

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Львівський національний університет ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С. З. Гжицького
Факультет харчових технологій та біотехнологій
Кафедра біотехнологій та радіології

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня магістра

**Біотехнологічні підходи до інтенсифікації виробництва
біогазу з побічних продуктів дріжджової промисловості**

Виконала: студентка 2 курсу ОС «Магістр»
групи 1, спеціальності G21 «Біотехнологія
та біоінженерія»

Муйло О.І.

Керівник: д. б. н., с. н. с. доц. Штапенко О.
В.

Рецензент: к. б. н., доцент кафедри
генетики та біотехнології ЛНУ імені Івана
Франка Сирватка В. Я.

Робота заслухана на засіданні кафедри біотехнології та радіології і
рекомендована до захисту, протокол № ____ від _____ грудня 2025 р.

Завідувач кафедри біотехнології та радіології,
професор, доктор с.-г. наук

Василь Буцяк

Львів – 2025

Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.З. Гжицького

Інститут, факультет, відділення факультет харчових технологій та
біотехнології

Кафедра, циклова комісія кафедра біотехнології та радіології

Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр

Спеціальність G21 «Біотехнології та біоінженерія»

ОПП Біотехнології та біоенергетика

ЗАТВЕРДЖУЮ
завідувач кафедри, голова циклової
комісії Буцяк В.І.
“ ” 2025 року

**ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ
Муйло Ольги Ігорівни**

1. Тема магістерської роботи «Біотехнологічні підходи до інтенсифікації виробництва біогазу з побічних продуктів дріжджової промисловості»

Керівник магістерської роботи

Штапенко Оксана Всеволодівна, д. б.н., с. н. с.

затверджена наказом вищого навчального закладу від 20.06.2025 року № 497-4

2. Строк подання магістерської роботи 18.11.2025 року.

3. Вихідні дані до магістерської роботи.

Вихідні матеріали до виконання роботи: біогаз, анаеробне зброджування, дріжджове виробництво, ХСК, БСК, іони кальцію, амоній-іони, швидкість утворення біогазу, активний мул, метаногенез, оптимальні умови.

4. Зміст магістерської роботи (перелік питань, які потрібно розробити) вступ, огляд літератури, матеріали та методика проведення дослідження, результати досліджень, висновки, список використаних джерел.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) графіки, діаграми, рисунки, технологічні схеми, технологічні лінії) Рисунки: схема технологічного процесу та якість стічних вод процесу виробництва дріжджів; блок-схема процесу виробництва біогазу; блок-схема очищення біогазу; схема проведення дослідження; щоденний вихід біогазу (мл/добу) при різних температурах бродіння під час 1-го циклу дослідження; щоденні значення ХСК під час 1-го циклу дослідження, мг О₂/л ; швидкість утворення біогазу при 1-му циклі дослідження, мл/(л·добу); добовий об'єм біогазу

(мл/добу) під час 2-го циклу дослідження; щоденна динаміка ХСК (мг О₂/л) під час 2-го циклу дослідження; результати визначення газового складу біогазу після 2-го циклу дослідження; добовий об'єм біогазу під час 3-го циклу дослідження, мл/добу; динаміка ХСК під час 3-го циклу дослідження, мг О₂/л; швидкість утворення біогазу під час 3-го циклу дослідження, мл/(л·добу).

Таблиці: результати визначення кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів при 1-му циклі дослідження; газовий склад біогазу на 30 добу процесу зброджування під час 1-го циклу дослідження; результати визначення кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів у 2-му циклі дослідження; газовий склад біогазу на 30 добу під час 2-го циклу дослідження; результати визначення кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів у 3-му циклі дослідження; газовий склад біогазу на 30 добу під час третього циклу дослідження.

6. Консультанти розділів магістерської роботи

Розділ	Консультант ПІБ, посада	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
1. Літературний огляд	доц. Штапенко О. В.		
2. Методика експерименту та основні методи досліджень	доц. Штапенко О. В.		
3. Експериментальна частина	доц. Штапенко О. В.		
4. Висновки	доц. Штапенко О. В.		

7. Дата видачі завдання 10.09.2025 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Термін виконання	Примітка
1.	Літературний огляд.		35%
	I атестація:	07.10.25 р.	35%
2.	Методика експерименту та основні методи досліджень.		20%
3.	Експериментальна частина.		40%
	II атестація:	06.11.25 р.	55%
4.	Висновки		5%
	III атестація:	17.11.25 р.	10%
	Допущено до захисту.	11.12.25 р.	100%

Здобувач

_____ Ольга МУЙЛО

Керівник магістерської роботи

_____ Оксана ШТАПЕНКО

ЗМІСТ

ВСТУП.....	10
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	12
1.1 Економічна ефективність та переваги виробництва біогазу з побічних продуктів дріжджової промисловості	12
1.2 Дріжджова промисловість та її побічні продукти	14
1.3 Основи біогазової технології.....	19
1.4 Фактори, що впливають на виробництво біогазу.....	23
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА	26
ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	26
2.1 Схема дослідження	26
2.2 Контроль температури дослідження.....	28
2.3 Визначення рН середовища	28
2.4 Визначення об'єму утвореного біогазу	28
2.5 Визначення швидкості утворення біогазу	28
2.6 Визначення ХСК та БСК.....	29
2.7 Визначення іонів кальцію та кількості амоній-іонів	29
2.8 Визначення газового складу біогазу	30
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	31
3.1 Вплив температурного режиму на інтенсивність біогазоутворення	31
3.1.1 Динаміка утворення біогазу у процесі 1-го циклу дослідження	31
3.1.2 Щоденна динаміка ХСК у процесі 1-го циклу дослідження	32
3.1.3 Результати визначення кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів під час 1-го циклу дослідження	33
3.1.4 Результати визначення швидкості утворення біогазу при 1-му циклі дослідження	36
3.1.5 Результати визначення газового складу біогазу при 1-му циклі дослідження	37
3.2 Вплив кислотності середовища на інтенсивність біогазоутворення	38
3.2.1 Результати визначення добового об'єму біогазу під час 2-го циклу дослідження	38

3.2.2 Результати визначення ХСК протягом 2-го циклу дослідження	39
3.2.3 Результати аналізу кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів під час 2-го циклу дослідження	41
3.2.4 Результати визначення швидкості утворення біогазу під час 2-го циклу дослідження.....	43
3.2.5 Результати визначення газового складу біогазу після 2-го циклу дослідження	44
3.3 Вплив співвідношення стоків та активного мулу на інтенсивність біогазоутворення	45
3.3.1 Результати визначення добового об'єму біогазу під час 3-го циклу дослідження	46
3.3.2 Результати визначення ХСК під час 3-го циклу дослідження .	47
3.3.3 Результати аналізу кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів під час 3-го циклу дослідження	48
3.3.4 Результати визначення швидкості утворення біогазу під час 3-го циклу дослідження.....	50
3.3.5 Результати визначення газового складу біогазу після третього циклу дослідження.....	51
ВИСНОВКИ	53
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	55

АНОТАЦІЯ

Загальна характеристика роботи: робота написана на 62 сторінках комп'ютерного тексту. Складається із 3-ох розділів, вступу, висновку, списку використаної літератури, що містить 61 джерело, 13 рисунків та 6 таблиць. Проведено аналіз літературних джерел щодо особливостей утворення та складу стічних вод дріжджового виробництва, теоретичних основ та закономірностей процесів анаеробного зброджування, вимог мікробних консорціумів до процесу біогазоутворення. Досліджено фізико-хімічні показники стічних вод дріжджового виробництва, динаміку зміни ХСК, БСК, рН, концентрації амоній-іонів і кальцію, об'єм, швидкість біогазоутворення та газовий склад біогазу. Результати досліджень свідчать, що за досліджуваних умов оптимальними параметрами анаеробного зброджування стічних вод дріжджового виробництва були температура 35 °С, значення рН 7,0–7,5 та співвідношення стоки : активний мул = 3:1. За цих умов спостерігалася найвища інтенсивність газоутворення (сумарний вихід біогазу за 30 діб становив 8070 мл), пікова швидкість утворення біогазу припадала на 24 добу, а частка метану у біогазі досягала 65 %.

Актуальність. Неефективна утилізація відходів дріжджового виробництва призводить до біохімічного забруднення довкілля, порушення якості поверхневих вод, інтенсифікації евтрофікації, зменшення вмісту розчиненого кисню та деградації водних екосистем у зв'язку із їхнім високим органічним навантаженням. Традиційні методи очищення таких стоків є енергозатратними, часто малоефективними та економічно не вигідними. У цьому контексті анаеробне зброджування становить один із найбільш раціональних шляхів переробки висококонцентрованих органічних відходів, адже дозволяє одночасно досягати ефективного очищення стоків та виробництва біогазу — відновлюваного енергоносія, здатного частково замінювати природний газ. Для України, яка перебуває у стані тривалої

енергетичної нестабільності, підвищення рівня енергонезалежності та впровадження біоенергетичних технологій є питанням стратегічного значення.

Особливої ваги тема набуває в контексті розвитку циркулярної економіки, де відходи розглядаються не як проблема, а як ресурс. Водночас анаеробне зброджування виробляє не лише біогаз, але й дигестат — стабілізований залишковий продукт, який має важливу агрохімічну цінність. Крім екологічних переваг, анаеробне зброджування має суттєву економічну вигоду для самого підприємства. Біогаз, що утворюється під час переробки дріжджових стоків, може бути використаний для власних енергетичних потреб виробництва.

Дослідження оптимальних умов метаногенезу для стоків дріжджового виробництва має важливе значення для підвищення ефективності біогазових комплексів, економічної стійкості підприємств і впровадження сучасних екологічно збалансованих технологій у промисловості.

Мета роботи: встановити оптимальні технологічні параметри анаеробного зброджування стічних вод дріжджового виробництва та визначити їхній вплив на інтенсивність біогазоутворення, газовий склад біогазу й динаміку змін фізико-хімічних показників середовища.

Для досягнення зазначеної мети були визначені наступні завдання:

- визначити фізико-хімічні показники стічних вод і їх зміни під час анаеробного процесу;
- дослідити вплив температури на інтенсивність біогазоутворення та активність мікробного консорціуму;
- оцінити роль рН у процесі метаногенезу;
- встановити оптимальне співвідношення «стічні води : активний мул»;
- визначити добовий об'єм біогазу, швидкість утворення газу та газовий склад біогазу;
- проаналізувати отримані результати та визначити оптимальні умови для максимального виходу метану.

Об'єкт дослідження: процес анаеробного зброджування стічних вод дріжджового виробництва у суміші з активним мулом.

Предмет дослідження: інтенсивність утворення біогазу, зміна фізико-хімічних показників середовища (ХСК, БСК, рН, іони Ca^{2+} , NH_4^+), а також газовий склад біогазу залежно від технологічних параметрів.

Методи та способи дослідження: у лабораторній частині роботи використано анаеробний процес зброджування стічних вод дріжджового виробництва та активного мулу.

Об'єм утвореного біогазу визначали водовитіснювальним методом, ХСК – дикихроматним окисно-титриметричним методом, БСК – методом п'ятидобового біохімічного споживання кисню, концентрацію іонів кальцію (Ca^{2+}) – комплексонометричним титруванням розчином ЕДТА, концентрацію амоній-іонів (NH_4^+) – спектрофотометричним методом із реактивом Несслера, швидкість утвореного біогазу – кінетичним аналізом добових приростів газу, газовий склад біогазу – методом хімічної абсорбції CO_2 розчином NaOH .

Дослідження проводилось трьома послідовними циклами, під час першого циклу визначали оптимальну температуру для найбільшого виходу біогазу. Вибірка температур – 25°C , 35°C , 45°C . Основною метою другого циклу дослідження було визначення оптимальної кислотності середовища бродіння. Вибірка рН – 6,0-6,5, 7,0-7,5, 8,0-8,5. Під час третього циклу дослідження шукали оптимальне співвідношення стічних вод та активного мулу. Вибірка – 2:1, 3:1, 4:1.

Наукова новизна одержаних результатів. Для стічних вод дріжджового виробництва комплексно визначено оптимальні параметри анаеробного зброджування: температура 35°C , рН 7,0–7,5, співвідношення стоки:активний мул 3:1, що забезпечує максимальну швидкість виходу біогазу та метану стабільність метаногенного процесу та склад утвореного газу.

Практичне значення одержаних результатів. Вивчення процесів анаеробного зброджування високоорганічних стоків дріжджового виробництва, знання біохімічних механізмів метаногенезу та аналіз впливу фізико-хімічних

параметрів на активність мікробного консорціуму дозволяють обґрунтовано визначати оптимальні умови для максимізації утворення біогазу та забезпечення стабільної роботи біогазової установки. Дослідження кінетики біогазоутворення, зміни ХСК, БСК, концентрацій амоній-іонів, кальцію, рН та газового складу біогазу дало можливість виробити комплексні підходи до ефективної біоконверсії органічних відходів у відновлювану енергію та корисні побічні продукти. Порівняння різних параметрів середовища та їх впливу на інтенсивність метаногенезу дозволяє:

- обрати оптимальні умови анаеробного процесу, за яких мікроорганізми забезпечують найефективніше розкладання органічних речовин, що супроводжується максимальним утворенням метану, стабільним зниженням ХСК і БСК та відсутністю інгібуючого впливу амоній-іонів або надлишкового кальцію;

- зрозуміти, які фізико-хімічні показники найбільш критично впливають на активність метаногенної мікрофлори, та використовувати ці знання для оперативної корекції технологічних режимів у промислових умовах (рН, температура, органічне навантаження, співвідношення субстрат : інокулят);

- визначити оптимальну концентрацію органічних речовин і навантаження на біореактор, за яких зброджування відбувається найбільш інтенсивно, що забезпечує підвищення швидкості утворення біогазу та зростання частки метану у газовому складі;

- надати підприємству реальні можливості знижувати навантаження на очисні споруди, скорочувати витрати на утилізацію відходів і підвищувати енергонезалежність, використовуючи біогаз як внутрішнє джерело теплової та електричної енергії, що є стратегічно важливим в умовах енергетичної нестабільності України.

Ключові слова: біогаз, анаеробне зброджування, дріжджове виробництво, ХСК, БСК, іони кальцію, амоній-іони, швидкість утворення біогазу, активний мул, метаногенез, оптимальні умови.

ВСТУП

Сучасний розвиток харчової промисловості супроводжується стрімким зростанням обсягів органічних відходів, що потребують ефективної та екологічно безпечної утилізації. Однією з найбільш проблемних категорій промислових стоків є відходи дріжджового виробництва, які характеризуються високим рівнем органічного навантаження, значною біохімічною реакційною здатністю та нестабільним компонентним складом. Потрапляючи у навколишнє середовище без відповідного очищення, такі стоки створюють серйозні екологічні ризики, зокрема спричиняють погіршення якості поверхневих вод, інтенсифікацію евтрофікаційних процесів, зниження концентрації розчиненого кисню та порушення стійкості водних екосистем. Традиційні технології очищення, засновані на аеробних процесах, є енергозатратними, технологічно складними та часто економічно невиправданими за умов сучасної індустріальної динаміки.

У цих умовах актуальним є застосування анаеробного зброджування як високоефективної біотехнологічної платформи для переробки органічних відходів різного походження. Анаеробна деградація органічної речовини дозволяє не лише суттєво знижувати рівень забруднення стічних вод, але й отримувати біогаз — відновлюваний енергоносіє, який за енергетичним потенціалом здатен частково або повністю замінювати традиційні види палива, зокрема природний газ. У контексті триваючої енергетичної нестабільності, викликаної як зовнішньополітичними, так і економічними факторами, розвиток біоенергетики в Україні стає не лише бажаним, а стратегічно необхідним елементом формування національної енергетичної безпеки.

Особливу важливість тема набуває з огляду на концепцію циркулярної економіки, що передбачає максимальне повернення речовинних і енергетичних потоків у виробничі цикли. Продукт анаеробного зброджування — дигестат — є цінним органо-мінеральним матеріалом, що містить значні кількості біодоступного азоту, фосфору, калію та гумусоподібних речовин. Його раціональне використання у сільському господарстві дозволяє зменшити

залежність від синтетичних мінеральних добрив, підвищити ґрунтову родючість, покращити структуру ґрунтів та сприяти збереженню природних ресурсів.

Переробка стоків дріжджового виробництва методом метаногенезу має низку переваг: значне зменшення ХСК та БСК, стабільне зниження концентрацій амоній-іонів і потенційно токсичних компонентів, отримання високої частки метану у газовій суміші, а також можливість використання біогазу для внутрішніх потреб підприємства — обігріву виробничих приміщень, підігріву реакторів, роботи котлів чи генерації електроенергії. Це дозволяє суттєво зменшити собівартість виробництва, підвищити енергоефективність технологічних процесів та мінімізувати залежність від зовнішніх постачальників енергоносіїв.

