УДК 579.62

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДВУХФАЗНОГО АНАЭРОБНОГО СБРАЖИВАНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОЙ ФРАКЦИИ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ, ПРЕДОБРАБОТАННЫХ В АППАРАТЕ ВИХРЕВОГО СЛОЯ

© 2020 г. Э. Р. Михеева¹, И. В. Катраева², Д. Л. Ворожцов¹, Ю. В. Литти^{3, *}, А. Н. Ножевникова³

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород, 603950 Россия

²Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, Н. Новгород, 603950 Россия ³Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, Федеральный исследовательский центр "Фундаментальные основы биотехнологии" Российской академии наук, Москва, 119071 Россия

> *e-mail: litty-yuriy@mail.ru Поступила в редакцию 20.03.2020 г. После доработки 19.06.2020 г. Принята к публикации 02.07.2020 г.

Предварительная обработка органической фракции твердых коммунальных отходов (**ОФ-ТКО**) – необходимая стадия процесса для ускорения анаэробного сбраживания, которая позволяет избежать быстрого закисления и ингибирования метаногенеза. Впервые показано влияние предобработки в аппарате вихревого слоя (**ABC**) на физико-химические свойства и характеристики анаэробного термофильного двухфазного сбраживания **ОФ-ТКО**. Предобработка в ABC приводила к снижению содержания жира, увеличению рН, небольшому увеличению содержанию белка в расчете на сухое вещество, изменению плотности и содержания сухих веществ. Обработка **ОФ-ТКО** в ABC в течение 2 мин позволяла увеличить удельный выход биогаза и метана на 11.6 и 15.8% соответственно.

Ключевые слова: органическая фракция твердых коммунальных отходов, аппарат вихревого слоя, предварительная обработка, двухфазная анаэробная ферментация, термофильный процесс, биогаз **DOI:** 10.31857/S0555109920060112

С ростом населения Земли проблема переработки и утилизации твердых коммунальных отходов (ТКО) становится все более актуальной. Микробиологическая переработка органической фракции твердых коммунальных отходов (ОФ-ТКО), состоящей в основном из пищевых отходов и бумаги, является более привлекательным и экологичным подходом, по сравнению с термохимической конверсией или захоронением на полигонах ТКО. Компостирование – наиболее часто используемый вариант переработки ТКО не только в России, но и других развитых странах США, Англия, Франция и др. [1, 2]. Однако длительность процесса, влияние на изменение климата за счет выделения СО₂, метана, а также пахучих летучих органических соединений и возможное распространение патогенных микроорганизмов являются основными проблемами компостирования. В Европейских странах все большее внимание стали уделять анаэробным процессам переработки биоотходов, поскольку они позволяют исключить упомянутые выше негативные последствия процесса компостирования и получить энергию и биоудобрение [3].

Традиционно, анаэробное сбраживание в метантенках осуществляется в условиях высокой влажности (содержание сухих веществ не более 15%) сбраживаемой массы и применяется для переработки жидких отходов, таких как сточные воды, осадки сточных вод, животноводческие стоки и стоки скотобоен. Для переработки сухих и полусухих отходов, в частности ОФ-ТКО, более перспективной является технология твердофазной анаэробной ферментации, которая проводится при влажности не более 85%. По сравнению с жидкофазной анаэробной ферментацией ОФ-ТКО, твердофазная имеет ряд преимуществ: для переработки одного и того же количества отхода требуется реактор меньшего объема, при этом получаемое биоудобрение имеет меньшую влажность, что облегчает его дальнейшую переработку (не требуется обезвоживание), ниже затраты энергии на обогрев системы, нет необходимости проводить очистку иловых вод метантенков [4, 5].

Пищевые отходы, входящие в состав ОФ-ТКО, содержат натуральные волокна, углеводы, белки, жиры и липиды, витамины и минеральные вещества [6]. Помимо пищевых отходов, ОФ-ТКО содержит бумагу, картон, растительные остатки. Фракционный и компонентный состав ОФ-ТКО очень неоднороден, является специфичным для разных регионов, а это существенно влияет на биохимические характеристики и, следовательно, на процесс микробиологической трансформации ОФ-ТКО [7]. Для снижения неоднородности состава и увеличения доступности субстрата для биодеградации микроорганизмами подбираются и изучаются различные способы предобработки ОФ-ТКО.

