

LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

MARIUS PRASPALIAUSKAS

NUOTEKŲ DUMBLO PIROLIZĖS PROCESO
PRODUKTŲ IR SUSIDARIUSIOS KIETOSIOS
FRAKCIJOS ĮTAKOS PLUOŠTINĖS KANAPĖS
BIOMASĖS PRIEAUGIUI TYRIMAS

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija (T 006)

Kaunas, 2019

Disertacija rengta 2014–2018 m. Lietuvos energetikos institute, Šiluminių įrengimų tyrimo ir bandymų laboratorijoje.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Nerijus STRIŪGAS (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija – T 006).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Aldona Tomkevičienė (Lietuvos energetikos institutas)

© M. Praspaliauskas, 2019

ISBN 978-609-476-159-1

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB)

TURINYS

SANTRUMPOS	5
SĄVOKOS	6
IVADAS	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	13
1.1. Nuotekų dumblo panaudojimas Europoje	14
1.2. Nuotekų dumblo tvarkymas Lietuvoje	19
1.2.1. Nuotekų dumblo kiekiai, tvarkymas ir panaudojimas	19
1.2.3. Lietuvoje susidarancio nuotekų dumblo fizikiniai ir cheminiai parametrai.....	22
1.3. Nuotekų dumblo terminio skaidymo procesai	28
1.3. 1. Deginimas	29
1.3.2. Dujinimas.....	30
1.3.3. Pirolizė.....	31
1.4. Nuotekų dumblo pirolizės anglis	34
1.5. Nuotekų dumblo ir dumblo anglies panaudojimas energetinėms plantacijoms tręšti.....	36
1.6. Fosforas, azotas, kalis.....	42
1.7. Sunkieji metalai	44
1.8. Darbo uždavinių formulavimas ir autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką.....	46
2. TYRIMŲ METODAI.....	47
2.1. Pirolizės proceso tyrimai	49
2.1.1. Eksperimentinis pirolizės proceso stendas.....	49
2.1.2. Bandiniai ir jų sudėtis	50
2.1.3. Elementų analizė	51
2.1.4. Elementų pasiskirstymo nustatymas.....	51
2.2. Nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglies panaudojimas kanapei (<i>Cannabis sativa L.</i>) auginti	52
2.2.1. Kanapės auginimas naudojant nuotekų dumblą ir nuotekų dumblo anglį	52
2.2.2. Elementų nustatymas dirvožemyje ir atskirose kanapės dalyse	53
2.2.3. Elementų kaupimosi faktoriaus nustatymas.....	54
2.3. Rezultatų apdorojimas ir paklaidų skaičiavimas.....	55
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	58
3.1. Pirolizės proceso tyrimų rezultatai.....	58
3.1.1. Pirolizės produktų išeiga.....	58
3.1.2. Nuotekų dumblo ir pirolizės produktų sudėtis	61
3.1.3. Elementų pasiskirstymas pirolizės produktuose.....	64
3.1.4. Santykinis sunkiųjų metalų prisotinimas ir elementų išgavimas.....	66
3.2. Elementų pasiskirstymas kanapių dalyse tręšiant nuotekų dumblo ir pirolizės anglimi	70

3.2.1. Cheminė dirvožemio sudėtis	70
3.2.2. Tręšimo įtaka biometriniams parametrams	73
3.2.3. Elementų koncentracijos skirtingose kanapės dalyse.....	75
3.2.4. Elementų kaupimosi faktoriaus kaitos tendencijos kanapės dalyse	83
3.3. Praktinės gautų rezultatų panaudojimo galimybės	87
IŠVADOS.....	89
LITERATŪRA	90
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS.....	101
PRIEDAI.....	103

SANTRUMPOS

UWWT	Miesto nuotekų valymo direktyva
PCB	Polichlorinti bifenilai
PAA	Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai
ST arba SST	Susitraukimo temperatūra
DT	Deformacijos temperatūra
HT	Pusrutulio lydymosi temperatūra
FT	Takumo temperatūra
LAND	Lietuvos aplinkos apsaugos normatyvinis dokumentas
EEB	Europos ekonominė bendrija
DLK	Didžiausia leistina koncentracija
THC	Tetrahidrokanabinolis
ICP-OES	Indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometras
CRM	Sertifikuota pamatinė medžiaga
BCR	Bendrijos sertifikavimo biuras
LOJ	Lakūs organiniai junginiai
SEM	Skenuojamoji elektroninė mikroskopija
SP	Santykinis prisotinimas

SĄVOKOS

Pagrindiniai elementai	elementų grupė, kurią sudaro Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na, Ti, Ba, Be;
Šalutiniai elementai	elementų grupė, kurią sudaro As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn;
Sunkieji metalai	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn;
Šarminiai ir šarminiai žemių metalai	Ba, Be, Ca, K, Mg, Na;
Kiti metalai ir nemetalai	Al, Si, C, Cl, H, N, P, S;
Nuotekų dumblo pirolizės anglis	po pirolizės proceso likusi kietoji frakcija;
Dervų ir kondensato mišinys	vandeningas tamsios spalvos klampus skystis;
Dervos	tamsios spalvos klampus skystis, atskirtas iš bendro skystųjų pirolizės produktų mišinio;
Kondensatas	rusvos spalvos vanduo, atskirtas iš bendro skystųjų pirolizės produktų mišinio;
Metantankas	įrenginys, kuriame šildant ir maišant anaerobinėmis sąlygomis mineralizuojamas (pūdomas) dumblas, išskirtas iš nutekamojo vandens;
Terminis krekingas	Procesas, kai sudėtingos organinės molekulės (paprastai ilgos grandinės angliavandeniliai, dažniausiai alkanai) yra suskaldomos į trumpesnės grandinės ir paprastesnes molekules;

ŽYMĖJIMAI

NO _x	azoto oksidai;
SO _x	sieros oksidai;
pH	vandenilio jonų koncentracijos potencialas (tirpalo rūgštingumas);
Kontrolinis	dirvožemio mėginys be tręšimo;
25D	dirvožemio mėginys su 25 t/ha nuotekų dumblo kiekiu;
50D	dirvožemio mėginys su 50 t/ha nuotekų dumblo kiekiu;
100D	dirvožemio mėginys su 100 t/ha nuotekų dumblo

	kiekiu;
200D	dirvožemio mėginys su 200 t/ha nuotekų dumblo kiekiu;
25A	dirvožemio mėginys su 25 t/ha nuotekų dumblo anglies kiekiu;
50A	dirvožemio mėginys su 50 t/ha nuotekų dumblo anglies kiekiu;
100A	dirvožemio mėginys su 100 t/ha nuotekų dumblo anglies kiekiu;
200A	dirvožemio mėginys su 200 t/ha nuotekų dumblo anglies kiekiu;
k_p	elemento koncentracija pirolizės produkte (mg/kg);
m_p	produkto masė (kg);
EI	elemento išgavimas pirolizės produkte (%);
AK_p	absoliutus elemento kiekis pirolizės produkte (mg);
AK_{ND}	absoliutus kiekis nuotekų dumble (mg);
SP	santykinis prisotinimas (bedimensinis dydis);
k_{ND}	elemento koncentracija nuotekų dumble (mg/kg);
$EI_{(dujos)}$	santykinis elementų išgavimas dujose (%);
$EI_{(dumblo\ pirolizės\ anglis)}$	santykinis elementų išgavimas nuotekų dumblo anglyje (%);
$EI_{(dervos)}$	santykinis elementų išgavimas dervose (%);
$EI_{(kondensatas)}$	santykinis elementų išgavimas kondensate (%);
KF	kaupimosi faktorius (bedimensinis dydis);
$Me_{augalo\ dalis}$	elemento koncentracija pasirinktoje kanapės dalyje: šaknys, stiebas, lapai (mg/kg);
$Me_{dirvožemis}$	to paties metalo koncentracija dirvožemyje (mg/kg);
M_{ar}	mėginio visuminė drėgmė (%);
M_{ad}	bendrosios analizės mėginio drėgmė (%);
m_1	tuščio indo masė (g);
m_2	indo su mėginiu ir dangteliu masė prieš analizę (g);
m_3	indo su mėginiu ir dangteliu masė po analizės (g);
m_4	pamatinio indo masė prieš džiovinimą (g);
m_5	pamatinio indo masė po džiovinimo (g);
C_d	anglies kiekis sausoje masėje (%);
H_d	vandenilio kiekis sausoje masėje (%);
N_d	azoto kiekis sausoje masėje (%);
S_d	sieros kiekis sausoje masėje (%);
C_{ad}	analizės metodu nustatytas anglies kiekis (%);

H_{ad}	analizės metodu nustatytas vandenilio kiekis (%);
N_{ad}	analizės metodu nustatytas azoto kiekis (%);
S_{ad}	analizės metodu nustatytas sieros kiekis (%);
A_d	peleningumas (%);
$q_{V.net.d}$	apatinis šilumingumas (MJ/kg);
$q_{V.gr.d}$	viršutinis šilumingumas (MJ/kg);
C_i	elemento kiekis po mineralizacijos praskiestame tirpale (mg/l);
$C_{i,0}$	elemento kiekis praskiestame blanko tirpale (mg/l);
V	po mineralizacijos praskiesto tirpalo tūris (ml);
M	analizei naudoto mėginio masė (g);
n	matavimų skaičius;
x_i	i-ojo matavimo metu gauta matuojamojo dydžio vertė;
y_i	kito parametro i-ojo matavimo metu gauta matuojamojo dydžio vertė;
$\delta(X)$	santykinė neapibrėžtis;
X	matuojamasis dydis;
$s(\bar{x})$	vidutinė kvadratinė paklaida;
$u(\bar{x})$	matavimo standartinė neapibrėžtis;
r	koreliacijos koeficientas;
$\bar{x}$	matuojamo dydžio verčių aritmetinis vidurkis;
$\bar{y}$	kito parametro matuojamo dydžio verčių aritmetinis vidurkis;
R^2	determinacijos koeficientas;
w, h, e, v	atitinkamas koeficientas cheminėse formulėse;
ΔH	cheminių reakcijų entalpijų skirtumas (kJ/mol).

IVADAS

Daugėjant gyventojų, ypač miestuose, susidaro vis daugiau buitinių nuotekų, kurios yra koncentruojamos vienoje vietoje. Dėl šios priežasties, išvalius nuotekas, gerokai daugiau susidaro nuotekų dumblo. Pastaruoju metu ši problema tampa vis aktualesnė ir vadinama „ateities atliekų problema“. Efektyvus nuotekų dumblo panaudojimas yra prioritetas tvarkant susidarantį nuotekų dumblą. ES Valstybės narės turėtų skatinti produktų perdirbimą vadovaujantis tokiu principu: „sumažinti, pakartotinai panaudoti, perdirbti“, siekiant kurti atliekas perdirbančią visuomenę ir, jei tik įmanoma, skatinti, kad atliekos būtų perdirbamos, bet nešalinamos sąvartynuose arba deginamos. Vadovaujantis Europos Sąjungos aplinkosaugos reglamentais matyti, kad atliekų tvarkymo metodai, susiję su saugojimu, šiuo metu yra keičiami į metodus, kurie reglamentuoja tokių atliekų saugų perdirbimą, antrinį panaudojimą ir naujų produktų kūrimą. Taip skatinamas ir nuotekų dumblo darnus panaudojimas, kai gaunami vertingi produktai, kurie toliau teikia naudą žemės ūkiui, įvairių produktų, šilumos ir energetikos gamyboje. Žinoma daug nuotekų dumblo tiesioginių panaudojimo metodų – kaupimas saugojimo aikštelėse, deginimas (kaip žaliavinis kuras) arba tiesioginis panaudojimas kaip trąšos žemės ūkyje. Tiesioginiai nuotekų dumblo panaudojimo būdai daugelyje valstybių yra arba uždrausti, arba griežtai reguliuojami dėl padidintų sunkiųjų metalų koncentracijų. Dėl šios priežasties tolesnis nuotekų dumblo panaudojimas susiduria su ekonominiais, aplinkosaugos ir socialiniais sunkumais. Tačiau naudojant nuotekų dumblą keliose srityse ir gaminant naudingus produktus, sumažinamas poveikis aplinkai ir ekonominiai atliekų tvarkymo kaštai, taip pat mažėja neigiamas visuomenės vertinimas.

Apžvelgus mokslinių tyrimų rezultatus matyti, kad nuotekų dumblo terminio apdorojimo ir panaudojimo būdų yra daug ir įvairių. Tačiau dėl didelių sunkiųjų metalų koncentracijų, tokių technologijų plėtra plačiai neišvystyta. Pirolizė yra alternatyva minėtiems nuotekų dumblo apdorojimo procesams, tačiau nėra pakankamai informacijos, kaip pasiskirsto sunkieji metalai, mažai tyrinėtas šarminių žemių ir šarminių metalų bei nemetalų pasiskirstymas pirolizės produktuose. Mokslinių tyrimų rezultatai rodo, kad pirolizės proceso metu pagamintos medžiagos (produktai) yra naudingos, o jų naudojimo plėtra ateityje sulauks vis daugiau perspektyvų. Taikant skirtingus terminio apdorojimo temperatūros režimus, būtina žinoti sunkiųjų metalų ir kitų elementų pasiskirstymą nuotekų dumblo pirolizės produktuose. Kai žinomas gautų pirolizės produktų elementų pasiskirstymas skirtinguose temperatūrų režimuose, produktai gali būti toliau naudojami kitose srityse. Vienas iš panaudojimo būdų, kai po terminio apdorojimo likusi kietoji frakcija (dumblo pirolizės anglis), priklausomai nuo sunkiųjų metalų koncentracijų, naudojama energetinių augalų biomasės prieaugiui padidinti. Atlikus literatūros analizę nustatyta, kad pirolizės procesai tyrinėjami 250–800 °C ribose. Yra žinoma, kad esant aukštesnei pirolizės proceso temperatūrai, gaunama daugiau dujinių ir skystų produktų, o likutinės anglies

kiekis yra maksimaliai sumažinamas. Dėl šios priežasties, siekiant maksimaliai sumažinti nuotekų dumblo kiekius, būtina palaikyti aukštą pirolizės temperatūrą. Siekiant išvengti aglomeratų susidarymo, pirolizės temperatūra negali viršyti pradinių pelenų lydymosi temperatūrų. Ankstesniais Lietuvos energetikos instituto moksliniais tyrimais nustatyta, kad optimali atliekų, tarp jų ir nuotekų dumblo, šalinimo temperatūra yra 850 °C. Esant šiai temperatūrai, maksimaliai sumažinami atliekų tūriai ir išvengiama aglomeratų susidarymo problemų bei pagaminami antriniai produktai.

Po pirolizės proceso didžiausią dalį sudaro nuotekų dumblo pirolizės anglis, kuri gali būti naudojama dirvožemiui tręsti arba regeneruoti, jei taikoma technologija leidžia pagaminti tinkamą naudoti produktą (pvz., energetinių augalų biomasę). Nors augalų tręšimo poveikis nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglimi gana plačiai ištirtas, nėra pakankamai informacijos, kokius sunkiųjų metalų, šarminių žemių ir šarminių metalų kiekius pasisavina vis plačiau naudojami energetiniai augalai. Tai augalai, kurie padidina dirvožemio naudojimo efektyvumą, o antžeminę biomasę gali būti naudojama energetikos sektoriuje. Vienas tokių augalų yra pluoštinė kanapė (*Cannabis sativa* L.). Didėjantis pluoštinių kanapių naudojimas energetikos sektoriuje yra gana nauja sritis ir nėra pakankamai žinių apie galimus biomasės prieaugio kiekius naudojant nuotekų dumblą arba nuotekų dumblo anglį. Taip pat nėra pakankamai informacijos, kaip pasiskirsto sunkieji metalai atskirose pluoštinės kanapės dalyse (šaknys, stiebas, lapai) esant skirtingam tręšimo intensyvumui. Visa tai svarbu įvertinti, nes naudojant energetinių augalų biomasę dėl padidėjusių elementų koncentracijų kyla problemos, susijusios su pelenų lydumu katilo pakuroje.

Eksperimentiniuose tyrimuose buvo taikyta aukštesnė pirolizės temperatūra siekiant maksimaliai sumažinti dumblo kieki. Pateikiama susidariusi pirolizės produktų elementų pasiskirstymo analizė, taip pat šių elementų pasiskirstymas atskirose pluoštinės kanapės dalyse. Šio darbo **tyrimų objektas** – sunkiųjų metalų, šarminių žemių ir šarminių metalų bei nemetalų pasiskirstymas nuotekų dumblo produktuose (po aukštos temperatūros pirolizės) bei pluoštinės kanapės dalyse tręšiant nuotekų dumblo ir įvertinant biomasės prieaugį.

Darbo tikslas

Nustatyti anaerobiškai pūdyto nuotekų dumblo terminio skaidymo inertinėje aplinkoje (pirolizė) sunkiųjų metalų, šarminių žemių, šarminių metalų bei nemetalų susidariusiuose produktuose pasiskirstymą ir įvertinti nuotekų dumblo pirolizės anglies įtaką kauptis cheminams elementams atskirose pluoštinės kanapės dalyse, t.y. šaknyse, stiebuose, lapuose.

Darbo uždaviniai

Igyvendinant mokslinio darbo tikslą, buvo iškelti šie pagrindiniai uždaviniai:

1. Nustatyti pirolizės proceso metu susidariusių nuotekų dumblo produktų (anglies, dervų, kondensato ir dujų) išėigą.
2. Atlikti susidariusių pirolizės produktų cheminę analizę, nustatant sunkiųjų metalų, šarminių žemių ir šarminių metalų bei nemetalų pasiskirstymą pirolizės produktuose.
3. Įvertinti pirolizės proceso metu susidariusios nuotekų dumblo anglies (produktas) panaudojimą tręšimui, laboratorinėmis sąlygomis auginant pluoštinę kanapę (*Cannabis sativa L.*).
4. Įvertinti nuotekų dumblo anglies įtaką pluoštinės kanapės biomasei priaugti bei sunkiųjų metalų, šarminių žemių, šarminių metalų ir nemetalų pasisavinimą skirtingose augalo dalyse (šaknys, stiebas, lapai).

Darbo aktualumas

Vandenvałos sistemose susidarančio dumblo kiekis jau dabar kelia rimtų problemų, susijusių su jo saugojimu ir panaudojimu. Miesto nuotekų valymo direktyvos 91/271/EEB 14 straipsnyje nurodoma, kad „dumblas, susidaręs valant nutekamuosius vandenius, jei tik įmanoma, turi būti panaudojamas. Jo šalinimo būdai privalo iki minimumo sumažinti aplinkai daromą neigiamą poveikį“. Todėl pirmumas teikiamas nuotekų dumblo antriniam panaudojimui, o ne išvežimui į sąvartynus ar saugojimo aikštes. Mokslinių tyrimų rezultatai rodo, kad pirolizė yra pagrindinė alternatyva nuotekų dumblo antriniam panaudojimui. Pirolizės proceso metu ženkliai sumažinamas pirminės medžiagos tūris bei generuojami vertingi šalutiniai produktai, kurie yra chemiškai stabilūs ir koncentruoti. Dėl šios priežasties po pirolizės gaunamų antrinių medžiagų tolimesnis panaudojimas žemės ūkyje, įvairių produktų gamyboje yra labiau priimtinas negu taikant kitus technologinius procesus. Žinant elementų pasiskirstymo dėsningumus pirolizės produktuose, galimas tolesnis jų panaudojimas energetiniams augalams auginti. Tai būtų aplinkosaugos požiūriu draugiškas technologinis procesas, kai vieno proceso metu gautas antrinis produktas būtų panaudotas kito proceso metu gaunant naują vertingą produktą. Taikant šią technologiją, į aplinką patektų mažiau pavojingų medžiagų.

Mokslinis naujumas

Taikant aukštos temperatūros pirolizę, nustatytas sunkiųjų metalų ir kitų cheminių elementų pasiskirstymas pirolizės proceso produktuose, taip pat nustatyti šių elementų kaupimosi dėsningumai skirtingose pluoštinės kanapės dalyse (šaknys, stiebas, lapai) tręšiant (skirtingu intensyvumu) ją nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo pirolizės anglimi.

Rezultatų praktinė reikšmė

Atlikus tyrimą įvertintas darnus nuotekų dumblo panaudojimo aspektas; pirolizė leidžia iki 2,5 karto sumažinti dumblo kiekius bei išgauti naudingus antrinius produktus, kurie, nors ir turėdami savyje taršiųjų medžiagų (sunkieji metalai), toliau gali būti naudojami kaip alternatyvi žaliava kitose srityse. Taip pat įvertintos laboratorinėmis sąlygomis išaugintos pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa L.*) savybės pasisavinti sunkiuosius metalus iš dirvožemio, tręšto nuotekų dumblo ir jo pirolizės produktais.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Džiovinimo ir anaerobiškai pūdyto nuotekų dumblo tūris po terminio apdorojimo sumažėja apie 2 kartus, o likutinę kietosios frakcijos dalį gautuose produktuose sudaro nuotekų dumblo anglis;
2. Didžioji dalis sunkiųjų metalų, šarminių žemių ir šarminių metalų, kitų metalų ir nemetalų po pirolizės proceso lieka susidariusioje nuotekų dumblo pirolizės anglyje;
3. Intensyvinant tręsimą tiek nuotekų dumblo, tiek nuotekų dumblo pirolizės anglimi, pluoštinių kanapių biomasės prieaugis didėja tik iki tam tikros ribos, ir esant optimaliam tręsimui pasiekiamas didžiausias biomasės prieaugis, po to biomasės prieaugis pradeda mažėti;
4. Intensyvinant tręsimą nuotekų dumblo anglimi, pluoštinės kanapės dalyse mažėja sunkiųjų metalų kaupimasis, o šarminių žemių ir šarminių metalų kaupimasis didėja.

Disertacijos darbo rezultatų aprobavimas

Disertacijoje pateikti tyrimų rezultatai paskelbti dviejuose moksliniuose straipsniuose, esančiuose „Clarivate Analytics“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose žurnaluose, turinčiuose citavimo indeksą. Taip pat tyrimų rezultatai pristatyti aštuoniose konferencijose, iš kurių šešios – tarptautinės.

Darbo struktūra

Disertacijoje yra 3 pagrindiniai skyriai: literatūros apžvalga, eksperimentinė įranga (tyrimų metodikos aprašymas) ir tyrimų rezultatų aptarimas. Disertacijos apimtis – 104 puslapiai, iš jų 2 priedai, 31 paveikslas, 16 lentelių ir 152 literatūros šaltiniai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Biomasė ir organinės kilmės atliekos yra pagrindiniai iškastinio kuro pakaitalai. Dėl išvystytų šiuolaikinių technologijų pramonėje, žemės ūkyje ir buityje, susidaro palankios sąlygos tenkinti didėjančią atsinaujinančios energijos paklausą (Moon et al., 2015). Nuotekų dumblas – tai likutinis nuotekų valymo produktas, kurio pastaruoju metu vis daugėja. Bendrame nuotekų sraute nuotekų dumblo suspensija sudaro nuo 0,25 % iki 12 % sausosios medžiagos, atsižvelgiant į nuotekų apdorojimo procesą. Dėl sugriežtėjusių Europos Sąjungos (ES) reikalavimų (91/271/EEB, 1999) miestų nuotekų valymo kokybei, pastaruoju metu nuotekų dumblo kiekis gerokai išaugo. Dėl šios priežasties antrinis nuotekų dumblo panaudojimo klausimas tapo itin aktualus (Gil-Lalaguna et al., 2014).

Nuotekų dumblo šalinimas sąvartynuose, deginimas ir kompostavimas yra labiausiai paplitę nuotekų dumblo šalinimo metodai (Menéndez et al., 2002). Sąvartynai yra laikomi paprasčiausiu sprendimu šalinant nuotekų dumblą, kadangi tai sąlyginai pigus šalinimo būdas. Kaupimo aikštelių talpa yra ribota, o vengiant pavojingų medžiagų išplovimo į dirvožemį, tokių aikštelių įrengimas turi atitikti griežčiausius aplinkosaugos reikalavimus (Z. Chen et al., 2015). Nuotekų dumblo panaudojimas kurui šiuo metu yra ribotas. Susiduriama tiek su techninėmis, tiek aplinkosaugos ir socialinėmis problemomis. Dumblas energijai gaminti patrauklus tuo, nes gali būti naudojamas kaip atsinaujinantis energijos šaltinis. Pagrindiniai argumentai tokiam kurui panaudoti: alternatyva iškastiniam kurui ir šiltnamio efektą sukeliančių dujų mažinimas (Manara and Zabaniotou, 2012).

Biologiškai, chemiškai ar termiškai apdoroto, ilgai laikyto (saugojimo aikštelėse) ar kitu tinkamu metodu apdoroto nuotekų dumblo nepageidaujamos savybės yra sumažinamos. Tokio nuotekų dumblo panaudojimas tolesniuose procesuose yra labiau priimtinas. ES direktyva numato, kad nuotekų dumblas būtų naudojamas taip, kad užtikrintų maistinių medžiagų įsisavinimą į augalus, nebūtų pabloginta dirvožemio, paviršinio ir gruntinio vandens kokybė. Dėl šios priežasties, dokumentas tiksliai nurodo nuotekų dumblo apdorojimo metodus, leidžiamus kiekius žemės ūkyje, cheminę sudėtį bei panaudojimo perspektyvas. Daugiausia dėmesio skiriama sunkiųjų metalų reglamentavimui neapdorotame ir apdorotame nuotekų dumble (Anwar et al., 2009).

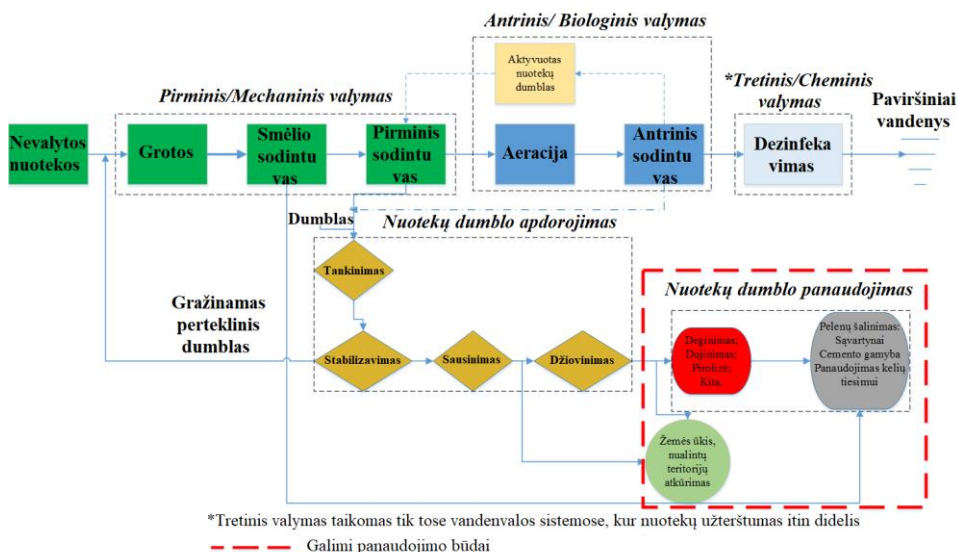
Klimato kaitos ir aplinkosaugos požiūriu, vertinant skirtingus nuotekų dumblo panaudojimo metodus, ir atsižvelgus į technologijų efektyvumą, būtina (2008/98/EB, 2008; Kacprzak et al., 2017):

- daugiau dėmesio skirti klimato pokyčiams ir šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimui mažinti bei moksliniams tyrimams papildomam nuotekų dumblo panaudojimui dirvožemiui tręsti;
- didinti efektyvumą apdorojant nuotekų dumblą, kai energija išgaunama vykdant anaerobinį pūdymą, deginimą ar kitą terminį skaidymą, taip pat perdurbant ir panaudojant pelenus bei išgaunant fosfatus;

- padidinti biodujų, pagamintų iš nuotekų dumblo, gamybą ir vartojimą naudojant alternatyvius nuotekų dumblo panaudojimo metodus – pirolizę ir dujinimą;
- padidinti tiesioginį ir netiesioginį nuotekų dumblo panaudojimą energetinėms plantacijoms tręšti;
- panaudoti susidarantiems nuotekų dumblo kietuosius produktus kitose srityse; aplinkosaugos ir energetiniu požiūriu efektyviai užbaigiant visą nuotekų dumblo panaudojimo ciklą.

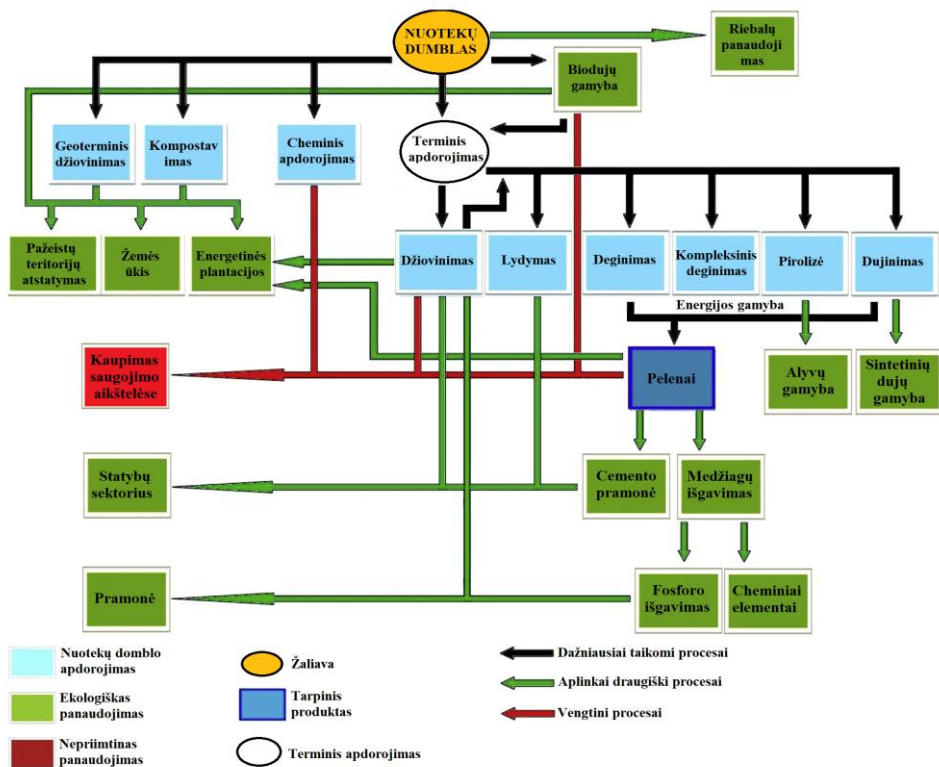
1.1. Nuotekų dumblo panaudojimas Europoje

Pagal miesto nuotekų valymo (Angliškas trumpinys – UWWT) direktyvą (91/271/EEB, 1999), buitinių nuotekų surinkimas ir valymas yra privalomas aglomeracijose, turinčiose daugiau nei 2 000 gyventojų. ES šalyse vienokiu ar kitokiu mastu įgyvendinamas pirminis, antrinis ir tretinis nuotekų vandens valymas, bei intensyviai plėtojamos dumblo perdirbimo ir panaudojimo technologijos (1.1 pav. ir 1.2 pav.). Tiesioginis nuotekų (nevalytų) išleidimas į paviršinius vandenis uždraustas nuo 1999 metų. Nuotekų valymo direktyvos galutinis įgyvendinimo terminas senosioms ES-15 valstybėms–narėms buvo 2005 m., o šalims, kurios prisijungė prie ES po 2004 m. – 2015 m. ir 2018 m. (European Commission, 2016). Vertinant ES ir kitų pasaulio šalių demografinės prognozes (Melorose, Perroy, & Careas, 2015), nuotekų dumblo kiekis ateityje gerokai didės. Tai lems ne tik didėjantis gyventojų skaičius, bet ir griežtėjantys reikalavimai valymo kokybei.



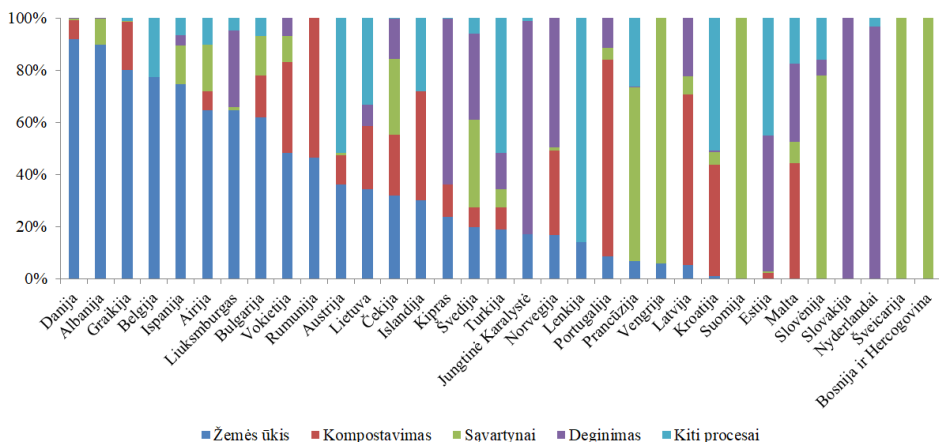
1.1 pav. Nuotekų ir nuotekų dumblo apdorojimo technologijų schema ES pagal (Kroiss et al., 2008)

Vandenvalsios sistemose susidarančio dumblo kiekis jau dabar kelia rimtų problemų saugojant ir panaudojant dumblą. Labai svarbu, kad siekiant spręsti šias problemas, yra skatinamas susidariusio nuotekų dumblo antrinis panaudojimas (1.3 pav.). Miesto nuotekų valymo direktyvoje (91/271/EEB, 1999) ir jos papildymo (98/15/EB, 1998) 14 straipsnyje nurodoma, kad „dumblas, susidaręs valant nutekamuosius vandenius, jei tik įmanoma, turi būti panaudojamas“. Todėl pirmumas teikiamas nuotekų dumblo antriniam panaudojimui, o ne išvežimui į sąvartynus ar saugojimo aikšteles. Taip pat 14 straipsnyje nurodoma, kad nuotekų dumblo šalinimo būdai privalo iki minimumo sumažinti aplinkai daromą neigiamą poveikį. Europos Tarybos direktyva (86/278/EEB, 1986) dėl nuotekų dumblo panaudojimo žemės ūkyje reglamentuoja taip naudoti nuotekų dumblą, kad būtų išvengta žalingo poveikio dirvožemiui, augalams, gyvūnams ir žmonėms.



1.2 pav. Nuotekų dumblo apdorojimas ir panaudojimas (Ciešlik, Namiešnik, & Konieczka, 2015)

Per pastaruosius 20 metų, įgyvendinant miestų nuotekų tvarkymo direktyvos 91/271/EB tikslus, senosiose ES-15 valstybėse–narėse naujai sutvarkytos nuotekų surinkimo ir valymo sistemos. Jose taikomos technologijos leidžia išvalyti nuotekų dumblą aplinkai darant minimalų poveikį.



1.3 pav. Nuotekų dumblo antrinis panaudojimas Europos valstybėse 2015 m.
(<https://www.eea.europa.eu/>)

Įvykdžius nuotekų tvarkymo tikslus, gerokai padidėjo susidarancio nuotekų dumblo kiekis. Nustatyta, kad 1992–2005 m. dumblo kiekis išaugo apie 50 %, nuo 6,5 milijono tonų sausos masės 1992 m. iki 9,8 milijonų tonų DS 2005 m. 2005 m. duomenimis, naujose ES-12 valstybėse–narėse susidarantys nuotekų dumblo kiekiai sudarė 1,1 milijono tonų. Taigi, bendras susidariusio nuotekų dumblo kiekis 2005 m. visoje ES-27 sudarė 10,9 mln. tonų (Kelessidis & Stasinakis, 2012; Latus, von Arnold, & Grøn, 2007; Weidong, Ming, Weifeng, & Haifeng, 2010). Nustatyta, kad 2007–2009 m. susidariusio nuotekų dumblo kiekis ES-27 šiek tiek sumažėjo (< 1 %) (European Commission, 2013).

Nuotekų valymo įrenginiuose susidaręs nuotekų dumblas yra įvairių organinių ir neorganinių medžiagų mišinys, kuris daro tiek teigiamą, tiek neigiamą poveikį aplinkai (Dede & Ozdemir, 2016; Werle & Wilk, 2010). Įvairių organinių medžiagų kiekis nuotekų dumble gali siekti iki 60 % sausosios masės. Organinių medžiagų kiekis, esantis nuotekų dumble, leidžia jį panaudoti kaip kurą. Nustatyta, kad pirminis dumblas turi apie 3–5 % sausos medžiagos, kurioje yra 55–70 % organinių junginių. Po fermentacijos (anaerobinio pūdyto) organinės medžiagos kiekis dumble sumažėja iki 40–60 % (sausos medžiagos). Sumažėjus organinių medžiagų kiekiui dumble, sumažėja ir jo šilumingumas (1.1 lentelė) (Fytli & Zabaniotou, 2008).

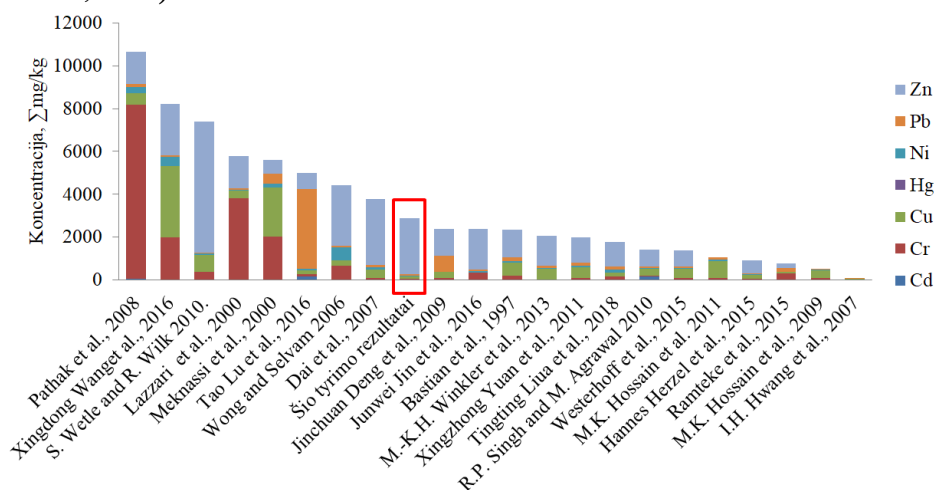
Taip pat reikėtų įvertinti, kad toks nuotekų dumblas pasižymi dideliu drėgmės kiekiu 70–80 %, o išdžiovinus nuotekų dumblą, gautos granulės neatsparios mechaniniam spaudimui (sunku transportuoti, byra per ardyną). Sunkiųjų metalų, kurie yra reglamentuojami teisės aktais, (dažniausiai aptinkami Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Hg) koncentracijos dumble svyruoja nuo µg/kg iki g/kg (1.4 pav.). Valant nuotekas, dėl vykstančių fizikinių ir cheminių procesų, sunkieji metalai kaupiasi susidarancioje dumble. Dėl sunkiųjų metalų (cinkas (Zn), varis (Cu), nikelis (Ni), kadmio (Cd), švinas (Pb), gyvsidabris (Hg) ir chromas (Cr))

koncentracijų nuotekų dumble, jo panaudojimas žemės ūkyje yra labai ribotas (Werle & Wilk, 2010).

1.1 lentelė. Skirtingai apdoroto nuotekų dumblo šilumingumas (Fytili & Zabaniotou, 2008)

Nuotekų dumblo tipas	Sauso dumblo apatinis šilumingumas, MJ/kg	
	Ribos	Dažniausiai
Neapdorotas	23-29	25,5
Aktyvuotas	16-23	21
Anaerobiškai pūdytas pirminis	9-13	11
Chemiškai apdorotas	14-18	16
Biologiškai išvalytas	16,23	19,5

Šie metalai linkę kauptis (bioakumuliacija) maisto grandinėje ir gali padaryti daug neigiamos žalos aplinkai. Taip pat aptinkami sintetiniai organiniai junginiai: polichlorinti bifenilai (PCB), policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (PAA), dioksinai, pesticidai, polibromatai ir kt.ir patogeniniai mikroorganizmai (Dede & Ozdemir, 2016).



1.4 pav. Literatūroje pateikiamos reglamentuojamų sunkiųjų metalų koncentracijos nuotekų dumble

Šios fizikinės ir cheminės savybės lemia tolesnes nuotekų dumblo panaudojimo galimybes, sritį ir taikomas technologijas. Analizuojant sukauptą dumblo panaudojimo patirtį (Fytili & Zabaniotou, 2008; Werle & Wilk, 2010), aiškiai dominuoja kelios svarbiausios sritys – deginimas, alternatyvūs terminio apdorojimo procesai (dujinimas, pirolizė ir kt.), naudojimas kaip trąšos žemės ūkyje ar miškininkystėje. Dumblo kaupimas saugojimo aikštelėse arba

sąvartynuose šiuo metu nepriimtinas ir pageidautinas ES šalyse–narėse. Šio būdo naudojimas susidarančiam dumblui šalinti palaipsniui mažinamas.

