

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСУ ФЕРМЕНТАЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СУБСТРАТІВ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ МЕТАНОГЕНЕРАЦІЇ

Катерина Сорокіна¹, Валентина Юрченко², Наталя Телюра³

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова
17, Маршала Бажанова вул., м. Харків, Україна, 61002

¹ канд. тех. наук, доцент, kbsorokina@ukr.net, orcid.org/0000-0002-9086-6961

² докт. тех. наук, професор, yurchenko.valentina@gmail.com, orcid.org/0000-0001-7123-710X

³ канд. тех. наук, доцент, natalya.telyura@kname.edu.ua, http://orcid.org/0000-0003-0732-7789

DOI: 10.32347/2524-0021.2023.42.59-70

Анотація. Розглянуто перспективи підвищення ефективності процесу ферментації органічних субстратів для забезпечення максимального виходу біогазу та підвищення економічної ефективності переробки органічних осадів стічних вод. Біогаз, як аналог природного газу, знаходить використання під час виробництва теплової та електричної енергії, як транспортне моторне паливо, як сировина для хімічної промисловості.

Проведено аналіз тенденцій інтенсифікації процесів метанового зброджування. Перспективним напрямом підвищення продуктивності процесу метаногенерації під час переробки органічної речовини є збільшення енергетичної насиченості органічного субстрату та його попередня обробка. Одним з підходів, спрямованих на інтенсифікацію продукування метану, є використання органічних відходів як допоміжного субстрату для зброджування осаду стічних вод – процес, відомий як спільне зброджування.

Досліджено осади первинних і вторинних відстійників комплексу біологічного очищення стічних вод. За результатами проведених випробувань відзначено, що співвідношення карбону та нітрогену у дослідженому надлишковому активному мулі складає 4–5, у суміші первинного і вторинного осаду – 5–6, в осаді з мулових майданчиків – 6–10, що значно менше бажаного співвідношення 20:1, яке лімітує негативний вплив підвищеного вмісту азоту в органічному субстраті для метанової ферментації. За отриманими даними можна спрогнозувати, що присутні в складі осадів стічних вод нітрогеновмісні сполуки сприятимуть мікробіологічному процесу утворення нітрогеновмісних відновлених продуктів, які знижують вихід метану під час метаногенезу.

Показана доцільність збагачення біоценозу, що інокулюється, гідролітичними ферментними препаратами або мікроорганізмами, що мають високу гідролітичну активність, з огляду на той факт, що активні мули мають більш низьку гідролітичну активність, ніж ферментні препарати, виділені з того ж мулу, а також, ніж деякі бактерії, і тим більше мікроскопічні гриби. Це викликано присутністю в біомасі мулу інертної органічної і неорганічної маси, відмерлих мікроорганізмів і тих, що мають низьку гідролітичну активність. Також встановлена можливість підвищення швидкості першої фази ферментації осадів за рахунок лужної попередньої обробки суміші субстратів.

Ключові слова: зброджування, осад стічних вод, коферментація, нітроген, карбон, біогаз, метан.

ВСТУП

Під час проектування нових станцій очищення стічних вод та комплексів з переробки осадів, розробки проектів модернізації та реновації існуючих об'єктів системи во-

додведення слід передбачати впровадження сучасних інтенсивних технологій анаеробної переробки осадів. Крім того, в цілому до питання переробки органічних відходів очисних споруд необхідно підходити

комплексно з огляду на необхідність знешкодження твердих побутових відходів (ТПВ), твердих і рідких органічних промислових відходів, відходів тваринного і рослинного походження, лісопромислового комплексу та ін. За хімічним складом ці субстрати є високо перспективною сировиною для виробництва газового палива [1].

Згідно з Енергетичною стратегією України на період до 2035 року, внесок біомаси, біопалива та відходів у загальне постачання первинної енергії у 2035 році мав становити 11 млн т нафтового еквіваленту, що складає 50 % внеску всіх відновлюваних джерел [2].

В Україні на кінець 2021 року були побудовані та мали досвід експлуатації принаймні 77 біогазових підприємств, з них 31 – системи збирання та утилізації біогазу на полігонах ТПВ, решта – класичні біогазові установки, що працюють на сільськогосподарських та промислових відходах. Загалом протягом 2021 року було отримано близько 260 млн м³ біогазу. Майже весь біогаз був використаний для виробництва електроенергії [3].

Зрозуміло, що з огляду на широкомасштабне військове вторгнення в Україну, наявні пошкодження інфраструктури та економічний спад планування дій щодо досягнення цілей з розвитку сектору біоенергетики буде переглянуто. Станом на серпень 2022 року виробництво біометану було відсутнім.

Анаеробне зброджування широко використовують для переробки органічних відходів і осадів стічних вод для їх утилізації та валоризації за рахунок виробництва метану. Ефективність процесу анаеробного зброджування залежить від складу субстратів та активності різних груп мікроорганізмів для перетворення органічної речовини в CO₂ і CH₄ [4]. Основними технологічними параметрами, що визначають ефективність процесу анаеробного зброджування осадів є температура та тривалість зброджування, навантаження за органічною речовиною, концентрація завантаженого осаду, а також режим завантаження і перемішування вмісту камери зброджування [5].

Переробка органічної речовини на метан

починається з ферментативного гідролізу вихідної сировини, а потім послідовно відбуваються фази ацидогенезу, ацетогенезу та метаногенезу [6]. На етапі гідролізу нерозчинна складна органічна речовина перетворюється в розчинні органічні сполуки, які далі трансформуються в CH₄ [7].

Вихід метану під час анаеробного зброджування осадів стічних вод залишається низьким порівняно зі зброджуванням інших видів органічних відходів [8], у зв'язку з чим актуальним є впровадження технічних рішень для інтенсифікації процесу метаногенерації.

