

ВОДОСНАБЖЕНИЕ, КАНАЛИЗАЦИЯ, СТРОИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ОХРАНЫ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ

УДК 628.543

Э. Р. МИХЕЕВА¹, канд. биол. наук, науч. сотр. лаборатории ресурсосберегающих биотехнологий; И. В. КАТРАЕВА², канд. техн. наук, доц. кафедры водоснабжения, водоотведения, инженерной экологии и химии; Д. Л. ВОРОЖЦОВ¹, канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории ресурсосберегающих биотехнологий

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ В АППАРАТЕ ВИХРЕВОГО СЛОЯ СТОЧНОЙ ВОДЫ КОНДИТЕРСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ВЫХОД БИОВОДОРОДА ПРИ ТЕМНОВОМ АНАЭРОБНОМ СБРАЖИВАНИИ

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»

Россия, 603022, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, д. 23

²ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет»

Россия, 603950, г. Н. Новгород, ул. Ильинская, д. 65. Тел.: (831) 430-54-79;

эл. почта: есо-nngasu@yandex.ru; lab4-5@mail.ru

Ключевые слова: сточная вода кондитерского производства, биоводород, биогаз, аппарат вихревого слоя, предобработка, темновое анаэробное сбраживание.

В представленной работе впервые исследовано влияние предобработки реальной сточной воды производства конфитюра в аппарате вихревого слоя ферромагнитных частиц (АВС) на свойства отхода и выход биоводорода при анаэробном сбраживании в реакторе непрерывного действия с иммобилизующим агентом (пенополиуретан).

Водород считается энергоносителем будущего из-за его высокой энергоемкости и экологичности, поскольку при сжигании образуется водяной пар. Анаэробное сбраживание органических отходов с получением биоводорода является перспективным методом их переработки.

В зарубежной литературе сообщается о производстве водорода из различных промышленных сточных вод, богатых углеводами, таких как сточные воды переработки крахмала маниоки, производства коричневого сахара, завода по производству картона, производства этанола [1–7]. Обогащенные сахарами сточные воды, такие как сточные воды производства мелассы, переработки сахарной свеклы, сахарного тростника способны давать высокие выходы водорода, составляющие около 3,2 моль/моль глюкозы [8]. Крахмалистые сточные воды обычно приводят к относительно низким выходам водорода, составляющим около 1,9 моль/моль глюкозы [9–10].

В настоящее время производство водорода основано на таких процессах, как паровой риформинг метана (невозобновляемого источника ископаемого топлива), электролиз воды и другие. Производство водорода с использованием биологических методов, в частности путем темновой ферментации органических отходов и сточных вод рассматривается как потенциально более экологичный процесс по сравнению с традиционными технологиями, поскольку не требует высоких температур и давления и, следовательно, является менее энергоемким.



Технология темновой анаэробной ферментации (ТАФ) с практической точки зрения оказалась более перспективной и осуществимой в промышленном масштабе, чем фото-ферментация (с помощью фотосинтетических бактерий) поскольку не требует дополнительного мощного освещения, характеризуется более высокой скоростью и эффективностью синтеза водорода, низкими эксплуатационными расходами и возможностью интеграции с технологиями топливных элементов [11]. Экспериментальные исследования производства водорода методом ТАФ в основном проводились с использованием реакторов непрерывного действия с мешалкой (*CSTR*). Кроме того, применялись относительно высокие нагрузки по органическому веществу и низкие значения гидравлического времени удержания субстрата в аппарате (ГВУ), в связи с чем наблюдалась значительная потеря микроорганизмов из реактора. Использование иммобилизующих материалов позволило избежать вымывание микроорганизмов из реактора и повысить выход водорода [12–15]. В качестве иммобилизующего агента нами были использованы кусочки полиуретановой пены, зарекомендовавшие себя в качестве нетоксичного носителя для микроорганизмов [16].

Для ускорения процесса переработки отходов и повышения выхода водорода известны различные способы предобработки субстрата: физические, химические, физико-химические и биологические [17–20]. Преимуществом аппарата вихревого слоя ферромагнитных частиц (АВС) являются более низкие энергозатраты на обработку отходов по сравнению, например, с ультразвуковой предобработкой. Измельчение осуществляется ферромагнитными рабочими телами цилиндрической формы, помещенными в трубу из немагнитного материала, в которой создается вращающееся магнитное поле. Из-за высокой скорости вращения поля (3600 об/мин) начинают двигаться и соударяться рабочие тела (ферромагнитные стержни), вызывая диспергирование обрабатываемого материала, находящегося в рабочем пространстве аппарата. Кроме ударного воздействия ферромагнитных частиц интенсивному диспергированию материала способствуют и кавитационные явления, также возникающие в процессе работы аппарата.

Целью данной работы являлось изучение влияния предварительной обработки сточной воды кондитерского производства в АВС на выход биоводорода при темновом анаэробном сбраживании.