Отже, дослідження, присвячені вивченню закономірностей анаеробної деградації органічних речовин, визначенню оптимальних технологічних параметрів та виявленню факторів, що обмежують або стимулюють утворення біогазу, є надзвичайно важливими для підвищення ефективності екологічно безпечних технологій очищення стоків, розширення можливостей біоенергетики та формування ресурсної незалежності промислових підприємств України.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Економічна ефективність та переваги виробництва біогазу з побічних продуктів дріжджової промисловості

У світі біогазова індустрія є одним із ключових секторів зеленої економіки. За даними Європейської асоціації біогазу, Німеччина, Італія та Франція є лідерами у використанні біогазу, з сотнями тисяч установок, що перетворюють відходи на енергію [46]. Китай також активно розвиває цю галузь, використовуючи біогазові установки в аграрному секторі. Світовий ринок біогазової продукції демонструє стабільне зростання, зумовлене потребами в енергетичній диверсифікації та екологічній безпеці [46].

В Україні біогазова технологія перебуває на стадії становлення. Хоча потенціал для її розвитку є величезним, реалізація проектів часто стикається з низкою перешкод: відсутність державної підтримки, недостатня законодавча база, висока вартість початкових інвестицій та відсутність кваліфікованих кадрів. Однак, з огляду на зростаючу енергетичну кризу та інтеграцію України до європейських екологічних стандартів, розвиток біогазової енергетики є стратегічно важливим [25].

В останні роки спостерігаються дві основні кризи, спричинені зростанням світового споживання енергії з викопного палива (80% необхідної енергії): забруднення навколишнього середовища та зростаюче прискорення скорочення енергетичних ресурсів. Тому пошук чистих та відновлюваних джерел енергії є одним з пріоритетів світового порядку денного [30].

Біомаса є основним відновлюваним ресурсом у світі, який може замінити викопне паливо [60]. Однією з важливих переваг виробництва енергії з біомаси, наприклад, шляхом перетворення на біогаз, є менша потреба в капіталовкладеннях порівняно з іншими відновлюваними джерелами енергії, такими як гідроенергія, сонячна енергія та вітер [2, 24].

У цьому напрямку виробництво біогазу з органічних відходів має низку переваг порівняно з іншими альтернативами. Серед переваг – вища енергоємність, менший вплив на навколишнє середовище та менші потреби в капіталовкладеннях [42].

Біогаз – це легкозаймиста суміш, концентрація біометану якої перевищує 40% [50]. Він виробляється за допомогою процесу, що включає чотири стадії, тобто гідроліз, ацидогенез, ацетогенез та метаногенез, з використанням мікробного консорціуму, що містить різні типи бактерій [42].

Три основні ресурси для виробництва біогазу включають лігноцелюлозні відходи, побутові та міські стічні води, а також промислові стічні води [53]. Враховуючи їхній обсяг у всьому світі, агропромислові відходи мають високий потенціал для забруднення навколишнього середовища [26]. Якщо ці залишки скидаються в навколишнє середовище без належного методу утилізації, це може призвести до забруднення навколишнього середовища та шкідливого впливу, оскільки необроблені відходи створюють різні проблеми зі зміною клімату, збільшуючи кількість парникових газів. Також високе хімічне споживання кисню цих необроблених відходів є сприятливими умовами для росту різних патогенних грибів та бактерій [40].

Аеробне або анаеробне очищення цих стічних вод може значно зменшити їх органічне навантаження, тому більшість промислових очисних споруд використовують анаеробне зброджування для розкладання розчинних органічних відходів [39].

Однією з найкращих альтернатив для заміни викопного палива є виробництво біоетанолу з відходів дріжджової промисловості.

Побічні продукти дріжджових заводів України є ідеальною сировиною для таких проєктів, що робить дане дослідження надзвичайно актуальним для національної економіки та екології. Таким чином, наукова робота, спрямована на вдосконалення біогазової технології, є важливим кроком до створення ефективної, екологічно чистої та прибуткової системи управління відходами в Україні [6].

Економічні переваги біогазової технології є багатограними та мають значний вплив на фінансову стійкість підприємства. Вона дозволяє перетворити проблему утилізації відходів на джерело прибутку та скорочення витрат [54]. Головною економічною перевагою є можливість виробництва біогазу, який є цінним енергоносієм. Підприємство може використовувати цей біогаз для власних потреб, генеруючи теплову енергію для опалення та технологічних процесів, а також електричну енергію для живлення виробничих потужностей. Це суттєво знижує залежність від традиційних енергоресурсів, ціни на які постійно коливаються. Надлишки виробленої енергії можуть бути продані у загальну енергетичну мережу за "зеленим" тарифом, створюючи стабільний додатковий дохід [33].

Крім біогазу, цінним побічним продуктом є дигестат – високоякісне органічне добриво. Його реалізація фермерським господарствам, які шукають альтернативу дорогим мінеральним добривам, є ще одним джерелом прибутку. Залежно від хімічного складу, дигестат може бути рідким або твердим, що дозволяє транспортувати його на великі відстані [3, 11].

Впровадження біогазової установки допомагає підприємству уникнути значних витрат, пов'язаних з утилізацією відходів. Замість того, щоб платити за транспортування та захоронення відходів, підприємство переробляє їх безпосередньо на місці, що веде до економії на платежах за екологічні послуги [23].

1.2 Дріжджова промисловість та її побічні продукти

Дріжджі використовуються людьми для виробництва харчових продуктів вже тисячі років [31]. Однак, інтенсивне виробництво призводить до утворення значних обсягів побічних продуктів, які вимагають ефективної утилізації [36]. Основними відходами дріжджової промисловості є:

- Барда мелясна післядріжджова – це рідкий побічний продукт, що утворюється після відділення дріжджів від культуральної рідини та має

високе органічне навантаження, що вимірюється показниками хімічного споживання кисню та біохімічного споживання кисню [49]. Її склад може сильно варіюватися залежно від сировини (меляса, зерно) і технології виробництва, але, як правило, вона містить незброджені цукри, білки, амінокислоти, ліпіди, вітаміни, мінеральні солі [40]. Ці компоненти роблять барду цінною сировиною для подальшої переробки, але водночас створюють проблему для її утилізації, оскільки важко піддаються біологічному розкладу і мають яскраве забарвлення через наявність меланоїдинів [35]. Темно-коричневий колір стоків з виробництва хлібопекарських дріжджів перешкоджає поглинанню сонячного світла, що зменшує природний процес фотохімічних реакцій для самоочищення поверхневих вод [61].

- Відпрацьований дріжджовий осад – це концентрована біомаса дріжджів, що накопичується на дні ферментаційних ємностей [57]. Хоча частина цього осаду може бути використана як корм для тварин, великі обсяги відходів все ще потребують утилізації [8]. Осад містить значну кількість білків, вуглеводів і мінеральних речовин, що робить його цінним джерелом органічної сировини, але його щільність та високий вміст білка створюють виклики для подальшої переробки [19].

Сировина, що використовується як субстрат для промислового виробництва дріжджової біомаси, зазвичай є побічними продуктами сільського господарства, лісового господарства та харчової промисловості. Бурякова або тростинна меляса є основними субстратами, що використовуються на заводах з виробництва дріжджів [34]. Ці матеріали були обрані з двох основних причин: по-перше, дріжджі дуже добре ростуть, використовуючи цукри, що містяться в мелясі, і, по-друге, вони є відходами цукрових заводів, які не мали іншого застосування [1].

Зазвичай меляса містить приблизно 50% цукру, переважно сахарози [20], але її склад значно варіюється залежно від процедури рафінування та погодних умов конкретного року. Сахароза гідролізується дріжджами позаклітинно на два

моносахариди, глюкозу та фруктозу, які транспортуються та вбудовуються в метаболізм дріжджів як джерела вуглецю [51].

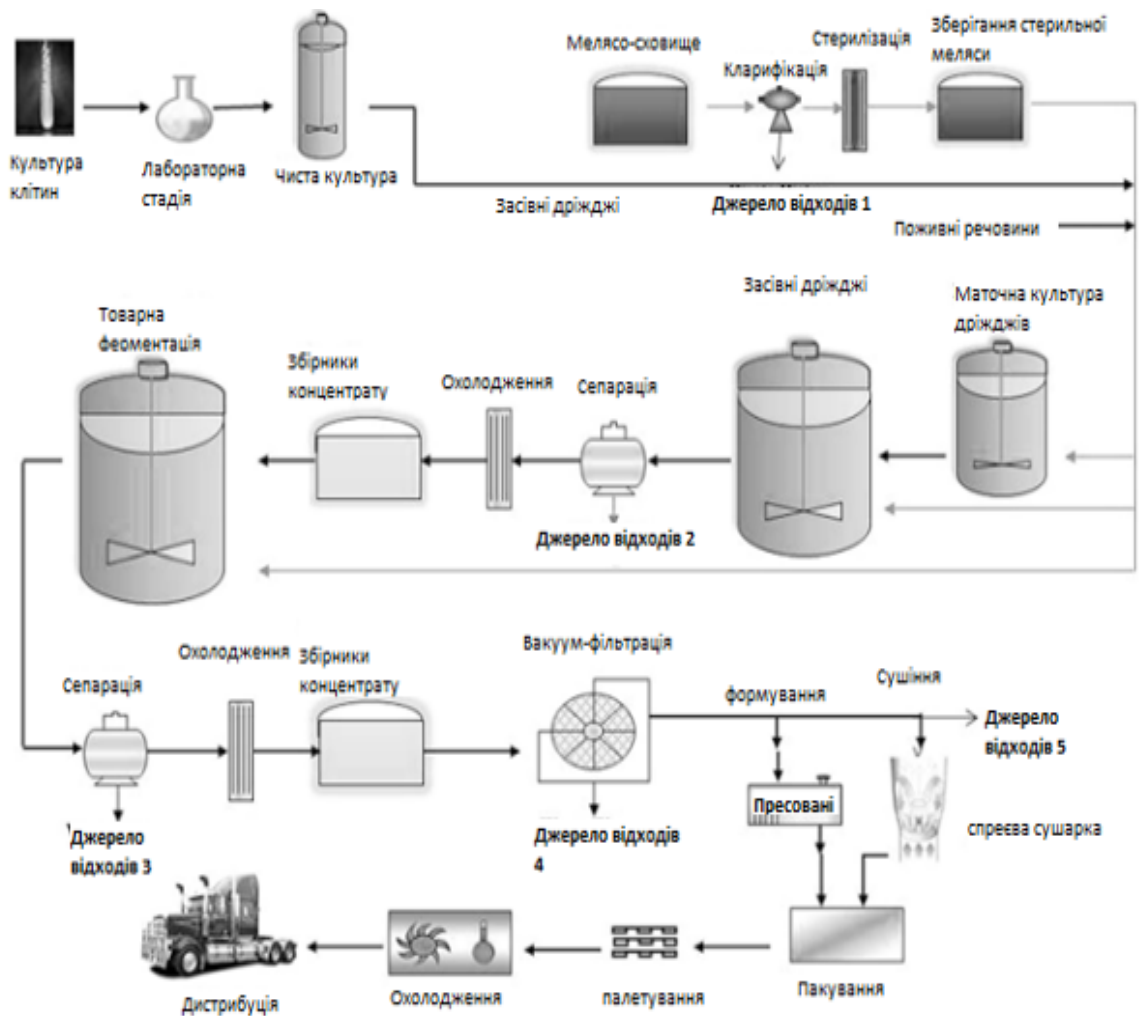
Меляса не може забезпечити всі необхідні поживні речовини для росту дріжджів, тому в процесі ферментації додають вітаміни, мікро- та макроелементи, необхідні для максимізації врожайності біомаси *S. cerevisiae* або будь-яких інших видів дріжджів [32]. Ароматичні властивості меляси є результатом вмісту у ній фенольних сполук [16].

Меланоїдини – це кислотні полімери з високою молекулярною масою та складною структурою, які поведуться як аніонні гідрофільні полімери [58]. Утворення меланоїдинів складається з низки послідовних і паралельних хімічних реакцій між аміносполуками та вуглеводами під час неферментативної реакції потемніння [29].

Процес виробництва хлібопекарських дріжджів можна розділити на чотири основні етапи, а саме: підготовка меляси та іншої сировини, підготовка культури або засівних дріжджів, ферментація, а також фільтрація та пакування. Схема процесу виробництва хлібопекарських дріжджів, розподіл та характеристики утворених стічних вод показані на схемі технологічного процесу на Рис. 1.1 [13].

У дріжджовій промисловості утворюється велика кількість стічних вод, які можна класифікувати на дві групи: висококонцентровані промислові стічні води та низько-середньоконцентровані промислові стічні води.

Перші утворюються в дріжджових сепараторах та таких процесах, як центрифуги та роторні вакуумні фільтри, тоді як другі складаються переважно з води для миття підлоги та обладнання, а також води від охолодження або пакування [4].



Параметр	Одиниця	Джерело відходів 1	Джерело відходів 2	Джерело відходів 3	Джерело відходів 4	Джерело відходів 5
Внесок	%	10	20	50	15	5
Загальне ХСК	мг/л	100000	45000	45000	15000	6090
Розчинне ХСК	мг/л	90000	40000	40000	13000	4980
БСК	мг/л	72000	35000	35000	11000	3780
Загальний азот	мг/л	2300	2000	2000	750	274
$NH_4^- - N$	мг/л	-	-	-	35	132
SO_4^{-2}	мг/л	-	3000	3000	1100	484
pH		4,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Тверді речовини	мг/л	-	-	-	-	40
Суспендовані речовини	мг/л	-	3000	3000	1000	500

Рис. 1.1. Схема технологічного процесу та якість стічних вод процесу виробництва дріжджів [13]

Стічні води, що утворюються на етапах промивання дріжджів та в сепараторах, становлять майже 85 % від загального обсягу стічних вод [37]. Більша частина нецукрових речовин у мелясі не засвоюється дріжджами і виводиться без змін у стічні води від переробки. Ці сполуки є основними відходами процесу виробництва дріжджів. Крім того, у стічних водах містяться хімічні речовини, додані під час ферментації (наприклад, різні сольові антипінні засоби, пропіонова кислота, розсіл тощо), метаболіти дріжджів та залишки дріжджових клітин [13].

Стічні води від виробництва дріжджів є складною сумішшю. Більшість забруднюючих речовин у стічних водах пов'язані з використанням меляси як основної сировини та характеризуються низьким рівнем легкорозкладних цукрів, кислот і високою концентрацією біохімічного споживання кисню, хімічного споживання кисню, загального азоту за К'ельдалем, загальних розчинених твердих речовин, триметилгліцину, фенолу та сульфату. Іншою важливою характеристикою цієї галузі є утворення стічних вод темно-коричневого кольору у великих кількостях. Витрата води в хлібопекарській промисловості становить близько 75 м³ води на тонну сухих дріжджів [13].

Для галузей, що використовують великі обсяги води, таких як заводи з виробництва хлібопекарських дріжджів, дуже важливо очищати та повторно використовувати стічні води, щоб запобігти серйозним екологічним проблемам, оскільки вони є сильно забрудненими. Окрім забруднення, все більш суворі екологічні норми змушують виробників вдосконалювати існуючі методи очищення, а також шукати альтернативні методи управління стоками [48]. Варіанти захоронення на суші створюють проблеми із забрудненням ґрунтових вод і в деяких країнах заборонені [52].

Альтернативне рішення, «циркулярна економіка», має на меті зменшити проблему забруднення шляхом використання відходів дріжджового виробництва для їхнього використання у продукуванні біогазу.

1.3 Основи біогазової технології

Біогаз виробляється шляхом анаеробного розкладання, яке відбувається, коли органічна речовина розщеплюється метаногенами або анаеробними організмами в замкнутій системі, на метан та CO_2 [22]. Окрім утилізації біорозкладних матеріалів зі сміттєзвалищ, анаеробне розкладання також виробляє біоенергію та потенційні побічні продукти, такі як ґрунтові біодобрива [7]. Процес відбувається природним чином за відсутності кисню та може бути використаний для обробки кількох видів сировини, включаючи промислові та муніципальні стічні води, агропромислові, харчові та рослинні відходи [12].

Анаеробне розкладання можна розділити на чотири фази, а саме: гідроліз, ацидогенез, ацетогенез та метаногенез (рис. 1.2 [14]). Ці фази включають скоординовану діяльність різних груп мікроорганізмів у синтропії та можуть вимагати різних умов навколишнього середовища [45].

