

УДК 628.385

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

**АНАЭРОБНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ
С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАНОВОДОРОДНОГО БИОГАЗА (БИОГИТАНА)**

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

Россия, 603022, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, д. 23. Тел.: (831) 462-31-47; факс: (831) 462-31-47; эл. почта: biomikheeva@gmail.com

²ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет»

Россия, 603950, г. Н. Новгород, ул. Ильинская, д. 65. Тел.: (831) 430-54-87; факс: (831) 280-84-01; эл. почта: eco-nngasu@yandex.ru; lab4-5@mail.ru

Ключевые слова: двухступенчатая анаэробная ферментация, непрерывный процесс, метановодородный биогаз, биогитан, молочная сыворотка.

Представлены результаты исследования по переработке молочной сыворотки путем двухступенчатой анаэробной ферментации с получением метановодородного биогаза (биогитана). Процесс проводился при мезофильно-термофильных условиях. Суммарная эффективность снижения ХПК: при двухступенчатой анаэробной ферментации молочной сыворотки составила 99,5%: на стадии мезофильного кислотогенеза – 13,2%, а на стадии термофильного метаногенеза – 86,3%. Общий энергетический выход метановодородного биогаза составил 73,73 кДж/л•сутки, или 6,49 кДж/г ХПК при гидравлическом времени удержания в кислотогенном реакторе 8 часов и 2 суток в метаногенном реакторе. Предварительная термическая обработка (90 °С, 30 мин) мезофильного инокулята кислотогенного реактора не обеспечила полноценную инактивацию метаногенов в инокуляте.

Чрезвычайно опасным является поступление в водные объекты недостаточно очищенных сточных вод, образующихся при производстве творога, твердых сыров, казеина, так как технология их производства связана с образованием высококонцентрированного жидкого отхода – молочной сыворотки (МС), которая зачастую сбрасывается на предприятиях в систему канализации, что приводит к резкому возрастанию концентрации органических веществ в сточной воде и снижению pH до 4,5 [1]. Ежегодное производство молока в России составляет более 30 млн т, при этом удельное образование МС оценивается в 0,8-0,9 л на литр переработанного молока [2–4].

Благодаря высокому содержанию лактозы (45–50 г/л), белков (6–8 г/л), липидов (4–5 г/л), а также входящих в состав молока макро- и микроэлементов, водо- и жирорастворимых витаминов, МС можно использовать в качестве недорогого сырья для производства биотоплива, в частности метановодородного биогаза (биогитана) путем анаэробной ферментации [5].

Метан уже широко используется в промышленности и на транспорте, тогда как использование водорода в качестве возобновляемого и устойчивого топлива все еще находится в стадии разработки, в основном из-за дорогостоящего разделения,

очистки, хранения и транспортировки [6–7]. Таким образом, интересным и перспективным является сочетание преимуществ H_2 и CH_4 . Эта смесь называется гитаном (содержание H_2 от 10 до 25 %) и считается одной из основных альтернатив ископаемому топливу для современных практических применений [5–7].

Целью работы было получение метановодородного биогаза (биогитана) из молочной сыворотки методом двухступенчатого анаэробного сбраживания.

Материалы и методы

Нативная МС от производства творога была взята на одном из молокозаводов Нижегородской области. Ее физико-химические свойства представлены в работе Михеевой Э. Р. и соавт. [7]. Для экспериментов использовали МС с $XPK_{исх} = 9\ 200$ мг/л.

Автоматизированная установка (рис. 1) включала два аппарата из полипропилена, имеющих рабочий объем жидкости 900 мл. Аппараты работали как затопленные биофильтры со скоростью восходящего потока жидкости 3 м/ч, которая создавалась с помощью насоса рециркуляции. В качестве загрузочного материала, размещенного на полиэтиленовой сетке, были использованы кусочки полиуретановой пены размером $0,9 \times 0,9 \times 0,9$ см. Кислотогенный аппарат (RH) работал при мезофильных условиях (37 ± 1) °С с гидравлическим временем удержания (ГВУ) 10 ч, метаногенный реактор (RM) – в термофильном режиме (55 ± 1) °С с ГВУ 2 суток. Для RH был использован инокулят из анаэробного реактора, в котором проводился процесс непрерывного темного анаэробного сбраживания МС, инактивацию метаногенов проводили термически (90 °С, 30 мин). В RM был загружен инокулят из анаэробного аппарата, в котором шел процесс анаэробного сбраживания комбикорма в термофильном режиме.