В роботі [9] виділяють конструктивно-технологічні та мікробіологічні методи інтенсифікації процесів метанового зброджування. До конструктивно-технологічних методів віднесені підготовка сировини, перемішування [10], розподіл процесу метанового бродіння на стадії [11], підтримування оптимальної температури [12]. До мікробіологічних методів – культивування нових штамів мікроорганізмів, використання добавок, що стимулюють процеси деструкції [13], іммобілізація мікроорганізмів на носії, спільне зброджування органічних субстратів (коферментація).

Додавання до осадів стічних вод ТПВ, органічних залишків тваринного і рослинного походження передбачає переробку кількох видів субстратів в одному реакторі. Очікується, що це об'єднання позитивно вплине як на сам процес анаеробного ферментування, так і на його економічність. Ефект досягається за рахунок зміни кількісних та якісних параметрів – збільшення виходу метану та покращення стабільності процесу [14–16].

В той же час досягнення позитивного ефекту щодо інтенсифікації метаногенерації доведено реалізацією технологій попередньої обробки вихідних органічних субстратів або їх сумішей [17, 18].

В [19] показана ефективність термічної та ультразвукової попередньої обробки для виробництва метану. Результати подальшого спільного зброджування харчових відходів та активного мулу оцінювали за зменшенням загального вмісту завислих речовин,

зміною зольності, зниженням ХСК та продукуванням метану, яке збільшилося на 50,5–56,2 %.

Інші автори розглядають можливість застосування термічної / термолужної передобробки та використання NaOH / H₂O₂ для різних видів субстрату [20]. Так, під час дослідження зброджування згущеного активного мулу після термолужної обробки і рисової соломи після обробки NaOH найбільше виробництво біогазу (409,2 л/кг) було досягнуто під час спільного зброджування субстратів у співвідношенні змішування 1:1, що на 42,2 % та 5,9 % більше, ніж під час їх зброджування поодиноці, відповідно.

В той же час деякі дослідники [21–23] звертають увагу на той факт, що не всі технології попередньої обробки мають енергетичну самодостатність для впровадження у виробничих умовах очисних споруд, якщо потребують безперервного інвестування енергії. Як правило, попередня обробка, яка споживає електроенергію, не задовольняє потреби в енергії від виробництва біогазу в тому самому процесі, хоча досягається висока солюбілізація або збільшення виробництва біогазу.

МЕТА ДОСЛІДЖЕННЯ

Метою дослідження є визначення необхідності попередньої обробки і додавання органічних субстратів до осадів стічних вод для підвищення продуктивності процесу метаногенерації та вивчення можливості збільшення обсягів виробництва енергії з альтернативних видів палива (зокрема, з біомаси).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Лабораторні дослідження з ферментації осадів очисних споруд проводили за температури 25–30 °С в біореакторі (ферментері) обсягом 1 л. Муловою сумішшю заповнювали весь обсяг реактора, а додаткове витиснення повітря з реактора і продувки інертними газами не проводили. Глибину анаеробності середовища в біореакторі контролювали за допомогою вимірів окисно-відновного потенціалу у середовищі, що піддавалося ферментації. Перемішування осадів у

реакторі здійснювали за допомогою магнітної мішалки.

Концентрацію летких жирних кислот (ЛЖК) аналізували об'ємним методом після відгону [24]. Пропіонову, масляну, валеріанову кислоти виявляли методом тонкошарової хроматографії на сілікагелевих пластинках. Загальні вуглеводи та моноцукри, білки і вільні амінокислоти, жирні кислоти, спирти, альдегіди виявляли за допомогою методів, що рекомендуються в спеціальній літературі із загальної біохімії і біохімії мікроорганізмів [25–27]. рН рідких середовищ вимірювали електрометрично з допомогою комбінованого скляного електроду, Eh визначали електрометрично (з допомогою платинового електроду вимірювали відносно хлор-срібного електрода порівняння) [24]. Протеолітичну й амілолітичну активності мулів встановлювали відповідно до методик, викладених у [25]. Мікробіологічні дослідження виконували згідно [26, 27].

Попередня лужна обробка осадів очисних споруд полягала в підведенні рН осадів до 12,0 (± 0,1) за допомогою розчину 6 М/л гідроксиду натрію, наступної стабілізації протягом приблизно 5 хв під час перемішування. Зразок зберігали за кімнатної температури (17–24 °С) протягом 12 год [28].

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Технічні рішення щодо впровадження технологій коферментації органічних субстратів та їх попередньої обробки з метою підвищення метаногенерації, покращення показників обробленого осаду та зниження негативного впливу на навколишнє середовище можуть бути запропоновані для муніципальних очисних комплексів стічних вод України різної продуктивності. Так, одними зі значних комплексів біологічного очищення стічних вод та переробки утворюваних осадів східної частини України є аераційні станції м. Харкова.

За існуючою технологічною схемою для зневоднення суміші сирого осаду та надлишкового активного мулу використовують мулові майданчики та цех механічного зневоднення. З огляду на вимоги сьогодення

невирішеним залишається питання ліквідації кеку після механічного зневоднення, а також великої кількості осадів, що накопилися на мулових майданчиках. Ситуація, що склалася, негативно впливає на навколишнє природне середовище та погіршує санітарно-епідеміологічний стан в районі розташування каналізаційних очисних споруд.

У даній роботі для експериментальних досліджень використовували осади, що відводять з первинних і вторинних відстійників комплексу біологічного очищення м. Харкова. Суха вага зразків осадів складала 8,0–10,0 г/л, рН – 6,9–7,5, ХСК – 12 000–14 000 мгО/л, концентрація сульфатів – 189–240 мг/л, загального азоту – 18–28 мг/л, нітратів – 23–38 мг/л. Відібрані зразки осадів згущували за допомогою центрифугування і зберігали в холодильнику за температури 4–6 °С.