В настоящее время можно выделить четыре основных типа предварительной обработки органических отходов [8]: 1) физические и механические методы, изменяющие в первую очередь физические свойства образца (размер частиц, вязкость, плотность и т.д.); 2) термические методы – наиболее простые и быстрые, позволяющие растворить сахара, обеспечить более однородную массу, дезактивировать опасные и нежелательные микроорганизмы; 3) химические методы – тоже достаточно быстрые, но требующие специальной оптимизации в зависимости от субстрата, поскольку в результате обработки могут образоваться соединения (например, фенольные или фурановые вещества), ингибирующие метаногенное микробное сообщество; 4) биологическая обработка – как правило наиболее медленный процесс из-за конкуренции внесенных в отход и аборигенных микроорганизмов, содержащихся в самом отходе. Альтернативой могут быть ферментные препараты, которые, однако, достаточно дороги. Кроме перечисленных методов все больший интерес вызывают комбинированные методы: термохимические, термомеханические и др. [9]. Однако в настояшее время сведений о каком-либо наиболее эффективном и универсальном методе предобработки ОФ-ТКО нет.

ОФ-ТКО содержит большое количество легкоразлагаемых органических веществ, которые быстро трансформируются в летучие жирные кислоты (**ЛЖК**) на начальной стадии анаэробного сбраживания, что может привести к резкому падению рН и ингибированию процесса метаногенеза. Использование двухфазной системы с разделением процессов гидролиза и кислотогенеза от стадии метаногенеза помогает избежать органических перегрузок в метаногенном процессе и тем самым повысить удельную метаногенную активность. Такая организация анаэробного процесса отличается стабильностью, увеличением выхода биогаза и более полным разложением органического вещества [10–12].

Для увеличения эффективности двухфазного анаэробного сбраживания ОФ-ТКО был использован новый способ механической предобработки ОФ-ТКО в аппарате вихревого слоя (АВС) ферромагнитных частиц [13]. АВС в настоящее время считается одним из наиболее перспективных и эффективных типов оборудования для измельчения [14]. Аппарат используется в производстве строительных материалов, порошков, пигментов [14], он показал свою эффективность также для предобработки осадка сточных вод [15]. Принцип функционирования АВС достаточно прост. Измельчение осуществляется ферромагнитными рабочими телами цилиндрической формы (стальные иглы), 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 ферромагнитные тела, 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 АВС. Кроме того в процессе обработки в аппарате происходит нагревание образца, что, с одной стороны способствует его обеззараживанию, с другой - позволяет подогреть его до необходимой температуры перед подачей в анаэробный реактор, что исключает температурный шок и способствует стабильной работе метаногенного микробного сообщества.

Цель работы — исследование основных характеристик процесса двухфазного анаэробного термофильного сбраживания ОФ-ТКО и влияния предобработки в ABC на физико-химические свойства сбраживаемого субстрата.

МЕТОДИКА

Объекты исследования. В качестве образца ОФ-ТКО использовали модельный субстрат, который содержал (мас. %): фрукты — 1.4, картофель — 29, капуста — 2.7, картон — 3.3, крупа — 19.5, скорлупа яичная — 0.9, хлеб — 7.4, мясо — 15.5, кофе — 0.9, рыба — 4.6, творог — 4.6, чай (заварка) — 10.2. Состав модельного субстрата был выбран, исходя из данных о составе ОФ-ТКО, характерного для России [3]. Предварительно образец ОФ-ТКО был измельчен вручную (нож, ножницы) и гомогенизирован с помощью ручного перемешивания.

Модельный образец ОФ-ТКО имел следующие характеристики: содержание сухих веществ (CB) – 36% и органических сухих веществ (оCB) – 84% CB. Для изучения процесса анаэробного сбраживания ОФ-ТКО разбавляли водопроводной водой до содержания CB_{исх} – 29.7% и оCB_{исх} – 95.1% CB. Образец ОФ-ТКО (150–180 г) подвергали обработке в АВС ("Регионметтранс", Нижний Новгород, Россия) в течение 2, 4, 6, 8 и 10 мин. Условия обработки были следующие: U = 180 B, I = 52 A, f = 65 Гц, использовались ферромагнитные тела 3.5×35 мм в количестве 98 шт.