Фаза гідролізу – це початковий етап анаеробного розкладання, під час якого полімери, такі як вуглеводи, ліпіди, нуклеїнові кислоти та білки, перетворюється на простіші розчинні мономери, такі як глюкоза, гліцерин, пурини та піридини, під дією позаклітинних ферментів, що виділяються гідролітичними бактеріями [55].

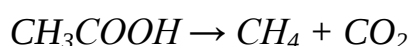
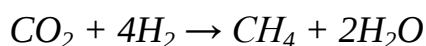
Деякі продукти гідролізу, включаючи водень та ацетат, можуть бути використані метаногенами на пізніших етапах процесу анаеробного розкладання. Більшість молекул, які все ще є відносно великими, повинні бути додатково розкладені в процесі кислотоутворення, щоб вони могли бути використані для створення метану [44].

Ацидогенез – це другий етап процесу, на якому ацидогенні бактерії розщеплюють продукти гідролізу на метаногенні субстрати. Ферментативні бактерії створюють кисле середовище в резервуарі, утворюючи при цьому аміак, H_2 , CO_2 , H_2S , леткі жирні кислоти та органічні кислоти, такі як оцтова, пропіонова, масляна кислота тощо [55].

Ацетогенез – це процес утворення ацетату, похідного оцтової кислоти, з вуглецю та джерел енергії. Ці мікроорганізми катаболізують багато продуктів, що утворюються на стадії ацидогенезу, на оцтову кислоту, CO_2 та H_2 та призводить до збільшення кількості іонів водню і знижує pH водного середовища. Ацетогени розщеплюють біомасу до такої міри, що метаногени можуть використовувати значну частину решти матеріалу для утворення метану [41].

Метаногенез відіграє вирішальну роль у процесі анаеробного розщеплення, оскільки він відповідає за утворення приблизно 70% метану [44].

Існує два загальних шляхи, що включають використання оцтової кислоти та вуглекислого газу, для створення метану в метаногенезі:



Хоча CO_2 може бути перетворений на метан та воду, основним механізмом створення метану в метаногенезі є шлях за участю оцтової кислоти. Ця стадія призводить до утворення метану та CO_2 , двох основних продуктів анаеробного розкладання [59]. Археї, зокрема метаногени, використовують різноманітні субстрати, включаючи ацетат, водень, CO_2 , метанол, метиламіни та форміат, для виробництва метану та CO_2 . Ці кінцеві продукти потім використовуються метаногенними бактеріями для виробництва біогазу, який зазвичай складається з 50–75% метану (CH_4), 25–50% CO_2 , азоту, водню та сірководню [5].

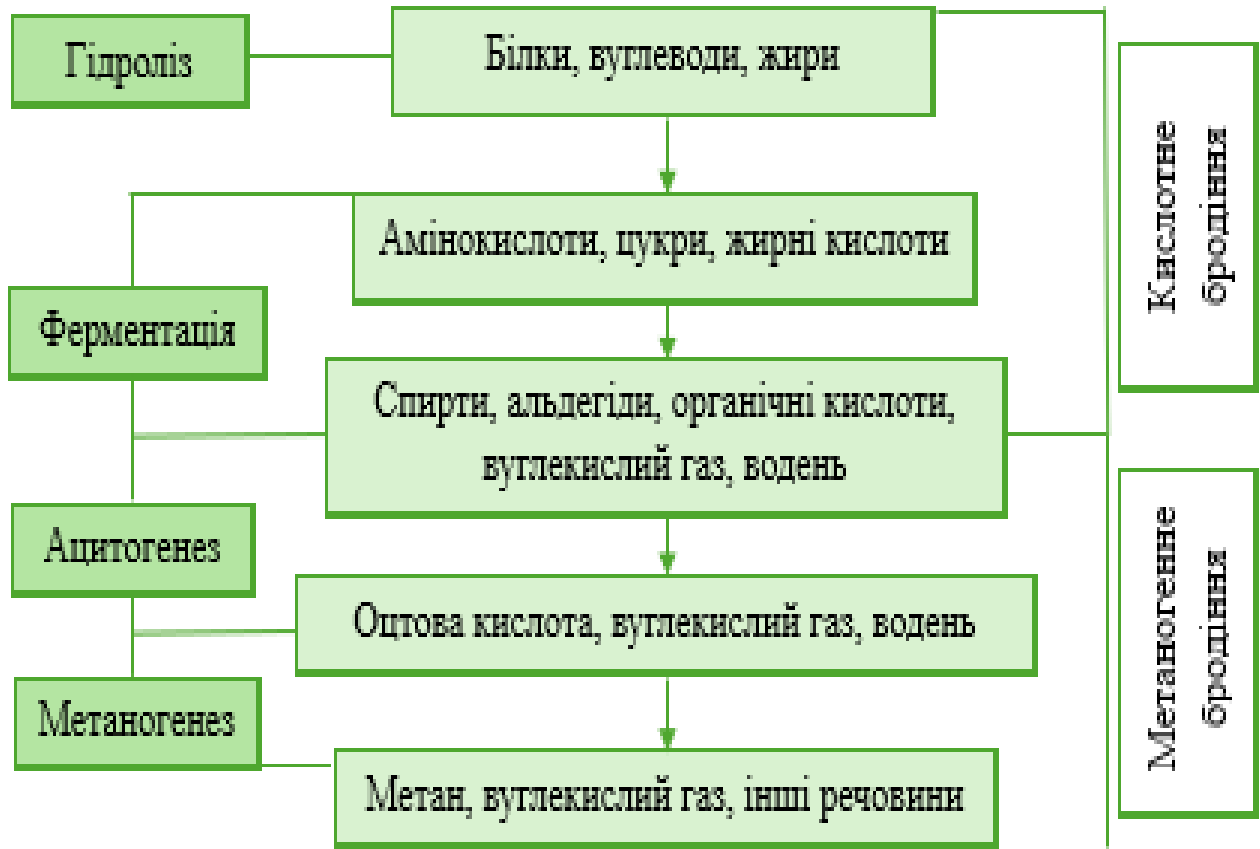


Рис. 1.2. Блок-схема процесу виробництва біогазу [14]

Cellulomonas sp., *Prevotella* sp., *Bacteroides* sp., *Fibrobacter* sp., *Clostridium* sp., *Propionibacterium* sp., *Deftuviitoga* sp., *Methanosaeta* sp., *Methanosarcina* sp., *Methanoculleus* sp. тощо є найпоширенішими родами мікроорганізмів, пов'язаними з виробництвом біогазу, та присутніми в біореакторах. Мікробна спільнота в біореакторі може змінюватися з часом та з коливаннями. Наприклад, на початковій стадії гідролізу поширені такі бактерії, як *Porphyromonadaceae*, *Aminobacterium*, *Bacteroides*, *Fibrobacter*, *Clostridium*, *Acinetobacter*, *Paludibacter*, *Acidaminococcus* та *Sphaerochaeta*, оскільки ці бактерії мають чудову гідролітичну активність щодо сировини [9]. Аналогічно, на цій стадії домінують гриби *Pichia* sp., *Aspergillus* sp., *Candida* sp., *Debaryomyces hansenii* та *Mucor*.

Дані штами грибів є чудовими розщеплювачами целюлозного каркасу; тому спільне культивування різних мікроорганізмів є найкращою стратегією

для збільшення виробництва біогазу. Ближче до кінця процесу в мікробній біомасі домінують метаногени, такі як *Methanosaeta concilii*, *Methanotherix soehngenii* та *Methanosarcina* sp., стійкі до амонію та інших агресивних хімічних речовин [9].

Мікробне різноманіття включає археї, гриби та бактерії, які взаємопов'язані в біогазовій системі різними шляхами, що дозволяє ефективно перетворювати органічну речовину на біогаз. Популяції бактерій та архей менш стабільні, а їхня чисельність змінюється зі зміною хімічних умов системи під час процесу виробництва біогазу, тоді як грибна спільнота залишається стабільною, але її чисельність залишається відносно меншою [38].

Для отримання високоякісного метану з біогазу необхідно піддати біогаз низці важливих процесів. Одним із таких процесів є очищення біогазу, яке включає видалення домішок, включаючи, водяну пару, CO_2 , сірководень (H_2S) та інші гази з біогазу (рис. 1.3). Процес очищення підвищує енергетичну цінність та калорійність біогазу, роблячи його придатним для використання в кількох сферах, таких як приготування їжі, опалення та виробництво електроенергії [27].

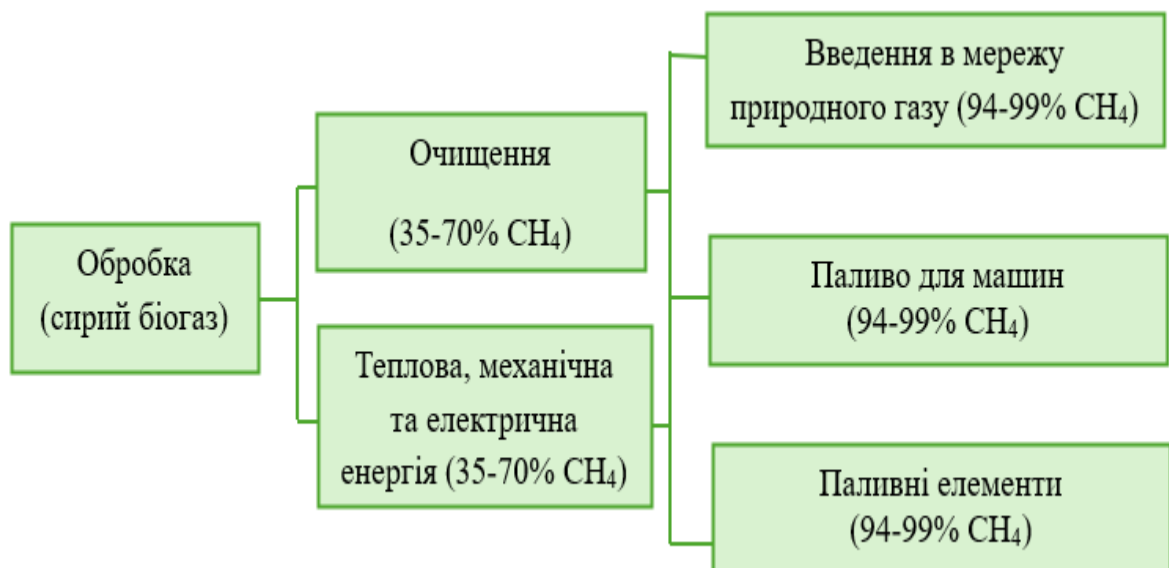


Рис. 1.3. Блок-схема очищення біогазу [27]

Основними забруднювачами біогазу є:

1. H_2S , який може спричинити корозію резервуарів для зберігання, металевих труб та двигунів внутрішнього згоряння, що призводить до погіршення стану інфраструктури виробництва біогазу [15];
2. CO_2 – значний компонент біогазу, об'єм якого коливається від 20% до 30% у субстратах, отриманих із сільськогосподарських відходів [51]. Однак присутність CO_2 має прямий вплив на енергетичний потенціал біогазу. Це пояснюється тим, що CO_2 є інертним з точки зору горіння та займає простір, який міг би бути заповнений більшою кількістю горючих газів;
3. NH_3 має корозійні та токсичні властивості, при неповному згорянні в двигунах призводить до викиду оксидів азоту в атмосферу [66];
4. Вода негативно впливає на функціонування та термін служби енергетичних пристроїв, спричиняючи їх корозію.

Очищення біогазу для енергетичних застосувань є важливим з точки зору ефективності його перетворення в електроенергію [15].

1.4 Фактори, що впливають на виробництво біогазу

Біогаз є екологічно чистою енергією, що складається з метану, який визначає якість виробництва біогазу. На виробництво біогазу впливає багато різних чинників, тому важливо забезпечувати їх належний контроль, адже порушення будь-якого з них може призвести до проблем у процесі. Ці фактори включають температуру, співвідношення вуглецю та азоту, рН, часу очікування, кількості летких жирних кислот та наявність інгібіторів процесу [18].

Температура є дуже важливим фактором, що впливає на фізичні та фізико-хімічні властивості сполук, види мікроорганізмів, кінетичні та термодинамічні властивості біологічних процесів, стабільність та вихід біогазу [10].

Під час анаеробного бродіння існують три температурні зони, які застосовуються залежно від рН, типу стічних вод і відходів, та мікроорганізмів, що утворюються ними:

1. Психофільне бродіння (3-20 °C) – у системах яких швидкість розкладу дуже повільна, а середній час очікування становить від 100 до 300 днів.
2. Мезофільна ферментація (20-40 °C) – найбільш застосовувана температурна зона в анаеробній ферментації. Час витримки становить від 20 до 40 днів.
3. Термофільна ферментація (40-70 °C) – швидкість утримання вища, час утримання коротший.

У більшості випадків процеси анаеробного розкладання є кращими в мезофільних умовах [47], оскільки вони потребують мінімального споживання енергії за середніх температур і є більш стабільними під час роботи. Через нижчі температури в травній системі знижується ріст мікроорганізмів, швидкість розкладання сировини та вихід біогазу. Крім того, низькі температури можуть впливати на виснаження клітинної енергії та внутрішньоклітинний витік матеріалу [56, 43].

Метаногенні бактерії не є активними при дуже високих і низьких температурах, тому як правило, рекомендована температура становить 30-35 °C.

Співвідношення C/N — це співвідношення вуглецю (C) та азоту (N), присутніх в резервуарі для розщеплення органічних речовин.

Вуглець необхідний для утворення біогазу, а азот – для росту та розвитку аеробних бактерій. Якщо співвідношення C/N занадто високе, азот буде швидко споживатися для задоволення потреби в білках і не буде реагувати з вуглецевими сполуками сировини, в результаті чого виробництво газу не відбуватиметься. Оптимальне співвідношення C/N для виробництва біогазу повинно становити 25-30/1 [18].

Ріст мікроорганізмів під час процесу біорозкладання значно залежить від рН, який варіюється залежно від вироблених жирних кислот, бікарбонатної лужності та вуглекислого газу. Під час перетравлення процеси гідролізу та

ацидогенезу відбуваються в кислому діапазоні рН 5,5–6,5, тоді як стадія метаногену відбувається при рН від 6,5 до 8,2 [56].

Найкраще виробництво біогазу в анаеробному середовищі досягається при оптимальному діапазоні рН 6,6-7,6. Ефективність виробництва газу значно погіршується, коли значення рН падає нижче 5,0.

Час очікування – це час, протягом якого відходи залишаються в генераторі. Швидкість розмноження бактерій, які розкладають органічні матеріали і дозволяють газу підніматися, залежить від тривалості утримання (ретенції) [56, 21].

Кількість летких жирних кислот та загального аміачного азоту може перешкоджати метаногенезу, а накопичення цих двох речовин може призвести до повного збою процесу анаеробного зброджування [18].

За утворення летючих жирних кислот відповідають кислотоутворюючі та ацетогенні бактерії, оскільки кислотоутворюючі бактерії перетворюють амінокислоти, цукор і жирні кислоти на алкоголь, кетони, ацетати, водень (H_2) і вуглекислий газ (CO_2). Кількість летючих жирних кислот є показником для біореактора: якщо їх кількість висока, це гальмує процес анаеробного розкладання [56].

Існують деякі токсичні речовини, які перешкоджають розвитку мікроорганізмів, такі як мінеральні іони (натрій, калій, магній і сірка), миючі засоби (мило, антибіотики, органічні розчинники) і важкі метали (мідь, нікель, хром, цинк, свинець). Менша кількість мінеральних іонів збільшує вихід газу, наприклад, коли концентрація аміаку (NH_4) становить від 50 до 200 мг/л, це підвищує розвитку мікроорганізмів, тоді як його концентрація вище 1500 мг/л викликає токсичність, подібно до важких металів, таких як мідь, нікель, цинк, свинець, хром тощо, які в невеликих кількостях є корисними, але в більш високих концентраціях гальмують розвиток мікроорганізмів [56].

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Схема дослідження

Для досягнення поставленої мети дослідження були створені умови для процесу анаеробного зброджування відходів дріжджового виробництва в лабораторних умовах. Дослідження проводилися на базі лабораторії контролю стічних вод, анаеробне зброджування проводили у скляних колбах загальним об'ємом 1,0 л та робочим об'ємом 0,8 л, закритими двоканальними гумовими пробками для відведення біогазу та відбору проб рідкої фази. Реактор занурювали у водяну баню до рівня горловини, що забезпечувало однорідний тепловий режим, а для рівномірного розподілу біомаси та субстрату реактори встановлювали на магнітну мішалку.