Материалы и методы

Для эксперимента был использован инокулят из реактора, анаэробно сбраживающего молочную сыворотку с получением биоводорода [16], который имел следующие характеристики: содержание сухих веществ (СВ) составило 3,92 %, содержание органических сухих веществ (оСВ) – 55,76 %СВ. Предварительно инокулят был подвергнут термической обработке в течение 30 мин при 90 °С с целью инактивации метаногенов.

В качестве сбраживаемого субстрата использовали сточную воду кондитерской фабрики после производства конфитюра. Физико-химические характеристики сточной воды представлены в таблице.

Сточная вода кондитерского производства подвергалась предварительной обработке в АВС (ООО «Регионметтранс») в проточном режиме с использованием ферромагнитных тел диаметром 2,1 мм и длиной 19 мм. Обработку проводили в двух режимах:



- 1 минута обработки, мощность 4 кВт;
- 3 минуты обработки, мощность 4 кВт.

Основные характеристики сточной воды кондитерского производства

Номер	Характеристика	Ед. измерения	Значение	Методика, прибор
1	pH	ед. pH	6,34	pH метр <i>WTW pH 3110 SET</i>
2	СВ	%	1,11	сушка при 105 °С, сушильный шкаф <i>ES-4610</i> , весы аналитические <i>HT 224 RCE</i>
3	Зольность	%СВ	6,40	сжигание при 600 °С, муфельная печь <i>LF-5/13-G1</i>
4	оСВ	%	1,04	атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно- связанной плазмой (<i>ICP- спектрометр</i>) <i>PRODIGY</i>
5	Na	масс.%	0,01	
6	Mg	масс.%	0,03	
7	K	масс.%	0,08	
8	Ca	масс.%	0,18	
9	Ti	масс.%	1*10 ⁻⁴	
10	Mn	масс.%	1*10 ⁻⁴	
11	Fe	масс.%	0,003	
12	Cu	масс.%	-	
13	Zn	масс.%	0,002	
14	B	масс.%	0,0001	
15	ХПК (фильтрованная проба)	мг/л	12 140	ПНД Ф 14.1:2.100-97
16	C	% СВ	33	Элементный анализатор <i>vario ELcube</i> одновременного определения <i>CHNS(O)</i>
17	H	% СВ	7,2	
18	N	% СВ	менее 0,3	
19	S	% СВ	менее 0,3	
20	C/N	-	109,9/1	
21	NH ₄ ⁺	мг/л	37,0	ПНД Ф 14.1:2:3.1-95, спектрофотометр В-1100
22	PO ₄ ³⁻	мг/л	2,31	ПНД Ф 14.1:2:4.112-97, спектрофотометр В-1100
23	Жиры	мг/л	14,2	ПНД Ф 14.1:2.122-97
24	Фруктоза	масс.%	0,085	Хроматограф жидкостный <i>LC-20AD Prominence</i> (<i>Shimadzu</i> , Япония)
25	Глюкоза	масс.%,	0,064	
26	Сахароза	масс.%,	0,395	

Изучение процесса ТАФ с получением биоводорода проводили в мезофильных условиях при (37±1) °С.

Для исследований были использованы три идентичных аппарата из полипропилена, имеющие рабочий объем 760 мл, два из которых были помещены



в суховоздушный шкаф с принудительной конвекцией *FD 53 (Binder, Германия)*, оборудованный шлюзом в верхней части для вывода шлангов и кабелей; в третьем аппарате требуемые условия поддерживались с помощью водяной рубашки (рис. 1).

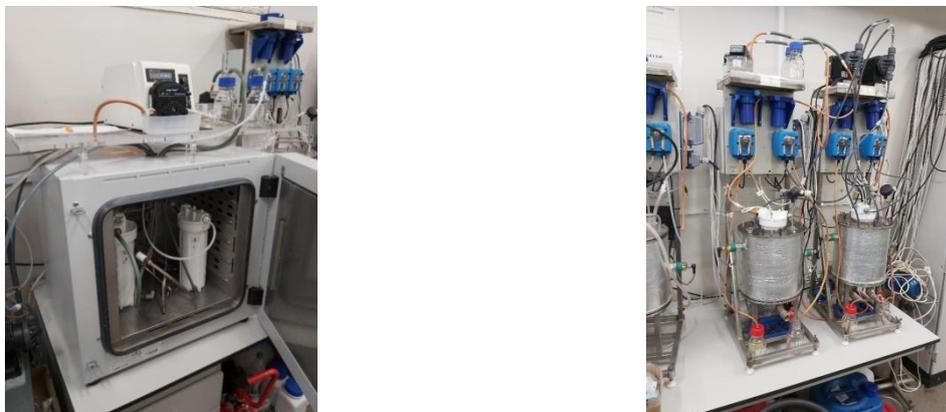


Рис. 1. Внешний вид установки для проведения процесса ТАФ с получением биоводорода

Реакторы работали как затопленные биофильтры круглосуточно в автоматическом режиме, требуемая скорость восходящего потока жидкости (3 м/ч) обеспечивалась за счет насосов рециркуляции (*Etatron B3-V PER, Jesco*). Для иммобилизации биомассы были использованы кусочки пенополиуретана, объем загрузочного материала составлял 260 мл в каждом из реакторов, для удержания загрузочного материала были установлены сетки. Подача субстрата и откачка сброженного эффлюента осуществлялись автоматически с помощью перистальтических насосов (*Etatron B3-VI-3*).