Nuotekų dumblo naudojimas žemės ūkyje patrauklus dėl pagrindinių elementų – azoto, fosforo ir kalio. Be to, jame aptinkami mažesni kalcio, sieros, magnio ir kitų neorganinių medžiagų kiekiai (Manara & Zabaniotou, 2012). Nuotekų dumblą naudojant žemės ūkyje, pagerinama dirvožemio kokybė – daugėja augalų vegetacijai reikalingų maistinių medžiagų, kurios yra lengviau įsisavinamos. Žemės ūkyje, jei dumbblas atitinka keliamus reikalavimus, yra naudojamas maistiniams augalams, o miškininkystėje – miškams ir energetinių želdinių plantacijoms tręšti. Tačiau šiuo atveju susiduriama su dumblo panaudojimo problema, nes jis susidaro ištisus metus, o tręšti juo dirvą galima tik kartą arba du kartus per metus. Likusį laiką dumbblas privalo būti saugojamas tam skirtose vietose, o tuo atveju susiduriama su aplinkosaugos problemomis (Fonts, Gea, Azuara, Ábrego, & Arauzo, 2012; Fytli & Zabaniotou, 2008). Neigiama visuomenės nuomonė dėl nuotekų dumblo naudojimo žemės ūkyje taip pat kelia ir socialines problemas. Dėl šios priežasties pastaraisiais metais nuotekų dumblo naudojimas žemės ūkyje buvo sumažintas arba visiškai nutrauktas šiose Europos šalyse: Suomijoje, Slovėnijoje, Šveicarijoje, Nyderlanduose, Prancūzijoje ir Vengrijoje (Fonts et al., 2012). Tačiau ne visos šalys atsisakė nuotekų dumblą naudoti žemės ūkyje. Pagal (Donatello & Cheeseman, 2013; Kelessidis & Stasinakis, 2012) nustatyta, kad didžiąją susidariusio nuotekų dumblo dalį žemės ūkio sektoriuje panaudoja Danija, Albanija, Graikija, Belgija, Ispanija. Dumblo kaupimas sąvartynuose taikytas tik nedaugelyje valstybių (Prancūzija, Vengrija, Suomija, Slovėnija, Šveicarija, Bosnija ir Hercegovina). Suomija, Šveicarija, Bosnija ir Hercegovina tokiu būdu tvarko beveik visą dumblą. Portugalijoje, Latvijoje, Kroatijoje, Maltoje ir Rumunijoje didelė dalis nuotekų dumblo kompostuojama. Taip pat stebimos labai aiškios tendencijos vis daugiau nuotekų dumblo deginti arba alternatyviems procesams vykdyti. Čia pirmauja Nyderlandai, Slovakija, Estija, Latvija, Lenkija. Iš dalies tokią dumblo šalinimo technologiją taiko Kipras, Turkija, Jungtinė Karalystė ir Norvegija (1.3 pav.). Toks nuotekų dumblo apdorojimas gali būti ir nesusietas su papildomos energijos išgavimu, bet tik su jo mažinimu. Atsižvelgiant į organinių junginių kiekį bei taikomą technologiją, dumblo tūris po terminio apdorojimo sumažėja iki 60-85 % pradinio tūrio. Šių procesų metu sunaikinamos patogeninės medžiagos ir toksiniai organiniai junginiai. Tačiau naudingesnis yra dumblo arba jo mišinių su kitu kuru terminis apdorojimas, siekiant išgauti energiją arba alternatyvūs terminio apdorojimo būdai – pirolizė, dujinimas ir mišrūs metodai (Fytli & Zabaniotou, 2008).

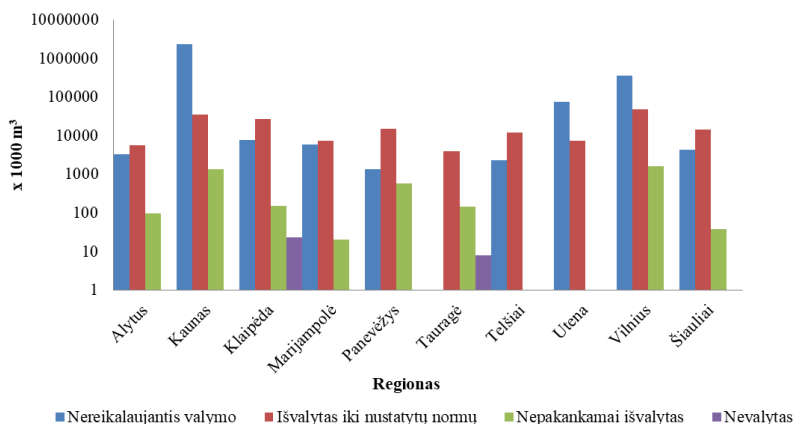
Terminio apdorojimo metu neišvengiamos aplinkos taršos degimo produktų emisijos (CO₂, NO₂, furanai, dioksinai, sunkieji metalai). Po terminio apdorojimo lieka apie 20–50 % pelenų, kurių sudėtyje nustatytos didelės sunkiųjų metalų koncentracijos. Dėl minėtų priežasčių kyla socialinės problemos, kurios ypač paąstrėja, kai dumbliui apdoroti pasirenkamos vietos šalia gyvenviečių ar tankiau

apgyvendintų rajonų. Deginant nuotekų dumblą taikomi labai griežti reikalavimai išmetimams į aplinką (2008/98/EB, 2008; Fytli & Zabaniotou, 2008; Pokorna et al., 2009), tačiau vis tiek visuomenės reiškia nepasitenkinimą dėl nemalonių kvapų ir padidintos oro taršos iš dumblo deginimo įrenginių.

1.2. Nuotekų dumblo tvarkymas Lietuvoje

1.2.1. Nuotekų dumblo kiekiai, tvarkymas ir panaudojimas

Lietuvoje 2002–2003 m. apie 12 % nuotekų buvo išleidžiama į aplinką visiškai nevalytos ir apie 30 % išvalytos pirminiu būdu (žr. 1.1 pav. schemą). Antrinis ir tretinis valymas sudarė atitinkamai 6 % ir 18 % (Environmental Protection Agency) (<https://www.eea.europa.eu/>), kuris buvo taikomas didžiuosiuose Lietuvos miestuose – Vilniuje, Kaune, Klaipėdoje, Šiauliuose. Nuo 2004 m. Lietuvoje sparčiai pradėtas gerinti nuotekų valymas. Į paviršinius vandenį nevalytų nuotekų išleidžiama labai mažai, o tretinis nuotekų valymo būdas jau 2009 m. sudarė per 50 %. Šiuo metu Lietuvoje antrinis nuotekų valymas sudaro – 98 %, tretinis nuotekų valymas – 85 % (1.5 pav.).



1.5 pav. Nuotekų valymo būdai ir kiekiai Lietuvos apskrityse 2015 m. (Aplinkos apsaugos agentūra, 2016)

Lietuvoje centralizuota nuotekų surinkimo sistema naudojasi apie 67 % visų gyventojų, bet šis rodiklis gerokai skiriasi miesto ir kaimo vietovėse. Centralizuotu nuotekų surinkimu naudojasi 90–96 % didžiųjų miestų gyventojų, o kaimo vietovėse tik apie 20–30 % gyventojų. Pagal Europos Sąjungos miestų nuotekų direktyvą (91/271/EEB, 1999), 58 Lietuvos gyvenvietėse ir miestuose, kuriuose gyvena daugiau kaip 2 tūkst. žmonių (aglomeracijose), ne mažiau 98 % nuotekų turi būti tvarkoma centralizuotose nuotekų tvarkymo sistemose, o likę daugiau nei 2 % nuotekų – individualiose nuotekų tvarkymo sistemose, kurios turi atitikti ES keliamus reikalavimus.

Mokslinėje literatūroje yra nepakankamai informacijos apie esamą padėtį Lietuvoje, kuri dažniausiai pateikiama tik apibendrintais skaičiais (Fonts et al., 2012; Pavšič et al., 2014; Weidong et al., 2010). Šaltiniuose pateikiama informacija yra bendro pobūdžio (Mininni, Blanch, Lucena, & Berselli, 2014), nenurodomi tikslūs skaičiai, panaudojimo būdai, nuotekų dumblo sudėtis ir kt. Per pastarąjį laikotarpį, plečiant nuotekų valymą, nuotekų dumblo kiekis didėjo ir jų apdorojimo technologijos gerokai kito (1.2 lentelė). Plačiau pradėtas taikyti anaerobinis nuotekų dumblo apdorojimas papildomai išgaunant biodujas, o sausinimui naudojamos centrifugos ir juostiniai džiovintuvai. Nuo 2013 m. didžiuosiuose Lietuvos miestuose nuotekų dumblas pradėtas džiovinti. Tačiau plėtojant dumblo panaudojimo technologijas pažengta nedaug. Didžioji dalis susidariusio džiovinto dumblo laikoma didmaišiuose uždengtoje saugojimo aikštelėse. Aikštelės šiuo metu perpildytos, ieškoma būdų kaip panaudoti džiovintą nuotekų dumblą.

1.2 lentelė. Nuotekų valymo ir dumblo apdorojimo technologijos Lietuvoje (Kelessidis & Stasinakis, 2012; Praspaliauskas & Pedišius, 2017)

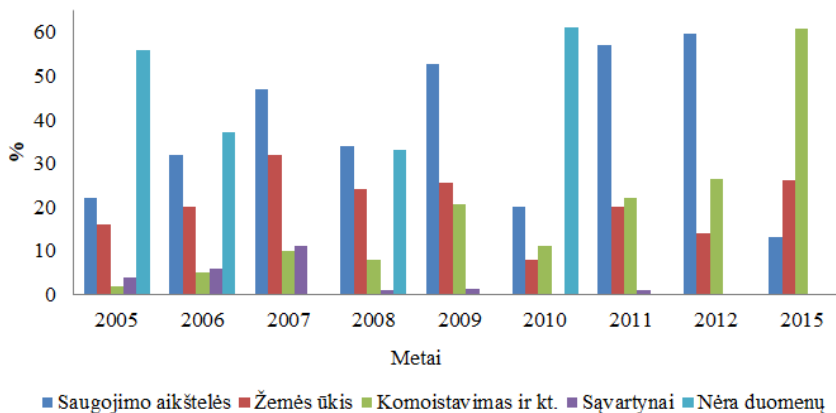
Metai	Stabilizavimas		Būklės gerinimas		Sausinimas		Kita		Stabilizavimo tipas
	Aerobinis	Anaerobinis	Kalkės	Kompostavimas	Kalkės	Neorganiniai junginiai (NH ₃ , geležies druskos)	Polimerai	Terminis apdorojimas	
								Aikštelės	
								Suspaudžiami filtrai	
								Centrifugos	
								Juostiniai sausintuvai	
								Terminis džiovinimas	
								Džiovinimas saulėje	
								Pasterizavimas	
								Saugojimo aikštelės	
								Šalta fermentacija	
								Saugojimas didmaišiuose	
2012 m.	X		X	X					X
2014 m.		XX		x			X		XX X X X X X X X X X M _{An}

x–retai naudojamas; X–dažnai pasitaikantis; XX–paplitęs; M_{An}–mezofilinis anaerobinis valymas; T_{An}–termofilinis anaerobinis valymas

Lietuvoje kiekvienais metais nuotekų valyklose susidaro apie 65 700 t nuotekų dumblo sausųjų medžiagų, vienam Lietuvos gyventojui iš šio kiekio tenka apie 15 kg nuotekų dumblo. Apie 1,6 mln. m³ dumblo susidaro pramonės įmonių ir mažųjų gyvenviečių nuotekų valyklose, kurio kiekis nuolat didėja. 2004 m. iš viso Lietuvoje susidarė 54 000 t dumblo, 2005 m. aglomeracijose susidarė apie 65 700 t, o 2007 m. – apie 76 460,4 t nuotekų dumblo (skaiciuota sausai medžiagai). Vertinant dumblo kiekio susidarymą vadovaujantis statistikos duomenimis, šiuo metu ir perspektyvoje iki 2025 m. daroma prielaida, kad nuotekų dumblo kiekiai bus tokie pat, kaip prognozuota 2016 m., t.y. apie 82 tūkst. t/metus sauso dumblo. Ši prielaida grindžiama prognoze, kad iki 2025 m. Lietuvoje bus pastatytos naujos

pramonės įmonės su pažangia šiuolaikiška technologija, kurios nedidins taršos, išleidžiamos į centralizuotus nuotekų tinklus, o gyventojų skaičius, pagal Statistikos departamento prognozę iki 2025 m. nedidės, palyginus su 2001 m. gyventojų surašymo duomenimis (*Investicinė programa dumblo tvarkymui Lietuvoje*, 2006).

Per 7 metus nuo 2005 m iki 2012 m. kaupimo aikštelėse nuotekų dumblo kiekis padidėjo apie 40 % (1.6 pav.), o sąvartynuose šis kiekis mažėjo. Nuo 2012 m. nuotekų dumblo šalinimas į sąvartynus nevykdomas, nes 2011 m. Lietuvoje įrengus regioninius sąvartynus, vežti nuotekų dumblą į juos buvo uždrausta. Nuotekų dumblo panaudojimas žemės ūkyje per 10 metų taip pat buvo nepastovus. Analizuojamu laikotarpiu dumblo panaudojimas svyravo nuo 7 % iki 32 %. Pastaraisiais metais vis daugiau nuotekų dumblo kompostuojama bei naudojama kitoms reikmėms ir ši dalis vis didėja. Šiuo metu Lietuvos nuotekų dumblo situacija nepalanki tiek aplinkosaugos, tiek ekonominiu atžvilgiu. Didžiausi kiekiai yra kompostuojami arba saugojami aikštelėse, o tai reikalauja papildomų išlaidų saugumui užtikrinti. 2013 m. pradėjus džiovinti nuotekų dumblą Lietuvos vandenvals įmonėse, jo drėgmė kito nuo 2 % iki 10 %, atsirado galimybė ir būtinybė jį panaudoti daug efektyviau. Pradėtos svarstyti galimybės deginti dumblą atliekų deginimo katilinėse, taikyti kitas pažangias nuotekų dumblo panaudojimo technologijas (dujinimas, pirolizė, išekspluatuotų karjerų rekultivacija, energetinių plantacijų tręšimas).



1.6 pav. Susidariusio nuotekų dumblo panaudojimo pokyčiai Lietuvoje 2005–2015 m. (Aplinkos apsaugos agentūra, 2016)

Nuotekų dumblo naudojimo plėtra ir technologijų tobulinimas Lietuvoje skatina ieškoti tinkamų būdų ir priemonių jo kiekiams mažinti. Norint įvertinti dumblo panaudojimą ir galimybes Lietuvoje, svarbu:

- įvertinti bendrąją padėtį ir patirtį tiriant dumblo panaudojimą ir technologijas Europos šalyse;

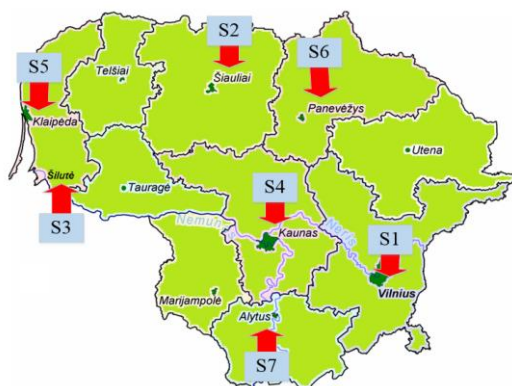
- įvertinti dumblo kiekius ir ištirti jo sudėtį bei charakteristikas įvairiose Lietuvos vandenvalos sistemose;
- įvertinti jo panaudojimo galimybes, ypač taikant terminį apdorojimą.

1.2.3. Lietuvoje susidarancio nuotekų dumblo fizikiniai ir cheminiai parametrai

Disertacinis darbas buvo inicijuotas, kaip tąsa eksperimentinių tyrimų, vykdant INODUMTECH projektą inovatyviai terminio skaidymo technologijai sukurti ir pritaikyti vandenvalos nuotekų dumblui utilizuoti. Projekto metu disertacijos autorius su kolegomis nustatė pradinis Lietuvos vandenvalos įmonių nuotekų dumblo fizikinius ir cheminius parametrus, kurie pateikti šiame skyriuje.

Siekiant nustatyti ir išsiaiškinti, kokios kokybės nuotekų dumblas yra Lietuvoje, mėginiai buvo surinkti iš septynių vandenvalos sistemų, įrengtų Vilniaus, Kauno, Klaipėdos, Šiaulių, Panevėžio, Alytaus ir Šilutės miestuose, 2013 m. turėjusiuose atitinkamai 528; 307; 159; 107; 97; 57 ir 17 tūkst. gyventojų. Buvo siekiama apimti įvairias sistemas (1.7 pav.), esančias skirtinguose Lietuvos regionuose bei skirtingo gyventojų kiekio ir pramonės intensyvumo miestuose. Svarbu paminėti, kad pasirinktose vietose dumblas buvo apdorojamas skirtingais metodais: Vilniaus, Šiaulių ir Šilutės sistemose nuotekų dumblas buvo anaerobiškai pūdytas ir išdžiovintas, Kauno, Klaipėdos ir Panevėžio sistemose – tik anaerobiškai pūdytas ir nusausintas, Alytaus sistemoje – tik nusausintas.

Surinkti dumblo mėginiai buvo ištirti, nustatyti drėgmės (SNOL 60/300 LFN), peleningumo (Nabertherm LVT/9/11/P330), lakiųjų medžiagų bei fiksuotos anglies (TGA 4000) kiekiai. Dumblo sudėties elementai C, H, S, N, O analizuoti naudojant Flash 2000 analizatorių, Cl kiekis nustatytas ISC-5000 DC jonų chromatografijos sistema, taip pat nustatyta šiluminė vertė (IKA C5000), būdingosios dumblo pelenų lydymosi temperatūros (Carbolite CAF digital furnace) ir sunkiųjų metalų Pb, Cr, Cu, Ni, Cd, Hg, Zn koncentracijos (ICP-OES).



1.7 pav. Didžiausios Lietuvos vandenvalos sistemos, iš kurių imti nuotekų dumblo mėginiai

Tipinės džiovinto ir dujinto, sausinto ir dujinto, ir tik sausinto dumblo charakteristikos tirtose vandenvalos sistemose pateiktos 1.3 lentelėje.

1.3 lentelė. Nuotekų dumblo charakteristika Lietuvos vandenvalos sistemose

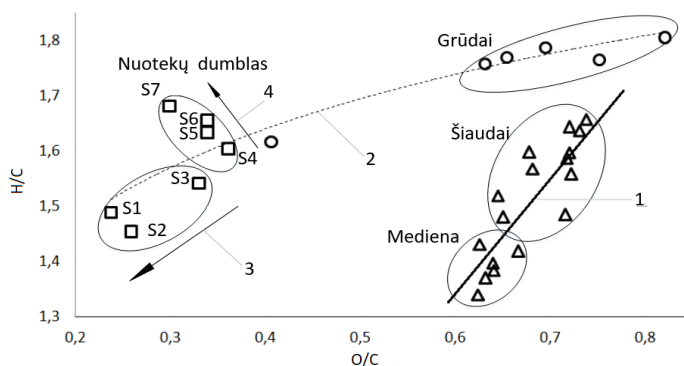
Parametras	Džiovinimas po anaerobinio apdorojimo dumblas			Nusausintas po anaerobinio apdorojimo dumblas			Nusausintas neapdorotas
	Vilnius	Šiauliai	Šilutė	Kaunas	Klaipėda	Panevėžys	Alytus
Drėgmė, %	2,23	9,20	2,91	80,42	74,00	88,37	88,47
Pelenai, %	41,02	38,49	30,27	38,27	37,97	22,12	21,60
LOJ, %	47,00	49,51	51,02	49,51	48,86	64,00	67,30
Fiksuota anglis, %	11,98	12,00	18,71	12,22	13,17	13,18	11,10
Anglis, %	36,97	37,04	39,76	34,31	35,39	43,57	46,56
Vandenilis, %	4,59	4,49	5,11	4,59	4,82	6,00	6,52
Degūnis, %	11,65	12,72	17,36	16,51	15,99	19,53	18,49
Azotas, %	4,74	5,36	5,83	4,98	4,35	7,24	5,65
Siera, %	0,99	1,83	1,53	1,33	1,43	1,38	1,09
Chloras, %	0,04	0,07	0,14	0,07	0,05	0,16	0,09
Sauso dumblo apatinis šilumingumas MJ/kg	15,66	16,01	17,28	14,81	15,27	19,64	21,55

Lentelėje matyti, kad taikant anaerobinį pūdymą, skirtinguose miestuose tam tikrus dumblo charakteristikų skirtumus lėmė ne tik vandenvalos nuotekų sudėtis, bet ir taikytas dumblo apdorojimo būdas. Dumblo peleningumas didesnis tuose miestuose, kur didesnis gyventojų skaičius ir daugiau pramonės: tai Vilnius, Šiauliai, Kaunas ir Klaipėda. Šiuose miestuose, nežiūrint ar buvo taikomas papildomas džiovinimas ar nusausinimas, visų parametų vertės yra labai artimos. Didžiausi nuokrypiai nuo vidutinių reikšmių yra peleningumo 38,94 %, lakiųjų medžiagų 48,72 % ir anglies 35,93 % ir sudaro mažiau nei ± 5 %. Mažo miesto Šilutės dumble yra pastebimai daugiau anglies ir lakiųjų medžiagų ir mažiau pelenų.

Nepūdant nuotekų dumblo (Alytus), smarkiai padidėja anglies ir lakiųjų medžiagų kiekiai bei sumažėja peleningumas. Panevėžio nuotekų sistemos dumblo parametrai mažai skiriasi, nors ir vykdomas anaerobinis pūdymas, bet nepakankamai efektyviai. Taigi, pagal šią 2 atvejų vidurkius matyti, kad palyginus didžiuosius miestus, dumble anglies padidėja nuo 35,93 % iki 45,06 %, t.y. apie 10 %, lakiųjų medžiagų nuo 48,72 % iki 65,65 % t. y. apie 23 % ir peleningumas sumažėja nuo 41,02 % iki 21,60 %, t.y. apie 20 %. Šie pokyčiai visiškai atitinka dumble esančio vandenilio, degūnies ir šilumingumo verčių pokyčius.

Galima teigti, kad šiluminius dumblo parametų skirtumus lemia gyventojų skaičius ir pramonės išvystymo lygis mieste, bet didžiausios įtakos turi taikoma

dumblo apdorojimo technologija. Analizuojant bet kurios rūšies termocheminės konversijos taikymą bet kuriai biomasės rūšiai, svarbu atsižvelgti į O/C ir H/C atominius santykius, kurie būdingi tam tikros rūšies biomasei ir yra glaudžiai susiję su jo šilumingumu. Šios vertės gali būti aprašytos naudojant Van Kreveleno diagramą (Suwelack, 2016). Esant mažesniems santykiams, biomasės šiluminė vertė didėja. Tačiau nuotekų dumblui būdingas daug mažesnis O/C santykis vienodiems H/C santykiams ir šilumingumui, lyginant su augalinės kilmės biomase (mediena, žolė ir kt.), kurią daugiausia sudaro angliavandeniliai hemiceliuliozės pavidalu – celiuliozė ir ligninas. Nagrinėjamu atveju dumblo atominis O/C santykis svyravo nuo 0,23 iki 0,36, o H/C santykis svyravo nuo 1,45 iki 1,68 (1.8 pav.). Tipiškos biomasės atveju šių rodiklių santykis yra artimas linijiniam: $H/C = 1,425 (O/C) + 0,5004$ (X. Xiao, Chen, & Chen, 2016).



1.8 pav. Nuotekų dumblo atominis H/C ir O/C santykių palyginimas su kitais biomasės tipais: 1 – mediena ir šiaudai; 2 – grūdai ir sėklos; 3 ir 4 – atominių santykių pokytis atitinkamai, kai nuotekų dumblas nusaustas arba pūdytas

Skirtumai tarp nurodytų dumblo parametrų gali būti susiję su tuo, kad dumblas yra sudėtingų biologinių ir cheminių procesų produktas, kurių metu gaunami du pagrindiniai produktai: metano (CH_4) ir anglies dioksido (CO_2) dujos. Van Kreveleno diagramoje dumblas apibūdinamas visiškai kitaip, kadangi čia esantys angliavandeniliai yra kitokių formų lyginant su biomase. Šiuo atveju nustatyta panaši akivaizdi koreliacija su grūdais. Be to, atominių santykių dispersija dumble koreliuoja su dumblo apdorojimo technologija – dehidracija ar dekarbonizacija anaerobinio pūdymo metu. Kaip matyti iš 1.3 lent., nuotekų dumblo sauso kuro viršutinis šilumingumas svyravo nuo 14,8 MJ/kg iki 21,5 MJ/kg, o didžiausios vertės buvo gautos, kai nuotekų dumblo anaerobinis pūdytas nebuvo taikomas arba taikomas iš dalies.

Atlikti tyrimai parodė, kad dumblo sudėtis, metalų ir mineralų koncentracijos nedaug tesiskiria nuo Europos vidurkio (Fytli & Zabaniotou, 2008). 1.4 lentelėje pateiktos nustatytos sunkiųjų metalų koncentracijos nuotekų dumble, kurių kiekiai yra reglamentuojami ES teisės aktais.

1.4 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijos (mg/kg sausos masės) Lietuvos miestų nuotekų dumblyje 2008–2013 m.

Elementas	Vilnius	Šiauliai	Šilutė	Kaunas	Klaipėda	Panevėžys	Alytus
Pb	19,9-66,2↑	36,8*	5,0-30,2↑	44,0-124↑	32,2*	70-32,3↓	13,9-24,1↑
Cd	2,4-5,1↑	–	1,10-0,35↓	19,4-1,20↓	–	2,3-0,57↓	1,29-1,03↓
Cr	35,9-105,2↑	811,3*	9,5-57,1↑	280-42,7↓	118,7*	28,5-16,7↓	19,4-84,5↑
Cu	158,9-339,4↑	247,8*	116-36,2↓	121-278↑	346,3*	132,2-82,1↓	97,9-183,0↑
Ni	29,8-64,6↑	51,1*	7,8-27,8↑	13,4-70↑	35,1*	22,4-14,1↓	11,4-29,2↑
Zn	400,4-1437↑	1543,7*	174,7-714↑	1419-755↓	1088,9*	937,4-500,7↓	408-810,5↑
Hg	0,3-0,99↑	–	0,10-0,96↑	1,95-1,25↓	–	0,64-0,43↓	0,35-0,86↑

* – 2013 metų rezultatai; ↑ – didėjanti tendencija; ↓ – mažėjanti tendencija

Iš lentelės duomenų matyti, kad visų metalų koncentracijos didžiųjų miestų nuotekų dumblyje yra didesnės nei mažųjų miestų. Į tai turi būti atsižvelgiama pasirenkant tolesnį nuotekų dumblo panaudojimą. Dėl didesnių sunkiųjų metalų koncentracijų dalis nuotekų dumblo negali būti tiesiogiai panaudojama žemės ūkyje tręsimui. Todėl reikia papildomai apdoroti dumblą, norint sumažinti sunkiųjų metalų poveikį aplinkai.

Lietuvoje nuotekų dumblas klasifikuojamas pagal du rodiklius: sunkiųjų metalų kiekį I–III kategorijos (1.5 lent.) ir mikrobiologinius–parazitologinius parametrus A–C klasės (LAND-20-2005, 2016). Pagal šiuo metu galiojančius įstatymus tręšti gali būti naudojamas tik A ir B klasių bei I–II kategorijų nuotekų dumblas. C klasės dumblo naudojimą riboja didelės mikroorganizmų koncentracijos, III kategorijos – per didelis sunkiųjų metalų kiekis. Dirbami laukai II kategorijos dumblyje gali būti tręšiami ne dažniau nei kas 3 metai. Jei ištyrus dirvą paaiškėja, kad sunkiųjų metalų koncentracija joje viršija leidžiamas normas, tręšimas nuotekų dumblyje yra uždraudžiamas. Svarbu pažymėti, kad Lietuvoje galiojančios nuotekų dumblo normos pagal sunkiųjų metalų koncentracijas yra griežtesnės nei reglamentuojamos ES (Daiva Semėnienė, 2003).

1.5 lentelė. Sunkiųjų metalų koncentracijų ribos nuotekų dumblyje pagal ES ir Lietuvos reikalavimus

<u>ES (86/278 EEB)</u>		<u>Lietuva (LAND 20-2005)</u>		
Intervalas, mg/kg		I kategorija, mg/kg	II kategorija, mg/kg	III kategorija, mg/kg
Pb	750-1200	<140	141-750	>750
Cd	20-40	<1,5	1,5-20	>20
Cr	–	<140	140-400	>400
Cu	1000-1750	<75	76-1000	>1000
Ni	300-400	<50	50-300	>300
Zn	2500-4000	<300	300-2500	>2500
Hg	16-25	<1	1,0-8	>8

ES valstybės–narės savo nuožiūra gali taikyti griežtesnius apribojimus nei juos nustato 86/278/EEB direktyva. Iš 27 ES šalių griežtesnius reikalavimus sunkiesiems metalams nuotekų dumble (63 %) yra nustatčiusios net 16 šalių, griežtesnės sunkiųjų metalų koncentracijų ribinės vertės dirvožemyje (37 %) nustatytos 10 iš 27 šalių (Kelessidis & Stasinakis, 2012). Pastebėta, kad valstybės–narės, esančios panašioje geografinėje padėtyje (pvz., Šiaurės ir Baltijos šalys), nusistato skirtingas ribines vertes. Griežčiausius sunkiųjų metalų koncentracijų apribojimus taiko Šiaurės šalys (Suomija, Švedija, Danija ir Nyderlandai). Prancūzijoje, Maltoje, Slovėnijoje ir Viduržemio jūros regiono šalyse priimtos ribinės vertės yra tokios pat kaip ir ES direktyvoje (European Comission, 2001).

Mokslinių tyrimų duomenys rodo (1.6 lent.), kad sunkiųjų metalų koncentracijos nuotekų dumble gali būti labai skirtingos. Reglamentuojamų metalų kiekis nuotekų dumble gali svyruoti nuo dešimčių miligramo kilograme iki kelių gramų kilograme. Būtent dėl šios priežasties, kiekvienoje šalyje įvertinus metalų koncentracijas ir dirvožemio parametrus, nustatomos atitinkamos sunkiųjų metalų ribos.

Kitas svarbus veiksnys energijai gaminti – pelenų lydymosi temperatūra. Žemos kuro pelenų lydymosi temperatūros – viena pagrindinių problemų siekiant panaudoti kai kurias kuro rūšis termocheminiuose procesuose. Pelenų lydymasis sukelia technologinių procesų pertrūkius, pagreitina paviršių koroziją ir trumpina įrenginių eksploatavimo laiką (R. Xiao, Chen, Wang, & Yu, 2011).

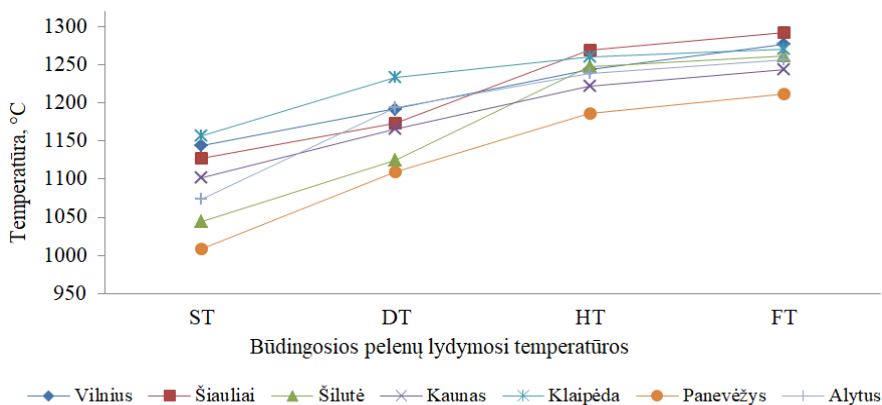
Pelenų komponentai ir lydymosi temperatūrai įtakos turintys faktoriai pagrindiniai (aliuminis, kalcis, geležis, kalis, magnis, natris, fosforas, silicis, titanas) ir šalutiniai (arsenas, baris, kadmis, kobaltas, chromas, varis, gyvsidabris, manganas, molibdenas, nikelis, švinas, stibis, talis, vanadis, cinkas) elementai kartu su chloru ir siera. Šie elementai yra svarbūs pelenams lydytis, dugno pelenams formuotis, lakiųjų pelenų ir aerozolių emisijoms, taip pat korozijai bei pelenams panaudoti ir šalinti (Obernberger, Brunner, & Bärnthaler, 2006). Šalutiniai elementai svarbūs kietųjų dalelių emisijoms ir jų poveikiui aplinkai (Niu et al., 2010).

Iširta, kad pelenų lydumo temperatūra susijusi su kuro pelenuose esančiais oksidais. Labiausiai paplitę yra silicio dioksidas, kalcio monoksidas, kalio oksidas, fosforo pentoksidas, aliuminio oksidas, magnio oksidas, geležies trivalentis oksidas, sieros trioksidas, natrio oksidas ir titano dioksidas. Svarbus aspektas yra tas, kad pelenų cheminė sudėtis, esant skirtingoms kuro rūšims, labai kinta. Tai yra dėl nevienodo neorganinių medžiagų kiekio skirtingame kure. Vykdam tyrimus pastebėta, kad pelenų lydumo temperatūras veikia tam tikrų elementų koncentracijos, pvz., anglių pelenų temperatūrą veikia $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ koncentracijos, o pradinei deformacijos temperatūrai daugiausiai įtakos turi K_2O (Gupta, Gupta, Bryant, & Wall, 1998), (Sun et al., 2009). Daugelyje mokslinių šaltinių teigiama, kad esant didesniai P_2O_5 kiekiui, taip pat mažėja pelenų lydumo taškų temperatūros. Deginant nuotekų dumblą, nustatytas sinergetinis fosfatų Fe_2O_3 ir SiO_2 poveikis, kuris taip pat mažina lydumo temperatūras (Q. Zhang et al., 2013).

1.6 lentelė. Elementų pasiskirstymas nuotekų dumble ir nuotekų dumblo pelenuose (H. Chen, Yan, Ye, Meng, & Zhu, 2012; Herzel, Kruger, Hermann, & Adam, 2016; Krüger, Grabner, & Adam, 2014; Mulchandani & Westerhoff, 2016; Ramteke, Patel, Nayak, & Jaiswal, 2015; F. S. Zhang, Yamasaki, & Kimura, 2002)

Elementas	Sausas nuotekų dumblas, mg/kg		Nuotekų dumblo pelenai/ pirolizės anglis, mg/kg	
	Minimali	Maksimali	Minimali	Maksimali
Al	8000	9790	117	67200
As	4,2	28	11,1	17,5
Ba		700	3173	3295
Be		–		0,9
Ca	30493	37900	100	114000
Cd	0,6	1,74	2,1	6,6
Co		0	28,1	90,6
Cr	43,7	191	159	267
Cu	185	223	767	2838
Fe	46215	74500	39,8	58500
Hg	0,4	2,18	0,8	1,1
K	2000	9904	16,2	15000
Mg		4400	24,8	16400
Mn	395	1096	2	1914
Na		1500	17,6	5300
Ni	17,7	52	73,3	213
P	584	4200		93700
Pb	28,6	93	122,6	547
S	855	8900		8900
Sb		–	23	54,8
Se		–		2,5
Si		31300		114200
Ti	800	3278	401	3200
V		61	136	155
Zn	429	1025	2535	23300

Net ir labai nedideli pelenų cheminės sudėties skirtumai gali gerokai pakeisti pelenų lydumo charakteristikas. Degimo metu susidarę pelenai, esant atitinkamai temperatūrai, ant paviršių virsta šlaku (L. Y. Yu, Wang, & Li, 2014). Šlako susidarymas susijęs su lakiųjų pelenų nusėdimu ant kūryklos paviršių, kur esanti aukšta temperatūra lemia tolesnį pelenų lydymąsi (Teixeira, Lopes, Gulyurtlu, Lapa, & Abelha, 2012). Dažniausiai išskiriami trys pagrindiniai pelenų lydymosi temperatūrų intervalai: 1) kai lydymosi temperatūra didesnė už 1390 °C – nežymus šlakavimasis, 2) kai temperatūra tarp 1250 °C ir 1390 °C – vidutinis šlakavimasis, 3) kai temperatūra mažesnė už 1250 °C – didelis šlakavimasis (L. Y. Yu et al., 2014).



1.9 pav. Būdingosios pelenų lydymosi temperatūros

Tiriant Lietuvos vandenvėlos sistemų dumblo pelenus buvo nustatytos būdingosios pelenų lydymosi temperatūros. Jų nustatymo metodiką ir kriterijus reglamentuoja norminiai dokumentai (1.9 pav.): susitraukimo temperatūra (ST), kurioje mažėja paruošto pelenų bandinio matmenys ir bandinio plotas nesiekia 95 % mėginio ploto esant 550 °C; pradinės deformacijos temperatūra (DT), kurioje pradeda apvalėti paruošto pelenų bandinio kampai; pusrutulio temperatūra (HT), kurioje bandinys įgauna pusrutulio formą ir jo aukštis tampa lygus pusei pagrindo skersmens; lydymosi temperatūra (FT), kurioje pelenai lydosi, suskystėja ir pasiskirsto ant plokštelės taip, kad sluoksnio aukštis lygus pusei bandinio aukščio esant HT (Dunnu, Maier, & Scheffknecht, 2010).

Nustatyta, jog susitraukimo temperatūros kaitos diapazonas yra plačiausias ir kinta nuo 1010 °C iki 1160 °C. Kylant temperatūrai, skirtumai tarp būdingųjų temperatūrų verčių mažėja: DT – kinta nuo 1110 °C iki 1236 °C, HT – nuo 1190 °C iki 1270 °C, FT – nuo 1212 °C iki 1290 °C.

1.3. Nuotekų dumblo terminio skaidymo procesai

Tyrimai rodo, jog Lietuvos nuotekų dumblas savo savybėmis mažai tesiskiria nuo kitose šalyse tirtų dumblo mėginių. Esamus skirtumus lemia nuotekų valymo technologijų taikymo apimtys ir tam tikri ypatumai. Lietuvoje taikomos nuotekų valymo technologijos analogiškos ES šalių technologijoms, todėl natūralu dumblo panaudojimo problemas spręsti atsižvelgus į kitų šalių patirtį. Dumblo panaudojimo galimybės Europoje pastaruoju metu intensyviau plėtojamos (1.10 pav.). Naujausios, labai mokslininkus dominančios nuotekų dumblo panaudojimo galimybės, yra šios: deginimas (išgaunant energiją), drėgnas oksidavimas, pirolizė, dujinimas, deginimas kartu su kuru, kuris yra naudojamas energijai išgauti (pvz. biokuras) (Fytli & Zabaniotou, 2008).



1.10 pav. Nuotekų dumblo panaudojimas energetiniu požiūriu

Nuotekų dumblo panaudojimas terminiuose procesuose yra labiausiai priimtinas vertinant vietinę perspektyvą: tai nuotekų dumblui apdoroti parinktos vietos ar dumblo savybės, kurios daro didesnę poveikį aplinkiniams (Agrafioti, Bouras, Kalderis, & Diamadopoulou, 2013). Šioje srityje išryškėja tendencijos taikyti tokias dumblo apdorojimo technologijas – deginimą, dujinimą ir pirolizę. Šių procesų metu iš dumblo išgaunama likutinė energija arba, atsižvelgus į taikomas technologijas, išgaunami naudingi produktai paliekant tik pelenus, kurių susidaro apie 20-50 % iš buvusio dumblo tūrio. Taip iš dalies išsprendžiama saugojimo problema, sumažinamas poveikis aplinkai ir įgyvendinami ES aplinkosaugos reikalavimai. Anksčiau didelė problema buvo nuotekų dumblo drėgmė, kuri svyravo apie 75-90 %. Įdiegus nuotekų dumblo džiovinimo technologiją, šios problemos nebeliko.

Pagrindinės problemos, susijusios su terminiu nuotekų dumblo apdorojimu, yra (Khiari, Marias, Zagrouba, & Vaxelaire, 2004):

- reikia daug investicijų sistemai įrengti;
- reikalinga energija vykdyti terminius procesus;
- būtini įrenginiai (elektrostatiniai filtrai, multiciklonai) taršai mažinti.

Įvertinus šias problemas ir neatidėliotiną poreikį besikaupiančio dumblo problemoms spręsti, dumblo terminis apdorojimas galėtų būti sprendžiamas taip, kaip ir tvarkant buitines atliekas. Tuo pat metu būtina skatinti investicijas į tokias nuotekų dumblo apdorojimo technologijas, kaip dujinimas ir pirolizė. Būtent šios technologijos plėtojamos ir diegiamos jau veikiančiose Europos katilinėse.

1.3. 1. Deginimas

Nors deginimo procesas yra veiksmingas nuotekų dumblo tūriui mažinti ir dėl pagaminamos energijos kiekio, tačiau dėl sąlyginai didesnių teršiančių medžiagų emisijų, kurioms reikia papildomo dūmų valymo, šis metodas vis rečiau naudojamas. Nors deginimas yra didžiausią efektą duodantis nuotekų dumblo tūrio

mažinimo procesas, kai kurie fizikiniai ir cheminiai parametrai turi ir neigiamų savybių: mažas energijos tankis, didelis peleningumas, silpnas dumblo granulių mechaninis patvarumas. Dėl šių savybių tiesiogiai deginti nuotekų dumblą neracionalu (Z. Chen et al., 2015), tikslinga nuotekų dumblą konvertuoti į sintetinių dujų mišinį (CO , CO_2 , CH_4 , H_2) ir dumblo anglis, kurios gali būti panaudojamos kitose srityse. Toks nuotekų dumblo panaudojimas galėtų svariai prisidėti prie tvarios energetikos plėtros ir švaresnės energijos gamybos (Nowicki & Markowski, 2015).

Nustatyta, kad deginant nestabilizuotą po nusausinimo dumblą, šilumingumas siekia 23–29 MJ/kg sausos masės ir prilygsta rudųjų anglių šilumingumui, o stabilizuoto dumblo (pvz., po metantankų) šilumingumas svyruoja nuo 9 iki 14 MJ/kg. Nuotekų dumblo deginimas naudingas tuo atveju, kai nereikia papildomai naudoti kito kuro degimo procesui palaikyti. Dumblą deginantiems įrenginiams taikomi itin griežti reikalavimai išmetimų kokybei. Po dumblo deginimo liekantys pelenai verčia susirūpinti, nes jų panaudojimas sudėtingas dėl padidėjusių sunkiųjų metalų koncentracijų. Dėl šios priežasties pastebimas labai didelis visuomenės neigiamas požiūris į dumblo deginimo įrenginius (Fytli & Zabaniotou, 2008).

Dideli energetiniai resursai reikalingi gaminant cementą, todėl nuotekų dumblas būtų pigus žaliavos šaltinis šiai technologijai. Taip pat naudojant nuotekų dumblą, cemento gamyklose sumažėja oro tarša, t.y. sumažinamos CO_2 emisijos. Šiuo metu plačiausiai taikomos technologijos, kai nuotekų dumblas deginamas vienas arba maišant su kitu kuru (dažniausiai biokuru) daugiapakopėse ir judančio ardymo krosnyse. Po deginimo likę pelenai, kaip žaliava, gali būti naudojami cementui gaminti, pridodant dalį nuotekų dumblo pelenų į cementą (Fytli & Zabaniotou, 2008).