В качестве инокулята (источника метаногенного сообщества микроорганизмов) использовали анаэробный ил из лабораторного реактора, в котором стабильно протекал процесс анаэробного термофильного сбраживания комбикорма (КК-65). Инокулят имел следующие характеристики: СВ–3%, оСВ–69.8 % СВ, рН водной суспензии 7.78. Инокулят предварительно подвергался дображиванию при (57 ± 1)°С в течение недели.

Постановка эксперимента. Процесс лвухфазного термофильного анаэробного сбраживания проводили в стеклянных флаконах объёмом 200 мл. Во флаконы вносили 100 мл инокулята, а также 6 г ОФ-ТКО, обработанного в АВС в течение 2 мин. В качестве контроля (К) использовали ОФ-ТКО, не обработанный в АВС. ОФ-ТКО предварительно помещали в мешочки из перфорированного нейлона и подвешивали над инокулятом, как показано на рис. 1. Соотношение субстрата (твердая фаза в мешочке) к инокуляту (жидкая фаза на дне флакона) опытных смесях составляло в $oCB_{O\Phi-TKO}/oCB_{инокулята}$ (*S/X*) = 0.81. Для создания анаэробных условий, флаконы продували азотом и герметично закупоривали резиновыми пробками. Флаконы инкубировали без перемешивания при 57°С в течение 34 сут. Регулярно, один раз в сутки, орошали содержащуюся в мешочках ОФ-ТКО инокулятом путем встряхивания вручную содержимого флакона. Ежесуточно измеряли объем образующегося биогаза. Периодически, раз в 3-4 сут, отбирали пробы образующегося биогаза для анализа содержания CH₄ и CO₂, а также пробы жидкой фазы для анализа содержания ЛЖК. Эксперименты ставили в двух повторностях.

Аналитические методы. Для измерения объёма образующегося биогаза использовали волюметрический метод (вытеснение воды) [16]. Состав биогаза определяли с использованием газового хроматографа GC-2010 Plus ("Shimadzu", Япония).

Содержание общего углерода ($C_{oбщ}$) и общего азота ($N_{oбш}$) определяли на элементном анализаторе Vario EL cube ("Elementar", Германия).

Количество и состав ЛЖК, накапливающихся в жидкой фазе флакона, определяли на хроматомасс-спектрометре GCMSQP2010 Ultra ("Shimadzu", Япония), созданного на базе хроматографа GC-2010 Plus ("Shimadzu") и нового сверхбыстрого квадрупольного масс-селективного детектора. Жидкую пробу образца сброженной массы центрифугировали при 4200 об./мин в течение 5 мин и фильтровали через шприцевые фильтры с



Рис. 1. Схема эксперимента по анаэробному сбраживанию ОФ-ТКО. В анаэробном реакторе (1) происходит двухфазное анаэробное сбраживание ОФ-ТКО, образующийся биогаз поступает в сосуд с соленой водой 5 M NaCl (2), которая вытесняется во флакон 3. Объем вытесненной воды соответствует объему образовавшегося биогаза.

диаметром пор 0.45 мкм. Пробу объемом 0.2 мкл вводили в инжектор хромато-масс-спектрометра. Испарение анализируемого вещества происходило в потоке газа-носителя (гелий 6.0) при температуре 250°С. Далее, компоненты образца разделялись на капиллярной хроматографической колонке ZB-FFAP в течение 19 мин. Обработку результатов хромато-масс-спектрометрического анализа проводили с использованием программного обеспечения Shimadzu (GCMS Solution ver. 4.11). ЛЖК идентифицировали с помощью базы данных NIST 11. Концентрацию ЛЖК в пробах жидкой фазы флаконов определяли по площадям хроматографических пиков в режиме селективного мониторинга выбранных ионов, относящихся к наиболее интенсивным линиям в массспектрах определяемых веществ, методом внутреннего стандарта.