Объемное производство биогаза в реакторах измеряли счетчиками газа *MilliGascupper (Ritter, Германия)*. Определение газового состава H_2 , CO_2 и CH_4 проводили методом газовой хроматографии (*Shimadzu GC-2010*), содержание ХПК – арбитражным методом, для определения pH использовался pH-метр *WTW pH 3110 SET*.

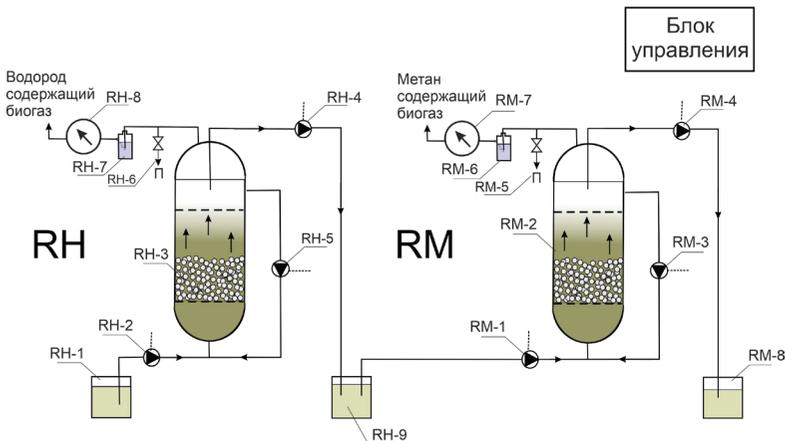


Рис. 1. Схема лабораторной установки: RH – аппарат кислого брожения: RH-1 – емкость с исходным субстратом; RH-2 – насос подачи субстрата; RH-3 – корпус аппарата с загрузочным материалом; RH-4 – насос откачки сброженного субстрата; RH-5 – насос рециркуляции; RH-6 – пробоотборник биогаза; RH-7 – гидрозатвор; RH-8 – счетчик биогаза; RH-9 – емкость сброженного субстрата после кислого брожения; RM – аппарат метанового брожения: RM-1 – насос подачи субстрата; RM-2 – корпус аппарата с загрузочным материалом; RM-3 – насос рециркуляции; RM-4 – насос откачки сброженного субстрата; RM-5 – пробоотборник биогаза; RM-6 – гидрозатвор; RM-7 – счетчик биогаза; RM-8 – емкость сброженного субстрата после метанового брожения



Результаты и их обсуждение

В течение первых 5 суток (период адаптации реактора) протекания процесса анаэробного сбраживания в реакторе РН наблюдали снижение скорости образования биогаза и, соответственно, скорости образования водорода (рис. 2). На 6-е сутки эксперимента в составе биогаза было выявлено 12 об% метана, несмотря на то что предварительно была проведена термическая инактивация метаногенов в инокуляте. За счет резкого кратковременного увеличения нагрузки на аппарат (ГВУ 6 ч) удалось быстро снизить содержание метана в биогазе, на 10-е сутки его количество составило 4 об%. Состав биогаза в процессе анаэробного сбраживания в кислотогенном аппарате РН был следующим: 25–31 об% водорода, 69–75 об% углекислого газа, 0–12 об% метана.

В период адаптации реактора к подаваемому субстрату в первые 3 суток значение рН постепенно снижалось с 5,60 до 5,32, затем оно поднялось и оставалось на уровне 5,75–5,83. В период резкого подъема нагрузки на реактор РН рН снизилось до минимального значения 4,21, затем увеличилось и стабилизировалось в дальнейшем на уровне $5,65 \pm 0,05$.

На стадии кислого брожения в реакторе РН средняя скорость образования водорода составляла 786 мл/л·сутки, выход водорода 35 мл/г ХПК, а его содержание в составе биогаза составило в среднем 28,6 %. Значение ХПК на данной ступени снизилось на 13,2 %.