Lietuvoje susidarė palankios sąlygos panaudoti džioviną ir anaerobiškai pūdytą nuotekų dumblą (deginti pritaikytose katilinėse), kuris šiuo metu sukauptas saugojimo aikštelėse. Tam galėtų būti panaudoti įrenginiai, skirti buitiniams atliekoms deginti. Tokio tipo kogeneracinė katilinė jau veikia Klaipėdoje, kurioje nuo 2013 m. deginamos buitinės atliekos, maišant jas su biokuru. Tokio pat tipo katilinės planuojamos statyti Kaune bei Vilniuje. Tačiau siekiant išvengti žalingų emisijų padidėjimo, būtina įvertinti papildomų priemonių poreikį degimo produktams valyti, susidariusių pelenų šalinimo ir panaudojimo problemoms spręsti.

1.3.2. Dujinimas

Teoriškai visos organinės atliekos, kurių drėgmė svyruoja nuo 5 % iki 30 %, gali būti panaudotos energijai gaminti, tačiau ne visos tinkamos dujinimo procesams (Seggiani, Vitolo, Puccini, & Bellini, 2012). Dažniausiai tam įtakos turi kuro paviršiaus savybės, dalelių dydis, drėgmė, lakiųjų medžiagų ir anglies kiekis kure (Fytli & Zabaniotou, 2008). Atsižvelgiant į dujinimui naudojamos žaliavos fizikines ir chemines savybes, priklauso ir dujų išeiga (Puig-Arnavat, Bruno, &

Coronas, 2010). Dujinimo technologija plačiau aprašoma biomasės, atliekų ir kt. dujinimo procesų technologijos (Kirkels & Verbong, 2011) darbo apžvalgoje.

Dujinant nuotekų dumblą, problemos susijusios su sunkiaisiais metalais nėra tokios aktualios, kadangi likę produktai nusėda pelenuose. Šio proceso metu nesusidaro kietųjų dalelių, kurios degimo metu yra išmetamos į aplinką. Šiuo atveju svarbu išsiaiškinti sunkiųjų metalų mobilumą ir kokiuose procesuose jų ciklas užsibaigia. Svarbu nustatyti sunkiųjų metalų mobilumą dujinimo metu, kadangi didesnės koncentracijos aptinkamos (Fytili & Zabaniotou, 2008):

- 1) likusioje dalyje po dujinimo (kietoje fazėje);
- 2) kondensate;
- 3) filtruose.

Ypač svarbu, kad sunkiųjų metalų koncentracijos būtų nustatytos dujinimo proceso metu susidariusiose dujose. Sunkiųjų metalų poveikis dujinimo procesuose plačiau nagrinėjamas (Dogru, Midilli, & Howarth, 2002; Manara & Zabaniotou, 2012), (Marrero, McAuley, Sutterlin, Morris, & Manahan, 2004) autorių darbuose. Nustatyta, jeigu dujinimo metu nebūtų turbulencijos procesų, visi sunkieji metalai liktų pelenuose. Dėl proceso metu susidarančių turbulencinių judėjimų išjudinamos kietosios dalelės, kurios yra sunkiųjų metalų taršos šaltinis išmetamuose dūmuose. Autoriai (Marrero et al., 2004; Van Wesenbeeck, Prins, Ronsse, & Antal, 2014), atlikę tyrimus, padarė šias išvadas:

- Cd, Sr, Cs, Co ir Zn didžiausios koncentracijos, aptinkamos pelenuose.
- Varis labai nemobilus metalas, daugiausiai jo susikaupia kondensate ir pelenų filtruose.
- Arsenas susitelkia mažais, bet labai koncentruotais kiekiais.
- Gyvsidabris pats mobiliusias metalas, kuris sulaikomas tik pelenų filtruose.

Taip pat reikėtų paminėti, kad vykstant dujinimo procesui susidaro nemažai aerozolių, kuriuose kaupiasi gana dideli nepastovių metalų kiekiai. Vienas tokių metalų – jau minėtas arsenas.

1.3.3. Pirolizė

Pirolizė – greitas šiluminis procesas, vykstantis inertinių dujų atmosferoje, kuris tampa vis populiariesnis tvarkant kietąsias atliekas. Šio proceso metu sumažinamas atliekų tūris generuojant vertingus šalutinius produktus ir gaunant chemiškai stabilius produktus (Heinrich, 2007). Manoma, jog pirolizė yra pagrindinė alternatyva nuotekų dumbliui utilizuoti, kadangi nuotekų dumble yra dideli angliavandenilių ir neorganinių junginių kiekiai (Pedroza, Sousa, Vieira, & Bezerra, 2014). Pirolizės proceso produktai skirstomi į pirolizės dujas (nesikondensuojančios mažamolekulinės dujos), pirolizės dervas arba skysčius (ištirpę lakūs organiniai junginiai) ir pirolizės anglis (kietos nuosėdos) (F. Chen, Hu, Dou, Chen, & Dai, 2015; Manara & Zabaniotou, 2012). Terminis krekingas ir

kondensacija yra pagrindinės pirolizės proceso reakcijos. Lyginant su deginimu, kuris pasižymi egzoterminėmis reakcijomis, pirolizės procesui būdingos endoterminės reakcijos, kurioms būdingas 100 kJ/kg energijos suvartojimas (Khiari et al., 2004).

Pirolizės procesas slopina sunkiųjų metalų mobilumą pirolizės proceso metu susidariusioje anglyje. Dėl šios priežasties tolesnis nuotekų dumblo anglies panaudojimas, po pirolizės proceso, yra labiau priimtinas nei po kitų terminių procesų (deginimas ar dujinimas). Pirolizė yra alternatyva minėtiems nuotekų dumblo apdorojimo procesams. Tai atsiperkanti ir sąlyginai švari technologija (T. Chen et al., 2014). Taip pat pirolizės metu sukonzentruojami sunkieji metalai ir sunaikinamos patogeninės medžiagos (Trinh, Jensen, Kim, Knudsen, & Sørensen, 2013; Y. Yuan, Yuan, Wang, Tang, & Zhou, 2013). Pirolizės proceso metu gaunamos trys pagrindinės frakcijos:

- ✓ dujinė frakcija – H_2 , CH_4 , CO , CO_2 ir kitos dujos mažesnėmis koncentracijomis;
- ✓ skystoji frakcija – dervos ir kondensatas;
- ✓ kietoji frakcija – pirolizės anglis, nesureagavusios medžiagos.

Reikėtų pažymėti, kad susidarantys produktai (1.7 lent.) priklauso nuo temperatūros, reakcijų išlaikymo, temperatūrų kėlimo greičio ir slėgio. Šių produktų išeigą galima reguliuoti keičiant pirolizės proceso sąlygas (Agrafioti et al., 2013; H. Chen et al., 2012). Taip pat svarbūs naudojamo kuro parametrai, tokie kaip pH, organinių medžiagų kiekis %, drėgmė % ir kt. (Fytli & Zabaniotou, 2008).

Greitos pirolizės procesas pasižymi staigiu temperatūrų kilimo greičiu, vidutinėmis temperatūromis (500 °C), trumpu dujų gyvavimo laikotarpiu ir greita skysčių kondensacija. Pagrindiniai šio proceso produktai yra skysčiai, tokie kaip bioalyvos ar pirolizės alyvos, kurios gali būti panaudojamos kurui arba cheminėms medžiagoms gaminti. Lėta pirolizė būtų tuomet, kai procesas vyksta esant vidutinėms temperatūroms (350–600 °C) inertinėje aplinkoje. Dažniausiai pirolizės proceso tyrimai atliekami fiksuoto pagrindo arba besisukančiuose reaktoriuose (Samolada & Zabaniotou, 2014). Dėl žemų proceso temperatūrų ir deguonies trūkumo pirolizės proceso metu susidaro mažiau teršiančių medžiagų (furanų ir dioksinų). Taip pat dėl mažų temperatūrų susidariusiose pirolizės dujose nustatomos mažesnės sunkiųjų metalų koncentracijos, kurios nusėda į pelenus (Moltó, Font, Gálvez, & Conesa, 2009).

Lyginant su deginimu, pirolizė turi nemažai teigiamų aspektų. Vienas jų, efektyvesnis susidariusių dujų panaudojimas elektrai gaminti. Šio proceso metu, dėl mažai prieinamo deguonies kiekio, susidaro mažiau teršiančių medžiagų (dioksinų, NO_x ir SO_x dujų). Pirolizės proceso metu taip pat sunaikinami patogenai bei nemalonūs nuotekų dumblo kvapas. Pirolizuota nuotekų dumblo pirolizės anglis gali būti panaudota kaip organinė trąša žemės ūkyje bei miškininkystėje. Toks anglies panaudojimas būtų darnaus vystymosi koncepcijos pagrindas (H. Chen et al., 2012).

1.7 lentelė. Biomasės pirolizės ir dujinimo produktų išeigos (Y. Wang & Yan, 2008)

Parametras	Lėtos eigos pirolizė	Vidutinės eigos pirolizė	Greitos eigos pirolizė	Torifikaci- ja	Dujini- mas
Darbinės sąlygos					
Temperatūros kėlimo greitis	< °C/min	> 10 °C/min	100-1000 °C/s	> 1°C/min	> 1°C/min
Darbinės temperatūros	400-800 °C	400-600 °C	450-550 °C	200-300 °C	850-1300
Garų nusėdimo laikas	Minutės	10-30 s	< 2s	Minutės	Minutės
Kietosios frakcijos nusėdimo laikas	Valandos	Minutės	Sekundės	Minutės	Valandos
Produktų išeiga					
Skysčiai	~30%	~50%	~60-75%	0-5 %	~5 %
Kietoji frakcija	~35%	~30%	~15-25%	~77 %	~10 %
Dujos	~35%	~20%	~15%	~23 %	~85 %

Pagrindiniai veiksniai, ribojantys platesnį pirolizės naudojimą, yra energetiniai ir ekonominiai kaštai procesui palaikyti ir palyginti sudėtinga tokios technologijos sistemos įranga. Tolesnis pirolizės produktų panaudojimas kitose srityse leistų procesui energetiškai atsipirkti ir atpirktų pirolizės proceso kaštus. Taip pat energetiniai ir ekonominiai rodikliai galėtų būti sumažinti, įvertinant mažėjančius naftos išteklius. Susidariusios dervos galėtų būti panaudojamos skystam kurui gaminti, kas gerokai padidintų pirolizės proceso efektyvumą ekonominiu atžvilgiu. Be to, pirolizės metu susidariusios dujos reikalauja mažesnio valymo, norint pasiekti nustatytas normas (Samolada & Zabaniotou, 2014).

Pirolizės metu susidarę skysčiai yra tamsiai rudos spalvos su dideliu kiekiu vandens. Jei pirolizės procesas nukreiptas į skysčių gaminimą, svarbu žinoti ne tik skysčių išeigą, bet ir jų cheminę sudėtį. Šių parametrų reikia norint toliau plėtoti pirolizės skysčių panaudojimo galimybes arba jų valymą. Mokslinėje literatūroje dažniausiai akcentuojami energetiniai skysčių parametrai, todėl labai svarbu atlikti visus tyrimus, susijusius su kuro parametrais (Pokorna et al., 2009; Trinh et al., 2013). Bioalyvų gamybos iš nuotekų dumblo plėtra taip pat sulaukia vis daugiau dėmesio dėl neatsinaujinančių energijos išteklių mažėjimo ir augančių iškastinio kuro kainų. Tačiau minėta plėtra nėra tokia sparti, kadangi šių technologijų mechanizmai gana sudėtingi (T. Chen et al., 2014). Pagrindiniai parametrai, limituojantys šiuos procesus, yra temperatūra, nuotekų dumblo fizikinės ir cheminės savybės, pirolizės reakcijos laikas ir naudojami katalizatoriai produkto išeigai padidinti. Įrodyta, kad didžiausią įtaką alyvoms ir angliai susidaryti iš nuotekų dumblo turi temperatūros kėlimo greitis ir lakiųjų organinių junginių

koncentracija dumble. Didžiausia bioalyvų išeiga iš nuotekų dumblo pasiekta pirolizuojant pirminį nuotekų dumblą prie 500 °C (Kim & Parker, 2008).

1.4. Nuotekų dumblo pirolizės anglis

Nuotekų dumblo pirolizės anglis yra pagrindinis pirolizės produktas. Apie 60 % pirolizės anglies sudaro neorganiniai junginiai. Susidariusios dumblo anglies šilumingumas yra labai mažas ir svyruoja apie 5–10 MJ/kg (Alvarez, Amutio, Lopez, Barbarias, et al., 2015). Todėl jos naudojimas energetiniu požiūriu būtų netikslingas. Be to, didelės sunkiųjų metalų koncentracijos, deginant tokį kurą, padidintų dujų valymo kaštus. Nuotekų dumblo anglies saugojimas sąvartynuose yra teisiškai sureguliuotas. Manoma, kad ateityje dumblo pirolizės anglis gali būti panaudota kaip absorberis, kurio dėka būtų pašalinami CH₄, N₂O, H₂S ir NO_x teršalai iš dūmų (Samolada & Zabaniotou, 2014).

Dumblo pirolizės anglis yra kietasis pirolizės produktas, kurio pagrindinė sudedamoji dalis yra elementinė anglis. Ji gali būti elementinė, grafito pavidalo arba poliaromatinė. Dauguma mokslinės literatūros šaltinių teigia, jog anglies dėka atstatomi nualinti dirvožemiai, padidinamas derlius arba biomasės prieaugis, surišamas anglies dioksidas, adsorbuojami teršalai iš dirvožemio (Y. Cao & Pawłowski, 2013; H. Yuan et al., 2013). Be to, pirolizės anglis dėl savo specifinių savybių, daro ilgalaikį poveikį dirvožemiui. Taip pat šis pirolizės produktas gali būti naudojamas kaip cheminių medžiagų šaltinis (Alvarez, Amutio, Lopez, Bilbao, & Olazar, 2015), adsorbentų gamyboje (Leng et al., 2015) ir naudojimas kaip trąšų (Illera, 2000) žaliava energijai (Vardon, Sharma, Blazina, Rajagopalan, & Strathmann, 2012) bei aktyvuotai angliai ir katalizatoriams gaminti. Dauguma tyrimų rodo, kad dirvožemio tręšimas anglimi, pagamintos iš medienos, žolės ir šiaudų, prailgina maisto medžiagų išsilaikymą dirvožemyje (Khan, Ullah, Shah, & Arif, 2017), pagerina trąšų įsisavinimą į augalus (Chan, Van Zwieten, Meszaros, Downie, & Joseph, 2007) ir padidina derlių (A. Zhang et al., 2010). Iš nuotekų dumblo pirolizės metu pagaminta pirolizės anglis nebeturi patogeninių medžiagų, tačiau turi dideles anglies ir maistinių medžiagų koncentracijas. Nuotekų dumblo anglies naudojimas kaip trąšos žemės ūkyje ir miškininkystėje sulaukia vis daugiau mokslinių tyrimų, nes tai yra mažiausią poveikį aplinkai darantis procesas (Hossain, Strezov, & Nelson, 2009).

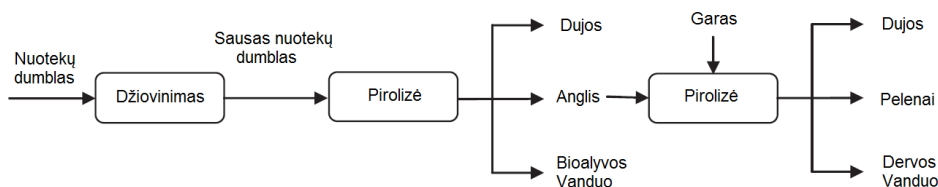
Sunkiųjų metalų išsiplovimas ir kaupimasis dirvožemyje taip pat aktuali problema. Méndez et al. (2012) savo tyrimuose palygino sunkiųjų metalų iš nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglies tirpumą bei kaip augalai įsisavina šias medžiagas iš dirvožemio. Nustatyta, kad Cu, Ni ir Zn išplovimas iš dirvožemio buvo mažesnis dirvožemyje, kuris buvo tręštas nuotekų dumblo anglimi, o ne pačiu nuotekų dumblo. Taip pat augalų pasisavintos Ni, Zn, Cd ir Pb koncentracijos buvo mažesnės dirvožemiuose, tręštuose nuotekų dumblo anglimi lyginant su tais pačiais dirvožemiais, kurie tręšti nuotekų dumblo. Tačiau kitų elementų pasisavinimas ir jų kiekiai nebuvo tirti.

Minėtas savybes lemia specifinis paviršiaus plotas ir daug mažesnis mikroporų dydis lyginant su komerciniu būdu gaminama aktyvuota anglimi. Atlikti tyrimai rodo, kad nuotekų dumblo pirolizės anglis teigiamai veikia dirvožemio fizikines, chemines ir biologines savybes. Porėta struktūra ir nedidelis dumblo anglies tankis leidžia sumažinti dirvos tankį, taip pat sustiprinti dirvožemio aeraciją ir vandens prieinamumą (Herath, Camps-Arbestain, & Hedley, 2013). Dėl šios priežasties anglies gebėjimas adsorbuoti organinius teršalus bei sunkiuosius metalus, efektyviau naudoti maistines medžiagas, yra toks pat, kaip ir aktyvuotos anglies, o kai kuriais atvejais net geresnis (Yue, Cui, Lin, Li, & Zhao, 2017). Kenksmingų medžiagų adsorbavimo mechanizmas priklauso nuo anglies fizikinių ir cheminių savybių ir terpės, kurioje jie veikia (Lu et al., 2012). Be to, tokio adsorbento kaina yra gerokai mažesnė (Kong et al., 2013). Pirolizės anglis, gauta iš nuotekų dumblo, yra anglies mineralo adsorbentas su didele mineralų oksidų koncentracija.

Fizikinės ir cheminės nuotekų dumblo anglies charakteristikos priklauso nuo žaliavai naudojamo nuotekų dumblo ir pirolizės proceso parametrų. Pirolizės proceso metu didžiausią įtaką daro temperatūros parametrai, kadangi nuo temperatūros priklauso ne tik produktų pasiskirstymas (dervos, dujos, pirolizės anglis), bet ir jų savybės (H. Yuan et al., 2013; Y. Yuan et al., 2013). Kuo didesnė pirolizės temperatūra, tuo mažiau anglies pagaminama. Tokios anglies mikrostruktūra efektyviau absorbuoja vandenį ir teršiančias medžiagas lyginant su žemose temperatūrose pagaminta nuotekų dumblo anglimi. Taip pat aukštoje temperatūroje pagaminta dumblo pirolizės anglis suriša sunkiuosius metalus, kurie buvo nuotekų dumble. Kai proceso metu palaikoma aukšta temperatūra, dumblo pirolizės anglis praranda didelę dalį organinių junginių. Tokios nuotekų dumblo anglies sorbcinės savybės didėja, kadangi pasikeičia dumblo anglies pH, paviršiaus forma, terminis stabilumas ir sunkiųjų metalų kiekis. Dumblo anglies paviršiaus ploto didėjimas, didėjant pirolizės temperatūrai, aprašytas ir įrodytas moksliniuose tyrimuose (Park, Lee, Ryu, & Park, 2014; H. Yuan et al., 2015). Pirolizės proceso metu keičiasi cheminė nuotekų dumblo struktūra, dėl to kinta ir paviršiaus plotas, mikro-, ir makro porų santykis. Paviršiaus ploto savybėms neigiamą įtaką daro ir didelis nuotekų dumblo peleningumas. Paviršiaus morfologiją veikia ne tik temperatūra, dumblo savybės, bet ir pats nuotekų dumblo apdorojimo procesas nuotekų valymo įrenginiuose, temperatūros kėlimo greitis pirolizės metu ir išlaikymo laikas reaktoriuje. Keičiant šiuos parametrus, keičiasi ir dumblo anglies paviršiaus plotas.

Vienas svarbiausių ir dažniausiai naudojamų būdų yra dumblo anglies pritaikymas kaip adsorberio, kuris valo vandenį nuo teršiančių medžiagų. Norint padidinti dumblo anglies efektyvumą, reikia ją aktyvinti, t.y. aktyvuoti sorbcinę talpą arba didinti paviršiaus plotą. Dažniausiai taikomi du metodai: fizikinis ir cheminis. Proceso metu dumblo pirolizės anglis paverčiama į aktyvotą pirolizės anglį. Aktyvuotos anglies sorbcinės savybės yra gana universalios ir gali būti pritaikytos neorganiniams ir organiniams junginiams pašalinti, tokiems kaip

sunkieji metalai, organiniai dažikliai ir kitos toksiškos medžiagos (T. Chen et al., 2014; Libra et al., 2011). Aktyvuotos nuotekų dumblo anglies paviršiaus plotas gali siekti apie $360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, kai komerciniais tikslais gaminama aktyvuota pirolizės anglis turi $500\text{--}1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ paviršiaus plotą. Nustatyta, kad aktyvuota nuotekų dumblo pirolizės anglis gerai išvalo termocheminiuose procesuose susidariusius H_2S ir NO_x (Fonts et al., 2012).

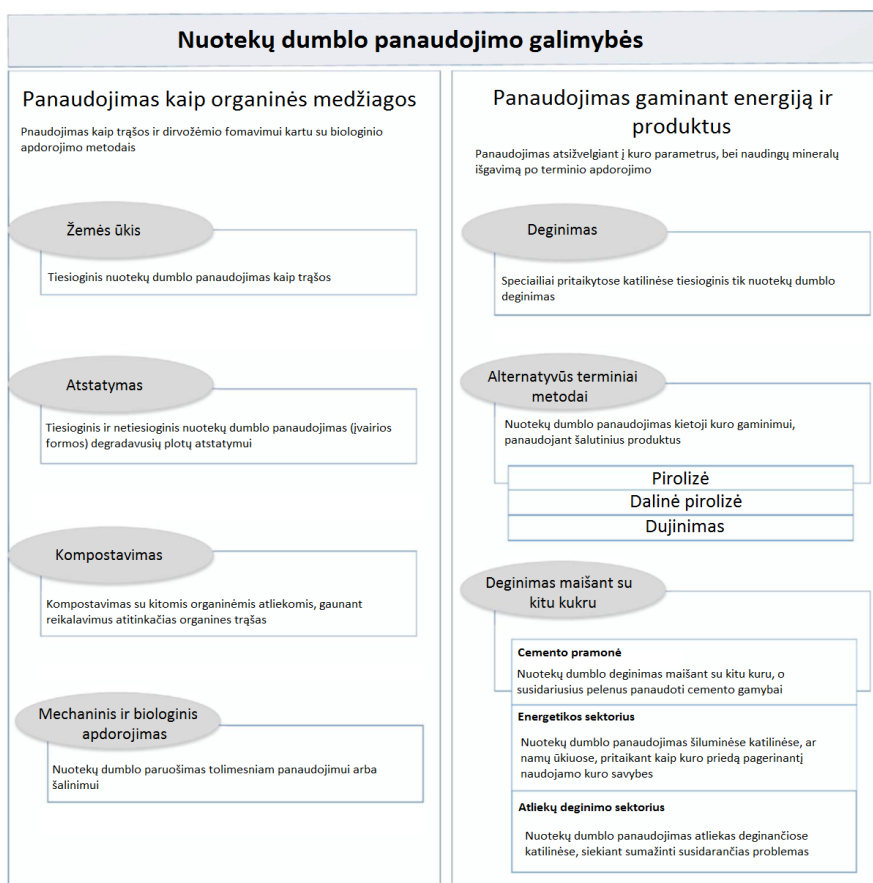


1.11 pav. Nuotekų dumblo anglies aktyvavimas fizikinio aktyvavimo metu (Gil-Lalaguna et al., 2014)

Fizikinio aktyvavimo metu (1.11 pav.) pirolizės anglis yra veikiamas aktyvavimo agentais (CO_2 arba garu). Cheminio aktyvavimo metu dumblo pirolizės anglis impregnuojama arba sumaišoma su chemiškai aktyvuotais agentais. Kaip aktyvacijos agentai dažniausiai naudojami kalio druskos, natrio hidroksidas, magnio, kalcio arba cinko chloridai. Impregnuotos arba sumaišytos medžiagos termiškai apdorojamos inertinėje aplinkoje esant skirtingoms temperatūroms ir atsižvelgus į įdėtą medžiagą. Vienos pakopos cheminio aktyvavimo procesas yra įmanomas sausos pirolizės metu, kai žaliavinė medžiaga paduodama į reaktorių kartu su aktyvavimo agentu, o gautas mišinys yra sumaišomas ir pirolizuojamas (Libra et al., 2011).

1.5. Nuotekų dumblo ir dumblo anglies panaudojimas energetinėms plantacijoms tręšti

Per pastaruosius dešimtmečius dumblo panaudojimo galimybės Europoje gerokai kito. Iki 1998 m. miestų nuotekų dumblas buvo šalinamas jūrose (išpilant į vandenį). Kaip alternatyva buvo pasirinktas deginimas (be energijos gavimo) arba laikymas sąvartynuose. Nuo 1998 m. įsigaliojo Europos teisės aktai (Bielińska, 2016), kurie draudžia nuotekų dumblą išpilti jūrose, o vežimas į sąvartynus, pagal šiuos teisės aktus, turi būti palaipsniui mažinamas. Šiuo metu didžioji dalis susidarančio nuotekų dumblo panaudojama kaip organinė medžiaga arba energijai ir produktams gaminti, atitinkamai 58 % ir 27 %. Dumblo panaudojimas pastaruoju metu labai išplito, o taikomos technologijos (1.12 pav.) vis plačiau naudojamos (European Commission, 2017).



1.12 pav. Nuotekų dumblo panaudojimas (Kacprzak et al., 2017)

Lietuvoje tik ketvirtadalis viso susidariusio dumblo yra panaudojamas įvairiems tikslams. Didžiausia dalis kaupiama nuotekų dumblo saugojimo aikštelėse, todėl kyla problema, kaip jį panaudoti. Priešingai nei Lietuvoje, nuotekų dumblas energetinių želdinių plantacijoms tręšti plačiai naudojamas Suomijoje 100 %, JAV 60 %, Prancūzijoje 60 %, Vengrijoje, Švedijoje 25 %, Kanadoje ir Lenkijoje. Atlikti tyrimai rodo, kad šiose šalyse nuotekų dumblas gali būti panaudotas, norint pagerinti trumpos apyvartos energetinių želdinių plantacijų produktyvumą, nedarant žymesnio poveikio aplinkai (Mo, Armstrong, & Ockleston, 2001).

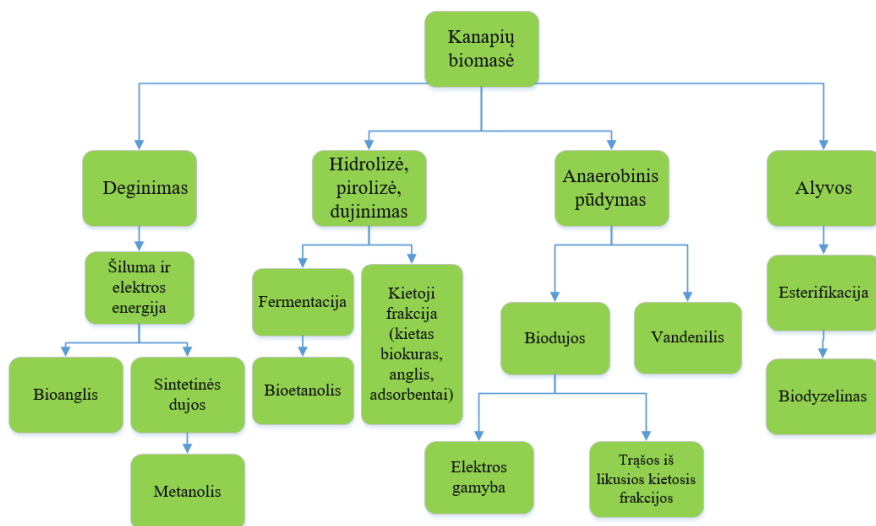
Dumblo naudojimą žemės ūkyje nusako Europos bendrijos direktyva (86/278/EEB, 1986), kuri reglamentuoja dirvožemio ir žmonių apsaugą nuo nepageidaujamų medžiagų. Naudojant dumblą žemės ūkyje, vadovaujantis šia direktyva, susiduriama su socialinėmis ir techninėmis kliūtimis. Pagrindinė techninė kliūtis yra ta, jog dumblas susidaro išstisus metus, o direktyva jo

naudojimą žemės ūkyje leidžia tik vieną arba du kartus per metus. Lietuvoje auginant energetines kultūras, per metus gali būti paskleidžiama (įterpiama ar pan.) iki 33 t/ha dumblo (sausomis medžiagomis), o pažeistoms teritorijoms rekultivuoti – iki 100 t/ha (LAND-20-2005, 2016). Dumblo norma gali būti didinama tuo atveju, kai tręšimo plane įrodomas normos didinimo pagrįstumas ir saugumas aplinkai. Bet kokių atveju, patręštos teritorijos dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais negali viršyti DLK (didžiausių leistinų koncentracijų), tai turi būti įrodyta skaičiavimais arba eksperimentinių tyrimų rezultatais, pateiktais tręšimo plane (LAND-20-2005, 2016).

Didžiausią įtaką energetinių augalų tiesioginiam biomasės prieaugiui daro tręšimui naudojamas nuotekų dumblo kiekis. Nustatyta, kad toks poveikis yra iki tam tikro nuotekų dumblo kiekio, po to augalų augimas, vystymasis ir biomasės prieaugis pradeda mažėti. Tyrimais nustatyta, kad didžiausią įtaką energetinių augalų biomasės prieaugiui daro nuotekų dumble esantis azotas, fosforas ir kalis (Borkowska & Molas, 2013; Kołodziej et al., 2015). Pastebėta, kad kalio kiekio nuotekų dumble ir dumblo anglyje nepakanka energetinių augalų augimo poreikiams patenkinti. Dėl šios priežasties kalis į nuotekų dumblą ir dumblo anglį yra pridedamas su trąšomis.

Tyrimai parodė (Okieimen, 2011), kad tręšimui naudojant nuotekų dumblą, be energetinių augalų biomasės prieaugio ir gebėjimo kaupti sunkiuosius metalus, taip pat aktualus sunkiųjų metalų tirpumas ir biologinis prieinamumas. Minėti veiksniai yra labai svarbūs, nes augalai turi „šaknų barjerus“, kurie slopina ar net sustabdo tam tikrų sunkiųjų metalų (Pb, Cr, Ni, Cu, Hg) ir daugelio organinių mikroelementų įsisavinimą. Išimtis yra Cd ir Zn elementai, kuriuos augalai saugo dėl gebėjimo įsisavinti dideles šių medžiagų koncentracijas (Amaducci, Zatta, Raffanini, & Venturi, 2008). Svarbu, kad augdamas augalas pasisavintų iš dirvožemio (fitoekstrakcija) kuo didesnius kiekius sunkiųjų metalų (Marcela Mihoc, Georgeta Pop, 2012).

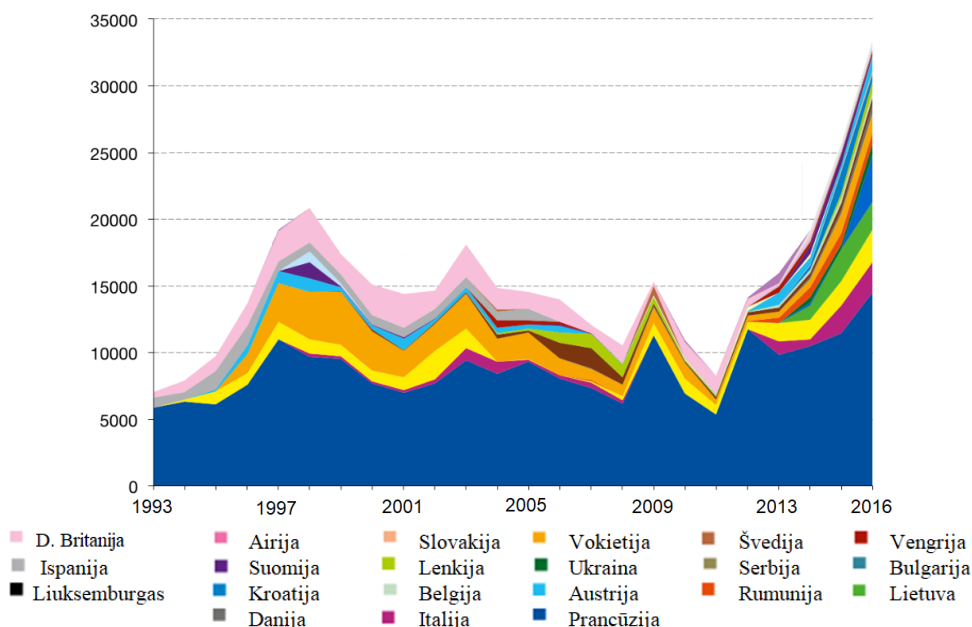
Dėl iškastinio kuro atsargų mažėjimo vis dažniau naudojami atsinaujinantys energijos ištekliai. Pastaruoju metu kalbama apie energetinių augalų potencialo didinimą šiame sektoriuje. Dažniausiai argumentuojama tuo, kad energetiniai augalai sumažina šiltnamio efektą sukeliančių dujų išsiskyrimą (net ir absorbuoja), gali augti ir nederlinguose dirvožemiuose. Tyrimais nustatyta, kad tokiam procesui tinkamiausios yra energetinės žolės, dažnai vadinamos fitoremediatoriais (Bielińska, 2016). Tai nauja ekologiška technologija, kuri naudojama dideliame sunkiųjų metalų kiekiui iš dirvožemio įsisavinti. Fitoremediacija yra natūralus procesas, nekenksmingas aplinkai, o taikomos technologijos kaina yra santykinai žema. Šis metodas yra labiau priimtinas nei fizikiniai ar cheminiai sunkiųjų metalų šalinimo metodai, nes išsaugo natūralias dirvožemio savybes ir priklauso nuo pirminės energijos (Ullah, Heng, Munis, Fahad, & Yang, 2015). Tokio tipo energetiniai augalai gali būti naudojami tokioms bioenergijos rūšims pagaminti, kaip skystas arba kietas kuras (pvz., 1.13 pav.) (Tuck, Glendining, Smith, House, & Wattenbach, 2006).



1.13 pav. Kanapių panaudojimo galimybės energetikoje (Rehman, Rashid, Saif, Mahmood, & Han, 2013)

Energijai gaminti gali būti naudojama pluoštinė kanapė (*Cannabis sativa L.*), kanapinių šeimos augalas, turintis mažiau negu 0,2 % THC (tetrahidrokanabinolio). Tai plačiai paplitęs, didelį biomasės kiekį produkuojantis augalas, plačiai naudojamas ne maisto pramonės sektoriuje. Pluoštinės kanapės pasižymi labai ilgomis šaknimis (daugiau nei 1 m.) ir gali augti nederlinguose dirvožemiuose (Amaducci et al., 2008). Dėl šios savybės kanapės vis plačiau naudojamos kaip fitoremediatoriai. Nustatyta, kad Europos Sąjungoje auginama apie 29 % visų pasaulyje užauginamų kanapių, t.y. apie 35 000 ha (1.14 pav.). Kanapės auginimo plotų kaitos prognozės modeliai rodo, kad kanapės auginimas Europoje iš Pietų Europos zonų bus perkeltas į Šiaurės Europos zonas 2050–2080 metais (Ali et al., 2013). Tokią kanapės augimo plotų kaitą lems klimato kaita. Minėtu laikotarpiu klimato sąlygos Šiaurės Europos zonose bus tinkamiausios pluoštinei kanapei auginti (Barberá, Pélach, Pérez, Puig, & Mutjé, 2011).

Mokslinėje literatūroje nerandama daug tyrimų apie kanapių gebėjimą kaupti sunkiuosius metalus iš dirvožemio, esant didelėms jų koncentracijoms. Dėl informacijos stokos, tolesnis šio augalo panaudojimas yra ribotas (Citterio et al., 2003). Pluoštinei kanapei, kaip energetiniam augalui, būdingos šios savybės: efektyviai išnaudoja dirvožemį, biomasės prieaugis, yra nereiklios trąšoms, intensyviai slopina piktžolės vegetacijos laikotarpį bei didesnis sausos masės kiekis lyginant su kitomis žolinėmis kultūromis, kai nenaudojami pesticidai ar dirvožemio kokybės gerinimas (Lehmann et al., 2011; Li, Stuart, Li, & Parnas, 2010; Marcela Mihoc, Georgeta Pop, 2012; Prade, 2011).



1.14 pav. Pluoštinių kanapių plotų (ha) didėjimas Europoje 1993–2016 m (Cultivation of industrial hemp in Europe in 2016)

Kanapės gali būti auginamos įvairaus klimato zonose, aukštosiose vietovėse, esant skirtingoms dirvožemio ir oro sąlygoms (Barberá et al., 2011; Kreuger, Sipos, Zacchi, Svensson, & Björnsson, 2011), tačiau yra neatsparios užliejimui ir tankiam dirvožemiui. Taip pat svarbu yra užsėjimo tankumas, kai pasirinkus netinkamą tankumą sumažinamas pluoštinės kanapės biomės prieaugis ir jos kokybė. Pluoštinių kanapių biomės prieaugis priklauso ir nuo aplinkos sąlygų bei pasirinkto auginimo modelio (Struik et al., 2000). Kanapės dažnai sėjamos užterštose ar išekvotose vietovėse. Literatūroje aprašomi atvejai, kai kanapės auginamos buvusių kasyklų teritorijose, įvairiomis atliekomis užterštuose dirvožemiuose (Rehman et al., 2013).

Lietuvoje pluoštinės kanapės auginimas įstatymais įteisintas tik 2014 m. Lietuvos Respublikos pluoštinių kanapių įstatyme. Vadovaujantis šiuo įstatymu, Lietuvoje gali būti auginamos tik tokios pluoštinės kanapės, kurių sudėtyje tetrahidrokanabinolio koncentracija neviršija 0,2 %. Nuo įstatymo įsigaliojimo pastebima, kad ūkininkai nemažą dalį savo žemės plotų apseja kanapėmis, ir šie plotai kiekvienais metais palaipsniui didėja. 2014 m. šių augalų buvo auginama tik 1069,39 ha, o 2016 m. – jau 2453,84 ha. Pluoštinių kanapių plotas per du metus padidėjo daugiau nei dvigubai. Svarbu kuo daugiau sukaupti informacijos apie kanapių auginimo galimybes Lietuvoje taikant ir alternatyvias priemones jų biomės kiekiams padidinti. Viena tokių – nuotekų dumblo anglies panaudojimas, kuris padidintų biomės kiekius. Reikėtų atkreipti dėmesį, kad

pluoštinė kanapė, kaip žolinis augalas, pasižymi didele šilumine verte ir aukštomis pelenų lydymosi temperatūromis (1.8 pav.). Energetiniu požiūriu tai geras rodiklis, nes deginant tokį kurą, pagaminama daugiau energijos, negu deginant įprastinius žolinius augalus ir išvengiama šlakavimosi problemos katiluose, t.y. nereikia stabdyti technologinių procesų.

1.8 lentelė. Energetiniai kanapių ir kitų dažniausiai naudojamų biokuro rūšių parametrai (Rice, 2008)

Biokuras	Šilumingumas, MJ/kg		Pelenų lydymosi °C	
	Sauso viršutinis	Drėgno apatinis	SST, °C	FT, °C
Kanapės	18,5	13,4	~1240	~1420
Medienos	19,7	10,0	~1250	~1500
Šiaudai	18,0	13,0	~1000	~1250
Durpės	21,5	8,9	~1100	~1200

Nuotekų dumblo pirolizės anglis – galutinis pirolizės proceso produktas, kuris gali būti naudojamas energetinėms plantacijoms tręšti (Z. H. Wang, Chen, Song, & Zhao, 2012). Temperatūros pokyčiai turi įtakos dumblo anglies mikrostruktūroms susidaryti, specifiniam paviršiui formuotis ir ploto pokyčiams, sunkiųjų metalų kiekiui bei jų išplovimo ar stabilumo potencialui (Hossain, Strezov Vladimir, Chan, Ziolkowski, & Nelson, 2011). Pirolizės metu nemažai maistinių medžiagų pasišalina kartu su vandens garais ir dervomis, o likusi dalis nuotekų dumblo anglyje būna surišta aromatinuose junginiuose (Meng et al., 2014). Visi išvardyti parametrai daro labai didelę įtaką gaminamos anglies kokybei (Lehmann et al., 2011). Tačiau su nuotekų dumblo anglimi patekusių maistinių medžiagų pasiskirstymas dirvožemyje ne visiškai aiškus, todėl ši problema yra diskutuotina. Nerandama pakankamai informacijos, kaip energetiniai augalai geba kaupti sunkiuosius metalus iš nuotekų dumblo anglimi tręšto dirvožemio. Nėra aiškių dėsningumų, kaip energetiniai augalai kaupia sunkiuosius metalus iš nuotekų dumblo anglies, pagamintos esant skirtingoms pirolizės temperatūroms (Song, Xue, Chen, He, & Dai, 2014).

Nuotekų dumblo anglies naudojimas turėtų būti svarstomas kalbant apie aplinkos kokybės gerinimą, atsižvelgiant į adsorbcijos potencialą ir ekologiškumą (ypač svarbus faktorius – sunkieji metalai). Prieš pradėdant naudoti nuotekų dumblo anglį, būtina nustatyti sunkiuosius metalus. Tiriant pirolizės proceso metu iš nuotekų dumblo pagamintą anglį nustatyta (Van Wesenbeeck et al., 2014), kad Cu, Ni ir Zn išplovimas iš dirvožemio buvo mažesnis naudojant nuotekų dumblo anglį. Taip pat nustatyta, kad augalų gebėjimas pasisavinti Ni, Zn, Cd ir Pb sumažėjo dirvožemyje, kuriam tręšti buvo naudojama nuotekų dumblo pirolizės anglis lyginant su tokiomis pat nuotekų dumblo koncentracijomis, kurios buvo naudotos eksperimento metu (Méndez, Gómez, Paz-Ferreiro, & Gascó, 2012). Maistinių medžiagų kiekio, pH ar kitų dirvožemio rodiklių parametų pasikeitimas

ne visada parodo teigiamą arba neigiamą dumblo anglies įtaką. Maži nuotekų dumblo anglies kiekiai gali padaryti neigiamos įtakos derliui dėl azoto surišimo, kurį lemia didelės anglies koncentracijos.