Содержание сухого вещества (**CB**) определяли после высушивания образцов до постоянной массы при 105°С. Зольный остаток определяли при сжигании сухого образца в муфельной печи при 650°С. Содержание органического сухого вещества (**oCB**) рассчитывали, как разницу между CB и зольным остатком. Расчет удаленного оCB (оCB_{уд}) осуществляли по формуле:

$$oCB_{yx} (\% CB) =$$

= $oCB_{ucx} (\% CB) - oCB_{KOHeqH} (\% CB)$,

где оСВ_{исх}(% СВ) — исходное содержание оСВ в ОФ-ТКО после обработки в АВС (до обработки в АВС — для контрольного образца ОФ-ТКО), оСВ_{конечн}(% СВ) — содержание оСВ в ОФ-ТКО после окончания эксперимента по двухфазному термофильному анаэробному сбраживанию.

том 56 № 6 2020



Рис. 2. Внешний вид образцов ОФ-ТКО до и после обработки в ABC: 1 - контроль, исходный образец ОФ-ТКО, 2 - 2 мин обработки, 3 - 4 мин, 4 - 6 мин, 5 - 8 мин, 6 - 10 мин обработки в ABC.



Рис. 3. Содержание CB (%) и оCB (%) в образце ОФ-ТКО до (К – контроль) и после обработки в ABC: I - CB (%), II - oCB (%).

Плотность ОФ-ТКО до и после обработки в ABC определяли согласно ГОСТ Р 55450-2013, основанном на измерении массы ОФ-ТКО в предварительно взвешенном контейнере известной вместимости. Внешний вид образца ОФ-ТКО до и после обработки в ABC оценивали визуально. pH образца ОФ-ТКО измеряли согласно ГОСТ 26423-85, предварительно разбавив ОФ-ТКО дистиллированной водой в соотношении 1 : 5 по массе. Содержание аммонийного азота определяли фотометрическим методом с реактивом Несслера, согласно ГОСТ 26716-85. Содержание органического азота проводили методом Кьельдаля, согласно ГОСТ 26715-85. Определение содержания жира проводили путем его экстракции петролейным эфиром в экстракционном аппарате Сокслета и последующем взвешивании, согласно ГОСТ 15113.9-77. Измерения проводили в 2-кратной повторности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние обработки в ABC на физико-химические свойства ОФ-ТКО. В результате обработки в ABC наблюдали изменение внешнего вида образцов ОФ-ТКО. Чем дольше осуществлялась обработка в ABC, тем более гомогенной становилась смесь, при этом цвет образцов изменялся от желто-коричневого до серо-черного (рис. 2). Изменение цвета было вызвано механическим разрушением и, возможно, частичным гидролизом компонентов ОФ-ТКО, а также небольшим увеличением содержания в ОФ-ТКО железа за счет соударения и истирания ферромагнитных частиц в процессе работы ABC, как было показано ранее [13].

Плотность контрольного образца (необработанный, исходный образец ОФ-ТКО) составляла 0.904-0.914 г/см³. После 2 и 4 мин обработки в АВС наблюдали увеличение плотности образцов ОФ-ТКО, которая составила 0.978 - 1.054 г/см³, в то же время после 6 и 8 мин обработки плотность значительно уменьшилась (0.768-0.790 г/см³). Таким образом, относительно кратковременная обработка в АВС вызывала незначительное уплотнение образцов ОФ-ТКО, при более продолжительной обработке они становились более рыхлыми. Следует также отметить, что с увеличением продолжительности обработки возрастала температура образцов: после 2 мин до 48-50°С, после 4 мин до 58-60°С, после 6 мин до 72-74°С; после 8 мин до 84-85°С и после 10 мин до 90-93°С. Влажность образцов увеличивалась после 4 и 6 мин обработки в АВС по сравнению с контрольным образцом (ОФ-ТКО без обработки), а после 8 и 10 мин она стала уменьшаться, вероятно, из-за значительного нагрева образцов ОФ-ТКО. Изменение содержания оСВ коррелировало с изменением содержания СВ в обрабатываемых образцах (рис. 3).

