

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Giedrė Kišonaitė

**PAPILDOMO APDOROJIMO ĮTAKA DUMBLO ANAEROBINIO
SKAIDYMO PROCESUI**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovė
Doc. dr. Dalia Jankūnaitė

KAUNAS, 2016

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
APLINKOSAUGOS TECHNOLOGIJOS KATEDRA**

**PAPILDOMO APDOROJIMO ĮTAKA DUMBLO ANAEROBINIO
SKAIDYMO PROCESUI**

Baigiamasis magistro projektas
Aplinkosaugos inžinerija (kodas 621H17001)

Konsultantai:

Dr. Edvinas Krugly
Dokt. Martynas Tichonovas

Vadovė

Doc. dr. Dalia Jankūnaitė
2016 06

Recenzentas

Doc. dr. Viktoras Račys
2016 06

Projektą atliko

Giedrė Kišonaitė
2016 06

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Giedrė Kišonaitė

(Studento vardas, pavardė)

Aplinkosaugos inžinerija, 621H17001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo projekto „Papildomo apdorojimo įtaka dumblo anaerobinio skaidymo procesui“

AKADEMINIO SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

20 ____ . _____ .
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Giedrės Kišonaitės**, baigiamasis projektas tema „Papildomo apdorojimo įtaka dumblo anaerobinio skaidymo procesui“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinio šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjusi.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Kišonaitė, G. Papildomo apdorojimo įtaka dumblo anaerobinio skaidymo procesui. Magistro laipsnio baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Dalia Jankūnaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Aplinkosaugos technologijos katedra.

Mokslo kryptis ir sritis: Bendroji inžinerija, Technologijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: *nuotekų dumblas, anaerobinis skaidymas, apdorojimas ultragarsu, apdorojimas elektrohidrauliniu išlydžiu.*

Kaunas, 2016. 59 p.

SANTRAUKA

Biodujos tai švari ir atsinaujinanti energijos forma galinti pakeisti įprastus energijos šaltinius, kurių naudojimas kelia ekologinių – aplinkosauginių problemų. Biodujos gali būti gaminamos iš komunalinių ir pramoninių nuotekų valymo įrenginiuose susidarančio dumblo.

Dumblas susidarantis nuotekų valyklose yra didelė problema. Jo tvarkymui gali būti išleidžiama iki 50 % eksploatacijai skirtų išlaidų. Dumblo panaudojimas anaerobiniam skaidymui yra plačiausiai paplitęs stabilizavimo procesas, kuriuo metu dumblas paverčiamas stabilium, nekeliančiu nemalonių kvapų ir mažiau taršiu produktu, taip pat išgaunama energija – biodujos (Caporgno ir kt., 2015, Tyagi, Lo, 2011).

Biodujų gamyba, kietos medžiagos, vandens kiekis, patogenų pašalinimas ir proceso kinetika gali būti pakeista naudojant skirtingas substrato apdorojimo technologijas (Yeneneh ir kt., 2015). Apdorojimo metu išardomos sudėtingų organinių junginių struktūros į paprastesnes molekules, kurios yra jautresnės mikroorganizmų skaidymui (Yeneneh ir kt., 2015). Taip pat apdorojimas padeda pagreitinti hidrolizę (pirmą skaidymo etapą), kuris yra procesą limituojantis veiksnys, jei substratas nėra lengvai skaidomas (Braguglia ir kt., 2015). Toks substratas yra nuotekų dumblas.

Darbo tikslas – įvertinti nuotekų dumblo apdorojimo ultragarsu ir elektros išlydžiu įtaką bioskaidumui ir biodujų išsiskyrimui. Prieš anaerobinį skaidymą nuotekų dumblas buvo apdorotas ultragarsu (20 min., energijos kiekis – 0,24 kJ/l) ir elektrohidrauliniu išlydžiu (30 min., 78 kJ/l). Eksperimento metu nuotekų dumblo skaidymas vykdytas mezofilinėmis sąlygomis (35 °C).

Nuotekų dumblo pH apdorojimas įtakos turėjo mažai ir išliko optimaliose ribose, kurios reikalingos anaerobiniam skaidymui (6,8 – 7,2). Apdorojimas ultragarsu lėmė didžiausią sausos medžiagos kiekio sumažėjimą po anaerobinio skaidymo (29 %), apdorojus EI – 28 %, o neapdoroto nuotekų dumblo – 23 %. Didžiausias ChDS sumažėjimas gautas neapdoroto dumblo po anaerobinio skaidymo – 32,4 %, po EI – 28,7 % ir 25,12 % po apdorojimo ultragarsu. Iš neapdoroto nuotekų dumblo po anaerobinio skaidymo išsiskyrė 1170 ml biodujų, apdoroto ultragarsu 19 % daugiau (1400

ml), o po EI apdorojimo 2 % daugiau biodujų (1200 ml). Skaidant neapdoroto nuotekų dumblą ir apdorotą EI išsiskyrė 80 ml/g biodujų, apdorotą ultragarsu – 100 ml.

Tolimesniems tyrimams, rekomenduojama taikyti substrato maišymą viso anaerobinio skaidymo metu, nes šis pagreitintų patį procesą, taip pat užtikrintų vienodą temperatūrą visame bioreaktoriuje. Reikalingą įdiegti nuolatinį pH ir ORP matavimą viso anaerobinio skaidymo metu, tai padėtų labiau valdyti procesą. Kadangi po apdorojimas ultragarsu nuotekų dumblo ChDS, sausos medžiagos kiekis sumažėjo labiau, o išskiriamų biodujų kiekis padidėjo daugiau, nei lyginant su EI apdorojimu, tolimesniems tyrimams reikėtų taikyti skirtingos trukmės ir intensyvumo apdorojimą ultragarsu.

Kišonaitė Giedrė. *Impact of Sludge Pretreatment on the Process of Anaerobic Digestion*. Master's thesis in environmental engineering/ supervisor assoc. prof. Dalia Jankūnaitė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: General engineering, Technological sciences.

Key words: *sewage sludge, anaerobic digestion, treatment with ultrasound, electric hydraulic discharge treatment*.

Kaunas, 2016. 59 p.

SUMMARY

Biogas is a clean and renewable form of energy can replace conventional energy sources, the use of which causes ecological problems. Biogas can be produced from municipal and industrial wastewater treatment plant sludge. The sludge resulting from wastewater treatment facilities is a big problem. Its management can be spent up to 50% of operating expenditure. Sludge utilization of anaerobic digestion is widely prevalent in the stabilization process in which the sludge is converted into a stable form, which do not have unpleasant odors and less polluting products, as well as energy recovery - biogas (Caporgno et al., 2015).

Biogas production, solid, water content, the removal of pathogens and the kinetics of the process can be modified using different treatment techniques (Yeneneh et al., 2015). Treatment collapsible structure of complex organic compounds into simple molecules, which are more sensitive for biodegradable (Santoh et al., 2004; Yeneneh et al., 2015). Treatment also helps to speed up the hydrolysis (first step of methane production), which is the limiting factor in the process, if the substrate is not readily biodegradable (Braguglia et al., 2015).

The aim of this experiment is to evaluate the sewage sludge treatment with ultrasound and electric hydraulic discharge (EI) influence readily biodegradable and biogas production. Before anaerobic digestion sludge was treated with ultrasound (20 min., the amount of energy - 0.24 kJ/l) and electric hydraulic discharge (30 min., 78 kJ/l). During the experiment conducted sewage sludge digestion mesophilic conditions (35 °C).

Sewage sludge treatment pH had little effect on the optimal and remained within the limits required for anaerobic digestion (6,8 – 7,2). Ultrasonic treatment resulted in the highest dry matter content decreases after the anaerobic digestion (29%), EI treatment - 28% and untreated sewage sludge - 23%. The largest decrease in the COD received untreated sludge after anaerobic digestion - 32.4%, followed by EI - 28.7% and 25.12% after treatment with ultrasound. From untreated sludge after

anaerobic digestion biogas extracted 1170 ml, treated with ultrasound for 19% higher amount (1400 ml) and then treated EI 2% more biogas (1200 ml).

Further study, it is recommended to apply substrate mixing Total of anaerobic digestion, because it accelerated the process itself, as well as to ensure a uniform temperature throughout the bioreactor. Requires the implementation of a continuous pH and ORP measurement of total anaerobic digestion time, it would help to have more control the process. Because after ultrasonic treatment of sewage sludge COD, dry matter content decreased more and releasing biogas increased more, compared to the EI processing, further research should be applied to different duration and intensity of ultrasonic treatment.

TURINYS

ĮVADAS	13
1. LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1 Biudujos	14
1.1.1 Biudujų sudėtis ir panaudojimas	14
1.1.2 Substratas biudujų gamybai ir jo tiekimas	16
1.2 Anaerobinio skaidymo etapai	18
1.3 Veiksniai turintys įtakos biudujų gamybai	22
1.4 Substrato apdorojimo būdai	26
1.5 Ultragarso ir elektrohidraulinio išlydžio apdorojimų įtaka dumblo savybėms	29
1.6 Literatūrinės apžvalgos apibendrinimas	33
2. METODINĖ DALIS	34
2.1 Eksperimento eiga.....	34
2.2 Apdorojimo ultragarsu ir elektrohidrauliniu išlydžiu intensyvumas	35
2.3 Nuotekų dumblo tyrimų metodikos	38
2.3.1 Nuotekų dumblo sausa masė ir neorganinės medžiagos kiekis.....	38
2.3.2 Cheminio deguonies suvartojimas (ChDS)	38
2.3.3 Išsiskiriančių biudujų tūrio matavimas	39
3. REZULTATAI	40
3.1 Nuotekų dumblo charakteristikos	40
3.2 Apdorojimo įtaka biudujų kiekiui	46
4. REKOMENDACIJOS	48
APIBENDRINIMAI IR IŠVADOS	50
LITERATŪRA	51

LENTELĖS

- 1 lentelė.** Skirtingų šalių turimi ištekliai tinkami biodujų gamybai. milijonas tonų/metus (prabhu ir kt., 2014). 17
- 2 lentelė.** Sąlygos , kurios būtinos biodujų fermentatoriuje hidrolizei/rūgščių formavimuisi ir metano gamybai (dornack, 2012). 21
- 3 lentelė.** Nuotekų dumblo apdorojimo parametrai taikyti eksperimento metu. 37

PAVEIKSLAI

1 pav. Principinė schema laboratorinės įrangos biodujų gamybai.....	35
2 pav. Imulso dažnio matavimas.....	37
3 pav. Dujų tūrio priklausomybė nuo pokyčio (cm).....	40
4 pav. Apdorojimo įtaka nuotekų dumblo pH.....	41
5 pav. Oksidacijos redukcijos potencialo kaita.....	42
6 pav. Sausos masės kiekis nuotekų dumble prieš ir po anaerobinio skaidymo.....	43
7 pav. Nuotekų dumblo peleningumas prieš ir po anaerobinio skaidymo.....	44
8 pav. Cheminis deguonies suvartojimas prieš ir po anaerobinio skaidymo.....	45
9 pav. Išsiskyrusių dujų tūris iš neapdoroto ir apdoroto nuotekų dumblo antrojo eksperimento metu. .	46
10 pav. Išsiskyrusių dujų tūris iš neapdoroto ir apdoroto nuotekų dumblo trečiojo eksperimento metu.	47
11 pav. Bendras išsiskyrusių biodujų tūris.....	48

PRIEDAI

1 PRIEDAS	56
2 PRIEDAS	57
3 PRIEDAS	58
4 PRIEDAS	58
5 PRIEDAS	59
6 PRIEDAS	59

SUTRUMPINIMAI

ChDS – cheminis deguonies suvartojimas.

HRT – hidraulinė sulaikymo trukmė (*angl. Hydraulic retention time*).

EI – elektrohidraulinis išlydis.

U – ultragarsas.

N – neapdorotas dumblas.

SS – suspenduotos kietosios dalelės.

SRT – medžiagų sulaikymo trukmė (*angl. Solids retention time*).

ORP – oksidacijos redukcijos potencialas.

VS – lakios kietosios medžiagos (*angl. Volatile solids*).

ĮVADAS

Energija būtina ekonomikos augimui, socialiniam vystymuisi, žmonių gerovei ir gyvenimo kokybės gerinimui. Tradicinių energijos šaltinių (nafta, akmens anglis, gamtinės dujos, durpės) išteklių senka, taip pat jų naudojimas kelia globalines aplinkosaugines problemas, todėl būtina ieškoti alternatyvių energijos šaltinių. Aplinkosauginiai reikalavimai, technologijų plėtra skatina ieškoti atsinaujinančių energijos šaltinių. Naudojant šiuos energijos šaltinius į atmosferą neišmetami arba išmetami ženkliai mažesni šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekiai.

Biodujos aplinkai draugiška, ekonomiškai efektyvi alternatyva, kuri galėtų pakeisti iškastinį kurą. Taip pat šios dujos pristatomos kaip viena geriausių alternatyvų iš atsinaujinančių energijos šaltinių (saulė, vanduo, vėjo energija) dėl to, kad reikia mažesnių kapitalo investicijų, gali būti saugomos ir panaudojamos nepriklausomai nuo gamybos vietos.

Dumblas susidarantis nuotekų valyklose yra didelė problema. Jo tvarkymui gali būti išleidžiama iki 50 % eksploatacijai skirtų išlaidų. Dumblo panaudojimas anaerobiniam skaidymui yra plačiausiai paplitęs stabilizavimo procesas, kuriuo metu dumblas paverčiamas stabilium, nekeliančiu nemalonių kvapų ir mažiau taršiu produktu, taip pat išgaunama energija – biodujos (Caporgno ir kt., 2015, Tyagi, Lo, 2011).

Būtina tinkamai parinkti technologinius parametrus anaerobiniam skaidymui, kad būtų galima išgauti kuo didesnę kiekį biodujų iš atitinkamo substrato kiekio. Taip pat papildomo dumblo apdorojimo intensyvumą, kuriam esant išsiskirtų didesnis biodujų kiekis, o nuotekų dumblas po anaerobinio skaidymo mažiau terštų aplinką.

Darbo tikslas – įvertinti nuotekų dumblo apdorojimo ultragarsu ir elektros išlydžiu įtaką bioskaidumui ir biodujų išsiskyrimui.

Darbo uždaviniai:

1. Atlikti mokslinės literatūros analizę apie biodujų išgavimą, papildomo dumblo apdorojimo metodus, jų įtaką anaerobiniam dumblo stabilizavimui ir biodujų išsiskyrimui.
2. Sukonstruoti anaerobinio dumblo skaidymo tyrimų standą.
3. Atlikti nuotekų dumblo apdorojimą ultragarsu ir elektrohidrauliniu išlydžiu.
4. Nustatyti nuotekų dumblo savybes prieš anaerobinį skaidymą ir po jo.
5. Įvertinti papildomo dumblo apdorojimo įtaką nuotekų dumblo savybėms ir biodujų išsiskyrimui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Biodujos

1.1.1 Biodujų sudėtis ir panaudojimas

Biodujos tai švari ir atsinaujinanti energijos forma galinti pakeisti (ypač žemės ūkio sektoriuje) įprastus energijos šaltinius (iškastinį kūrą, naftą ir t.t.), kurių naudojimas kelia ekologinių – aplinkosauginių problemų. Taip pat reikėtų paminėti, kad šių šaltinių ištekliai nuolat senka. Biodujos išsiskiria organinės medžiagos skaidymo metu, bedeguonėje aplinkoje. Jos sudarytos daugiausiai iš metano (50–65 % tūrio), anglies dioksido ir nedidelių kiekių sieros vandenilio (H_2S) ir drėgmės. Metano, vandenilio ir anglies monoksido (CO) dujos gali būti sudegintos arba oksiduotos su deguonimi. Išsiskyrusi energija leidžia biodujoms būti naudojamoms kaip kurui. Natūraliai jos susiformuoja pelkėse ir anaerobinėse nuosėdose (Kumar ir kt., 2013).

Galima išskirti šiuos biodujų (kaip kuro) privalumus: gali būti lengvai maišomos su oru, yra didelio kalingumo, dėl tolygaus pasiskirstymo šiluminis našumas yra aukštas, turi didelį oktanių skaičių. Jų naudojimas prisideda prie oro taršos mažinimo, biodujų gamyklų kapitalo išlaidos yra mažos. Taip pat, tai yra švarus, ekonomišką ir neteršiantis kuras, kuris gali būti tiekiamas vamzdiniais, greitai dega (Sorathia ir kt., 2012). Europos Sąjungos statistikos tarnybos (Eurostat) duomenimis Europos Sąjungoje 2012 metais biodujų gamyba siekė 141 TWh. Didžiausią kiekį biodujų kiekį pagamina Vokietija (75 TWh), Italija (14 TWh) ir Jungtinė Karalystė (21 TWh). Dauguma šalių išsiskyrusias biodujas paverčia šiluma ir energija (Eriksson ir kt., 2016).

Biodujos gali būti naudojamos metatankuose (substrato pašildymui), dujų varikliuose, kad paversti dujose esančią energiją į elektrą ar šilumą. Taip pat biodujas galima naudoti kaip transporto degalus, tačiau iš jų turi būti pašalintas anglies dioksidas, vanduo ir kt. priemaišos. Dujose, kurios būtų panaudojamos transporto kurui, metano kiekis turi būti daugiau nei 97 %. Kai biodujos yra išvalomos, vadinamos metanu praturtintomis dujomis, kurių energetinė vertė yra $36,6 \text{ MJ/m}^3$ (Murphy, 2005). Paskaičiuota, kad Didžiojoje Britanijoje biodujos turi potencialą pakeisti 17 % transporto priemonėse naudojamų degalų. Europos biodujų asociacijos duomenimis 2014 metais biodujas pagerino iki transporto priemonėms tinkamų dujų: Švedijoje (845 GWh), Vokietijoje (147 GWh) ir Šveicarijoje (90 GWh) (Eriksson ir kt., 2016). Paprastai iš 1 m^3 biodujų susidaro $0,57 \text{ m}^3$ prisodrintų metano dujų, kurios gali pakeisti 0,57 l benzino. Jei 1 l benzino kainuoja 1 Eur, tai biodujos gali sukurti pajamas $0,47 \text{ Eur/m}^3$ (neįskaitant 21 % PVM). Elektros energijos atžvilgiu iš 1 m^3 pasigamins 2 kWh elektros

energijos, kuri sukurs 0,14 Eur pajamas (0,007 Eur/kWh iš biodujų) (Murphy, 2005). Reikšmingas pajamų skirtumas gaunamas iš skirtingų panaudojimų būdų skatina Airijoje (0,33 Eur/m³) biodujas panaudoti kaip transporto kūrą, užuot naudojus elektros gamybai (Murphy, 2005).

Biodujų sudėtis priklauso nuo medžiagų kilmės naudojamos anaerobiniam skaidymui. Nustatyta, jog sąvartynuose susidarančiose dujose metano koncentracija siekia apie 50 %, iš pažangių atliekų valymo technologijų 55–75 % metano, kurį galima padidinti iki 80–90 %. Kaip biodujose metano koncentracija siekia 65 %, šių dujų šiluminė vertė yra 21 – 25 MJ/m³, o tai 30 – 40 % mažiau už gamtines dujas (37,3 MJ/m³) (Apples ir kt., 2008).

Biodujų naudojimas gali sumažinti visuotinę klimato kaitą. Paprastai mėšlas, kuris yra paliekamas pūti išskiria dvi pagrindines dujas, kurios sukuria visuotinę klimato kaitą: azoto dioksidą ir metaną. Azoto dioksidas šildo atmosferą 310 kartų daugiau nei anglies dioksidas, o metanas 21 kartą daugiau nei anglies dioksidas. Paskaičiuota, kad Indijoje skaidant šias gyvulių atliekas galima būtų pagaminti 100 mlrd kWh elektros energijos ir kartu sumažinti šiltnamio dujų emisijas. Vieno galvijo išskirtų atliekų per dieną užtektų pagaminti 3 kWh elektros energijos, palyginimui 2,4 kWh reikalinga 100 W elektros lemputei per dieną (Sorathia ir kt., 2012).

Dar vienas biodujų gamybos privalumas, kad reikia du kartus mažiau kapitalo investicijų vienetai gamybos sąnaudų. Taip pat biodujos gali būti saugomos ir panaudojimas nepriklauso nuo gamybos vietos lyginant su kitais atsinaujinančios energijos šaltiniais, tokiais kaip vanduo, saulė, vėjo energija (Rao ir kt., 2010; Dornack, 2012). Biodujų gamybai naudojamas nuotekų dumblas padeda išspręsti nuotekų dumblo sukeliamas problemas, nes šis paverčiamas mažiau taršiu, neskleidžiančiu nemalonių kvapų ir stabiliu junginiu.