Eksperimentiniai tyrimai su tradicinėmis žemės ūkio kultūromis, tręšimas nuotekų dumblo ir jo anglimi, dažniausiai vykdomi pasirenkant santykinai mažus kiekius ploto vienetui (Bielińska, 2016; Finnan & Burke, 2013). Todėl trūksta informacijos, kaip energetinių augalų parametrus, susijusius su biomasės prieaugiu ir sunkiųjų metalų kaupimu, gali paveikti dideli nuotekų dumblo anglies kiekiai. Atsiranda eksperimentinių tyrimų poreikis, kad būtų įvertinti ne tik energetiniai augalų parametrai, bet ir sunkiųjų metalų išplovimas, gauta nauda ar neigiamas poveikis dirvožemio kokybei. Išsamesni tyrimai leistų plėtoti tolesnį nuotekų dumblo anglies panaudojimą. Esant tokiems tyrimams, būtų galima teikti rekomendacijas nuotekų dumblo anglies panaudojimui energetiniams augalams tręšti, atsižvelgiant į dirvožemio tipą.

Moksliniais tyrimais nustatyta, jog tręšimui naudojant nuotekų dumblo anglį galima padidinti derliaus ar biomasės kiekį (McHenry, 2009), tačiau toks padidėjimas nėra garantuotas. Nustatyta, kad dumblo anglies naudojimas tręšimui, gali padidinti derlių arba biomasės kiekį, kai:

- mažo derlingumo ir derlinguose dirvožemiuose teigiamas biomasės prieaugio efektas nenustatytas (Kimetu et al., 2008);
- tręšiama atogrąžų, o ne vidutinio klimato dirvožemiuose (Sohi, Krull, Lopez-Capel, & Bol, 2010);
- naudojama kartu su azoto, fosforo ir kalio trąšomis arba su maistinės medžiagos atpalaiduojančiais priedais (Hossain et al., 2011);
- po pirolizės proceso nuotekų dumble lieka didesnis maisto medžiagų kiekis nei įprastai (ypač naudinga paukščių mėšlo pirolizės anglis) (Chan, Van Zwieten, Meszaros, Downie, & Joseph, 2008).

1.6. Fosforas, azotas, kalis

Nuotekų dumblo sudėtyje yra labai daug azoto ir fosforo, kurie susidaro nitrifikacijos ir denitrifikacijos procesų metu valant nuotekų dumblą. Dumble esantis azotas ir fosforas reikalingas augalams augti, todėl dumblas naudojamas kaip trąša.

Fosforo kiekis išleidžiamame vandenyje, išvalius nuotekas, yra ribojamas, todėl viršijus leistinas normas, toks vanduo yra papildomai valomas. Tokiu atveju naudojamas cheminis valymas su geležies oksidais arba biologinis fosforo pašalinimas. Šių procesų metu visas fosforas yra nusodinamas į nuotekų dumblą. Nusodintą fosforą naudojant geležies oksidus augalai sunkiai pasisavina, be to, taip nusodintą fosforą sunku išgauti. Biologiškai nusodintą fosforą augalai žymiai lengviau pasisavina, o jo išgavimas tampa paprastesnis (Rittmann, Mayer, Westerhoff, & Edwards, 2011).

Iš viso išgaunamo fosforo apie 16 % yra tiesiogiai sunaudojama žmogaus ir pašalinama kartu su nuotekomis. Nuotekose fosforo koncentracija gali svyruoti nuo 4 iki 16 mg/l (Rittmann et al., 2011). Pusė šio kiekio nusėda į nuotekų dumblo kietąją dalį, o kita pusė po nuotekų valymo pašalinama į paviršinius vandenis. Dėl mažėjančių fosforo išteklių pasaulyje, trąšų gaminimas iš likutinių nuotekų valymo produktų ateityje bus vis plačiau naudojimas.

Fosforas yra pagrindinė maistinė medžiaga, reikalinga augalams augti, o dirvožemyje jis yra nejudrios formos, dažniausiai aliuminio ir kalcio junginiuose, kuriuos sunkiai pasisavina augalai (Herzel et al., 2016). Todėl norint padidinti auginamų kultūrų derlių, būtina papildomai jas tręšti fosforu. Per metus augalai iš dirvožemio, kuris buvo tręštas nuotekų dumblo, gali pasisavinti per 50 % fosforo. Tyrimais įrodyta, kad dumble esantis fosforas gerokai praturtina šiuo elementu dirvožemį. Patręšus dirvožemį (pradinė fosforo koncentracija 2-4 mg/kg) nuotekų dumblo ar dumblo anglimi, fosforo koncentracija padidėjo iki 29-114 mg/kg (Mtshali, Tiruneh, & Fadiran, 2014).

Azotas į nuotekas patenka kartu su baltymais, kurie pašalinami iš žmogaus organizmo kaip metabolizmo šalutiniai produktai. Nuotekose azotas dažniausiai aptinkamas amonio (40 %), organinio azoto (60 %) arba nitritinio amonio (< 1%) forma. Nuotekose bendras azoto kiekis gali svyruoti nuo 20 iki 85 mg/l. Azotas skirtingomis formomis (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) gali būti labai pavojingas aplinkai. Dėl šios priežasties nuotekų valymo įrenginiuose turi būti sumažinta azoto koncentracija iki nustatytų normatyvų. Amonis pavojingas vandens augalijai ir gyvūnijai, dėl ištirpusio vandenyje deguonies sunaudojimo, nitratai gali sukelti vaikams mėlyno kūdikio sindromą ir kt. Biologinio valymo metu amonis paverčiamas į nitratą ir nitrifikuojančių bakterijų yra nusodinamas į nuosėdas, t.y. nuotekų dumblą. Anaerobinio pūdymo metu azoto kiekis bendrame nuotekų dumblo balanse dar padidėja; šio proceso metu sumažėja organinės dalies kiekis ir azoto dalis nuotekų dumble padidėja iki 4-5 %, (J.-P. Cao et al., 2013).

Azotas yra pagrindinė augalų augimo maistinė medžiaga, kadangi šis elementas yra pagrindinė baltymų ir nukleorūgščių sudedamoji dalis. Nustatytas tiesioginis teigiamas ryšys, kai derlius padidėja dėl nuotekų dumblo pridedamo kiekio. Azotas dažnai yra limituojantis veiksnys naudojant nuotekų dumblą kaip trąšą žemės ūkyje. Patręšus dirvožemį nuotekų dumblo ar jo anglimi, augalai iš karto pasisavina tik nedidelę dalį azoto. Palaipsniui dirvožemyje vykstant nuotekų dumblo ar dumblo anglies irimo procesui, azotas transformuojamas į augalams prieinamas formas (Mtshali et al., 2014).

Kalio kiekis nuotekų dumble svyruoja nuo 0,5 % iki 0,7 % K_2O forma sausoje masėje. Nuotekose kalio koncentracija svyruoja nuo 10 iki 30 mg/l. Kalio naudojimas žemės ūkyje padidina jo rezervą dirvožemyje, be to, kalis, kaip elementas, yra labai svarbus augalams augti.

Tačiau naudojant nuotekų dumblą ar jo produktus (dumblo pirolizės anglis) žemės ūkyje, išlieka tikimybė neigiamai veikti aplinką. Padidėjęs kalio kiekis gali būti lengvai išplaunamas į gruntinius vandenis, tačiau nenustatytas neigiamas

poveikis sveikatai ar aplinkai, dėl šios priežasties kalio koncentracijos nėra reglamentuojamos (Mulchandani & Westerhoff, 2016). Pastaruoju metu vis plačiau kalbama apie fosforo ir kalio išgavimo galimybes, nes šie elementai naudojami trąšų pramonėje (Kołodziej et al., 2015).

1.7. Sunkieji metalai

Sunkiųjų metalų kiekis nuotekų dumble tiesiogiai priklauso nuo sutekančių nuotekų iš įvairių šaltinių. Iki 80 % sunkiųjų metalų, esančių nuotekose, nuotekų valymo metu susikaupia nuotekų dumble (Van Wesenbeeck et al., 2014). Sunkiųjų metalų kiekį nuotekų dumble padidina pramonės ir gamyklų nuotekos, paviršinis vandens nuotėkis į surinkimo sistemą, pačios kanalizacijos sistemos būklė, namų ūkio infrastruktūros išdėstymas, nuotekų valymo būdo ir dirvožemio charakteristikos (Kroiss et al., 2008).

Nuotekų dumble, be augalams naudingų maistinių medžiagų ir didelės organinės medžiagos kiekio, yra susikaupęs didelis sunkiųjų metalų kiekis. Dėl padidintų sunkiųjų metalų (dažniausiai aptinkami Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Hg), koncentracijų (1.5 lent.), dumblo panaudojimas gali būti ribotas. Sunkieji metalai dumble yra judrios formos, todėl patekę į dirvožemį lengvai migruoja į gilesnius dirvožemio sluoksnius ir gali pasiekti požeminius vandenis arba su dirvožemio tirpalu juos gali pasisavinti augalai (Igwe, Nnorom, & Gbaruko, 2005; Planquart, Bonin, Prone, & Massiani, 1999). Aplinkos tarša sunkiaisiais metalais priklauso nuo geocheminių ir biocheminių procesų, kurie kiekvienam elementui yra skirtingi (Kabata-Pendias, 2004). Tarša sunkiaisiais metalais yra svarbi problema, nes pagal suminį Korte indeksą, kuris rodo pavojingumą gyvybei, sveikatai ir paveldimumui, sunkieji metalai užima vieną pirmųjų vietų tarp tokių ekologinių problemų, kaip pesticidai, rūgštūs lietūs, naftos išsiliejimo pasekmės, cheminių trąšų poveikis.

Sunkieji metalai yra ilgalaikiai teršalai, besikaupiantys dirvožemyje ir augaluose (1.9 lent.), tačiau natūraliu būdu negalintys iš jų pašalinti (Igwe et al., 2005). Jie skirstomi į būtinus ir žalingus organizmui. Žalingų metalų grupei priklauso Pb, Hg, Cd, Cr ir jie nereikalingi gyvų organizmų gyvybinėms funkcijoms palaikyti, o jų didelės koncentracijos yra pavojingos gyviems organizmams vystytis. Dėl šios priežasties nuotekų dumblo naudojimas skirtingose geografinėse platumose yra griežtai reguliuojamas. Taip siekiama išvengti sunkiųjų metalų prisisotinimo dirvožemyje ir augaluose. Mikroelementų (B, Fe, Cu, Co, Zn, Mo, Mn ar Se) trūkumas organizme, kaip ir jų perteklius, kenkia tiek augalams, tiek gyvūnams (Kroiss et al., 2008; Navas & Lindhorfer, 2005).

1.9 lentelė. Sunkiųjų metalų poveikis aplinkai (Kroiss et al., 2008)

Sunkusis metalas	Kaupimasis dirvožemyje	Mobilumas	Poveikis augalams	Rizikos laipsnis
Cd	Galimas	Didelis	Pavojingas	Didelis
Pb, Cr, Ni, Hg	Galimas	Minimalus	Nepavojingas	Vidutinis
Cu, Zn	Galimas ir pasireiškia naudojant trąšas	Cu žemas Zn didelis	Padidinamas naudojant trąšas, kitu atveju poveikis nenustatytas	Žemas

Pirolizės proceso metu sunkiųjų metalų kiekis iš nuotekų dumblo nepašalinamas taip, kaip organinių junginių. Dėl didelių sankaupų dirvožemyje bei maisto grandinėje, sunkieji metalai yra potencialiai toksiški, todėl jų koncentracijos yra ribojamos (1.10 lentelė).

1.10 lentelė. Foninės ir didžiausios leidžiamos (DLK) sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje (LAND-20-2005, 2016)

Dirvožemio granuliometrinė sudėtis	Foninės sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje, mg/kg						
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg
Smėliai, priesmėliai	15	0,15	30	8,1	12	26	0,075
Priemoliai, moliai	15	0,2	44	11	18	36	0,1
	Didžiausia leidžiama sunkiųjų metalų koncentracija (DLK) dirvožemyje, mg/kg						
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg
Smėliai, priesmėliai	50	1,0	50	50	50	160	0,6
Priemoliai, moliai	80	1,5	80	80	60	260	1,0

Mokslinėje literatūroje plačiai aprašomi sunkiųjų metalų kiekiai nuotekų dumblo anglyje po nuotekų dumblo, gyvulinės kilmės atliekų ir komunalinių atliekų pirolizės. Tyrimais nustatyta, jog metalų kiekiai nuotekų dumblo ir gyvulinės kilmės atliekų anglyje yra gerokai mažesni lyginant su nustatytomis sunkiųjų metalų koncentracijomis komunalinių atliekų anglyje (Libra et al., 2011). Tyrimais nustatyta, jog pirolizės proceso metu iš reaktoriaus pašalinami metalai (pvz., Hg, Cd, Se), kurių virimo temperatūra yra sąlyginai žema, o metalų (pvz., Pb, Ni, Cu, Zn, Sr), kurių aukšta virimo temperatūra, didesnės koncentracijos nustatomos nuotekų dumblo anglyje (Herzel et al., 2016; Trinh et al., 2013; Van Wesenbeeck et al., 2014).

Pirolizės metu sunkieji metalai efektyviausiai pašalinami iš nuotekų dumblo, o didžioji dalis metalų po pirolizės transformuojasi į nuotekų dumblo anglį (F. Chen et al., 2015). Mokslinėje literatūroje (Huang & Yuan, 2016) galima rasti įvairių tyrimų suvestinių, kuriose skelbiama, kad sunkiųjų metalų mobilumas, apdorojus nuotekų dumblą, gerokai sumažėja anglyje.

Nors nuotekų dumblo pirolizės tyrimai atliekami vis plačiau, pakankamai duomenų nėra sukaupta apie elementų pasiskirstymą. Būtina toliau vykdyti tyrimus ir sukaupiti kuo daugiau žinių apie sunkiųjų metalų pasiskirstymą ne tik nuotekų dumblo anglyje, bet ir kituose pirolizės produktuose.

1.8. Darbo uždavinių formulavimas ir autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką

Literatūros apžvalgoje išnagrinėti trys pagrindiniai nuotekų dumblą apibūdinantys aspektai: apdorojimo ir panaudojimo galimybės, fizikinės ir cheminės nuotekų dumblo savybės, terminių produktų, kaip žaliavos, panaudojimo galimybė energetikoje, žemės ūkyje ir miškininkystėje. Daugiausia dėmesio skirta sunkiųjų metalų koncentracijų kiekiui po nuotekų valymo susidarančiame nuotekų dumble. Tokią apžvalgą lėmė tai, kad nuotekų dumblo kiekiai gerokai didėja, o jo panaudojimą stabdo padidintos sunkiųjų metalų koncentracijos. Todėl tik nedidelė nuotekų dumblo dalis panaudojama kaip produktas, atliekami eksperimentiniai energetinių miško plantacijų tręšimo tyrimai. Visa kita kaupiama saugojimo aikštelėse arba sąvartynuose. Mokslo darbuose pateikiamos kitų šalių nuotekų dumblo panaudojimo praktikos, problemų sprendimo būdai bei gaunama nauda iš taikomų technologijų. Apžvelgtuose darbuose plačiai nagrinėjama sunkiųjų metalų problematika, jų pasiskirstymas terminių procesų produktuose ir susidariusių produktų tolesnės naudojimo galimybės. Iš tyrimų matyti, kad nėra pakankamai patikimos informacijos apie sunkiųjų metalų pasiskirstymą pirolizės produktuose. Apibendrinus tyrimų rezultatus matyti labai plati gautų rezultatų sklaida, nors tyrimai atliekami tomis pačiomis sąlygomis. Darbuose neįvertintas elementų pasišalinimas su pirolizės dujomis. Nėra tyrimų, kuriuose būtų nagrinėjami šarminių žemių ir šarminių metalų pasiskirstymas pirolizės produktuose. Lietuvoje nėra duomenų apie pluoštinės kanapės auginimo perspektyvas naudojant nuotekų dumblą tręsimui bei jo anglį, nes kanapių auginimas įstatymais įteisintas tik 2014 m.

Apžvelgus literatūrą, nuspręsta tirti nuotekų dumblo panaudojimą, įvertinus sunkiųjų metalų, šarminių žemių ir šarminių metalų bei nemetalų pasiskirstymo dėsningumus šia seka: nuotekų dumblas → pirolizės produktai (dumblo pirolizės anglis, dervos, kondensatas, sintetinės dujos) → dirvožemis → pluoštinė kanapė: šaknys, stiebas, lapai (2.1 pav.). Tyrimams pasirinktas mažo miesto Šilutės nuotekų dumblas. Lyginant su kitais Lietuvos miestais, šio miesto nuotekų dumble vyrauja sąlyginai mažesnės sunkiųjų metalų koncentracijos. Perspektyvoje yra galimybė tokį nuotekų dumblą ir jo pirolizės anglį panaudoti žemės ūkyje tręšiant energetines plantacijas. Pluoštinė kanapė pasirinkta kaip potencialus energetinis

augalas, pasižymintis dideliu biomasės prieaugiu ir gebėjimu kaupti sunkiuosius metalus iš dirvožemio.

Įvertinus kitų mokslininkų darbus ir gautus rezultatus, nutarta atlikti šiuos eksperimentinius tyrimus:

- Džiovinimo ir anaerobiškai pūdyto nuotekų dumblo pirolizės tyrimas 850 °C temperatūroje, fiksuojant susidarančių produktų išeigą pagal masės dalį, bei momentinę susidarančių dujų sudėtį. Tyrimas įgalins nustatyti susidarančių kietųjų, skystųjų ir dujinių pirolizės produktų kiekius.
- Elementų sudėties nustatymas nuotekų dumble ir dumblo pirolizės produktuose, siekiant įvertinti sunkiųjų metalų, šarminių žemių ir šarminių metalų bei nemetalų pasiskirstymo, prisotinimo ir išgavimo dėsningumus.
- Pluoštinių kanapių auginimo eksperimentas laboratorinėmis sąlygomis tręšimui naudojant 25, 50, 100 ir 200 t/ha nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglies normas, siekiant įvertinti tręšimo įtaką biomasės prieaugiui ir biometriniais parametrams.
- Elementų sudėties nustatymas atskirose pluoštinės kanapės dalyse – šaknyse, stiebe, lapuose, siekiant įvertinti kanapių gebėjimą iš dirvožemio pasisavinti sunkiuosius metalus, šarminius žemių ir šarminius metalus bei nemetalus.

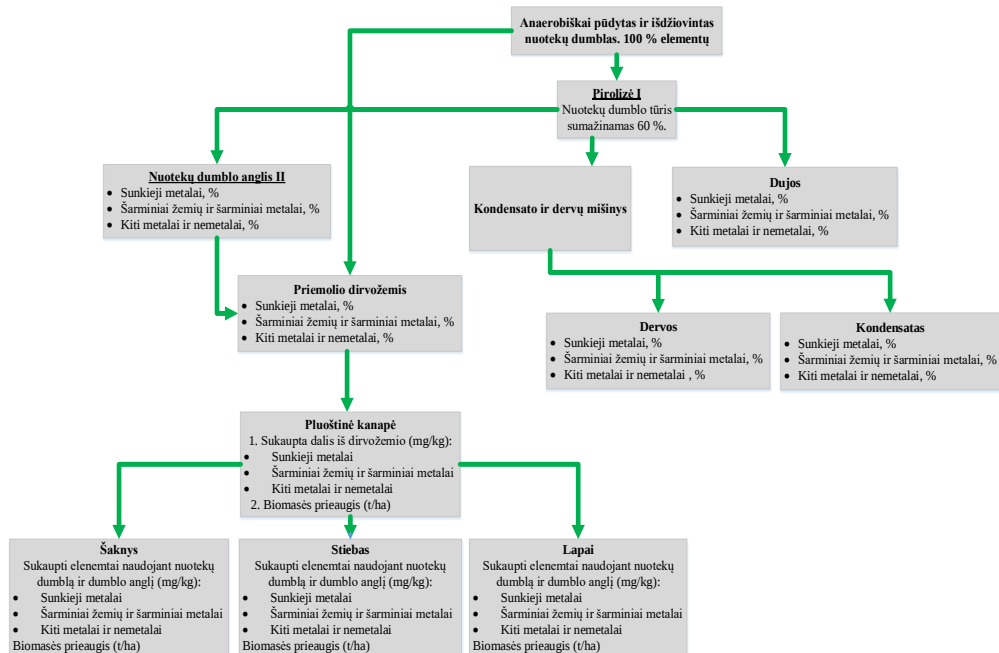
Kadangi tiesioginį nuotekų dumblo panaudojimą stabdo didesnės teršiančių medžiagų koncentracijos, atlikus tyrimą ir įvertinus gautus rezultatus paaiškės sunkiųjų metalų migracijos dėsningumai, rodantys būdingą jų užsilaikymą pasirinktame nuotekų dumblo panaudojimo kelyje.

Disertaciniame darbe atlikta mokslinės literatūros analizė, susijusi su nuotekų dumblo kiekiais ir jo chemine sudėtimi, galimybėmis panaudoti terminiuose produktuose, o susidariusius produktus panaudoti kitose srityse kaip žaliavą. Disertacijos rengimo metu autorius surinko nuotekų dumblo mėginius iš didžiųjų Lietuvos vandenvalių sistemų. Įvertinęs jų kokybę, išsamesniems tyrimams pasirinko Šilutės nuotekų dumblo mėginius. Tam tikslui suprojektavo ir sukonstravo pirolizės standą, kuriame vykdė nuotekų dumblo terminį skaidymą. Gautą nuotekų dumblo anglį panaudojo eksperimentiniams pluoštinės kanapės auginimo tyrimams. Siekdamas įvertinti sunkiųjų metalų, šarminių žemių ir šarminių metalų bei nemetalų pasiskirstymo dėsningumus, autorius atliko nuotekų dumblo, dumblo pirolizės produktų, pluoštinės kanapės dalių (šaknys, stiebas, lapai) ir dirvožemio cheminius tyrimus. Pagal gautus eksperimento rezultatus nustatyti elementų migracijos dėsningumai vykdant darnaus nuotekų dumblo panaudojimo principą.

2. TYRIMŲ METODAI

Kadangi tiriamasis disertacijos darbas susideda iš dviejų dalių (I ir II), schemoje (2.1 pav.) žingsnis po žingsnio pateikiami vykdyti eksperimentiniai

tyrimai, kurie reikalingi iškeltiems uždaviniams išspręsti. Nuoseklūs tyrimų metodai pateikiami tolesniuose 2.1 ir 2.2 skyriuose.



2.1 pav. Pagrindiniai tyrimų žingsniai

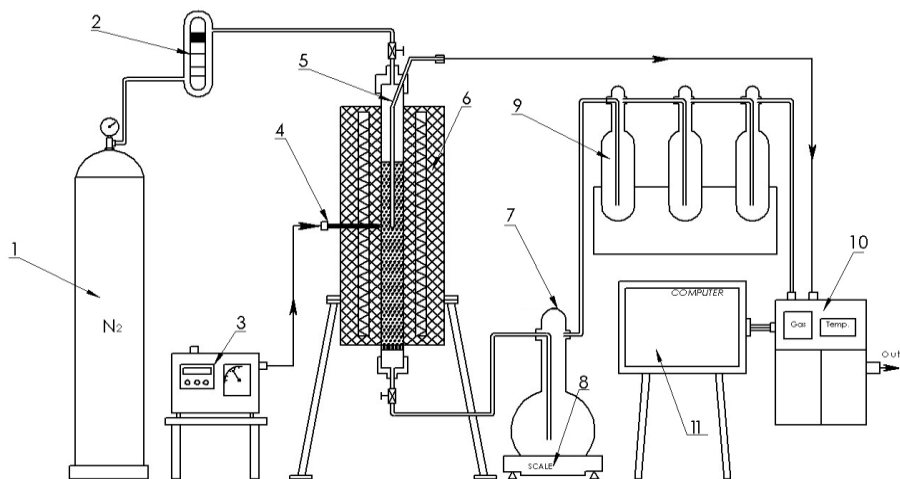
Pirmoje tyrimų dalyje nustatyti anaerobiškai pūdyto ir išdžiovinto nuotekų dumblo fizikiniai ir cheminiai parametrai. Šie tyrimai atlikti norint įvertinti nuotekų dumblo, kaip pradinės medžiagos, savybes. Daugiausia dėmesio skirta nuotekų dumblo elementų sudėčiai, kuri buvo suskirstyta į tris grupes: 1) sunkieji metalai, 2) šarminiai žemių ir šarminiai metalai 3) kiti metalai ir nemetalai. Po to sekė terminis nuotekų dumblo apdorojimas – pirolizė. Pirolizės proceso metu nuotekų dumblas buvo skaidomas inertinėje aplinkoje, mažinant jo tūrį. Po pirolizės proceso nustatytas susidariusių produktų dumblo anglies, dervų, kondensato ir dujų procentinis pasiskirstymas. Dumblo anglyje, dervose ir kondensate tyrimais nustatyti tų pačių elementų kiekiai, kaip ir pradinėje medžiagoje, t.y. nuotekų dumble. Po to minėtuose produktuose buvo skaičiuotas nustatytų elementų balansas. Įvertinus balanso skirtumus, nustatytas galimas pasirinktų elementų pašalinimas su dujiniais produktais.

Antroje tyrimų dalyje susidariusi nuotekų dumblo pirolizės anglis naudota pluoštinei kanapei auginti. Vertintas pluoštinės kanapės biomasės prieaugis, elementų pasisavinimas iš dirvožemio ir pasiskirstymas į atskiras kanapės dalis: šaknis, stiebus, lapus. Nustatytas tirtų elementų kaupimosi faktorius pluoštinės kanapės dalyse intensyvinant tręšimą nuotekų dumblo ir dumblo anglimi.

2.1. Pirolizės proceso tyrimai

2.1.1. Eksperimentinis pirolizės proceso stendas

Eksperimentinis pirolizės stendas buvo sukurtas Lietuvos energetikos instituto degimo procesų laboratorijoje. Stendas buvo modifikuotas ir pritaikytas šiam tiriamajam darbui.



2.2 pav. Pirolizės eksperimento stendas. 1. Azoto dujų balionas; 2. Rotametas; 3. Temperatūros reguliatorius; 4. Reaktoriaus termopora; 5. Nuotekų dumblo sluoksnio termopora; 6. Reaktorius; 7. Dervų ir kondensato mišinio surinkimo indas; 8. Svarstyklės; 9. Dujų plovimo indai (kondensatorius); 10. Dujų analizatorius; 11. Kompiuteris

Tyrimams atlikti buvo sukonstruotas vertikalaus tipo pirolizės reaktorius. Vidinis kameros skersmuo 5 cm, o ilgis 85 cm. Proceso temperatūra kontroliuojama naudojant termoporą, kuri yra pirolizės kameros reaktoriaus centre. Tyrimams pasirinktas anaerobiškai apdorotas ir išdžiovintas nuotekų dumblas iš Šilutės nuotekų valymo įrenginių. Pasirinkto dumblo dalelių dydis buvo nuo 5 iki 20 mm. Dėl šių savybių, pirolizės procesui vykdyti dumblas buvo naudojamas be papildomo apdorojimo. Džiovinto nuotekų dumblo granulės buvo pilamos į reaktorių jų mechanškai neapdorojus. Kiekvieno pakartojimo metu į reaktorių buvo pilama 300 ± 30 g nuotekų dumblo. Prieš eksperimentą azoto dujos buvo leidžiamos pro visą nuotekų dumblo sluoksnį 3 min., 4 l/min. greičiu tam, kad būtų pašalintas oras iš reaktoriaus ir dumblo sluoksnio. Toliau visas eksperimentas vyko inertinėje aplinkoje. Eksperimento metu temperatūros kėlimo greitis buvo $15 \pm 0,5$ °C/min., nustatyta darbinė temperatūra siekė 850 ± 5 °C. Pasiekus nustatytą eksperimento temperatūrą, procesas vykdomas 90 min. Pirolizės proceso metu susidariusios dujos buvo atvėsinaamos, o susikondensavę garai ir dervos surenkami

į stiklines taras. Nesusikondensavusių dujų H_2 , CO , CO_2 , CH_4 koncentracijos buvo nustatomos VISIT 03H analizatoriumi.

Inertinei aplinkai palaikyti eksperimento metu buvo naudojamas techninis azotas, kaip nešančios dujos, $6 \pm 0,2$ l/min. srautu. Srautas pasirinktas, kad užtikrintų susidarančių dujų išnešimą iš reaktoriaus proceso metu ir tuo pačiu metu nedarytų įtakos nusėdusių dalelių paviršiaus temperatūrai. Po kiekvieno eksperimento reaktorių išjungiamas ir paliekamas atvėsti iki kambario temperatūros. Atvėsus susidariusiems produktams (nuotekų dumblo pirolizės anglis, kondensato ir dervų mišinys), jie buvo surenkami, pasveriami, patalpinami į specialiai tam pritaikytas pakuotes tolesniems tyrimams. Susidariusios dujos nebuvo surenkamos, o jų kiekis apskaičiuotas pagal susidariusių produktų ir pradinės medžiagos (nuotekų dumblas) skirtumą.

Siekiant užtikrinti masės balanso ir gautų rezultatų patikimumą, eksperimentas tomis pačiomis sąlygomis buvo atliktas penkis kartus. Pateikti tyrimo rezultatai yra šių penkių matavimų aritmetinis vidurkis.

2.1.2. Bandiniai ir jų sudėtis

Laboratoriniai nuotekų dumblo mėginiai buvo atsitiktine tvarka imami iš didmaišių, kuriuose laikomas valymo įrenginiuose džiovintas nuotekų dumblas. Mėginiams paimti naudotas specialiai biriems produktams pritaikytas vamzdis su paeiliui atsidengiančiomis ertmėmis (2.3 pav.).



2.3 pav. Įrankis nuotekų dumblo mėginiams imti (Echantillonnage, 2010)

Po kiekvieno bandymo pusė susidariusios anglies buvo panaudota tolesniems fizikiniams ir cheminiams tyrimams, o kita pusė atidedama kanapės auginimo bandymui panaudoti. Surinktas kondensato ir dervų mišinys paliekamas nusistovėti. Dėl šio mišinio nehomogeniškumo susidarydavo du atskiri sluoksniai, t.y. viršuje nusistovėdavo dervos, o apačioje kondensatas. Galiausiai mišinys centrifuguotas ir atskirtas į atskiras frakcijas. Atskirtos dervos ir kondensatas tam tikromis porcijomis (apytiksliai 3 ml) paruoštos tolesniems tyrimams.

Didžioji dalis fizikinių ir cheminių parametrų nustatyta vadovaujantis standartų reikalavimais atgautajam kurui. Surinktų nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglies mėginių visuminė drėgmė nustatyta pagal CEN/TS 15414-1:2010 standarto reikalavimus. Nuotekų dumblo peleningumas (kietosios frakcijos kiekis) ir pirolizės produktų taip pat nustatytas pagal LST EN 15403:2011 standarto reikalavimus. Procentinė lakiųjų organinių junginių dalis nustatyta naudojant TGA 4000 įrenginį taikant TGA/DTA analizės metodą. Fiksuotos anglies kiekis nustatytas pagal skirtumą. Anglies, vandenilio, azoto ir sieros kiekis nustatytas naudojant Flash 2000 analizatorių. Anglis, vandenilis ir azotas nuotekų dumble ir

jo pirolizės produktuose nustatytas pagal LST EN 15407:2011 standarto reikalavimus. Deguonies kiekis apskaičiuotas pagal skirtumą. Chlоро ir sieros kiekis nustatytas naudojant jonų chromatografijos sistemą ISC-5000 DC, tyrimas atliktas pagal standarto LST EN 15408:2011 reikalavimus. Šilumingumas nustatytas naudojant automatinį IKA C5000 kalorimetrą pagal standarto LST EN 15400:2011 reikalavimus. Paviršiaus morfologija ir plotas nustatytas taikant SEM analizės metodus. Atliktų tyrimų rezultatai pateikti 3 skyriuje 3.1 lentelėje ir 3.4 paveiksle.

2.1.3. Elementų analizė

Surinkti nuotekų dumblo ir dumblo pirolizės produktai buvo mineralizuojami tam, kad būtų galima toliau pasirinktus elementus analizuoti. Pirmos mineralizacijos metu (mėginio kiekis 0,2–0,4 g) tiriamas mėginys buvo paruošiamas su 3 ml koncentruotos HNO_3 ir HF rūgšties bei 1 ml HCl . Paruošti mėginiai talpinami į mineralizatorių ir mineralizuojami 1 valandą ir 10 minučių (mineralizavimo parametrai: galia 800 W, slėgis 6MPa, slėgio kėlimo greitis 50 kPa/s). Mineralizavimo metu 10 min. buvo keliama temperatūra, 45 min. vykdomas pats mineralizacijos procesas (pagal nustatytus parametrus) ir 15 min. vėsinama. Po pirmos mineralizacijos mėginiai užpilami 18 ml boro rūgšties tirpalu (H_3BO_3), norint išvengti ir pašalinti fluorido toksiškumą ir vėl mineralizuojami tokį pat laiką (mineralizavimo parametrai: galia 800 W, slėgis 6MPa, slėgio kėlimo greitis 30 kPa/s). Po antros mineralizacijos tirpalai supilami į mėgintuvėlius ir praskiedžiami iki 50 ml tūrio dejonizuotu vandeniu. Nuotekų dumblo ir dumblo pirolizės produktų pasirinkti elementai (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Ti, V, Zn, Ba, Be, Se) analizuoti indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometru (ICP-OES) pagal LST EN 15410:2011 ir LST EN 15411:2011 standartų reikalavimus.

2.1.4. Elementų pasiskirstymo nustatymas

Eksperimento metu gauti rezultatai palyginti su kitų mokslinių darbų rezultatais. Duomenims palyginti bei apibendrinti buvo naudojami skaičiavimai pagal pateiktas formules. Pirmiausiai buvo apskaičiuotas absoliutus elemento kiekis AK (1) nuotekų dumble ir nuotekų dumblo pirolizės produktuose.

$$AK = \frac{k_p \cdot m_p}{1000} \quad (1)$$

čia: AK – absoliutus elemento kiekis pirolizės produkte, mg, k_p – elemento koncentracija pirolizės produkte, (mg/kg), m_p – produkto masė po pirolizės, kg.

Šie rezultatai panaudoti tolesniems elementų išgavimo EI (2) skaičiavimams pirolizės produktuose iš nuotekų dumblo.

$$EI = \frac{AK_p \cdot 100}{AK_{ND}} \quad (2)$$

čia: EI – elemento išgavimas pirolizės produkte, %, AK_p – absoliutus kiekis produkte mg, AK_{ND} – absoliutus kiekis nuotekų dumble, mg.

Ekspimento rezultatai palyginti su kitų autorių darbais, gauti rezultatai perskaičiuoti į santykinį prisotinimo faktorių SP (3).

$$SP = \frac{k_p}{k_{ND}} \quad (3)$$

čia: SP – santykinis prisotinimas, (bedimensinis dydis), k_p – elemento koncentracija pirolizės produkte, mg/kg, k_{ND} – elemento koncentracija nuotekų dumble, mg/kg (H. Yuan et al., 2013).

Elementų išgavimas susidariusiose dujose apskaičiuotas pagal skirtumą, kuris buvo nustatytas nuotekų dumblo anglyje, dervose ir kondensate. Atliekant elementų išgavimo skaičiavimus priimta, kad nuotekų dumble, kaip pradinėje medžiagoje, elementas sudaro 100 %.

$$EI_{(dujos)} = 100 - EI_{(dumblo\ pirolizės\ anglis)} - EI_{(dervos)} - EI_{(kondensatas)} \quad (4)$$

2.2. Nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglies panaudojimas kanapei (*Cannabis sativa L.*) auginti

2.2.1. Kanapės auginimas naudojant nuotekų dumblą ir nuotekų dumblo anglių

Kanapės po pirolizės auginamos laboratorinėmis sąlygomis tręšimui naudojant nuotekų dumblą ir nuotekų dumblo anglių. Nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglies kiekis tręšimui pasirinktas atsižvelgiant į LAND 20-2005 reikalavimus: „Lietuvoje auginant energetines kultūras, per metus gali būti paskleidžiama (įterpiama ar pan.) iki 33 t/ha, o pažeistų teritorijų rekultivavimui iki 100 t/ha dumblo (sausomis medžiagomis)“. Eksperimentui pasirinktos keturios skirtingos koncentracijos į hektarą: 1 – 25 t/ha, 2 – 50 t/ha, 3 – 100 t/ha, 4 – 200 t/ha ir dirvožemis be tręšimo (kontrolė). Reikia pažymėti, kad teisės aktuose reglamentuojami tik nuotekų dumblo kiekiai, o nuotekų dumblo anglies kiekis nereglamentuojamas. Siekiant įvertinti rezultatų sklaidą, auginant kanapes buvo takomi trys pakartojimai skirtingai dozuojant tręšimą.

Kanapių sėjimo ir auginimo tankumas pasirinktas pagal kitų mokslinių tyrimų duomenis. Atlikti Nyderlandų, Italijos ir Anglijos mokslininkų tyrimai rodo, kad sėjant kanapes nuo 30 iki 90 vienetų į kvadratinį metrą vegetacijos laikotarpio pabaigoje išauga praktiškai visos pasėtos kanapės. Sėjant nuo 180 iki

270 vienetų į kvadratinį metrą nustatyta, kad kanapės vegetacijos laikotarpiu stelbia viena kitą. Tokiu atveju vegetacijos laikotarpio pabaigoje iš pasėtų sėklų lieka apie 110-180 vienetų kvadratiniam metre (Struik et al., 2000). Šio tyrimo metu pasirinktas optimalus sėjimo tankumas – 65 vienetai į kvadratinį metrą. Kanapės buvo auginamos vazonuose (d – 20 cm, h – 20 cm), buvo sėjama po 2 kanapes į vazoną.

Eksperimentas vykdytas laboratorinėmis sąlygomis, klimatinėje kameroje. Eksperimento metu buvo palaikoma $21\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūra, o santykinė oro drėgmė siekė – 60 %. Šviesos intensyvumo $256\text{ }\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ trukmė svyravo nuo 10 h iki 14 h paros laikotarpiu. Visą auginimo laikotarpį (4 mėnesiai) kanapės buvo laistomos du kartus per savaitę. Eksperimento pabaigoje kanapės buvo išrautos ir atskirtos į tris dalis: šaknis, stiebą, lapus. Šaknys buvo nuplaautos vandeniu, kad būtų pašalintos esančios dirvožemio dalelės. Atskirtos dalys buvo išdžiovintos iki pastovios masės esant $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir paruoštos tolesniems tyrimams.

2.2.2. Elementų nustatymas dirvožemyje ir atskirose kanapės dalyse

Dirvožemyje ir kanapės dalyse buvo nustatomi elementai mėginius mineralizuojant. Pirmos mineralizacijos metu kanapės dalys (apie 1 mg) buvo mineralizuojamos užpilant biomasę 3 ml H_2O_2 , 8 ml HNO_3 ir 1 ml HF koncentruotomis rūgštimis. Dirvožemio mėginiai (apie 0,1 mg) buvo užpilami 2 ml H_2O_2 , 3 ml HNO_3 ir 2 ml HF koncentruotomis rūgštimis. Paruošti mėginiai talpinami į mineralizatorių ir mineralizuojami 1 valandą ir 10 minučių (mineralizavimo parametrai: galia 900 W, slėgis 6MPa, slėgio kėlimo greitis 50 kPa/s). Mineralizavimo metu 10 min. buvo keliama temperatūra, 45 min. vyko pats mineralizacijos procesas (pagal nustatytus parametrus) ir 15 min. vėsinimas. Po pirmos mineralizacijos kanapės mėginiai užpilti 10 ml boro rūgšties tirpalu (H_3BO_3), norint sumažinti fluoro dujų garavimą sudarant HBF_4 druską, dirvožemio 20 ml H_3BO_3 rūgšties tirpalu ir 10 ml dejonizuotu vandeniu (H_3BO_3), norint sumažinti fluoro dujų garavimą sudarant HBF_4 druską bei dejonizuotu vandeniu, kad būtų visiškai ištirpintas kalis vėl mineralizuojant tokį pat laiką (mineralizavimo parametrai: galia 900 W, slėgis 6MPa, slėgio kėlimo greitis 30 kPa/s). Po antros mineralizacijos tirpalai supilami į mėgintuvėlius ir praskiedžiami iki 50 ml tūrio dejonizuotu vandeniu.

Dirvožemio ir kanapės dalių elementai (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Ti, V, Zn, Ba, Be, Se) analizuoti indukuotos plazminės optinės emisijos spektrometru (ICP-OES) pagal LST EN ISO 16967 pagal LST EN ISO 16968 standartų reikalavimus. Kiekvienas mėginys tirtas trimis pakartojimais. Taip pat buvo patikrintas analizės metodo tikslumas (pateikta prieduose) vadovaujantis sertifikuota etalonine medžiaga CRM –BCR–129 šieno milteliais (etaloninių medžiagų ir matavimų institutas). Šio patikrinimo metu tiesiogiai įvertinama, kaip tiksliai nustatomas Ca, K, Mg, P, S, Zn elementų kiekis kanapės dalyse.

2.2.3. Elementų kaupimosi faktoriaus nustatymas

Bioakumuliacijos (kaupimosi) faktorius KF (Wilson & Pyatt, 2007) naudojamas augalo fitoekstrakcijos efektyvumui įvertinti, kuris apskaičiuojamas pagal lygtį (5), o metalo tarša atsiranda tik aktyvioje šaknų zonoje, viršutiniame dirvožemio sluoksnyje iki 30 cm (Major, 2010; Okieimen, 2011). Iš šios zonos augalas į atskiras dalis gali pasisavinti tam tikrą elemento kiekį, kuris apskaičiuojamas pagal formulę (6):

$$KF = \frac{Me_{augalo\ dalis}}{Me_{dirvožemis}} \quad (5)$$

čia: KF – bioakumuliacijos faktorius, (bedimensinis dydis), $Me_{augalo\ dalis}$ – elemento koncentracija pasirinktoje kanapės dalyje (šaknys, stiebas, lapai, mg/kg), $Me_{dirvožemis}$ – to paties metalo koncentracija dirvožemyje, mg/kg.