Обработка образца ОФ-ТКО в ABC способствовала увеличению pH его водной вытяжки с 4.54 ± 0.02 в контроле, до 5.99 ± 0.01 после 10 мин обработки. Это могло быть вызвано частичным разложением азотистых органических соединений и высвобождением аммонийного азота, который подщелачивает среду. В результате предобработки образца ОФ-ТКО в ABC изменения соотношении общего углерода к общему азоту, существенно влияющего на AC [5, 6], не было выявлено, оно составляло от 13.5 до 14.3. При этом, массовая доля общего углерода в образце составила 50 \pm 5% CB, а общего азота $-3.7 \pm 0.4\%$ CB. Обработка в ABC приводила к незначительному увеличению содержания белков в сухом веществе при увеличении времени обработки в ABC: содержание белка в образце ОФ-ТКО без обработки в ABC составляло в % от CB – 21.4 \pm 1.9, после 4 мин обработки – 23.2 \pm 2.0; после 8 – 23.4 \pm 2.0 и после 10 мин – 24.0 \pm 1.9% CB. Наблюдаемое повышение после 8 и 10 мин предобработки в ABC, возможно, связано с методом расчета, в котором учитывалось содержание CB в пробе, а оно, вследствие нагрева и снижения влажности, увеличивалось, то есть происходило концентрирование образца.

Содержание жира в образце ОФ-ТКО уменьшилось в 4.25 раза после 2 мин обработки в ABC. Дальнейшее увеличение времени обработки в ABC не оказывало существенного влияния на содержание жира в образце (рис. 4).

Таким образом, предобработка в ABC образца ОФ-ТКО приводила к снижению содержания жира, увеличению pH, небольшому увеличению содержания белка в расчете на CB, к изменению влажности и содержанию CB. Содержание оCB увеличивалось после 2, 8 и 10 мин предобработки и уменьшалось после 4 и 6 мин по сравнению с контролем. Плотность образца также изменялась, причем уменьшалась после 6 и 8 мин обработки и увеличивалась после 2 и 4 мин. Следовательно, уже после 2 мин предобработки в ABC наблюдали как визуальные изменения, так и изменения физикохимических свойств образцов ОФ-ТКО.

Влияние предобработки ОФ-ТКО в АВС на стабильность, биохимический метановый потенциал и на скорость анаэробного двухфазного сбраживании в термофильном режиме. Для создания двухфазной системы анаэробного сбраживания процессы гидролиза и кислотогенеза пространственно отделяют от процесса метаногенеза, обычно в двух или более реакторах. Удачным примером таких систем являются: Biocel (Нидерланды), SEBAC (США), APS (США), Bekon (Германия), в которых твердые органические отходы помещают в анаэробные реакторы периодического действия и орошают водой (перколятом) для увеличения влажности твердых отходов. Перколят растворяет и вымывает из толши отхода накапливаемые ЛЖК и рециркулируется обратно в толщу отхода, предварительно проходя очистку в анаэробном метаногенном реакторе (например, биофильтре). Помимо увлажнения твердого отхода, рециркуляция перколята позволяет постоянно инокулировать (вносить) метаногенные микроорганизмы из метаногенного реактора в толщу отхода в твердофазном реакторе, постепенно переводя его на режим метаногенного сбраживания. Таким образом, использование двухфазных систем позволяет избежать проблемы необратимого закисления реакто-



Рис. 4. Массовая доля жира в образце ОФ-ТКО до (контроль) и после обработки в ABC.

ров за счет избыточного накопления ЛЖК [3-5, 10-12].

В работе пространственное разделение процессов кислотогенеза и метаногенеза было оригинально реализовано в одном реакторе. В толще ОФ-ТКО (твердой фазе), содержащемся в подвешенном мешочке, происходили преимущественно процессы образования ЛЖК, которые вымывались в жидкую фазу, находящуюся на дне реактора (флакона). В жидкой фазе, содержащей метаногенное сообщество микроорганизмов, происходил процесс метаногенеза.

Для анализа влияния предобработки OФ-ТКО в ABC на характеристики метанового сбраживания использовали образец ОФ-ТКО, обработанный в течение 2 мин. Этого времени было достаточно для существенного изменения физико-химических характеристик (рис. 3, 4), а также довольно высокого повышения температуры отхода (до 48°С), необходимого для проведения термофильного режима анаэробного сбраживания (50-57°С). Результаты, полученные ранее [17], показали, что для жидкофазного анаэробного сбраживания модели ОФ-ТКО наиболее экономически целесообразным являлось время предварительной обработки в АВС, равное 0.5 мин, так как прирост выхода метана при большей длительности обработки был не существенен.