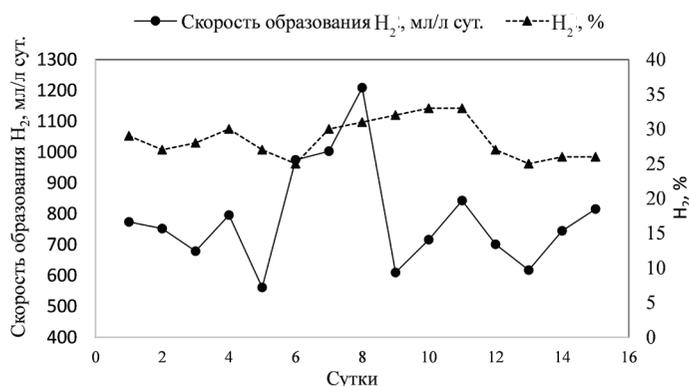


Рис. 2. Скорость образования водорода (мл H_2 /л сутки) в реакторе кислого брожения РН и его содержание в биогазе (%)

Процесс метанового брожения (вторая ступень процесса анаэробной ферментации) проводили в реакторе РМ с ГВУ 2 суток, в который подавался сброженный субстрат после РН аппарата с ХПК = 8 200 мг/л, нагрузка составляла 4,1 кг ХПК/м³·сутки. Процесс метанообразования был стабильным, среднее значение рН составляло 8,68, содержание метана в биогазе 74,5 % (рис. 3). Скорость метанообразования постепенно увеличивалась и стабилизировалась на уровне 1 560 мл CH_4 /л·сутки. Эффективность удаления ХПК на второй ступени составила 86,3 %.

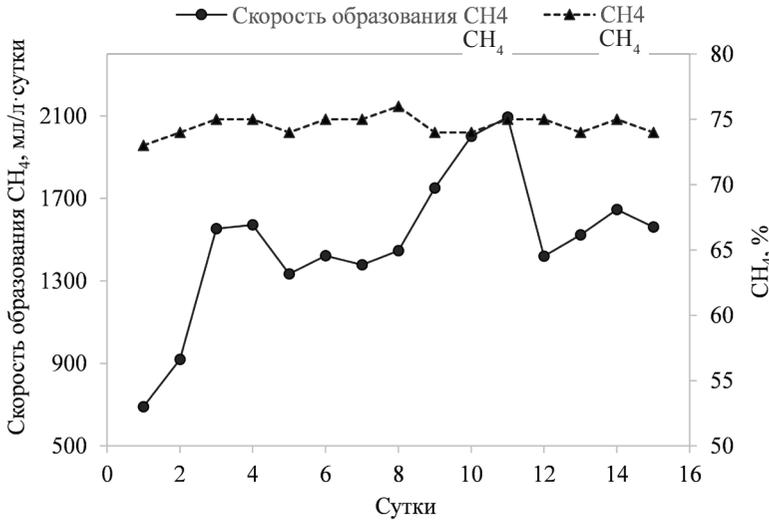


Рис. 3. Скорость образования метана (мл CH₄/л сутки) в реакторе метанового брожения RM и его содержание в биогазе (%)

Таким образом, в результате проведенного эксперимента суммарная эффективность снижения ХПК в процессе двухступенчатой анаэробной ферментации молочной сыворотки составила 99,5 %. Общий энергетический выход метановодородного биогаза составил 73,73 кДж/л·сутки, или 6,49 кДж/г ХПК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-10153).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Матейко, Н. В. Анализ сточных вод молочной отрасли / Н. В. Матейко. – Текст : непосредственный // Репозиторий БНТУ. – 2017. – С. 155–160.
2. Очистка сточных вод предприятий мясной и молочной промышленности / С. М. Шифрин, П. В. Иванов, Б. Г. Мишуков, Ю. А. Феофанов. – Москва : Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 272 с. – Текст : непосредственный.
3. Свириденко, Ю. Я. Использование молочной сыворотки и локальная очистка стоков / Ю. Я. Свириденко, Э. Ф. Кравченко, О. А. Яковлева. – Текст : непосредственный // Молочная промышленность. – 2008. – № 11. – С. 58–60.
4. Сакаш, Г. В. Очистка сточных вод предприятий по переработке молока / Г. В. Сакаш, А. Ф. Колова, Т. Я. Пазенко. – Текст : непосредственный // Вестник Красноярского университета. – 2016. – № 8. – С. 97–102.
5. Controlling methane and hydrogen production from cheese whey in an EGSB reactor by changing the HRT / Ramos L. R., Menezes C. A., Soares L. A., Sakamoto I. K., Amâncio Varesche M. B., Silva E. L. // Bioprocess and Biosystems Engineering. – 2019. – doi.org/10.1007/s00449-019-02265-9.
6. States and challenges for high-value biohythane production from waste biomass by dark fermentation technology / Liu Z, Zhang C, Lu Y, Wu X, Wang L, Wang L, Han B, Xing X. H. // Bioresources Technol. – 2013. – № 135. – P. 292–303.
7. The Start-Up of Continuous Biohydrogen Production from Cheese Whey: Comparison of Inoculum Pretreatment Methods and Reactors with Moving and Fixed Polyurethane Carriers/ Mikheeva E. R., Katraeva I. V., Kovalev A. A., Kovalev D. A., Nozhevnikova A. N.,



Panchenko V., Ugo Fiore, Litti Y. V. // Appl. Sci. – 2021. – № 11(2). – P. 510. – <https://doi.org/10.3390/app11020510>.