Nepaisant begalės privalumų, biodujų technologijų potencialas nėra visiškai išnaudojamas, nes susiduriama su sunkumais. Dažniausiai, tai didelė hidraulinė sulaikymo trukmė (30–50 dienų), maža dujų gavyba žiema. Taip pat kyla daug diskusijų dėl išskiriamų šiltnamio dujų kiekio jau gaminant pačias biodujas. Organinės anglies emisijos (ypač metano), galimos tiekiant substratą, dujų valymo metu, ar jo išsiskyrimas iš nutekėjusio vandens. Taip pat formaldehido ir metano emisijos iš kombinuotų šilumos ir elektros agregatų, nutekėjimas atsiradęs neveikiant, prižiūrint, taisant biodujų gamyklas. Sutarta, kad metano nutekėjimai iš biodujų gamyklų yra apie 3 %. Susirūpinamą kelia ir kvapas atsiradęs amoniako, metano ir azoto suboksido dujų saugojimo ir fermentacijos likučių skleidimo metu (Cuhls ir kt., 2009).

1.1.2 Substratas biodujų gamybai ir jo tiekimas

Substratas biodujų gamybai

Tradiciškai skysti ir suskystinti ekskrementai iš galvijų, kiaulių ir naminių paukščių yra naudojami kaip pagrindiniai substratai daugumoje biodujų gamyklų, nes jų tiekimas lengvai kontroliuojamas siurbliais. Be to, skystas mėšlas yra idealus substratas dėl savo biocheminių savybių. Jis pasižymi didele buferine talpa, sudarytas iš pakankamo kiekio mikroelementų, kurie būtini bakterijų populiacijai anaerobiniam fermentavimui. Todėl pastaruoju metu siekiama skystinti galvijų mėšlą. Taip pat į skystį galima įdėti ir kieto substrato fermentacijai, pavyzdžiui: kieto mėšlo, siloso iš žaliosios masės (kukurūzų siloso), žlaugtų ir išspaudų, rapsų išspaudų, augalų liekanų komunalinių biologinių atliekų. Vokietijoje 97 % biodujų gamyklų priklauso žemės ūkio valdoms, tad jie naudoja mėšlą ir ekskrementus iš savo gyvulininkystės ūkių, taip išvengiama papildomų išlaidų substrato transportavimui (Dornack ir kt., 2012).

Biodujos gali būti gaminamos iš komunalinių ir pramoninių nuotekų valymo įrenginiuose susidarancio dumblo (~ 70 % susidarancio dumblo naudojama anaerobiniam skaidymui). Galutinis susidaręs dumblas yra didelė problema nuotekų valyklose. Jo tvarkymui gali būti išleidžiama iki 50 % eksploatacijai skirtų išlaidų. Dumblo panaudojimas anaerobiniam skaidymui yra plačiausiai paplitęs stabilizavimo procesas, kuriuo metu dumblas paverčiamas stabiliu, nekeliančiu nemaloniu kvapų ir mažiau taršiu produktu, taip pat išgaunama energija – biodujos (Caporgno ir kt., 2015, Tyagi, Lo, 2011). Aplinkos apsaugos agentūros duomenimis Lietuvoje 2011 metais susidarė virš 51307 t nuotekų dumblo (2009 m. ~ 49261 t), vienam Lietuvos gyventojui teko beveik 17 kg nuotekų dumblo (2011 m.), o 2009 m. – apie 15 kg (vertinta sausa medžiaga) (Aplinkos apsaugos agentūra, 2012). 2012 metais susidarė virš 45087 t nuotekų dumblo ir buvo mažiau nei 2011 ar 2009 metais. Vienam gyventojui tenkantis kiekis – 15 kg (sausa medžiaga) (Aplinkos apsaugos agentūra, 2014).

Biodujų gamybai gali būti naudojami žoliniai, energetiniai augalai (liucerna, nendrinis dryžutis). Paskaičiuota, kad viename hektare pievų galima išauginti iki 40 tonų žaliosios masės, arba 8–10 tonų sausos masės. Anaerobiniam skaidymui paskyrus 10 tūkst. ha pievų, per vieną sezoną galima išgauti apie 30 mln. m³ biodujų, kurių vertė 190 mln. kWh. Gamybai gali būti panaudojami žemės ūkio augalų liekanos (kukurūzai, žolės arba iš jų pagamintas silosas) arba specialiai auginami energetiniai augalai. Analizuojant žemės ūkio augalų liekanas (kviečių, miežių, ryžių šiaudus ir kukurūzų stiebus) nustatyta, kad daugiausiai biodujų išsiskyrė skaidant kukurūzų stiebus (246 l/kg VS) ir miežių šiaudus (240 l/kg

VS). Mažiausiai – kviečių šiaudus (182 l/kg VS) ir 197 l/kg VS biodujų pagaminta pūdant ryžių šiaudus (Menardo ir kt., 2012).

Maisto atliekos kaip ir kitos medžiagos gali būti naudojamos atskirai, arba maišomos su kitomis biomasės atliekomis. Atliktas tyrimas maišant skirtingais kiekiais parodė, kad naudojant maisto atliekas ir mėšlą, kai naudojamas didesnis atliekų kiekis, išsiskirs didesnis biodujų kiekis. Pirmą mišinį sudarė 32 % maisto atliekų ir 68 % pienininkystės ūkyje susidarančio mėšlo, ir antrą mišinį - 48 % maisto atliekos ir 52 % mėšlas po 30 dienų skaidymo išskirtas biodujų kiekis buvo didesnis mišinio, kuriame buvo didesnis kiekis maisto atliekų (531 kg/l VS). Mišinyje, kuriame buvo mažiau maisto atliekų išsiskyrusių dujų kiekis siekė 455 kg/l VS (El-Mashad, Zhang 2012).

Pirmoje lentelėje pateikta keturių šalių (Indijos, Brazilijos, JAV ir Švedijos) ištekliai, kurie yra tinkami biodujoms gaminti. Indijoje daugiausiai turima mėšlo, Brazilijoje – biomasės, JAV – žemės ūkio likučiai. Mažiausi ištekliai yra Švedijoje, kur daugiausiai turima biomasės.

1 lentelė. Šalių turimi ištekliai tinkami biodujų gamybai. Milijonas tonų/metus (Prabhu ir kt., 2014).

Atliekos	Indija	Brazilija	JAV	Švedija
Kietos atliekos	135,5	44,0	148,0	5,3
Nuotekos	44,9	8,02	16,0	0,6
Mėšlas	653,0	470,0	306,0	13,2
Žemės ūkio likučiai	200,0	47,0	573,0	12,6
Biomasė	140,0	496,8	427,0	14,0

Biodujų potencialas Lenkijoje iš susidariusių komunalinių atliekų siekia 82 mln m³, nuotekų dumblo – 20 mln m³, iš gyvulių ekskrementų –1603 mln m³, kukurūzų – 551 mln m³ ir 254 mln m³ iš žolinių augalų. Apskaičiuota, kad iš viso Lenkijoje 39,44 PJ energijos galima išgauti iš biodujų (Igliński ir kt., 2015).

Substrato tiekimas

Pagal tai kaip substratas bus tiekiamas į fermentacijos cisternas skirstoma į nuolatinį arba nenuolatinį procesą. Nenuolatinio tiekimo atveju fermentacijos cisterna yra užpildoma šviežiu substratu

ir hermetiškai uždaroma, o vėliau išvaloma naudojant krautuvus po anaerobinio skaidymo. Tokie procesai veikia kaip sausa fermentacija (dar vadinama kieta fermentacija). Biodujų gamyba prasideda lėtai po užpildymo ir po to mažėja pasiekus maksimumą. Substratas bioreaktoriuje tokioje sistemoje išlieka viso anaerobinio skaidymo metu ir tik po to, kai biodujų gamyba visiškai baigta pakeičiamas nauju. Toks procesas taikomas fermentuojant biologines atliekas

Nuolatiniai procesai yra klasikinė forma biodujų gamyboje. Šiame procese naudojamas nuolatinis substrato tiekimas į fermentacijos cisternas. Šio būdo trūkumas didelis energijos kiekis reikalingas nuolatiniam substrato maišymui. Sistemos investicinės sąnaudos dažniausiai šiek tiek didesnės, nei nenuolatinio tiekimo gamyklų. Kaip ir priežiūros išlaidos dėl maišymo įrenginių. Esminis pranašumas nuolatinio veikimo eksploatuojamų įrenginių yra didesnis išskiriamas biodujų kiekis, lyginant su nenuolatinio veikimo įrenginiais. Vokietijoje nuolatinio veikimo eksploatuojami įrenginiai naudojami žemės ūkio augalams, kur substratas paduodamas į fermentavimo sistemas keletą kartų per dieną. Skystis (skystas mėšlas, dumblas), kaip ir kietas substratas (kukurūzų silosas, biologinės atliekos), gali būti naudojamos su pakankamu vandens kiekiu. Kai yra tiekiamas šviežias substratas į fermentavimo cisterną, toks pat kiekis jau fermentuoto substrato yra transportuojamas į kitą rezervuarą. Priklausomai nuo sistemos gali būti vykdoma tolimesnė antrinė fermentacija, arba fermentacija iš rezervuaro likučių. Tokiu būdu galima nuolatinė biodujų gamyba. Konceptija su vienu ar keliais fermentacijos rezervuarais ir likučių fermentacija dar vadinama saugojimo srauto technologija.

Tinkamai veikianti biodujų gamybos sistema gali teikti nemažai naudos vartotojams, visuomenei ir aplinkai. Tai energijos gamyba (šiluma, šviesa, elektra), transformacija organinių atliekų į aukštos kokybės trąšas, higieninių sąlygų gerinimas dėl patogenų mažinimo, kirminų kiaušinėlių ir musių. Taip pat aplinkosauginiai privalumai (apsauga dirvožemio, vandens, oro ir sumedėjusių augalų), mikro – ir makroekonominis privalumas (per energiją ir trąšų pakeitimą), decentralizuotos energijos generavimas, aplinkos apsauga. Todėl kitame skyriuje aptariami biodujų gamybos etapai (Kashyap ir kt., 2003).

1.2 Anaerobinio skaidymo etapai

Organinė medžiaga skaidoma mikroorganizmais bedegonėje aplinkoje. Idealiu atveju biodujų gamykloje bioreaktoriuje turėtų nebūti deguonies, tačiau priemonės visiškai deguonies pašalinimui yra brangios. Deguonis pūdymo įrenginyje egzistuoja dažniausiai ištirpęs vandenyje. Kai kurie mikroorganizmai yra fakultatyvūs anaerobai. Šie organizmai naudoja deguonį, kad sumažintų ištirpusio deguonies koncentraciją iki lygio, kuris yra tinkamas kitiems mikroorganizmams vykdyti chemines reakcijas (Chae ir kt., 2002). Deguonies pašalinimas yra svarbus, nes jo buvimas veda prie vandens

sukūrimo, o ne metano, o tai biodujų sudėtyje esantis teršalas. Anaerobinis skaidymas gali būti suskirstytas į keturis etapus: hidrolizę, acidogenezę, acetogenezę ir metanogenezę.

Hidrolizė pirmas žingsnis skaidymo procese, kurio metu kompleksinės organinės medžiagos: riebalai, baltymai, angliavandeniai ir kt., yra suskaidomos į tirpius vandenyje organinius junginius. Apytikrė cheminė formulė sumaišytų organinių atliekų $C_6H_{10}O_4$. Reakcijos lygtis parodo pavyzdį hidrolizės reakcijos, kurioje organinė medžiaga skyla į paprastesnę cukrų (gliukozę) (1).



Bakterijos suardo ilgų grandinių kompleksinių junginių angliavandenilius, baltymus, lipidus į trumpesnes dalis. Pavyzdžiui, polisacharidai paverčiami į monosacharidus, o baltymai į peptidus ir amino rūgštis. Lipidai yra hidrolizuojami į tirpias organines molekules, tokias kaip cukrų (sacharozę), amino rūgštis, riebalų rūgštis, ekstraląstelinius fermentus (celiulazės, amilazės, proteazės, lipazės). Hidrolizinės bakterijos, kurios hidrolizuoja substratą su ekstraląsteliniais fermentais yra fakultatyvūs anaerobai. Hidrolizė gali būti greitį ribojantis žingsnis, jei substratas sudarytas iš didelių molekulių su mažu paviršiaus ir tūrio santykiu. Jei substratas lengvai skaidomas, greitį limituos acetogenezė ir metanogenezė. Kai substratas yra hidrolizuotas, jis tampa prieinamas ląstelių transportavimui ir gali būti degraduotas fermentuojančių bakterijų kitame etape (Parawira ir kt., 2005).

Antrasis etapas vadinamas rūgšties formavimu. Vieni autoriai išskiria vieną bendrą etapą, tačiau šiame darbe bus išskaidomas į du etapus: acidogenezę ir acetogenezę.

Acidogenezės metu tirpios organinės molekulės (cukrūs, ilgos grandinės riebalų rūgštys ir amino rūgštys) po hidrolizės panaudojamos fermentacijos bakterijų (*Streptococcus*, *Lactobacillus*, *Bacillus*, *Esherichia coli*, *Salmonella*), kad pagamintų organines rūgštis (acto, propiono ir sviesto rūgštis; kitas trumpos grandinės riebiąsias rūgštis, alkoholių, H_2 , CO_2).

2–4 reakcijos yra tipiškos acidogenezės reakcijos. Gliukozės virtimas etanoliumi pateiktas antroje reakcijoje. Gliukozės virtimas propionu (3 reakcija) ir acto rūgšties (4 reakcija).

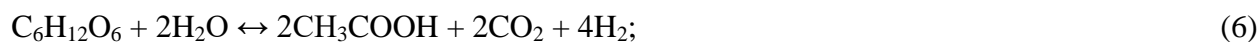
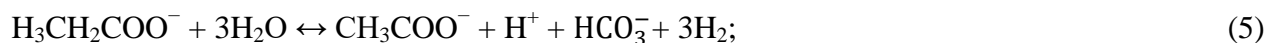


Šie organizmai yra obligatiniai ir fakultatyvūs anaerobai. Esant stabiliam anaerobiniam skaidymui, pagrindinis degradacijos rezultatas acetatas, anglies dioksidas ir vandenilis. Tarpiniai produktai, tokie kaip lakiosios riebalų rūgštys, alkoholiai vaidina nedidelį vaidmenį. Produktas susidaręs po acidogenezės susideda iš 51 % acetato, 19 % H_2/CO_2 ir 30 % redukuotų produktų, tokių

kaip lakiosios riebalų rūgštys, alkoholiai, pieno rūgštis. Šis procesas laikomas greičiausiu etapu skaidant organines medžiagas.

Acidogenezės metu susiformavę tarpiniai produktai, sudaryti iš riebiųjų rūgščių ilgesnėmis grandinėmis nei dviejų anglies atomų, alkoholių (ilgesnių nei vieno anglies atomo, šakotos grandinės) ir aromatinių riebiųjų rūgščių. Šie produktai negali būti tiesiogiai naudojami metanogenezei ir turi būti toliau oksiduojami į acetatą ir H₂, acetogenezės metu protonus redukuojančių bakterijų. Mažas H₂ parcialinis slėgis yra būtinas acetogenezės reakcijoms būti termodinamiškai palankioms.

Propionatas paverčiamas į acetatą, tik esant žemam H₂ parcialiniam slėgiui (5). Gliukozė verčiama į acetatą (6). Acetogenai negali versti etanolio tiesiogiai į metaną ir anglies dioksidą, todėl pirma verčia etanolį į acto rūgštį ir yra išlaisvinamas vandenilis. Etanolio virtimas acetatu pavaizduotas 7 lygtyje (Ostream, 2004).



Metanas yra gaminamas kaip metabolinis biologinis produktas anoksinėmis sąlygomis metanogeninių mikroorganizmų. Metanogeninės bakterijos vykdo neįprastą metabolizmą, nes šios naudoja H₂/CO₂, skruzdžių rūgšties druską, metilo Cl junginius arba acetatą, kaip energijos šaltinį, o anglį – augimui. Metano gamyba vyksta dviem būdais arba skaidant acto rūgšties molekules, kad pasigamintų anglies dioksidas ir metanas, arba vykdant anglies dioksido ir vandenilio redukciją (Ostream, 2004). Hidrogenotropinė (*angl. hydrogenotrophic*) metanogenezė yra plačiausiai paplitęs metabolizmo būdas, kuomet CO₂ ir H₂ yra verčiami į metaną (8 lygtis). Kito tipo metanogenezė, acetiklastinė (*angl. acetivlastic*) metanogenezė, kurios metu acetatas tiesiogiai verčiamas į metaną (9 lygtis).



Pagrindinė energija gaunama acetato skaidymo metu ir sudaro 70 % viso susidariusio metano kiekio, o likusi energija – 30 % sukuriama skaidant H₂ ir CO₂. Be to, tarpusavio konvertavimas tarp vandenilio ir acetato katalizuoja homoacetogeninės bakterijos, kurios svarbios metano formavimesi. Šios gali arba oksiduoti, arba sintetinti acetatą priklausomai nuo vandenilio koncentracijos sistemoje. Metaną formuojančios bakterijos yra jautrios pH pokyčiams. Esant aukštai temperatūrai, acetato oksidacijos yra palankesnė. Nustatyta, kad metano formavimas per acetato oksidaciją gali prisidėti

14 % viso acetato pasikeitimo į metaną esant termofilinėms sąlygoms (60 °C) (Sorathia ir kt., 2012; Dornack, 2012).

Metaboliniams procesams vykti biodujų fermentatoriuje reikalingos specialios sąlygos (2 lentelė). Šioje lentelėje pateikiamos reikalingos sąlygos hidrolizei, rūgščių formavimuisi ir metano fermentavimui. Įvertinami parametrai: temperatūra, pH vertė, C:N santykis, ORP, maistinių medžiagų ir mikroelementų poreikis. Metano fermentavime būtini tam tikri mikroelementai, kai tuo atveju kiti etapai neturi jokių specialių reikalavimų. Šiam etapui taip pat reikalingas didesnis pH ir maistinių medžiagų kiekis (Dornack, 2012). Anaerobinio skaidymo metu būtina reguliuoti ORP vertę, reikalingas ORP kiekis nuo -175 iki -400 mV. Kai anaerobinio skaidymo metu ORP vertė nuotekų dumble yra -100 mV ir daugiau, susidarys mišrios rūgštys ir alkoholiai, kai mažesnė už -200 mV prasidės metano gamyba (Suryawanshi ir kt., 2013; Dornack, 2012).

2 lentelė. Sąlygos, kurios būtinos biodujų fermentatoriuje hidrolizei/rūgščių formavimuisi ir metano gamybai (Dornack, 2012).

Parametras	Hidrolizė/rūgščių formavimas	Metano gamyba
Temperatūra	20–35 °C	Mezofilinė: 35 – 40 °C Termofilinė: 52 – 75 °C
pH vertė	5,2 – 6,3	6,7 – 8,2
C:N santykis	10–45	20–30
Redokso potencialas	+400 – -300 mV	<-250 mV
Maistinių medžiagų poreikis C:N:P:S	500:15:5:3	600:15:5:3
Mikroelementai	Jokių specialių reikalavimų.	Būtini: Ni, Mo, Se.

Anaerobinio skaidymo trūkumai: nevysiškas suskaidymas organinės medžiagos, gana lėtas reakcijų greitis, didelių tūrių bioreaktoriai yra brangūs, proceso pažeidžiamumas atsirandantis dėl inhibitorių, mažas metano kiekis išsiskyrusiose biodujose, priemaišos esančios dujose (CO₂, H₂S, drėgmė), lakių silikonų susidarymas pridaro žalos energijos vartotojams (garo katiluose, generatoriuose) dėl kristališko silicio dioksido formavimosi, didesnės koncentracijos sunkiųjų metalų ir įvairių pramoninių teršalų dumblo likučiuose, dėl organinės dalies suskaidymo paliekant tik mineralinę

ir neskaidžias dalis (Appels ir kt., 2008). Todėl tolimesniame skyriuje bus aptarti veiksniai, kurie turi įtakos biodujų gamybai, šalinant anaerobinio skaidymo trūkumus.

1.3 Veiksniai turintys įtakos biodujų gamybai

Veiksniai darantys poveikį biodujų gamybai yra žaliavos savybės ir proceso eksploatacinės sąlygos. Kartais pačioje žaliavoje gali būti inhibitorių, tokių kaip didelės katijonų koncentracijos. Pasitaiko, kad toksiški junginiai neatkeliauja kartu su žaliava, bet susidaro anaerobinio skaidymo metu (lakiosios riebalų rūgštys). Žaliavose esančios maistinės medžiagos, pH, buferinė talpa, inhibitoriai ir skaidymo sąlygos (temperatūra ir organinių medžiagų tiekimo greitis) tiesiogiai veikia mikroorganizmų veiklą. Nuo kurių priklauso išsiskiriančių dujų kiekis ir sudėtis.