На рис. 1–5 показані характеристики субстратів, які найчастіше використовують для ферментації з одержанням біогазу:

№ 1 – осади з первинних відстійників (літературні дані [29]);

№ 2 – надлишковий активний мул (літературні дані [29]);

№ 3 – надлишковий активний мул (комплекс біологічного очищення м. Харкова);

№ 4 – суміш первинного і вторинного осаду (комплекс біологічного очищення м. Харкова);

№ 5 – осад з мулових майданчиків (комплекс біологічного очищення м. Харкова);

№ 6 – концентрація у гної [29].

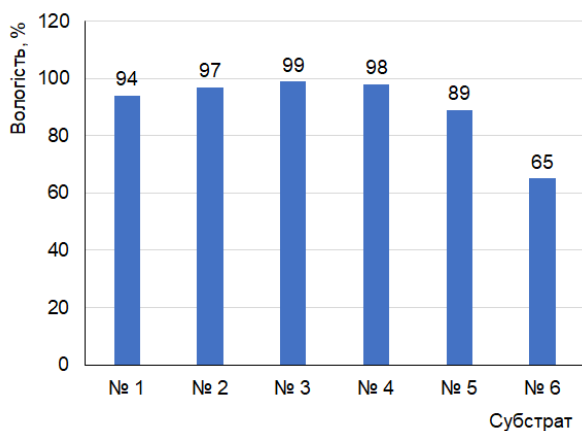


Рис. 1. Вологість різних органічних субстратів
Fig. 1. Moisture content of various organic substrates

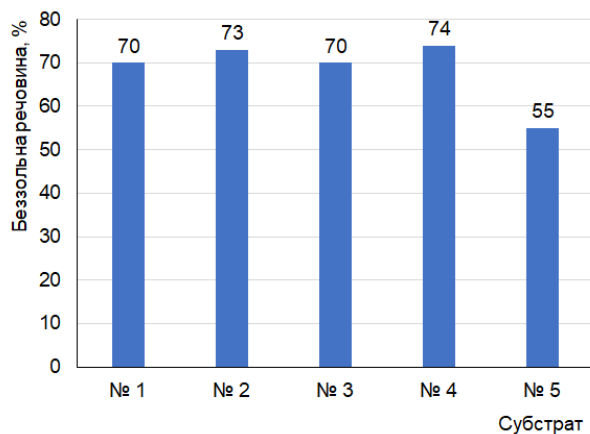


Рис. 2. Вміст беззольної речовини в різних органічних субстратах

Fig. 2. Content of ashless matter in various organic substrates

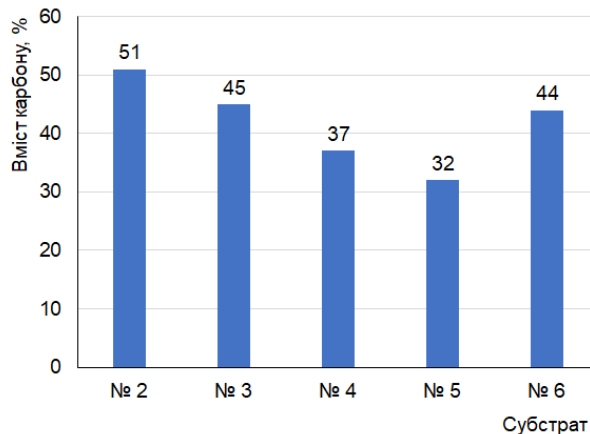


Рис. 3. Вміст карбону в різних органічних субстратах

Fig. 3. Carbon content in various organic substrates

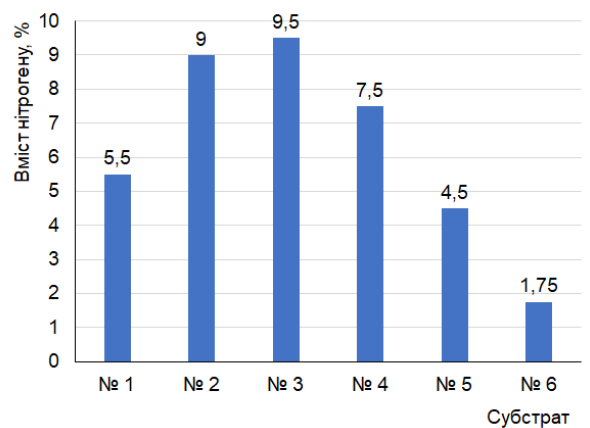


Рис. 4. Вміст нітрогену в різних органічних субстратах

Fig. 4. Nitrogen content in various organic substrates

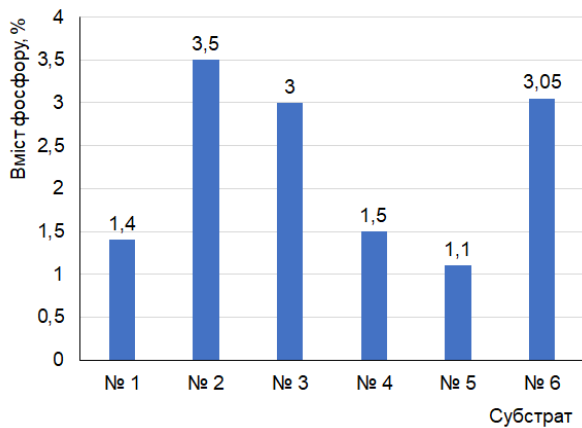


Рис. 5. Вміст фосфору в різних органічних субстратах

Fig. 5. Phosphorus content in various organic substrates

За результатами проведених випробувань можна відзначити, що співвідношення C/N у дослідженому надлишковому активному мулі складає 4–5, у суміші первинного і вторинного осаду – 5–6, в осаді з мулових майданчиків – 6–10, що значно менше бажаного співвідношення 20:1, яке лімітує негативний вплив підвищеного вмісту азоту в органічному субстраті для метанової ферментації.

