishio, Y. Nakashimada // J. Biosci. and Bioeng. – 2009. – № 107(3). – P. 293–295.
2. High solid anaerobic digestion of chicken manure / G. Bujoczek, J. Oleszkiewicz, R. Sparling, S. Cenkowaski. // J. Agric. Eng. Res. – 2000. – № 76(1). – P. 51–60.
3. Demirci G. G. Effect of initial COD concentration, nutrient addition, temperature, and microbial acclimation on anaerobic treatability of boiler and cattle manure / G. G. Demirci, G. N. Demirer // Bioresource Tech. – 2004. – № 93(2). – P. 109–117.
4. Hobson P. N. Methane production from agricultural and domestic wastes / P. N. Hobson, S. Bousfield, R. Summer. – London : Applied Science Publishers. – 1981. – P. 10–51, 211–12.
5. Itodo I. N. Effects of total solids concentrations of poultry, cattle, and piggery waste slurries on biogas yield / I. N. Itodo, J. O. Awulu. // Trans. ASAE. – 1999. – № 42(6). – P. 1853–1855.
6. Advances in poultry litter disposal technology / B. P. Kelleher, J. J. Leahy, A. M. Henihan, T. F. O'Dwyer // Bioresource Tech. – 2002. – № 83(1). – P. 27–36.
7. Kirchmann H. Composition of fresh, aerobic and anaerobic farm animal dungs / H. Kirchmann, E. Witter. // Bioresource Tech. – 1992. – № 40(2). – P. 137–142.
8. Nutrient changes in poultry manure during batch liquid phase anaerobic fermentation / R. E. Lacey, I. J. Ross, J. L. Taraba, L. R. Walton // Livestock Waste: A Renewable Resource (Fourth International Symposium on Livestock Wastes, Amarillo Civic Center, Amarillo, Texas, 1980). – Amarillo: ASAE Publication. – 1981. – P. 31–33.
9. Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: Stability, inhibition and recovery / Q. Niu,

«БІОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ – 2014»: Збірник наукових праць V Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів. – Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І.Франка, 2014. – С.279-282.

W. Qiao, H. Qiang [et. al.] // *Bioresource Technology*. – 2013. – № 137. – P. 358–367.

10. Parkin G. F. Response of methene fermentation to continuous addition of selected industrial toxicants / G. F. Parkin, S. W. Miller // In Proc. 37th Industrial Waste Conference, Purdue University, Lafayette. – 1983. – P. 726–743

11. Pechan Z. Anaerobic Digestion of Poultry Manure at High Ammonium Nitrogen Concentrations / Z. Pechan, O. Knappovfi // *Biological Wastes*. – 1987. – №20. – P. 117–131.

12. Webb A. R. The anaerobic digestion of poultry manure: Variation of gas yield with influent concentration and ammonium-nitrogen levels / A. R. Webb, F. R. Hawkes // *Agric. Waste*. – 1985. – № 14(2). – P. 135–136.