Kaupimosi faktorius KF parodo, kokius elementų kiekius iš dirvožemio geba pasisavinti augalas į skirtingas dalis. Šis faktorius nusako individualių elementų gebėjimą kauptis tam tikrose dalyse, neatsižvelgiant ar tręšimui naudojamos didelės, ar mažos koncentracijos. Pagal šį kriterijų nustatomos reikiamos nuotekų dumblo ar dumblo anglies normos didžiausiam biomasės kiekiui priaugti ir maksimaliai pašalinti pavojingas medžiagas (pvz., sunkieji metalai) iš dirvožemio. Kuo didesnė šio koeficiento vertė, tuo didesnius elementų kiekius iš dirvožemio gali pasisavinti augalas lyginant su pradiniu jo kiekiu dirvožemyje.

Vadovaujantis literatūra, kaupimosi faktorius augalo dalyse yra skirstomas į keturias grupes (Pachura, Ociepa-Kubicka, & Skowron-Grabowska, 2016):

- $KF < 0,01$ – augalas elemento nekaupia;
- $0,01 < KF < 0,1$ – žemas kaupimosi lygis;
- $0,1 < KF < 1,0$ – vidutinis kaupimosi lygis;
- $KF > 1$ – aukštas kaupimosi lygis.

Tręšimo įtaka elementų kaupimosi faktoriui nurodoma rodyklėmis, kurios kiekvienam elementui yra pateikiamos individualiai. Rodyklės nurodo, kokioms pluoštinės kanapės dalims būdingas tam tikras elemento kaupimosi faktorius naudojant nuotekų dumblą ir jo anglį. Remiantis šiais skaičiavimais galima įvertinti, kaip efektyviai ir kokį kiekį pluoštinės kanapės gali pasisavinti naudojant skirtingus nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglies kiekius iš dirvožemio. Naudojant tokias kanapes energijai gaminti (deginti) būtų žinoma, koks kiekis tam tikro elemento patenka į deginimo įrenginį. Energetiniu požiūriu tolesnis oro taršos ir tam tikrų elementų pasiskirstymo vertinimas būtų labai naudingas. Tam tikslui būtų galima sukurti algoritmą kiekvienam elementui individualiai nuo jo patekimo į dirvožemį, iki galutinio produkto susidarymo termocheminių procesų metu.

2.3. Rezultatų apdorojimas ir paklaidų skaičiavimas

Mėginių visuminė drėgmė M_{ar} , išreikšta masės dalies procentais, apskaičiuojama pagal formulę (6) (LST EN 15414-1, 2011):

$$M_{ar} = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \quad (6)$$

čia: m_1 – tuščio padėklo masė, g, m_2 – padėklo ir mėginio masė prieš džiovinimą, g, m_3 – padėklo ir mėginio masė po džiovinimo, g, m_4 – pamatinio padėklo masė prieš džiovinimą, g, m_5 – pamatinio padėklo masė po džiovinimo, g. Rezultatas pateikiamas kaip dviejų matavimų vidurkis.

Bendrosios analizės mėginio drėgmė M_{ad} , išreikšta masės dalies procentais, apskaičiuota pagal formulę (7) (LST EN 15414-3, 2011):

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \quad (7)$$

čia: m_1 – tuščio indo su dangteliu masė, g, m_2 – indo su mėginiu ir dangteliu masė prieš džiovinimą, g, m_3 – indo su mėginiu ir dangteliu masė po džiovinimo, g. Rezultatas pateikiamas kaip dviejų matavimų vidurkis.

Visuminiai anglies, vandenilio, azoto, sieros ir deguonies kiekiai apskaičiuojami pagal formules (8-11) (LST EN 15407, 2011):

$$C_d = C_{ad} \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (8)$$

$$H_d = \left(H_{ad} - \frac{M_{ad}}{8,937} \right) \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (9)$$

$$N_d = N_{ad} \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (10)$$

$$S_d = S_{ad} \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (11)$$

čia: C_d , H_d , N_d , S_d – elementų kiekiai sausoje masėje, %, C_{ad} , H_{ad} , N_{ad} , S_{ad} – analizatoriumi nustatyti elementų kiekiai, %, M_{ad} – bendrosios analizės mėginio drėgmė, %.

Peleningumas A_d , išreikštas masės dalies procentais (LST EN 15403, 2011):

$$A_d = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (12)$$

čia: m_1 – tuščio tiglio masė, g, m_2 – bendra tiglio ir mėginio masė, g, m_3 – bendra tiglio ir pelenų masė, g, M_{ad} – bendrosios analizės mėginio drėgmės kiekis, %.

Apatinis šilumingumas (J/g) apskaičiuojamas pagal formulę (13) (LST EN 15400, 2011):

$$q_{V.net,d} = q_{v.gr,d} - 206 \cdot w(H)_d \quad (13)$$

čia: $q_{V.net,d}$ – sauso nuotekų dumblo arba nuotekų dumblo anglies apatinis šilumingumas, apskaičiuotas pagal formulę, J/g, $q_{V.gr,d}$ – sauso viršutinis šilumingumas, J/g.

Elemento kiekis mėginyje (mg/kg) apskaičiuotas pagal formulę (LST EN 15411, 2011):

$$w_i = \frac{(c_i - c_{i,0}) \cdot V}{m} \cdot \frac{100}{(100 - M_{ad})} \quad (14)$$

čia: c_i – elemento kiekis po mineralizacijos praskiestame tirpale, mg/l, $c_{i,0}$ – elemento kiekis praskiestame blanko tirpale, mg/l, V – po mineralizacijos praskiesto tirpalo tūris, ml, m – analizei naudoto mėginio masė, g, M_{ad} – bendrosios analizės mėginio drėgmė, %.

Eksperimentiniais tyrimais matuojami tam tikri fizikiniai dydžiai, kurie nusako objektų ar reiškinių esmines savybes. Atliekant tokius tyrimus, dažnai išmatuoti dydžiai skiriasi nuo tikrųjų matuojamųjų dydžių verčių. Šių verčių skirtumas vadinamas matavimo paklaida. Matavimo paklaidos skirstomos į sisteminės ir atsitiktinės. Nustatant matavimų patikimumą, būtina įvertinti matavimo rezultatų netikslumo įvertį – matavimo neapibrėžtį. Matavimo neapibrėžtis apibūdina sklaidą verčių, kurios priskiriamos matuojamam dydžiui.

Nuotekų dumblo pirolizės ir kanapės (*Cannabis sativa L.*) auginimo tyrimo rezultatai apdoroti Microsoft Excel (LEI licencija) programine įranga, pasinaudojant įdiegtomis neapibrėžties įvertinimo funkcijomis. Statistiniai skaičiavimai (15–21 formulės) atlikti pagal (Venclovienė, 2010) literatūrą.

Eksperimentiniuose tyrimuose matuojamąjį X dydį sudaro vertės $x_1, x_2, \dots, x_n$. Gautų dydžių aritmetinis vidurkis $\bar{x}$ apskaičiuojamas naudojant formulę:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (15)$$

čia: n – matavimų skaičius; x_i – i -ojo matavimo metu gauta matuojamojo dydžio vertė.

Po to apskaičiuojama išmatuoto rezultato vidutinė kvadratinė paklaida:

$$s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (16)$$

Eksperimentais išmatuoto dydžio X matavimo standartinė neapibrėžtis $s(\bar{x})$:

$$u(\bar{x}) = \frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}} \quad (17)$$

Eksperimentiniams rezultatams įvertinti pateikiamas matuojamojo dydžio įvertis $\bar{x}$ ir matavimo neapibrėžtis $u(\bar{x})$ esant tikimybei $p = 95\%$:

$$X = \bar{x} \pm u\bar{x} \quad (18)$$

Matuojamo dydžio X santykinė neapibrėžtis $\delta(X)$ išreiškiama:

$$\delta(X) = \frac{u(\bar{x})}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (19)$$

Vykdam eksperimentinius tyrimus, kiekvienas dydis matuotas ne mažiau kaip tris kartus. Visi darbo rezultatai pateikiami su matavimo rezultatų neapibrėžtumu.

Tiesinė elementų kaupimosi faktoriaus priklausomybė nuo tręšimui naudoto nuotekų dumblo ir dumblo anglies kiekio vertinta pagal koreliacijos r ir determinacijos R^2 koeficientus, kurie aprašomi formulėmis:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2][\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}} \quad (20)$$

čia: y_i – kito parametro i -ojo matavimo metu gauta matuojamojo dydžio vertė, $\bar{y}$ – kito parametro matuojamo dydžio verčių aritmetinis vidurkis. Tai bedimensinis dydis, kintantis nuo -1 (stiprus neigiamas tiesinis ryšys) iki $+1$ (stiprus teigiamas tiesinis ryšys). Silpnas tiesinis ryšys, jei $|r| \leq 0,3$, vidutinio stiprumo tiesinis ryšys, jei $0,3 < |r| \leq 0,6$, ir stiprus tiesinis ryšys, jei $|r| > 0,6$. Pagal koreliacijos koeficiento dydį daromos išvados apie tręšimo įtaką elementams kauptis kanapės dalyse tręšiant nuotekų dumblo ir dumblo anglimi. Paprastosios tiesinės regresijos atveju determinacijos R^2 koeficientas yra koreliacijos koeficiento kvadratas:

$$R^2 = r_{xy}^2 \quad (21)$$

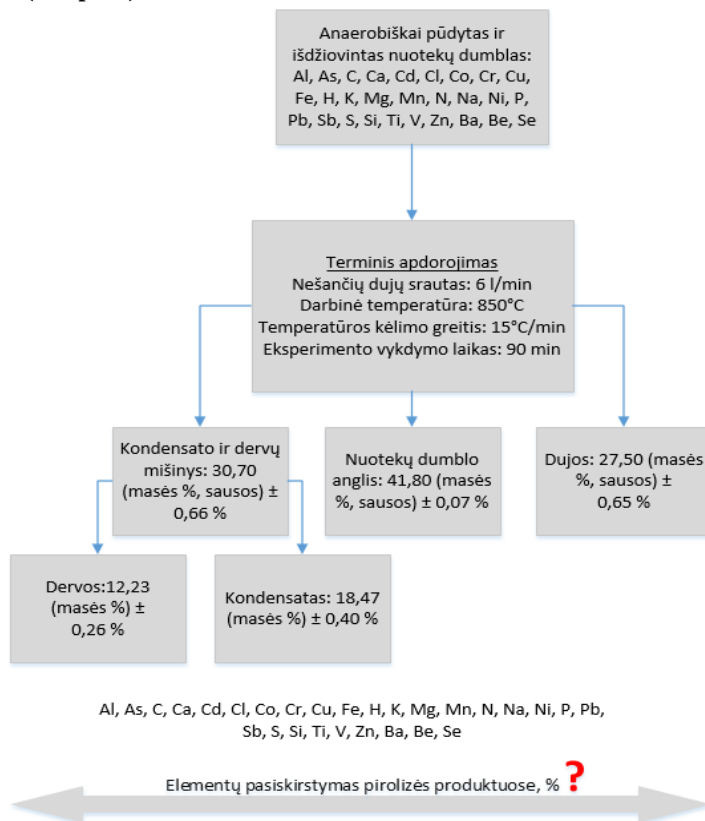
Determinacijos koeficientas parodo, kaip kinta priklausomas kintamasis dydis nuo nepriklausomo kintamojo dydžio. Šiuo atveju, kaip kinta tam tikro elemento kaupimosi faktorius (KF) pluoštinės kanapės dalyse, tręšimui naudojant skirtingą nuotekų dumblo ar dumblo anglies kiekį.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Pirolizės proceso tyrimų rezultatai

3.1.1. Pirolizės produktų išeiga

Pateikiame procentinį pirolizės produktų pasiskirstymą, apskaičiuotą pagal masės dalis (3.1 pav.).

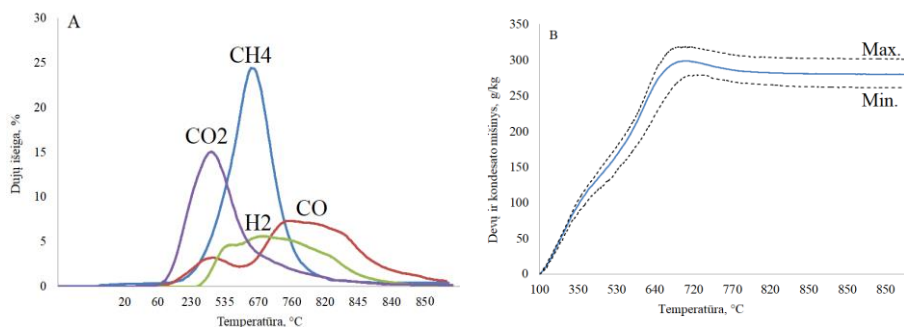


3.1 pav. Pirolizės produktų pasiskirstymas

Eksperimentiniais nuotekų dumblo pirolizės bandymais nustatyta, kad didžiąją dalį pirolizės produktų sudarė nuotekų dumblo pirolizės anglis. Dumblo anglies sausos masės kiekis bendrame susidariusių produktų balanse sudarė $41,8 \pm 0,07$ %. Pradinis kondensato ir dervų mišinys bendrame pirolizės produktų pasiskirstyme sudarė $30,70 \pm 0,66$ %. Atskyrus kondensatą ir dervas į dvi atskiras frakcijas nustatyta, kad bendrame masės balanse kondensatas sudarė $18,47 \pm 0,40$ %, o dervų dalis buvo $12,23 \pm 0,26$ %. Šiame darbe nustatytas kondensato kiekis yra santykinai mažas, lyginant su literatūroje nurodytu 20–70 % kiekiu (Fonts et

al., 2012). Tokį nedidelį kondensato kiekį galėjo lemti tai, kad nuotekų dumblo drėgnumas buvo gana žemas ir siekė 9,84 %. Susidariusių dujų kiekis tiesiogiai nebuvo nustatytas. Procentinė susidariusių dujų išeiga apskaičiuota pagal skirtumą, įvertinant panaudotą nuotekų dumblo ir gautų produktų masių skirtumą. Skaičiavimais nustatyta, kad dujų išeiga šio tyrimo metu buvo $27,50 \pm 0,65$ %.

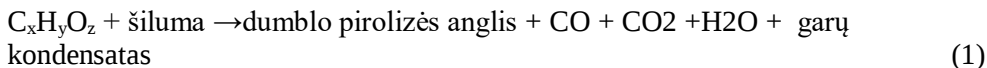
Susidarančių dujų sudėtis bei kondensato ir dervų mišinio formavimasis pirolizės proceso metu pateikiamas 3.2 ir 3.3 paveiksluose. 3.2 paveikslą grafike (A) pateikiamas CO_2 , CH_4 , H_2 ir CO dujų susidarymas pirolizės proceso metu. 3.2 paveikslą grafike (B) pavaizduotas kondensato ir dervų mišinio susidarymas vykstant pirolizės procesui ir tiesioginė temperatūros įtaka jo kiekiui. 3.3 paveiksle pateikiama bendra maksimalių dujų kiekių susidarymo schema esant būdingoms temperatūroms.



3.2 pav. Dujų (A), kondensato ir dervų mišinio (B) susidarymas pirolizės proceso metu

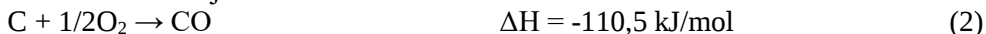
Džiovinoto nuotekų dumblo konversija į pagrindinius produktus – anglį, kondensato garus ir dujas pirolizės proceso metu aprašoma 1 lygtimi. Kondensato garai apibūdinami kaip dervų ir kondensato (vandens) mišinys. Šių produktų susidarymas žingsnis po žingsnio aprašomas eile reakcijų (1–9) (Chun, Ji, & Yoshikawa, 2013). Minėtomis lygtimis aprašomas dujų susidarymo eiliškumas skirtingais pirolizės etapais, kurių susidarymas pateiktas 3.2 pav. A dalyje.

Pagrindinė nuotekų dumblo pirolizės reakcija

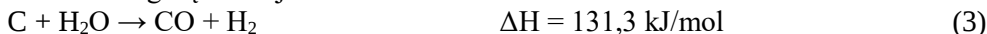


Dumblo anglies dujinimo reakcija

– Dalinė oksidacija:



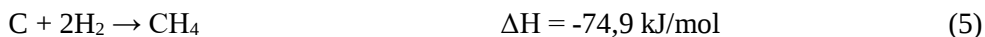
– Vandens garų reakcija:



– Boudouardo reakcija:

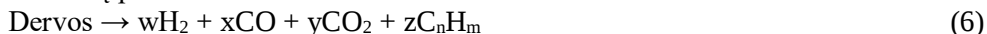


– Vandenilio dujinimo reakcija:



Dervų skilimo reakcija

– Dervų pirolizė:

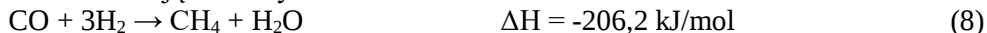


– Dervų dujinimas garu:

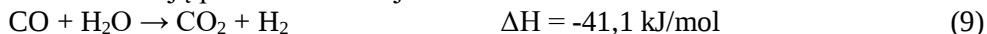


Dujų susidarymo reakcijos

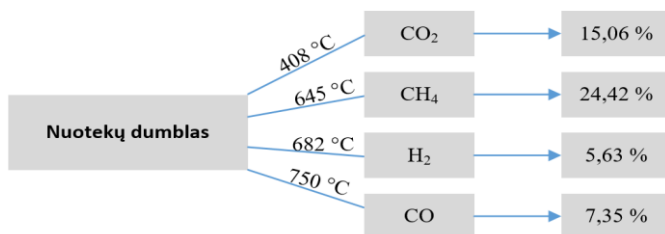
– Metano dujų susidarymas:



– Vandens dujų pakeitimo reakcija:



Vykstant pirolizės procesui, pirmiausiai pradėjo formuotis CO₂ dujos, kurių didžiausias kiekis nustatytas esant 408 °C temperatūrai ir siekė 15,06 tūrio % bendrame susidarančių dujų sraute. Šių dujų formavimasis gali būti aprašomas trimis reakcijomis: Bouduardo (4), dervų skilimo (6) ir vandens garų pakeitimo reakcijomis (9). Susidarančių CH₄ dujų pikas buvo pats didžiausias, jų susidarymas aprašomas vandenilio dujinimo reakcijos lygtimi (5) ir jau aprašytas dervų skilimo (6) reakcijos metu. Skylant pirolizės metu susidariusioms dervoms, susidaro įvairūs angliavandenilių dariniai, tarp jų ir minėtos metano dujos. Bendrame susidarančių dujų sraute CH₄ sudarė 24,42 tūrio % esant 645 °C temperatūrai. CO ir H₂ dujų susidarymas buvo gerokai mažesnis lyginant su CO₂ ir CH₄ dujomis. Be to, šių dujų susidarymo metu užfiksuoti du pikai, kurių pirmas mažesnis lyginant su antru. Pirmasis CO dujų pikas išryškėjo esant 420 °C temperatūrai ir sudarė apie 3,20 tūrio % bendrame susidarančių dujų sraute. Šio piko susidarymas aprašomas dalinės oksidacijos reakcija (2) ir vandens garų reakcija su anglimi (3). Antras anglies monoksido pikas nustatytas esant 750 °C temperatūrai ir siekė 7,35 tūrio % bendrame susidarančių dujų sraute. Šiame etape CO dujos formuojasi dervų pirolizės metu (6) vykstant reakcijai tarp dervų ir vandens garų (7). Pirmas vandenilio dujų pikas labai nežymus. Šiame etape vandenilio dujos formuojasi vykstant tai pačiai vandens garų reakcijai su anglimi (3). Vykstant šiai reakcijai, daugiausiai vandenilio susidaro esant 560 °C temperatūrai (apie 4,70 tūrio %). Antras vandenilio koncentracijos padidėjimas nustatytas esant 682 °C temperatūrai ir sudarė 5,63 tūrio % bendrame susidarančių dujų sraute. Šiame etape vandenilio dujos formuojasi vykstant dervų skilimo reakcijoms ir dujų susidarymo reakcijoms (6–9). Apibendrinant analizuojamų dujų susidarymą matyti, kad šio tyrimo metu buvo pagaminta daugiausiai CH₄ ir CO₂ dujų, o CO ir H₂ kiekis buvo gerokai mažesnis.



3.3 pav. Maksimalus dujų susidarymas, esant būdingoms temperatūroms pirolizės proceso metu

Pateikta dervų ir kondensato mišinio formavimosi tendencija rodo (3.2-B pav.), kad didėjant temperatūrai, susidarantys dervų ir kondensato mišinio kiekiai pasiskirsto platesniu intervalu. Intensyviausias kondensato ir dervų mišinio formavimasis nustatytas nuo 60 °C iki 500 °C. Būtent šiame temperatūrų intervale yra pats intensyviausias lakiųjų organinių junginių formavimasis, kadangi vyksta pagrindinės nuotekų dumblo organinių junginių termocheminės skilimo reakcijos (Gao et al., 2014). Iš grafiko matyti, kad pradinės kondensato ir dervų formavimosi temperatūros beveik identiškos, tačiau galutinės formavimosi temperatūros skiriasi gana smarkiai. Daugiausiai kondensato ir dervų mišinio susidarė reakcijos temperatūrai pasiekus 700 °C temperatūrą, tačiau po kelių minučių masė pradėjo mažėti. Nustatytas masės kritimas 18–20 g nuo bendros masės. Po šio kritimo masė stabilizuojasi ir atitinkamai nusistovi iki 285 g/kg. Šie masės nuostoliai pasireiškia dėl garavimo proceso, kadangi išeinančių dujų temperatūra yra didelė. Dėl šios priežasties dalis vandens ir lakiųjų organinių junginių pasišalina su dujomis.

3.1.2. Nuotekų dumblo ir pirolizės produktų sudėtis

Nuotekų dumblo charakteristikos, kaip pradinis tyrimų objektas, yra būtinas norint įvertinti pirolizės metu gautus produktus. Pradinė palyginamoji analizė parodo žaliavos ir produktų fizikinių ir cheminių parametrų santykį. Anaerobiškai apdoroto nuotekų dumblo ir pirolizės produktų charakteristikos pateikiamos 3.1 lentelėje. Pirolizės proceso metu gauta nuotekų dumblo pirolizės anglis pasižymi specifine chemine sudėtimi. Pelenų kiekis, lyginant su pradine medžiaga, nuotekų dumblo anglyje padidėja dvigubai, tai parodo, kad: 1) pirolizės metu labai maža dalis sunkiųjų metalų iš nuotekų dumblo pasišalina su dujomis ir skysčiais (3.2 lent.), 2) termocheminių reakcijų metu junginiai su anglimi sudaro angliavandenilius, kurie yra pagrindinis susidarantių dujų komponentas, 3) iš anglies junginių formuojasi aromatiniai angliavandeniliai, kurie nusėda su susidarantiomis dervomis (T. Chen et al., 2014).

3.1 lentelė Nuotekų dumblo ir pirolizės produktų parametrai

Parametras	Nuotekų dumbblas	Nuotekų dumblo pirolizės anglis	Dervos	Kondensatas
Pirminiai				
Anglis, %	32, 3 ± 1,26	25,97 ± 0,05	42,67 ± 1,44	7,88 ± 2,74
Vandenilis, %	5,04 ± 0,13	0,4 ± 0,04	5,36 ± 0,19	1,05 ± 0,02
Azotas, %	4,23 ± 0,42	1,3 ± 0,04	4,43 ± 0,05	2,36 ± 0,08
Siera, %	0,29 ± 0,04	0,04 ± 0,03	0,09 ± 0,03	0,03 ± 0,01
Deguo nis (pagal skirtumą), %	22,43	-	48,83	88,19
Chloras, %	0,16 ± 0,05	0,27 ± 0,14	0,08 ± 0,01	0,004 ± 0,03
Tiesioginiai				
Lakūs organiniai junginiai, %	39,55 ± 2,13	-	85,75 ± 1,40	5,90 ± 0,43
Fiksuota anglis, %	22,98	24,25	-	-
Pelenai, %	34,57 ± 0,04	71,41 ± 0,56	0,064 ± 0,01	0,05 ± 0,01
Drėgmė, %	9,84 ± 0,02	4,34 ± 0,02	10, 84 ± 0,05	93,87 ± 0,08
H/C	0,16	0,02	0,13	0,39
O/C	0,83	-	1,19	9,32
N/C	0,13	0,05	0,11	0,34
Šilumingumas, MJ/kg	13,5 ± 0,05	9,58 ± 2,82	33,05 ± 0,07	-

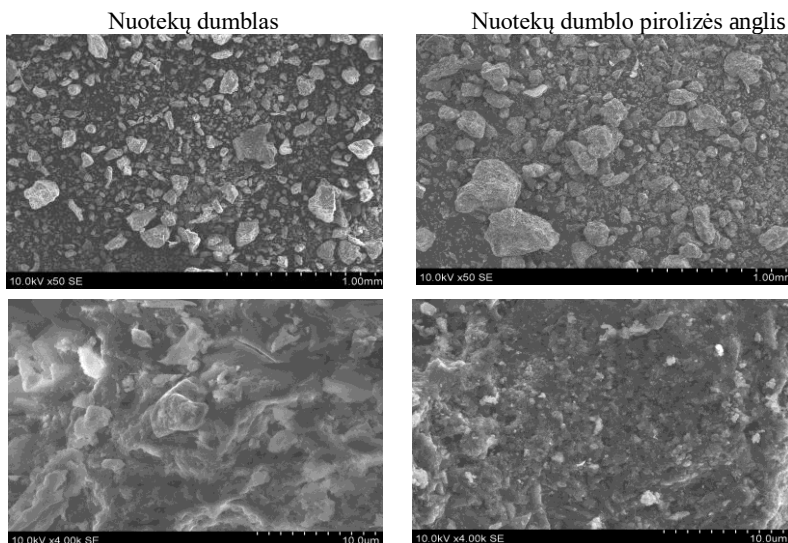
C, H, O, N pokyčiai ir jų santykių H/C, O/C, N/C pasiskirstymas rodo, kad pirolizės metu organinė dalis iš nuotekų dumblo pasišalina. Anglies kiekis, lyginant pradinę medžiagą ir jos produktus, skiriasi. Dumblo anglyje visuminės anglies kiekis sumažėja nežymiai, lyginant su nuotekų dumblo. Sumažėjimas nedidelis ir siekia 6 %, tai patvirtina faktą, kad mineralinė dalis nuotekų dumblo sudaro labai didelę dalį, kuri ir lieka kietojoje frakcijoje (Zielińska, Oleszczuk, Charmas, Skubiszewska-Zięba, & Pasieczna-Patkowska, 2015). Todėl po nuotekų dumblo pirolizės susidariusi anglis pasižymi dideliu peleningumu (3.1 lentelė). Taip pat matyti, kad susidariusioje dervoje anglies yra daug, todėl gautos dervos šilumingumas yra gerokai didesnis lyginant su kitais pirolizės produktais. Rezultatų analizė parodė, kad nedidelė dalis anglies junginių ir kietųjų dalelių pateko ir į kondensatą.

Po pirolizės H, N ir O kiekiai gerokai sumažėjo dumblo anglyje lyginant su pradine medžiaga. Šie elementai yra pagrindiniai dujų ir dervų komponentai. Dervose H ir N kiekis išliko praktiškai toks pats, koks ir buvo nuotekų dumblo. Deguonies kiekis padidėjo, o sieros kiekis sumažėjo dvigubai. Taip pat nustatyti nedideli N ir S kiekiai kondensate.

Chloro kiekis po pirolizės gerokai išaugo nuotekų dumblo anglyje. Tai lėmė sumažėjusi pradinės masės dalis, be to, chloras dumblo anglyje sudaro druskas su šarminiais žemių ir šarminiais metalais. Dervose ir kondensate chloro rasti tik pėdsakai.

Vertinant H/C, O/C, N/C pasiskirstymą, matyti dideli skirtumai. H/C santykis, kaip nuotekų dumblo skilimo parametras, visada yra mažesnis už 0,5. Susidariusioje dumblo anglyje šis santykis yra pats mažiausias, tai rodo stiprias jungtis tarp šių elementų. Pokyčiai tarp H/C ir O/C santykių rodo, kad dehidrogenacinė polimerizacija ir dehidratuota polikondensacija vyksta pirolizės metu, o šių procesų metu prarandamas deguonis ir alifatinis vandenilis (Zhou et al., 2016). N/C santykio pasiskirstymas yra panašus kaip H/C ir O/C. Lyginant su nuotekų dumblu, H/C ir N/C santykis dumblo anglyje ir dervose sumažėja, o kondensate padidėja. Pirolizės produktų O/C santykis, lyginant su nuotekų dumblu, gerokai padidėja nuo 1,43 dervose iki 11,23 kondensate.

Labai svarbu nustatyti gautos nuotekų dumblo anglies paviršiaus morfologiją ir plotą. Šių savybių analizė suteikia papildomos informacijos apie gauto produkto tolesnį panaudojimą (kaip dirvožemio komponentą). Atlikus SEM analizę nustatyta, kad dumblo anglies paviršiaus plotas buvo 54,40 m²/g. Taip pat pateikiama (3.4 pav.) nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglies paviršiaus morfologija padidinus 50 ir 4000 kartų. Iš nuotraukų matyti, kad yra daug skirtingų dydžių ir formų porų. Pagal Song et al., (2014) tyrimus nustatytas nuotekų dumblo ir dumblo pirolizės anglies morfologijos struktūros skirtumas: dumblo pirolizės anglis pasižymi dideliu skaičiumi įdubų ir keterų, o nuotekų dumblo paviršius pasižymi lygesniu paviršiumi ir nuožulniais kampais. Dėl didesnio įdubų ir keterų skaičiaus tokia dumblo pirolizės anglis pasižymi geresniu sąlyčiu su dirvožemio dalelėmis. Tokios anglies panaudojimas būtų naudingas dirvožemio maistinių medžiagų mainams (Lu et al., 2013).



3.4 pav. Nuotekų dumblo ir pirolizuotos nuotekų dumblo anglies (850 °C) paviršiaus morfologija

Mokslinėje literatūroje pateikiama pavyzdžių, kai didėja pirolizės temperatūra, didėja ir susidariusios anglies paviršiaus plotas, kinta mikro,- ir makro porų santykis (Park et al., 2014; H. Yuan et al., 2015). Dėl pasikeitusio paviršiaus ploto, kinta ir cheminė struktūra. Tačiau temperatūros pokytis pirolizės metu nėra vienintelis veiksnys, darantis įtaką paviršiaus morfologijai. Susidariusios anglies paviršiaus morfologijai labai didelės įtakos turi ir nuotekų dumblo peleningumas. Nustatyta, kad įtaką taip pat daro nuotekų dumblo apdorojimo technologija nuotekų valymo metu ir nuotekų dumblo išlaikymas reaktoriuje pirolizės proceso metu. Šių veiksmų pasikeitimas daro svarbų poveikį susidariusios anglies paviršiaus plotui (Agrafioti et al., 2013).

3.1.3. Elementų pasiskirstymas pirolizės produktuose

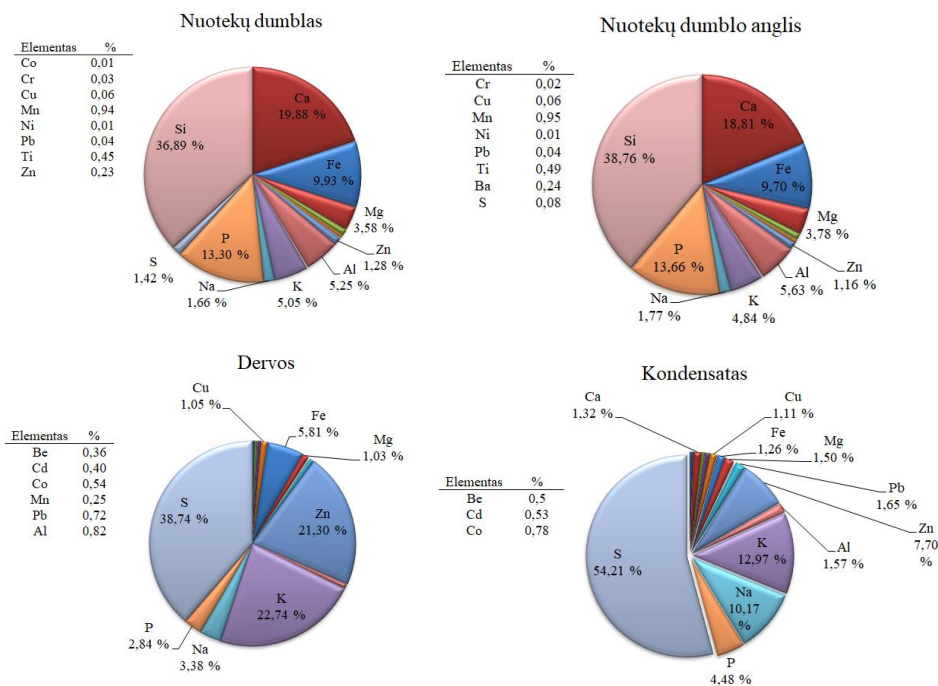
Tirtų elementų koncentracijų pasiskirstymas nuotekų dumble ir pirolizės produktuose pateikiamas 3.2 lentelėje, o procentinis šių elementų koncentracijų pasiskirstymas pateikiamas 3.4 paveiksle.

3.2 lentelė. Elementų koncentracijos nuotekų dumble ir nuotekų dumblo pirolizės produktuose

Elementas	Nuotekų dumblas, mg/kg	Nuotekų dumblo pirolizės anglis, mg/kg	Dervos, mg/kg	Kondensatas, mg/kg
Sunkieji metalai				
Cd	6,17 ± 11,99	< 0,01	9,15 ± 12,71	2,84 ± 9,86
Co	20,09 ± 16,73	18,85 ± 18,25	12,35 ± 14,12	4,20 ± 10,94
Cr	52,07 ± 2,31	85,06 ± 14,60	< 0,01	< 0,01
Cu	124,37 ± 11,54	263,50 ± 2,48	23,86 ± 11,65	5,96 ± 5,34
Fe	20266 ± 10,26	42240 ± 6,53	132,03 ± 10,16	6,78 ± 10,99
Mn	1918 ± 9,17	4127 ± 8,22	5,77 ± 17,56	1,37 ± 13,03
Ni	17,39 ± 17,13	38,17 ± 4,18	< 0,01	< 0,01
Pb	73,77 ± 13,73	165,70 ± 9,46	16,43 ± 16,53	8,85 ± 7,28
Ti	919,07 ± 9,21	2137 ± 4,47	< 0,01	< 0,01
Zn	2610 ± 11,72	5049 ± 0,24	484,23 ± 9,50	41,28 ± 4,49
Šarminiai ir šarminiai žemių metalai				
Ba	461,70 ± 3,80	1037,33 ± 0,78	< 0,01	< 0,01
Be	8,59 ± 18,22	13,11 ± 17,94	8,18 ± 17,04	2,66 ± 10,39
Ca	40566 ± 9,99	81866 ± 5,08	< 0,01	7,10 ± 14,80
K	10299 ± 5,22	21060 ± 4,14	516,90 ± 1,18	69,51 ± 1,42
Mg	7300 ± 8,46	16472 ± 4,69	23,45 ± 2,88	8,02 ± 1,22
Na	3388,50 ± 1,73	7715 ± 0,99	76,83 ± 6,91	54,53 ± 2,44
Kiti metalai ir nemetalai				
Al	10715 ± 3,23	24490 ± 0,78	18,54 ± 2,93	8,40 ± 2,76
Si	75295 ± 2,28	168733 ± 2,59	< 0,01	< 0,01
P	27150 ± 0,94	59470 ± 1,43	64,64 ± 2,79	24,03 ± 10,36
S	2900 ± 3,41	365,10 ± 3,56	880,57 ± 4,78	290,63 ± 9,73

Po nuotekų dumblo tyrimo, As, Sb, V, Se ir Hg elementų nebuvo nustatyta, todėl toliau šie elementai pirolizės produktuose neanalizuoti. Nustatytų elementų koncentracijos nuotekų dumblo anglyje buvo didesnės nei pačiame nuotekų dumble. Minėtų elementų koncentracijų padidėjimas nuotekų dumble yra tipinis. Tai lemia laipsniškas organinių junginių mažėjimas pirolizės metu, kai kartu su dujomis pasišalina C, H ir O elementai. Tyrimai parodė, kad pasirinktas nuotekų dumbas, pagal reglamentuojamų sunkiųjų metalų koncentracijas (1.5 lent.), nepasižymi didelėmis koncentracijomis. Pb, Cd, Cr, Cu ir Ni koncentracijos buvo nustatytos I ir II kategorijų ribose. Vienintelis elementas Zn buvo priskirtas III kategorijai. Panaši tendencija išliko ir nuotekų dumblo pirolizės anglyje. Išskirtas tik Cd, kuris nuotekų dumblo pirolizės anglyje buvo žemiau nustatymo ribos.

Elementų koncentracijos susidariusiose dervose ir kondensate buvo mažos lyginant su nuotekų dumblo anglyje nustatytomis koncentracijomis. Dervose žemiau nustatymo ribos buvo Ca, Cr, Ni, Ti, Ba ir Si elementai, o kondensate – Cr, Ni, Ti, Ba bei Si. Elementų pasiskirstymo vertinimas, ypač sunkiųjų metalų, rodo, kad didžioji dalis lieka nuotekų dumblo anglyje. Tik labai nedidelė dalis patenka į dervas ir į kondensatą.



3.5 pav. Procentinis elementų pasiskirstymas nuotekų dumble ir dumblo pirolizės produktuose. Lentelėse šalia diagramų pateikiamos elementų reikšmės, kurių koncentracijos intervalas yra 0,01 % ir 1 %

Analizė parodė, kad elementų koncentracijos nuotekų dumble pasiskirstė tokia tvarka: Si > Ca > P > Fe > Al > K > Mg > Na > S > Zn > Mn > Ti > Ba > Cu > Pb > Cr > Co > Ni > Be > Cd. Nors nuotekų dumblo anglyje beveik visų elementų koncentracijos padidėjo, tačiau pasiskirstymas išliko praktiškai kaip ir nuotekų dumble. Šį pasiskirstymą lėmė nuotekų dumblo organinių junginių skilimas ir transformavimasis į dujinius produktus. Elementai dervose pasiskirstė taip: S > K > Zn > Fe > Na > P > Cu > Mg > Al > Pb > Co > Cd > Be > Mn, o kondensate: S > K > Na > Zn > P > Pb > Al > Mg > Ca > Fe > Cu > Co > Cd > Be > Mn.

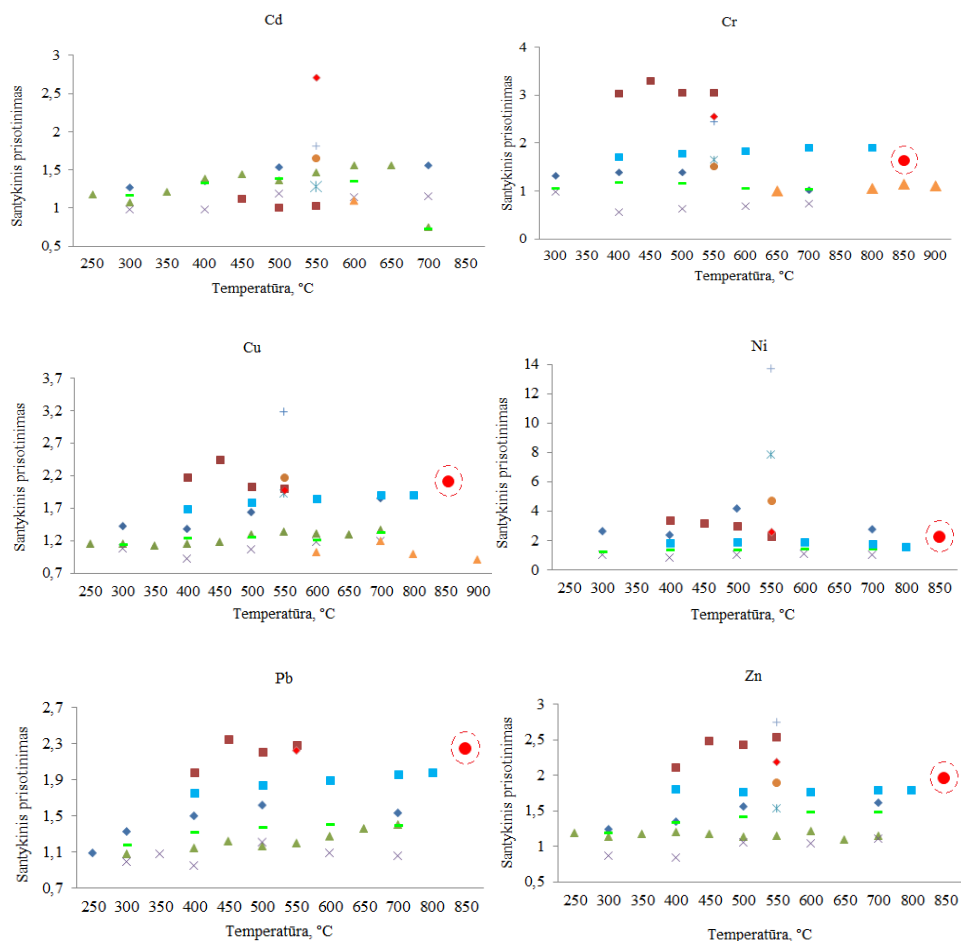
Vertinant procentinį elementų pasiskirstymą (3.5 pav.) matyti, kad didžiausią dalį nuotekų dumble ir dumblo anglyje sudaro pelenus formuojantys elementai Si (~37 %), Ca (~20 %), P (~13 %) ir Fe (~10 %). Dažniausiai reglamentuojamų Co, Cr, Cu, Ni ir Pb metalų pasiskirstymas bendrame masės balanse neviršijo 1 %, o Cd sudarė labai mažą dalį – tik 0.01 %. Nustatyta Zn koncentracija buvo daugiau nei 1 %. Procentinis elementų pasiskirstymas skystuosiuose pirolizės produktuose buvo visiškai kitoks nei kietojoje frakcijoje. Didžiausią dalį dervose sudarė S (39 %), K (23 %) ir Zn (21 %), o kondensate daugiausiai buvo S (54 %), K (13 %) ir Na (10 %). Sunkiųjų metalų dalis šiuose produktuose buvo taip pat maža, tačiau negu kietuosiuose produktuose Cu ir Pb procentinis pasiskirstymas skystuose produktuose gerokai padidėjo. Dervose ir kondensate vario ir švino dalis padidėjo atitinkamai po 18 ir 18-41 kartų.