Відомо, що підвищений вміст амонійного азоту, який утворюється за високого вмісту сполук нітрогену в субстраті, що піддається ферментації, придушує четверту фазу анаеробного розщеплення органічних субстратів із продукуванням біогазу – метаногенез, а на попередні фази не спричиняє інгібуючого впливу. Ґрунтуючись на механізмі ферментації білків і амінокислот, можна спрогнозувати, що присутні в складі осадів стічних вод нітрогенвмісні сполуки сприятимуть мікробіологічному процесу утворення нітрогенвмісних відновлених продуктів, які знижують вихід метану під час метаногенезу. В одержуваному біогазі концентрація аміаку також буде значно вищою ніж під час ферментації традиційних карбонвмісних субстратів – відходів рослинництва, лісового господарства, деревообробки та ін. Таким чином ефективний метаногенез під час ферментації усіх досліджених осадів стічних вод потребує застосування додаткових органічних субстратів з низьким вмістом сполук нітрогену (коферментацію).

Експериментально досліджували ферментацію осадів стічних вод спонтанною мікрофлорою активного мулу за аналогією з традиційною технологією ферментації каналізаційних осадів у метантенках. Тим більше, що, як свідчили дані досліджень газових середовищ [26], в спорудах каналізації, де була відсутня примусова аерація, спонтанні мікробіологічні процеси в стічних водах призводили до глибокої ферментації органічного субстратів до утворення метану. Визначений такий хімічний склад газових викидів з каналізаційних споруд, що не аеруються:

- H_2S , мг/м^3 – 2–100;
- $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, мг/м^3 – $(1-4) \cdot 10^{-4}$;
- SO_2 , мг/м^3 – 5–30;
- NH_3 , мг/м^3 – 0–10;
- NO_x , мг/м^3 – 0–5;
- CO , мг/м^3 – 4–25;
- CO_2 , об'ємні % – 0,1–1,5;
- CH_4 , об'ємні % – 0,5–6,0;
- H_2 , мг/м^3 – 15–100.

Відомо, що мікробіоценоз активного мулу являє собою складний консорціум, у складі якого є не тільки бактерії – продуценти метану, але і мікроорганізми, що активно здійснюють попередні фази ферментації – дезінтеграцію, гідроліз, ацидогенез та ацетогенез. В експериментальних дослідженнях під час ферментації надлишкового активного мулу в контактних умовах після досягнення етапу метаногенезу – утворення метану, осад використовували в якості інокуляту для ферментації нової порції осадів. Обсяг інокуляту складав 1/10 частину осаду, який піддавали ферментації.

Як було відзначено, ферментація органічних субстратів до продукції метану включає 4 етапи (фази) [5, 29]. Для встановлення тривалості перших трьох етапів мезофільної ферментації каналізаційних осадів у рідкому середовищі контролювали якісно і кількісно вміст білків, вільних амінокислот, вуглеводів, летких жирних кислот (ЛЖК), окремих ЛЖК, етанолу, альдегідів та кетонів. Закінчення першої фази ферментації (дезінтеграції і гідролізу) визначали за зниженням рН середовища, виявленню і підвищенню концентрації ЛЖК, а також окремих

ЛЖК. Закінчення другої фази (ацидогенезу) визначали за виявленням і підвищенням концентрації ацетату в рідкому середовищі. Закінчення третьої фази ферментації (ацетогенезу) визначали за стабілізацією та наступним зменшенням концентрації ацетату.

Серед продуктів першої стадії ферментації ідентифіковані моноцукри, білки і вільні амінокислоти. Серед продуктів другої стадії ферментації, ідентифіковані монокарбонові кислоти: пропіонова, бутанова (масляна), пентанова (валеріанова). У продуктах другої стадії ферментації також виявлені спирти, альдегіди та встановлено Eh до -400 мВ, що свідчило про глибоке знекиснення середовища. У продуктах третьої стадії ферментації було виявлено оцтову кислоту та мінімальні концентрації інших монокарбонових кислот.

Таким чином, виходячи з отриманих даних, ферментація відбувалася класичним шляхом з утворенням продуктів, встановлених іншими авторами під час дослідження одержання метану ферментацією різних органічних субстратів [6, 29].

Встановлені показники тривалості кожної з фаз ферментації каналізаційних осадів представлені в табл. 1. Як видно з табл. 1, найвищу тривалість у ферментації осадів стічних вод мала перша фаза – дезінтеграція мікробних клітин і гідроліз біополімерів – білків, ліпідів і вуглеводів.

Табл. 1. Тривалість різних етапів ферментації осадів стічних вод

Table 1. Duration of different stages of fermentation of sewage sludge

	Надлишковий мул	Суміш первинного і вторинного осадів
I фаза	7 – 9	6 – 8
II фаза	3 – 4	3 – 4
III фаза	4 – 5	3 – 5

На підставі цих даних можна припустити, що процес ферментації осадів до метану лімітує низька гідролітична активність мулу.

В експериментальних дослідженнях визначили окремі гідролітичні активності надлишкового активного мулу (мул із вторин-

них відстійників) щодо відношення до білків і вуглеводів (протеолітичну й амілолітичну) (рис. 6).

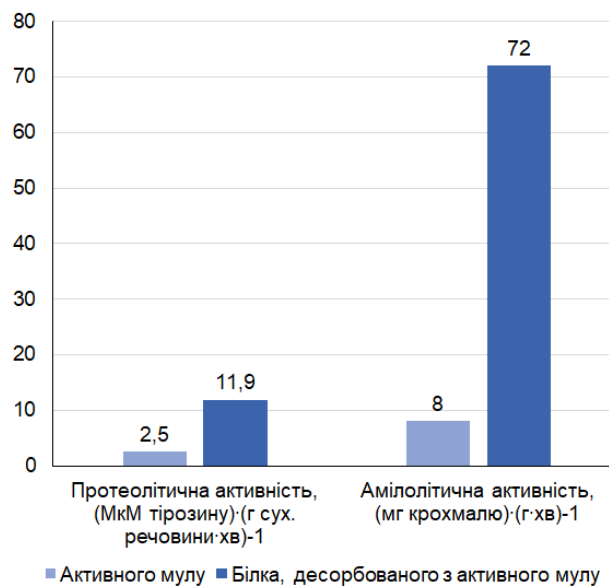


Рис. 6. Ферментна активність мікробіоценозу надлишкового активного мулу

Fig. 6. Enzymatic activity of microbiocenosis of excess activated sludge

Як видно з рис. 6, активні мули мають більш низьку гідролітичну активність, ніж ферментні препарати, виділені з того ж мулу, а також, ніж деякі бактерії, і тим більше мікроскопічні гриби. Це викликано присутністю в біомасі мулу інертної органічної і неорганічної маси, відмерлих мікроорганізмів і мікроорганізмів з низькою гідролітичною активністю.