В реактор *R1* осуществлялась подача сточной воды без предварительной обработки – контроль; в *R2* – после 1 минуты предобработки в АВС, в *R4* – после 3 минут предобработки в АВС. Для обеспечения необходимого количества биогенных веществ в каждый реактор вносили по 1 мл/л питательного раствора: KH_2PO_4 (3 г/л), K_2HPO_4 (7 г/л), MgSO_4 (1 г/л), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 г/л). Реакторы работали при *HRT* от 1,1 до 9,0 сут. и *OLR* от 0,92 до 7,36 кг ХПК/м³·сут.

Результаты и их обсуждение

Эксперимент по предобработке сточной воды кондитерского производства в АВС

После обработки образцов в АВС наблюдали некоторое увеличение ХПК по сравнению с контролем и снижение значения рН (рис. 2).

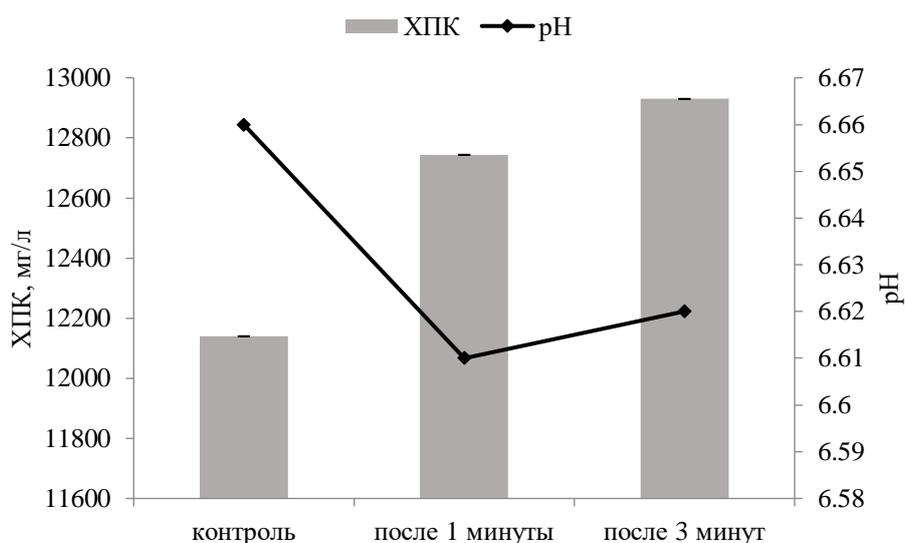


Рис. 2. Изменение значений XПК и pH до и после обработки сточной воды кондитерского производства в ABC

Обработка в ABC способствовала увеличению содержания сахаров (глюкозы, фруктозы и сахарозы) (рис. 3), содержание общего сахара после 1 мин обработки увеличилось на 62 %, после 3 мин – на 22 % по сравнению с контрольной необработанной пробой.

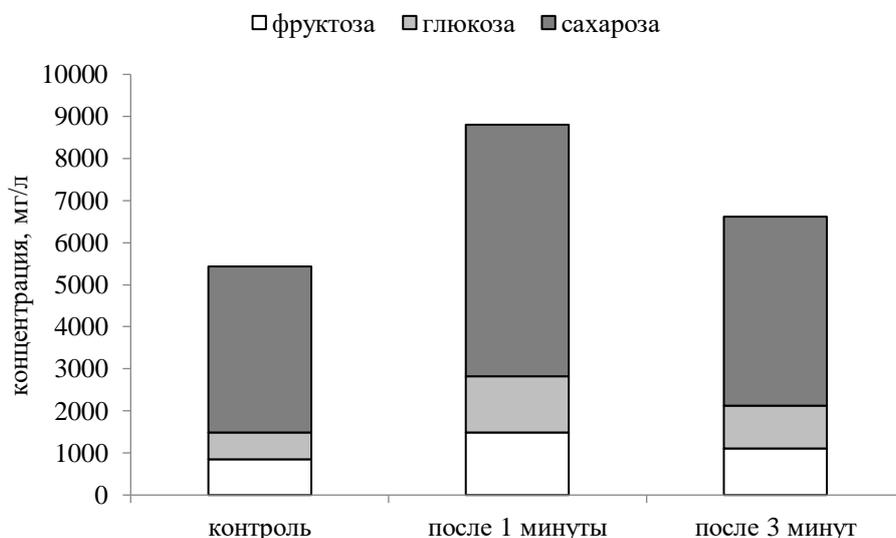


Рис. 3. Содержание сахаров в сточной воде кондитерского производства до и после обработки в ABC

Таким образом, предобработка в ABC сточной воды кондитерского производства позволила увеличить содержание простых сахаров уже после 1 минуты экспозиции в ABC на 62 % и XПК на 14,9 %.