Temperatūra

Temperatūros parinkimas nulemia mikrobiologinę florą ir taip keičia dujų išsiskyrimo greitį (Kashyap ir kt., 2003). Temperatūrų intervalai anaerobiniam skaidymui gali būti: psichrofilinis <30 °C, mezofilinis 30–40 °C ir termofilinis 50–60 °C. Tačiau anaerobai yra aktyviausi mezofilinės ir termofilinės temperatūros ribose. Didesnė temperatūra turi keletą privalumų: gali padidinti organinių medžiagų tirpumą ir biologinių reakcijų greitį, pagerinti tirpaus substrato difuziją, padidinti patogeninių bakterijų mirtingumą ypač esant termofilinėms sąlygoms, padidinti skaidymą ilgos grandinės riebiųjų rūgščių ir kitų tarpinių produktų. Taip pat dėl mažesnio deguonies tirpumo substrate greičiau susidaro anaerobinės sąlygos. Esant tokiai pačiai hidraulinei sulaikymo trukmei, aukštesnė temperatūra lemia greitesnę organinių medžiagų degradaciją ir kartu didesnę išskiriamą biodujų kiekį. Aukštos temperatūros trūkumas, kad ši mažina pKa amoniako, taigi didina laisvo amoniako frakciją, kuris slopina mikroorganizmus ir didina pKa lakių riebalų rūgščių, o šios didina disocijuotą dalį, ypač esant žemam pH (4–5). Tai yra priežastis kodėl termofiliniai procesai yra jautresni slopinimui. Kai skaidymo temperatūra yra mezofilinėse ribose, pagamintose dujose randami mažesni kiekiai vandens garų, todėl mažiau energijos reikia, kad būtų pašildyti fermentacijos įrenginiai. Tokiose ribose skaidymo procesas stabilesnis ir pasižymi didele mikroorganizmų įvairove. Taip pat, dėl mažo CO₂ tirpumo skystyje, mažesnis jo kiekis randamas pagamintose biodujose (Kaltschmitt, 2009).

Anaerobinio pūdymo įrenginiuose, esant termofilinėms ir mezofilinėms sąlygomis susiduria su šiais ribojimais: mažais mastais medžiagų skaidymo, ribota dujų gamyba, proceso nepastovumu ir disbalansu, kvapų problemomis (Yeneneh ir kt., 2015).

Svarbiausia užtikrinti pastovią temperatūrą bioreaktoriuje anaerobinio skaidymo metu, nes ryškūs ir/arba staigūs temperatūros svyravimai veikia bakterijas, ypač metanogenines. Procesas gali žlugti esant daugiau kaip 1 °C/dieną temperatūros pokyčiams. Nustatyta, kad didesnis kaip 0,6 °C/dieną temperatūros pokytis turi būti vengiamas (Appels ir kt., 2008).

Siekiant išvengti temperatūros svyravimų, tam tikrų priemonių galima imtis pačių biodujų gamyklų įrengimo metu, tai reaktorių padengimas izoliacine medžiaga, kuri padeda palaikyti norimą temperatūrą, minimizuoti šilumos nuostolius. Kad padidinti biodujų gamybos našumą, rekomenduojama biodujų gamyklas statyti atsuktas į saulę ir apsaugoti jas nuo šalto vėjo (Kaltschmitt, 2009).

Maistinės medžiagos

Biodegradacijos efektyvumas priklauso nuo maistinių medžiagų, nes pakankamas jų kiekis yra svarbus mikrobiologinių ląstelių augimui. Makromaisto medžiagos, tokios kaip anglis, azotas, kalio fosforas, siera ir mikromaisto medžiagos, tai Fe, Ni, Zn, ir Co nedideliais kiekiais reikalingos optimaliam anaerobiniam mikrobiologiniam augimui.

Būtina palaikyti tinkamą žaliavų sudėtį optimaliam biodujų gamyklos veikimui, tai gi C:N santykis turi išlikti tam tikrose ribose. Nustatyta, kad anaerobinio skaidymo metu mikroorganizmai panaudoja anglį 25–30 kartų greičiau nei azotą. Taigi, kad patenkinti šį reikalavimą mikroorganizmams reikia 20–30:1 santykio anglies ir azoto, kad būtų suskaidytas didžiausias anglies kiekis. Atliekos, kuriose anglies kiekis mažas gali būti derinamos su medžiagomis, kurios gausios azoto, kad būtų pasiektas reikalingą C:N santykis.

pH ir buferinė talpa

Daugelis grupių mikroorganizmų turi tokį pat optimalų pH intervalą, kai tarp jų kiekviena grupė turi specifinį pH sritį optimaliam augimui anaerobiniam skaidymui. Metanogeninės archėjos gali funkcionuoti siaurame pH intervale nuo 5,5 iki 8,5, o optimalios ribos 6,5 iki 8,0. Fermentacijos bakterijos gali veikti platesnėse pH ribose nuo 4–8,5, ir pasižymi skirtingomis optimaliomis pH ribomis priklausomai nuo fermentacijos produktų (Horiuchi ir kt., 2003). Mišrios kultūros anaerobiniam skaidymui optimalus pH yra nuo 6,6–7,8. Žinios apie pH, veiksniai keičiantys ir priešinantys pH pokyčiams padeda kontroliuoti procesą, kad būtų užtikrintas sėkmingas anaerobinis skaidymas. Lakiosios riebalų rūgštys susidariusios anaerobinio skaidymo metu mažina pH. Šiam kitimui priešinasi metanogeninės bakterijos, kurios gamina šarmingumą (anglies dioksido, amoniako,

bikarbonatų formoje). Anaerobinio skaidymo metu sistemoje pH kontroliuojamas, kai stebima CO₂ koncentracija dujinėje fazėje ir HCO₃ šarmingumas skystoje terpėje. Jei CO₂ koncentracija dujinėje terpėje laikysis konstanta, tai HCO₃ šarmingumas didins pH kiekį bioreaktoriuje. Anaerobiniam fermentavimui veikti normaliai, koncentracija lakių riebalų rūgščių, acto rūgšties turi būti mažiau už 2000 mg/l (Appels ir kt., 2008). Pagrindiniai buferiai anaerobiniame skaidyme yra bikarbonatas (HCO₃), kai pKa yra 6,3, o pagrindinės sukuriamos lakiosios riebiosios rūgštys, kai pKa apie 4,8. Kiti junginiai, tokie kaip vandenilio sulfidas (pKa 7,1), divandenilio fosfatas (pKa 7,2) ir amonio jonai (pKa 9,3), paprastai randami skaidymo proceso metu didelėmis koncentracijomis įtakoja pH balansą (Kumar ir kt., 2013).

Organinis įkrovos greitis, medžiagų ir hidraulinė sulaikymo trukmė

Dauguma pramoninių organinių atliekų sudarytos iš lengvai skaidomų organinių medžiagų, todėl jas skaidant išsiskiria didelis metano kiekis, tačiau tai nulemia ir didelę lakiųjų riebiųjų rūgščių gamybą. Todėl yra labai svarbu kontroliuoti organinės medžiagos įkrovimo greitį, kad pasiekti maksimalią biodujų gamybą. Dujų gamybos greitis stipriai priklauso nuo apkrovos greičio. Metano kiekis didėja, mažėjant apkrovos greičiui. Pensilvanijoje atlikti tyrimai parodė, kad 100 m³ biodujų gamykloje naudojant mėšlą, organinės įkrovos greičiui esant nuo 346 kg VS/dieną iki 103 kg VS/dieną, pagaminamų dujų kiekis kito nuo 67 iki 202 m³/dieną. Yra optimalus tiekimo greitis tam tikro dydžio biodujų gamyklai, kuriam esant pasigamins maksimalus biodujų kiekis, virš kurio didinant tiekiamo substrato greitį, atitinkamai nedidės išskiriamų dujų kiekis.

Medžiagų sulaikymo trukmė (SRT), tai laiko vidurkis, kurį kietos medžiagos, o hidraulinė sulaikymo trukmė (HRT) – laiko vidurkis, kurį skystas dumblas išlaikomi bioreaktoriuose. Anaerobinio skaidymo HRT ir SRT tiesiogiai susiję. SRT trumpėjimas mažins reakcijų mastus ir atvirkščiai. Kiekvieną kartą, kai dumblas yra išimamas iš bioreaktoriaus bakterijų populiacija yra pašalinama, taigi ląstelių augimas turi kompensuoti jų pašalinimą, kad būtų užtikrintas pastovus anaerobinis skaidymas. Atogrąžų šalyse, tokiuose kaip Indija sulaikymo trukmė kinta nuo 30 iki 50 dienų, o šalyse, kuriuose klimatas šaltesnis gali išbūti iki 100 dienų. Trumpesnė išlaikymo trukmė tikėtina susidurs su didesne rizika aktyvios bakterijų populiacijos išplovos, kai tuo atveju ilgesnė išlaikymo trukmė reikalauja didesnio tūrio bioreaktoriaus, taigi bus didesnės išlaidos (Appels ir kt., 2008).

Pūdomo substrato maišymas yra reikalingas, kad būtų užtikrintas glaudus kontaktas tarp mikroorganizmų ir substrato, nuo ko priklauso skaidymo procesas. Maišymas gali būti pasiekiamas

įvairiais būdais, pavyzdžiui, kasdienis papildymas srutų vietoje periodinio, suteikia norima maišymosi efektą. Taip pat jis gali būti atliekamas įdiegus tam tikrus maišymo prietaisus, tokius kaip grandyklės, stūmokliai ir kt. įranga. Įmanoma pasiekti maišymo efektą naudojant purkštukus praplovimui srutomis, tai naudojama Vokietijoje suprojektuotoje Schmidt–Eggersgluss biodujų gamykloje.

Priedai

Biodujų gamybą galima didinti skatinant mikrobiologinį aktyvumą naudojant įvairius biologinius ir cheminius priedus, skirtingomis eksploatavimo sąlygomis. Biologiniai priedai, tai piktžolės, pasėlių likučiai, mikrobiologinės kultūros ir kiti priedai, kurie yra aptinkami natūraliai aplinkoje. Paprastai, tai mažiau reikšmingi augalai, kalbant apie jų svarbą areale, tačiau naudojami kaip priedai biodujų gamyklose, padidina išskiriamų biodujų kiekį. Tinkamumas priedo priklauso nuo skaidymui naudojamo substrato tipo.

Sutrinti lapai tam tikrų augalų ir ankštiniai augalai (*Gulmohar*, *Leucacena leucocephala*, *Acacia auriculiformis*, *Dalbergia sisoo*, *Eucalyptus tereticonus*) padidina biodujų gamybą nuo 18 % iki 40 %. Biodujų gamyba padidėja, nes pagerėja substrato paviršiaus adsorbcija. Tai gali lemti aukštą lokalizuotą substrato koncentraciją ir tinkamesnę aplinką mikrobu augimui. Priedai taip pat padeda išlaikyti tinkamas sąlygas greitai dujų gamybai reaktoriuje, pavyzdžiui, pH, slopinant ar skatinant acetogenezę ir metanogenezę. Paveikiant šarmu (1 % NaOH 7 dienas) biomasę (kviečių šiaudus, nukritusius obelų ir persikų), kai šie naudojami kaip priedai su galvijų mėšlu beveik du kartus padidinama biodujų gamybą. Dalinai skaidomas meksikinis žydrūnas pagamina 43 %, o *Euphorbia tiruvalli* L – 14 % daugiau biodujų lyginant su kiekiu, kuris pagaminamas skaidant gryną galvijų mėšlą. Pomidorų liekanų naudojimas kartu su triušių atliekomis padidina metano gamybą 40 %. Pasėlių liekanos, tokios kaip kukurūzų stiebai, ryžių ir kviečių šiaudai, ar vandens hiacintai papildytos galvijų mėšlu padidina biodujų išsiskyrimą 10–80 %.

Neorganiniai priedai taip pat gali padidinti biodujų gamybą. Didesnis bakterijų kiekis gali būti išlaikytas mineralizatoriuje pridedant metalų katijonų, kurie padidina bakterijų tankį, nes šios gali agreguotis pačios. Papildymas įvairiomis koncentracijomis geležies druskomis (FeSO_4 50 nM, FeCl_3 70 mM) keičia biodujų gaminimo greitį. Nikelio jonų (2,5 ir 5 ppm) iki 54 % padidina biodujų gamybą dėl to, kad Ni priklauso prie metaloorganinių fermentų dalyvaujančių biodujų gamyboje. Ca ir Mg druskų naudojimas kaip energijos priedų, taip pat padidina biodujų gamybą ir kartu padeda išvengti putojimo.

1.4 Substrato apdorojimo būdai

Biodujų gamyba, kietos medžiagos, vandens kiekis, patogenų pašalinimas ir proceso kinetika gali būti pakeista naudojant skirtingas apdorojimo technologijas (Yeneneh ir kt., 2015). Apdorojimo metu išardomos sudėtingų organinių junginių struktūros į paprastesnes molekules, kurios yra jautresnės mikroorganizmų skaidymui (Santoh ir kt., 2004; Yeneneh ir kt., 2015). Taip pat apdorojimas padeda pagreitinti hidrolizę (pirmą skaidymo etapą), kuris yra procesą limituojantis veiksnys, jei substratas nėra lengvai skaidomas (Braguglia ir kt., 2015). Toks substratas yra nuotekų dumblas, nes yra sudarytas iš nepažeistų mikrobiologinių ląstelių, kurios yra apsuptos ekstraląstelinėmis polimerinėmis medžiagomis ir kitomis organinėmis pluoštais (Tian ir kt., 2015). Galimi apdorojimo būdai: terminis, cheminis, termocheminis, mechaninis (Braguglia ir kt., 2015).

Terminis apdorojimo būdas

Atliekos ir energetiniai augalai gali būti apdorjami termiškai siekiant skatinti sudėtingų organinių skilimą į paprastesnes ir labiau biodegraduojančias medžiagas, o tai padidina išskiriamųjų biodujų kiekį. Organinės medžiagos biodegradacijos greitis fermentacijos proceso metu yra ribojamas hidrolizės proceso sparta, kurios metu tirpdoma organinė medžiaga. Šiluminis apdorojimas gali būti naudojamas siekiant padidinti hidrolizės greitį, kuris yra limituojantis veiksnys dėl trukdymo bakterijų ląstelių sienelėms išlaisvinti ir hidrolizę kompleksinės organinės medžiagos. Nuotekų dumblo anaerobiniam skaidymui terminis apdorojimas padeda dar labiau sumažinti dumblo kiekius ir padidinti biodujų kiekį.

Terminio apdorojimo metu biomasė yra patalpinama į sandarų reaktorių ir kaitinama karšto vandens cirkuliacija. Apdorojimo temperatūra ir kaitinimo laikas (turi mažiau įtakos) yra du parametrai lemiantys šiluminio apdorojimo efektyvumą. Paprastai terminis apdorojimas atliekamas 60–190 °C temperatūros ribose. Šiose ribose dumblo mezofilinis skaidumas ir biodujų gamyba didėja. Kuo mažesnis dumblo pradinis bioskaidumas, tuo didesnis terminio apdorojimo efektyvumas.

Hidroterminis apdorojimas naudojamas paspartinti skaidymą ir padidinti biodujų kiekį. Po šio apdorojimo (170 °C, 1h) biodujų produkciją padidėja 7,8% naudojant kiaulių mėšlą, 13,3 % – karvių mėšlą, 18,5 % – vaisių ir daržovių atliekas ir 67,8 % – nuotekų dumblą. Apdorojus maisto atliekas hidroterminiu būdu 3,4 % sumažėjo išskiriamas biodujų kiekis. Metano kiekis biodujose po apdorojimo didžiausias buvo naudojant nuotekų dumblą (65,8 %). Naudojant kiaulių mėšlą 14,6 %, o vaisių ir daržovių atliekas - 16,1 %. Metano kiekis sumažėjo 6,9 % naudojant karvių mėšlą ir 7,5 % - maisto atliekas po hidroterminio apdorojimo (Qiao ir kt., 2011).

Mikrobangų terminis apdorojimas gali būti naudojamas kaip alternatyvus kaitinimo būdas, kuris padeda išspręsti laiko eikvojimo problemą, nes tradicinio šiluminio apdorojimo minusas, tai kad užtrunka ilgai. Organinė medžiaga gali būti išlaisvinama greitai ir efektyviai iš nuotekų dumblo, dėl adsorbcijos mikrobangų spindulių, kurie greitai ir efektyviai didina temperatūrą. Taikant šį apdorojimo būdą pagerinamas anaerobinis skaidymas, sutrumpėja hidraulinė sulaikymo trukmė, lyginant su įprastu terminiu apdorojimu.

Apdorojimas garu dar vienas būdų pagerinti biodujų išsiskyrimo efektyvumą. Garo sproginimas, tai aukšta temperatūra (iki 240 °C) ir slėgis yra tiesiogiai įleidžiami į biomasę. Taikant šį metodą skaidomumas lignoceliuliozės gali būti padidintas dėl celiuliozės kristalinių struktūrų atvėrimo ir prieinamo paviršiaus ploto padidėjimo hidrolizės fermentams. Šio metodo taikymas su NaOH padidina biodujų kiekį iki 107 % skaidant popieriaus vamzdelių liekanas. Kviečių šiaudų apdorojimas garais lyginant su neapdorotais padidina biodujų išsiskyrimą 20 % (220 °C, 1 min.). Lyginant kviečių, miežių, ryžių šiaudų ir kukurūzų stiebų šiluminį apdorojimą gauta, kad šis padidina metano išsiskyrimą daugiau nei 60 % naudojant kviečių ir miežių stiebų substratą (Menardo ir kt., 2012).

Cheminis ir termocheminis apdorojimas

Cheminis apdorojimas ir terminio apdorojimo derinimas su cheminiu teigiamai veikia anaerobinį skaidymą ir dažniausiai naudojamas lignoceliuliozės substratams, kurie yra sunkiai skaidomi. Abiejų apdorojimų rezultatas yra didesnis tirpumas ir skaidomumas celiuliozės, hemiceliuliozės, lignino, kurie yra pagrindiniai komponentai lignoceliuliozės biomasės. Pagrindiniai cheminio apdorojimo metodai: Rūgštinis, šarminis, oksidacinis.

Rūgštiniame apdorojime substratas veikiamas praskiesta arba stipria rūgštimi, tai gali būti azoto ar acto ir kt. rūgštys. Šio apdorojimo tikslas yra padidinti celiuliozės prieinamumą fermentams, pašalinant ligniną ir hemiceliuliozę. Geresni pašalinimo rezultatai gaunami naudojant stiprią rūgštį, nei praskiestą. Naudojant sieros ar azoto rūgštį, formuosis H₂S, ir N₂, dėl redukcijos sulfato ir nitrato gali sumažėti metano gamyba. Tiriant rūgštinį apdorojimą (pH 1–6) kai naudojamas HCl gauta, kad jis efektyviausias, kai pH 2 atsižvelgiant į skaidymo efektyvumą ir reikalingą rūgšties kiekį (Fang ir kt., 2011).

Šarminis apdorojimas naudojant NaOH ar Ca(OH)₂ taikomas skaidymui lignoceliuliozės substrate. Pirmiausia šarminiame apdorojime muilinimas (*angl. saponification*) po to seka lupimas (*angl. peeling*) ir hidrolizės reakcijos. Lupimo privalumas yra formavimasis mažesnių molekulinųjų junginių, kurie naudingi vėlesniame skaidyme, o trūkumas – didesnis anglies dioksido kiekis dėl

anglies suardymo. Šio apdorojimo svarbiausias tikslas yra celiuliozės struktūros pakeitimas į tankesnę ir termodinamiškai stabilesnę formą. Naudojant 2 % NaOH koncentraciją ir esant 65 g/L⁻¹ įkrovos greičiui pasiekiami optimali biodujų gamyba (72,9 %), 73,4 % išsiskyrė daugiau metano ir 34,6 % trumpesnis skaidymo laikas lyginant su natrio šarmu neveiktu substratu (Zheng ir kt., 2009). Atliekant šarminį apdorojimą 40 °C, 24 valandas naudojant 10 % NaOH gauta 32 % didesnis metano išsiskyrimas naudojant sorgus, o naudojant kviečių šiaudus – 43 % (Sambusit ir kt., 2013).

Kad padidinti prieinamumą celiuliozės ir pašalinti hemiceliuliozę ir ligniną, gali būti naudojamas oksidacinis apdorojimas. Pridedant vandenilio peroksido arba peracto rūgštis į biomasę, vyks tam tikros reakcijos, tai termofilinis pakeitimas ir aromatinių branduolių oksidacinis skilimas. Tačiau taikant šį metodą galimas celiuliozės ir hemiceliuliozės praradimas, dėl neselektyvios oksidacijos. Taip pat galimas formavimas tirpių organinių junginių, kurie slopins tolimesnį anaerobinį skaidymą.