Виходячи з отриманих даних, підвищити швидкість першої фази ферментації осадів ми припускаємо декількома шляхами:

- збагаченням біоценозу, що інокулюється, гідролітичними ферментними препаратами;
- збагаченням біоценозу, що інокулюється, мікроорганізмами, що мають високу гідролітичну активність;
- застосуванням технології коферментації;
- попередньою хімічною обробкою осадів – лужним або кислотним гідролізом.

Попередня обробка осадів стічних вод з використанням температури, лугів і кислот істотно прискорює ферментацію, оскільки

сприяє дезінтеграції клітин і гідролізу біополімерів. Апробація цієї технології під час ферментації осадів очисних споруд м. Харкова показала позитивні результати (табл. 2).

Табл. 2. Тривалість I та II фаз анаеробної ферментації надлишкового активного мулу
Table 2. Duration of the I and II phases of anaerobic fermentation of excess activated sludge

Вид осаду	pH	Тривалість, діб
Без попередньої обробки	7,0 – 7,5	10 – 13
З попередньою лужною обробкою	11,0 – 11,3	1 – 2

Стічні води, що обробляються на біологічних очисних спорудах м. Харкова, містять високі концентрації сульфатів (до 240 мг/л). Це сприяло створенню в досліджених зразках активного мулу високої концентрації сульфатредуючих бактерій (до 10^8 кл/г сухого мулу), яка до того ж інтенсивно зростала за умови зниження окисно-відновного потенціала в анаеробних умовах зброджування. Відомо, що концентрація сульфатредуючих бактерій значимо впливає на вихід метану під час метанового зброджування органічних субстратів, оскільки вони відбирають необхідний для метаногенезу водень. До того ж сірководень, що продукується сульфатредуючими бактеріями, активно інгібує життєдіяльність інших груп бактерій, особливо метаногенів. Отже, концентрацію бактерій цієї еколого-трофічної групи в зброжуваних субстратах необхідно жорстко контролювати.

Таким чином, основними напрямками підвищення виходу метану під час ферментації складного органічного субстрату – каналізаційних осадів, і підвищення економічних показників процесу представляються:

- збільшення в осаді, що використовується для ферментації, співвідношення C/N;
- збільшення швидкості всіх процесів (дезінтеграції і гідролізу, ацидогенезу, азотогенезу, метаногенезу) ферментації;
- придушення груп мікроорганізмів, ме-

таболізм яких інгібує метаногенез – сульфатредуючих.

Найбільш перспективними методами інтенсифікації перших двох етапів ферментації під час обробки каналізаційних осадів представляється попередня обробка лугом. А комплексну реалізацію вказаних напрямів поліпшення метанової ферментації осадів стічних вод може вирішити технологія коферментації.

ВИСНОВКИ

Зазначена актуальність впровадження технічних рішень, які дозволяють підвищити ефективність процесів ферментації органічних осадів стічних вод з метою отримання біогазу та зниження негативного впливу на навколишнє середовище. Аналіз та узагальнення отриманих даних підтверджують перспективність реалізації анаеробного зброджування осадів спільно з ТПВ або органічними залишками тваринного і рослинного походження з їх попередньою обробкою.

Результати експериментальних досліджень процесу ферментації осадів каналізаційних очисних споруд м. Харкова показали, що співвідношення карбону та нітрогену у досліджених осадах є значно меншим оптимального співвідношення. Крім того наявність в осадах інертної органічної і неорганічної біомаси обумовлює низьку гідролітичну активність мікроорганізмів.

Вирішенням питання підвищення ефективності ферментації осадів може стати застосування технології коферментації для збільшення його енергетичної насиченості та попередня лужна обробка осадів.

Під час розгляду як основного органічного субстрату осадів стічних вод в якості ко-субстратів доцільно розглядати використання твердих побутових відходів, твердих і рідких органічних промислових відходів, відходів тваринного і рослинного походження, лісопромислового комплексу. Вид, кількість, фазовий стан, якісний склад органічних субстратів слід обирати виходячи з продуктивності очисного комплексу стічних вод, їх складу, режиму ферментації, використовуваного обладнання, перспектив утилізації зброженої суміші та отриманого

біогазу, регіональних особливостей, наявності підприємств-постачальників субстратів, вартості та регулярності їх постачання та інших факторів.