Эксперимент по ТАФ сточной воды кондитерского производства

Мониторинг непрерывного процесса темнового анаэробного сбраживания позволил выявить снижение pH до 4,88–5,04 при уменьшении ГВУ до 1,8–2,0 сут. В реакторах с предобработанным субстратом снижение pH происходило



медленнее несмотря на то, что обработка в АВС способствовала, как показали результаты анализа, некоторому увеличению содержания растворенных веществ, что могло бы стать причиной резкого понижения рН, однако этого не наблюдали (рис. 4).

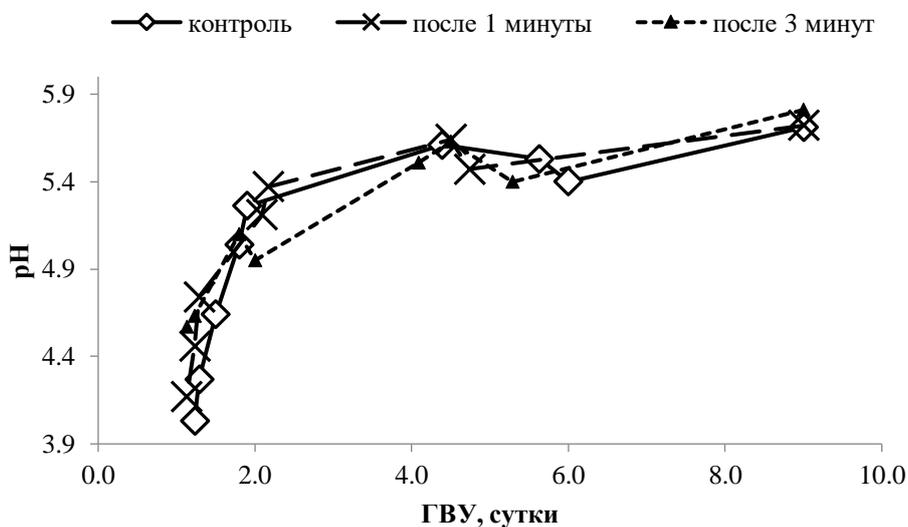


Рис. 4. Изменение рН в процессе ТАФ сточной воды кондитерского производства при изменении ГВУ

Наибольшее количество водорода в биогазе (рис. 5) наблюдали в контроле. Однако, анализируя состав биогаза, было выявлено, что наибольшее количество метана образовывалось в реакторе, который сбрасывал кондитерскую воду, предобработанную в АВС 3 минуты, что могло стать причиной значительного снижения количества водорода в составе биогаза (рис. 6) из-за развития в нем гидрогенотрофных метаногенов. Для двух других реакторов содержание метана в биогазе было не более 5,2 об% для реактора, в котором сбрасывали кондитерскую воду, предобработанную в АВС 1 минуту и не более 1,9 об% для контрольного реактора.

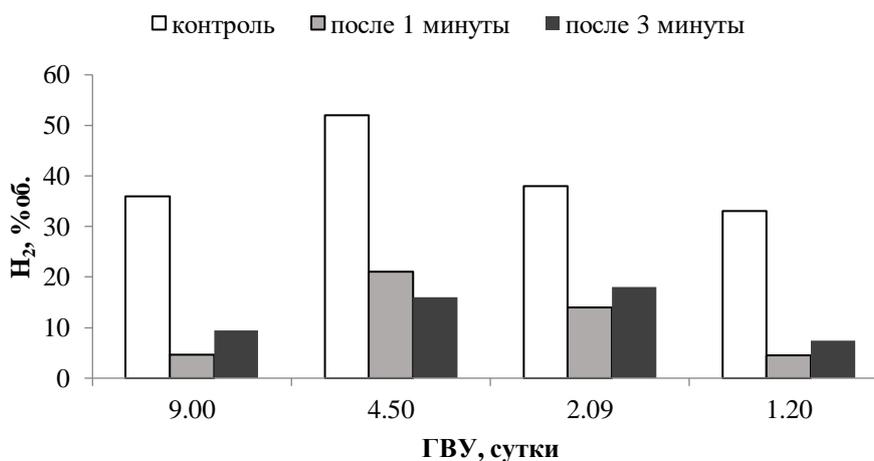


Рис. 5. Концентрация биоводорода, образующегося в реакторах при ТАФ сточной воды кондитерского производства, при изменении ГВУ