Для реєстрації добового об'єму біогазу використовували газозбірник водяного витіснення об'ємом 10 л. Цей елемент конструкції складався з прозорого полімерного резервуара, заповненого водою та оснащеного градуйованою шкалою з дискретністю 10 мл. Проби рідкої фази відбирали через окремий технологічний канал за допомогою стерильного шприца об'ємом 10 мл.

Як основну сировину використовували відходи стоки після промивання дріжджової біомаси у суміші з активним мулом у співвідношенні 2,5:1,5 за об'ємом.

Початкові параметри середовища: рН – 6,5-6,8, температура – 25 °С, вміст сухих речовин – 8 %, ХСК – 6500 мг О₂/л, БСК – 3800 мг О₂/л, концентрація кальцію – 400 мг/л, вміст амонійного азоту – 1300 мг/л.

З метою дослідження впливу різних параметрів бродіння на вихід біогазу було проведено три серії експериментів:

серія 1 передбачала визначення оптимального температурного режиму процесу шляхом проведення досліджень за температури 25 ± 1 °С, 35 ± 1 °С та 45 ± 1 °С;

серія 2 була спрямована на встановлення оптимальної кислотності середовища шляхом варіювання рівня рН = 6 (6,0-6,5), 7 (7,0-7,5), 8 (8,0-8,5); серія 3 передбачала визначення оптимального співвідношення стічних вод до активного мулу при пропорціях 2:1, 3:1 та 4:1.

У кожному варіанті експеримент тривав 30 діб у герметичних колбах об'ємом 1 л із робочим об'ємом середовища 700 мл. Після внесення інокуляту колби герметично закривали, а газові клапани з'єднували з газозбірниками. Щоденно здійснювали контроль рН, температури, середовища, об'єм утвореного біогазу, швидкість утворення біогазу, ХСК, кожних 5 днів дослідження здійснювали вимірювання кількості БСК, вмісту іонів кальцію та амонійних сполук.

Опісля, визначали газовий склад (вміст метану та вуглекислого газу) утвореного біогазу.

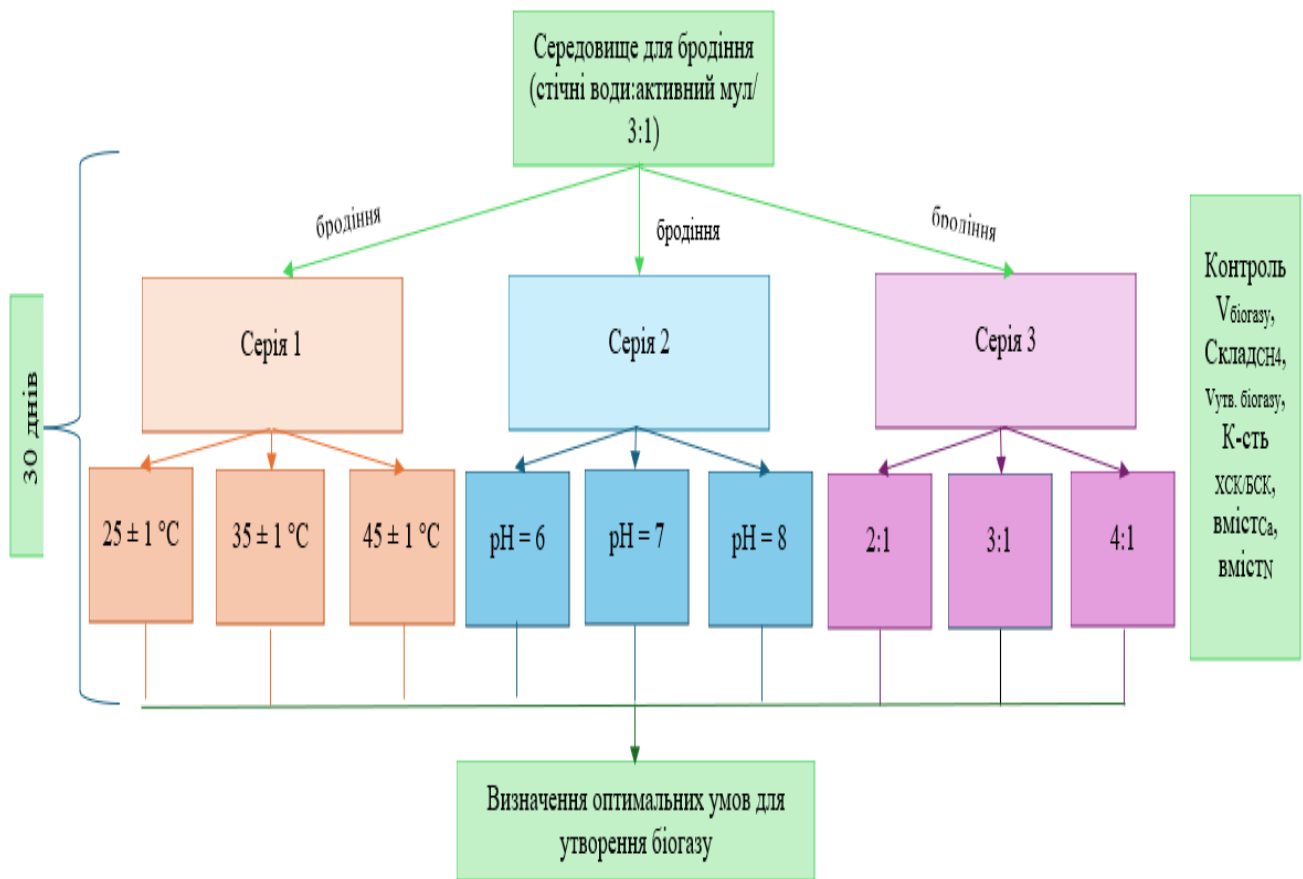


Рис. 2.1. Схема проведення дослідження

2.2 Контроль температури дослідження

Температура підтримувалась у термостаті відповідно до умов серії експерименту.

2.3 Визначення рН середовища

Контроль рН середовища здійснювали щоденно з корекцією 1-н розчинами NaOH або HCl.

2.4 Визначення об'єму утвореного біогазу

Для вимірювання об'єму утвореного біогазу використовували водовитіснювальний метод, який базується на визначенні кількості води, витісненої газом у процесі його накопичення.

2.5 Визначення швидкості утворення біогазу

Швидкість утворення біогазу визначали як добовий об'єм газу, що утворюється на одиницю об'єму реактора, що дозволяє оцінити інтенсивність анаеробного процесу та порівнювати ефективність різних умов експерименту.

Для цього щодня реєстрували об'єм накопиченого біогазу. На основі цих даних обчислювали добову швидкість газоутворення за формулою 2.1:

$$v = \frac{V_{\text{біогазу}}}{t \cdot V_{\text{реактора}}} \quad (2.1)$$

де:

v — швидкість утворення біогазу, мл/(л·добу);

$V_{\text{біогазу}}$ — об'єм накопиченого біогазу за певний проміжок часу, мл;

t — час, протягом якого утворювався газ, доби;

$V_{\text{реактора}}$ – робочий об'єм середовища у реакторі, л.

2.6 Визначення ХСК та БСК

Для оцінки ступеня забрудненості стічних вод та ефективності анаеробного зброджування визначали ХСК та БСК.

ХСК визначали щоденно відповідно до методики КНД 211.1.4.020-95, яка базується на окисленні органічних речовин стічної води сильними окисниками у присутності каталізатора та вимірюванні витраченого кисню. Результати виражали у мг O_2 /л.

БСК визначали кожних 5 днів дослідження відповідно до методики КНД 211.1.4.024-95, що передбачає оцінку кількості кисню, спожитого мікроорганізмами. Результати також виражали у мг O_2 /л.

2.7 Визначення іонів кальцію та кількості амоній-іонів

Для оцінки хімічного складу середовища та впливу іонного балансу на процес анаеробного бродіння кожних 5 днів дослідження визначали концентрацію іонів кальцію (Ca^{2+}) та амоній-іонів (NH_4^+).

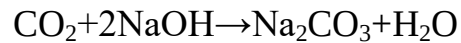
Іони кальцію (Ca^{2+}) визначали відповідно до методики ДСТУ ISO 6058:2003, яка передбачає титрування іонів кальцію стандартними комплексометричними розчинами з використанням відповідних індикаторів. Результати виражали у мг/л.

Амоній-іони (NH_4^+) визначали відповідно до методики КНД 211.1.4.030-95, яка базується на колориметричному або фотометричному визначенні амонійного азоту після реакції з відповідними реактивами. Результати також виражали у мг/л.

2.8 Визначення газового складу біогазу

Концентрацію метану і діоксиду вуглецю в біогазі визначали прискореним методом: пропусканням біогазу крізь 10 %-ний розчин гідроксиду натрію.

Вуглекислий газ, взаємодіючи з лужним розчином, утворює карбонат натрію, який осідає в розчині:



Метан у цьому процесі не реагує і проходить крізь розчин без змін. Після пропускання газу через розчин визначали об'єм газу, що залишився, і за різницею з початковим об'ємом біогазу розраховували вміст CO_2 та CH_4 у суміші.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Вплив температурного режиму на інтенсивність біогазоутворення

3.1.1 Динаміка утворення біогазу у процесі 1-го циклу дослідження

Температура є одним із визначальних факторів активності мікробних консорціумів, оскільки впливає на швидкість ферментативних реакцій і стабільність метаногенної фази. Дослідження проведено при температурах 25°C, 35°C та 45°C, результати дослідження представлені на рисунку 3.1.

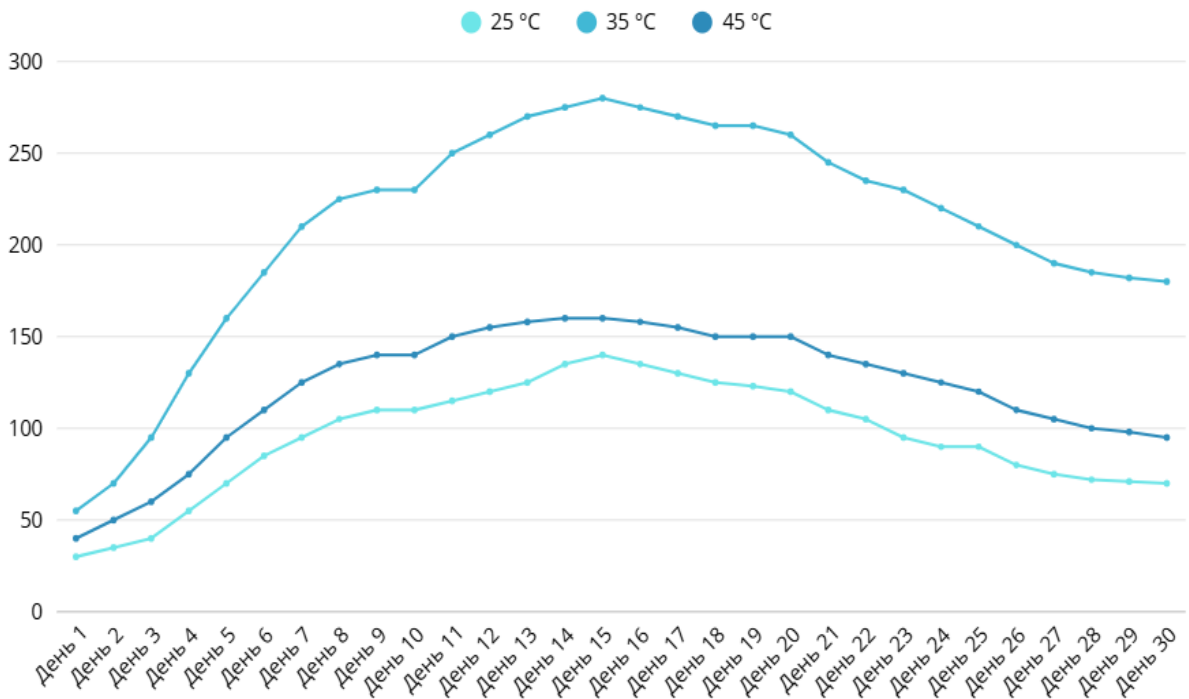


Рис. 3.1. Щоденний вихід біогазу (мл/добу) при різних температурах бродіння під час 1-го циклу дослідження

Згідно даних наведених на рисунку 3.1 для температури 25°C демонструється короткочасний період інтенсивного газоутворення, після чого спостерігається пригнічення мікробіологічної активності, загальний вихід біогазу становив 2861 мл.

При температурі 35°C спостерігається найбільш інтенсивне зростання добового газоутворення вже з перших діб ферментації, що свідчить про

оптимальну активність мезофільного мікробного консорціуму. Вихід біогазу за період проведення дослідження склав 6337 мл.

Температура 45°C свідчить про характерну уповільнену кінетику біогазоутворення, що відображає знижену активність гідролітичних та ацидогенних бактерій на початкових етапах процесу, загалом за 30 днів дослідження вихід біогазу становив 3674 мл.

Згідно рис 3.1, температурний режим 35°C є на 42,02% більшим по об'єму виходу біогазу за 45°C та на 54,85% більшим за 25 °C.

Хоча обидва режими (25 °C та 45 °C) є менш ефективними, між ними існує суттєва різниця. При 45°C отримано на 22,13% більший вихід біогазу порівняно із 25°C.

3.1.2 Щоденна динаміка ХСК у процесі 1-го циклу дослідження

ХСК є інтегральним показником загального вмісту органічних речовин у стічних водах, включаючи як біологічно розкладні, так і стійкі сполуки. Саме тому цей параметр дозволяє оцінити повний потенціал забруднення, ступінь навантаження на біореактор та загальну енергоємність субстрату. Зменшення ХСК протягом ферментації є прямим наслідком гідролізу органічних полімерів та перетворення їх на метан та діоксид вуглецю.

Результати щоденного аналізу даного показника зображені на рис. 3.2.

На 30-ту добу експерименту кінцеві значення ХСК становили: за температури 25°C – 4850 мг O₂/л, 35°C – 3310 мг O₂/л, при 45°C – 3960 мг O₂/л.

Найменша ефективність деградації (25,4%) зафіксована при температурі 25°C, що свідчить про уповільнений перебіг стадій гідролізу та ацидогенезу.

Найбільше зниження ХСК (49,08%) зафіксовано при температурі дослідження 35°C, що підтверджує мезофільний оптимум мікробіологічних консорціумів.

Температура 45°C забезпечила середній рівень зменшення ХСК (39,1%), що пояснюється частковим термічним інгібуванням метаногенів.

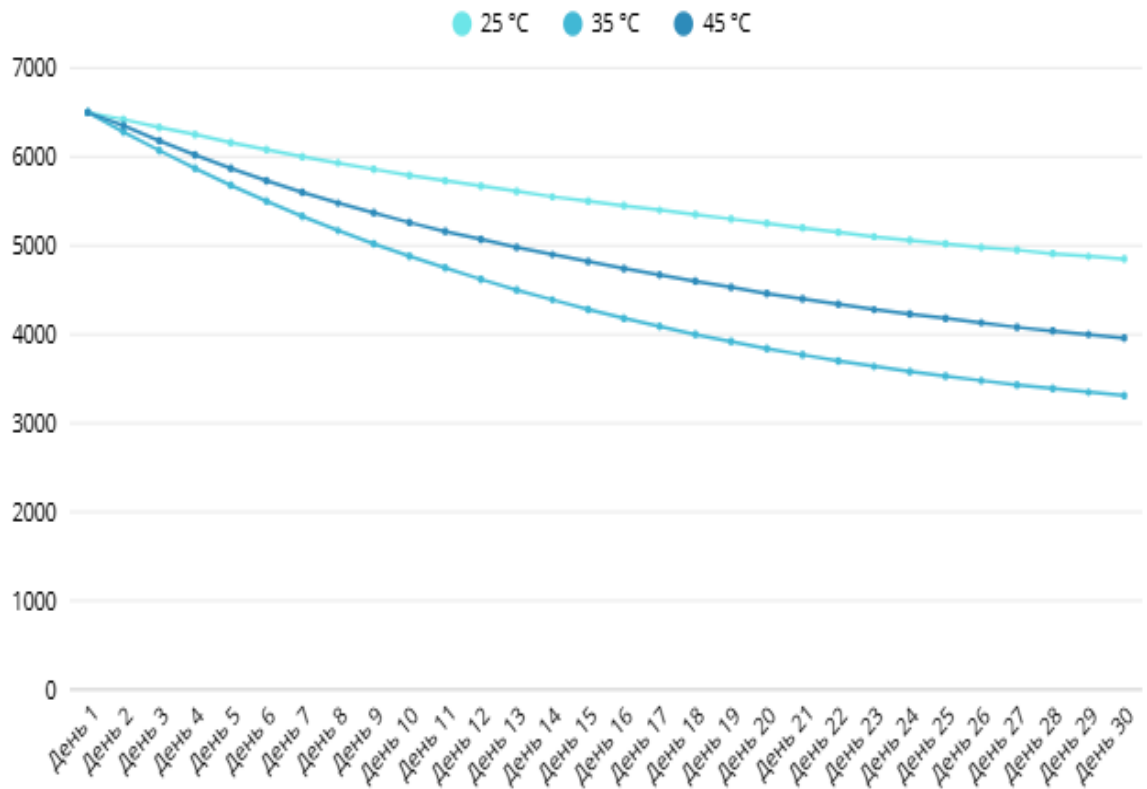


Рис. 3.2. Щоденні значення ХСК під час 1-го циклу дослідження,
мг О₂/л

3.1.3 Результати визначення кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів під час 1-го циклу дослідження

Біохімічне споживання кисню (БСК) – це показник, що характеризує кількість органічних речовин, доступних для окиснення мікроорганізмами. На відміну від ХСК, цей параметр відображає лише біологічно розкладну фракцію субстрату, тому його динаміка безпосередньо пов'язана зі швидкістю і повнотою мікробіологічної деградації.