Termocheminis apdorojimas derinamas kartu su šarminiu apdorojimu taip pat efektyvus metodas keičiant hidrolizę lignoceliuliozės medžiagos, ir būtent nuo šarmo kiekio priklausys išskiriamas biodujų kiekis. Mikrobangomis pagrįstas termocheminis apdorojimas yra efektyvesnis, nei įprastinis terminis apdorojimas. Taikant šį apdorojimo metodą išskiriami didesni metano kiekiai ir išleidžiami mažesni ortofosfato kiekiai. Atliktas tyrimas parodė, kad esant 100 °C ir 160 °C (30 min) ir naudojant 1 % ir 10 % NaOH, didžiausias organinės medžiagos tirpumas pasiektas, esant 100 °C temperatūrai ir 10 % NaOH. Didžiausia lignino redukcija pasiekta esant 100 °C temperatūrai ir 10 % NaOH (53 % kviečių šiaudų ir 72 % sorgų), o hemiceliuliozės – 63 % abiem substratams. Po šio apdorojimo 48 % didesnis metano kiekis naudojant kviečių šiaudus ir 67 % – sorgus (Prabhu ir kt., 2014).

Mechaninis apdorojimas

Per pirminį apdorojimą ląstelės, kurios nedalyvauja anaerobiniame skaidyme turi būti sunaikintos, tuomet organinė medžiaga ir fermentai, kurie yra vertingi mikroorganizmams gali būti išskiriami iš negyvų ląstelių. Mechaninis apdorojimas gali būti atliekamas malant, traiškant, taip pat gali būti naudojamas ultragarsinis skaidymas ir homogenizavimas aukštu slėgiu.

Smulkinimas vienas iš apdorojimo būdų, kuris padidina biodujų gamybą, nes padidėja substrato pasiekiamumas (didesnis paviršiaus plotas) ir skaidymo greitis (iki 30 % lyginant su stambiu smulkinimu). Skaidytos skirtingų dydžių (10 mm, 20 mm, 30 mm, 100 mm) komunalinės atliekos mezofilinėmis sąlygomis (40 °C) esant 21 diena sulaikymo trukmei patvirtino, kad 10 mm dydžio komunalinės atliekos išskiria 20 % didesnę biodujų kiekį. Žaliavų dydis negali būti per didelis, nes tai galėtų lemti užsikimšimą ir mikroorganizmams apsunkintą skaidymą. Mažesnės dalelės užtikrintų

didensnį paviršiaus plotą adsorbuojančio substrato, o tai padidintų mikroorganizmų aktyvumą, dėl ko padidėtų biodujų išsiskyrimas. Malimas ekonomiškai nėra labai efektyvus biomasės apdorojimo būdas, dėl reikalingo didelio energijos kiekio (Haji, Rhachi, 2013).

Sėkmingo apdorojimo būdo tikslas, kad padidinti naudojamo substrato skaidomumą turi: reikalauti mažai energijos, vengti degradacijos (ypač oksidacijos) ir angliavandenilių nuostolių, reikalauti minimalių ir nebrangių chemikalų ir/arba vandens, išvengti brangios apdorojimui reikalingos įrangos, vengti anaerobinio skaidymo metu inhibitorių formavimosi ir atliekų susidarymo, gebėti prisitaikyti prie biomasės lignoceziuliozės rūšies ir svarbiausia būti ekonomiškas ir draugiškas aplinkai (Budzianowski, 2016).

1.5 Ultragarsinio ir elektrohidraulinio išlydžio apdorojimų įtaka dumblo savybėms

Ultragarsinio apdorojimo įtaka dumblo savybėms

Ultragarsinis apdorojimas yra mechaninė ardymo technika dumblo skaidymui, įrimo pagreitinimui ir anaerobinio skaidymo pagerinimui. Suirimas išsiplėtusių burbuliukų ultragarso apdorojimo metu yra esminė hidromechaninio smulkinimo jėgą kietųjų dumblo dalelių. Ši mechaninė jėga suardo dumblo dribsnius ir mikrobiologines ląsteles, padidindama tirpumą intraląstelinių ir ekstraląstelinių polimerų (Tian ir kt., 2015).

Sonix™ (didelės galios ultragarso apdorojimo sistemos) pateikia, kad sausos masės (TS) ir lakiosios kietosios medžiagos (VS) sumažėjimą po anaerobinio skaidymo 40 % ir 50 %, atitinkamai neveikto dumblo, ir 60 % ir 70 %, atitinkamai dumblo apdoroto ultragarsu (Hogan ir kt., 2004). Taikant šį apdorojimo būdą biodujų gamyklose Vokietijoje, Austrijoje, Šveicarijoje, Italijoje, Japonijoje, gaunamas VS sumažėjimas 20 %–50 % (Barber, 2005). Išskiriamas biodujų kiekis didėja 15 %–58% (vidurkis 45 %) taikant apdorojimą ultragarsu mišriam dumblui (Xie ir kt., 2007). Vertinimas, palyginimas ir atranka optimalių ultragarso sąlygų parinkimo lemia apdorojimo efektyvumą. Siekiant įvertinti apdorojimo efektyvumą yra atsižvelgiama į šiuos pokyčius: fizines savybes (dalelių dydį, dumblo masės ir tūrio kitimą, nusausinimą, sėdimą, drusmtumą), chemines savybes (didėjimas tirpaus cheminio deguonies suvartojimo (SCOD), nukleorūgštys, baltymai, polisacharidai, NH₃ išleidimas, bendras organinės anglies kiekis (TOC) ir kt.), biologinės savybės (heterotrofų rūšys ir konkretaus deguonies suvartojimas – ChDS ir BDS).

Apdorojimas ultragarsu yra veiksmingas, mažinant dumblo dalelių dydį. Dalelių dydžio sumažinimo efektyvumas priklauso nuo ultragarso parametrų ir dumblo charakteristikos. Dribsnio dydžio sumažinimas gerėja, didėjant galiai ir ultragarso tankiui, pavyzdžiui 60 % ir 73 % sumažėja, kai

veikiama atitinkamai 2 ir 4 W/mL (Mao ir kt., 2004). Tyrimas nustatyta, kad po 40 min apdorojimo ultragarsu (tankis – 0,11 W/mL) dribsnio struktūra buvo beveik tokia pati, kaip ir neapdoroto dumblo. O veikiant tokį patį laiką, kai ultragarso tankis buvo 0,33 W/mL dribsnio struktūra buvo beveik visiškai suardyta (Chue ir kt., 2001). Taigi, būtina parinkti tinkamą ultragarso tankį, kad dumblo dribsnis būtų suardytas. Dar vienas svarbus parametras, tai ultragarso veikimo trukmė. Pranešama, kad kai kurie mokslininkai (Gonce ir kt., 2003) gauna atvirkštinę tendenciją, kad veikiant 10 min ultragarsu susidaro naujų dalelių flokuliacija, tačiau šio reiškinys nebuvo pavirtinas net po 20 min veikimo ultragarsu (Show ir kt., 2007). Specifinė energijos galios (*angl. specific energy input*) (J/kg_{TS}) didėjimas veikiant ultragarsu, mažina dalelių dydį (Tiehm ir kt., 2001; Gonze ir kt., 2003). Tūris, kurį užima dalelės, mažesnės už 1 µm padidėja nuo 0,1% neapdorotame dumble iki 1,5% apdorotame ultragarsu, kai ES 14,550 kJ/kg_{TS} (Bougrier ir kt., 2005). Dalelių dydžio vidurkis sumažėja nuo 33,8 µm iki 10,1–13,3 µm, kai ES kinta 0–15,000 kJ/kg_{TS} (El-Hadj ir kt., 2007). Tyrimais įrodyta, kad dribsnis, kurio dydis per 4,4 µm turi didesnę suirimo tikimybę, dėl didesnio paviršiaus ploto ir mažesnės surišimo jėgos. Priklausomai nuo dumblo tipo, dribsniuoto dumblo dalelių dydis anaerobiniame skaidyme gali būti sumažintas daugiau kaip 50 % po apdorojimo ultragarsu, lyginant su neapdorotomis (Chu ir kt., 2002). Veikiant 20 min ultragarsu irimas buvo efektyvesnis veikiant antrinę dumblą (85%), nei pirminę – 71 %, nes šis sudarytas daugiau iš biomasės (mikrobų ląstelių), o pirminis daugiausiai sudarytas iš nusodinamų medžiagų (pluoštų ir mažiau skaidomų celiuliozinių medžiagų) (Mao ir kt., 2004).

Dumblo masės sumažėjimas atsiranda dėl organinių medžiagų ištirpimo ir paprastai yra nustatomas pagal suspenduotų kietųjų dalelių (SS) koncentracijos sumažėjimą. Taikant ultragarsinį apdorojimą (0–30 min, 0,5 W/mL, 9,945 g SS/L neapdorotame dumble), suspenduotų dalelių redukcijos sudarė beveik tiesinę priklausomybę su taikomo apdorojimo trukme. Tai parodo nuolatinį ir stabilų dumblo dribsnio skaidymą, masės mažėjimą ir ląstelių irimą (Zhang ir kt., 2007). Be suspenduotų dalelių koncentracijos, bendras ištirpusių dalelių kiekis, parodo masės pernaša kietų dalelių į vandeninę fazę. Įrodyta, kad ištirpusių dalelių kiekis veikiant ultragarsu, kai galia 500–26000 kJ/kg_{TS}, padidėja 3 %–46 %, lyginant su neapdorotu dumblu (Feng ir kt. 2009a) Dumblo sumažėjimą, taip pat galima įvertinti analizuojant bendrą kietųjų medžiagų (STS) ir lakiųjų medžiagų (SVS) kiekį. Ištirta, kad bendras kietųjų medžiagų kiekis didėja, tiesiškai su galia (3600–10,8000 kJ/kg_{TS}) ir pasiekia 14,7% esant galios maksimumui. Lakiųjų medžiagų kiekis didėja greitai, kai galia (0–31,500 kJ/kg_{TS}) ir pasiekia 15,8%, o tada sulėtėja, esant didesnei galiai ir pasiekia 23 % (Salsabil ir kt., 2009). Pagrindinis tikslas dumblo skaidymo yra transformuoti organinę medžiagą iš kietos į skystą fazę. Didėjantis tirpių organinių junginių kiekis gali būti susietas su VS redukcija (ChDS ir VS parodo organinės medžiagos kiekį dumble). Didesnis lakių organinių medžiagų kiekio pašalinimas, trumpins

hidrolizės etapą anaerobiniame skaidyme. Be to, didėjanti VS redukcija tiesiogiai gerins metano gamybą anaerobinio skaidymo metu.

Cheminio deguonies suvartojimo tirpumas naudojant ultragarso technologiją gali būti padidintas naudojant NaOH. Šarmas naudojamas kaip priedas padidina dumblo pH ir sukuria hipertonišią aplinką mikrobinėse ląstelėse. Ląstelių membranos negali atlaikyti turgorinio slėgio, taigi praranda vientisumą. Tirpus cheminis deguonies suvartojimas padidėja nuo 1200–11000 mg/l po apdorojimo ultragarsu kartu naudojant ir NaOH. Dumblo biologinis skaidomumas padidėjo 30,5 % ir 37,8 %, kai buvo naudojama 0,05 mol/l NaOH ir veikta atitinkamai ultragarsu 11,5 kJ/g TS ir 21 kJ/g TS (Tian ir kt., 2015). Kad būtų pasiektas 75–80 % nuotekų dumblo tirpumas reikia veikti ultragarsu 90 min, veikiant 30 min pasiekiamas 50 % tirpumas. Ilginant apdorojimo ultragarsu laiką tirpaus cheminio deguonies suvartojimo (SCOD) koncentracija didėja. Pavyzdžiui, esant ultragarso intensyvumui 111 W/min, padidėjimas SCOD buvo 9,6 %, o 356 W/min – 15 % (Pilli ir kt., 2011). Tirpumo laipsnis pasiekiamas daugiau nei dvigubas, padidinus intensyvumą nuo 6 W/cm² iki 18 W/cm² (Nels ir kt., 2000). Stipresnis mechaninis ardyimas skatina intensyvesnę mikroorganizmų ląstelių sienelių plyšimą, tokiu būdu padidina tirpumą cheminio deguonies suvartojimo. Tyrimais įrodyta, kad suardymo laipsnis yra mažesnis esant didesnei SE, dėl to ultragarso tankio poveikis yra labiau reikšmingas nei galia (Wang ir kt., 2006). Didėjant ultragarso dažniui tirpumo laipsnis mažėja pamažu (Pilli ir kt., 2011). Apdorojimo metu didėjanti temperatūra lems didesnę sočiųjų garų slėgį, dėl kurio garų burbuliukams bus sunkiau suirti, o tai mažins kavitacijos intensyvumą, taigi sumažės ir suardymo intensyvumas (Huan ir kt., 2009).

Kapiliarinio siurbimo laiko (CST) ir specifinio atsparumo filtravimo (SRF) testai yra naudojami, įvertinti dumble esančio vandens pašalinimą. Dauguma autorių sutinka, kad yra du priešingi poveikiai ultragarsinio apdorojimo dumblo nusausinimui: teigiamas, kuomet veikiama trumpai (arba maža galia) ir neigiamas, kai veikiama ilgai ir didele galia (Gonze ir kt., 2003). Ištirta, kad dumblo nusausinimas didėja, kai galia (0–2200 kJ/kg_{TS}), ir mažėja pasiekus 2200 kJ/kg_{TS}, ypač viršijus 4400 kJ/kg_{TS} (Feng ir kt. 2009b). Kai suirimo laipsnis (DD_{COD}) būna per mažas (<2%), dribsnio struktūros kaita nedidelė ir dumblo vandens praradimas vos pakitęs. Kai DD_{COD} tinkamas (2%–5%), nekompaktiškas dumblo dribsnis gali būti suardytas į mažesnius fragmentus ir tada vėl suflokuliuotas į glaudesnes daleles, kad būtų sumažintas vandens kiekis dumble (Li ir kt., 2009). Kiti mokslininkai teigia, kad dumblo vandens praradimas mažėja pamažu, didėjant ultragarsinio apdorojimo trukmei, nes didėja mažų dalelių kiekis (Chu ir kt. 2001).

Dumblo sėdimo greitis yra vienas svarbiausių parametru kontroliuojant perteklinio dumblo ir susidarančio dumblo kiekį. Dumblo sėdimas taikant ultragarsinį apdorojimą negerėja, o pablogėja, nes

mažėja dumblo dalelės (Chu ir kt., 2001). Tačiau drumstumas dumblo didėja, dėl dalelių mažėjimo, todėl sėdimo greitis tampa labai lėtas (Feng ir kt., 2009a). Šie parametrai retai naudojami įvertinti ultragarsinio apdorojimui efektyvumui.

Elektrohidraulinio išlydžio apdorojimo įtaka dumblo savybėms

Elektrohidraulinis išlydis (EI) tai procesas, kurio metu naudojama greitai pulsuojančią (keletas kHz), aukštos įtampos (20–30 kV) elektros laukas, suardyti ląstelių membranas, kompleksinius organinius junginius, makromolekules (Lee ir kt., 2010). Didelės energijos impulsinio elektrinio lauko technologija tiesiogiai atakuoja pagrindinius blokus visų ląstelių membranų (fosfolipidų) ir ląstelių sienelių (peptidoglikano), nes jie yra poliarinės molekulės, turinčios neigiamai įkrautas ligandų grupes, o tai juos daro jautrius elektriniam laukui (Lee, Rittmann, 2011). Kuomet poros atveriamos ir tokios yra išlaikomos pakankamai laiko, osmosinis slėgis suteikia pakankamai jėgos sunaikinti ląstelės vientisumą. Iš pradžių šis apdorojimo būdas padaro ląstelių membranas pralaidžias išleisti tirpius junginius iš citoplazmos ir suskaido biomasę į smulkesnius koloidus (Zhang ir kt. 2009).

EI sugadina ląstelių membranas, todėl jose esanti organinė medžiaga yra išlaisvinama, nuotekų dumblo dalelių struktūros suskaidomos, ląstelės fragmentuojasi, o sudėtingi kompleksiniai organiniai junginiai verčiami į paprastesnius ir labiau biologiškai skaidomus. Po nuotekų dumblo apdorojimo elektrohidrauliniu išlydžiu CH_4 gamyba padidėja 33 %, o ChDS pašalinimo efektyvumas padidėja 18 %, kai išbuvimo trukmė buvo 20 dienų. Padidėjimą lėmė greitesnis hidrolizės procesas (Lee, Rittmann, 2011).

Šis apdorojimo būdas taikomas, padidinti metano kiekį biodujose. Elektros išlydžio apdorojimas pirminio ir antrinio dumblo mišinio, paveikiant 63 % šio mišinio, padidina 40 % biodujų išsiskyrimą ir 30 % sumažina kietas medžiagas lyginant su neapdorotu dumblo (Zhang ir kt., 2009). Taikant šį apdorojimą visam substratui biodujų produkcija padidėja 60 %, o sausos medžiagos kiekis sumažėja 40 %. Pilno apdorojimo būdo naudojimas turėtų generuoti 2,7 karto energijos naudą, nepaisant 18 kartų didesnių energijos sąnaudų, nes šiluma atgaunama per elektros išlydžio apdorojimą (Rittman ir kt., 2008). Tyrimais įrodyta, kad po EI apdorojimo metano koncentracija padidėja nuo 30–40 %, kai skaidymui naudojamas pirminio ir antrinis nuotekų dumblo mišinys (Lee, Rittmann, 2011). Veikiant 53 % nuotekų dumblo substrato apdorojus elektrohidrauliniu išlydžiu 31 % padidėjo metano kiekis išskiriamose biodujose, o po anaerobinio skaidymo substrato kiekis buvo mažesnis 17 % (Zhang ir kt. 2009). Paskaičiuota, kad bioreaktorius, kuriame skaidoma 380 m^3 dumblo per dieną,

taikant viso substrato apdorojimą turėtų sukurti metinę ekonominę naudą ~ 54 tūkst. \$ grynosios elektros energijos (Zhang ir kt. 2009).

Naudojant elektros išlydžio metodą nuotekų dumbalui pastebėta, kad ChDS padidėjo 4,5 karto, o mikroskopavimas parodė dumblo ląstelių suardymą. Po šio apdorojimo išsiskyrė 2,5 karto didesnė dujų gamybą lyginant su neapdorotu dumblu. Dumblo ląstelės dėl taikyto išlydžio apdorojimo lengvai naudojamos anaerobinių organizmų skaidymui ir biodujų gamybai (Choi ir kt., 2006).

Naudojant elektrohidraulinį išlydi dumblo dribsnio struktūros sunaikinamos ir ląstelių medžiagos išleidžiamos plaukioti į supertantatą (*angl. supertantant*), kuris pasižymi dideliu kiekiu ištirpusiu angliavandenių, baltymų ir ChDS. Tad apdorojimo būdas padeda organinės medžiagos ardymui ir tirpumo padidinimui. Taip pat, beveik 30 % sumažina kapitalo išlaidas reikalingas reaktoriaus tūriui, dėl reikalingo mažesnio substrato išlaikymo laiko, nes greitesnis anaerobinis skaidymas (Yu ir kt., 2014).

Naudojant EI apdorojimą galima pasiekti pusiausvyrą tarp teikiamos naudos ir kapitalo išlaidų. Balansas gali būti pasiekta dviem būdais. Pirmas būdas padidinti dumblo ChDS vartimą į metaną, esant tai pačiai SRT. Kartau tai padidins VSS redukciją. Ir kita būdas pasiekti tą pačią metano gamybą mažinant SRT trukmę. Tai padėtų sumažinti bioreaktorių tūrius reikalingus anaerobiniam skaidymui, bet būtų pasiektas tas pats metano išsiskyrimas, todėl sumažėtų išlaidos skirtos jų įrengimui. Mažėjanti SRT trukmė galėtų lemti lėtai augančių metaną gaminančių bakterijų išplovą. Metodo taikymas galėtų padidinti metano išsiskyrimą iki 33 %, o ChDS sumažinti 18%, kai SRT 20 dienų (Lee, Rittmann, 2011).

1.6 Literatūrinės apžvalgos apibendrinimas

Biodujos alternatyvus energijos šaltinis, kuris yra draugiškas aplinkai ir ekonomiškai efektyvus. Iš visų alternatyvių energijos šaltinių (saulės, vandens, vėjo energijos) šios pristatomos kaip mažiausiai kapitalo investicijų reikalaujančios ir patrauklios dėl to, kad gali būti saugojamos ir transportuojamos (Kumar ir kt., 2013).

Anaerobinis skaidymas vyksta keturiais etapais. Pirmasis etapas hidrolizė, kurios metu kompleksiniai organiniai junginiai skaidomi į paprastesnius junginius. Acidogenezė metu tirpios organinės molekulės po hidrolizės naudojamos fermentacinių bakterijų, kad pagamintų organines rūgštis. Trečiame (acetogenezės) etape tarpiniai produktai oksiduojami į acetatą ir H₂. Metanogenezė etape iš acto ir skruzdžių rūgšties, vandenilio ir anglies dvideginio susidaro metanas (Ostream, 2004).