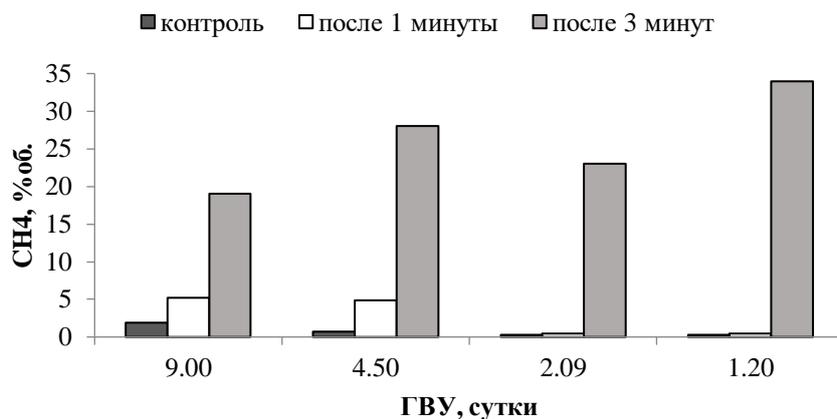


Рис. 6. Концентрация метана в биогазе, образующегося в реакторах при ТАФ сточной воды кондитерского производства, при изменении ГВУ

Известно, что изменения в значениях рН могут быть критическими для функционирования метаногенного сообщества. Оптимальными для развития метаногенов приняты нейтральные рН. Из литературы известно, что снижение рН ниже примерно 5,5 ингибирует метаногенез. Снижение рН примерно до 3,5 приводит к полному подавлению производства метана. Было показано, что подкисление до рН 4,8 приводило к неполному ингибированию метаногенеза и снижало скорость продукции метана примерно на 50 % по сравнению с контролем [21]. В то же время Ким и соавт. [22] показали, что при культивировании мезофильного метаногенного сообщества в полунепрерывном режиме ферментации с глюкозой в качестве субстрата и ГВУ 9 сут. низкий рН (4,5) не оказывал ингибирующего влияния на процесс гидрогенотрофного метаногенеза. Полученные нами результаты также показали активное образование метана в реакторе R4 даже при значениях рН менее 5,0 (4,63) при ГВУ 1,2 суток, при этом в составе биогаза было выявлено 34 об. % метана (рис. 7).

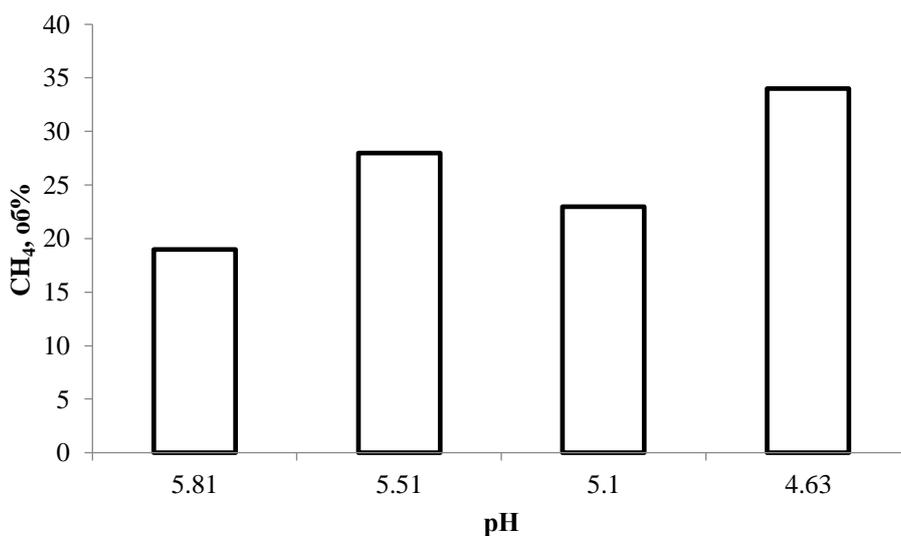


Рис. 7. Выделение метана при низких значениях рН в реакторе с предобработанной в течение 3 минут в АВС сточной воды кондитерского производства



Использование в реакторах пористого иммобилизующего материала (пенополиуретана) позволяет сделать предположение, что внутри пор существуют ниши с приемлемыми для метаногенов значениями рН – своеобразные центры инициирования метаногенеза. Наличие градиента значений рН, влажности и концентрации ЛЖК в разных зонах реактора способствуют проявлению метаногенной активности и при низких рН на выходе из реактора. К тому же известно, что как только рН достигает нейтральных значений, активность метаногенеза увеличивается в несколько раз [23]. Поэтому показатели рН ниже 5,5 не являются исчерпывающим аргументом, позволяющим сделать вывод об ингибировании активности метаногенов в реакторах непрерывного действия за счет рН. Следовательно, в реакторах непрерывного действия с иммобилизующими агентами для получения биоводорода является необходимым процесс предобработки и предварительной инактивации метаногенов. Однако из полученных результатов видно, что проведенная предварительная термическая инактивация инокулята может быть недостаточной для реакторов непрерывного действия с иммобилизующим материалом.