Спільне ферментування осадів стічних вод, відходів харчової промисловості, гною та ТПВ дозволить підвищити стабільність процесу та вихід метану за рахунок синергетичного ефекту більш різноманітного мікробного співтовариства. Крім цього, можливе покращення властивостей обробленого осаду, що підвищить ефективність використання дигестату як високопродуктивного добрива для сільськогосподарських цілей. В той же час це дасть можливість вирішити екологічні проблеми, пов'язані з відчуженням територій для складування та захоронення відходів, забрудненням атмосфери та водних джерел.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Li Y., Chen Y., Wu J.** Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review // *Applied Energy*, 2019, 240. 120-137. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.243>
2. **Гелету́ха Г. Г., Желе́зна Т. А., Матве́єв Ю. Б., Кучеру́к П. П., Крама́р В. Г.** Дорожня карта розвитку біоенергетики України до 2050 року. Аналітична записка № 26 UABIO. Біоенергетична асоціація України (2020). <https://uabio.org/wp-content/uploads/2020/11/PP-UABIO-26-UA-26-11-2020.pdf>
3. **Гелету́ха Г., Кучеру́к П., Матве́єв Ю.** Перспективи виробництва біометану в Україні. Аналітична записка № 29 UABIO. Біоенергетична асоціація України (2022). <https://uabio.org/wp-content/uploads/2022/09/UA-Position-paper-UABIO-29.pdf>
4. **Liang T., Elmaadawy Kh., Liu B., Hu J., Hou H., Yang J.** Anaerobic fermentation of waste activated sludge for volatile fatty acid production: Recent updates of pretreatment methods and the potential effect of humic and nutrients substances // *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 145. 321-339. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.010>
5. **Mao Ch., Feng Y., Wang X., Ren G.** Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 45. 540-555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>
6. **Liew C. S., Yunus N. M., Chidi B. S., Lam M. K., Goh P. S., Mohamad M., Sin J. C., Lam S. M., Lim J. W., Lam S. S.** A review on recent disposal of hazardous sewage sludge via anaerobic digestion and novel composting // *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423, A. 126995. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126995>
7. **Nguyen V. Kh., Chaudhary D. K., Dahal R. H., Trinh N. H., Kim J., Chang S. W., Hong Y., La D. D., Nguyen X. C., Ngo H. H., Chung W. J., Nguyen D. D.** Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge // *Fuel*, 2021, 285. 119105. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119105>
8. **Bin Khawer M. U., Naqvi S. R., Ali I., Arshad M., Juchelková D., Anjum M. W., Naqvi M.** Anaerobic digestion of sewage sludge for biogas & biohydrogen production: State-of-the-art trends and prospects // *Fuel*, 2022, 329. 125416. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125416>
9. **Скляр О. Г., Скляр Р. В.** Методи інтенсифікації процесів метанового зброджування // *Науковий вісник ТДАТУ*, 2014. Вип. 4, т. 1. С. 1-9. <http://nauka.tsatu.edu.ua/e-journals-tdatu/pdf4t1/3.pdf>
10. **Sánchez Rubal J., Cortacans Torre J. A., del Castillo González I.** Influence of Temperature, Agitation, Sludge Concentration and Solids Retention Time on Primary Sludge Fermentation // *International Journal of Chemical Engineering*, 2012, 2012. 861467. <https://doi.org/10.1155/2012/861467>
11. **Сорокіна К. Б.** Аналіз можливості застосування багатоступеневого анаеробного зброджування осадів стічних вод // *Наукові нотатки*, 2019. Вип. 65, С. 243-248. http://www.irbis-nbu.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbu/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&S21P03=FILELA=&S21STR=Nn 2019 65 39
12. **Hidaka T., Nakamura M., Oritate F., Nishimura F.** Comparative anaerobic digestion of sewage sludge at different temperatures with and without heat pre-treatment // *Chemosphere*, 2022, 307, 3. 135808. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135808>
13. **Zhu A., Qin Y., Wu J., Ye M., Li Y.** Characterization of biogas production and microbial community in thermophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and paper waste // *Bioresource Technology*, 2021, 337. 125371. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125371>
14. **Mehariya S., Patel A. K., Obulisamy P. K., Punniyakotti E., Wong J. W. C.** Co-digestion of food waste and sewage sludge for methane production: Current status and perspective // *Bioresource*

- Technology, 2018, 265. 519-531. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.030>
15. **Hallaji S. M., Kuroshkarim M., Moussavi S. P.** Enhancing methane production using anaerobic co-digestion of waste activated sludge with combined fruit waste and cheese whey // *BMC Biotechnol.*, 2019, 19. <https://doi.org/10.1186/s12896-019-0513-y>
16. **Azarmanesh R., Qaretapeh M. Z., Zonoozi M. H., Ghiasinejad H., Zhang Y.** Anaerobic co-digestion of sewage sludge with other organic wastes: A comprehensive review focusing on selection criteria, operational conditions, and microbiology // *Chemical Engineering Journal Advances*, 2023, 14. 100453. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100453>
17. **Elalami, D., Carrere H., Monlau F., Abdelouahdi K., Oukarroum A., Barakat A.** Pretreatment and co-digestion of wastewater sludge for biogas production: Recent research advances and trends // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 2019, 114. 109287. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109287>
18. **Kim J., Park C., Kim T.-H., Lee M., Kim S., Kim S.-W., Lee J.** Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge // *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2003, 95, 3. 271-275. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(03\)80028-2](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(03)80028-2)
19. **Naran E., Toor U. A., Kim D.-J.** Effect of pretreatment and anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge on stabilization and methane production // *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2016, 113. 17-21. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.011>
20. **Abudi Z. N., Hu Z., Xiao B., Abood A. R., Rajaa N., Laghari M.** Effects of pretreatments on thickened waste activated sludge and rice straw co-digestion: Experimental and modeling study // *Journal of Environmental Management*, 2016, 177. 213-222. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.028>
21. **Atelge M.R., Atabani A.E., Rajesh Banu J., Krisa D., Kaya M., Eskicioglu C., Kumar G., Lee C., Yildiz Y.Ş., Unalan S., Mohanasundaram R., Duman F.** A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery // *Fuel*, 2020, 270. 117494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117494>
22. **Cano R., Pérez-Elvira S. I., Fdz-Polanco F.** Energy feasibility study of sludge pretreatments: A review // *Applied Energy*, 2015, 149. 176-185. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.132>
23. **Kor-Bicakci G., Ubay-Cokgor E., Eskicioglu C.** Effect of dewatered sludge microwave pretreatment temperature and duration on net energy generation and biosolids quality from anaerobic digestion // *Energy*, 2019, 168. 782-795. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.103>
24. List of methods for performing measurements (determinations) of the composition and properties of samples of environmental objects, emissions, wastes and discharges provisionally allowed for use by the State Inspectorate of Ukraine, approved by the Head of the State Environmental Inspectorate of Ukraine - Chief State Inspector of Ukraine for Environmental Protection on 01.03.2013 [in Ukrainian].
25. **Franco-Duarte R., Černáková L., Kadam S., Kaushik K. S., Salehi B., Bevilacqua A., Corbo M. R., Antolak H., Dybka-Stepień K., Leszczewicz M., Relison Tintino S., Alexandrino de Souza V. C., Sharifi-Rad J., Melo Coutinho H. D., Martins N., Rodrigues C. F.** Advances in Chemical and Biological Methods to Identify Microorganisms - From Past to Present. *Microorganisms*. 2019. 7 (5). 130. <https://doi.org/10.3390/microorganisms7050130>
26. **Пупор Т. П.** Загальна мікробіологія. НУХТ. 2010. С. 6-20. <http://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/581>
27. **Postgate J. R.** The Sulfate-Reducing Bacteria. University Press, Cambridge. 1983. P. 208. <https://doi.org/10.1002/jobm.3620250311>
28. **Benyi X., Junxin L.** pH dependency of hydrogen fermentation from alkali-pretreated sludge // *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51. 399-404. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11434-006-0399-7>
29. **Henze M., Harremoës P., Jansen J. I. C., Arvin E.** Wastewater Treatment : Biological and Chemical Processes. Berlin ; New York : Springer. 2002. P. 430. <https://searchworks.stanford.edu/view/4735121>