Veiksniai turintys įtakos biodujų gamybai: temperatūra, maistinės medžiagos, pH, buferinė talpa, organinės įkrovos greitis ir priedai. Nuo temperatūros priklauso mikroorganizmų dauginimosi greitis ir biocheminių reakcijų intensyvumas, kad bioreaktoriuje ji būtų vienoda svarbus maišymasis. Būtinai tam tikras kiekis mikro ir makromaisto medžiagų, palaikomas C:N santykis (20-30:1) optimaliam baterijų augimui. Metanogeninės bakterijos gali funkcionuoti optimaliose pH ribose (6,5 – 8,0). Dujų gamybos greitis priklauso nuo apkrovos greičio, šiam mažėjant išskiriamas metano kiekis didės. Priedų pagalba gali būti stimuliuojamas anaerobinis procesas (Kaltschmitt, 2009).

Hidrolizė (pirmasis skaidymo etapas) yra biodujų gamybą stabdantis veiksnys. Substrato apdorojimo metu yra skaidomos sudėtingos organinių medžiagų struktūras į paprastesnes molekules, kurios jautresnės mikroorganizmų skaidymui, dėl to pagreitėja hidrolizė. Kuo daugiau organinės medžiagos yra suskaidoma, tuo labiau padidėja išskiriamų dujų kiekis. Galimi apdorojimo būdai: terminis, cheminis, termocheminis, mechaninis (Sorathia ir kt., 2012; Dornack, 2012).

Apdorojimo taikymas padeda ne tik padidinti išskiriamų biodujų kiekį, bet ir sumažinti dumblo kiekį ir toksiškumą. Jo naudojimas anaerobiniam skaidymui padeda jį stabilizuoti.

Ultragarsinis apdorojimas yra mechaninė ardymo technika dumblo skaidymui, irimo pagreitinimui ir anaerobinio skaidymo pagerinimui. Biodujų produkcija didėja 15 %–58 % (vidurkis 45 %) taikant šį apdorojimo būdą nuotekų dumblui (Hogan ir kt., 2004; Xien ir kt., 2007).

Elektrohidraulinio išlydžio apdorojimo metu suardomos ląstelių membranas, todėl ląstelėse esančios organinės medžiagos yra išlaisvinamos, suskaidoma dribsnių struktūrą nuotekų dumble, fragmentuojamos ląstelės, taip pat sudėtingi kompleksiniai organiniai junginiai verčiami paprastesniais ir labiau biologiškai skaidomais (Lee, Rittmann, 2011).

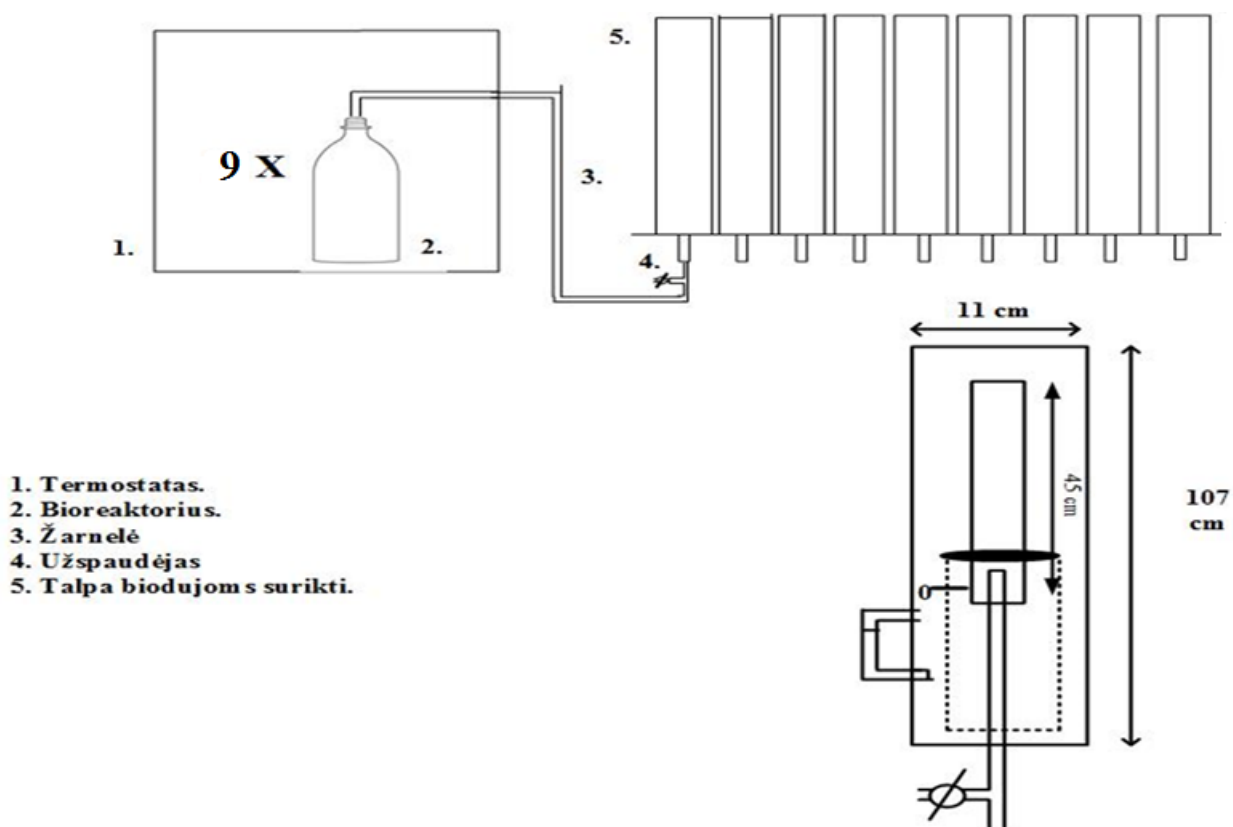
2. METODINĖ DALIS

2.1 Eksperimento eiga

Prieš atliekant tyrimą buvo peržvelgiamos tyrimų metodikos biodujų gamybai iš nuotekų dumblo (Athanasoulia ir kt., 2012; Razaviarani, Buchanan, 2015; Yalcinkaya, Malina, 2015; Yang ir kt., 2015; McLeod ir kt., 2015; Astals ir kt., 2013). Tyrimas atliktas remiantis Kalloum ir kt., 2011 straipsniu atsižvelgiant į turimą įrangą ir galimybes.

Sutankintas dumblas, atvežtas iš Kauno miesto nuotekų valyklos (dumblo koncentracija – 40 g/l) praskiedžiamas dvigubai vandeniu iki koncentracijos apytikriai 20 g/l. Iš viso tyrimui buvo reikalingi 9 reaktoriai (3 grupės po tris reaktorius). Pirmos grupės trijuose reaktoriuose nuotekų dumblas buvo pūdomas be apdorojimo, antros grupės – pūdomas nuotekų dumblas apdorotas 20 minučių ultragarso vonelėje (Modelis: Emmi 30, dažnis 45 kHz) ir trečios grupės – nuotekų dumblas apdorotas

elektrohidrauliniu išlydžiu 30 minučių. Reaktoriaus talpa 1 L. Į kiekvieną reaktorių įpilta po 700 ml atitinkamai apdoroto arba neapdoroto dumblo ir po 65 ml sėjimo dumblo (nuotekų dumblas iš Kauno nuotekų valyklos metantakų), kadangi pūdomam nuotekų dumble nebuvo pakankamai mikroorganizmų reikalingų skaidymui. Prieš pilant sėjimo dumblą, nuotekų dumblas pašildytas, nes mikroorganizmai jautrūs temperatūros kaitai. Reaktoriai užsandarinti kamščiais pro kuriuos išvesti vamzdeliai išsiskyrusias biodujas nukreipti į jų surinkimo talpyklas (1 pav.). Biodujos surenkamos cilindruose, kurie panardinti į vandenį prisotintą druskos ir citrinos rūgštimi (5 % citrinos rūgšties ir 20 % NaCl), kad išvengti CH₄ tirpimo. Deguonis pašalintas iš sistemos panaudojant azoto dujas. Stebėti užpildyto skysčio lygį išvesti vamzdeliai, ant kurių pažymėtas esamas skysčio kiekis. Prieš kiekvieną biodujų matavimo pokytį stebimas užpildo lygis, esant nuotėkiui buvo pildomas.



1 pav. Principinė schema laboratorinės įrangos biodujų gamybai.

Dumblo skaidymas buvo vykdomas mezofilinėmis sąlygomis (35 °C). Tyrimas pradėtas vasario 3 dieną, o baigtas – vasario 22 dieną, truko 19 dienų. Viso anaerobinio skaidymo metu dumblas buvo maišomas vieną kartą per dieną prieš dujų pokyčio fiksavimą.

2.2 Apdorojimo ultragarsu ir elektrohidrauliniu išlydžiu intensyvumas

Apdorojimas ultragarsu buvo vykdomas naudojant ultragarso vonelę (Emmi 30).

Ultragarso apdorojimo parametrai:

Ultragarso dažnis – 45 kHz;

Veikimo laikas – 20 min;

Dumblo tūris – 1 L;

Ultragarso galia – 200 w.

TS – 21,33 g/l = 0,02 kg/l

A - paviršiaus plotas 240 cm²

Apdoroto dumblo ultragarsu specifinės galios, ultragarso dozės, tankio ir intensyvumo skaičiavimai:

$$SE = \frac{P \times T}{TS \times V} = \frac{0,2 \text{ kW} \times 1200 \text{ s}}{0,02 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \times 1 \text{ L}} = 1200 \text{ kJ/kg TS}$$

čia:

SE – specifinė energijos galia (*angl. specific energy input*), kJ/kg TS;

P – ultragarso galia, kW;

T – veikimo laikas ultragarsu (s);

V – tūris veikiamo dumblo (L);

TS – bendras dalelių kiekis, kg/L.

$$\text{Ultragarso dozė (angl. Ultrasonic dose)} = \frac{P \times t}{V} = \frac{0,2 \text{ kW} \times 1200 \text{ s}}{1 \text{ L}} = 240 \text{ J/L} = 0,24 \text{ kJ/L}$$

$$\text{Ultragarso tankis} = \frac{P}{V} = \frac{200 \text{ W}}{1000 \text{ ml}} = 0,2 \text{ W/ml}$$

$$\text{Ultragarso intensyvumas (angl. Ultrasonic Intensity)} = \frac{P \times T}{A} = \frac{0,2 \text{ kW} \times 1200 \text{ s}}{240 \text{ cm}^2} = 1 \text{ w/ cm}^2$$

Elektrohidraulinio išlydžio parametrai:

Išlydžio įtampa U = 20 kV;

Išlydžio energija E = 1J;

Veikimo laikas: 30 min= 1800 s;

Dumblo kiekis sistemoje – 3 l = 3000 cm³;

Debitas – 0,0432 (m³/h);

Kondensatoriaus talpa – C= 5*10⁻⁹ F.



2 pav. Impulso dažnio matavimas.

Kadangi, 1 langelis atitinka 50 ms laiko tarpą, todėl periodas (tarpas tarp eilučių) yra 1,5 langelio, t.y. 75 ms kuris atitinka 0,075 s.

Išlydžio galia apskaičiuojama pagal formulę:

$$P = \frac{1J}{T} = \frac{1J}{0,075s} = 13 \text{ Hz}; \text{ tai}$$

1 Hz – 1J

13 Hz – x, x= 13 J.

Dumblui suteiktas energijos kiekis per laiką apskaičiuojamas formulę:

$$E = \frac{P \left(\frac{J}{s}\right) \times T (s)}{V \text{ cm}^3} = \frac{13 \times 1800}{3000} = 7,8 \text{ J/cm}^3 = 78000 \text{ J/l} = 78 \text{ kJ/l}.$$

Nuotekų dumblo apdorojimo ultragarsu ir elektrohidrauliniu išlydžiu intensyvumas, taikytas eksperimento metu, siekiant išsiaiškinti jo įtaką anaerobinio skaidymo procesui pateiktas 3 lentelėje.

3 lentelė. Nuotekų dumblo apdorojimo parametrai taikyti eksperimento metu.

	Apdorojimas ultragarsu	Apdorojimas EI
Trukmė, min	20	30
Dumblo tūris, l	1	3
Energijos kiekis, kJ/l	0,24	78
Pakartojimų skaičius	3	3

2.3 Nuotekų dumblo tyrimų metodikos

Siekiant įvertinti apdoravimo ultragarsu ir elektrohidrauliniu išlydžiu įtaką nuotekų dumbliui vertinta: sausos ir neorganinės medžiagos kiekis, pH, ORP, cheminis deguonies suvartojimas (ChDS), išsiskiriantis biodujų kiekis. ORP ir pH matavimui naudotas matuoklis – WTW pH/cond 340i.

2.3.1 Nuotekų dumblo sausa masė ir neorganinės medžiagos kiekis

Nuotekų dumblo sausos masės kiekis tirtas pagal LST EN 12880:2002 standartą. 25 ml sumaišyto nuotekų dumblo buvo pasverta, dedama į porcelianinę lėkštelę, ir džiovinama 105 °C. Prieš tai pasveriami lėkštelės masė.

Sausos medžiagos kiekis (g/kg) skaičiuotas pagal šią formulę:

$$W_{dr} = \frac{(m_c - m_a)}{(m_b - m_a)} \times f$$

Čia: W_{dr} – sausos medžiagos kiekis;

m_a – tuščio indelio masė (g);

m_b – indelio su nuotekų dumbliu masė (g);

m_c – indelio su sausu nuotekų dumbliu masė (g).

f – perskaičiavimo faktorius $f = 100$, išreikšti rezultatus procentais, $f = 1000$ – išreikšti rezultatus g/kg.

Nuotekų dumblo neorganinės medžiagos kiekis tirtas pagal LST EN 12879:2002 standartą. Išdžiovintas nuotekų dumblas buvo pasvertas su lėkštele ir kaitinamas 550 °C, atvėsintas ir pasveriamas. Neorganinės medžiagos kiekis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$W_v = \frac{m_b - m_c}{m_b - m_a} \times 100;$$

$$W_r = 100 - W_v;$$

čia: W_v – praradimas po išdeginimo sausos masės mėginyje, %;

W_r – yra liekanų po išdeginimo sausos masės kiekis, %;

m_a – tuščio indelio masė (g);

m_b – indelio su nuotekų dumbliu sausa masė, po 105 °C (g);

m_c – indelio su sausu nuotekų dumbliu masė po išdeginimo 550 °C (g).

2.3.2 Cheminio deguonies suvartojimas (ChDS)

Cheminio deguonies suvartojimas nustatytas pagal LAND 83–2006. Metodo principas: Tiriamasis mėginys kaitinamas nustatytą laiką kondensatorinėje aparatūroje su žinomu kalio

bichromato kiekiu ir sidabro katalizatoriumi koncentruotame sieros rūgšties tirpale, pridėjus gyvsidabrio (II) sulfato. Kaitinimo metu oksiduojanti medžiaga sunaudoja dalį bichromato. Bichromato perteklius nutitruojamas amonio–geležies (II) sulfatu. $ChDS_{cr}$ vertė apskaičiuojama pagal sunaudotą bichromato kiekį. Cheminį deguonies suvartojimą $ChDS_{cr}$, išreikštą miligramais deguonies litre, apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$x = \frac{800 \times c \times (V_1 - V_2)}{V_0} \times 40 =$$

čia:

c – amonio – geležies (II) sulfato koncentracija, 0,12 mol/l;

V_0 – mėginio tiriamosios dalos tūris prieš skiedimą (jei mėginys skiestas) (ml);

V_1 – amonio – geležies (II) sulfato tūris, sunaudotas tuščiojo mėginio titravimui (ml);

V_2 – amonio – geležies (II) sulfato tūris, sunaudotas mėginio tiriamosios dalos titravimui (ml);

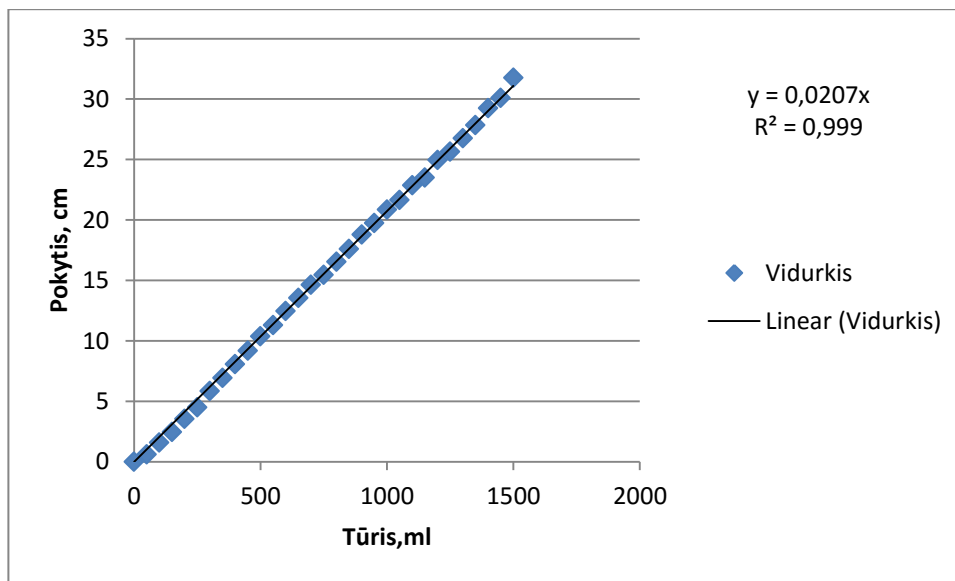
8000 – $\frac{1}{2}$ O₂ molinė masė (ml/l).

Cheminiam deguonies suvartojimui nustatyti nuotekų dumblas buvo skiestas 40 kartų t.y. 1,25 ml nuotekų dumblo skiesta iki 50 ml distiliuotu vandeniu. 10 ml paruošto mėginio įpilama į karščiui atsparią kolbą, įpilama 5 ml 0,04 M kalio bichromato tirpalo. Mišinys sumaišomas, atsargiai įpilama 15 ml koncentruotos sieros rūgšties ir prijungus grįžtamąjį šaldytuvą, kaitinama 2 valandas 150 °C. Mišinys supiltas į konusinę titravimo kolbą atvėsinaamas. Kolba, kuri buvo kaitinama praplaunama su 45 ml distiliuoto vandens ir mišinys taip pat supilamas į reakcijos mišinį, esanti konusinėje titravimo kolboje. Į gautą mišinį įlašinama 2–3 lašai feroino indikatoriaus. Kalio bichromato perteklius nutitruojamas 0,12 M amonio–geležies (II) sulfate (Moro druskos) tirpalu. Ekvivalentiniame taške tirpalo spalva pasikeičia iš geltonos į žalią ir galutiniame taške į raudonai ruda spalva. Užrašomas sutitruotas Moro druskos kiekis ir pagal formulę apskaičiuojamas $ChDS$.

2.3.3 Išsiskiriančių biodujų tūrio matavimas

Tyrimo metu fiksuotas išsiskiriančių biodujų kiekis nuotekų dumblo neapdoroto, apdoroto ultragarsu ir elektrohidrauliniu išlydžiu. Pokytis matuotas centimetais pagaminamų dujų per parą. Pirmas pokytis išsiskiriančių dujų pradėtas matuoti praėjus 3 dienoms nuo anaerobinio skaidymo pradžios.

Apskaičiuoti išsiskyrusių dujų turį į sistemą buvo leista tam tikras tūris oro ir fiksuotas pokytis cm pateiktas 1 priede. Gauta lygtis bus naudojama, apskaičiuojant tyrimo metu fiksuota dujų pokytį centimetais į tūrio (ml) kiekį (3 pav.). Iš atliktų 6 pakartojimų, bendra lygtis, pagal kurią skaičiuojamas dujų pokytis – $y=0,0207x$.



3 pav. Dujų tūrio priklausomybė nuo pokyčio (cm).

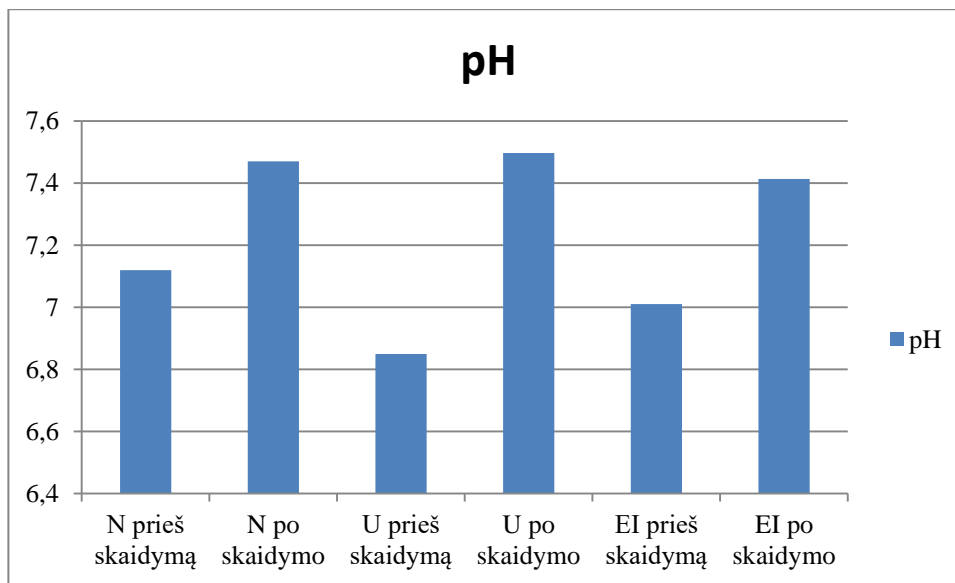
3. REZULTATAI

3.1 Nuotekų dumblo charakteristikos

pH

Pradinė sutankinto dumblo koncentracija 40 g/l. Anaerobiniam skaidymui naudotas nuotekų dumblas skiestas dvigubai vandeniui iki apytikriai koncentracijos 20 g/l. Išmatuotas pH siekė 6,75. Antrojo eksperimento metu pradinis dumblo pH – 6,55, po anaerobinio skaidymo neapdoroto dumblo 7,54, apdoroto U – 7,60, EI – 7,44.