Проведенный эксперимент показал, что, несмотря на повышение биодоступности субстрата за счет обработки в АВС (увеличение ХПК и сахаров), оценить увеличение производства водорода было невозможно в связи с активностью метаногенов – его потребителей. Следует также отметить недостаточную эффективность метода термической предобработки инокулята с целью инактивации метаногенов, с одной стороны, и возможное создание зон активности метаногенов в порах иммобилизующего загрузочного материала (пенополиуретана), а также увеличение концентрации железа в образце после предобработки в АВС (данные не представлены), с другой стороны – как причину активности метаногенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-79-10153.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wastewater: A Potential Bioenergy Resource / J. Prakash, R. Sharma, S. Ray [et al.] // Indian J. Microbiol. – 2018. – № 58 (2). – P. 127–137.
2. Biological fermentative methane production from brown sugar wastewater in a two-phase anaerobic system / N. Li, J. Zhao, R.-N. Liu [et al.] // J. Fundam. Renewable Energy Appl. – 2015. – № 5. – DOI: 10.4172/2090-4541.1000181.
3. Farghaly, A. Inoculation of paperboard mill sludge versus mixed culture bacteria for hydrogen production from paperboard mill wastewater / A. Farghaly, A. Tawfik, A. Dania / Environ. Sci. Pollut. Res. – 2016. – № 23. – P. 3834–3346. – DOI: 10.1007/s11356-015-5652-7.
4. Intanoo, P. Hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB) with an emphasis on maximum hydrogen production / P. Intanoo, P. Chaimongkol, S. Chavadej // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – № 41. – P. 6107–6114. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.125.
5. Integrated ecotechnology approach towards treatment of complex wastewater with simultaneous bioenergy production / M. Hemalatha, J. S. Sravan, D. K. Yeruva, S. V. Mohan // Bioresour. Technol. – 2017. – Vol. 242. – P. 60–67. – DOI: 10.1016/j.biortech.2017.03.118.
6. Jaikeaw, S. Separate production of hydrogen and methane from ethanol wastewater using two-stage UASB: micronutrient transportation / S. Jaikeaw, S. Chavadej // Int. J. Chem. Mol. Eng. – 2017. – Vol. 11. – DOI: 10.1999/1307-6892/66190.



7. Continuous hydrogen production from cassava starch processing wastewater by two-stage thermophilic dark fermentation and microbial electrolysis / P. Khongkliang, P. Kongjan, B. Utarapichat // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – № 42. – P. 27584–27592. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.145.
8. Bio-hydrogen production by co-digestion of domestic wastewater and biodiesel industry effluent / J. Prakash, R. Sharma, S. K. S. Patel // *PLoS One*. – 2018. – № 13 (7). – DOI: 10.1371/journal.pone.0199059. Collection 2018.
9. Nunes Ferraz Júnior, A. D. Mesophilic hydrogen production in acidogenic packed-bed reactors (APBR) using raw sugarcane vinasse as substrate: Influence of support materials / A. D. Nunes Ferraz Júnior, C. Etchebehere, M. Zaiat // *Anaerobe*. – 2015. – № 34. – P. 94–105. – DOI: 10.1016/j.anaerobe.2015.04.008.
10. Wang, S. Enhanced hydrogen production from corn starch wastewater as nitrogen source by mixed cultures / S. Wang, T. Zhang, H. Su H // *Renew. Energy*. – 2016. – № 96. – P. 1135–1141. – DOI: 10.1016/j.renene.2015.11.072.
11. Won, S. G. Optimal operational conditions for biohydrogen production from sugar refinery wastewater in an ASBR / S. G. Won [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.071>.
12. Akinbomi, J. Enhanced fermentative hydrogen and methane production from an inhibitory fruit-flavored medium with membrane-encapsulated cells / J. Akinbomi, R. Wikandari, M. J. Taherzadeh // *Membranes*. – 2015. – № 5 (4). – P. 616–631. – <https://doi.org/10.3390/membranes5040616>.
13. Hydrogen production from processing wastewater in an anaerobic fixed bed reactor with bamboo as a support material / C. L. Andreani, D. G. Torres, L. Schultz [et al.] // *Eng. Agric.* – 2015. – № 35(3). – P. 578–587. – <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430Eng.Agric.v35n3p578-587/2015>.
14. Kirli, B. Selection of microorganism immobilization particle for dark fermentative biohydrogen production by repeated batch operation / B. Kirli B, I. K. Kapdan // *Renew. Energy*. – 2016. – № 87 (1). – P. 697–702. – <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.003>.
15. Gokfiliz, P. The effect of support particle type on thermophilic hydrogen production by mobilized batch dark fermentation / P. Gokfiliz, I. Karapinar // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – № 42 (4). – P. 2553–2561. – <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.041> 12.
16. The Start-Up of Continuous Biohydrogen Production from Cheese Whey: Comparison of Inoculum Pretreatment Methods and Reactors with Moving and Fixed Polyurethane Carriers / E. R. Mikheeva, I. V. Katraeva, A. A. Kovalev A [et al.] // *Appl. Sci.* – 2021. – № 11. – 510 p. – <https://doi.org/10.3390/app11020510>.
17. Pretreatment of second and third generation feedstock for enhanced biohythane production: Challenges, recent trends and perspectives / Sabarathinam Shanmugam, Manigandan Sekar, Ramachandran Sivaramakrishn [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46 (20). – P. 11252–11268. – DOI: [org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.083](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.083).
18. Pretreatment of polysaccharidic wastes with cellulolytic *Aspergillus fumigatus* for enhanced production of biohythane in a dual-stage process / Bikram Basak, Shouvik Saha, Pradip K. Chatterjee [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2020. – Vol. 299. – <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122592>.
19. Bio-hythane production from residual biomass of *Chlorella* sp. biomass through a two-stage anaerobic digestion / Siriporn Lunprom, Orawan Phanduang, Apilak Salakkam [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44(6). – P. 3339–3346. – <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.064>.
20. Kumari, S. Biologically pretreated sugarcane top as a potential raw material for the enhancement of gaseous energy recovery by two stage biohythane process / Sinu Kumari, Debabrata Das // *Bioresource Technology*. – 2016. – Vol. 218. – P. 1090–1097. – <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.070>.