REFERENCES

1. **Li, Y., Chen, Y., & Wu, J. (2020).** Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. *Applied Energy*, 240, 120-137. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.243>
2. **Heletukha, G. G., Zheliezna, T. A., Matvieiev, Yu. B., Kucheruk, P. P., & Kramar, V. H. (2020)** Roadmap for bioenergy development in Ukraine until 2050. *Position Paper UABIO № 26. Bioenergy Association of Ukraine*, 49. <https://uabio.org/wp-content/uploads/2020/11/uabio-position-paper-26-en.pdf>
3. **Geletukha, G., Kucheruk, P., & Matveev, Y. (2022).** Prospects for biomethane production in Ukraine. *Position Paper UABIO № 29. Bioenergy Association of Ukraine*, 56. <https://uabio.org/wp-content/uploads/2022/03/uabio-position-paper-29-en.pdf>

<content/uploads/2022/10/final-EN-Position-paper-UABIO-2022-09.pdf>

4. Liang, T., Elmaadawy, Kh., Liu, B., Hu, J., Hou, H., & Yang, J. (2021). Anaerobic fermentation of waste activated sludge for volatile fatty acid production: Recent updates of pretreatment methods and the potential effect of humic and nutrients substances. *Process Safety and Environmental Protection*, 145, 321-339. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.010>

5. Mao, Ch., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540-555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>

6. Liew, C. S., Yunus, N. M., Chidi, B. S., Lam, M. K., Goh, P. S., Mohamad, M., Sin, J. C., Lam, S. M., Lim, J. W., & Lam, S. S. (2022). A review on recent disposal of hazardous sewage sludge via anaerobic digestion and novel composting. *Journal of Hazardous Materials*, 423(A). 126995. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126995>

7. Nguyen, V. Kh., Chaudhary, D. K., Dahal, R. H., Trinh, N. H., Kim, J., Chang, S. W., Hong, Y., La, D. D., Nguyen, X. C., Ngo, H. H., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. (2021) Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Fuel*, 285, 119105. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119105>

8. Bin Khawer, M. U., Naqvi, S. R., Ali, I., Arshad, M., Juchelková, D., Anjum, M. W., & Naqvi, M. (2022). Anaerobic digestion of sewage sludge for biogas & biohydrogen production: State-of-the-art trends and prospects. *Fuel*, 329, 125416. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125416>

9. Skliar, O. H., & Skliar, R. V. (2014) Metody intensyfikatsii protsesiv metanovoho zbrodzhuvannya. *Naukovyi visnyk Tavriiskoho derzhavnogo ahrotekhnolohichnoho universytetu*, 4(1), 3–9. <http://nauka.tsatu.edu.ua/e-journals-tdatu/pdf4t1/3.pdf> [in Ukrainian]

10. Sánchez Rubal, J., Cortacans Torre, J. A., & del Castillo González, I. (2012). Influence of Temperature, Agitation, Sludge Concentration and Solids Retention Time on Primary Sludge Fermentation. *International Journal of Chemical Engineering*, 2012, 861467. <https://doi.org/10.1155/2012/861467>

11. Sorokina, K. B. (2019) Analiz mozhlivosti zastosuvannya bahatostupenevoho anaerobnoho zbrodzhuvannya osadiv stichnykh vod. *Naukovi notatky*, 65, 243–248. http://www.irbis-nbu.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbu/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z2IID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&S21P03=FLA=&S21STR=Nn_2019_65_39 [in Ukrainian]

http://www.irbis-nbu.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbu/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z2IID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&S21P03=FLA=&S21STR=Nn_2019_65_39 [in Ukrainian]

12. Hidaka, T., Nakamura, M., Oritate, F., & Nishimura, F. (2022). Comparative anaerobic digestion of sewage sludge at different temperatures with and without heat pre-treatment. *Chemosphere*, 307(3), 135808. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135808>

13. Zhu, A., Qin, Y., Wu, J., Ye, M., & Li, Y. (2021). Characterization of biogas production and microbial community in thermophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and paper waste. *Biore-source Technology*, 337, 125371. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125371>

14. Mehariya, S., Patel, A. K., Obulisamy, P. K., Punniyakotti, E., & Wong, J. W. C. (2018). Co-digestion of food waste and sewage sludge for methane production: Current status and perspective. *Bioresource Technology*, 265, 519-531. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.030>

15. Hallaji, S. M., Kuroshkarim, M., & Mousavi, S. P. (2019). Enhancing methane production using anaerobic co-digestion of waste activated sludge with combined fruit waste and cheese whey. *BMC Biotechnol*, 19, 19. <https://doi.org/10.1186/s12896-019-0513-y>