3.1.4. Santykinis sunkiųjų metalų prisotinimas ir elementų išgavimas

Santykinis prisotinimo (angl. relative enrichment – RE) faktorius parodo elementų prisodrinimo bei nepastovumo laipsnį pirolizės proceso metu. Kai SP faktorius yra daugiau už 1, nuotekų dumblo pirolizės anglis yra praturtinama elementais, kai SP faktorius mažiau 1, nuotekų dumblo pirolizės anglis šiluminio proceso metu praranda dalį elemento (Hossain et al., 2011).

Šiuo atveju santykinis prisotinimo faktorius buvo nustatytas Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ir Zn. Būtent šių sunkiųjų metalų koncentracijos yra reglamentuojamos ES normatyviniu dokumentu (86/278 EEB) nuotekų dumble. Vadovaujantis šio dokumento reikalavimais, šalys–narės nustato savo šalių teisinį reglamentavimą, kaip panaudoti nuotekų dumblą žemės ūkyje. Pirolizės metu įvertinta naudojama temperatūra sunkiųjų metalų santykiniam prisotinimui. Atlikto tyrimo rezultatai palyginti su kitų mokslininkų rezultatais 3.6 pav.

Nejudančio sluoksnio pirolizės reaktoriai buvo naudojami visuose eksperimentiniuose tyrimuose, tačiau reaktorių tipai buvo skirtingi: infraraudonųjų spindulių krosnis, mikrobangų krosnelė, horizontalus kvarcinis ir keraminis reaktoriai. Taip pat nagrinėjamų pavyzdžių eksperimentinės sąlygos buvo nevienodos. Temperatūrų kėlimo greičiai, dujų srautas ir galutinės temperatūros buvo skirtingos. Toliau pateikiama temperatūros įtakos analizė SP faktoriaus kaitai.



◆ Mustafa K. Hossain et al., 2011, ■ X.D. Song et al., 2014, ▲ Y.D. He et al., 2010, ✕ Haoran Yuan et al., 2013, ✕ Mustafa K. Hossain et al., 2009(B), ● Mustafa K. Hossain et al., 2009(C), + Mustafa K. Hossain et al., 2009(M), ◆ Qinglong Xie et al., 2014, ▲ Chen Tan et al., 2014, - Haoran Yuan et al., 2015, ■ F. Chen et al., 2015, ● Atlikto tyrimo duomenys

3.6 pav. Santykinis sunkiųjų metalų Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ir Zn prisotinimas nuotekų dumblo anglyje po pirolizės proceso

Žymesnis SP faktoriaus padidėjimas nuo 450 °C iki 550 °C temperatūros matomas autorių X.D. Song et al. 2014, Xie et al. 2014 ir Hossain, Strezov, and Nelson (2009(M)) tyrimuose. Iš bendro konteksto išsiskiria Cr, Cu, Pb ir Zn elementų SP faktorius, kuris gerokai didesnis nei kitų nagrinėjamų autorių. Tokia plati SP faktoriaus sklaida gali būti grindžiama nevienodomis pirolizės proceso sąlygomis ir skirtingų savybių nuotekų dumblo. Įvertinus kitų darbų Cd santykinio prisotinimo kaitą matyti, kad didėjant pirolizės temperatūrai, SP faktorius taip pat

didėja. Šio tyrimo metu Cd koncentracija nuotekų dumblo anglyje buvo žemiau nustatymo ribos $<0,01$, nebuvo galima įvertinti SP faktoriaus aukštoje temperatūroje. Būtent pasirinkta aukšta ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$) pirolizės temperatūra ir galėjo paveikti gautus rezultatus, kadangi Cd virimo temperatūra yra $767\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elementų išgavimo (3.3 lent.) skaičiavimai parodė, kad didelė dalis Cd ($\sim 68\%$) iš nuotekų dumblo pirolizės metu pasišalina kartu su dujomis. Todėl nuotekų dumblo anglyje Cd nebuvo nustatyta, o dervose ir kondensate Cd koncentracijos buvo labai mažos.

Cu, Pb, Zn elementams nustatyta panaši SP faktoriaus tendencija. Didėjant pirolizės temperatūrai, didėja ir SP faktorius. Tačiau šio tyrimo SP rezultatai yra gerokai didesni lyginant su kitų tyrimų duomenimis, kadangi pasirinkta aukšta pirolizės temperatūra. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad šio tyrimo SP faktorius koreliuoja su Chen et al., (2015) tyrimo rezultatais.

Mokslinių tyrimų rezultatai rodo (3.6 pav.), kad Cu santykinis prisotinimo faktorius didėja nuo 1,15 esant 250°C , iki 1,8 prie 700°C . Šio darbo metu nustatytas SP vario faktorius buvo gerokai didesnis ir siekė 2,12. Taip pat matyti, kad švino SP faktoriaus didėjimas tiesiogiai priklauso nuo temperatūros. Didėjant temperatūrai, didėja ir SP faktorius. Esant $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, SP faktorius nustatytas 1,09, o padidėjus temperatūrai iki 700°C , jau siekia 1,5. Šio tyrimo rezultatai rodo, kad papildomai pakėlus pirolizės temperatūrą 150°C , švino SP faktorius padidėja žymiai ir siekia 2,25. Todėl daroma prielaida, kad pirolizės temperatūra yra pagrindinis parametras, kuris tiesiogiai lemia pirolizės produktų savybes ir jų pasiskirstymą. Dėl aukštesnės temperatūros suskaidomi sudėtingesnės struktūros organiniai junginiai, nuotekų dumblo anglies masė sumažėja, o elementų santykinė koncentracija didėja (Trinh et al., 2013). Tokia pat tendencija nustatyta ir cinko SP faktoriui, t.y. temperatūros padidėjimas pirolizės proceso metu padidina Zn santykinį prisotinimo faktorių nuo 1,18 prie $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ iki 1,61 prie $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tyrimo metu gautas santykinis Zn prisotinimo faktorius esant $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ padidėjo nežymiai lyginant su literatūroje pateiktu SP faktoriumi esant $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cr ir Ni elementų SP faktoriaus kaita didėjant pirolizės temperatūrai nėra nuosekli. Iš pateiktų rezultatų (3.5 pav.) matyti, kad temperatūrai pakilus virš $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, bendras SP faktoriaus lygis mažėja. Šio tyrimo metu, kai pirolizės temperatūra pakeliama iki $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, chromo SP faktorius buvo 1,63 o nikelio – 2,2.

Nustatyta, kad išgaunant sunkiuosius metalus iš nuotekų dumblo pirolizės metu, įtakos turi virimo taško temperatūra ir jų atitinkamos formos, sudarytos su chloru ir siera – chloridai išgaruoja lengviau, sulfidai sunkiau (H. Yuan et al., 2013). Vykdamas pirolizės procesą aukštoje temperatūroje ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$), didžioji dalis pelenus formuojančių elementų (Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, P ir Si) ir sunkiųjų metalų (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) sukonzentruojami nuotekų dumblo anglyje. Šiame darbe analizuotų elementų (Al, As, C, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, H, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, Sb, S, Si, Ti, V, Zn, Ba, Be ir Se) išgavimas nuotekų dumblo anglyje, dervose ir kondensate pateikiamas 3.3 lentelėje.

Po pirolizės proceso eksperimento, esant $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, didžioji dalis sunkiųjų metalų (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Ti) liko nuotekų dumblo anglyje. Šių sunkiųjų

metalų išgavimas svyravo nuo 39,51 % iki 95,29 %. Panaši tendencija nustatyta šarminiams žemių ir šarminiams metalams Be, Ca, Mg, Ba, K, Na, šių metalų išgauta nuo 63,93 % iki 98,03 %. Šie rezultatai parodo minėtų elementų stabilumą pirolizės proceso metu esant aukštai temperatūrai. Kitų metalų ir nemetalų Al, Si, C, Cl, H, N, P, ir S išgavimas svyravo labai plačiu intervalu nuo 3,63 % (vandenilio) iki 99,85 % (silicio).

3.3 lentelė. Elementų išgavimas pirolizės produktuose: nuotekų dumblo anglyje, dervose, kondensate ir dujose

Elementas	Nuotekų dumblo pirolizės anglis (masės %, sausos)	Dervos (masės %)	Kondensatas (masės %)	Vidurkių suma, %	Vidurkių suma + standartinių nuokrypių suma, %	Galimai dujose, %
Sunkieji metalai						
Cd	> 0,01	14,77 ± 2,37	13,32 ± 1,37	28,10	31,83	68,17
Co	39,51 ± 8,23	7,03 ± 3,15	5,23 ± 2,34	51,77	65,49	34,51
Cr	66,39 ± 6,40	> 0,01	> 0,01	66,39	72,78	27,22
Cu	80,15 ± 4,62	2,24 ± 0,90	1,39 ± 0,51	83,77	89,80	10,20
Fe	92,10 ± 5,73	0,08 ± 0,05	0,01 ± 0,004	92,20	97,97	2,03
Mn	92,63 ± 7,15	0,03 ± 0,02	0,02 ± 0,01	92,68	99,86	0,14
Ni	95,29 ± 3,82	> 0,01	> 0,01	95,29	99,11	0,89
Pb	84,76 ± 7,84	3,35 ± 0,50	3,12 ± 0,40	91,23	99,97	0,03
Ti	93,82 ± 3,00	> 0,01	> 0,01	93,82	96,82	3,18
Zn	82,11 ± 6,20	1,66 ± 0,81	0,45 ± 0,19	84,22	91,43	8,57
Šarminiai žemių ir šarminiai metalai						
Ba	98,03 ± 1,46	> 0,01	> 0,01	98,03	99,49	0,51
Be	63,93 ± 7,47	11,31 ± 4,35	9,86 ± 3,38	85,09	100,29	-0,29
Ca	84,68 ± 11,36	>0,01	0,01 ± 0,003	84,69	96,05	3,95
K	88,52 ± 2,40	0,42 ± 0,08	0,21 ± 0,05	89,15	91,68	8,32
Mg	92,53 ± 6,72	0,03 ± 0,02	0,04 ± 0,02	92,61	99,37	0,63
Na	97,41 ± 2,44	0,26 ± 0,04	0,23 ± 0,03	97,90	100,41	-0,41
Kiti metalai ir nemetalai						
Al	99,12 ± 1,48	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,02	99,14	100,65	-0,65
Si	99,85 ± 0,35	> 0,01	> 0,01	99,85	100,20	-0,20
C	34,86 ± 3,14	11,67 ± 0,65	4,84 ± 0,24	51,36	55,40	44,60
Cl	85,98 ± 1,91	4,34 ± 0,80	0,51 ± 0,003	90,83	93,55	6,45
H	3,63 ± 0,09	8,22 ± 0,73	3,59 ± 0,98	15,44	17,25	82,75
N	16,30 ± 3,94	7,48 ± 1,47	11,12 ± 0,97	34,90	41,29	58,71
P	95,59 ± 3,15	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,001	95,63	98,78	1,22
S	5,75 ± 0,73	2,36 ± 0,19	2,14 ± 0,30	10,25	11,47	88,53

Elementų išgavimas iš dervų ir kondensato, lyginant su jų išgavimu iš dumblo anglies, buvo labai žemas. Sunkiųjų metalų išgavimas iš dervų svyravo nuo 1,66 % (Zn) iki 7,03 % (Co) ir nuo 0,45 % (Zn) iki 5,23 % (Co) iš kondensato. Šiuo atveju Cr, Ni ir Ti išgavimas nebuvo nustatytas, kadangi jų koncentracijos

buvo žemiau nustatymo ribos. Šarminių žemės ir šarminių metalų išgavimas, lyginant su sunkiaisiais metalais, buvo itin mažas. Visų elementų išgauta mažiau nei 1 %, išimtis buvo berilis, kurio išgauta iš dervų ir kondensato buvo atitinkamai 11,31 % ir 9,86 %. Nustatyta, kad Ca iš dervų išgauta žemiau aptikimo ribos, o Ba – ir iš dervų, ir kondensato. Nustatytas nemetalų platus išgavimo išsibarstymas. Nemetalai iš dervų išgauti tokia tvarka: $C > H > N > Cl > S$, o iš kondensato – $N > C > H > S$. Fosforo išgauta tiek iš dervų, tiek iš kondensato buvo mažiau nei 1 %. Gerokai mažesnis chloro išgavimas taip pat nustatytas iš kondensato, kuris, lyginant su nustatytu dervose, sumažėjo 8 kartus. Aliuminio iš kondensato ir dervų buvo išgauta labai mažai, atitinkamai po 0,01 % ir 0,02 %. Silicio išgavimas nustatytas mažesnis nei 0,01 % tiek iš kondensato, tiek iš dervų. Galima teigti, jog šių elementų pirolizės proceso metu į skystąją frakciją patenka nereikšmingas kiekis.

Nustatyta, kad dažniausiai metalai nepilnai išgaunami iš nuotekų dumblo anglies ir dervų dėl nepastovių masės pokyčių, kurie atsiranda eksperimentų pakartojimo metu. Nustatytas nevienodas masės praradimas svėrimo metu. Dėl šių svėrimų atsiranda didesnė paklaidos tikimybė ir apskaičiuojant elementų išgavimą su išsiskiriančiomis dujomis (Trinh et al., 2013). Šio tyrimo metu, įvertinus visas paklaidas ir atlikus skaičiavimus, nustatyta, kad labai daug Cd – 68,17 %, Co – 34,51 % ir Cr – 27,22 % elementų išgauta iš dujų. Atlikti tyrimai rodo, kad sunkiųjų metalų išgavimas iš nuotekų dumblo pirolizės proceso metu priklauso nuo to, kokių specifinių formų yra metalai. Nustatyta, kad daugiausiai išgaunama iš dujų tų metalų, kurie linkę sudaryti junginius su chloru (S. Yu et al., 2017). Taip pat metalų išgavimas priklauso nuo jų fizikinių ir cheminių savybių. Tokie sunkieji metalai, kaip Cd, priskiriami lakiųjų metalų kategorijai, Co ir Cr – pusiau lakiųjų sunkiųjų metalų kategorijai. Šio tyrimo metu buvo apskaičiuotas gana didelis Cu ir Zn išgavimas iš dujų, jis siekė atitinkamai 10,20 % ir 8,57 %. Vertinant šių metalų fizikines ir chemines savybes matyti, kad virimo temperatūra gana aukšta ir gali siekti iki 2567 °C Cu, 1391 °C Zn. Tačiau šiems metalams sudarius junginius su chloru, virimo temperatūra gerokai sumažėja. Vario ir chloro junginių lydymosi ir virimo temperatūros, atsižvelgiant į jų formas, gali svyruoti nuo 430 °C iki 1490 °C (Zörb, Senbayram, & Peiter, 2014), cinko ir chloro junginių virimo temperatūra sumažėja iki ~ 750 °C. Chromo ir chloro junginių lydymosi temperatūra svyruoja apie ~850 °C. Tikėtina, kad nuotekų dumble dalis šių sunkiųjų metalų ir sudarė junginius su chloru, kas lėmė tokį jų išgavimą iš susidarių dujų.

3.2. Elementų pasiskirstymas kanapių dalyse tręšiant nuotekų dumbliu ir pirolizės anglimi

3.2.1. Cheminė dirvožemio sudėtis

Kanapei auginti buvo pasirinktas priemolio dirvožemis, kadangi tokio tipo dirvožemis vyrauja Lietuvoje ir užima apie 21 % visos teritorijos. Šis dirvožemis

pasirūpinti rūgščiomis savybėmis, ir pH gali svyruoti tarp 4–7 pH vienetų. Kalio, fosforo ir magnio kiekis tokiaame dirvožemyje būna sąlyginai žemas.

3.4 lentelė. Dirvožemio elementų sudėtis be tręšimo ir pridėjus atitinkamą nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglies kiekį (mg/kg)

Elementas	Dirvožemis be tręšimo (kontrolinis)	Nuotekų dumblo kiekis t/ha s. m.				Nuotekų dumblo anglies kiekis t/ha s. m.			
		25	50	100	200	25	50	100	200
Sunkieji metalai									
Co	1,03	1,55	3,05	3,33	4,08	2,44	3,60	3,81	4,86
Cr	89,77	111,2	118,03	113,09	124,50	98,98	121,27	118,57	123,30
Cu	0,55	4,68	12,21	17,66	27,09	11,70	20,94	25,75	29,88
Fe	9150	11870	13426	14760	14906	12270	13950	14893	16593
Mn	326,23	374,83	539	648,10	819,37	487,47	665,70	900	1038
Ni	25,57	25,76	30,88	29,60	35,81	31,41	36,30	35,19	38,50
Ti	1446	1466	1504	1604	1693	1525	1519	1676	1801
Zn	26,37	48,76	108,17	164,30	254,97	88,12	164,27	233,27	387,53
Šarminiai žemių ir šarminiai metalai									
Ba	343,27	373,45	377,97	371,10	387,55	358	391,78	480,68	485,7
Ca	12996	15160	16003	16993	19800	16350	17883	21893	29383
K	19595	17443	17378	18065	20066	15388	18156	19753	19283
Mg	4959	5426	5826	6153	6457	6272	6272	6738	7293
Na	5151	4668	5103	5248	5760	4911	5228	5793	5595
Kiti metalai ir nemetalai									
Al	37805	31641	35293	36125	36521	31016	36590	39038	39700
Si	346283	332050	336583	325616	320333	336616	311416	31721	295266
P	358,95	2208	3511	4213	7483	2547	4961	7003	9638
S	151,38	1138	3554	595	9488	1553	2497	3648	6208

Atlikus elementų analizę nustatyta, kad tyrimams pasirinkto dirvožemio reglamentuojamų sunkiųjų metalų koncentracijos buvo skirtingos, o kai kurių metalų koncentracijos buvo didesnės už fonines koncentracijas. Didesnės foninės dirvožemio sunkiųjų metalų koncentracijos (3.4 lent.) buvo Cr ir Ni, jos siekė atitinkamai po 89,77 mg/kg ir 25,57 mg/kg, kai reglamentuojamos (1.10 lent.) šių metalų normos pasirinkto tipo dirvožemiuose atitinkamai yra po 44 mg/kg ir 18 mg/kg. Cu koncentracija pasirinktame dirvožemyje buvo labai maža lyginant su fonine koncentracija ir siekė tik 0,55 mg/kg, o Pb, Cd ir Be dirvožemyje buvo žemiau metodo aptikimo ribos.

Svarbu paminėti, kad pagal LAND 20-2005 normatyvo reikalavimus, jei bent vieno elemento koncentracija viršija tam tikrą ribą, toks nuotekų dumblas priskiriamas aukštesnei kategorijai. Šiuo atveju, pagal nuotekų dumblo ir dumblo anglies Pb, Cd, Cr, Cu ir Ni (3.2 lent.) koncentracijas, toks dumblas ir dumblo pirolizės anglis būtų priskirti antrai kategorijai, tačiau dėl padidintos Zn koncentracijos priskirti trečiai kategorijai. Pridedant atitinkamą kiekį nuotekų dumblo ar nuotekų dumblo pirolizės anglies, sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje kito labai skirtingai. Su nuotekų dumblo ir dumblo pirolizės anglimi į dirvožemį patekusių Cd ir Pb metalų koncentracijos buvo mažesnės. Po tręšimo šių elementų dirvožemyje nebuvo nustatyta. Taip pat dirvožemyje po tręšimo nebuvo nustatyta ir Be. Metalų (pvz., Zn, Cu) koncentracijos, kurios nuotekų dumble ir dumblo anglyje buvo gerokai didesnės (3.2 lent.) lyginant su dirvožemio fonine koncentracija, pridėjus dumblo ir dumblo pirolizės anglies, gerokai padidėjo ir paruoštuose dirvožemio mišiniuose. Metalai, kurių koncentracijos nuotekų dumble ir dumblo anglyje buvo sąlyginai panašios į dirvožemio fonines koncentracijas, didelės įtakos šių metalų pokyčiui dirvožemyje, pridėjus papildomą dumblo kiekį ar dumblo pirolizės anglis, nepadarė. Ni koncentracija išliko nepakitusi, nepaisant kiek nuotekų dumblo ar dumblo anglies buvo pridedama, nežymiai padidėjo ir Cr koncentracijos. Neatsižvelgiant į tai, kiek sunkiųjų metalų su naudojamu agentu patenka į dirvožemį, svarbu periodiškai tikrinti koncentracijas, kad nebūtų viršijamos DLK normos. Taip pat svarbu įvertinti sunkiųjų metalų išplovimą iš dirvožemio sluoksnių, kad būtų išvengta gruntinio vandens taršos (Libra et al., 2011).

Pastebėta, kad dirvožemyje, kuriame buvo pridėta nuotekų dumblo anglies, drėgmė išsilaikydavo ilgiau, nei dirvožemyje, kuriame buvo nuotekų dumblas ar dirvožemyje, kuris nebuvo tręštas. Tyrimai rodo, kad pirolizės metu iš nuotekų dumblo pagaminta pirolizės anglis yra atsparesnė išplovimui bei ilgiau sulaiko drėgmę negu žaliavinis nuotekų dumblas ar pelenai, susidarę po tiesioginio deginimo (Manara & Zabaniotou, 2012). Tokios anglies savybės aptartos 3.1.2 skyriuje.

Vertinant pagrindinių K, P ir Mg elementų, turinčių įtakos energetiniams augalams augti, kiekius dirvožemyje galima teigti, kad nuotekų dumblo ir dumblo anglies pridėjimas į dirvožemį elementų kiekius padidina taip pat skirtingai. Šiuo atveju kalio kiekis dirvožemyje, pridedant nuotekų dumblo ar dumblo anglies, lieka toks pat ir dirvožemis nepraturtinamas kaliu, kuris yra pagrindinis augalų augimo ir biomasės prieaugio veiksnys (Zörb et al., 2014). Nuotekų dumble ir dumblo anglyje esanti P koncentracija, palyginus su dirvožemio fonine koncentracija, buvo gerokai didesnė. Fosforo kiekis dirvožemyje didėjo laipsniškai, pridedant didesnę nuotekų dumblo ar dumblo anglies kiekį, nuo 6 iki 27 kartų. Nustatyta, kad kuo daugiau fosforo patenka į dirvožemį, tuo didesnę dalį pasisavina augalai, tačiau aplinkosaugos požiūriu tai nėra gerai, kadangi padidintas jo kiekis sukelia vandens eutrofikaciją (Chan et al., 2008). Magnio kiekis dirvožemyje, patyršus nuotekų dumblo ar nuotekų dumblo anglimi, padidėjo

nežymiai lyginant su fonine dirvožemio koncentracija. Įtakos galėjo turėti nedidelis šio elemento koncentracijų skirtumas tiek dirvožemyje, tiek nuotekų dumblyje ar dumblo anglyje.

3.2.2. Tręšimo įtaka biometriniams parametrams

Kanapių auginimas energetiniams tikslams gana nauja žemės ūkio šaka, kuriai reikalingos žinios apie optimalias tręšimo normas, norint gauti kuo didesnę biomasės kiekį (Prade, 2011). Gautos biomasės energetinė vertė yra pagrindinis energetinių augalų parametras. Atsižvelgus į nusistovėjusias sunkiųjų metalų koncentracijas dirvožemyje po tręšimo ir sukauptas metalų koncentracijas augalų dalyse po eksperimento (3.7 pav.), kiekybiškai įvertinta biomasės prieaugio kaita esant skirtingiems tręšimo intensyvumams.



3.7 pav. Pluoštinių knapių auginimo eksperimentas laboratorinėmis sąlygomis

Kanapių sausos biomasės kiekis ir kiti morfologiniai parametrai pateikiami 3.5 lentelėje. Tyrimų rezultatai parodo tręšimui naudoto nuotekų dumblo ir nuotekų dumblo anglies įtaką biomasės prieaugiui. Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kokios naudotos normos darė teigiamą poveikį biomasės prieaugiui, o kurios neigiamą. Šio tyrimo metu gauti kanapės biomasės kiekiai buvo gerokai mažesni lyginant su kitų autorių rezultatais (Prade, Svensson, Andersson, & Mattsson, 2011; Rice, 2008). Biomasės prieaugio palyginimas su kitų mokslinių tyrimų rezultatais, tręšimui naudojant nuotekų dumblą ar jo anglį, yra sąlyginis dalykas. Dėl skirtingos nuotekų dumblo ir dumblo anglies cheminės sudėties, neobjektyvu vertinti biomasės prieaugį. Pagrindinė problema naudojant nuotekų dumblą ir anglį energetinėms plantacijoms tręšti – mažas kalio kiekis, kurio nepakanka augalams augti. Dėl šios priežasties kalis (mineralinės formos) į dirvožemį dažniausiai papildomai įterpiamas su trąšomis (Major, 2010).

3.5 lentelė. Nuotekų dumblo ir dumblo anglies įtaka kanapės biomasės prieaugiui ir biometriniams parametrams

Dirvožemis	Aukštis, cm	Šaknų ilgis, cm	Stiebo masė (s. m.),	Lapų masė (s. m.),	Antžeminė masė (s. m.), kg/ha	Šaknų masė (s. m.),
Kontrolinis	98 ± 15	36 ± 4	860 ± 50	620 ± 21	1480 ± 70	250 ± 13
25D	113 ± 2	33 ± 2	1800 ± 29	3020 ± 37	4820 ± 32	380 ± 10
50D	47 ± 13	23 ± 6	260 ± 26	550 ± 49	810 ± 75	30 ± 9
100D	31 ± 6	25 ± 8	110 ± 11	190 ± 24	290 ± 35	30 ± 3
200D	-	-	-	-	-	-
25A	67 ± 7	19 ± 3	520 ± 76	340 ± 33	860 ± 91	120 ± 17
50A	46 ± 3	18 ± 4	500 ± 63	400 ± 32	900 ± 93	90 ± 10
100A	29 ± 2	15 ± 5	100 ± 15	190 ± 19	290 ± 34	20 ± 3
200A	20 ± 2	10 ± 2	23 ± 2	64 ± 5	64 ± 5	4 ± 0,4

Svarbu paminėti, kad tręšimui naudojant 200 t/ha nuotekų dumblo normą, pluoštinės kanapės neaugo ir biomasės prieaugio nebuvo nustatyta. Todėl tolesnė analizė, esant šiai nuotekų dumblo normai, neatlikta. Tręšiant nuotekų dumblo dirvožemį 25 t/ha norma, nustatytas 3 kartus didesnis biomasės prieaugis nei kontroliniame variante. Toliau didinant tręšimo intensyvumą, biomasės prieaugis gerokai mažėjo, o esant maksimaliai tręšimo normai kanapės visiškai neišaugo. Tręšimui naudojant 25 t/ha ir didesnes dumblo anglies normas, antžeminės biomasės susidaro mažiau nei 900 ± 93 kg/ha. Lyginant su netręštu dirvožemiu, tai 1,6 karto mažesnis kiekis. Toliau didinant nuotekų dumblo normą, nustatytas neigiamas biomasės prieaugio efektas.

Tręšimui naudojant nuotekų dumblo anglį, didžiausias biomasės prieaugis nustatytas esant 50 t/ha normai, tačiau jis buvo gerokai mažesnis nei tręšiant 25 t/ha nuotekų dumblo norma. Toliau intensyviau tręšiant, kaip ir nuotekų dumblo, biomasės prieaugis gerokai mažėjo. Esant maksimaliai dumblo anglies normai kanapės išgyveno, tačiau biomasės prieaugis buvo visiškai nereikšmingas. Vadovaujantis šio tyrimo rezultatais, tikslinga tęsti tyrimus naudojant mažesnes nuotekų dumblo ir dumblo anglies normas, norint pasiekti maksimalų biomasės prieaugį.



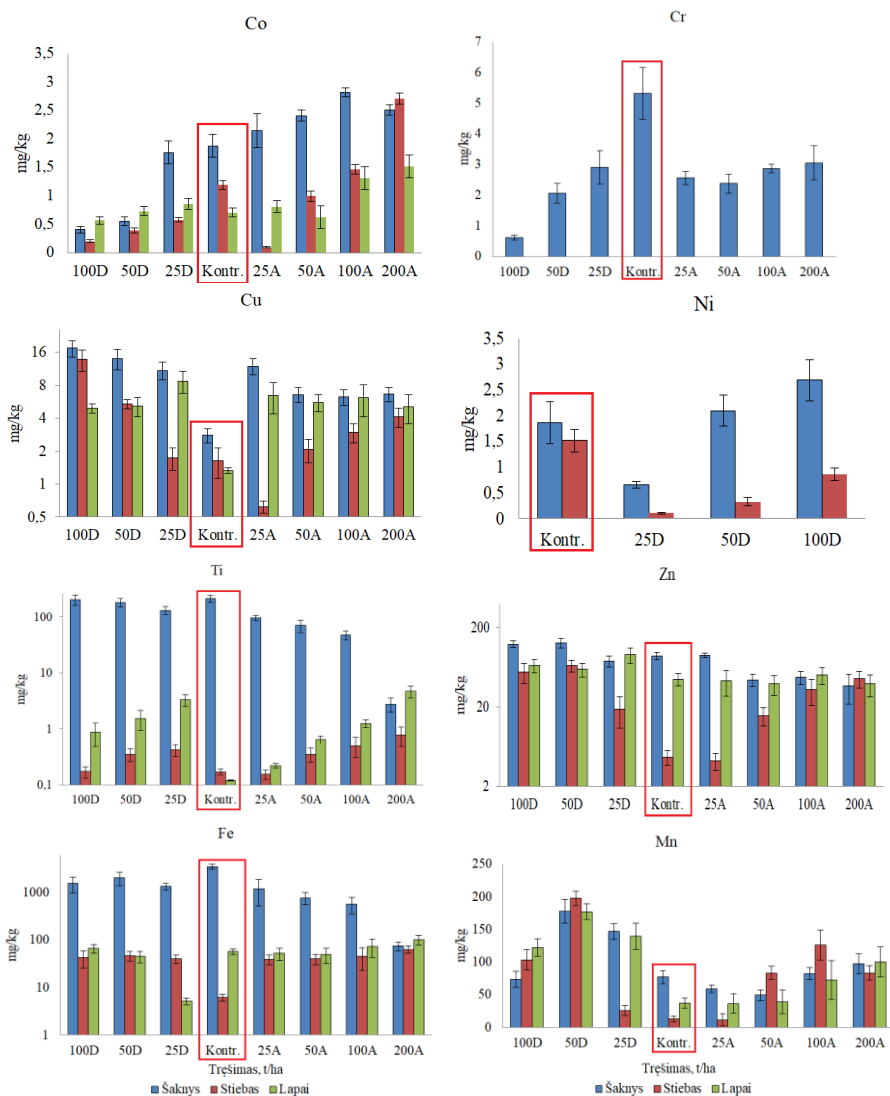
3.8 pav. Šaknų išsivystymas esant skirtingam tręšimui

Vertinant tokius morfologinius parametrus, kaip stiebo aukštį, šaknų ilgį ir biomasę matyti, kad tręšimas nuotekų dumblo ir dumblo anglimi darė skirtingą poveikį (3.8 pav.). Didinant nuotekų dumblo arba dumblo anglies kiekį dirvožemyje, minėti parametrai dažniausiai prastėjo. Teigiamą poveikį darė tik 25 t/ha nuotekų dumblo norma lyginant su kontroliniu variantu. Stiebų aukštis pailgėjo vidutiniškai 15 cm, šaknų ilgis tręšiant tokia norma buvo nežymiai trumpesnis (apie 3 cm), tačiau biomasės kiekis buvo apie 130 g didesnis. Visos kitos tręšimo normos darė neigiamą poveikį kanapės stiebo aukščiui, šaknų ilgiui ir biomasės kiekiui. Tyrimo rezultatai parodo, kad pridėtas atitinkamas šių medžiagų kiekis sukelia pluoštinės kanapės stresą, kurį dažniausiai sąlygoja sunkieji metalai.

3.2.3. Elementų koncentracijos skirtingose kanapės dalyse

Pasisavintų elementų koncentracijos į atskiras kanapės dalis per 4 mėnesių auginimo laikotarpį pateiktos 3.9, 3.10, 3.11 pav. Ne visose kanapės dalyse buvo nustatyti Cr, Ni ir Si elementai. Cr nustatytas tik šaknyse, o pagal (Citterio et al., 2003) tyrimų rezultatus, nedidelės koncentracijas pasisavina ir lapai. Pluoštinės kanapės šaknyse ir lapuose Si nustatytas tręšimui naudojant tiek nuotekų dumblą, tiek dumblo anglį. Aliuminio koncentracijos nustatytos tik šaknyse, kai tręšimui buvo naudojamas nuotekų dumblas. Kontroliniame variante (pažymėta raudonu kontūru) ir 25 t/ha dumblo anglies normoje aliuminis nustatytas tik šaknyse ir lapuose. Ni nustatytas šaknyse ir stiebe, kai tręšimui naudojamas tik nuotekų dumblas. Visi kiti elementai nustatyti atskirose kanapės dalyse, neatsižvelgiant į tręšimo agentą. Visų elementų pasiskirstymo dėsningumai pateikti diagramose.

Iš tyrimo rezultatų matyti, kad pasisavintos pluoštinės kanapės dalyse sunkiųjų metalų koncentracijos buvo labai skirtingos. Nustatytas vienas pagrindinis dėsningumas: didžiausi Co, Cr, Cu, Ni ir Fe kiekiai sukaupiami šaknyse, Zn ir Mn elementai vienodai pasisavinami visose kanapės dalyse. Didėjant nuotekų dumblo ir dumblo anglies kiekiui dirvožemyje, Co koncentracija mažėja visose kanapės dalyse, o didėjant dumblo anglies kiekiui, atitinkamai didėja ir Co koncentracija atskirose kanapės dalyse. Nustatyta, kad tręšiant nuotekų dumblo didžiausias Co koncentracijos sumažėjimas, lyginant su kontroliniu variantu, buvo nustatytas stiebe ir lapuose, atitinkamai 83 % ir 78 %. Lapuose šio elemento koncentracija pakito nežymiai – apie 15 % lyginant su kontroliniu variantu. Tręšiant dumblo anglimi, didžiausias Co koncentracijos padidėjimas nustatytas lapuose ir stiebe atitinkamai 114 % ir 128 %, o mažiausias šaknyse – tik 34 % kontrolinio varianto atžvilgiu. Panašūs kobalto koncentracijų dėsningumai stiebuose ir šaknyse nustatyti Wa Lwalaba ir kt. (2017) tyrime.



3.9 pav. Sunkiųjų metalų koncentracijos skirtingose kanapės dalyse tręšimui naudojant nuotekų dumblą ir dumblo anglį

Cr kiekis kanapės šaknyse gerokai sumažėjo lyginant su kontroliniu variantu, neatsižvelgiant į tręšimo agentą. Didėjant nuotekų dumblo kiekiui, Cr kiekis mažėja palaipsniui, nuo 45 % esant 25 t/ha tręšimo normai, iki 88 % esant 100 t/ha tręšimo normai. Gautus tyrimo rezultatus patvirtina (Dede & Ozdemir, 2016) tyrimai, kai intensyvinant tręšimą nuotekų dumblu. Cr kiekis taip pat sumažėja. Panaudojus dumblo anglį, nustatytas vienodas Cr koncentracijos sumažėjimas neatsižvelgiant į tręšimą. Esant minimaliai ir maksimaliai dumblo

anglies normai dirvožemyje, Cr koncentracija sumažėja apie $49 \% \pm 5$ kontrolinio varianto atžvilgiu.

Cu koncentracijos padidėjimas atskirose kanapės dalyse nustatytas didinant tiek nuotekų dumblo, tiek dumblo anglies normas. Tręšiant nuotekų dumblo, vario koncentracija didėjo palaipsniui – nuo 291 % iki 526 % šaknyse ir nuo 6 % iki 742 % stiebe lyginant su kontroliniu variantu. Tačiau lapuose Cu koncentracija sumažėjo nežymiai. Minimaliai tręšiant, lapuose Cu koncentracija išauga iki 556 % kontrolės atžvilgiu, o prie 50 t/ha ir 100 t/ha sumažėja iki $279 \% \pm 12$. Tręšimui naudojant dumblo anglį, šaknyse ir lapuose, neatsižvelgiant į tręšimo intensyvumą, nustatytas vienodas Cu kiekis. Šaknyse vidutiniškai nustatyta $132 \% \pm 7$ didesnė koncentracija, o lapuose $336 \% \pm 45$, tačiau stiebe Cu koncentracija didėjo palaipsniui intensyvinant tręšimą. Kontrolinio varianto atžvilgiu Cu kiekis dirvožemyje didėjo nuo 26 % iki 152 %, tręšimo intensyvumą didinant nuo 25 t/ha iki 200 t/ha dumblo anglies kiekio. Tai patvirtina, jog intensyvinant tręšimą, vario kiekis stiebe didėja dėl jo, kaip pernešančio agento, funkcijos (Page & Feller, 2015).

Kanapės dalyse nikelio buvo sukaupta mažiausiai iš visų tirtų sunkiųjų metalų. Ni buvo nustatyta tik šaknyse ir stiebe, tręšimui naudojant nuotekų dumblą. Tręšiant minimaliu dumblo kiekiu, Ni koncentracija šaknyse sumažėja 65 % vertinant pagal kontrolinį variantą, esant 50 t/ha ir 100 t/ha normai, didėja nuo 13 % iki 44 % atitinkamai. Pasisavintos Ni koncentracijos kanapės stiebe buvo gerokai mažesnės: nuo 93 %, esant minimaliam tręšimui, iki 44 % maksimalaus tręšimo kontrolės atžvilgiu. Tačiau nustatyta, kad didėjant tręšimo intensyvumui, nikelio kiekis stiebe palaipsniui didėjo nuo 0,1 mg/kg iki 0,86 mg/kg.

Vertinant gautus rezultatus matyti, kad patikimai didesnė Ti koncentracija nustatyta pluoštinės kanapės šaknyse lyginant su stiebu ir lapais tiek kontroliniame variante, tiek naudojant tręšimą. Šaknyse Ti koncentracija didėjo, didinant nuotekų dumblo kiekį, tačiau sukauptas kiekis buvo mažesnis kontrolės atžvilgiu. Didinant tręšimo intensyvumą nuo 25 t/ha iki 100 t/ha, Ti koncentracija didėjo nuo 131,8 mg/kg iki 203 mg/kg, tačiau sukauptas kiekis buvo 39 % ir 5 % mažesnis kontrolės atžvilgiu. Patikimai mažesnės Ti koncentracijos šaknyse, kontrolės atžvilgiu, nustatytos ir tręšimui naudojant dumblo anglį. Didėjant dumblo anglies kiekiui, Ti koncentracija palaipsniui mažėja nuo 95,3 mg/kg iki 2,78 mg/kg, o sukauptas kiekis kontrolės atžvilgiu buvo 56 % ir 98 % mažesnis. Intensyviau tręšiant tiek nuotekų dumblo, tiek dumblo anglimi, Ti kaupimasis stiebuose ir lapuose kinta didėjant dumblo kiekiui, Ti koncentracija mažėja, o didinant dumblo anglies kiekį, didėja ir Ti kiekis. Naudojant tręšimą, sukaupti Ti kiekiai kontrolės atžvilgiu patikimai didesni tiek stiebuose, tiek šaknyse.

Bendras cinko pasiskirstymas skirtingose kanapės dalyse didinant tręšimą tiek nuotekų dumblo, tiek dumblo anglimi, kito nežymiai šaknyse ir lapuose. Zn šaknyse ir lapuose sukaupta mažiau, kai tręšimui naudojama dumblo pirolizės anglis – apie $42,7 \text{ mg/kg} \pm 5,4 \text{ mg/kg}$, o naudojant nuotekų dumblą, Zn koncentracija tiek šaknyse, tiek lapuose pasiskirsto nuo 80 mg/kg iki 100 mg/kg

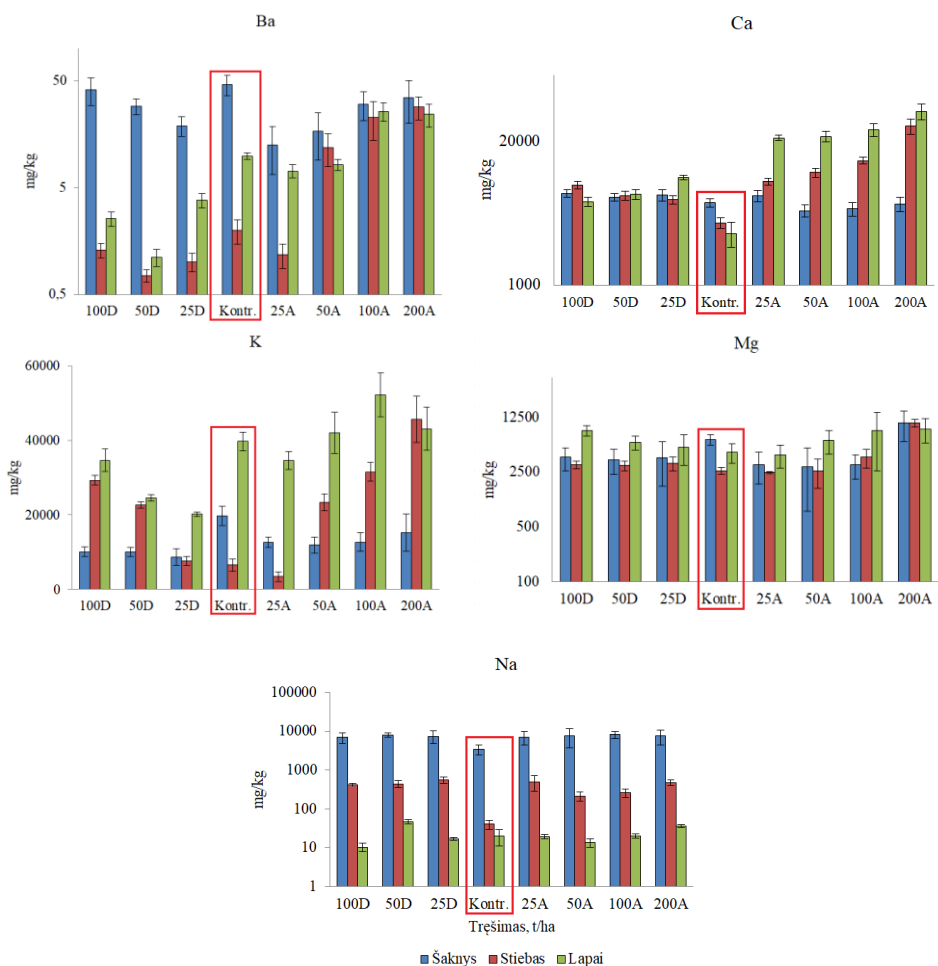
ribose. Kontrolės atžvilgiu sukaupti šio metalo kiekiai, neatsižvelgiant į tręšimo agentą, šaknyse ir lapuose yra 56 % mažesni. Žymus Zn koncentracijos didėjimas stiebe nustatytas tręšiant tiek nuotekų dumblu, tiek dumblo anglimi. Didėjant tręšimui, didėja ir sukauptas Zn kiekis stiebe. Kontrolės atžvilgiu, tręšiant nuotekų dumblu Zn sukaupiama stiebuose iki 14 kartų daugiau, o tręšiant dumblo anglimi iki 10 kartų.