На рис. 5 и 6 представлены среднесуточная скорость выделения и общий объем выделившегося биогаза (смесь метана и углекислого газа). Скорость выделения биогаза при двухфазном анаэробном сбраживании ОФ-ТКО, предварительно обработанного в ABC, в первые сутки эксперимента значительно превышала таковые в контрольном образце без обработки. Это объяснялось созданием более благоприятных условий для микроорганизмов-гидролитиков и бродильщиков в толще ОФ-ТКО в случае предварительной обработки образца в ABC. Гидролитики и бродильщики образуют субстраты (водород и ЛЖК), которые потребляются затем синтрофными бактериям и ме-



Рис. 5. Изменение скорости выделения биогаза $(m\pi/cyt)$ при анаэробном сбраживании ОФ-ТКО без обработки (1) и обработанного в АВС в течение 2 мин (2).



Рис. 6. Динамика образования биогаза (1, 2) и метана (3, 4) при анаэробном сбраживании ОФ-ТКО без обработки (1, 3) и обработанного в АВС в течение 2 мин (2, 4).

таногенами, преимущественно находящимися в жидкой фазе, с образованием биогаза. На 8 сут скорость образования биогаза снижалась, олнако содержание метана в нем было одинаково высоким и в контрольном, и в обработанном в АВС образце ОФ-ТКО: для необработанного — 67.6 об. %, для обработанного в ABC – 65.6 об. %. С 12 по 14 сут скорость образования биогаза снова увеличивалась. На 14 сут рН становился щелочным во всех флаконах: для необработанного ОФ-ТКО – 8.45, для обработанного в АВС - 8.03. Эти значения находились за пределами допустимого диапазона рН 6.8-7.4, при котором можно говорить о стабильном протекании процесса анаэробного сбраживания [18]. В то же время в литературе встречаются работы. в которых при более высоких рН (более 7.7) процесс метаногенеза был стабилен [19].

На 21 сут скорость образования биогаза начинала расти, а содержание метана в биогазе достигало максимума 76.3 и 72.3 об. % для необработанного и обработанного в АВС ОФ-ТКО, соответственно. Небольшое увеличение скорости наблюдали на 31 сут, однако при этом содержание метана в газе снижалось: для необработанного ОФ-ТКО – до 57.3 об. %, для обработанного в АВС-до 59.0 об. %. Общее количество образовавшегося биогаза и метана за 34 сут анаэробной ферментации составило: для необработанного ОФ-ТКО -1.54 и 0.84 л/г оСВ_{исх}, для обработанного в ABC — 1.72 и 0.97 л/г о CB_{ucx} , соответственно. Таким образом, обработка ОФ-ТКО в АВС способствовала увеличению производительности анаэробной двухфазной ферментации. Так, удельный выход биогаза увеличивался на 11.6%, метана на 15.8% (табл. 1).

Необходимо отметить, что удаление сухого органического вещества в обработанных в ABC ОФ-ТКО было ниже (14.6%), чем в контроле (20.3%). Вероятно, это объясняется особенностью методики определения сухого вещества. Так, в результате обработки в ABC часть компонентов ОФ-ТКО, в частности жиры (рис. 4), разлагались на более простые и, вероятно, летучие компоненты, например органические кислоты, которые при нагревании улетучивались и не учи-

Таблица 1. Производительность двухфазного анаэробного сбраживания ОФ-ТКО

Биогаз, метан	ОФ-ТКО без обработки (контроль)	ОФ-ТКО, обработанный в АВС в течение 2 мин (изменение по сравнению с контролем, %)		
Биогаз, л/г оСВ _{исх}	1.54	1.72 (11.6)		
Метан, л/г оСВ _{исх}	0.84	0.97 (15.8)		
Биогаз, л/г оСВ _{уд}	17.0	39.3 (131)		
Метан, л/г оСВ _{уд}	9.3	22.3 (140)		