Kadangi anaerobiniam skaidymui vykti pH optimalios ribos turi būti 6,8 – 7,2, jo keitimui buvo naudotas KHCO_3 , nes šis reagentas yra pakankamai tirpus ir minimaliai veikia anaerobinį skaidymą, mažai toksiškas bakterijoms dalyvaujančios skaidyme. Jo perdozavimas nepadidina pH staigiai virš optimalių ribų (Gerardi 2003). Galutinis nuotekų dumblo pH prieš apdorojimą – 7,12. Matavimas pH buvo atliktas siekiant išsiaiškinti, ar po apdoravimo pH ribos yra tinkamos sėkmingam anaerobiniam skaidymui. Apdorojant dumblą ultragarsu pH sumažėjo 3,8 % ir siekė 6,85. Po elektrohidrauliniu išlydžiu apdoravimo pH sumažėjo tik 1,5 % iki 7,0. Remiantis mokslininkų atliktais tyrimais EI apdorojimas nuotekų dumblo pH arba neveikia, arba veikia labai mažai (Choi ir kt. 2006). Po abiejų apdorojimų nuotekų dumblo pH išliko optimaliose ribose, kurios reikalingos užtikrinti efektyvų anaerobinį skaidymą (4 pav.).



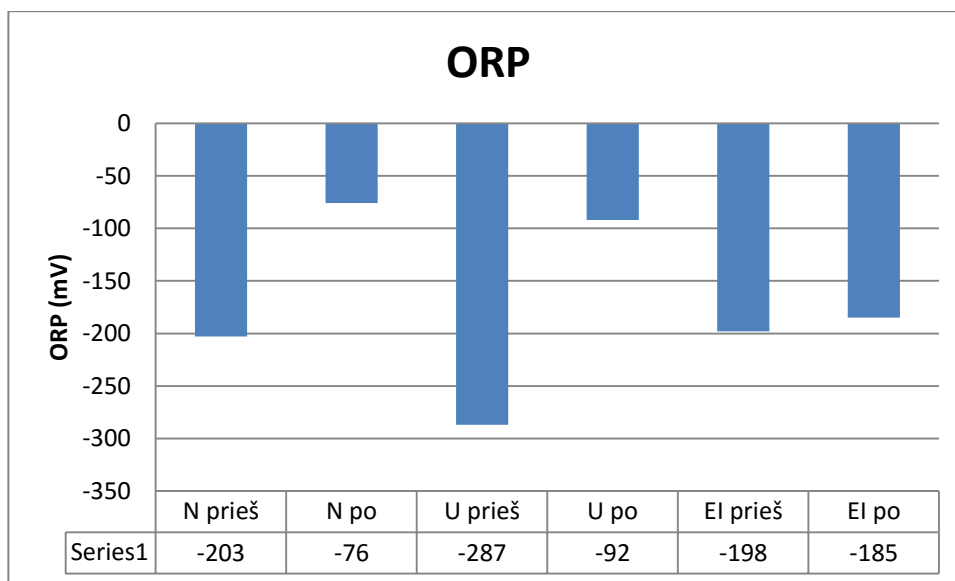
4 pav. Apdorojimo įtaka nuotekų dumblo pH.

Po anaerobinio skaidymo neapdoroto ir apdoroto dumblo pH padidėjo. Neapdoroto dumblo pH padidėjo 5 % (7,47), ultragarsu – 9 % (7,49), o apdoroto elektrohidrauliniu išlydžiu – 6 % (7,41).

Iš pradžioje anaerobinio skaidymo pH krenta dėl susidarančių lakiųjų rūgščių, vėliau metaną gaminančios bakterijos vartoja šias rūgštis (po 5 dienų nuo anaerobinio skaidymo pradžios) ir gaminamas šarmingumas, dėl to pH didėja, kol galiausiai stabilizuojasi (Gerardi 2003). Apdorojimas ultragarsu veiksmingesnis, kai pH yra didesnis. Todėl pH vertė svarbi ne tik anaerobiniam skaidymui, bet ir apdorojimo veiksmingumo padidinimui, nes yra sukuriama hipertonišė aplinka ląstelėse ir šios jautresnės apdorojimui (Tian ir kt., 2015).

Oksidacijos redukcijos potencialas (ORP)

Oksidacijos redukcijos potencialas svarbus metano dujų formavimosi etape. Optimalus ORP anaerobiniam skaidymui yra –300 – –400 mV. Metano formavimui ORP turi būti <-250 mV, bet ne mažesni nei - 300 mV, nes tokiomis sąlygomis metanogeninės bakterijos jo nebegamins (Dornachet, 2012; Gerardi, 2003). Kai anaerobinio skaidymo metu ORP vertė nuotekų dumble yra -100 mV ir daugiau, susidarys mišrios rūgštys ir alkoholiai, kai mažesnė už –200 mV prasidės metano gamyba (Suryawanshi ir kt., 2013; Dornack, 2012). Šis potencialas prieš anaerobinį skaidymą neapdoroto dumblo -203 mV, po apdorojimo ultragarsu sumažėjo iki -287 mV, o EI padidėjo iki -197 mV. Po anaerobinio skaidymo ORP padidėjo daugiausiai neapdoroto dumblo iki -76 mV, dumblo apdoroto ultragarsu iki -92 mV. Mažiausia ORP pokytį lėmė apdorojimas EI, tačiau ir po šio apdorojimo padidėjo iki -185mV.



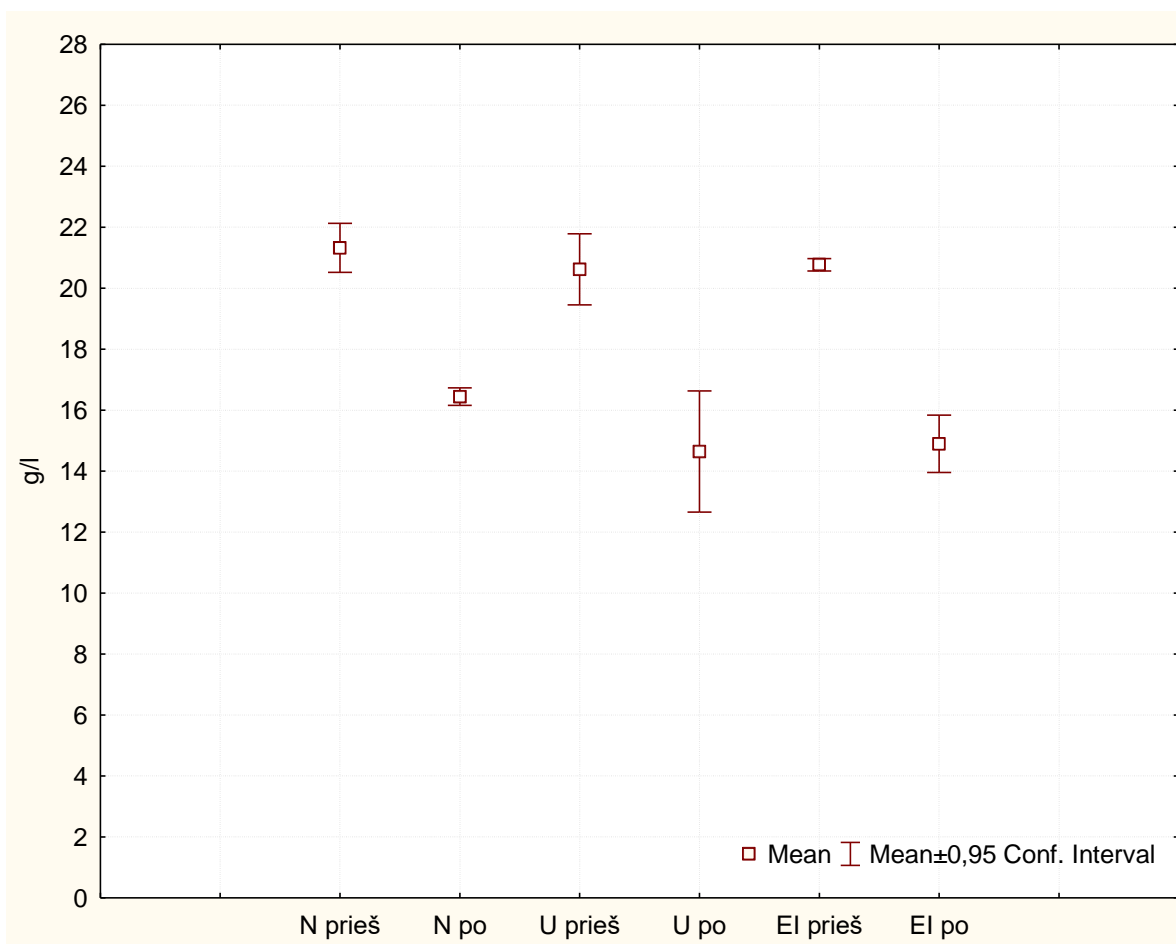
5 pav. Oksidacijos redukcijos potencialo kaita.

Sausos medžiagos kiekis

Sausa medžiagos masė prieš anaerobinį skaidymą neapdoroto dumblo – 21,33 g/l. Po anaerobinio skaidymo sausos masės kiekis neapdoroto dumblo – 16,44 g/l, t.y. 23 % sausos medžiagos kiekio sumažėjimas (6 pav.). Apdoroto nuotekų dumblo ultragarsu prieš anaerobinį skaidymą – 20,62 g/l, po skaidymo – 14,64 g/l (29 % sumažėjimas). Prieš skaidymą po elektrohidrauliniu išlydžiu – 20,77 g/l, po skaidymo – 14,90 g/l (28 % sumažėjimas.). Gauti duomenys statistiškai reikšmingai skyrėsi ($p < 0,05$), tačiau abu apdorojimai parodė apylygį sausos medžiagos kiekio sumažėjimą. Sausos medžiagos kiekio rezultatai gauti tyrimo metu prieš anaerobinį skaidymą pateikti 3 priede, o po skaidymo – 4 priede.

Remiantis kitų mokslininkų atliktais tyrimais, apdorojant nuotekų dumblą ultragarsu sausos medžiagos kiekis sumažėja iki 40 %, o EI iki 30 % (Hogan ir kt., 2004; Zhang ir kt., 2009). Ultragarso tankis reikšmingesnis, nei galia vertinant apdorojimo ultragarsu efektyvumą (Wang ir kt. 2006). Kai tankis – 0,11 W/ml dribsnio struktūra išlieka beveik tokia pati (Mao ir kt., 2004), padidinus ultragarso tankį iki 0,33 W/ml dribsnis visiškai suardomas (Chue ir kt., 2001). Atlikto eksperimento metu ultragarso tankis buvo 0,2 W/ml. Kadangi tankis nebuvo didelis, dribsnio dalelės galėjo būti tik dalinai suardytos dėl to po anaerobinio skaidymo pasiekta tik 29 % sausos medžiagos sumažėjimas.

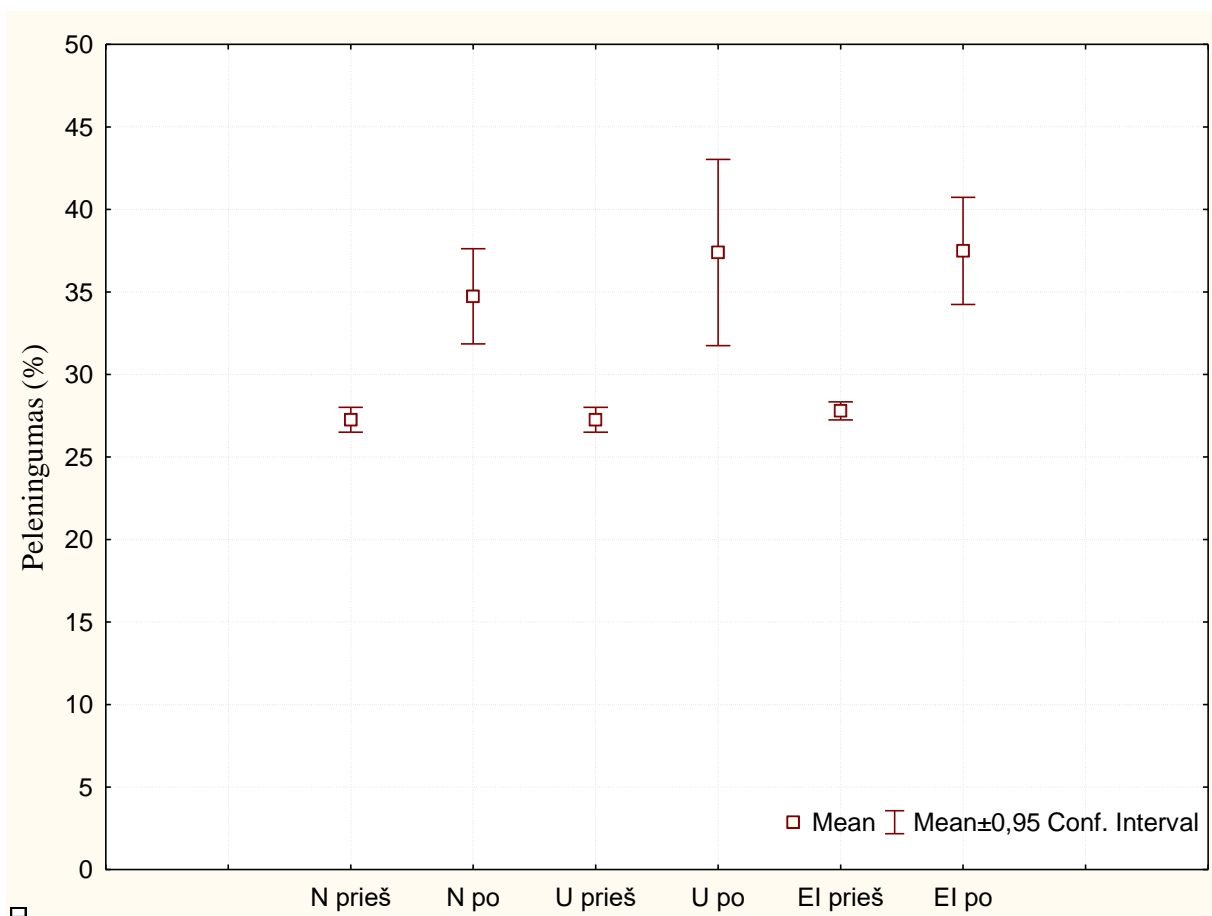
Didesnis sausos medžiagos sumažėjimo efektyvumas pasiekiamas esant ilgesnei išlaikymo trukmei 65,5%, 54,6% ir 42,1% kai SRT atitinkamai 27, 22 ir 19 dienų (Ratanatamskul ir kt., 2014). Eksperimento metu išlaikymo trukmė buvo 19 dienų, tačiau pasiekė tik 29 % (taikant apdorojimą ultragarsu) ir 28 % (EI apdorojimą).



6 pav. Sausos masės kiekis nuotekų dumble prieš ir po anaerobinio skaidymo.

Neorganinės medžiagos kiekis

Neorganinės medžiagos kiekis (peleningumas) po anaerobinio skaidymo didėja dėl organinės medžiagos suskaidymo ir virtimo neorganine medžiaga. Nuotekų dumblo peleningumas prieš anaerobinį skaidymą veikiant skirtingais apdorojimo būdais ~ 27 % (7 pav.). Po anaerobinio skaidymo peleningumas padidėjo iki 37 %. Šiek tiek mažesnis peleningumo pokytis buvo gautas iš neapdoroto dumblo po anaerobinio skaidymo (34 %) dėl to, kad neapdorotas nuotekų dumblas sunkiau skaidomas mikroorganizmų, o tai reiškia mažiau organinės medžiagos virto neorganine. Duomenys statistiškai reikšmingai skyrėsi ($p < 0,05$), tačiau tarp skirtingų apdorojimo būdų nesiskyrė.



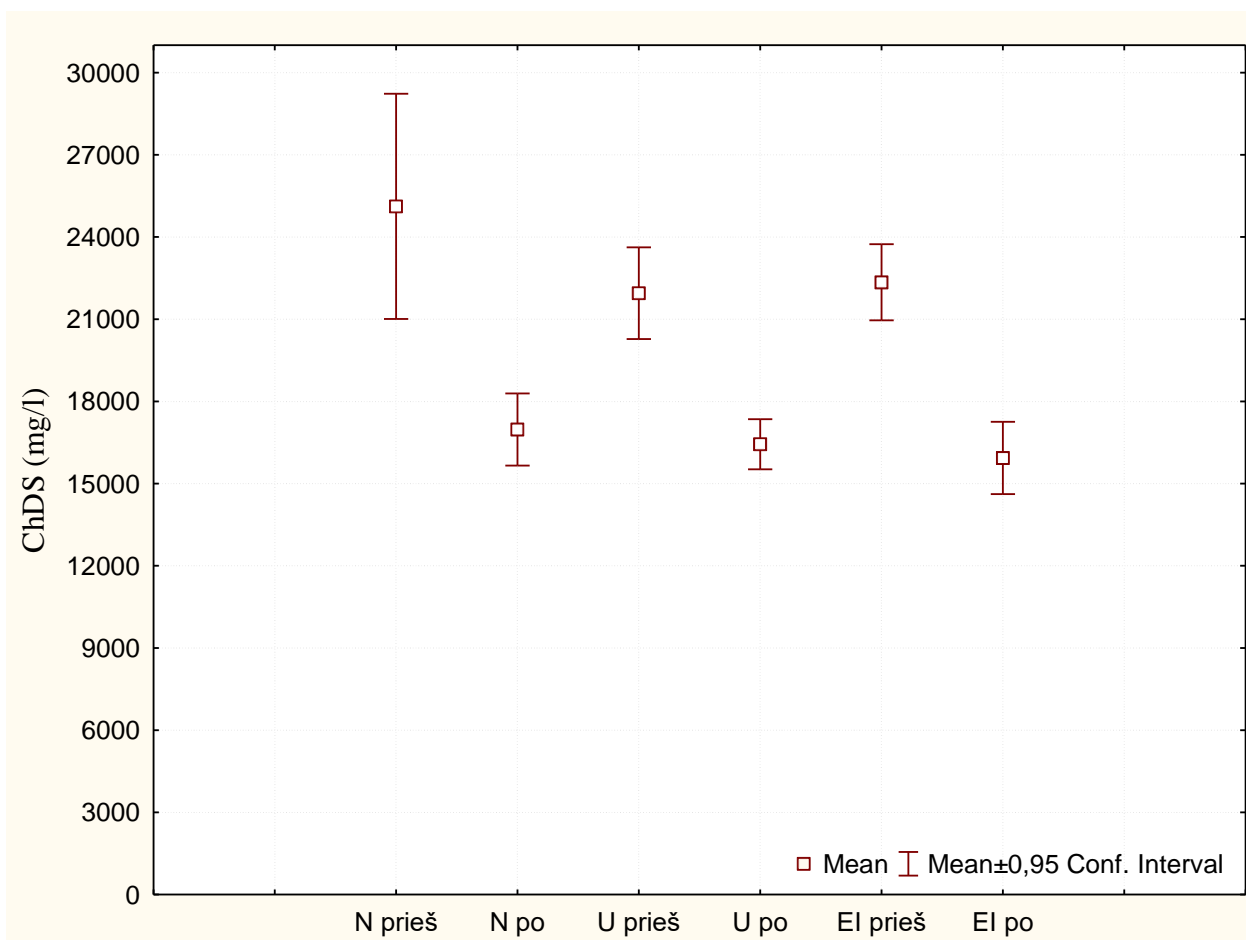
7 pav. Nuotekų dumblo peleningumas prieš ir po anaerobinio skaidymo.