Geležies koncentracijos pasiskirstymas kanapės šaknyse, kaip ir titano, gerokai didesnis lyginant su kiekiais, sukauptais stiebuose ir lapuose. Pasisavintas Fe kiekis didesnis tiek tręšiant nuotekų dumblu, tiek dumblo anglimi, neatsižvelgiant į jų kiekį. Naudojant skirtingus nuotekų dumblo kiekius, sukaupiamos panašios Fe koncentracijos – apie $1,6 \text{ g/kg} \pm 0,3 \text{ g/kg}$. Tręšimui naudojant dumblo anglį, Fe koncentracija šaknyse mažėja, didėjant tręšimo dozei. Kontrolės atžvilgiu intensyvinant tręšimą, Fe sukaupiama nuo 66 % iki 98 % mažiau. Tačiau panaudojus maksimalų dumblo anglies kiekį, Fe šaknyse sukaupiamas panašus kiekis kaip ir stiebuose ar lapuose – apie $80 \text{ mg/kg} \pm 19 \text{ mg/kg}$. Vienodi Fe kiekiai stiebuose ir lapuose nustatyti tiek tręšiant, tiek netręšiant pluoštinių kanapių. Naudojant nuotekų dumblą, Fe kiekis stiebuose ir lapuose svyruoja apie $50 \text{ mg/kg} \pm 10 \text{ mg/kg}$, o naudojant dumblo anglį – $58 \text{ mg/kg} \pm 15 \text{ mg/kg}$.

Išanalizavus mangano pasisavinimą į kanapės dalis matyti, kad su nuotekų dumblu į dirvožemį patekęs elementas daugiausiai pasisavinamas, kai tręšiama 50 t/ha nuotekų dumblo norma. Patikimai didesnės koncentracijos nustatytos visose kanapės dalyse lyginant su kitais tręšimais ir kontrole.

Tyrimas parodė, kad Zn iš dirvožemio daugiausiai buvo sukaupta visose kanapės dalyse lyginant su kitais sunkiaisiais metalais. Nustatyta, kad augalai dažniausiai kaupia šį metalą (Gong et al., 2018; Song et al., 2014). Taip pat nustatyta, kad daugiausiai kanapės šaknyse sukaupiama Fe ir Ti. Šių elementų kiekiai buvo keliasdešimt kartų didesni nei stiebuose ir lapuose, o gauti rezultatai statistiškai patikimi. Intensyvinant tręšimą tiek nuotekų dumblu, tiek dumblo anglimi, vario pasisavinimas į kanapės dalis patikimai didėja. Cr pasisavinamas tik kanapės šaknyse, o stiebuose ir lapuose šio elemento nenustatyta. Ni, kaip ir Cr, daugiausiai pasisavinamas šaknyse, tik labai nedidelė dalis sukaupiama stiebuose. Analogiški rezultatai gauti Sandra Citterio ir kt. (2003) darbe, kai nikelio ir chromo koncentracijos buvo gerokai didesnės šaknyse lyginant su koncentracijomis stiebuose ir lapuose.

Vertinant sukauptus šarminių žemių ir šarminius metalus (3.10 pav.) matyti, kad pluoštinės kanapės dalyse jų pasisavinta gerokai daugiau. Šių elementų koncentracija energetiniuose augaluose yra labai svarbi, kadangi deginant tokią kūrą, susiduriama su pelenų šlakavimosi problema. Padidintos šarminių žemių ir šarminių metalų koncentracijos, ypač Ca, K, Mg ir Na, sudaro junginius su chloru, fosfatais, sulfatais ir kitais degimo proceso metu susidaranciais produktais (Prade, 2011; L. Wang et al., 2018).



3.10 pav. Šarminių žemių ir šarminių metalų koncentracijos skirtingose kanapės dalyse tręšimui naudojant nuotekų dumblą ir dumblo anglį

Iš tirtų šarminių žemių ir šarminių metalų nustatyta mažiausia Ba koncentracija. Didžiausias jo kiekis nustatytas pluoštinės kanapės šaknyse ir siekė tik 46,16 mg/kg. Tyrimo rezultatai rodo, kad tręšimui naudojant nuotekų dumblą, sukaupti kiekiai stiebuose ir lapuose gerokai mažesni tiek kontrolės atžvilgiu, tiek tręšiant dumblo anglimi. Šiose kanapės dalyse nenustatyta, kad šis elementas intensyvinant tręšimą tendencingai didėtų ar mažėtų. Ba kiekis šaknyse palaipsniui didėja intensyvinant tręšimą nuotekų dumbliu nuo 19,03 mg/kg iki 41,43 mg/kg ir esant maksimaliai tręšimo dozei, kontrolės atžvilgiu sukauptas kiekis buvo tik 10 % mažesnis. Intensyvinant tręšimą nuo 50 t/ha iki 200 t/ha dumblo anglimi, Ba buvo sukaupta daugiau stiebuose ir lapuose negu kontroliniame variante. Kontrolės atžvilgiu, neatsižvelgiant į tręšimą, stiebuose Ba buvo nuo 6 iki 14 kartų daugiau,

o lapuose – apie 2,5 karto. Šaknyse sukauptas Ba kiekis palaipsniui didėjo, nuo 12,63 mg/kg iki 34,93 mg/kg, didėjant tręšimo intensyvumui dumblo anglimi, tačiau sukaupti kiekiai kontrolės atžvilgiu buvo mažesni.

Išanalizavus sukauptas kalcio koncentracijas kanapės dalyse matyti, kad šaknyse jo kiekiai, neatsižvelgiant į tręšimą, pasiskirstė vienodai, apie 6000 mg/kg. Tręšiant nuotekų dumblu, stiebuose ir lapuose sukaupti panašūs Ca kiekiai – apie 7000 mg/kg ir buvo 115 % didesni lyginant su kontrole. Akivaizdus Ca koncentracijos didėjimas stiebuose ir lapuose nustatytas intensyvinant tręšimą dumblo anglimi. Šiose dalyse sukaupti Ca kiekiai buvo patikimai didesni lyginant su kitais rezultatais. Stiebuose Ca kiekis, esant minimaliam tręšimui, siekia 8655 mg/kg ir patikimai padidėja iki 2,75 g/kg esant maksimaliai dozei. Lapuose Ca koncentracijos didėjimas, didėjant dumblo anglies kiekiui, ne toks žymus, tačiau pasisavintas kiekis, lyginant su kiekiais stiebuose, didesnis. Tręšiant 25 t/ha dumblo anglies norma, Ca į lapus pasisavinama 2,15 g/kg, o tręšimo normai padidėjus iki 200 t/ha, Ca sukaupiama 3,76 g/kg.

Kalio koncentracijos kanapės dalyse, lyginant su pasisavintais kalcio kiekiais, pasiskirsčiusios platesniu intervalu. Taip pat matyti, kad iš pasisavintų K koncentracijų, didžiausi kiekiai yra stiebuose ir lapuose tręšiant dumblo anglimi nuo 50 t/ha normos iki 200 t/ha. Didesnis K kaupimasis augaluose gali būti laikomas augalo „draudimo strategija“, leidžiančia jam geriau išgyventi nepalankias augimo sąlygas (Zörb et al., 2014). Nustatyta, kad didinant tręšimo intensyvumą tiek nuotekų dumblu, tiek dumblo anglimi, stiebuose K kiekis palaipsniui didėja. Kalio koncentracija stiebuose padidėja nuo 7,6 g/kg iki 29,3 g/kg didinant nuotekų dumblo kiekį, o didinant dumblo anglies kiekį, jo koncentracija gerokai padidėja – nuo 3,4 g/kg iki 45,7 g/kg. Kalio kiekis kanapės šaknyse vienas mažiausių lyginant su kitose dalyse sukauptais kiekiais. Tręšiant nuotekų dumblu, kalio pasisavinama apie 9,6 mg/kg $\pm$ 0,8 g/kg, neatsižvelgiant į tręšimo intensyvumą. Šis kiekis 51 % $\pm$ 4 % patikimai mažesnis lyginant su kanapėmis, kurios augo netręštame dirvožemyje. Į dirvožemį pridedant dumblo anglies, kanapės šaknyse K sukaupiama šiek tiek daugiau nei tręšiant nuotekų dumblu. Tręšiant minimaliu arba maksimaliu dumblo anglies kiekiu, šaknyse K sukaupiama apie 13,1 g/kg $\pm$ 1,4 g/kg. Kontrolinio varianto atžvilgiu sukaupti kiekiai yra 33,3 % $\pm$ 7,2 % mažesni.

Magnio kiekiai kanapės dalyse, neatsižvelgiant ar buvo naudotas tręšimas ar nebuvo, pasiskirstė vienodai šaknyse ir stiebuose, nežymiai didesnės koncentracijos nustatytos lapuose. Tiek tręšiant, tiek netręšiant, šaknyse Mg sukaupta 3,4 g/kg $\pm$ 0,4 g/kg, stiebuose – 3,0 g/kg $\pm$ 0,5 g/kg, o lapuose – 6,4 g/kg $\pm$ 1,7 g/kg. Visose kanapės dalyse didesnės koncentracijos 10 g/kg $\pm$ 1,0 g/kg nustatytos, kai tręšimui buvo naudojama 200 t/ha dumblo anglies norma. Gauti Mg koncentracijų skirtumai kanapės dalyse statistškai patikimai nesiskyrė, todėl galima teigti, kad tręšimas neturėjo įtakos pasisavinti šį elementą į kanapės dalis.

Natrio kiekių žoliniuose augaluose didelėmis koncentracijomis natūraliai nenustatoma. Dažniausiai Na augaluose padidėja, kai augalai yra papildomai

tręšiami (Baxter et al., 1998). Šiuo atveju natris kanapės dalyse, neatsižvelgiant į tręšimą, pasiskirstė vienodai pagal atskiras dalis. Šaknyse sukaupiti didžiausi Na kiekiai, apie $7,5 \text{ g/kg} \pm 0,46 \text{ g/kg}$, o lyginant su kontroliniu variantu, šis kiekis buvo 18 % didesnis. Stiebuose Na sukaupta $0,41 \text{ g/kg} \pm 0,13 \text{ g/kg}$, tai 10 kartų daugiau negu kanapių stiebuose, augusių kontroliniame variante. Lapuose Na sukaupta mažiausiai lyginant su kiekiais šaknyse ir stiebuose. Naudojant skirtingus nuotekų dumblo ir dumblo anglies tręšimo intensyvumus, nustatytos koncentracijos buvo panašios kaip kontrolinio varianto ir svyravo apie $2,3 \text{ mg/kg} \pm 1,01 \text{ mg/kg}$.

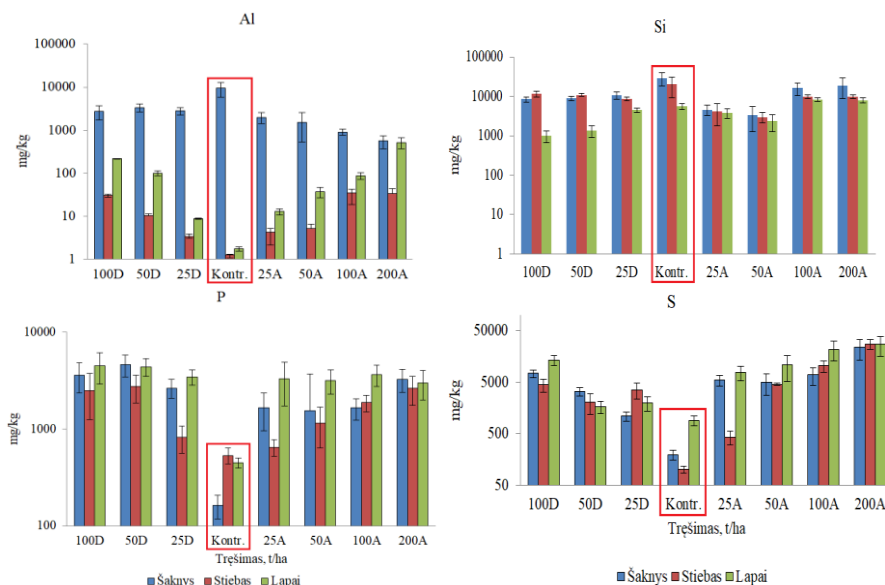
Apibendrinant šarminių žemių ir šarminių metalų koncentracijų pasiskirstymą kanapės dalyse matyti, kad santykinai daugiau šių elementų pasisavinama, kai tręsimui naudojama dumblo pirolizės anglis. Ba, Ca ir K sukaupiami daugiau, kai tręšiama įvairiomis dozėmis, Mg nustatyta daugiau, kai tręšiama 100 ir 200 t/ha dumblo anglies norma. Žoliniuose augaluose kalio koncentracija svyruoja apie 3 % sausos masės, kuris, kartu su chloru, siliciu ir siera, yra pagrindiniai teršimo agentai, kai deginama biomasė (Baxter et al., 1998). Natrio koncentracijos pasiskirstė pagal kanapės dalis: šaknys > stiebas > lapai.

C, Cl, H ir N elementų koncentracijų pasiskirstymas kanapės dalyse nenagrinėjamas. Augaluose šių elementų kiekiai dažniausiai yra pastovios koncentracijos, neatsižvelgiant į tręšimą, ir laikomi pastoviais dydžiais. Kitų metalų ir nemetalų kategorijai priskirtų Al, Si, P ir S (3.11 pav.) koncentracijos pluoštinės kanapės dalyse pasiskirstė skirtingai. Aliuminio koncentracija didėjo stiebuose ir lapuose intensyvinant tręšimą tiek nuotekų dumblu, tiek dumblo anglimi, o šaknyse nustatytas priešingas efektas – mažėjimas. Atlikus silicio koncentracijų pasiskirstymo tyrimus, dėsningų pokyčių nenustatyta; matomi nežymūs koncentracijų svyravimai esant skirtingiems tręšimams. Nors Si koncentracijų svyravimai nedideli, svarbu žinoti jo kiekius, kadangi šarminiai ir šarminiai žemės metalai reaguoja su silicio dioksidu. Tokiu atveju krosnies aukštos temperatūros zonose susidaro lydalai (Baxter et al., 1998).

Fosforo ir sieros kiekiai intensyvinant tręšimą nuotekų dumblu ir dumblo anglimi patikimai didėjo visose kanapės dalyse.

Atlikti Al tyrimai rodo, kad didėjant nuotekų dumblo ir dumblo anglies kiekiams, stiebuose koncentracijos didėja palaipsniui ir yra patikimai didesnės kontrolės atžvilgiu. Sukaupiti kiekiai, esant toms pačioms tręšimo normoms, yra panašūs. Tręšiant 25 t/ha norma Al stiebuose sukaupiami atitinkamai po $3,33 \text{ mg/kg}$ ir $4,21 \text{ mg/kg}$, o esant 100 t/ha normai, aliuminio sukaupiami po $30,55 \text{ mg/kg}$ ir $34,44 \text{ mg/kg}$. Aliuminio į lapus pasisavinama daugiau intensyvinant tręšimą nuotekų dumblu ir dumblo anglimi, o sukaupiti kiekiai lyginant su kiekiais stiebuose yra gerokai didesni. Intensyvinant tręšimą nuotekų dumblu, Al koncentraciją vienodai sumažėja šaknyse, neatsižvelgiant į tręšimo dozę. Lyginant su kontroliniu variantu, Al pasisavinta $68,7 \% \pm 3,5 \%$ mažiau. Didinant tręšimą dumblo anglimi, aliuminio kiekiai šaknyse palaipsniui mažėja nuo $2,0 \text{ g/kg} \% \pm 0,59 \text{ g/kg}$ (minimaliai tręšiant), o maksimaliai tręšiant – iki $0,56 \text{ mg/kg} \% \pm 0,19$

mg/kg. Žymus aliuminio mažėjimas šaknyse vyksta dėl mažos augalų tolerancijos šiam metalui (Sade et al., 2016).



3.11 pav. Kitų metalų ir nemetalų koncentracijos skirtingose kanapės dalyse tręšimu naudojant nuotekų dumblą ir dumblo anglį

Intensyvinant tręšimą, reikšmingų silicio koncentracijų pokyčių kanapės dalyse nenustatyta. Pasisavintos Si koncentracijos kanapės dalyse buvo gerokai mažesnės šaknyse ir stiebuose lyginant su kontrole, kai buvo tręšiama nuotekų dumblu ir dumblo anglimi. Kaip ir kontroliniame variante, panašios Si koncentracijos nustatytos lapuose, kai tręšiama nuotekų dumblo anglimi. Tik intensyvinant tręšimą nuotekų dumblu nustatyta, kad Si koncentracijos mažėja lapuose nuo 4519 mg/kg iki 1002 mg/kg.

Patikimas fosforo koncentracijos padidėjimas nustatytas kanapės dalyse, naudojant tręšimą nuotekų dumblu ir dumblo anglimi. Tik naudojant 25 t/ha nuotekų dumblo ir dumblo anglies tręšimo normą, pasisavinti kiekiai stiebuose nebuvo patikimai didesni kontrolės atžvilgiu. Didžiausias P padidėjimas kontrolės atžvilgiu nustatytas šaknyse. Didinant tręšimo normą nuotekų dumblu, fosforo padidėja nuo 16 iki 28 kartų, o dumblo anglimi – apie 10 kartų. Sukaupti fosforo kiekiai stiebuose kontrolės atžvilgiu nebuvo tokie dideli. Tręšiant nuotekų dumblu, daugiausiai P buvo sukaupta prie 50 t/ha tręšimo normos, kontrolės atžvilgiu tai buvo 5 kartus daugiau. Dumblo anglies įtaka stiebui pasisavinti P buvo panaši kaip ir nuotekų dumblo. Daugiausiai P pasisavinta naudojant maksimalų dumblo anglies kiekį, ir jo sukaupta taip pat 5 kartus daugiau nei kontroliniu atveju. Neatsižvelgiant į tręšimo agentą ir tręšimo intensyvumą nustatyta, kad fosforo lapuose panašus kiekis $3,6 \text{ g/kg} \pm 0,59 \text{ g/kg}$.

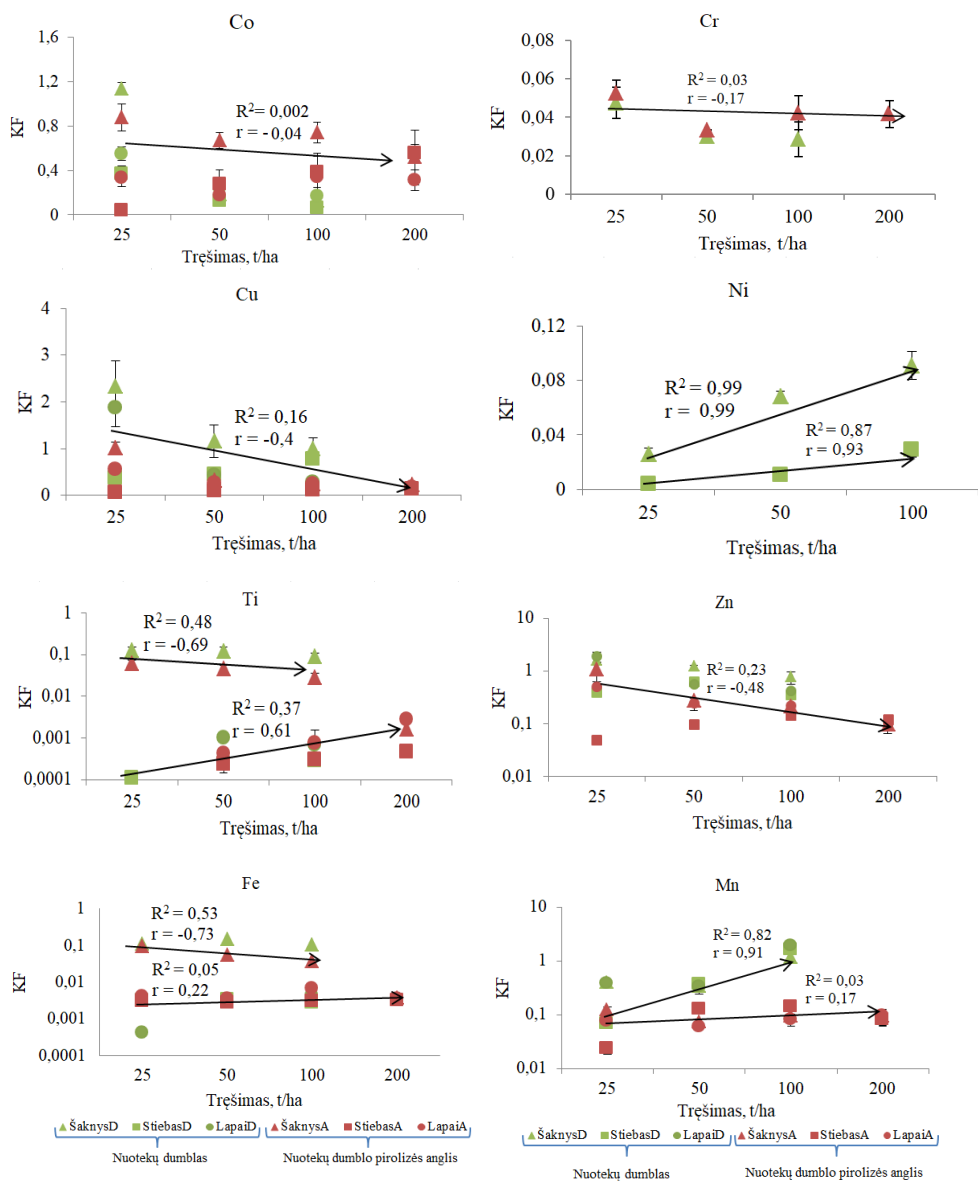
Sieros koncentracijų kaita pluoštinės kanapės dalyse panaši kaip ir fosforo. Didėjant tręšimo intensyvumui, neatsižvelgiant į tręšimo agentą, didėja ir pasisavinimas S kiekiu. Kontrolės atžvilgiu, tręšiant įvairiomis tręšimo dozėmis, sieros pasisavinama patikimai daugiau. Daugiausiai sieros nustatyta stiebuose, pasisavinimas didėja nuo 20 iki 44 kartų didinant nuotekų dumblo kiekį ir nuo 4 iki 271 kartų didinant dumblo anglies kiekį. Didžiausios sieros koncentracijos šaknyse ir lapuose nustatytos, kai tręsimui naudojama 200 t/ha dumblo anglies norma. Šaknyse sukaupta $23,4 \text{ g/kg} \pm 0,56 \text{ g/kg}$, o lapuose $26,9 \text{ g/kg} \pm 0,39 \text{ g/kg}$. Lyginant su tomis pačiomis tręšimo normomis šaknyse ir lapuose, sieros sukaupta mažiau nei stiebuose, tačiau skirtumai nėra patikimai mažesni.

3.2.4. Elementų kaupimosi faktoriaus kaitos tendencijos kanapės dalyse

Kaupimosi faktorius ypač svarbus vertinant dirvožemio išvalymo potencialą ir sukaupito elemento kiekį biomasėje. Dėl cheminių elementų Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, esančių biomasėje, vykstant termocheminius procesus susiduriama su šlakavimosi ir žemų pelenų lydymosi temperatūrų problemomis kurą deginančiuose įrenginiuose (Prade et al., 2011). Taip pat dalis tam tikrų elementų, kaip Cl, S, Na, K, As, Cd, Hg, Pb, Zn (3.3 lent.), pasišalina su dujiniais produktais aerolių pavidalu, kurie daro didelę žalą aplinkos oro kokybei.

Sunkiųjų metalų kaupimosi faktoriaus kaita kanapės dalyse pateikiama 3.12 pav. Iš gautų rezultatų matyti, kad pluoštinės kanapės gebėjimas kaupti sunkiuosius metalus į atskiras dalis, didėjant tręšimo intensyvumui, skiriasi. To paties metalo kaupimasis kanapės dalyse, didėjant nuotekų dumblo ar dumblo anglies kiekiui, gali mažėti arba didėti visose augalo dalyse. Kai kuriais atvejais vienos dalyse to paties metalo kaupiasi daugiau, o kitose mažiau arba išlieka pastovus. Nustatytas žemas bendras sunkiųjų metalų kaupimosi faktoriaus lygis arba vidutinio stiprumo, neatsižvelgiant į tręšimo agentą. Kai kuriais atvejais tręsimui naudojant 25 t/ha normą, kanapės dalyse nustatytas aukštas Co, Cu, Zn kaupimosi lygis.

Tyrimo rezultatai rodo, kad kanapės dalyse bendras Co kaupimosi lygis yra vidutinis. Didėjant tręšimo intensyvumui, Co pasisavinimas į atskiras kanapės dalis nekinta ($R^2 = 0,0020$, o tręšimo didinimas kobaltui kauptis atskirose kanapės dalyse įtakos neturi ($r = -0,02$). Kanapės šaknyse nustatytas žemas Cr kaupimosi lygis, o didėjant tręšimo intensyvumui, KF kinta nežymiai ($R^2 = 0,03$). Kaip ir nagrinėtu Co atveju, tręšimo didinimas chromui kauptis kanapės šaknyse įtakos neturi ($r = -0,17$). Lyginant su kitais sunkiaisiais metalais, bendras vario kaupimosi lygis kanapės dalyse yra aukštas, tačiau didėjant tręšimo intensyvumui, jis palaipsniui mažėja ($r = -0,4$). Nustatyta vidutinio stiprumo koreliacija, kuri parodo, jog didinant nuotekų dumblo ar dumblo anglies kiekį, kanapės vario pasisavina mažiau. Atlikus nikelio KF analizę atskirose kanapės dalyse nustatyta, kad šaknyse ir stiebuose jo kaupimasis, didėjant tręšimo intensyvumui, skiriasi.



3.12 pav. Nuotekų dumblo ir dumblo anglies dozės įtaka sunkiųjų metalų pasisavinimui į pluoštinės kanapės dalis

Didėjant tręšimo normai, Ni pasisavinimas šaknyse didėja labai sparčiai ($r = 0,99$). Didėjant nuotekų dumblo normai, stiebuose Ni pasisavinimas didėja taip pat sparčiai, tačiau intensyvumas mažesnis nei šaknyse ($r = 0,87$). Abiem atvejais nustatytas stiprus teigiamas ryšys tarp tręšimo intensyvumo ir sukaupto Ni kiekio šaknyse ir stiebuose. Atlikus titano KF priklausomybės analizę

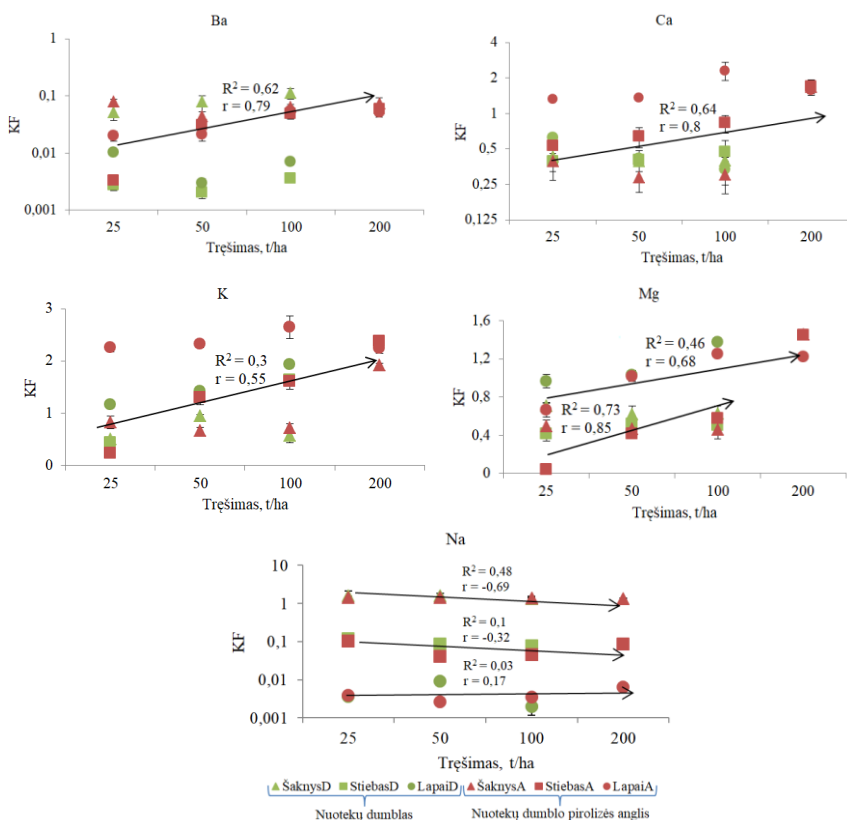
nuo tręšimo intensyvumo, matyti akivaizdūs skirtumai tarp šaknų, stiebų bei lapų. Stiebuose ir lapuose šis elementas nekaupiamas, $KF < 0,01$, o šaknyse nustatytas žemas šio elemento kaupimo lygis. Didėjant tręšimo intensyvumui nuotekų dumblo arba dumblo anglimi, šaknyse Ti kaupimasis mažėja, $r = -0,69$, o stiebuose ir lapuose didėja, $r = 0,61$. Šiose grupėse nustatytas stiprus ryšys tarp tręšimo intensyvumo ir sukaupto Ti kiekio kanapės dalyse $0,3 < |r| \leq 0,6$.

Visose kanapės dalyse cinkas kaupiasi vienodai didėjant tręšimo intensyvumui, Zn kaupimosi faktorius mažėja, $r = -0,48$. Nustatytas vidutinio stiprumo ryšys tarp tręšimo intensyvumo ir KF mažėjimo kanapės dalyse. Tręšiant nuotekų dumbliu, kanapės dalyse cinko kaupimosi lygis yra aukštas arba vidutinis, o tręšiant dumblo anglimi – vidutinis arba žemas. Kaip ir titano atveju, geležies KF daugiausia šaknyse, tačiau didėjant tręšimo intensyvumui, jo gerokai mažėja, $r = -0,73$. Stiebuose ir lapuose nustatytas silpnas ryšys ($r = 0,22$) tarp tręšimo intensyvumo ir sukaupto Fe kiekio. Rezultatai rodo, kad didinant tręšimą tiek nuotekų dumbliu, tiek dumblo anglimi, geležies šaknyse bus sukaupiama mažai, šio metalo kaupimosi lygis žemas. Kitose dalyse Fe nebus kaupiamas ($KF < 0,01$). Kanapės dalyse manganas kaupiasi tręšiant nuotekų dumbliu ir dumblo anglimi skirtingai. Didinant nuotekų dumblo kiekį, Mn kaupimasis visose kanapės dalyse gerokai didėja ($r = 0,91$), o tręšiant dumblo anglimi sukaupiti Mn kiekiai yra vienodi, neatsižvelgiant į tręšimo dozę ($r = 0,17$). Didinant nuotekų dumblo kiekį, Mn kaupimo lygis didėja nuo vidutinio iki aukšto, o didinant dumblo anglies kiekį, Mn kaupimosi lygis nesikeičia ir yra žemas.

Tyrimai rodo, kad naudojant nuotekų dumblą arba dumblo anglį po pirolizės proceso, tręšimo intensyvumo didinimas didžiausią įtaką daro Ni, Ti, Fe ir Mn pasisavinimui.

Šarminių žemių ir šarminių metalų (Ba, Ca, K, Mg) kaupimosi faktorius, intensyvinant tręšimą nuotekų dumbliu ir dumblo anglimi, didėjo visose kanapės dalyse. Pagal atskiras dalis nustatytas Na kaupimosi faktoriaus pasiskirstymas. Didžiausias KF nustatytas šaknyse, o mažiausias lapuose.

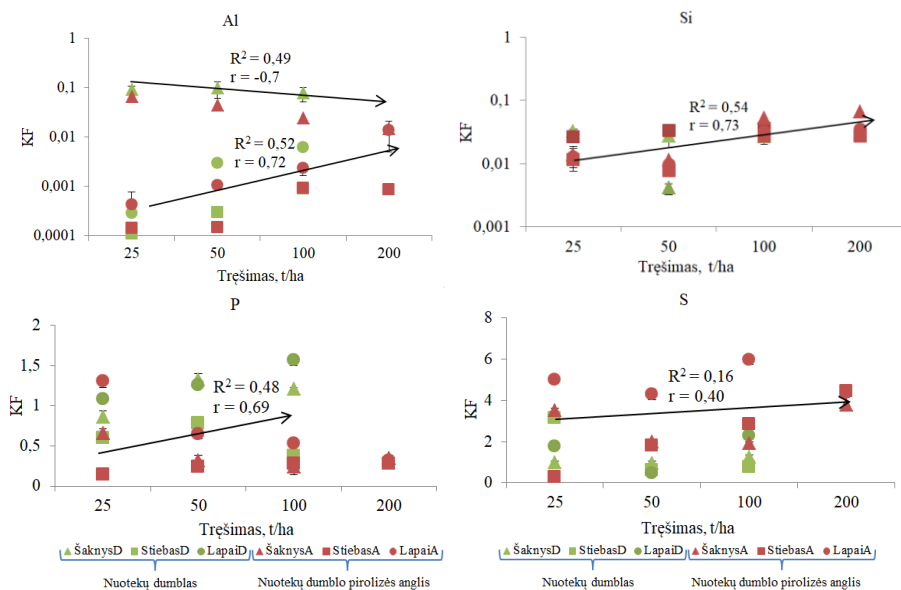
Didinant tręšimą nuotekų dumbliu ir dumblo anglimi, Ba, Ca ir Mg kaupimosi faktorius taip pat didėja. Nustatytas visų elementų stiprus teigiamas ryšys tarp tręšimo dozės ir KF, atitinkamai $r = 0,79$, $r = 0,8$ ir $r = 0,68$. Kalio kaupimasis kanapės dalyse didėja, didėjant tręšimo agento kiekiui, tačiau ryšys tarp KF ir agento dozės vidutinio stiprumo ir siekia $r = 0,55$. Vertinant pagal KF lygius matyti, kad tręšimas nuotekų dumbliu ir dumblo anglimi turi nemažai įtakos pasisavinant šarminius žemių ir šarminius metalus į pluoštinės kanapės dalis.



3.13 pav. Nuotekų dumblo ir dumblo anglies dozės įtaka šarminių žemių ir šarminių metalų pasisavinimui į pluoštinės kanapės dalis

Kiti elementai (Al, Si, P ir S) taip pat gali turėti įtakos teršiančioms medžiagoms susidaryti. Pvz., sieros kiekis veikia kaip katalizatorius ir didina chloro junginių kiekį, kuris gali sukelti katilų koroziją (Oberberger et al., 2006). Todėl svarbu atsižvelgti į šių elementų kaupimosi faktorius (3.14 pav.), kad būtų galima įvertinti degimo metu galimai susidarančius junginius. Šie elementai ir jų junginiai, kurie susidaro degant, gali sukelti pakuros problemas (pvz., šlakavimasis, užteršimas ir korozija).

Tyrimais nustatyta, kad didinant tręšimo intensyvumą nuotekų dumblo arba dumblo anglimi, nagrinėjamų elementų kaupimosi faktoriai didėja. Išimtis nustatyta Al, kurio kaupimasis šaknyse gerokai mažėja didinant tręšimo intensyvumą. Vertinant pagal KF matyti, kad Al ir Si nekaupiami kanapės dalyse ($KF < 0,01$) arba kaupimo lygis žemas ($0,01 < KF < 0,1$). Fosforo ir sieros kaupimasis kanapės dalyse gerokai didesnis, nustatytas vidutinis ir aukštas kaupimosi lygis.



3.14 pav. Nuotekų dumblo ir dumblo anglies dozės įtaka kitų metalų ir nemetalų pasisavinimui į pluoštinės kanapės dalis

Tarp tręšimo intensyvumo ir sukauptų Al, Si ir P elementų pluoštinės kanapės dalyse nustatytas stiprus ryšys, $r > 0,6$. Didinant tręšimą, sieros kaupimasis kanapės dalyse ne toks intensyvus, kaupimo faktorius didėja palaipsniui, bet ne taip intensyviai kaip Al, Si ar P. Nustatyta vidutinio stiprumo koreliacija tarp tręšimo intensyvumo ir KF didėjimo.

3.3. Praktinės gautų rezultatų panaudojimo galimybės

Disertacijos metu gautus tyrimų rezultatus bus galima praktiškai pritaikyti ne tik šio darbo aprašytose srityse, bet ir kitose srityse, tiesiogiai nesusijusiose su šio darbo rezultatais. Pirmoji darbo dalis, kurioje pirolizės metu buvo atliktas nuotekų dumblo terminis skaidymas, gali būti panaudojama sprendžiant nuotekų dumblo tūrio mažinimo problemą. Pirolizuojant nuotekų dumblą esant 850 °C temperatūrai, susidaro 40 % kietosios dalies nuo pradinio kiekio, t.y. dumblo tūris sumažinamas 2,4 karto. Toks dumblo tūrio sumažinimas leistų ilgiau naudoti džiovinto nuotekų dumblo saugojimo aikšteles.

Gautus pirolizės produktus, kaip žaliavą, galima panaudoti ir kitose srityse. Išvalius dujinius produktus nuo nepageidaujamų priemaišų, dujas galima panaudoti energijai gaminti, o kietoji frakcija gali būti naudojama ne tik kaip trąša energetinėms kultūroms auginti. Nuotekų dumblo anglį taip pat galima panaudoti kaip cheminių medžiagų šaltinį (pvz., K, P) adsorbentams gaminti, kaip žaliavą energijai, aktyvuotai angliai ar katalizatoriams gaminti. Skystuosius pirolizės

produktus galima panaudoti bioalyvoms ir biokurui gaminti. Taip būtų sprendžiamas ir gamtos saugos klausimas – mažinamas iškastinio kuro naudojimas. Žinant sunkiųjų metalų ir kitų elementų susidarymo ir kaupimosi mechanizmus, pirolizės metu gautų produktų pritaikymas pagal cheminę sudėtį būtų paprastesnis. Remiantis darbo rezultatais, galima prognozuoti, kokiomis dalimis pasiskirstytų cheminiai elementai pirolizės produktuose, jei taikytume panašų termocheminį skaidymą ir kitų nuotekų valyklų nuotekų dumbliui. Žinant pradines cheminių medžiagų (elementų) koncentracijas nuotekų dumble, nuotekų valyklos administracija galėtų prognozuoti, kokia jų dalis liks kietojoje frakcijoje. Kiekybiškai įvertinus gautus šio tyrimo rezultatus bei kitų autorių duomenis, galima tokios prognozės paklaida siektų $\pm 5\%$. Taip būtų sutaupyta nemažai įmonės finansų, kadangi pradinių tyrimų atlikti jau nebereiktų.

Antrosios darbo dalies praktinis pritaikymas, kai gauta nuotekų dumblo pirolizės anglis panaudojama energetiniams augalams tręšti (taikant 25–200 t/ha kiekius), svariai prisidėtų prie atsinaujinančios energijos plėtos, t.y. biomasės kiekių didinimo ir panaudojimo.

Remiantis tyrimo rezultatais galima įvertinti elementų pasisavinimo galimybes bei sukauptus kiekius pluoštinių kanapių biomasėje. Todėl būtų tikslingi tolesni energetinių žolių panaudojimo tyrimai, nes susidariusių šalutinių produktų imobilizavimas sumažintų aplinkos taršą.

Nuotekų dumblo anglis būtų naudojama nualintiems dirvožemiams ir išekspluatuotiems karjerams rekultivuoti. Taip būtų pagerinta šių plotų dirvožemio kokybė, o užsodintos energetinės kultūros padidintų atsinaujinančios energijos dalį bendrame energijos suvartojimo balanse.

Šiuo metu Lietuvoje yra tik nuotekų dumblo panaudojimą reglamentuojantis dokumentas LAND 20-2005. Remiantis gautais tyrimo rezultatais (pradinis šaltinis) bei atlikus papildomus mokslinius tyrimus, būtų galima parengti normatyvinį dokumentą, kaip panaudoti nuotekų dumblo anglį energetinėms kultūroms tręšti arba išekspluatuotiems karjerams rekultivuoti. Atsižvelgiant į kitų Europos šalių patirtį, galima būtų parengti reglamentuojantį dokumentą, kuris leistų nuotekų dumblo anglį, kaip pagrindinį komponentą ar vieną iš sudedamųjų dalių, naudoti energetinių augalų biomasės kiekiui padidinti.