Образец	Концентрация ЛЖК, мг/л						
	14 сут			31 сут			
	уксусная	пропионовая	масляная	уксусная	пропионовая	масляная	
ΟΦ-ΤΚΟ	309.9	23.3	15.8	117.1	9.2	2.8	
ОФ-ТКО + ABC 2 мин*	604.3	72.5	37.61	241.8	13.6	1.9	

Таблица 2. Содержание летучих жирных кислот в жидкой фазе

тывались в расчете сухого вещества. В то же время, летучие продукты разложения жиров и других компонентов в результате анаэробного сбраживания превращались в биогаз. Разница между удельным выходом биогаза и метана в расчете на удаленное оСВ при сбраживании необработанного и обработанного в АВС ОФ-ТКО была достаточно высокой и составляла 131% для биогаза и 140% для метана (табл. 1).

Концентрация ЛЖК, являющаяся одним из основных индикаторов стабильности процесса анаэробного сбраживания [20], в жидкой фазе была в пределах нормы. Причем и в контрольных, и в опытных флаконах основной ЛЖК была уксусная кислота, а пропионовая и масляная кислоты присутствовали в небольших количествах (табл. 2). Содержание уксусной кислоты на 14 сут в жидкой фазе опыта с обработанным в АВС образцом ОФ-ТКО составляло 0.6 г/л, что было практически в два раза выше, чем в контрольном образце ОФ-ТКО. Это свидетельствовало о том, что благодаря измельчению и частичному гидролизу, микроорганизмы более полно использовали органическое вещество ОФ-ТКО, обработанного в АВС [13]. На 31 сут анаэробного сбраживания содержание уксусной кислоты снижалось в 2.65 раза для АВС ОФ-ТКО и в 2.49 раз для контрольного образца. Соотношение пропионата к ацетату было значительно ниже 1.4 – уровня, превышение которого свидетельствует о нестабильности процесса анаэробного сбраживания [19]. Таким образом, учитывая, что рН жидкой фазы на 34 сут составлял 8.35 ± 0.11 во флаконах с предобработанными образцами ОФ-ТКО и 8.25 ± 0.25 во флаконах с контрольным образцом (без обработки), процесс двухфазного сбраживания был стабилен.

В работе впервые исследовано влияние нового метода предобработки ОФ-ТКО в аппарате вихревого слоя (ABC) на ее физико-химические свойства и характеристики двухфазного термофильного анаэробного сбраживания, реализованного в одном реакторе.

Обработка в ABC приводила к нагреванию образца ОФ-ТКО, небольшому увеличению содержания белков и значительному снижению содержания жира в нем, а также увеличению pH среды, вероятно за счет высвобождения аммония. В то же время не наблюдалось четкой зависимости между длительностью обработки в ABC и такими показателями, как плотность, содержание сухого вещества и сухого органического вещества.

Использование двухфазной системы, где имелась возможность разделения в объеме реактора процессов гидролиза и кислого брожения, которые протекают в большей степени в твердой фазе системы (в ОФ-ТКО) и метаногенеза, протекающего в жидкой фазе в нижней части реактора, позволило создать наиболее благоприятные условия для кислотогенного и метаногенного микробных сообществ и провести процесс анаэробного термофильного сбраживания ОФ-ТКО без закисления, часто возникающего в реакторах анаэробного сбраживания [5, 6].

Предварительная обработка ОФ-ТКО в ABC, за счет измельчения и частичного гидролиза компонентов отхода, в частности жиров, улучшала доступ метаногенному микробному сообществу к субстрату, что отразилось на увеличении выхода биогаза и метана на 11.6 и 15.8% соответственно.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00275.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кирсанов С.А., Мустафин Г.В.* // Вестник Омского университета. 2014. № 2. С. 114–120.
- 2. *Майков К.М.* // Твердые бытовые отходы. 2016. № 3(115). С. 34–39.
- Биотехнология и микробиология анаэробной переработки органических коммунальных отходов. / Ред. А.Н. Ножевникова, А.Ю. Каллистова, Ю.В. Литти, М.В. Кевбрина. М.: Университетская книга, 2016. 320 с.
- 4. *Li Y., Park S.Y., Zhu J.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2011. V. 15. № 1. P. 821–826.
- Zhou H., Wen Z. // Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 2019. V. 169. P. 147–168.
- 6. *Morales-Polo C., Cledera-Castro M.M., Moratilla B.Y.* // Appl. Sci. 2018. V. 8. № 10. P. 1804.
- 7. *Kigozi R., Aboyade A.O., Muzenda E.* // Int'l J. Research in Chemical, Metallurgical and Civil Engg. (IJRCMCE). 2014. V. 1. № 1. P. 107-114.