21. Walichnowski, A. Z. Studies into the effects of cadmium and low pH upon methane production / A. Z. Walichnowski, S. G. Lawrence // Part of the Developments in Hydrobiology book series. – 1982. – Vol. 9. – P. 559–569.

22. Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process / I. S. Kim, M. H. Hwang, N. J. Jang [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2004. – Vol. 29, № 11. – P. 1133–1140.

23. Цавкелова, Е. А. Получение биогаза из целлюлозосодержащих субстратов (обзор) / Е. А. Цавкелова, А. И. Нетрусов. – Текст : непосредственный // Прикладная биохимия и микробиология. – 2012. – Том 48, № 5.

MIKHEEVA Elza Ravilevna¹, candidate of biological sciences, researcher of the laboratory of resource-saving biotechnologies; KATRAEVA Inna Valentinovna², candidate of technical sciences, associate professor of the chair of water supply, sewage, engineering ecology and chemistry; VOROZHTSOV Dmitry Leonidovich¹, candidate of chemical sciences, researcher of the laboratory of resource-saving biotechnologies

INFLUENCE OF CONFECTIONERY WASTEWATER PRETREATMENT IN A VORTEX LAYER APPARATUS ON BIOHYDROGEN PRODUCTION BY DARK ANAEROBIC FERMENTATION

¹National Research Nizhny Novgorod State University named after N. I. Lobachevsky
23, Gagarin Ave., Nizhny Novgorod, 603022, Russia

²Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering
65, Iljinskaya St., Nizhny Novgorod, 603950, Russia. Tel.: +7 (831) 430-54-79;
e-mail: eco-nngasu@yandex.ru; lab4-5@mail.ru

Key words: confectionery wastewater, biohydrogen, biogas, vortex layer apparatus, pretreatment, dark anaerobic fermentation.

The article, for the first time, presents the effect of pretreatment of real wastewater from the production of confiture in the apparatus of a vortex layer of ferromagnetic particles (ABC) on the properties of the waste and the yield of biohydrogen during anaerobic digestion in a continuous reactor with an immobilizing agent (polyurethane foam).

REFERENCES

1. Prakash J., Sharma R., Ray S., [et al.]. Wastewater: A Potential Bioenergy Resource / Indian J. Microbiol. 2018. № 58(2). P. 127–137.

2. Li N., Zhao J., Liu R.-N., [et al.]. Biological fermentative methane production from brown sugar wastewater in a two-phase anaerobic system. / J. Fundam. Renewable Energy Appl. 2015. № 5. DOI: 10.4172/2090-4541.1000181.

3. Farghaly A., Tawfik A., Danial A. Inoculation of paperboard mill sludge versus mixed culture bacteria for hydrogen production from paperboard mill wastewater. / Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. 23. 3834–3346. DOI: 10.1007/s11356-015-5652-7.

4. Intanoo P., Chaimongkol P., Chavadej S. Hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB) with an emphasis on maximum hydrogen production. / Int. J. Hydrogen Energy. 2016. № 41. P. 6107–6114. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.125.

5. Hemalatha M., Sravan J. S., Yeruva D. K., Mohan S. V. Integrated ecotechnology approach towards treatment of complex wastewater with simultaneous bioenergy production / Bioresour. Technol. 2017. Vol. 242. P. 60–67. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.03.118.