16. Azarmanesh, R., Qaretapeh, M. Z., Zonoozi, M. H., Ghiasinejad, H., & Zhang, Y. (2023). Anaerobic co-digestion of sewage sludge with other organic wastes: A comprehensive review focusing on selection criteria, operational conditions, and microbiology. *Chemical Engineering Journal Advances*, 14, 100453. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.100453>

17. Elalami, D., Carrere, H., Monlau, F., Abdelouahdi, K., Oukarroum, A., & Barakat, A. (2019). Pretreatment and co-digestion of wastewater sludge for biogas production: Recent research advances and trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier*, 114, 109287. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109287>

18. Kim, J., Park, C., Kim, T.-H., Lee, M., Kim, S., Kim, S.-W., & Lee, J. (2003). Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95(3), 271-275. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(03\)80028-2](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(03)80028-2)

19. Naran, E., Toor, U. A., & Kim, D.-J. (2016). Effect of pretreatment and anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge on stabilization and methane production. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 113, 17-21. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.011>

20. Abudi, Z. N., Hu, Z., Xiao, B., Abood, A. R.,

- Rajaa, N., & Laghari, M. (2016).** Effects of pretreatments on thickened waste activated sludge and rice straw co-digestion: Experimental and modelling study. *Journal of Environmental Management*, 177, 213-222. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.028>
21. **Atelge, M. R., Atabani, A. E., Rajesh Banu, J., Krisa, D., Kaya, M., Eskicioglu, C., Kumar, G., Lee, C., Yildiz, Y. Ş., Unalan, S., Mohanasundaram, R., & Duman, F. (2020).** A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. *Fuel*, 270, 117494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117494>
22. **Cano, R., Pérez-Elvira, S. I., & Fdz-Polanco, F. (2015).** Energy feasibility study of sludge pretreatments: A review. *Applied Energy*, 149, 176-185. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.132>
23. **Kor-Bicakci, G., Ubay-Cokgor, E., & Eskicioglu, C. (2019).** Effect of dewatered sludge microwave pretreatment temperature and duration on net energy generation and biosolids quality from anaerobic digestion. *Energy*, 168, 782-795. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.103>
24. **Chief State Inspector of Ukraine for Environmental Protection (2013)** List of methods for performing measurements (determinations) of the composition and properties of samples of environmental objects, emissions, wastes and discharges provisionally allowed for use by the State Inspectorate of Ukraine, approved by the Head of the State Environmental Inspectorate of Ukraine [in Ukrainian].
25. **Franco-Duarte, R., Černáková, L., Kadam, S., Kaushik, K. S., Salehi, B., Bevilacqua, A., Corbo, M. R., Antolak, H., Dybka-Stępień, K., Leszczewicz, M., Relison Tintino, S., Alexandrino de Souza, V. C., Sharifi-Rad, J., Melo Coutinho, H. D., Martins, N., & Rodrigues, C. F. (2019).** Advances in Chemical and Biological Methods to Identify Microorganisms - From Past to Present. *Microorganisms*, 7(5), 130. <https://doi.org/10.3390/microorganisms7050130>
26. **Pirog, T. P. (2010).** *General microbiology*. NUFT, Kyiv. <http://dspace.nuft.edu.ua/jspui/handle/123456789/581> [in Ukrainian]
27. **Postgate, J. R. (1983).** *The Sulfate-Reducing Bacteria*. University Press, Cambridge. <https://doi.org/10.1002/jobm.3620250311>
28. **Benyi, X., & Junxin L. (2006).** pH dependency of hydrogen fermentation from alkali-pretreated sludge. *Chinese Science Bulletin*, 51, 399-404. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11434-006-0399-7>
29. **Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J. I. C., & Arvin, E. (2002).** *Wastewater Treatment : Biological and Chemical Processes*. Berlin ; New York : Springer. <https://searchworks.stanford.edu/view/4735121>

Increasing of efficiency of fermentation process of organic substrates for intensification of methanogenesis

Kateryna Sorokina, Valentina Yurchenko, Natalia Teliura

Abstract. The prospects of increasing the efficiency of fermentation process of organic substrates to ensure the maximum yield of biogas and increase the economic efficiency of processing of organic sewage sludge are considered. Biogas, as an analogue of natural gas, is used in production of thermal and electrical energy, as transport motor fuel, as a raw material for chemical industry.

An analysis of trends in intensification of methane fermentation processes was carried out. A promising way to increase productivity of methane generation process during processing of organic matter is to increase the energy saturation of an organic substrate and its preliminary treatment. One of the approaches aimed at intensifying methane generation is use of organic waste as an auxiliary substrate for fermentation of sewage sludge – a process known as co-fermentation.

The sediments of primary and secondary settling tanks of the biological wastewater treatment complex were studied. According to results of tests, it was noted that ratio of carbon and nitrogen in the studied excess activated sludge is 4–5, in the mixture of primary and secondary sediment – 5–6, in sediment from sludge sites – 6–10, which is significantly less than desired ratio of 20:1, which limits the negative impact of increased nitrogen content in the organic substrate for methane fermentation. According to obtained data, it can be predicted that nitrogen-containing compounds present in sewage sludge will contribute to a microbiological process of formation of nitrogen-containing reduced products, which reduce output of methane during methanogenesis.

The expediency of enriching the inoculated biocenosis with hydrolytic enzyme preparations or microorganisms with high hydrolytic activity is shown, given the fact that activated sludge has a lower hydrolytic activity than enzyme preparations isolated from the same sludge, as well as than some bacteria, and even more so microscopic fungi. This was caused by presence of inert organic and inorganic mass, dead microorganisms and those with low hydrolytic activity in the sludge biomass. It is also possible to increase speed of the first phase of sediment fermentation due to alkaline pre-treatment of the substrate mixture.

Key words: fermentation, sewage sludge, co-fermentation, nitrogen, carbon, biogas, methane

Стаття надійшла до редакції 05.04.2023