Cheminis deguonies suvartojimas

Prieš anaerobinį skaidymą cheminis deguonies suvartojimas (ChDS) neapdoroto nuotekų dumblo buvo 25 120 mg/l (8 pav.). Po anaerobinio skaidymo sumažėjo 32,4 % (16 973 mg/l). Nuotekų dumblo apdoroto ultragarsu prieš anaerobinį skaidymą ChDS – 21 948 mg/l, po skaidymo sumažėjo 25,12 % (16 436 mg/l). Dumblo apdoroto elektrohidrauliniu išlydžiu prieš anaerobinį skaidymą ChDS – 22 348 mg/l, po skaidymo 28,7 % (15 936 mg/l) mažesnis nei prieš skaidymą. Taigi didžiausias ChDS sumažėjimas gautas neapdoroto nuotekų dumblo, tačiau reikia įvertinti, kad šio dumblo pradinis ChDS buvo didžiausias, nei lyginant nuotekų dumblo apdoroto ultragarsu (13 % mažesnis), ar EI (11 % mažesnis). Duomenys gauti eksperimento metu statistiškai reikšmingai skyrėsi ($p < 0,05$). Tyrimo metu gautos cheminio deguonies koncentracijos prieš anaerobinį skaidymą pateiktos 5 priede, po skaidymo – 6 priede.

Lyginant kitų mokslininkų gautus ChDS pašalinimo efektyvumus taikant EI apdorojimą nuotekų dumbalui pastebėta, kad šis padidėja iki 18 % po anaerobinio skaidymo lyginant su neapdorotu dumblo (Lee, Rittmann, 2011). Tyrimo metu po anaerobinio skaidymo taikant EI apdorojimą toks ChDS

suvartojimo pokytis negautas. Analizuojat mokslinę literatūrą pastebėta, kad labiau kreipiamas dėmesys ne į ChDS sumažėjimą po anaerobinio skaidymo, o jo pokyčius po apdorojimo. Apdorojimas EI gali padidinti tirpų ChDS 4,5 karto (Choi ir kt., 2006). Naudojant ultragarso apdorojimą 9,6 % (111 W/min) ir 15 % (356 W/min) pasiekiamas tirpaus ChDS didėjimas. Tirpumo laipsnis pasiekiamas daugiau nei dvigubas, padidinus intensyvumą nuo 6 W/cm² iki 18 W/cm² (Nels ir kt., 2000). Stipresnis mechaninis ardymas skatina intensyvesnę mikroorganizmų ląstelių sienelių plyšimą, tokiu būdu padidina tirpumą cheminio deguonies suvartojimo. Eksperimento metu bandyta fiksuoti ChDS pokyčius po apdorojimo, tačiau padidėjimo negauta dėl nuotekų dumblo nehomogeniškumo, ChDS analizės metu atliktų skiedimų skaičiaus (skiesta 40 kartų).



8 pav. Cheminis deguonies suvartojimas prieš ir po anaerobinio skaidymo.

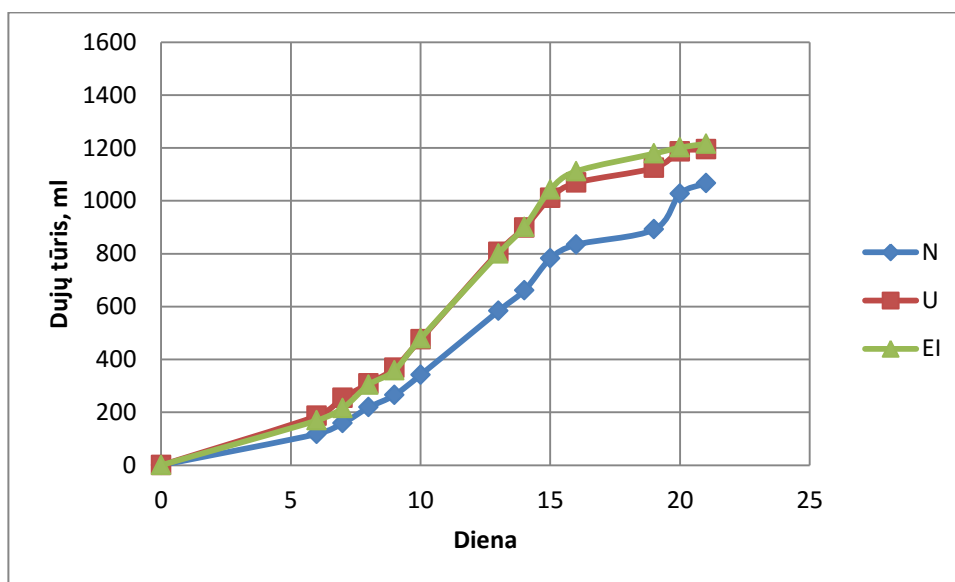
Apibendrinimas

Nuotekų dumblo pH apdorojimas įtakos turėjo mažai ir išliko optimaliose ribose, kurios reikalingos anaerobiniui skaidymui (6,8 – 7,2). Po apdorojimo ultragarsu siekė 6,85, o po EI – 7,0 (pradinis pH prieš apdorojimą 7,12). ORP vertė neapdoroto nuotekų dumblo prieš anaerobinę skaidymą

– -203 mV, po apdorojimo ultragarsu -287, po EI – -197. Apdorojimas ultragarsu lėmė didžiausią sausos medžiagos kiekio sumažėjimą po anaerobinio skaidymo (29 %), apdorojus EI – 28 %, o neapdoroto nuotekų dumblo – 23 %. Neorganinės medžiagos kiekis prieš skaidymo po apdorojimų nesiskyrė ir siekė ~ 27 %, po anaerobinio skaidymo padidėjo iki 37 %. Didžiausias ChDS sumažėjimas gautas neapdoroto dumblo po anaerobinio skaidymo – 32,4 %, po EI – 28,7 % ir 25,12 % po apdorojimo ultragarsu.

3.2 Apdorojimo įtaka biodujų kiekiui

Antrojo eksperimento metu į kiekvieną bioreaktorių paimtas pūdyti dumblo tūris – 900 ml ir 10 ml sėjimo dumblo (nuotekų dumblo iš metatankų). Per pirmas 6 dienas anaerobinio skaidymo buvo stebimas labai lėtas biodujų išsiskyrimas (9 pav.). Kadangi mikroorganizmai labai jautrūs temperatūrų kaitai, o sėjimo dumblas pilamas buvo pilamas į šaltą nuotekų dumblą, tai lėtina anaerobinio skaidymo procesą, o tai reiškia ir biodujų išsiskyrimą. Išsiskyrusių biodujų tūris iš neapdoroto dumblo per 21 anaerobinio skaidymo dieną siekė 1123 ml, apdoroto ultragarsu – 1251 ml, o apdoroto EI – 1275 ml. Apdorojimas ultragarsu padidino biodujų išsiskyrimą 11 %, o elektrohidrauliniu išlydžiu 14 %. Remiantis atliktais tyrimais po apdorojimo ultragarsu 15 –58 % (vidurkis 45 %) padidėja išskiriamų biodujų kiekį, o po EI 20–40 % padidėja biodujų kiekis lyginant su neapdorotu dumblo (Zhang ir kt., 2009; Choi ir kt., 2006; Xie ir kt., 2007).

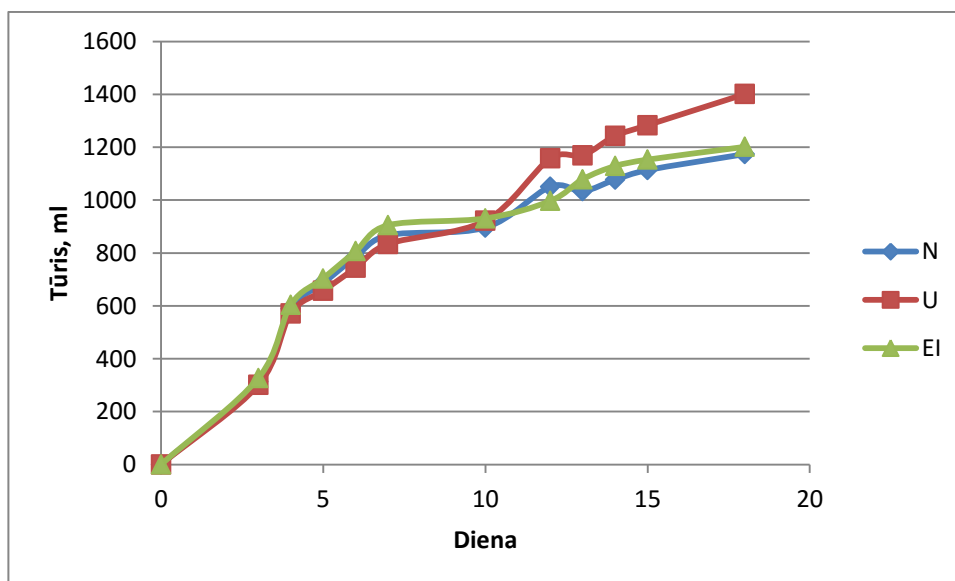


9 pav. Išsiskyrusių dujų tūris iš neapdoroto ir apdoroto nuotekų dumblo antrojo eksperimento metu.

Trečiojo eksperimento metu paimtas nuotekų dumblo kiekis 700 ml. Šio nuotekų dumblo pašildymas prieš pilant sėjimo dumblą (65 ml) turėjo įtakos biodujų išsiskyrimui. Nuo trečios

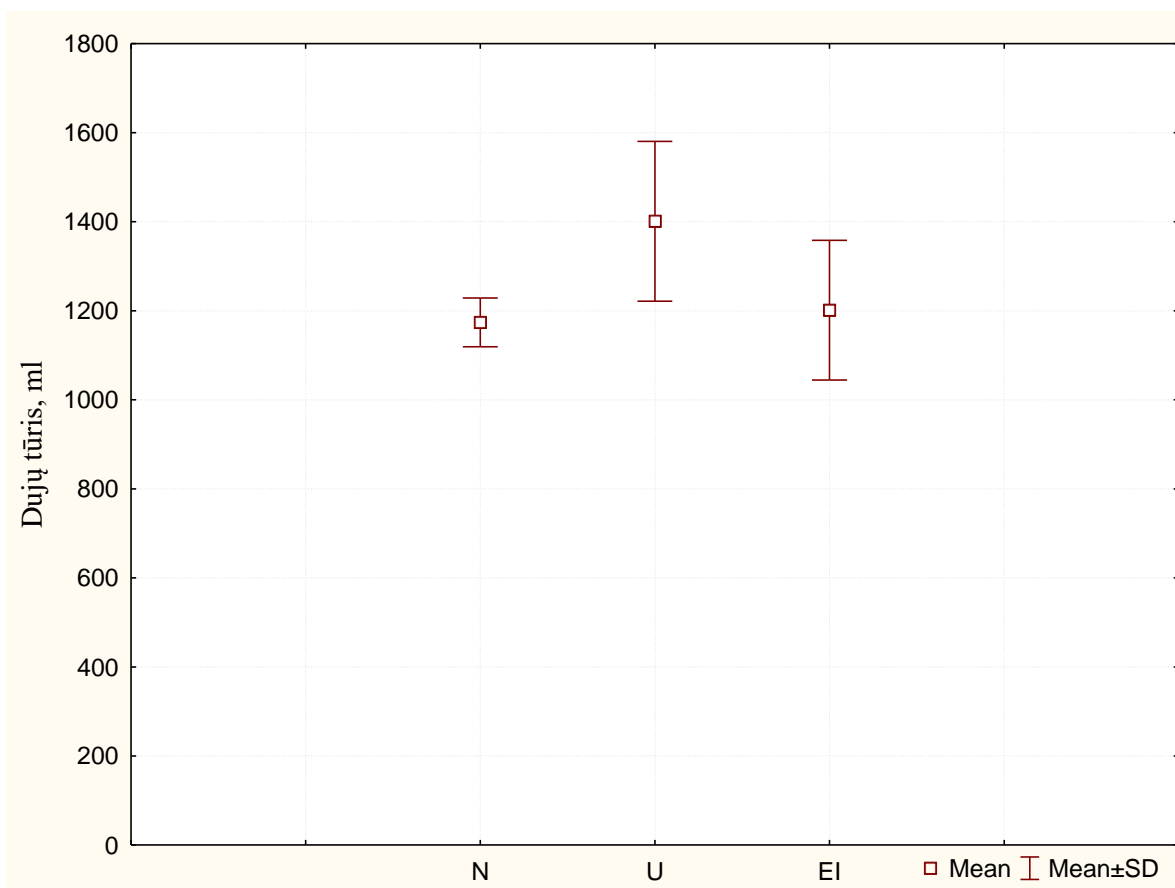
eksperimento dienos iškart buvo stebimas biodujų išsiskyrimas, taigi procesas paspartėjo. Taip pat iš mažesnio nuotekų dumblo kiekio išsiskyrė daugiau biodujų (9 pav.) Antrojo eksperimento atveju anaerobinio skaidymo procesas truko 21 dieną, o trečiojo – 19 dienų, taigi sutrumpėjo nuotekų dumblo išlaikymo trukmė. Tai labai svarbu statant bioreaktorių, nes kuo didesnis bioreaktorių statomas, tuo didesnės investicijos. Sutrumpinus išlaikymo trukmę galima sutaupyti iki 30 % kapitalo išlaidų (Yu ir kt., 2014).

Pastebėta, kad per pirmas dešimt eksperimento dienų biodujų išsiskyrimas nepriklausomai ar buvo taikytas apdorojimas, ar ne, buvo apylygis. Naudojant neapdorotą nuotekų dumblą aerobiniam skaidymui išsiskyrė 1170 ml biodujų. Taikant apdorojimą ultragarsu biodujų išsiskyrė 19 % daugiau (1400 ml). Apdorojimas EI lėmė tik 2 % didesnę biodujų išsiskyrimą (1200 ml). Mažą biodujų išsiskyrimą po EI apdorojimo galėjo lemti ORP vertė (-197 mV), nes metano formavimuisi reikalingas ORP yra <-250 mV. Remiantis moksliniais tyrimais EI apdorojimas pirminio ir antrinio nuotekų dumblo mišinio, paveikiant 63 % šio mišinio (EI apdorojimu), padidina 40 % biodujų išsiskyrimą (Zhang ir kt., 2009). Taikant šį apdorojimą visam substratui biodujų produkcija padidėja 60 %.



10 pav. Išsiskyrusių dujų tūris iš neapdoroto ir apdoroto nuotekų dumblo trečiojo eksperimento metu.

Viso eksperimento metu išsiskyrusių dujų tūris tarp skirtingų apdorojimo būdų statistiškai reikšmingai nesiskyrė (11 pav.). Išsiskyrusių dujų tūrio vidurkis didesnis po apdorojimo ultragarsu ir EI. Dideles paklaidas nulėmė mažas pakartojimų skaičius, tačiau reikia atsižvelgti, kad vieno eksperimento trukmė yra 1 mėnuo. Skaidant neapdorotą ir apdorotą EI dumblą išsiskyrė 80 ml/g biodujų, skaidant apdorotą ultragarsu – 100 ml/g.



11 pav. Bendras išsiskyrusių biodujų tūris.

Apibendrinimas

Iš neapdoroto nuotekų dumblo po anaerobinio skaidymo išsiskyrė 1174 ml biodujų, apdoroto ultragarsu 19 % daugiau (1401 ml), o po EI apdoravimo 2 % daugiau biodujų (1201 ml). Skaidant 1g sausos medžiagos neapdoroto nuotekų dumblą išsiskyrė 79 ml biodujų, apdorotą ultragarsu 97 ml, o EI – 82 ml biodujų. Anaerobinio skaidymo procesas truko 19 dienų.

4. REKOMENDACIJOS

Tolimesniems tyrimams, rekomenduojama taikyti substrato maišymą viso anaerobinio skaidymo metu, nes šis pagreitintų patį procesą, taip pat užtikrintų vienodą temperatūrą visame bioreaktoriuje. Reikalingą įdiegti nuolatinį pH ir ORP matavimą viso anaerobinio skaidymo metu, tai padėtų labiau valdyti procesą. Taip pat išspręsti, kaip būtų galima po anaerobinio skaidymo pašalinti vandenį iš nuotekų dumblo, kad būtų galima įvertinti apdoravimo įtaką lakioms kietosios medžiagos, nes naudojant vakuuminį siurbliū to padaryti nepavyko.

Kadangi po apdoravimo ultragarsu nuotekų dumblo ChDS, sausos medžiagos kiekis sumažėjo labiau, o išskiriamų biodujų kiekis padidėjo daugiau, nei lyginant su EI apdoravimo, tolimesniems

tyrimams reikėtų taikyti skirtingos trukmės ir intensyvumo apdorojimą ultragarsu. Apdorojimo ultragarsu efektyvumas priklauso nuo ultragarso tankio. Tyrimo metu taikytas ultragarso tankis 0,2 W/ml. Jo padidinimas leistų padidinti apdorojimo efektyvumą. Taip būtų pasiektas optimalus apdorojimas, kuris leistų dar labiau sumažinti nuotekų dumblo taršą ir padidinti biodujų kiekį. Vertėtų pagalvoti, taip pat apie nuotekų dumblo maišymą su maisto atliekomis.

Apdorojimą ultragarsu galima būtų taikyti kartu su cheminiu apdorojimu. NaOH naudojimas prieš apdorojimą ultragarsu padidintų jo efektyvumą. Šarmas padidina ląstelėse turgorinį slėgį, dėl kurio pažeidžiamas ląstelės vientisumas, dėl to jos būtų jautresnės apdorojimui. Todėl mechaninis apdorojimas ultragarsu po veikimo šarmu, būtų dar efektyvesnis. Šarmo naudojimas taip pat padėtų sureguliuoti pH ir ORP kiekį, kas labai svarbu sėkmingam anaerobiniam skaidymui.

Kadangi svarbu, ne tik išskiriamas biodujų kiekis, bet ir jų sudėtis, reikėtų įvertinti metano, taip pat susidarantių priemaišų kiekį biodujose po apdorojimo ultragarsu.

APIBENDRINIMAI IR IŠVADOS

1. Siekiant padidinti biodujų išeią, patogenų ir vandens kiekio pašalinimą, pakeisti proceso kinetiką gali būti taikomos skirtingos substrato apdorojimo procedūros (mechaninės, cheminės, terminės ir kt.). Apdorojimo metu išardomos sudėtingų organinių junginių struktūros į paprastesnes molekules
2. Tyrimo metu prieš anaerobinį nuotekų dumblo skaidymą neapdoroto ir papildomai ultragarsu bei elektrohidrauliniu išlydžiu apdoroto dumblo pH vertė buvo artima neutraliai terpei (6,8-7,1). ORP vertės buvo apie -230 mV. Tokios pH ir ORP parametrų vertės yra tinkamos anaerobiniam skaidymui.
3. Prieš anaerobinį skaidymą sausos medžiagos kiekis dumblo mėginiuose buvo ≈ 21 g/l, po – ≈ 15 g/l. Peleningumas prieš anaerobinį skaidymą buvo ≈ 27 %, po skaidymo padidėjo iki 37 %. ChDS prieš skaidymą buvo ≈ 23000 mgO₂/l, po skaidymo sumažėjo iki 16000 mgO₂/l. Papildomas dumblo apdorojimas padidino dumblo bioskaidumą, tačiau ryškus šių rodiklių skirtumo lyginant skirtingus dumblo apdorojimo metodus nenustatyta.
4. Vertinant suminį anaerobinio dumblo skaidymo metu išsiskyrusių biodujų kiekį nustatyta, kad iš neapdoroto ir papildomai elektrohidrauliniu išlydžiu apdoroto dumblo išsiskyrė ≈ 1200 ml biodujų (80 ml/g), o iš ultragarsu apdoroto dumblo išsiskyrė ≈ 1400 ml biodujų (100 ml/g).
5. Remiantis sausos medžiagos kiekio ir ChDS sumažėjimu, didesniu biodujų išsiskyrimu galima teigti, kad nuotekų dumblo apdorojimas ultragarsu buvo veiksmingesnis, nei elektrohidrauliniu išlydžiu.
6. Tolimesniems tyrimams rekomenduojama apdorojimui taikyti skirtingos trukmės ir intensyvumo apdorojimą ultragarsu, kuris leistų dar labiau padidinti dumblo skaidumą bei išsiskyrusių biodujų kiekį. Įdiegti nuolatinį temperatūros, pH ir ORP stebėjimą bei reguliavimą proceso metu. Proceso efektyvumą vertinti ir pagal tirpaus ChDS pokytį.