6. Jaikew S., Chavadej S. Separate production of hydrogen and methane from ethanol wastewater using two-stage UASB: micronutrient transportation. / *Int. J. Chem. Mol. Eng.* 2017. Vol. 11. DOI: 10.1999/1307-6892/66190.
7. Khongkliang P., Kongjan P., Utarapichat B. Continuous hydrogen production from cassava starch processing wastewater by two-stage thermophilic dark fermentation and microbial electrolysis. / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. № 42. P. 27584–27592. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.06.145.
8. Prakash J., Sharma R., Patel S. K. S. Bio-hydrogen production by co-digestion of domestic wastewater and biodiesel industry effluent/ *PLoS One.* 2018. № 13(7). DOI: 10.1371/journal.pone.0199059. eCollection 2018.
9. Nunes Ferraz Júnior A. D., Etchebere C., Zaiat M. Mesophilic hydrogen production in acidogenic packed-bed reactors (APBR) using raw sugarcane vinasse as substrate: Influence of support materials / *Anaerobe.* 2015. № 34. P. 94-105. DOI: 10.1016/j.anaerobe.2015.04.008.
10. Wang S., Zhang T., Su H. Enhanced hydrogen production from corn starch wastewater as nitrogen source by mixed cultures / *Renew. Energy.* 2016. № 96. P. 1135–1141. DOI: 10.1016/j.renene.2015.11.072.
11. Won SG, [et al.]. Optimal operational conditions for biohydrogen production from sugar refinery wastewater in an ASBR, *International Journal of Hydrogen Energy* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.071>.
12. Akinbomi J., Wikandari R., Taherzadeh M. J. Enhanced fermentative hydrogen and methane production from an inhibitory fruit-flavored medium with membrane-encapsulated cells. *Membranes.* 2015. № 5(4). P. 616 - 631. <https://doi.org/10.3390/membranes5040616>.
13. Andreani C. L., Torres D. G., Schultz L., [et al.]. Hydrogen production from processing wastewater in an anaerobic fixed bed reactor with bamboo as a support material. *Eng. Agric.* 2015. № 35(3). P. 578–587. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430Eng.Agric.v35n3p578-587/2015>.
14. Kirli B., Kapdan I. K. Selection of microorganism immobilization particle for dark fermentative biohydrogen production by repeated batch operation. *Renew. Energy.* 2016. № 87(1). P. 697– 702. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.003>.
15. Gokfiliz P., Karapinar I. The effect of support particle type on thermophilic hydrogen production by mobilized batch dark fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. № 42(4). P. 2553 – 2561. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.041> 12.
16. Mikheeva E. R., Katraeva I. V., Kovalev A. A., [et al.]. The Start-Up of Continuous Biohydrogen Production from Cheese Whey: Comparison of Inoculum Pretreatment Methods and Reactors with Moving and Fixed Polyurethane Carriers / *Appl. Sci.* 2021, № 11, 510 p.; <https://doi.org/10.3390/app11020510>.
17. Sabarathinam Shanmugam, Manigandan Sekar, Ramachandran Sivaramakrishn, [et al.]. Pretreatment of second and third generation feedstock for enhanced biohythane production: Challenges, recent trends and perspectives // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2021. – Vol. 46 (20). – P. 11252–11268. – DOI.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.083.
18. Bikram Basak, Shouvik Saha, Pradip K. Chatterjee, [et al.]. Pretreatment of polysaccharidic wastes with cellulolytic *Aspergillus fumigatus* for enhanced production of biohythane in a dual-stage process // *Bioresource Technology.* 2020. Vol. 299, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122592>.
19. Siriporn Lunprom, Orawan Phanduang, Apilak Salakkam, [et al.]. Bio-hythane production from residual biomass of *Chlorella* sp. biomass through a two-stage anaerobic digestion // *International Journal of Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44(6). P. 3339–3346. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.064>.
20. Sinu Kumari, Debabrata Das. Biologically pretreated sugarcane top as a potential raw material for the enhancement of gaseous energy recovery by two stage biohythane process // *Bioresource Technology.* 2016. Vol. 218. P. 1090–1097. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.070>.



21. Walichnowski A. Z., Lawrence S. G. Studies into the effects of cadmium and low pH upon methane production. / Part of the Developments in Hydrobiology book series 1982. Vol. 9. P. 559–569.

22. Kim I. S., Hwang M. H., Jang N. J., [et al.]. Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process / Int. J. Hydr. Energ. 2004. Vol. 29. № 11. P. 1133–1140.

23. Tsavkelova E. A., Netrusov A. I. Poluchenie biogaza iz tsellyulozoderzhaschikh substratov (obzor) [Obtaining biogas from cellulose-containing substrates (review)]. Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya [Applied Biochemistry and Microbiology]. 2012. Vol. 48. № 5.

© Э. Р. Михеева И. В. Катраева, Д. Л. Ворожцов, 2023

Получено: 31.03.2023 г.