IŠVADOS

Atlikus Šilutės miesto nuotekų dumblo pirolizės tyrimus esant 850 °C, rezultatus galima apibendrinti šiomis išvadomis:

1. Didžiąją galutinių pirolizės produktų dalį sudaro dumblo pirolizės anglis, kurios bendrame masės balanse lieka 42 %. Skystieji produktai sudaro 31 %, iš kurių 12 % yra dervos ir 18 % – kondensatas. Skaičiavimais nustatyta, kad dujų išeiga nuo pradinio nuotekų dumblo kiekio sudaro 28 %. Pradinis nuotekų dumblo tūris sumažinamas 2,4 karto.
2. Po pirolizės proceso didžioji dalis elementų ir sunkiųjų metalų lieka kietojoje frakcijoje: sunkieji metalai sudaro nuo 40 % iki 95 %, šarminiai žemių ir šarminiai metalai nuo 64 % iki 98 %, o nemetalų ir kitų metalų balansas didesnis nei 99 %, sieros kiekis gerokai sumažėja, lieka 6 % nuo pradinio nuotekų dumblo kiekio. Tyrimo metu nustatyta, kad aukštos temperatūros pirolizė didžiausią įtaką darė sunkiųjų metalų Cd, Co, Cr, Cu ir Zn transformacijai iš nuotekų dumblo į sintetines pirolizės dujas. Cd kiekis dujose nustatytas didžiausias ir siekė 68 %. Co ir Cr kiekiai dujose sudarė atitinkamai 35 % ir 27 %. Santykinai nedideli Cu ir Zn kiekiai (~ 10 %) dujose nustatyti dėl aukštų šių metalų lydymosi ir virimo temperatūrų.

Ištyrus laboratorinį dumblo anglies ir nuotekų dumblo panaudojimą pluoštinės kanapės biomasės prieaugiui (taikant 25–200 t/ha kiekius), gautus pagrindinius rezultatus galima apibendrinti šiomis išvadomis:

3. Pasirinktų grupių elementų pasiskirstymas pluoštinės kanapės augalo dalyse nustatytas nevienodas:
 - ✓ Co, Cr, Cu ir Zn kaupimasis visose kanapės dalyse mažėja, didinant tiek nuotekų dumblo, tiek dumblo anglies kiekius. Ni koncentracijos gerokai didėja šaknyse ir stiebuose tręšiant nuotekų dumblo. Ti ir Fe kaupimasis šaknyse mažėja, o stiebuose ir lapuose didėja, didinant tiek nuotekų dumblo, tiek ir dumblo anglies kiekius. Mn kaupimasis didėja visose kanapės dalyse tik didinant nuotekų dumblo kiekius.
 - ✓ Šarminių žemių ir šarminių metalų kaupimasis kanapės dalyse didėja didinant tręšimo intensyvumą. Nustatytas žymus Ba, Ca, K ir Mg kaupimosi didėjimas intensyvinant tręšimą tiek nuotekų dumblo, tiek nuotekų dumblo anglimi. Išimtis yra Na, kurio koncentracija visose kanapės dalyse mažėja, didinant tręšimą tiek nuotekų dumblo, tiek ir dumblo anglimi.
4. Lyginant su netręštu dirvožemiu, biomasės prieaugis buvo didesnis tik prie 25 t/ha nuotekų dumblo tręšimo normos, o visi kiti intensyvesni tręšimo variantai davė neigiamą poveikį biomasės prieaugiui. Galima teigti, kad didesnis nei 25 t/ha tręšimas nuotekų dumblo ir tręšimas nuotekų dumblo anglimi yra visiškai nenaudingas ir nereikalingas auginant pluoštinę kanapę. Todėl yra tikslinga tęsti tyrimus, tręšimui naudojant mažesnes nei 25 t/ha nuotekų dumblo normas, o nuotekų dumblo anglį prisotinti papildomais makroelementais.

LITERATŪRA

1. 2008/98/EB. (2008). *Dėl atliekų ir panaikinanti kai kurias direktyvas 2008/98/EB.*
2. 86/278/EEB. (1986). *Dėl aplinkos, ypač dirvožemio, apsaugos naudojant žemės ūkyje nuotėkų dumblą (86/278/EEB).*
3. 91/271/EEB. (1999). TARYBOS DIREKTYVA 1991 m. gegužės 21 d. dėl miesto nuotėkų valymo (91/271/EEB), 102–105.
4. 98/15/EB. (1998). KOMISIJOS DIREKTYVA 98/15/EB.
5. Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.010>
6. Ali, H., Khan, E., Sajad, M. A., Major, J., Finnan, J., Burke, B., ... Han, J. I. (2013). *Guidelines on Practical Aspects of Biochar Application to Field Soil in Various Soil Management Systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 41). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.075>
7. Alvarez, J., Amutio, M., Lopez, G., Barbarias, I., Bilbao, J., & Olazar, M. (2015). Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 273, 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.047>
8. Alvarez, J., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., & Olazar, M. (2015). Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, 159(x), 810–818. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.039>
9. Amaducci, S., Zatta, A., Raffanini, M., & Venturi, G. (2008). Characterisation of hemp (*Cannabis sativa* L.) roots under different growing conditions. *Plant and Soil*, 313(1–2), 227–235. <https://doi.org/10.1007/s11104-008-9695-0>
10. Anwar, J., Shafique, U., Salman, M., Waheed-uz-Zaman, Anwar, S., & Anzano, J. M. (2009). Removal of chromium (III) by using coal as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 797–801. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.076>
11. Aplinkos apsaugos agentūra. (2016). Aplinkos apsaugos agentūra, (91).
12. Barberá, L., Pélach, M. A., Pérez, I., Puig, J., & Mutjé, P. (2011). Upgrading of hemp core for papermaking purposes by means of organosolv process. *Industrial Crops and Products*, 34(1), 865–872. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.02.005>
13. Baxter, L. L., Miles, T. R., Miles, T. R., Jenkins, B. M., Milne, T., Dayton, D., Oden, L. L. (1998). The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: Field and laboratory experiences. *Fuel Processing Technology*, 54(1–3), 47–78. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00060-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00060-X)
14. Bielińska, J. A. & B. K. & E. J. (2016). The use of reed canary grass and giant miscanthus in the phytoremediation of municipal sewage sludge.
15. Borkowska, H., & Molas, R. (2013). Yield comparison of four lignocellulosic perennial energy crop species. *Biomass and Bioenergy*, 51, 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.01.017>
16. Cao, J.-P., Li, L.-Y., Morishita, K., Xiao, X.-B., Zhao, X.-Y., Wei, X.-Y., & Takarada, T. (2013). Nitrogen transformations during fast pyrolysis of sewage sludge. *Fuel*, 104, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.08.015>
17. Cao, Y., & Pawłowski, A. (2013). Life cycle assessment of two emerging sewage

- sludge-to-energy systems: Evaluating energy and greenhouse gas emissions implications. *Bioresource Technology*, 127, 81–91.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.135>
18. Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., & Joseph, S. (2007). Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research*, 45(8), 629–634. <https://doi.org/10.1071/SR07109>
 19. Chan, K. Y., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., & Joseph, S. (2008). Using poultry litter biochars as soil amendments. *Aust J Soil Res. Australian Journal of So*, 46(2008), 437–444. <https://doi.org/10.1071/SR08036>
 20. Chen, F., Hu, Y., Dou, X., Chen, D., & Dai, X. (2015). Chemical forms of heavy metals in pyrolytic char of heavy metal-implanted sewage sludge and their impacts on leaching behaviors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 116, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.09.015>
 21. Chen, H., Yan, S., Ye, Z., Meng, H., & Zhu, Y. (2012). Utilization of urban sewage sludge: Chinese perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(5), 1454–1463. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0760-0>
 22. Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., & Ren, L. (2014). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, 164, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.048>
 23. Chen, Z., Hu, M., Cui, B., Liu, S., Guo, D., & Xiao, B. (2015). The effect of bioleaching on sewage sludge pyrolysis. *Waste Management*, 48, 383–388. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.002>
 24. Chun, Y. N., Ji, D. W., & Yoshikawa, K. (2013). Pyrolysis and gasification characterization of sewage sludge for high quality gas and char production. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 27(1), 263–272. <https://doi.org/10.1007/s12206-012-1202-0>
 25. Cieřlik, B. M., Namięřnik, J., & Konieczka, P. (2015). Review of sewage sludge management: Standards, regulations and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 90, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.031>
 26. Citterio, S., Santagostino, A., Fumagalli, P., Prato, N., Ranalli, P., & Sgorbati, S. (2003). Heavy metal tolerance and accumulation of Cd, Cr and Ni by Cannabis sativa L. *Plant and Soil*, 256(2), 243–252. <https://doi.org/10.1023/A:1026113905129>
 27. Daiva Semėnienė, M. S. (2003). *Es poveikis Lietuvos savivaldybėms aplinkos apsaugos srityje*.
 28. Dede, G., & Ozdemir, S. (2016). Effects of elemental sulphur on heavy metal uptake by plants growing on municipal sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, 166, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.015>
 29. Dogru, M., Midilli, A., & Howarth, C. R. (2002). Gasification of sewage sludge using a throated downdraft gasifier and uncertainty analysis. *Fuel Processing Technology*, 75(1), 55–82. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00234-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00234-X)
 30. Donatello, S., & Cheeseman, C. R. (2013). Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. *Waste Management*, 33(11), 2328–2340. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.024>
 31. Dunnu, G., Maier, J., & Scheffknecht, G. (2010). Ash fusibility and compositional data of solid recovered fuels. *Fuel*, 89(7), 1534–1540.

- <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.008>
32. Echantillonnage, B. EUROPÄISCHE NORM Solid biofuels - Sampling (2010).
 33. European Commission. (2001). *Disposal and recycling routes for sewage sludge. Disposal and recycling routes for sewage sludge* (Vol. 0).
 34. European Commission. (2013). KOMISIJOS ATASKAITA TARYBAI, EUROPOS PARLAMENTUI, EUROPOS EKONOMIKOS IR SOCIALINIŲ REIKALŲ KOMITETUI IR REGIONŲ KOMITETUI.
 35. European Commission. (2016). KOMISIJOS ATASKAITA EUROPOS PARLAMENTUI, TARYBAI, EUROPOS EKONOMIKOS IR SOCIALINIŲ REIKALŲ KOMITETUI IR REGIONŲ KOMITETUI.
 36. European Commission. (2017). KOMISIJOS ATASKAITA EUROPOS PARLAMENTUI, TARYBAI, EUROPOS EKONOMIKOS IR SOCIALINIŲ REIKALŲ KOMITETUI IR REGIONŲ KOMITETUI.
 37. Finnan, J., & Burke, B. (2013). Potassium fertilization of hemp (*Cannabis sativa*). *Industrial Crops and Products*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.055>
 38. Fonts, I., Gea, G., Azuara, M., Ábrego, J., & Arauzo, J. (2012). Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.070>
 39. Fyttili, D., & Zabaniotou, A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(1), 116–140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.014>
 40. Gao, N., Li, J., Qi, B., Li, A., Duan, Y., & Wang, Z. (2014). Thermal analysis and products distribution of dried sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.002>
 41. Gil-Lalaguna et al. (2014). Energetic assessment of air-steam gasification of sewage sludge and of the integration of sewage sludge pyrolysis and air-steam gasification of char. *Energy*, 76, 652–662. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.08.061>
 42. Gong, X., Huang, D., Liu, Y., Zeng, G., Wang, R., Wei, J., ... Zhang, C. (2018). Pyrolysis and reutilization of plant residues after phytoremediation of heavy metals contaminated sediments: For heavy metals stabilization and dye adsorption. *Bioresource Technology*, 253(January), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.018>
 43. Gupta, S. K., Gupta, R. P., Bryant, G. W., & Wall, T. F. (1998). The effect of potassium on the fusibility of coal ashes with high silica and alumina levels. *Fuel*, 77(11), 1195–1201. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00016-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00016-7)
 44. Heinrich, A. (2007). Changes in Chlorinated Organic Pollutants and Heavy Metal Content of Sediments during Pyrolysis (7 pp). *Environmental Science and Pollution Research - International*, 14(1), 12–18. <https://doi.org/10.1065/espr2006.07.322>
 45. Herath, H. M. S. K., Camps-Arbestain, M., & Hedley, M. (2013). Effect of biochar on soil physical properties in two contrasting soils: An Alfisol and an Andisol. *Geoderma*, 209–210, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.06.016>
 46. Herzel, H., Kruger, O., Hermann, L., & Adam, C. (2016). Sewage sludge ash - A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Science of the Total Environment*, 542, 1136–1143.

- <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.059>
47. Hossain, M. K., Strezov, V., & Nelson, P. F. (2009). Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1–2), 442–446. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.09.010>
 48. Hossain, M. K., Strezov Vladimir, V., Chan, K. Y., Ziolkowski, A., & Nelson, P. F. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92(1), 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.008>
 49. <https://www.eea.europa.eu/>. (n.d.).
 50. Huang, H.-J., & Yuan, X.-Z. (2016). The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 200, 991–998. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.099>
 51. Igwe, J. C., Nnorom, I. C., & Gbaruko, B. C. (2005). Kinetics of radionuclides and heavy metals behaviour in soils: Implications for plant growth. *African Journal of Biotechnology*, 4(13), 1541–1547. <https://doi.org/10.1002/chin.200705264>
 52. Illera, V. (2000). Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. *The Science of The Total Environment*, 255(1–3), 29–44. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00444-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00444-7)
 53. *Investicinė programa dumblo tvarkymui Lietuvoje*. (2006).
 54. Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements - An environmental issue. *Geoderma*, 122(2–4 SPEC. IIS.), 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.004>
 55. Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grosser, A., Worwag, M., ... Singh, B. R. (2017). Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research*, 156(March), 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.010>
 56. Kelessidis, A., & Stasinakis, A. S. (2012). Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management*, 32(6), 1186–1195. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.012>
 57. Khan, H. U., Ullah, S., Shah, H. U., & Arif, M. (2017). Research Article Quality of Acid Base Treated Wood Coal and its Effect on Soil Behavior. *Sarhad Journal of Agriculture*, 33(2), 240. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.17582/journal.sja/2017/33.2.240.247>
 58. Khiari, B., Marias, F., Zagrouba, F., & Vaxelaire, J. (2004). Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station. *Desalination*, 167, 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.111>
 59. Kim, Y., & Parker, W. (2008). A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil. *Bioresource Technology*, 99(5), 1409–1416. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.056>
 60. Kimetu, J. M., Lehmann, J., Ngoze, S. O., Mugendi, D. N., Kinyangi, J. M., Riha, S., ... Pell, A. N. (2008). Reversibility of soil productivity decline with organic matter of differing quality along a degradation gradient. *Ecosystems*, 11(5), 726–739. <https://doi.org/10.1007/s10021-008-9154-z>
 61. Kirkels, A. F., & Verbong, G. P. J. (2011). Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1),

- 471–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.046>
62. Kołodziej, B., Antonkiewicz, J., Stachyra, M., Bielińska, E. J., Wiśniewski, J., Luchowska, K., & Kwiatkowski, C. (2015). Use of sewage sludge in bioenergy production—A case study on the effects on sorghum biomass production. *European Journal of Agronomy*, 69, 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2015.06.004>
 63. Kong, L., Xiong, Y., Tian, S., Luo, R., He, C., & Huang, H. (2013). Preparation and characterization of a hierarchical porous char from sewage sludge with superior adsorption capacity for toluene by a new two-step pore-fabricating process. *Bioresource Technology*, 146, 457–462. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.116>
 64. Kreuger, E., Sipos, B., Zacchi, G., Svensson, S. E., & Björnsson, L. (2011). Bioconversion of industrial hemp to ethanol and methane: The benefits of steam pretreatment and co-production. *Bioresource Technology*, 102(3), 3457–3465. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.126>
 65. Kroiss, H., Rechberger, H., & Egle, L. (2008). Phosphorus in Water Quality and Waste Management. *Integrated Waste Management*, 2, 181–214. <https://doi.org/10.5772/18482>
 66. Krüger, O., Grabner, A., & Adam, C. (2014). Complete survey of German sewage sludge ash. *Environmental Science and Technology*, 48(20), 11811–11818. <https://doi.org/10.1021/es502766x>
 67. LAND-20-2005. LAND 20-2005 „NUOTEKŲ DUMBLO NAUDOJIMO TRĖŠIMUI BEI REKULTIVAVIMUI REIKALAVIMAI“, 3016 § (2016).
 68. Laternus, F., von Arnold, K., & Grøn, C. (2007). Organic Contaminants from Sewage Sludge Applied to Agricultural Soils. False Alarm Regarding Possible Problems for Food Safety? (8 pp). *Environmental Science and Pollution Research International*, 14 Suppl 1(1), 53–60. <https://doi.org/10.1065/espr2006.12.365>
 69. Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. A., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota - A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812–1836. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>
 70. Leng, L., Yuan, X., Huang, H., Shao, J., Wang, H., Chen, X., & Zeng, G. (2015). Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: Characterization and application for dye adsorption. *Applied Surface Science*, 346, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.014>
 71. Li, S. Y., Stuart, J. D., Li, Y., & Parnas, R. S. (2010). The feasibility of converting Cannabis sativa L. oil into biodiesel. *Bioresource Technology*, 101(21), 8457–8460. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.064>
 72. Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., ... Emmerich, K.-H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71–106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
 73. LST EN 15403. (2011). *Methods for the determination of ash content*.
 74. LST EN 15407. (2011). *Method for the determination of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) content*.
 75. LST EN 15410. (2011). *Methods for the determination of the content of major elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti)*.
 76. LST EN 15411. (2011). *Methods for the determination of the content of trace*

- elements (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V and Zn).
77. LST EN 15414-1. (2011). *Determination of moisture content using the oven dry method - Part 1: Determination of total moisture by a reference method.*
 78. LST EN 15414-3. (2011). *Determination of moisture content using the oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample.*
 79. Lu, H., Zhang, W., Wang, S., Zhuang, L., Yang, Y., & Qiu, R. (2013). Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.03.004>
 80. Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., & Qiu, R. (2012). Relative distribution of Pb 2+ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research*, 46(3), 854–862. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.058>
 81. Major, J. (2010). Guidelines on Practical Aspects of Biochar Application to Field Soil in Various Soil Management Systems. *International Biochar Initiative*.
 82. Manara, P., & Zabaniotou, A. (2012). Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2566–2582. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.074>
 83. Marcela Mihoc, Georgeta Pop, E. A. and I. R. (2012). Nutritive quality of romanian hemp varieties (*Cannabis sativa* L.) with special focus on oil and metal contents of seeds. *Chemistry Central Journal* 2012, 6(122). Retrieved from <http://journal.chemistrycentral.com/content/6/1/122%0APage>
 84. Marrero, T. W., McAuley, B. P., Sutterlin, W. R., Morris, J. S., & Manahan, S. E. (2004). Fate of heavy metals and radioactive metals in gasification of sewage sludge. *Waste Management*, 24(2), 193–198. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00127-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00127-2)
 85. McHenry, M. P. (2009). Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 129(1–3), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2008.08.006>
 86. Melorose, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance Tables. Working Paper No. ESA/P/WP.241. *United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division*, 1, 1–59. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
 87. Méndez, A., Gómez, A., Paz-Ferreiro, J., & Gascó, G. (2012). Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere*, 89(11), 1354–1359. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.092>
 88. Menéndez, J. ., Inguanzo, M., & Pis, J. . (2002). Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge. *Water Research*, 36(13), 3261–3264. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00017-9)
 89. Meng, F., Yu, J., Tahmasebi, A., Han, Y., Zhao, H., Lucas, J., & Wall, T. F. (2014). Characteristics of chars from low temperature pyrolysis of lignite. *Energy Fuels*, 28(2013), 275–284. <https://doi.org/DOI: 10.1021/ef401423s>
 90. Mininni, G., Blanch, A. R., Lucena, F., & Berselli, S. (2014). EU policy on sewage sludge utilization and perspectives on new approaches of sludge management. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10), 7361–7374. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3132-0>

91. Mo, A. J., Armstrong, A. T., & Ockleston, J. (2001). The optimization of sewage sludge and e uent disposal on energy crops of short rotation hybrid poplar. *Biomass and Bioenergy*, 20, 161–169. [https://doi.org/PII: S0961-9534\(00\)00073-8](https://doi.org/PII: S0961-9534(00)00073-8)
92. Moltó, J., Font, R., Gálvez, A., & Conesa, J. A. (2009). Pyrolysis and combustion of electronic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84(1), 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.023>
93. Moon, J., Mun, T.-Y., Yang, W., Lee, U., Hwang, J., Jang, E., & Choi, C. (2015). Effects of hydrothermal treatment of sewage sludge on pyrolysis and steam gasification. *Energy Conversion and Management*, 103, 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.06.058>
94. Mtshali, J. S., Tiruneh, A. T., & Fadiran, A. O. (2014). Characterization of Sewage Sludge Generated from Wastewater Treatment Plants in Swaziland in Relation to Agricultural Uses. *Resources and Environment*, 4(4), 190–199. <https://doi.org/10.5923/j.re.20140404.02>
95. Mulchandani, A., & Westerhoff, P. (2016). Recovery opportunities for metals and energy from sewage sludges. *Bioresource Technology*, 215, 215–226. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.075>
96. Navas, A., & Lindhorfer, H. (2005). Chemical Partitioning of Fe, Mn, Zn and Cr in Mountain Soils of the Iberian and Pyrenean Ranges (NE Spain). *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 14(3), 249–259. <https://doi.org/10.1080/15320380590928311>
97. Niu, Y., Tan, H., Wang, X., Liu, Z., Liu, H., Liu, Y., & Xu, T. (2010). Study on fusion characteristics of biomass ash. *Bioresource Technology*, 101(23), 9373–9381. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.144>
98. Nowicki, L., & Markowski, M. (2015). Gasification of pyrolysis chars from sewage sludge. *Fuel*, 143, 476–483. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.056>
99. Obernberger, I., Brunner, T., & Bärnthaler, G. (2006). Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. *Biomass and Bioenergy*, 30(11), 973–982. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.06.011>
100. Okieimen, R. W. and F. E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*, 20. <https://doi.org/doi:10.5402/2011/402647>
101. Pachura, P., Ociepa-Kubicka, A., & Skowron-Grabowska, B. (2016). Assessment of the availability of heavy metals to plants based on the translocation index and the bioaccumulation factor. *Desalination and Water Treatment*, 57(3), 1469–1477. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1017330>
102. Page, V., & Feller, U. (2015). Heavy Metals in Crop Plants: Transport and Redistribution Processes on the Whole Plant Level. *Agronomy*, 5(3), 447–463. <https://doi.org/10.3390/agronomy5030447>
103. Park, J., Lee, Y., Ryu, C., & Park, Y. K. (2014). Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology*. Korea: Jinje Park, Yongwoon Lee, Changkook Ryua, Young-Kwon Park. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.084>
104. Pavšič, P., Mladenović, A., Mauko, A., Kramar, S., Dolenec, M., Vončina, E., ... Bukovec, P. (2014). Sewage sludge/biomass ash based products for sustainable construction. *Journal of Cleaner Production*, 67, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.12.034>

105. Pedroza, M. M., Sousa, J. F., Vieira, G. E. G., & Bezerra, M. B. D. (2014). Characterization of the products from the pyrolysis of sewage sludge in 1 kg/h rotating cylinder reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.009>
106. Planquart, P., Bonin, G., Prone, A., & Massiani, C. (1999). Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: Application to low metal loadings. *Science of the Total Environment*, 241(1–3), 161–179. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00338-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00338-1)
107. Pokorna, E., Postelmans, N., Jenicek, P., Schreurs, S., Carleer, R., & Yperman, J. (2009). Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. *Fuel*, 88(8), 1344–1350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.020>
108. Prade, T. (2011). *Industrial hemp (Cannabis sativa L.)—a high-yielding energy crop. Doctoral Thesis*. Retrieved from <http://pub.epsilon.slu.se/8415>
109. Prade, T., Svensson, S. E., Andersson, A., & Mattsson, J. E. (2011). Biomass and energy yield of industrial hemp grown for biogas and solid fuel. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 3040–3049. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.006>
110. Praspaliauskas, M., & Pedišius, N. (2017). A review of sludge characteristics in Lithuania's wastewater treatment plants and perspectives of its usage in thermal processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 899–907. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.041>
111. Puig-Arnau, M., Bruno, J. C., & Coronas, A. (2010). Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 2841–2851. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.030>
112. Ramteke, S., Patel, K. S., Nayak, Y., & Jaiswal, N. K. (2015). Contamination of Heavy Metals and Nutrients in Sediment, Sludge and Sewage of India. *International Journal of Geosciences*, 6(November), 1179–1192. <https://doi.org/10.4236/ijg.2015.611093>
113. Record cultivation of industrial hemp in Europe in 2016. (n.d.). Retrieved from <http://eiha.org/document/record-cultivation-of-industrial-hemp-in-europe-in-2016/>
114. Rehman, M. S. U., Rashid, N., Saif, A., Mahmood, T., & Han, J. I. (2013). Potential of bioenergy production from industrial hemp (*Cannabis sativa*): Pakistan perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.019>
115. Rice, B. (2008). Hemp as a Feedstock for Biomass to Energy Conversion.pdf. *Journal of Industrial Hemp*, Vol. 13(2). <https://doi.org/DOI:10.1080/15377880802391274>
116. Rittmann, B. E., Mayer, B., Westerhoff, P., & Edwards, M. (2011). Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere*, 84(6), 846–853. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.001>
117. Sade, H., Meriga, B., Surapu, V., Gadi, J., Sunita, M. S. L., Suravajhala, P., & Kavi Kishor, P. B. (2016). Toxicity and tolerance of aluminum in plants: Tailoring plants to suit to acid soils. *BioMetals*, 29(2), 187–210. <https://doi.org/10.1007/s10534-016-9910-z>
118. Samolada, M. C., & Zabaniotou, A. A. (2014). Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. *Waste Management*, 34(2), 411–420.

- <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.11.003>
119. Seggiani, M., Vitolo, S., Puccini, M., & Bellini, A. (2012). Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier. *Fuel*, 93, 486–491. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.054>
 120. Sewage sludge disposal from urban wastewater treatment, by type of treatment, 2015. (n.d.). Retrieved from [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Sewage_sludge_disposal_from_urban_wastewater_treatment_by_type_of_treatment_2015_\(%25_of_total_mass\)_YB17-fr.png](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Sewage_sludge_disposal_from_urban_wastewater_treatment_by_type_of_treatment_2015_(%25_of_total_mass)_YB17-fr.png)
 121. Sohi, S. P., Krull, E., Lopez-Capel, E., & Bol, R. (2010). A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy*, 105(1), 47–82. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)05002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)05002-9)
 122. Song, X. D., Xue, X. Y., Chen, D. Z., He, P. J., & Dai, X. H. (2014). Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. *Chemosphere*, 109, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.070>
 123. Struik, P. C., Amaducci, S., Bullard, M. J., Stutterheim, N. C., Venturi, G., & Cromack, H. T. H. (2000). Agronomy of fibre hemp (*Cannabis sativa* L.) in Europe. *Industrial Crops and Products*, 11(2–3), 107–118. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00048-5](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00048-5)
 124. Sun, L., Zhao, Q., Xiang, J., Shi, J., Wang, L., Hu, S., & Su, S. (2009). Adsorption of NO and NH₃ over CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst by DRIFTS. *Huagong Xuebao/CIESC Journal*, 60(2), 444–449. <https://doi.org/10.1007/s11771>
 125. Suwelack, K. (2016). A unified appraisal framework for the assessment of biorefinery technologies: An approach and first steps to application, (October), 136.
 126. Teixeira, P., Lopes, H., Gulyurtlu, I., Lapa, N., & Abelha, P. (2012). Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed. *Biomass and Bioenergy*, 39, 192–203. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.010>
 127. Trinh, T. N., Jensen, P. A., Kim, D. J., Knudsen, N. O., & Sørensen, H. R. (2013). Influence of the pyrolysis temperature on sewage sludge product distribution, bio-oil, and char properties. *Energy and Fuels*, 27(3), 1419–1427. <https://doi.org/10.1021/ef301944r>
 128. Tuck, G., Glendining, M. J., Smith, P., House, J. I., & Wattenbach, M. (2006). The potential distribution of bioenergy crops in Europe under present and future climate. *Biomass and Bioenergy*, 30(3), 183–197. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.11.019>
 129. Ullah, A., Heng, S., Munis, M. F. H., Fahad, S., & Yang, X. (2015). Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review. *Environmental and Experimental Botany*, 117, 28–40. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2015.05.001>
 130. Van Wesenbeeck, S., Prins, W., Ronsse, F., & Antal, M. J. (2014). Sewage sludge carbonization for biochar applications. Fate of heavy metals. *Energy and Fuels*, 28(8), 5318–5326. <https://doi.org/10.1021/ef500875c>
 131. Vardon, D. R., Sharma, B. K., Blazina, G. V., Rajagopalan, K., & Strathmann, T. J. (2012). Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. *Bioresource Technology*, 109, 178–

187. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.008>
132. Vencloviene, J. (2010). *Statistiniai metodai medicinoje*.
133. Wang, L., Skjevrak, G., Skreiberg, Ø., Wu, H., Nielsen, H. K., & Hustad, J. E. (2018). Investigation on Ash Slagging Characteristics during Combustion of Biomass Pellets and Effect of Additives. *Energy and Fuels*, 32(4), 4442–4452. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03173>
134. Wang, Y., & Yan, L. (2008). CFD studies on biomass thermochemical conversion. *International Journal of Molecular Sciences*, 9(6), 1108–1130. <https://doi.org/10.3390/ijms9061108>
135. Wang, Z. H., Chen, D. Z., Song, X. D., & Zhao, L. (2012). Study on the combined sewage sludge pyrolysis and gasification process: mass and energy balance. *Environmental Technology*, 33(22), 2481–2488. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.683816>
136. Weidong, L., Ming, L., Weifeng, L., & Haifeng, L. (2010). Study on the ash fusion temperatures of coal and sewage sludge mixtures. *Fuel*, 89(7), 1566–1572. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.039>
137. Werle, S., & Wilk, R. K. (2010). A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective. *Renewable Energy*, 35(9), 1914–1919. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.01.019>
138. Wilson, B., & Pyatt, F. B. (2007). Heavy metal bioaccumulation by the important food plant, *Olea europaea* L., in an ancient metalliferous polluted area of Cyprus. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 78(5), 390–394. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9162-2>
139. Xiao, R., Chen, X., Wang, F., & Yu, G. (2011). The physicochemical properties of different biomass ashes at different ashing temperature. *Renewable Energy*, 36(1), 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.06.027>
140. Xiao, X., Chen, Z., & Chen, B. (2016). H/C atomic ratio as a smart linkage between pyrolytic temperatures, aromatic clusters and sorption properties of biochars derived from diverse precursory materials. *Scientific Reports*, 6(1), 22644. <https://doi.org/10.1038/srep22644>
141. Yu, L. Y., Wang, L. W., & Li, P. S. (2014). Study on prediction models of biomass ash softening temperature based on ash composition. *Journal of the Energy Institute*, 87(3), 215–219. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.03.011>
142. Yu, S., Zhang, B., Wei, J., Zhang, T., Yu, Q., & Zhang, W. (2017). Effects of chlorine on the volatilization of heavy metals during the co-combustion of sewage sludge. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.029>
143. Yuan, H., Lu, T., Huang, H., Zhao, D., Kobayashi, N., & Chen, Y. (2015). Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 284–289. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.010>
144. Yuan, H., Lu, T., Zhao, D., Huang, H., Noriyuki, K., & Chen, Y. (2013). Influence of temperature on product distribution and biochar properties by municipal sludge pyrolysis. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 15(3), 357–361. <https://doi.org/10.1007/s10163-013-0126-9>
145. Yuan, Y., Yuan, T., Wang, D., Tang, J., & Zhou, S. (2013). Sewage sludge biochar as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction in an microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 144, 115–120.

- <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.075>
146. Yue, Y., Cui, L., Lin, Q., Li, G., & Zhao, X. (2017). Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth. *Chemosphere*, 173, 551–556. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.096>
 147. Zhang, A., Cui, L., Pan, G., Li, L., Hussain, Q., Zhang, X., ... Crowley, D. (2010). Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 139(4), 469–475. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2010.09.003>
 148. Zhang, F. S., Yamasaki, S., & Kimura, K. (2002). Waste ashes for use in agricultural production: II. Contents of minor and trace metals. *Science of the Total Environment*, 286(1–3), 111–118. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)00968-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)00968-8)
 149. Zhang, Q., Liu, H., Qian, Y., Xu, M., Li, W., & Xu, J. (2013). The influence of phosphorus on ash fusion temperature of sludge and coal. *Fuel Processing Technology*, 110, 218–226. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.12.018>
 150. Zhou, L., Liu, Y., Liu, S., Yin, Y., Zeng, G., Tan, X., ... Huang, X. (2016). Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*, 218, 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.102>
 151. Zielińska, A., Oleszczuk, P., Charnas, B., Skubiszewska-Zięba, J., & Pasieczna-Patkowska, S. (2015). Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 201–213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.025>
 152. Zörb, C., Senbayram, M., & Peiter, E. (2014). Potassium in agriculture - Status and perspectives. *Journal of Plant Physiology*, 171(9), 656–669. <https://doi.org/10.1016/j.jplph.2013.08.008>

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai „Clarivate Analytics“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose leidiniuose

1. Praspaliauskas M., Pedišius N. A review of sludge characteristics in Lithuania's wastewater treatment plants and perspectives of its usage in thermal processes (<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.041>) // Renewable and sustainable energy reviews. ISSN 1364-0321. Vol. 67. 2017, p. 899–907.
2. Praspaliauskas M., Pedišius N., Striugas N. Elemental migration and transformation from sewage sludge to residual products during the pyrolysis process (DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b00196) // Energy and Fuels, 2018, 32 (4), p. 5199–5208.

Tarptautinių konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. Praspaliauskas M., Pedišius N., Valantinavičius M. Perspectives of sewage sludge usage for energy production in Lithuania // Proceedings of the 7th Baltic heat transfer conference. ISBN 978-9949-23-817-0. Tallinn, Estonia August 24-26, 2015, p. 273-278.
2. Praspaliauskas M. Possibilities of anaerobic digested sewage sludge thermal utilization in Lithuania // 13th Annual international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2016), Kaunas, Lithuania, May 26–27, 2016. Kaunas: LEI, 2016. ISSN 1822-7554, p. 107-113.
3. Praspaliauskas M., Striugas N. Heavy metal distribution in residual pyrolysis products of anaerobically digested sewage sludge // The 14th International Conference of Young Scientists on energy Issues (CYSENI 2017), Kaunas, Lithuania, May 25-26, 2017. Kaunas: LEI, 2017, ISSN 1822-7554, p. 51-58.
4. Praspaliauskas M., Žaltauskaitė J. Hemp ability accumulate heavy metals from high level fertilized soil of sewage sludge and sewage sludge char // The 15th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2018) Kaunas, Lithuania, May 23-25, 2018. Kaunas. LEI, 2018, ISSN 1822-7554, p. 48-54.

Lietuvos konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. Praspaliauskas M., Pedišius N. Nuotekų dumblo Lietuvos vandenvėlos sistemose savybių tyrimas // Šilumos energetika ir technologijos–2015: konferencijos pranešimų medžiaga, Kauno technologijos universitetas, 2015 sausio 29–30 Kaunas. LEI. 2015. ISSN 2335-2485, p. 9-26.

Pranešimai tarptautinėse konferencijose

1. M. Praspaliauskas, N. Pedišius, Chemical analysis of sewage sludge characteristics in Lithuania's wastewater treatment plants, ISGC 2015 3rd International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle, France, May 3-7, 2015.
2. Praspaliauskas M., Pedišius N., Valantinavičius M. Perspectives of sewage sludge usage for energy production in Lithuania // Proceedings of the 7th Baltic heat transfer conference. ISBN 978-9949-23-817-0. Tallinn, Estonia August 24-26, 2015, p. 273-278.
3. Praspaliauskas M. Possibilities of anaerobic digested sewage sludge thermal utilization in Lithuania // 13th Annual international conference of young scientists on energy issues (CYSENI 2016), Kaunas, Lithuania, May 26-27, 2016. Kaunas: LEI, 2016. ISSN 1822-7554, p. 107-113.
4. Praspaliauskas M., Striūgas N. Heavy metal distribution in residual pyrolysis products of anaerobically digested sewage sludge // The 14th International Conference of Young Scientists on energy Issues (CYSENI 2017), Kaunas, Lithuania, May 25-26, 2017. Kaunas: LEI, 2017, ISSN 1822-7554, p. 51-58.
5. Praspaliauskas M., Žaltauskaitė J. Hemp ability accumulate heavy metals from high level fertilized soil of sewage sludge and sewage sludge char // The 15th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2018) Kaunas, Lithuania, May 23-25, 2018. Kaunas: LEI, 2018, ISSN 1822-7554, p. 48-54.
6. J. Žaltauskaite, M. Praspaliauskas, N. Striugas. Cannabis sativa as a tool to assess sewage sludge and sewage sludge char suitability for soil fertilization // 6th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Naxos Island, Greece, 13-16 June 2018.

Pranešimai Lietuvos konferencijose

1. Praspaliauskas M., Pedišius N. Nuotekų dumblo Lietuvos vandenvėlos sistemose savybių tyrimas // Šilumos energetika ir technologijos–2015: konferencijos pranešimų medžiaga, Kauno technologijos universitetas, 2015 sausio 29-30 Kaunas. LEI. 2015. ISSN 2335-2485, p. 9-26.
2. Marius Praspaliauskas, Nerijus Striūgas, Nerijus Pedišius. Sunkiųjų metalų pasiskirstymas nuotekų dumblo pirolizės produktuose // Šilumos energetika ir technologijos–2017: Kauno technologijos universitetas, 2017 sausio 26-27 Kaunas.

PRIEDAI

1 PRIEDAS

Matavimų tikslumo vertinimo rezultatai

Vykdamant elementų sudėties matavimus aplinkos ir biologiniuose komponentuose, reikia kontroliuoti naudojamo metodo kokybę. Šios procedūros reikia dėl sąlyginai nedidelių koncentracijų aplinkos komponentuose. Tokiam įvertinimui naudojama sertifikuota pamatinė medžiaga su patvirtintomis tam tikrų elementų koncentracijomis. Dėl prastesnių kanapės biometrinių parametrų negu kontroliniai, buvo tikimasi nustatyti ir sąlyginai mažas elementų koncentracijas atskirose dalyse. Šio tyrimo metu kokybės kontrolė buvo atlikta su BCR–129 šieno milteliais, kurių sudėtyje esančios elementų koncentracijos būtų kuo panašesnės į bandomųjų objektų koncentracijas. Kokybės kontrolės vertinimo rezultatai su elementų išgavimu pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Naudoto metodo tikslumas

Elementas	Sertifikuota reikšmė	<u>Šieno milteliai</u> Neapibrėžtis	Išmatuota reikšmė	Išgavimas
Ca	6,40 g/kg	0,1 g/kg	$6,14 \pm 0,52$ g/kg	95,94 %
K	33,8 g/kg	0,8 g/kg	$30,14 \pm 2,5$ g/kg	89,17 %
Mg	1,45 g/kg	0,04 g/kg	$1,50 \pm 0,13$ g/kg	103,45 %
P	2,36 g/kg	0,07 g/kg	$2,29 \pm 0,19$ g/kg	97,03 %
S	3,16 g/kg	0,04 g/kg	$3,04 \pm 0,22$ g/kg	96,20 %
Zn	32,1 mg/kg	1,7 mg/kg	$32,41 \pm 2,3$ mg/kg	100,96 %

Pasirinkta pamatinė medžiaga turi šešis elementus, kurių vertės yra sertifikuotos, ir pagal šio tyrimo elementų klasifikaciją jie priskiriami atitinkamoms grupėms. Sunkiųjų metalų grupei priskiriamas Zn, šarminių žemių ir šarminių metalų – Ca, K ir Mg, o kitų metalų ir nemetalų grupei – P ir S. Taikant pasirinktą metodą, nustatytų elementų koncentracijų išgavimas nuo sertifikuotos reikšmės svyravo 0,96 % – 10,83 % intervalu.

Matavimų paklaidos

3.4 lentelės nustatytų cheminių elementų koncentracijų matavimų paklaidos mg/kg (71-72 psl.)

Ele- men- tas	Dirvože- mis be tręšimo	Nuotekų dumblo kiekis t/ha s.m.				Nuotekų dumblo anglies kiekis t/ha s.m.			
		25	50	100	200	25	50	100	200
Sunkieji metalai									
Co	± 0,01	± 0,44	± 0,47	± 0,22	± 0,57	± 0,12	± 0,31	± 0,34	± 0,14
Cr	± 0,14	± 12,7	± 15,2	± 12,41	± 10,26	± 4,28	± 3,05	± 3,78	± 1,24
Cu	± 0,42	± 0,13	± 0,18	± 0,50	± 0,55	± 0,40	± 1,81	± 1,77	± 2,81
Fe	± 335	± 519	± 723	± 646	± 650	± 458	± 264	± 450	± 398
Mn	± 14,2	± 17,8	± 17,7	± 32,4	± 25,3	± 31	± 22,5	± 29	± 60,2
Ni	± 2,10	± 4,31	± 2,01	± 1,17	± 0,33	± 1,84	± 3,55	± 3,17	± 1,16
Ti	± 55,6	± 132	± 60,27	± 72,1	± 23	± 57,73	± 68,6	± 78	± 50
Zn	± 1,11	± 1,808	± 6,11	± 144	± 30,5	± 9,40	± 15,3	± 10,4	± 15,6
Šarminiai žemių ir šarminiai metalai									
Ba	± 11,2	± 8,18	± 9,29	± 12,1	± 11,5	± 6,72	± 11,02	± 22,2	± 18,8
Ca	± 83	± 98	± 85	± 66	± 121	± 225	± 80,2	± 86	± 132
K	± 614	± 1020	± 1893	± 1563	± 1500	± 959	± 823	± 600	± 977
Mg	± 229	± 187	± 202	± 520	± 320	± 391	± 111	± 272	± 207
Na	± 293	± 478	± 731	± 502	± 278	± 245	± 285	± 144	± 232
Kiti metalai ir nemetalai									
Al	± 2007	± 1914	± 3505	± 3137	± 2787	± 2275	± 2629	± 1845	± 2675
Si	± 6448	± 7399	± 5393	± 7285	± 4932	± 6250	± 2929	± 2890	± 7234
P	± 63,2	± 435	± 458	± 348	± 230	± 190	± 393	± 252	± 401
S	± 28,9	± 493	± 616	± 403	± 621	± 492	± 179	± 381	± 295

UDK 628.336,53+628.381+633.522](043.3)

SL344. 2019-03-22, 13,25 leidyb. apsk. l. Tiražas 12 egz. Užsakymas 70.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas

Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas