



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Anaerobiškai apdorotų užterštų jūržolių terminis skaidymas ir gautų produktų analizė**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Justas Eimontas**

Projekto autorius

**Doc. dr. Nerijus Striūgas**

Vadovas

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Anaerobiškai apdorotų užterštų jūržolių terminis skaidymas ir gautų produktų analizė**

Baigiamasis magistro projektas

Pramoninė biotechnologija (6211FX010)

---

**Justas Eimontas**

Projekto autorius

**Doc. dr. Nerijus Striūgas**

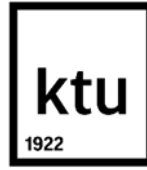
Vadovas

**Doc. dr. Raminta Skvorčinskienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Justas Eimontas

## **Anaerobiškai apdorotų užterštų jūržolių terminis skaidymas ir gautų produktų analizė**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Justo Eimonto, baigiamasis projektas tema „Anaerobiškai apdorotų užterštų jūržolių terminis skaidymas ir gautų produktų analizė“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

---

Justas Eimontas

Eimontas, Justas. Anaerobiškai apdorotų užterštų jūržolių terminis skaidymas ir gautų produktų analizė. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Nerijus Striūgas, Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Sturijų kryptis ir sritis: biotechnologijos, technologijų mokslai.

Reikšminiai žodžiai: jūržolės, nuotekų dumblas, anaerobinis apdorojimas, pirolizė, TG–DTG–FTIR, GC/MS, GC/TCD.

Kaunas, 2020. 59 p.

### **Santrauka**

Jūržolių biomasės anaerobinio apdorojimo metu gaunami energetiniai produktai (biodujos), kurie gali būti naudojami elektros gamybai, šilumai bei kuro pramonėje. Vis dėlto, atlikus anaerobinį apdorojimą bioreaktoriuje lieka vis dar kaloringa biomasė (digestatas), kuri, idealiausiu atveju gali būti panaudojama kaip trąša laukams. Tačiau, siekiant išgauti maksimalų energetinių produktų kiekį likusi biomasė gali būti dar kartą apdorojama. Taip pat, jūržolės savo gyvavimo ciklo metu absorbuoja ne tik mineralus bei naudingas medžiagas, bet ir teršalus. Dėl šios priežasties biomasė gali būti užteršta sunkiaisiais metalais ir jos panaudojimas laukų tręšimui negalimas. Vienas iš daugelio taikomų energetinių produktų išskyrimo būdų – pirolizė. Šio proceso metu susidaro pirolizės dervos, dujos bei anglis. Pateikiamo magistrinio projekto tikslas – ištirti anaerobiškai apdorotų jūržolių terminio skaidymo procesą bei nustatyti susidariusių produktų sudėtis.

Atlikus pirolizės procesą išanalizuoti gauti energetiniai produktai (dervos bei dujos). Nustatyta, kad susidariusiose dervose yra junginių (fenolių, naftalenų, substituočių benzeno junginių), kurie galėtų būti naudojami kaip kuras. Išanalizavus pirolizės dujų sudėtis nustatyta, jog pagrindiniai dujas sudarantys komponentai yra CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> bei CO.

Eimontas, Justas. Product Analysis and Characterization of Digested Contaminated Seaweeds after a Thermal Treatment. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. dr. Nerijus Striūgas; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: biotechnology, technological sciences.

Key words: seaweeds, sewage sludge, anaerobic digestion, pyrolysis, TG–DTG–FTIR, GC/MS. GC/TCD.

Kaunas, 2020. 59 p.

### **Summary**

Anaerobic digestion of seaweed biomass produces energy products (biogas), which can be used for electricity generation, heat and biofuels. However, after anaerobic treatment in the bioreactor, a high-calorie biomass (digestate) remains. It can ideally be used as a fertilizer for the fields. However, the remaining biomass can be reprocessed to obtain the maximum amount of energy products. Also, seaweed absorbs not only minerals and beneficial substances during its life cycle, but also pollutants. As a result, biomass can be contaminated with heavy metals and its use for field fertilization is not possible. One of the most popular and promising ways to extract energy products is pyrolysis. Resins, gases and carbon are formed as products after this process. The aim of the presented master's project is to perform anaerobic treatment research to obtain a digestate and to investigate the thermal decomposition properties of a digestate.

The obtained energy products (resins and gases) were investigated after the pyrolysis process. The resulting resins were found to contain compounds that could be used as fuel for recycling. After analyzing the composition of pyrolysis gas, it was determined that the main components of gas are CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and CO.