Концентрація іонів кальцію є важливим індикатором зміни мінерального складу середовища, оскільки Ca^{2+} бере участь у формуванні флокул мулу, впливає на буферні властивості системи та може взаємодіяти з органічними кислотами, що утворюються на ранніх етапах анаеробного процесу.

Амоній-іони є продуктом дезамінування білкових сполук та амінокислот, а їх концентрація є важливим критерієм токсичності середовища, що може сповільнювати швидкість утворення біогазу.

Таблиця 3.1.

Результати визначення кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів при 1-му циклі дослідження

Показник	День	25°C	35°C	45°C
БСК, мг О ₂ /л	1	3800	3800	3800
	5	3460	3090	3290
	10	3140	2440	2800
	15	2880	2020	2450
	20	2680	1750	2180
	25	2530	1570	1970
	30	2400	1440	1830
Концентрація іонів кальцію (Ca ²⁺), мг/л	1	400	400	400
	5	380	370	385
	10	360	340	365
	15	345	310	345
	20	335	285	330
	25	325	260	315
	30	315	240	300
Концентрація амоній-іонів (NH ₄ ⁺), мг/л	1	1300	1300	1300
	5	1480	1400	1350
	10	1440	1280	1310
	15	1400	1180	1260
	20	1380	1100	1210
	25	1370	1050	1180
	30	1380	1020	1160

Аналіз динаміки БСК, концентрації іонів кальцію та амоній-іонів у процесі анаеробного зброджування стічних вод дріжджового виробництва дозволив встановити низку закономірностей, що відображають перебіг мікробіологічних та хімічних процесів у системі.

1. Динаміка БСК

У всіх температурних режимах спостерігається поступове зниження БСК, що свідчить про активне споживання біологічно доступної органічної речовини мікроорганізмами.

При температурі 25°C зниження БСК становило 36,8%, що відповідає уповільненому перебігу біохімічних процесів.

Найбільш інтенсивне зниження БСК зафіксоване при температурі 35°C, де протягом 30 діб показник зменшився на 62,1%. Це підтверджує оптимальні умови для розвитку гідролітичних, ацидогенних та метаногенних консорціумів.

У режимі 45°C деградація органічної речовини була також менш ефективною – 51,8%, що може бути наслідком часткового пригнічення термочутливих мікроорганізмів.

2. Динаміка концентрації Ca^{2+}

При температурі 25°C зміни були найменш вираженими – 21,25%, що свідчить про нижчу інтенсивність утворення біомаси.

Концентрація іонів кальцію протягом ферментації зменшувалась у всіх варіантах дослідів. Найбільше зниження спостерігалось при температурі 35°C (40%), що пов'язано з активним формуванням флокул і гранул біомаси, зв'язуванням Ca^{2+} у малорозчинні солі та його включенням у структури мікробних агломератів.

У режимі 45°C концентрація кальцію також знижувалась (25%), але повільніше, ніж за мезофільних умов, що підтверджує часткову дестабілізацію мікробного консорціуму.

3. Динаміка концентрації NH_4^+

Концентрація амоній-іонів на початковому етапі процесу зростала у всіх температурних групах, що обумовлено інтенсивним гідролізом білкових компонентів дріжджових відходів та вивільненням амінного азоту. Після 10-ї доби спостерігалось поступове зниження концентрації NH_4^+ у варіантах температурного режиму 35°C та 45°C, що вказує на включення азоту до складу новоутвореної мікробної біомаси та стабілізацію процесу ацидогенезу.

При температурі 25°C процеси засвоєння азотистих сполук мікробною біомасою та біохімічне перетворення амонію відбуваються значно повільніше, оскільки при зниженій температурі система не досягає повної стабілізації метаногенезу, а швидкість амоніфікації та амоній-асиміляції залишається

недостатньою для зниження концентрації амонію до показників, характерних для оптимальних температурних умов.

Найнижчий кінцевий рівень NH_4^+ — 1020 мг/л — зафіксовано при 35 °С, що є ознакою активного метаногенезу та високої здатності біоценозу утилізувати азотисті сполуки без досягнення токсичних концентрацій аміаку.

При 45 °С, навпаки, концентрація амонію залишалася підвищеною (1380 мг/л), що свідчить про можливе часткове інгібування метаногенів і неповну стабілізацію процесу.

3.1.4 Результати визначення швидкості утворення біогазу при 1-му циклі дослідження

У всіх температурних варіантах спостерігається поступове зростання швидкості газоутворення на перших 10–15 добах, що характерно для активної фази гідролізу, ацидогенезу та переходу до стабільного метаногенезу. Після 15–20 доби у всіх режимах відмічено тенденцію до плато з незначними коливаннями, що свідчить про наближення системи до стабільного рівня споживання субстрату та вичерпання легкодоступної органічної фракції. Результати зображені на рисунку 3.3.

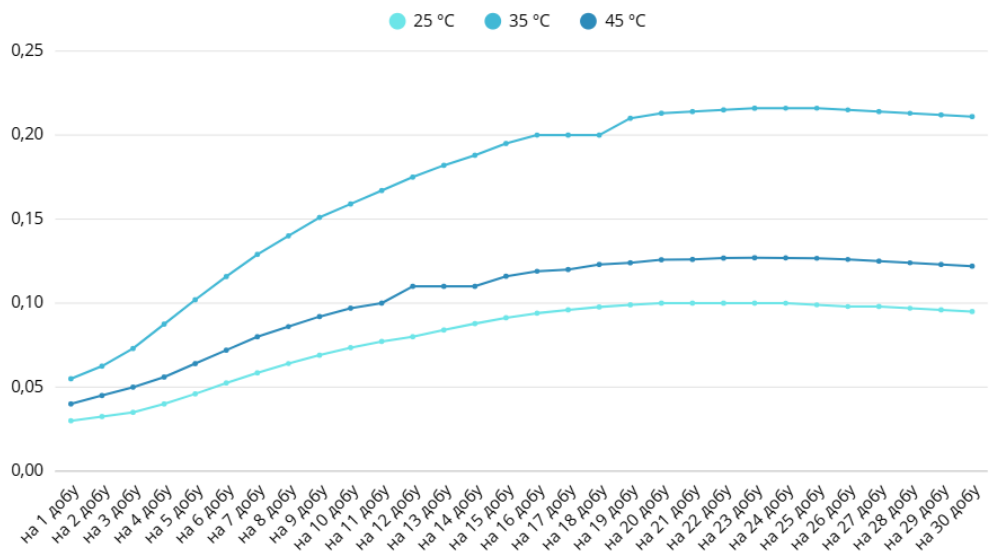


Рис. 3.3. Швидкість утворення біогазу при 1-му циклі дослідження, мл/(л·добу)

У режимі 35°C зафіксовано найвищі значення швидкості утворення біогазу протягом усього експерименту. На 24 добу інтенсивність газоутворення досягала 0,26 мл/(л·добу), що перевищує показники при 25°C на 53,7% і при 45°C — на 41,25%.

Такі значення підтверджують максимальну активність мезофільного мікробного консорціуму, ефективну взаємодію гідролітичних, ацидогенних та метаногенних популяцій, оптимальні умови для ферментативних реакцій та найвищий рівень перетворення органічної речовини на метан.

3.1.5 Результати визначення газового складу біогазу при 1-му циклі дослідження

Вміст метану та вуглекислого газу у біогазі відображає ступінь завершеності анаеробного процесу та ефективність метаногенезу, результати викладені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Газовий склад біогазу на 30 добу процесу зброджування під час 1-го циклу дослідження

Температурний режим	Вміст CH ₄ , %	Вміст CO ₂ , %
25 °C	41	59
35 °C	63	37
45 °C	48	52

На 30 добу спостерігали суттєві відмінності у складі біогазу залежно від температурного режиму:

При температурі 25°C метан становив лише 41%, що є ознакою часткового пригнічення метаногенів у термофільному діапазоні. Підвищений CO₂ (59%) характерний для умов накопичення летких жирних кислот та

нестабільного мікробного середовища. Це узгоджується з нижчими швидкостями газоутворення, вищим NH_4^+ та менш вираженим зниженням ХСК.

Температура 35 °С забезпечила найвищий вміст метану — 63%, що підтверджує оптимальний стан метаногенних популяцій. Низька частка CO_2 (37%) свідчить про повне дозрівання метаногенної стадії та максимальну стабілізацію синтрофних зв'язків. Це корелює з найвищою швидкістю газоутворення, найнижчими значеннями БСК, ХСК, найнижчою кінцевою концентрацією NH_4^+ , найбільшим споживанням Ca^{2+} .

При температурному режимі 45°C вміст метану становив 48%, що характерно для повільної, але стабільної роботи мезофільного консорціуму при зниженій температурі. Високий відсоток CO_2 (52%) вказує на незавершеність ацето- та метаногенезу. Низькі показники біогазу та незначні зміни Ca^{2+} і NH_4^+ підтверджують уповільнену кінетику.

3.2 Вплив кислотності середовища на інтенсивність біогазоутворення

Водневий показник (рН) є одним із найважливіших параметрів анаеробного зброджування, оскільки визначає активність гідролітичних, ацидогенних, ацетогенних та метаногенних популяцій мікроорганізмів. За результатами попереднього циклу досліджень бродіння проводили за температури 35°C.

3.2.1 Результати визначення добового об'єму біогазу під час 2-го циклу дослідження

На рис. 3.4. помітно, що рН=7 забезпечує найвищу ефективність процесу, суттєво перевищуючи інші варіанти кислотності. Зокрема, нейтральні умови демонструють підвищення газопродуктивності на 51,7 % порівняно з рН=8. Порівняно з рН=6, умови рН=7 забезпечують приблизно на 44,4% більший сумарний вихід біогазу.

У свою чергу, рН=6 є більш стабільним, оскільки демонструє перевагу над рН=8 на 13,01 %.

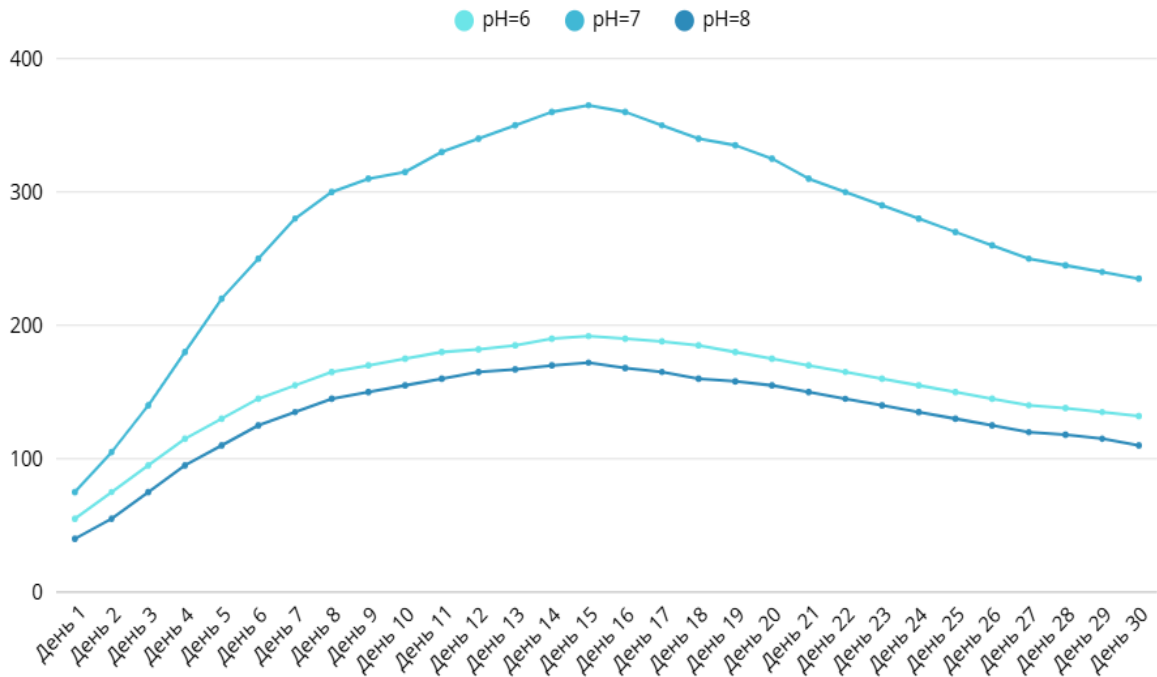


Рис. 3.4. Добовий об'єм біогазу (мл/добу) під час 2-го циклу дослідження

Таким чином, кількісний аналіз підтверджує, що нейтральний режим є оптимальним, оскільки забезпечує найвищу продуктивність біогазоутворення та свідчить про ключову роль збалансованого кислотно-лужного середовища для метаболічної активності мікробного консорціуму та максимізації метанової продукції.

3.2.2 Результати визначення ХСК протягом 2-го циклу дослідження

Щоденний моніторинг ХСК у середовищі протягом 30 діб дозволив встановити чітку залежність інтенсивності деградації органічної речовини від значення рН при температурі 35 °С. Отримані дані, зображені на рис. 3.5, демонструють характерний для анаеробного процесу тренд поступового зниження ХСК, однак швидкість цього процесу суттєво відрізняється залежно від кислотно-лужного режиму.

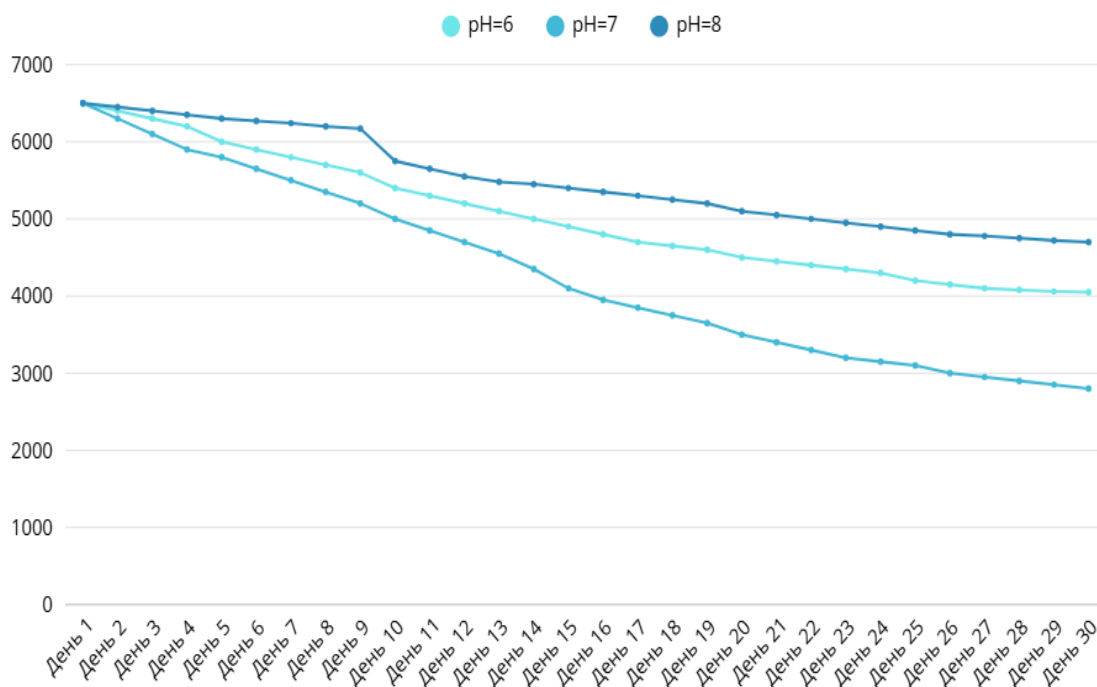


Рис. 3.5. Щоденна динаміка ХСК (мг О₂/л) під час 2-го циклу дослідження

При рН=6 зменшення ХСК було менш інтенсивним: на 37,7% за 30 діб. Лужне середовище частково пригнічує ацидогенез та сприяє зростанню концентрації вільного аміаку, що є токсичним для метаногенів. Унаслідок цього перехід від ацетогенезу до метаногенезу є менш ефективним, а частина проміжних продуктів метаболізму не переробляється повністю. Отже, органічна речовина розкладається значно повільніше, ніж у нейтральних умовах.