MIKHEEVA Elza Ravilevna¹, candidate of biological sciences, researcher, 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, laboratory of resource-saving biotechnologies

ANAEROBIC DIGESTION OF MILK WHEY FOR METHANE-HYDROGEN BIOGAS (BIOHYTHANE) PRODUCTION

¹Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

23, Gagarin Ave., Nizhny Novgorod, 603022, Russia. Tel.: +7 (831) 462-31-47; fax: +7 (831) 462-31-47; e-mail: biomikheeva@gmail.com

²Nizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering

65, Iljinskaya St., Nizhny Novgorod, 603950, Russia. Tel.: +7 (831) 430-54-87; fax: +7 (831) 280-84-01; e-mail: eco-nngasu@yandex.ru; lab4-5@mail.ru

Key words: two-step anaerobic digestion, continuous process, methane-hydrogen biogas, biohythane, milk whey.

The article presents the results of a study on the processing of whey by two-stage anaerobic fermentation with the production of methane-hydrogen biogas (biohythane). The process was carried out under mesophilic-thermophilic conditions. The total efficiency of COD reduction during two-stage anaerobic fermentation of whey was 99,5 %: at the stage of mesophilic acidogenesis – 13,2 %, and at the stage of thermophilic methanogenesis – 86,3 %. The total energy yield of methane-hydrogen biogas was 73,73 kJ/l•day, or 6,49 kJ/g COD, with a hydraulic retention time in the acid reactor of 8 hours and 2 days in the methanogenic reactor. Preliminary heat treatment (90 °C, 30 min) of the mesophilic inoculum of the acidogenic reactor did not provide complete inactivation of methanogens in the inoculum.

REFERENCES

1. Mateyko N. V. Analiz stochnykh vod molochnoy otrasli [Dairy Wastewater Analysis] // Repozitory BNTU (Belorus. nats. tekhnich. un-t) [BNTU repository]. – 2017. – P. 155–160.
2. Shifrin S. M., Ivanov P. V., Mishukov B. G., Feofanov Yu. A. Ochistka stochnykh vod predpriyatiy myasnoy i molochnoy promyshlennosti [Wastewater treatment for meat and dairy industries]. – Moscow: Lyogkaya i pischevaya promyshlennost, 1981, 272 p.
3. Sviridenko Yu. Ya., Kravchenko E. F., Yakovleva O. A. Ispolzovanie molochnoy syvorotki i lokalnaya ochistka stokov [Use of whey and local wastewater treatment] // Molochnaya promyshlennost [Dairy industry]. – 2008. – № 11. – P. 58–60.
4. Sakash G. V., Kolova A. F., Pazenko T. Ya. Ochistka stochnykh vod predpriyatiy po pererabotke moloka [Wastewater treatment of milk processing enterprises] // Vestnik Krasnoyarskogo Universiteta [Bulletin of the Krasnoyarsk University]. – 2016. – № 8. – P. 97–102.
5. Ramos L. R., Menezes C. A., Soares L. A., Sakamoto I. K., Amâncio Varesche M. B., Silva E. L. Controlling methane and hydrogen production from cheese whey in an EGSB reactor by changing the HRT / Bioprocess and Biosystems Engineering. 2019. doi.org/10.1007/s00449-019-02265-9.
6. Liu Z., Zhang C., Lu Y., Wu X., Wang L., Wang L., Han B., Xing X. H. States and challenges for high-value biohythane production from waste biomass by dark fermentation technology / Bioresour Technol. 2013. 135. – P. 292–303.



7. Mikheeva E. R., Katraeva I. V., Kovalev A. A., Kovalev D. A., Nozhevnikova A. N., Panchenko V., Ugo Fiore, Litti Y. V. 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(2), P. 510; <https://doi.org/10.3390/app11020510>.

© Э. Р. Михеева, И. В. Катраева, Д. Л. Ворожцов, 2022

Получено: 24.01.2022 г.