LITERATŪRA

1. Apples L., Baeyens J., Degreè J., Dewil, R. Principles and potential of anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, vol. 34, p. 755–781.
2. Aplinkos apsaugos agentūra. Ataskaita. Visuomenės informavimas apie nuotekų ir dumblo tvarkymą pagal 1991 m. gegužės 21 d. Tarybos direktyvos Nr. 91/271/EEB dėl miesto nuotekų valymo 16 straipsnį, 2012, p. 9.
3. Aplinkos apsaugos agentūra. Ataskaita. Visuomenės informavimas apie nuotekų ir dumblo tvarkymą pagal 1991 m. gegužės 21 d. Tarybos direktyvos Nr. 91/271/EEB dėl miesto nuotekų valymo 16 straipsnį, 2014, p. 8.
4. Athanasoulia E., Melidis P., Aivasadis A. Optimization of biogas production from waste activated sludge through serial digestion. *Renewable Energy*, 2012, vol. 47, p. 147–151.
5. Barber W.P. The effects of ultrasound on sludge digestion. *Water and Environment Journal*, 2005, vol. 19 (1), p. 2–7.
6. Bougrier C., Carrère H., Delgenès J.P. Solubilization of waste-activated sludge by ultrasonic treatment. *Chemical Engineering Journal*, 2005, vol. 106 (2), p. 163–169.
7. Braguglia C.M., Gianico A., Gallipoli A., Mininni G. The impact of sludge pre-treatments on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion efficiency: role of organic load. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 270, p. 362–371.
8. Caporgno M.P.; Trobajo R., Caiola N., Ibanez C., Fabregat A., Bengoa C. Biogas production from sewage sludge and microalgae co-digestion under mesophilic and thermophilic conditions. *Renewable Energy*, 2015, vol., 75, p. 374–380.
9. Chae K.J., Yim S.K., Choi K.H., Park W.K., Li D.K. Anaerobic digestion of swine manure: Sung-Hwan farmscale biogas plant in Korea, 2002, p. 564–571.
10. Choi H., Jeong S.W., Chung Y. Enhanced anaerobic gas production of waste activated sludge pretreated by pulse power technique. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 97, p. 198–203.
11. Chu, C.P.; Chang, B.V.; Liao, G.S.; Jean, D.S.; Lee, D.J. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. *Water Research*, 2001, vol. 35 (4), p. 1038–1046.
12. Chu C.P., Lee, D.J., Chang B.V., You C.S., Tay J.H. “Weak” ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids. *Water Research*, 2002. vol. 36 (11), p. 2681–2688.
13. Cristy P.M., Gopinath L.R., Divya D. A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 2014, vol. 34, p. 167–173.

14. Cuhls P.M., Mähl B., Berkau S., Clemens J. Determination of emissions in the utilization of biowaste. Final report under the authority of federal environmental agency, founding marks. Berlin, 2009, vol. 206, p. 320–326.
15. Dornack K. Biogas production from organic waste and biomass – fundamentals and current situation. *Journal of Vietnamese Environment*, 2012, vol. 3, No. 1, p. 43–49.
16. Dumblo apidūdinimas. Sausosios masės nuostolių iškaitinant nustatymas. Lietuvos standartas LST 12879:2002. Vilnius Lietuvos standartizacijos departamentas, 2002. 8 p.
17. Dumblo apibūdinimas. Sausosios liekanos ir vandens kiekio nustatymas. Lietuvos standartas LST EN 12880:2002. Vilnius Lietuvos standartizacijos departamentas, 2002. 9 p.
18. El-Hadj, T.B., Dosta J., Márquez-Serrano R., Mata-Álvarez J. Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal. *Water Research*, 2007, vol. 41 (1), p. 87–94.
19. El-Mashad H.M., Zhang R. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, p. 4021–4028.
20. Eriksson O., Bisailon M., Haraldsson M., Sundberg J. Enhancement of biogas production from food waste and sewage sludge e Environmental and economic life cycle performance. *Journal of Environmental Management*, 2016, vol. 175, p. 33–39.
21. Feng X., Lei H.Y., Deng J.C., Yu Q., Li H.L. Physical and chemical characteristics of waste activated sludge treated ultrasonically. *Chemical Engineering Journal*, 2009a, vol. 48 (1), p. 187–194.
22. Gerardi M.H. The microbiology of anaerobic digesters. Wastewater microbiology series, 2003, 177 p.
23. Gonze E., Pillot S., Valette E., Gonthier Y. Bernis A. Ultrasonic treatment of anaerobic activated sludge in batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 2003, vol. 42 (12), p. 965–975.
24. Hajji A., Rhachi M. The influence of article size on the performance of anaerobic digestion of municipal solid waste. *Energy Procedia*, 2013, vol. 36, p. 515 – 520.
25. Hogan F., Mormede S., Clark P., Crane M. Ultrasonic sludge treatment for enhanced anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 2004, vol. 50 (9), p. 25–32.
26. Hourichi J., Shimizu T., Tada K., Kanno T., Kobayahi M. Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control. *Bioresource Technology*, 2003, vol. 82 (3), p. 209–213.
27. Huan L., Yiyng J., Mahar R.B., Zhiyu W., Yongfeng N. Effect of ultrasonic disintegration on sludge microbial activity and dewaterability. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 161, p. 1421–1426.

28. Igliński B., Buczkowski R., Cichosz M. Biogas production in Poland Current state, potential and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, vol. 50, p. 686–695.
29. Kashyap D.R., Dadhich K.S., Sharma S.K. Biomethanation under psychrophilic conditions: a review. *Bioresource Technology*, 2003, vol. 87, p. 147 – 153.
30. Kalloum S., Bouabsessalem H., Touzi A., Iddou A., Ouali M.S. Biogas production from the sludge of the municipal wastewater treatment plant of Adrar city (southwest of Algeria). *Biomass and bioenergy*, 2011, vol. 35, p. 2554-2560.
31. Kaltschmitt M., Hartmann H. Energy from biomass. Fundamentals, techniques and treatment. *Springer publishing, Berlin*. 2009.
32. Kumar K.V., Sridevi, V., Ranil, R., Sakunthala M., Kumar C.S. A review on production of biogas, fundamentals, application & its recent enhancing techniques. *Elixir International Journal*, 2013, vol. 57, p. 14073–14079.
33. Lee I.S., Parameswaran P., Alder M.J., Rittmann B.E. Feasibility of Forced Pulsed Treated Waste Activated Sludge as a Supplemental Electron Donor for Denitrification. *Water Environment Research*, 2010, vol. 82 (12), p. 2315–2323.
34. Lee I.S., Rittmann B.E. Effect of low solids retention time and focused pulsed pre-treatment on anaerobic digestion of waste activated sludge. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, p. 2542–2548.
35. Li H., Jin Y.Y., Mahar R.B., Wang Z.Y., Nie Y.F. Effects of ultrasonic disintegration on sludge microbial activity and dewaterability. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 161 (2–3), p. 1421–1426.
36. Mao T., Hong S.Y., Show K.Y., Tay J.H., Lee D.J. A comparison of ultrasound treatment on primary and secondary sludges. *Water Science. Technology*, 2004, vol. 50 (9), p. 91–97.
37. Menardo S., Airoidi G., Balsari P. The effect of particle size and thermal pre-treatment on the methane yield of four agricultural by-products. *Bioresource Technology*, 2012, vol. 104, p. 708–714.
38. Murphy J. D. CH₄-enriched biogas utilised as a transport fuel: The case for the utilization of biogas as a transport fuel. *Engineers Journal*, 2005, vol. 59, p. 571–576.
39. Nels U., Nickel K., Tiehm A. Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration. *Water Science and Technology*, 2000, vol. 42, p. 73-80.
40. Ostream K. Greening waste: anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid wastes. *Earth Engineering Center Columbia University*, 2004, p. 59.

41. Qiao W., Yan X., Ye J., Sun Y., Wang W., Zhang Z. Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment. *Renewable Energy*, 2011, vol. 36 p. 3313-3318.
42. Quiroga G., Castrillon L., Fernandez-Nava Y., Maranon E., Negral L., Rodriguez-Iglesias J., Ormaechea P. Effect of ultrasound pre-treatment in the anaerobic co-digestion of cattle manure with food waste and sludge. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 154, p. 74-79.
43. Rao P.V., Baral S.S., Dey R., Mutnuri S. Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, vol. 14, p. 2086-2094.
44. Rittmann B.E, Lee H., Zhang H., James J.A., E. Banaszak E., Lopez R. Full-scale application of focused-pulsed pre-treatment for improving biosolids digestion and conversion to methane. *Water science and technology*, 2008, vol. 58 (10), p. 1895–1901.
45. Parawira W., Murto M., Read J.S., Mattiasson B. Profile of hidrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochemistry*, 2005, vol. 40, p. 2945-2952.
46. Pilli S., Bhunia P., Yan S., LeBanc R.J., Tyagi R.D., Surampalli R.Y. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrasonic Sonochemistry*, 2011.vol. 18, p. 1–18.
47. Prabhu A.V., Raja S.A., Lee C.L.R. Biogas production from biomass wastes – A Review. *International journal of innovative research in technology*, 2014, vol.1, issue 8, p. 73-78.
48. Salsabil M.R., Prorot A., Casellas M.; Dagot C. Pretreatment of activated sludge: effect of sonication on aerobic and anaerobic digestibility. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 148 (2–3), p. 327–335.
49. Sambusiti C., Monlau F.E., Ficara Malpei C.F. A comparison of different pre-treatments to increase methane production from two agricultural substrates. *Applied Energy*, 2013, vol. 104, p. 62-70.
50. Santosh Y., Sreekrishnan T.R., Kohli S.; Rana V. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques – a review. *Bioresource Technology*, 2004, vol. 95, p. 1-10.
51. Show K.Y., Mao T., Lee D.J. Optimisation of sludge disruption by sonication. *Water Research*, 2007, Vol. 41 (20), p. 4741–4747.
52. Sorathia S.H., Rathod P.P., Sorathiya A.S. Bio-gas generation and factors affecting bio-gas generation – a review study. *International Journal of Advanced Engineering Technology*, 2012, vol. III, p. 72-78.

53. Surywanski P.C., Chaudari A.B. Bhardwaj S., Yeole T.Y. Operating procedures for efficient anaerobic digester operation. *Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences*, 2013, Vol. 1(2), p. 12–15.
54. Tian X., Wang C., Trzcinski A.P., Lin L. Insights on the solubilization products after combined alkaline and ultrasonic pre-treatment of sewage sludge. *Journal of Environment Sciences*, 2015, vol. 29, p. 97–105.
55. Tiehm A., Nickel K., Zellhorn M., Neis U. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Water Research*, 2001, vol. 35 (8), p. 2003–2009.
56. Tyagi V.K., Lo S.S. Application of physico-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an up to date review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2011, vol. 10 p. 215-242.
57. Vandens kokybė. cheminio deguonies suvartojimo nustatymas. Lietuvos standartas LAND 83–2006. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2006. 5 psl.
58. Wang F., Ji M., Lu S. Influence of ultrasonic disintegration on the dewaterability of waste activated sludge. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2006, vol. 25, p. 257–260.
59. Wang F., Lu S., Ji M. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006b, vol. 13 (4), p. 334–338.
60. Yeneneh A.M., Kayaalp A. Sen., T.K. Ang H.M. Effect of microwave and combined microwave-ultrasonic pretreatment anaerobic digestion of mixed real sludge. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, vol. 3, p. 2514–2521.
61. Yu B., Xu J., Yuan H., Lou Z., Lin J., Zhu N. Enhanced anaerobic gas production of waste activated sludge pretreated by pulse power technique. *Fuel*, 2014, vol. 130, p. 279–285.
62. Zhang H., Banaszak J.E., Parameswaran P., Alder J., Krajmalnik-Brown R., Rittmann B.E. Changes in a methanogenic microbial community after focused pulsed sludge pre-treatment. *Water Research*, 2009, vol. 43 (18), p. 4517–4526.
63. Zhang P.Y., Zhang G.M., Wang W. Ultrasonic treatment of biological sludge: floc disintegration, cell lysis and inactivation. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98 (1), p. 207–210.
64. Zheng M., Li X., Li L., Yang X., Xie Y. Enhancing anaerobic biogasification of corn stover through wet state NaOH pretreatment. *Bioresource Technology*, 2009, vol. 100, p. 5140-5145.
65. Xie R.J., Xing Y.J., Ghani Y.A., Oi K.E., Ng S.W. Full-scale demonstration of an ultrasonic disintegration technology in enhancing anaerobic digestion of mixed primary and thickened secondary sewage sludge. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2007, vol. 6 (5), 533–541.

1 PRIEDAS

Tūris (ml)	1 pakartojimas	2 pakartojimas	3 pakartojimas	4 pakartojimas	5 pakartojimas	6 pakartojimas	Vidurkis
0	0	0	0	0	0	0	0
50	0,6		0,6		0,6		0,6
100	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
150	2,6		2,3		2,45		2,45
200	3,6	3,6	3,4	3,6	3,5	3,6	3,55
250	4,6		4,4		4,5		4,5
300	5,9	5,8	5,7	6	5,8	5,9	5,85
350	7,1		6,8		6,95		6,95
400	8,2	8	7,9	8,2	8,05	8,1	8,07
450	9,4		9		9,2		9,2
500	10,3	10,5	10,1	10,6	10,2	10,55	10,36
550	11,4		11,2		11,3		11,3
600	12,5	12,2	12,3	12,9	12,4	12,55	12,48
650	13,6		13,5		13,55		13,55
700	14,6	14,4	14,6	15	14,6	14,7	14,65
750	15,5		15,4		15,45		15,45
800	16,4	16,4	16,4	17	16,4	16,7	16,55
850	17,5		17,7		17,6		17,6
900	18,5	18,6	18,7	19,4	18,6	19	18,8
950	19,7		19,8		19,75		19,75
1000	20,5	20,8	20,8	21,4	20,65	21,1	20,88
1050	21,3		22		21,65		21,65
1100	22	23	23	23,5	22,5	23,25	22,88
1150	23		24		23,5		23,5
1200	24,2	24,5	25,2	26	24,7	25,25	24,98
1250	25,2		26,1		25,65		25,65
1300	26,2	26,5	26,4	28	26,3	27,25	26,78
1350	27,3		28,4		27,85		27,85
1400	28,4	28,4	29,8	30,4	29,1	29,4	29,25
1450	29,2		31		30,1		30,1
1500	31,2	31,1	32,1	32,7	31,65	31,9	31,76

Dužų tūrio kalibracija

2 PRIEDAS

	Neapdorotas dumblas			Apdorotas ultragarsu			EI apdorojimas		
	1	2	3	5	6	7	8	9	10
2016.02.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2016.02.05	5,9	0,8	7,1	6,1	6,3	6,3	7,4	6,4	6,5
Pokytis	5,9	0,8	7,1	6,1	6,3	6,3	7,4	6,4	6,5
2016.02.06	11,2	6,9	13,2	11,1	12,5	11,9	13,3	11,9	12,3
Pokytis	5,3	6,1	6,1	5	6,2	5,6	5,9	5,5	5,8
2016.02.09	13,3	9,6	15,1	13,1	14,2	13,5	15,4	13,9	14,4
Pokytis	2,1	2,7	1,9	2	1,7	1,6	2,1	2	2,1
2016.02.10	15,2	11,8	17,3	15	16,1	15,1	17,6	15,6	16,9
Pokytis	1,9	2,2	2,2	1,9	1,9	1,6	2,2	1,7	2,5
2016.02.11	16,8	13,2	19,1	16,4	17,6	17,8	19,2	18,4	18,6
Pokytis	1,6	1,4	1,8	1,4	1,5	2,7	1,6	2,8	1,7
2016.02.12	17,9	13,4	19,2	17,85	19,2	20,2	19,4	19,1	19,3
Pokytis	1,1	0,2	0,1	1,45	1,6	2,4	0,2	0,7	0,7
2016-02(13-15)	22,5	15	21	24,3	21,1	26,5	21,7	20,6	19,6
Pokytis	4,6	1,6	1,8	6,45	1,9	6,3	2,3	1,5	0,3
2016-02(16-17)	21,8	15	21	24,8	21,3	26,5	26,3	20,3	20,4
Pokytis	-0,7	0	0	0,5	0,2	0	4,6	-0,3	0,8
2016.02.18	22,8	15,9	21,8	26,6	22,6	28	27,6	21	21,5
Pokytis	1	0,9	0,8	1,8	1,3	1,5	1,3	0,7	1,1
2016.02.19	23,8	16,2	22,3	28	23,5	28,2	28,1	21,3	22,2
Pokytis	1	0,3	0,5	1,4	0,9	0,2	0,5	0,3	0,7
2016-02(20-22)	25,1	16,6	23,5	32,5	25,1	29,4	28,6	22,7	23,3
Pokytis	1,3	0,4	1,2	4,5	1,6	1,2	0,5	1,4	1,1
2016.02.23	25,0	16,6	23,5	32,4	25,1	29,2	28,6	22,4	23,2
Pokytis	0,1	0	0	-0,1	0	-0,2	0	-0,3	-0,1

Fiksuotas biodujų pokytis (cm) eksperimento metu

3 PRIEDAS

		Lėkš elės masė	dumblas (25 ml)	Lėkš telėsudumblu	Lėkšt elė+dumb las po 105 °C	Lėkšt elė+dumb las po 550 °C	Sausos medžiagos kiekis g/kg	Vidurkis	Sausos medžiagos kiekis g/l	Vidurkis	Išdegtas kiekis (%)	Peleningumas (%)	Vidurkis (%)
Neapdorotas dumblas	1,0	48,6	25,1	73,3	49,2	48,8	21,5	21,6	21,1	21,3	72,8	27,2	27,3
	2,0	36,6	25,0	61,4	37,1	36,7	21,3		21,2		72,4	27,6	
	3,0	52,6	25,1	77,4	53,2	52,8	21,9		21,7		73,0	27,0	
Apdorotas ultragarsu	5,0	49,0	25,8	75,1	49,5	49,1	20,3	20,2	21,2	21,2	72,3	27,7	27,6
	6,0	41,5	25,3	66,9	42,0	41,6	20,0		20,3		72,3	27,7	
	7,0	42,3	25,1	67,5	42,9	42,5	20,3		20,4		72,7	27,3	
Apdorotas EI	8,0	48,3	25,2	73,3	48,9	48,5	20,9	20,9	20,8	20,8	72,4	27,6	27,8
	9,0	42,1	25,0	67,1	42,6	42,2	20,8		20,8		72,0	28,0	
	10,0	47,1	25,1	71,8	47,6	47,2	20,9		20,7		72,2	27,8	

Sausos ir neorganinės medžiagos kiekis prieš anaerobinį skaidymą.

4 PRIEDAS

	Lėkš elės masė	dumblas (25 ml)	Lėkš telėsudumblu	Lėkšt elė+dumb las po 105 °C	Lėkšt elė+dumb las po 550 °C	Sausos medžiagos kiekis g/kg	Vidurkis	Sausos medžiagos kiekis g/l	Vidurkis	Išdegtas kiekis (%)	Peleningumas (%)	Vidurkis (%)
Neapdorotas	41,5	25,1	66,4	41,9	41,6	16,5	16,4	16,4	16,4	64,3	35,7	34,7
	36,6	25,1	61,7	37,0	36,8	16,5		16,6		65,0	35,0	
	48,6	25,1	73,7	49,0	48,8	16,3		16,3		66,5	33,5	
Ultragaras	48,3	25,3	73,5	48,7	48,5	14,3	15,4	13,3	15,4	62,6	37,4	37,4
	52,6	25,0	77,8	53,0	52,8	15,5		16,6		64,9	35,1	
	47,1	25,5	72,5	47,4	47,2	13,9		14,1		60,4	39,6	
EI	42,1	25,1	67,2	42,5	42,2	14,5	14,8	14,5	14,7	61,1	38,9	37,5
	49,0	25,1	74,1	49,4	49,1	14,9		17,0		63,6	36,4	
	42,3	25,3	67,6	42,7	42,5	15,1		15,2		62,9	37,1	

Sausos ir neorganinės medžiagos kiekis po anaerobinio skaidymo.

5 PRIEDAS

Mėginio nr.	Neapdoroto dumblo		Apdorota ultragarsu		Apdorota EI	
	Sutitruota (ml)	ChDS	Sutitruota (ml)	ChDS	Sutitruota (ml)	ChDS
Tuščiam	9,5		9,5		9,6	
X1	3,5	23040	3,5	23040	2,8	26112
X2	3,9	21504	4,2	20352	3,4	23808
X3	4,2	20352	4,1	20736	3,9	21888
Tuščiam	9,7		9,7		9,6	
X1	2,2	28800	3,9	22272	3,5	23424
X2	2,3	28416	3,1	25344	4,3	20352
X3	2,25	28608			4	21504
X4		25120				
Vidurkis		25120		22348,8		22848

Nuotekų dumblo ChDS prieš anaerobinį skaidymą.

6 PRIEDAS

Mėginio nr.	Neapdoroto dumblo		Apdoroto ultragarsu		Apdoroto EI	
	Sutitruota (ml)	ChDS	Sutitruota (ml)	ChDS	Sutitruota (ml)	ChDS
Tuščiam	10,05		10,35		10	
X1	5,95	15248	6,22	15864	6,2	14592
X2	5,8	16320	6,3	15552	6,3	14208
X3	5,1	19008	5,7	17856	5,8	16128
X4	5,6	17088	5,9	17088	5,7	16512
X5	5,5	17472	6,1	16320	5,5	17280
X6	5,7	16704	6,2	15936	5,6	16896
Vidurkis		16973		16436		15936

Nuotekų dumblo ChDS po anaerobinio skaidymo.