У нейтральних умовах зниження ХСК відбувалося найбільш інтенсивно. Уже протягом перших 10 діб спостерігалось падіння на 23%, а до 30 доби — на близько 56,9%. Така динаміка свідчить про максимально ефективну роботу всіх груп мікроорганізмів, особливо метаногенних архей, для яких рН=7 є фізіологічно оптимальним. Різке зниження ХСК корелює з високими об'ємами добового біогазоутворення, що підтверджує глибоку деградацію органічної фракції.

Найповільніше зниження ХСК спостерігалось при рН=8, лише на 27,7% за 30 діб. Кисле середовище сприяє накопиченню летких жирних кислот, що створює токсичні умови для метаногенних архей і призводить до дисбалансу

між фазами ацидогенезу та метаногенезу. Це супроводжується зниженими об'ємами біогазу та високою залишковою концентрацією органічних речовин, що підтверджується повільним падінням ХСК.

Порівнюючи рН=6 та рН=8, кращим варіантом є саме рН=6, оскільки демонструє на 13,8% більший потенціал зменшення ХСК.

3.2.3. Результати аналізу кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів під час 2-го циклу дослідження

Отримані дані, зображені у таблиці 3.3 демонструють чіткий вплив кислотності середовища на інтенсивність біохімічних процесів у системі анаеробного зброджування при температурі 35°C.

При рН=6 деградація була помірною (35,5%), що відповідає частковому інгібуванню ацидогенезу надлишковою лужністю.

Найефективніше зниження БСК спостерігалось при рН=7, де протягом 30 діб показник зменшився більш ніж на 51,3%, що свідчить про активне розкладання біологічно доступної органічної речовини та збалансовану взаємодію ацидогенних і метаногенних мікроорганізмів.

Найповільніше зниження БСК спостерігалось при рН=8, де органічна речовина руйнувалася менш інтенсивно (на 31,6%), ймовірно через накопичення летких жирних кислот, що пригнічують метаногенез.

Зменшення концентрації Ca^{2+} також залежало від рН: при рН=6 спостерігалось помірне зниження, що дорівнювало 30%.

При рН=7 спостерігалось найбільше зниження (40%), що вказує на активне включення кальцію у біомасу та утворення комплексних структур флокул.

При рН=8 показник знизився на 28,75%, що пов'язано зі сповільненим ростом біомаси та нижчою інтенсивністю процесів біофлокуляції.

Таблиця 3.3.

**Результати визначення кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів
у 2-му циклі дослідження**

Показник	День	pH = 6	pH = 7	pH = 8
БСК, мг O ₂ /л	1	3800	3800	3800
	5	3600	3500	3650
	10	3300	3000	3400
	15	3000	2500	3100
	20	2750	1180	1250
	25	2550	2000	2700
	30	2450	1850	2600
Концентрація іонів кальцію (Ca ²⁺), мг/л	1	400	400	400
	5	385	370	380
	10	360	340	355
	15	330	310	335
	20	305	285	310
	25	290	260	295
	30	280	240	285
Концентрація амоній-іонів (NH ₄ ⁺), мг/л	1	1300	1300	1300
	5	1380	1400	1390
	10	1320	1280	1300
	15	1250	1180	1230
	20	1200	1100	1180
	25	1170	1050	1150
	30	1150	1020	1120

Динаміка NH₄⁺ показала характерний профіль: початкове зростання до 5 доби — наслідок дезамінування білкових сполук.

При pH=6 зміни були помірними – 11,53%, що свідчить про утворення більшої частки вільного аміаку (NH₃), який є токсичним для метаногенних архей, відповідно зниження темпів біомасоутворення, зменшення асиміляції амонію, уповільнення метаболічної активності мікроорганізмів.

При pH=7 відбувалося найшвидше зниження амонійних іонів (21,53%), що свідчить про активне включення азоту до складу нових клітинних структур.

При pH=8 показник NH₄⁺ утримувався на найнижчому рівні – 13,84%, що вказує на слабшу біосинтетичну активність у кислому середовищі та повільне перетворення азотистих сполук.

3.2.4 Результати визначення швидкості утворення біогазу під час 2-го циклу дослідження

У всіх варіантах досліду швидкість утворення біогазу характеризувалася типовою для анаеробних систем двофазною динамікою: інтенсивним зростанням у перші 10–15 діб та поступовою стабілізацією після переходу до сталого метаногенезу, що зображено на рисунку 3.6. Проте величина максимальної швидкості, тривалість активної фази та характер стабілізації значно залежали від значення рН.

При рН=6 швидкість утворення біогазу була нижчою — максимальні значення не перевищували 0,154–0,157 мл/(л·добу). Хоча кінетичний профіль загалом зберігав класичний характер із поступовою стабілізацією після 15-ї доби, інтенсивність процесу була помірно зниженою.

Найвищу інтенсивність процесу виявлено при рН=7, де швидкість газоутворення досягала максимальних значень 0,277 мл/(л·добу) та утримувалася на стабільно високому рівні протягом 20–30 діб експерименту. Така кінетика відображає оптимальну активність гідролітичних, ацидогенних та метаногенних мікроорганізмів, для яких нейтральне середовище є фізіологічно сприятливим. Висока та тривало стабілізована швидкість газоутворення свідчить про повне проходження всіх етапів зброджування, синхронізований синтрофний метаболізм та відсутність інгібуючих факторів.

Найнижчі значення швидкості зафіксовано при рН=8. Максимальні показники становили лише 0,135–0,137 мл/(л·добу), що майже вдвічі менше порівняно з рН=7. Така низька інтенсивність процесу є прямим наслідком накопичення летких жирних кислот, характерного для кислого середовища. Збереження низьких швидкостей навіть після 20-ї доби експерименту свідчить про неповну стабілізацію системи та пригнічення метаболічної активності мікроорганізмів.

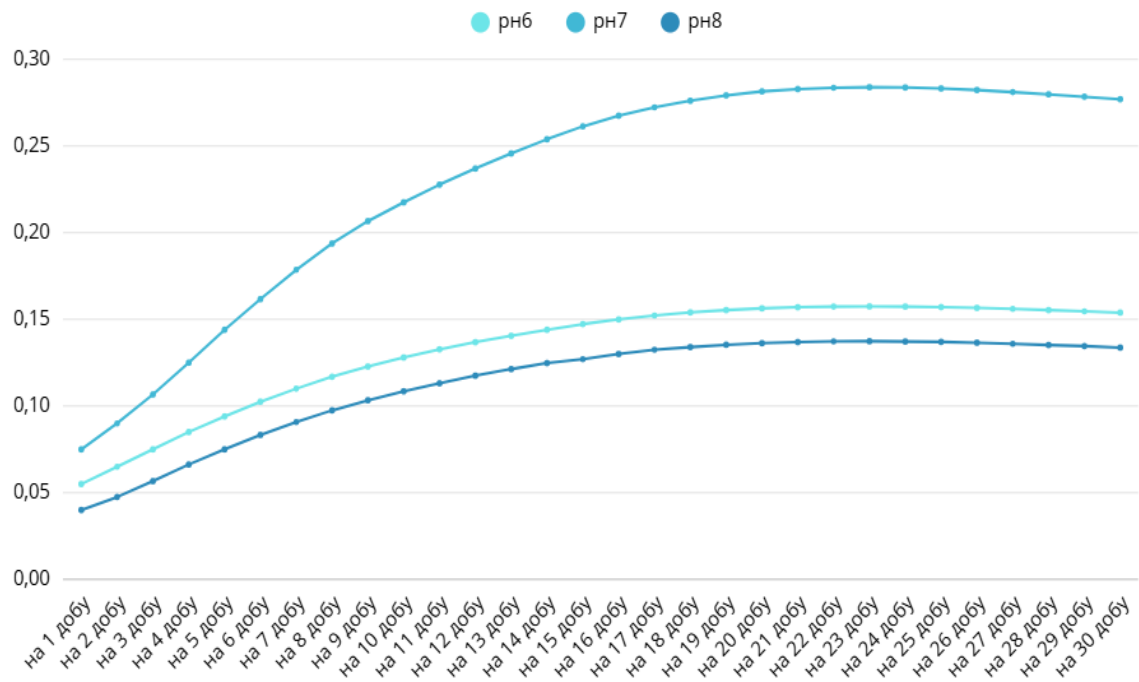


Рис. 3.6. Швидкість утворення біогазу під час 2-го циклу дослідження, мл/(л·добу)

3.2.5 Результати визначення газового складу біогазу після 2-го циклу дослідження

Результати визначення газового складу зображені у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4.

Газовий склад біогазу на 30 добу під час 2-го циклу дослідження

Значення кислотності	Вміст CH ₄ , %	Вміст CO ₂ , %
pH=6	49	51
pH=7	64	36
pH=8	42	58

Кисле середовище (pH=6) мало проміжний результат — 49% метану. Незважаючи на помірну швидкість деградації органічної речовини, кислотність спричиняє накопичення летких жирних кислот, які пригнічують метаногенів та

порушують синтрофний баланс, що в кінцевому результаті зменшує інтенсивність метанової ферментації та погіршує газовий склад біогазу.

Нейтральне середовище (pH=7) показало найвищий вміст метану — 63%, що корелює з найбільш інтенсивним падінням ХСК та БСК, найефективнішим споживанням Ca^{2+} і найактивнішим зниженням NH_4^+ . Високий вміст метану підтверджує, що система досягла повної стабілізації та забезпечує оптимальні умови для розвитку метаногенних архей.

Лужне середовище (pH=8) продемонструвало найнижчий вміст метану — 42%, що узгоджується з найменшим зниженням ХСК і БСК, найвищою залишковою концентрацією NH_4^+ та найслабшим споживанням Ca^{2+} . Надлишкова лужність сприяє збільшенню концентрації вільного аміаку (NH_3), що інгібує метаногенез. Це призводить до часткового уповільнення кінцевих стадій біогазоутворення та відповідно — до меншої частки CH_4 у газовій суміші.

3.3. Вплив співвідношення стоків та активного мулу на інтенсивність біогазоутворення

У третьому циклі дослідження було проаналізовано вплив різного співвідношення стоків дріжджового виробництва та активного мулу (2:1, 3:1 та 4:1 за об'ємом) на інтенсивність анаеробного зброджування. Дослідження проводили при температурі 35 °C та контрольованому pH 7,0–7,5, що забезпечує оптимальні умови для функціонування мезофільного метаногенного консорціуму.

Зміна пропорцій інокуляту та субстрату впливає на кількість активної біомаси, концентрацію ферментів, початкове навантаження органічної речовини та стійкість системи до інгібування леткими жирними кислотами. Тому визначення оптимального співвідношення є ключовим для підвищення ефективності біогазового процесу.

3.3.1 Результати визначення добового об'єму біогазу під час 3-го циклу дослідження

На рисунку 3.7 наведено щоденні значення об'єму біогазу (мл/добу) для трьох співвідношень стоки:мул = 2:1, 3:1, 4:1.

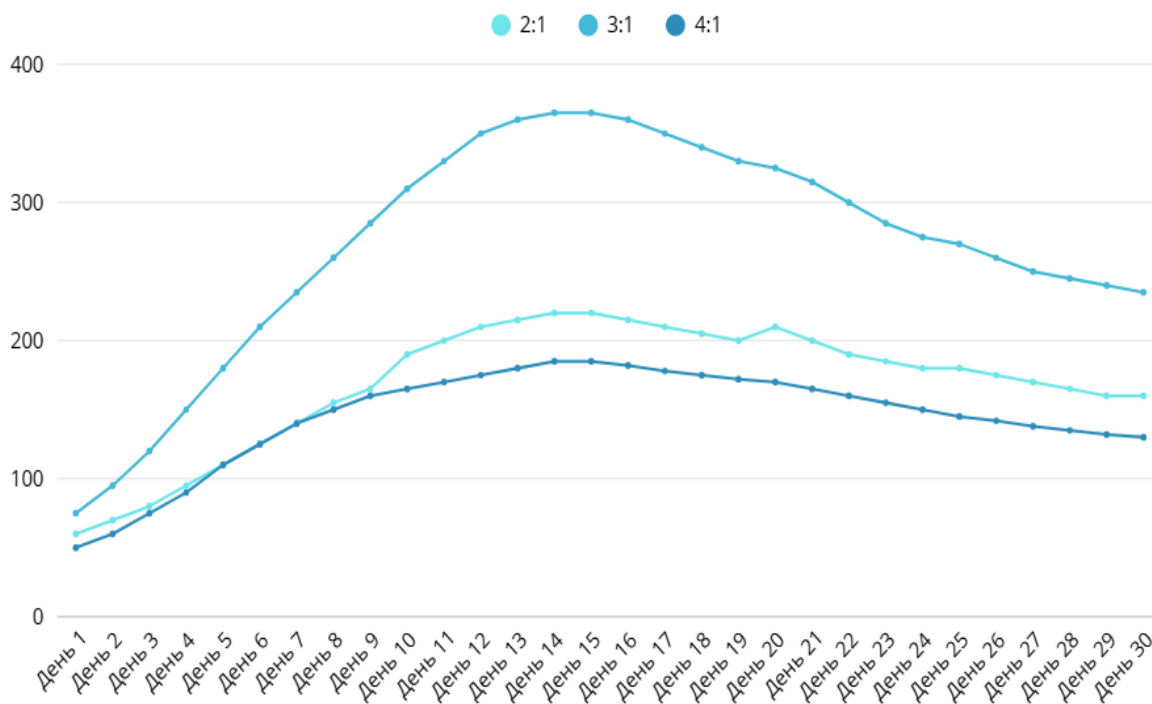


Рис. 3.7. Добовий об'єм біогазу під час 3-го циклу дослідження, мл/добу

Співвідношення 2:1 показало помірний рівень газоутворення з нижчим піковим значенням (≈ 220 мл/добу), що пояснюється меншою концентрацією легко ферментованої органіки.

Найвищий рівень біогазоутворення спостерігався при співвідношенні 3:1, де обсяг біогазу зростав інтенсивно впродовж перших 10 діб (від 75 до 310 мл/добу), досягаючи максимальних значень 360–365 мл/добу на середніх стадіях зброджування. Така форма кривої відображає оптимальний баланс між органічним навантаженням та кількістю інокуляту, що забезпечує високу швидкість гідролізу й синтрофного ацидо-метаногенезу.

У варіанті 4:1 інтенсивність була найнижчою, а пікові значення – нестабільними (≈ 185 мл/добу); це свідчить про часткове метаболічне

пригнічення внаслідок підвищеного навантаження органічних речовин і можливого накопичення летких жирних кислот.

Таким чином, співвідношення 3:1 забезпечує найефективнішу біогазову продуктивність у мезофільному режимі (35°C, pH 7,0–7,4) та є оптимальнішим за співвідношення 2:1 на 37,29% та на 46,1% за співвідношення 4:1.

3.3.2 Результати визначення ХСК під час 3-го циклу дослідження

Згідно даних, зображених на рисунку 3.8, найбільшу інтенсивність деградації спостерігали при співвідношенні 3:1, де ХСК знизився з 6500 до 2800 мг О₂/л (загальне падіння на 56,9%). Таке зменшення відповідає високому рівню гідролітичної активності, стабільній роботі ацидогенних та метаногенних мікроорганізмів і відсутності інгібування токсичними метаболітами.