- 8. Carlsson M., Lagerkvist A., Morgan-Sagastume F. // Waste Management. 2012. V. 32. № 19. P. 1634–1650.
- 9. Dahadha S., Amin Z., B. Lakeh A.A., Elbeshbishy E. // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 10. P. 10335–10347.
- Chatterjee B., Mazumder D. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2019. V. 104. P. 439–469.
- 11. *Karthik O., Trably E., Mehariya S. //* Bioresour. Technol. 2017. V. 249. P. 1025–1039.
- Ren Y., Yu M., Wu C., Wang Q., Gao M., Huang Q., Liu Y. // Bioresour. Technol. 2018. V. 247. P. 1069– 1076.
- 13. Литти Ю.В., Ковалев Д.А., Ковалев А.А., Катраева И.В., Михеева Э.Р., Ножевникова А.Н. // Водоснабжение и санитарная техника. 2019. № 11. С. 32-40.
- Войтович В.А., Шварев Р.Р., Захарычев Е.А., Феоктистова Е.П., Дебердеев Р.Д., Захарычева Н.С. // Новые огнеупоры. 2017. № 10. С. 48–53.

- 15. *Litti Y., Katraeva I., Kovalev D., Mikheeva E. //* Procedia Environmental Science, Engineering and Management. 2019. V. 6. № 3. P. 413–421.
- Procházka, J., Mrázek, J., Štrosová, L., Fliegerová, K., Zábranská, J., Dohányos, M. // Eng. Life Sci. 2012. V. 12. № 3. P. 343–351.
- Litti Yu., Kovalev D., Kovalev A., Katraeva I., Russkova J., Nozhevnikova A. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1111. P. 012013.

https://doi.org/10.1088/1742-6596/1111/1/012013

- Yi J., Dong B., Jin J., Dai X. // PLoS One. 2014. V. 9. № 7. P. e102548 https://doi.org/10.1371/journal.pone.0102548
- 19. *Franke-Whittle I.H., Walter A., Ebner C., Insam H. //* Waste Manag. 2014. V. 34. № 11. P. 2080–2089.
- Litti Y., Nikitina A., Kovalev D., Ermoshin A., Mahajan R., Goel G., Nozhevnikova A. // Environ. Technol. 2017. V. 40. № 9. P. 1146–1155.

Efficiency of Two-Phase Anaerobic Fermentation and Physicochemical Properties of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes Processed in the Vortex Layer Apparatus

E. R. Mikheeva^a, I. V. Katraeva^b, D. L. Vorozhtsov^a, Yu. V. Litti^{c, *}, and A. N. Nozhevnikova^c

^aLobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

^bNizhny Novgorod State University of Architecture and Civil Engineering, Nizhny Novgorod, 603950 Russia

^cWinogradsky Institute of Microbiology, Federal Research Center "Biotechnology", Russian Academy of Sciences,

Moscow, 119071 Russia

*e-mail: litty-yuriy@mail.ru

Pretreatment of the organic fraction of municipal solid waste (**OF-MSW**) is a necessary step to accelerate the process of anaerobic digestion in order to avoid rapid acidification and inhibition of methanogenesis. The work shows for the first time the effect of pretreatment in a vortex layer apparatus (**VLA**) on the physicochemical properties and characteristics of anaerobic thermophilic two-phase fermentation of OF-MSW. Pretreatment in VLA led to a decrease in fat content, an increase in pH, a slight increase in protein content in the dry matter, and a change in density and dry matter content. Processing OF-MSW in VLA for 2 min allowed increasing the specific yield of biogas and methane by 11.6 and 15.8%, respectively.

Keywords: organic fraction of municipal solid waste, vortex layer apparatus, pretreatment, biogas, thermophilic process, two-phase anaerobic fermentation