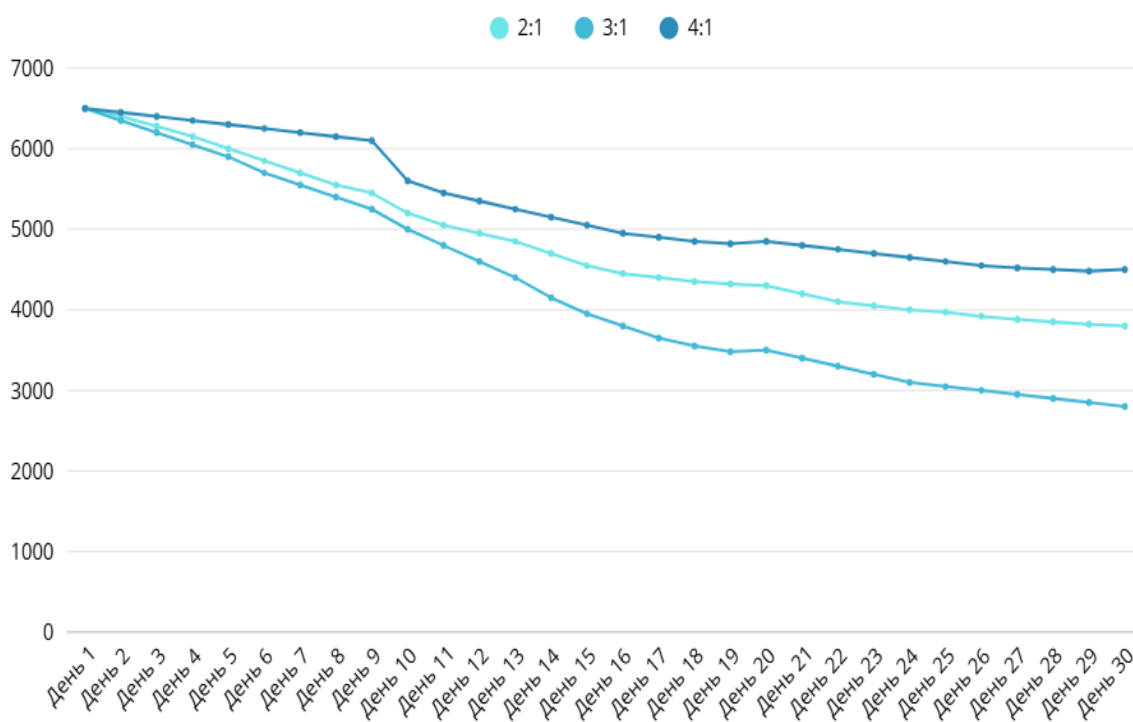


Рис. 3.8. Динаміка ХСК під час 3-го циклу дослідження, мг О₂/л

У варіанті 2:1 зниження ХСК становило 41,5%, що підтверджує помірну інтенсивність розкладання через нижчий вміст органічної фракції, яка може бути конверсована в кінцеві продукти метаногенезу.

Співвідношення 4:1 продемонструвало найменшу ефективність – 30,7%, що свідчить про надмірне органічне навантаження на біоценоз та часткове інгібування ацидогенезу й метаногенезу внаслідок накопичення проміжних кислот.

3.3.3 Результати аналізу кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів під час 3-го циклу дослідження

Аналіз динаміки БСК, іонів кальцію та амоній-іонів протягом 30-добового зброджування при різних співвідношеннях стоків до активного мулу дозволив встановити чіткі закономірності впливу кількості інокуляту на хід анаеробних процесів, результати зображені у таблиці 3.5.

Зменшення БСК у всіх варіантах підтверджує активний розклад біологічно доступної органічної речовини, однак інтенсивність цього процесу значно відрізняється. Найбільше зниження спостерігалось при співвідношенні 3:1, де БСК зменшилося до 1850 мг O_2 /л — що еквівалентно падінню на 51,3%, тоді як при 2:1 та 4:1 зниження було менш інтенсивним (на 47,4% і 31,6% відповідно). Це свідчить про оптимальний баланс між кількістю субстрату та активної біомаси, що забезпечує ефективну роботу як гідролітичних, так і метаногенних мікроорганізмів.

Динаміка концентрації Ca^{2+} також підтверджує перевагу варіанта 3:1, де його рівень знизився до 240 мг/л (зменшення на 40%). Такий інтенсивний спад пов'язаний з активним включенням кальцію до складу біоплівки та флокуляційних структур, що утворюються під час росту біомаси. У варіантах 2:1 та 4:1 зниження було менш значним (27,5% та 25% відповідно), що вказує на повільніші процеси біосинтезу та структурної організації мікробних угруповань.

Таблиця 3.5.

**Результати визначення кількості БСК, іонів кальцію та амоній-іонів
у 3-му циклі дослідження**

Показник	День	2:1	3:1	4:1
БСК, мг О ₂ /л	1	3800	3800	3800
	5	3300	3000	3400
	10	2800	2500	3000
	15	2600	2500	3000
	20	2400	2150	2750
	25	2200	1950	2650
	30	2000	1850	2600
Концентрація іонів кальцію (Ca ²⁺), мг/л	1	400	400	400
	5	375	360	380
	10	350	330	360
	15	330	300	340
	20	310	270	320
	25	300	255	310
	30	290	240	300
Концентрація амоній-іонів (NH ₄ ⁺), мг/л	1	1300	1300	1300
	5	1450	1400	1380
	10	1380	1280	1340
	15	1320	1180	1280
	20	1250	1100	1230
	25	1180	1060	1170
	30	1120	1020	1150

Зміна концентрації амоній-іонів демонструє класичну двофазну поведінку: початкове зростання унаслідок гідролізу білкових компонентів, а далі — поступове зниження відповідно до здатності біоценозу засвоювати азотисті сполуки. Найбільш виражене зменшення NH₄⁺ зафіксовано при співвідношенні 3:1 (зниження на 21,5%), що свідчить про найвищу інтенсивність біосинтезу та стабільність метаногенезу. У варіантах 2:1 (13,8%) та 4:1 (11,5%) зміни менш виражені, що вказує на обмежений ріст мікроорганізмів — через нестачу субстрату (2:1) або надмірне навантаження та інгібування проміжними метаболітами (4:1).

3.3.4 Результати визначення швидкості утворення біогазу під час 3-го циклу дослідження

Аналіз швидкості утворення біогазу у третьому циклі дослідження продемонстрував чітку залежність кінетики процесу від співвідношення стоків дріжджового виробництва до активного мулу, зображені на рисунку 3.9.

Найвищі значення швидкості газоутворення були зафіксовані при співвідношенні 3:1, де пікова швидкість досягала 0,27 мл/(л·добу). Така інтенсивність відповідає найефективнішому проходженню стадій гідролізу, ацидогенезу та метаногенезу, оскільки при даному співвідношенні забезпечується оптимальна кількість ферментативно активної біомаси та достатній обсяг органічної речовини для повноцінного синтрофного обміну.

При співвідношенні 2:1 швидкість газоутворення є нижчою (до 0,18 мл/(л·добу)), що пояснюється обмеженим органічним навантаженням і повільнішим переходом від початкових стадій гідролізу до стабільного метаногенезу.

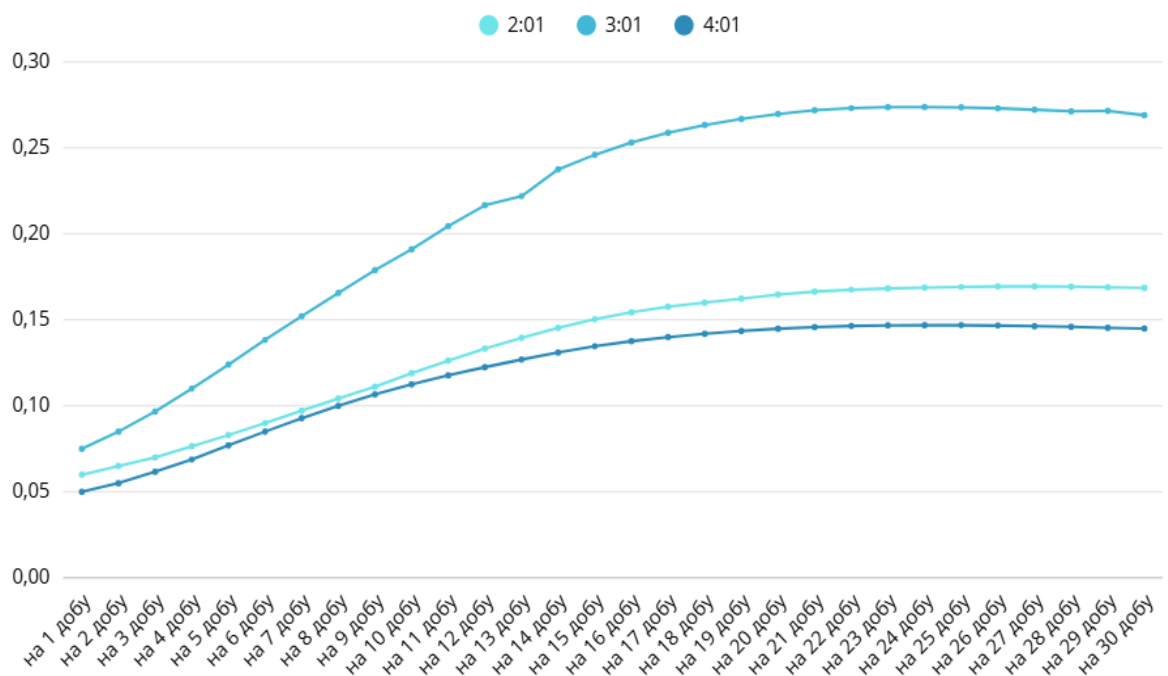


Рис. 3.9. Швидкість утворення біогазу під час 3-го циклу дослідження, мл/(л·добу)

У варіанті 4:1, навпаки, надмірна кількість субстрату зумовлювала накопичення летких жирних кислот та часткове пригнічення метаногенних архей, що відобразилося у найнижчих швидкостях газоутворення (0,16 мл/(л·добу)).

Таким чином, саме співвідношення 3:1 забезпечує найкращі кінетичні характеристики біогазового процесу, максимальну швидкість утворення метану та найвищу стабільність мікробного консорціуму. Це підтверджується також найвищими об'ємами біогазу, найінтенсивнішим зниженням ХСК і БСК та найактивнішим споживанням Ca^{2+} і NH_4^+ у даному варіанті.

3.3.5 Результати визначення газового складу біогазу після третього циклу дослідження

Результати визначення газового складу зображені у таблиці 3.6.

Отримані дані свідчать, що якість біогазу значною мірою залежить від співвідношення стоків та активного мулу, а саме від того, наскільки ефективно мікробна спільнота здатна стабілізувати ацидогенний етап і забезпечити безперервне утворення метану.

Таблиця 3.6.

Газовий склад біогазу на 30 добу під час третього циклу дослідження

Співвідношення стоки:мул	Вміст CH_4 , %	Вміст CO_2 , %
2:1	52	48
3:1	65	35
4:1	46	54

Найвищий вміст метану — 65% — зафіксовано при оптимальному співвідношенні 3:1, що узгоджується з максимальними значеннями добового газоутворення, найвищими швидкостями метаногенезу та інтенсивним

зниженням ХСК і БСК у цьому варіанті. Це свідчить про повністю збалансований і стабільний метаболічний стан консорціуму метаногенів.

При співвідношенні 2:1 концентрація метану становила 52 %, що відповідає задовільному, але менш інтенсивному метаногенезу через нижчий вміст органічної речовини.

У варіанті 4:1 найнижчий вміст CH_4 (46%) та більша частка CO_2 (54%) свідчать про часткове пригнічення метаногенів, що є наслідком надмірного органічного навантаження, накопичення летких жирних кислот та зниження буферної здатності системи.

Таким чином, співвідношення 3:1 забезпечує не лише найвищу кількість біогазу, але й найкращу його якість, що є ключовим критерієм ефективності біогазових технологій.

ВИСНОВКИ

За результатами проведених експериментальних досліджень зроблено такі висновки:

1. Встановлено оптимальну температуру анаеробного зброджування стічних вод дріжджового виробництва для одержання великого об'єму біогазу із оптимальною швидкістю його продукування з урахуванням змін ХСК, БСК, NH_4^+ та Ca^{2+} .

Порівняння температур 25 °С, 35 °С і 45 °С засвідчило, що 35 °С є оптимальною мезофільною температурою, за якої отримано найбільший сумарний вихід біогазу — 6337 мл та найвищу частку метану (63 %).

Аналіз фізико-хімічних показників показав, що саме при 35 °С спостерігалось найефективніше очищення стоків: ХСК знизилось на 49 %, БСК на 62 %, концентрація амоній-іонів стабілізувалась на рівні 1020 мг/л, що не викликало інгібування, а вміст кальцію зменшився до 240 мг/л, що позитивно вплинуло на стабільність метаногенезу.

2. Доведено вирішальний вплив рН на інтенсивність біогазоутворення та ефективність очищення стоків.

Дослідження рН 6, 7 та 8 показало, що нейтральне середовище нейтральне є оптимальним. Сумарний вихід біогазу у цій серії становив 8010 мл, що на 51,7 % більше, ніж при рН=6, та на 44,4 % більше, ніж при рН=8.

Аналіз ХСК, БСК та іонного складу підтвердив перевагу рН=7, оскільки ХСК зменшилось найбільш інтенсивно у нейтральних умовах (51,3%), на відміну від рН=6 та рН=8, зниження яких відбулось на рівні 37,7% та 27,7% відповідно. БСК показало найвищий ступінь зниження, що свідчить про активну біодеградацію (51,3%), у варіантах із рН=6 та рН=8 не досягалось такого зниження показника (35,5% та 31,6% відповідно), концентрації амоній-іонів залишалися стабільними, не досягаючи токсичних значень (для рН=7 – 40%, для рН=6 – 30%, для рН=8 – 28,75%).

3. Визначено оптимальне співвідношення «стоки : активний мул» з урахуванням впливу на газоутворення та очищення стоків.

Серії з різними співвідношеннями (2:1, 3:1, 4:1) показали, що найефективнішим є співвідношення 4:1, за якого сумарний вихід біогазу становив 8070 мл (що на 37,3% більше, ніж у варіанті 2:1, та на 46,1% більше ніж у варіанті 4:1).

Аналіз змін ХСК, БСК і концентрацій інгібувальних іонів показав: при 3:1 спостерігалось найбільше зниження ХСК, БСК зменшувалось більш інтенсивно, ніж у серіях 2:1 (ХСК – 41,5%, БСК – 47,4%) та 4:1 (ХСК – 30,7%, БСК – 31,6%), NH_4^+ залишався в межах, безпечних для метаногенів (зниження на 21,5%), Ca^{2+} не накопичувався, а навпаки — знижувався до оптимальних рівнів (на 40%), на відміну від співвідношень 2:1 (NH_4^+ знизився на 13,8%, а Ca^{2+} на 27,5%) та 4:1 (NH_4^+ знизився на 11,5%, а Ca^{2+} на 25%), які не демонстрували стрімкого зниження основних показників, які сповільнюють процес метаногенезу.

4. Встановлено повну кінетичну картину газоутворення та визначено ключові фази метаногенезу.

У оптимальних умовах (35 °C, pH 7, співвідношення 3:1) максимальний добовий приріст біогазу спостерігався на 24 добу, що відповідає фазі пікової активності ацидогенних та метаногенних культур.

Подальший поступовий спад темпу газоутворення свідчить про стабільне завершення циклу анаеробної деградації органічної речовини.

5. Визначено газовий склад біогазу та підтверджено умови, що забезпечують максимальний вихід метану.

Найвищу частку метану (65 %) отримано в умовах 35 °C, pH 7 та співвідношення 3:1.

За відхилення температури чи pH у бік кислотності або лужності спостерігалось підвищення частки CO_2 , що збігається з вищою залишковою ХСК та меншою глибиною анаеробної деградації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Abadias M., Segarra G., Solsona C., Aguiló-Aguayo I., Gómez M., Torres R., Teixidó N., Production of *Saccharomyces cerevisiae* from agricultural and food processing wastes, *Applied Food Research*, Volume 5, Issue 1, 2025, 100659, ISSN 2772-5022, <https://doi.org/10.1016/j.afres.2024.100659>.
2. Alcocer-García, H.; Sánchez-Ramírez, E.; García-García, E.; Ramírez-Márquez, C.; Ponce-Ortega, J.M. Unlocking the Potential of Biomass Resources: A Review on Sustainable Process Design and Intensification. *Resources* **2025**, *14*, 143. <https://doi.org/10.3390/resources14090143>.
3. Baştabak, B.; Koçar, G. A review of the biogas digestate in agricultural framework. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2020, *22*, 1318–1327. [Google Scholar] [CrossRef]].
4. Bublienکو, N., Zakharova, R., & Stetsenko, N. (2022). BIOTRANSFORMATION OF WASTEWATER PRODUCTION OF BAKERY YEAST WITH BIOGAS GENERATION. *WATER AND WATER PURIFICATION TECHNOLOGIES. SCIENTIFIC AND TECHNICAL NEWS*, 32(1), 16–22. <https://doi.org/10.20535/2218-930012022251698>.
5. Calbry-Muzyka A., Madi H., Rüsч-Pfund F., Gandiglio M., Biollaz S., Biogas composition from agricultural sources and organic fraction of municipal solid waste, *Renewable Energy*, Volume 181, 2022, Pages 1000-1007, ISSN 0960-1481, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.100>.
6. Can, Esra & Arslan, Ayla & Genç, Nevim & Dağaşan, Levent & Hung, Yung-Tse. (2022). Treatment and Minimization of Waste in Baker's Yeast Industry. 10.1007/978-3-031-03591-3_10.
7. Chojnacka K., Moustakas K., Anaerobic digestate management for carbon neutrality and fertilizer use: A review of current practices and future opportunities, *Biomass and Bioenergy*, Volume 180, 2024, 106991, ISSN 0961-9534, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106991>.

8. Ciobanu, L.T.; Constantinescu-Aruxandei, D.; Farcasanu, I.C.; Oancea, F. Spent Brewer's Yeast Lysis Enables a *Best Out of Waste* Approach in the Beer Industry. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25*, 12655. <https://doi.org/10.3390/ijms252312655>
9. Das, A.; Das, S.; Das, N.; Pandey, P.; Ingti, B.; Panchenko, V.; Bolshev, V.; Kovalev, A.; Pandey, P. Advancements and Innovations in Harnessing Microbial Processes for Enhanced Biogas Production from Waste Materials. *Agriculture* **2023**, *13*, 1689. <https://doi.org/10.3390/agriculture13091689>.
10. Demollari, E. Temperature and Stirring Effect of Biogas Production from Two Different Systems. *Am. J. Energy Eng.* 2017, *5*, 6. [Google Scholar] [CrossRef].
11. Deng, L.; Liu, Y.; Wang, W. Utilization of Digestate. In *Biogas Technology*; Deng, L., Liu, Y., Wang, W., Eds.; Springer Nature: Singapore, 2020; pp. 319–363. [Google Scholar] [CrossRef].
12. Dennehy, C.; Lawlor, P.G.; Gardiner, G.E.; Jiang, Y.; Cormican, P.; McCabe, M.S.; Zhan, X. Process stability and microbial community composition in pig manure and food waste anaerobic co-digesters operated at low HRTs. *Front. Environ. Sci. Eng.* 2017, *11*, 4 [CrossRef].
13. Doğan, E.C.; Arslan, A.; Genç, N.; Dağsan, L.; Hung, Y.T. Treatment and minimization of waste in baker's yeast industry. In *Waste Treatment in the Biotechnology, Agricultural and Food Industries*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2022; Volume 1, pp. 391–470.].
14. Gadirli, G.; Pilarska, A.A.; Dach, J.; Pilarski, K.; Kolasa-Więcek, A.; Borowiak, K. Fundamentals, Operation and Global Prospects for the Development of Biogas Plants—A Review. *Energies* 2024, *17*, 568. <https://doi.org/10.3390/en17030568>.
15. Habeeb, O.A.; Kanthasamy, R.; Ali, G.A.; Sethupathi, S.; Yunus, R.B.M. Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: A review. *Rev. Chem. Eng.* 2018, *34*, 837–854. [Google Scholar] [CrossRef].
16. Helvacioğlu S., Charehsaz M., Güzelmeriç E., Acar E.T., Yeşilada E., Aydın A. Comparatively investigation of grape molasses produced by conventional and

- industrial techniques. *Marmara Pharm J.* 2018. <https://doi.org/10.12991/mpj.2018.39>.
- 17.Hosseini Koupaie E., Barrantes Leiva M., Eskicioglu C., Dutil C., Mesophilic batch anaerobic co-digestion of fruit-juice industrial waste and municipal waste sludge: Process and cost-benefit analysis, *Bioresource Technology*, Volume 152, 2014, Pages 66-73, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.072>.
 - 18.Induchoodan T.G., Izharul Haq., Ajay S. Kalamdhad, 14 - Factors affecting anaerobic digestion for biogas production: a review, Editor(s): Chaudhery Hussain, Subrata Hait, *Advanced Organic Waste Management*, Elsevier, 2022, Pages 223-233, ISBN 9780323857925, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85792-5.00020-4>.
 - 19.Jaeger, A.; Arendt, E.K.; Zannini, E.; Sahin, A.W. Brewer's Spent Yeast (BSY), an Underutilized Brewing By-Product. *Fermentation* **2020**, *6*, 123. <https://doi.org/10.3390/fermentation6040123>.
 - 20.Jamir L., Kumar V., Bhasin J., Kumar S., Singh H. Composition, valorization and therapeutical potential of molasses: a critical review. *Environ Technol Rev* 2021; 10:131–42. <https://doi.org/10.1080/21622515.2021.1892203>.
 - 21.Khadka, A.; Parajuli, A.; Dangol, S.; Thapa, B.; Sapkota, L.; Carmona-Martínez, A.A.; Ghimire, A. Effect of the Substrate to Inoculum Ratios on the Kinetics of Biogas Production during the Mesophilic Anaerobic Digestion of Food Waste. *Energies* 2022, *15*, 834. [Google Scholar] [CrossRef].
 - 22.Khan, I.U.; Othman, M.H.D.; Hashim, H.; Matsuura, T.; Ismail, A.F.; Rezaei-DashtArzhandi, M.; Azelee, I.W. Biogas as a renewable energy fuel—A review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Convers. Manag.* 2017, *150*, 277–294. [Google Scholar] [CrossRef].
 - 23.Kovačić, Đ.; Lončarić, Z.; Jović, J.; Samac, D.; Popović, B.; Tišma, M. Digestate Management and Processing Practices: A Review. *Appl. Sci.* **2022**, *12*, 9216. <https://doi.org/10.3390/app12189216>.

- 24.Koval, V.; Atstāja, D.; Filipishyna, L.; Udovychenko, V.; Kryshnal, H.; Gontaruk, Y. Sustainability Assessment and Resource Utilization of Agro-Processing Waste in Biogas Energy Production. *Climate* **2025**, *13*, 99. <https://doi.org/10.3390/cli13050099>.
- 25.Kucher, O.; Hutsol, T.; Glowacki, S.; Andreitseva, I.; Dibrova, A.; Muzychenko, A.; Szeląg-Sikora, A.; Szparaga, A.; Kocira, S. Energy Potential of Biogas Production in Ukraine. *Energies* **2022**, *15*, 1710. <https://doi.org/10.3390/en15051710>.
- 26.Kujawska, J.; Cel, W.; Kwiatkowski, C.A.; Harasim, E.; Zamorska, J. The effect of digestate from biogas plants alone and with the addition of biochar and zeolite on soil properties and sorghum yield. *Bioresources* **2025**, *20*, 5765–5789. [Google Scholar] [CrossRef].
- 27.Kunz, A.; Steinmetz, R.L.R.; do Amaral, A.C. The biodigestion process. In *Fundamentals of AD, Biogas Purification, Use and Treatment of Digestate*; The Brazilian Agricultural Research Corporation (Embrapa): Brasilia, Brazil, 2022; pp. 13–26. [Google Scholar].
- 28.Kupryaniuk K., Oniszczyk T., Combrzyński M., Czekala W., Matwijczuk A. The Influence of Corn Straw Extrusion Pretreatment Parameters on Methane Fermentation Performance. *Materials (Basel)*. 2020 Jul 6;13(13):3003. doi: 10.3390/ma13133003. PMID: 32640582; PMCID: PMC7372349.
- 29.Li, Y.; Zhang, Q.; Xiao, S.; Yang, Q.; Wang, L.; Hao, J. Review of Melanoidins as By-Product from Thermal Hydrolysis of Sludge: Properties, Hazards, and Removal. *Processes* **2024**, *12*, 135. <https://doi.org/10.3390/pr12010135>.
- 30.Li Y., Jin Y., Li J., Li H., Yu Z. Anaerobic digestion of agricultural wastes: A review focusing on process control, inhibitors and improvement strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 154. 111883. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111883.
- 31.Maicas, S. The Role of Yeasts in Fermentation Processes. *Microorganisms* **2020**, *8*, 1142. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed].

- 32.Mamun-Or-Rashid, A.N.M.; Lucy, T.T.; Pramanik, M.K. Isolation, Identification, Optimization of Baker's Yeast from Natural Sources, Scale-Up Production Using Molasses as a Cheap Carbohydrate Source, and Evaluation for Bread Production. *Appl. Microbiol.* **2022**, *2*, 516-533. <https://doi.org/10.3390/applmicrobiol2030040>.
- 33.Masebinu, S.O.; Aboyade, A.O.; Muzenda, E.; Akinlabi, E.T. Economics of biogas upgrading and utilisation as vehicle fuel in South Africa. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2019. Vol. 115. Art. 109345. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109345.
- 34.Meral R., Kose Y.E., Ceylan Z., Cavidoglu I., Chapter 10 - The potential use of agro-industrial by-products as sources of bioactive compounds: a nanotechnological approach, Editor(s): Atta-ur-Rahman, Studies in Natural Products Chemistry, Elsevier, Volume 73, 2022, Pages 435-466, ISSN 1572-5995, ISBN 9780323910972, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91097-2.00014-5>.
- 35.Mikucka W, Zielińska M. Distillery Stillage: Characteristics, Treatment, and Valorization. *Appl Biochem Biotechnol.* 2020 Nov;192(3):770-793. doi: 10.1007/s12010-020-03343-5. Epub 2020 Jun 18. PMID: 32557233; PMCID: PMC7578141.
- 36.Moraczewski, K.; Łazarska, M.; Stepczyńska, M.; Jagodziński, B.; Karasiewicz, T.; Gozdecki, C. Valorization of Brewer's Yeast Waste as a Low-Cost Biofiller for Polylactide: Analysis of Processing, Mechanical, and Thermal Properties. *Materials* **2025**, *18*, 5052. <https://doi.org/10.3390/ma18215052>.
- 37.Nalakath Abubackar H., Biryol I., Ayol A., Yeast industry wastewater treatment with microbial fuel cells: Effect of electrode materials and reactor configurations, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 48, Issue 33, 2023, Pages 12424-12432, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.277>.
- 38.Nwokolo, N.; Mukumba, P.; Obileke, K.; Enebe, M. Waste to energy: A focus on the impact of substrate type in biogas production. *Processes* 2020, 8, 1224. [Google Scholar] [CrossRef].

- 39.Palanisamy G., Kuppusamy S., Periyasamy S. Advances in anaerobic digestion technologies for industrial wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8. 103531. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103531.
- 40.Parsaee M., Kiani Deh Kiani M, Karimi K., A review of biogas production from sugarcane vinasse, *Biomass and Bioenergy*, Volume 122, 2019, Pages 117-125, ISSN 0961-9534, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.034>.
- 41.Pilarska, A.A.; Pilarski, K.; Wolna-Maruwka, A.; Boniecki, P.; Zaborowicz, M. Use of confectionery waste in biogas production by the AD process. *Molecules* 2019, 24, 37. [Google Scholar] [CrossRef].
- 42.Pilarski, K.; Pilarska, A.A.; Pietrzak, M.B. Biogas Production in Agriculture: Technological, Environmental, and Socio-Economic Aspects. *Energies* **2025**, *18*, 5844. <https://doi.org/10.3390/en18215844>.
- 43.Qian, S.; Chen, L.; Xu, S.; Zeng, C.; Lian, X.; Xia, Z.; Zou, J. Research on Methane-Rich Biogas Production Technology by Anaerobic Digestion Under Carbon Neutrality: A Review. *Sustainability* **2025**, *17*, 1425. <https://doi.org/10.3390/su17041425>.
- 44.Raja IA, Wazir S. Biogas production: The fundamental processes. *Universal Journal of Engineering Science(CEASE PUBLICATION)*, Vol. 5, No. 2, pp. 29 - 37, 2017. DOI: 10.13189/ujes.2017.050202.
- 45.Sawyer, N., Trois, C., Workneh, T., & Okudoh, V. (2019). An overview of biogas production: Fundamentals, applications and future research. *International Journal of Energy Economics and Policy*, 9(2), 105-116. Available at <http://www.econjournals.com>.
- 46.Scarlat N., Dallemand J.F., Fahl F., Biogas: Developments and perspectives in Europe, *Renewable Energy*, Volume 129, Part A, 2018, Pages 457-472, ISSN 0960-1481, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.006>.
- 47.Sidi Habib, S.; Torii, S.; S., K.M.; Charivuparampil Achuthan Nair, A. Optimization of the Factors Affecting Biogas Production Using the Taguchi Design of Experiment Method. *Biomass* **2024**, *4*, 687-703. <https://doi.org/10.3390/biomass4030038>.

48. Singh B.J., Chakraborty A., Sehgal R., A systematic review of industrial wastewater management: Evaluating challenges and enablers, *Journal of Environmental Management*, Volume 348, 2023, 119230, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119230>.
49. Soares, A.d.A.V.L.; Prado, R.d.M.; Bertani, R.M.d.A.; da Silva, A.P.R.; Deus, A.C.F.; Kano, C.; Furlaneto, F.d.P.B. Contribution of Using Filter Cake and Vinasse as a Source of Nutrients for Sustainable Agriculture—A Review. *Sustainability* **2024**, *16*, 5411. <https://doi.org/10.3390/su16135411>.
50. Szelać-Sikora, A.; Sikora, J.; Oleksy-Gębczyk, A.; Wietecha, J.; Danielska, M. Energy Properties of Sewage Sludge in Biogas Production—Technical and Economic Aspects. *Energies* **2025**, *18*, 5662. <https://doi.org/10.3390/en18215662>.
51. Timmermans, E.; Bautil, A.; Brijs, K.; Scheirlinck, I.; Van der Meulen, R.; Courtin, C.M. Sugar Levels Determine Fermentation Dynamics during Yeast Pastry Making and Its Impact on Dough and Product Characteristics. *Foods* **2022**, *11*, 1388. <https://doi.org/10.3390/foods11101388>.
52. Vaverková M.D., Maxianová A., Winkler J., Adamcová D., Podlasek A., Environmental consequences and the role of illegal waste dumps and their impact on land degradation, *Land Use Policy*, Volume 89, 2019, 104234, ISSN 0264-8377, <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2019.104234>.
53. Veeramuthu, A.; Kumar, G.; Lakshmanan, H.; Chandramughi, V.P.; Flora, G.; Kothari, R.; Piechota, G. A critical review of biogas production and upgrading from organic wastes: Recent advances, challenges and opportunities. *Biomass Bioenergy* **2025**, *194*, 107566. [Google Scholar] [CrossRef].
54. Wang, Y.; Li, Y.; Yao, L.; Fu, L.; Liu, Z. The Biogas Production Potential and Community Structure Characteristics of the Co-Digestion of Dairy Manure and Tomato Residues. *Agronomy* **2024**, *14*, 881. <https://doi.org/10.3390/agronomy14050881>.
55. Xue, S.; Wang, Y.; Lyu, X.; Zhao, N.; Song, J.; Wang, X.; Yang, G. Interactive effects of carbohydrate, lipid, protein composition and carbon/nitrogen ratio on

- biogas production of different food wastes. *Bioresour. Technol.* 2020, 312, 123566. [Google Scholar] [CrossRef].
- 56.Yilmaz, A.; Ünvar, S.; Koçer, A.; Aygün, B. Factors affecting the production of biogas. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2018,9, 59–62.
- 57.Zeko-Pivač, A.; Habschied, K.; Kulisic, B.; Barkow, I.; Tišma, M. Valorization of Spent Brewer's Yeast for the Production of High-Value Products, Materials, and Biofuels and Environmental Application. *Fermentation* 2023, 9, 208. <https://doi.org/10.3390/fermentation9030208>.
- 58.Zhang, D.; Feng, Y.; Huang, H.; Khunjar, W.; Wang, Z.W. Recalcitrant dissolved organic matter formation in thermal hydrolysis pretreatment of municipal sludge. *Environ. Int.* 2020, 138, 105629. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed].
- 59.Zhang W., Heaven S., Banks C.J., Continuous operation of thermophilic food waste digestion with side-stream ammonia stripping, *Bioresource Technology*, Volume 244, Part 1, 2017, Pages 611-620, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.180>.
- 60.Zhu, J.; Guo, Y.; Chen, N.; Chen, B. A Review of the Efficient and Thermal Utilization of Biomass Waste. *Sustainability* **2024**, 16, 9506. <https://doi.org/10.3390/su16219506>.
- 61.Zielińska, M.; Bułkowska, K.; Mikucka, W. Valorization of Distillery Stillage for Bioenergy Production: A Review. *Energies* **2021**, 14, 7235. <https://doi.org/10.3390/en14217235>.