## Turinys

<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>9</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>10</b>
1.1. Anaerobinis mikrobiologinis apdorojimas .....	11
1.1.1. Anaerobinio apdorojimo mechanizmas .....	13
1.2. Biomasės pirolizė .....	15
1.2.1. Celiuliozės struktūra bei pirolizės reakcijos.....	16
1.2.2. Hemiceliuliozės struktūra bei pirolizės reakcijos.....	17
1.2.3. Lignino struktūra bei pirolizės reakcijos .....	18
1.3. Kombinuotos anaerobinio apdorojimo bei pirolizės sistemos.....	19
1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....	21
<b>2. Medžiagos ir tyrimų metodai.....</b>	<b>22</b>
2.1. Žaliava .....	22
2.2. Anaerobinis apdorojimas .....	23
2.3. Žaliavų pagrindinių parametų nustatymas .....	23
2.3.1. Drėgmės kiekio nustatymas.....	23
2.3.2. Peleningumo bei fiksuotos anglies kiekio nustatymas .....	24
2.3.3. Mėginio kaloringumo įvertinimas .....	25
2.3.4. Pagrindinių elementų – anglies, vandenilio, azoto, sieros bei deguonies – kiekių nustatymas .....	25
2.3.5. Chloro kiekio nustatymas .....	26
2.3.6. Lakiųjų junginių nustatymas .....	26
2.3.7. Metalų ir mineralų analizė .....	27
2.3.8. Fourje transformacinė infraraudonųjų spindulių (FTIR) analizė .....	28
2.3.9. TGA–DTG analizė .....	29
2.3.10. Pirolizės eksperimentai pilotiniame įrenginyje .....	30
2.3.11. Pirolizės dujų ir dervų analizė .....	31
2.3.12. TG–DTG–GC/MS analizė .....	32
<b>3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....</b>	<b>33</b>
3.1. Žaliavų bei produktų pagrindinių parametų analizė.....	33
3.2. Anaerobinis apdorojimas.....	38
3.2.1. Jūržolių paruošimo technologijos įtaka metano išėigai ir energinei vertei .....	38
3.2.2. Jūržolių biomasės ir miesto nuotekų dumblo mišinio įtaka biodujų išėigai, sudėčiai ir energinei vertei .....	39
3.3. Terminė analizė naudojant TG–DTG–FTIR bei TG–GC/MS sistemas .....	39
3.4. Pirolizės tyrimai pilotiniame įrenginyje .....	44

3.4.1. Dujų sudėties priklausomybės nuo temperatūros stebėjimas .....	44
3.4.2 Sunkesniųjų bei lengvesniųjų dervų analizė.....	45
3.4.3. Susidariusių dervų TGA–DTG analizė.....	47
3.4.4. Pirolizės proceso konversijos efektyvumas .....	49
<b>4. Rekomendacinė dalis .....</b>	<b>50</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>53</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>54</b>

## Santrumpų ir terminų sąrašas

LG – levogliukozanai

PAH – policikliniai aromatiniai angliavandeniliai

SPP – skystieji pirolizės produktai

TGA – termogravimetrinė analizė

FTIR – Fourje transformacinė infraraudonoji spinduliuotė

GC – dujų chromatografas

MS – masių spektrometras

TCD – termokondukcinis detektorius

HHV – aukštesnė šiluminė reikšmė

LHV – žemesnė šiluminė reikšmė

SM – sausa medžiaga

$B_{SM}$  – biodujų išeiga iš sausosios masės vieneto

$b_V$  – lyginamasis vidutinis biodujų gamybos intensyvumas iš reaktoriaus darbinio tūrio vieneto per vienos paros laikotarpį, l/l per parą

$C_M$  – metano kiekis biodujose

$C_S$  – vandenilio sulfido kiekis biodujose

Me – metilo grupė



## Įvadas

Mažėjant iškastinio kuro ištekliams bei didėjant energijos paklausai yra labai svarbu ieškoti alternatyvių energijos šaltinių [1]. Viena iš paklausiausių bei daugiausiai žadančių energijos gavybos žaliavų yra biomasė. Energijos sunaudojimas iš biomasės sudaro tik nedidelę dalį visos naudojamos energijos [2], todėl ieškomos ir optimizuojamos naujos technologijos [3], kurios leistu iškastinį kurą pakeisti atsinaujinančiu biokuru [4].

Kaip viena iš daugelio technologijų, kurios metu yra išgaunama energija, yra anaerobinis apdorojimas. Šio proceso metu įvairių mikroorganizmų pagalba biomasė bei jos atliekos yra skaidomos į mažesnės molekulinės masės junginius, todėl, kaip galutinis produktas, gaunamos biodujos [5]. Vis dėlto, po anaerobinio apdorojimo bioreaktoriuje susidaro vis dar kaloringa organinė medžiaga vadinama digestatu. Šis digestatas galėtų būti panaudotas laukų tręšimui taip uždarant biomasės gyvavimo ciklą bei prisidedant prie žiedinės ekonomikos kūrimo. Tačiau, siekiant išgauti maksimalų energijos kiekį, turėtų būti svarstomas klausimas apie kombinuotas anaerobinio apdorojimo bei antrinio energijos išgavimo sistemas. Taip pat, susidaręs digestatas gali būti užterštas tam tikrais sunkiaisiais metalais ar kitomis priemaišomis, kas neleistų tiesiogiai susidariusios žaliavos naudoti laukų tręšimui. Dėl šios priežasties gali būti atliekamas antrinis atliekų perdirbimas taikant pirolizės procesą. Šio proceso metu yra gaunami papildomi energetiniai produktai: nekondensacinės dujos, anglis bei skystosios dervos. Anaerobinio apdorojimo biodujų išėigos stipriai priklauso nuo biomasės sudėties. Yra žinoma, jog dujų išėigos didėja, kai C:N santykis yra optimalus. Kad pasiekti šį optimalų santykį bei padidinti dujų išėigas jūros biomasė gali būti maišoma su papildomu substratu, tokiu kaip nuotekų dumblas.

Siekiant labiau išanalizuoti procesų technologijas bei įvertinti galimas produktų sudėtis ir išėigas, nuspręsta tirti bendros – anaerobinio apdorojimo ir pirolizės – sistemos energetinių produktų gavimą bei kompoziciją.

Šio magistrinio darbo medžiaga buvo gauta dalyvaujant ir atliekant tyrimus INTERREG finansuojame tarptautiniame projekte, pagal INTERREG V–A Pietų Baltijos bendradarbiavimo per sieną programą, pavadinimu „COASTAL Biogas – Anaerobinio perdirbimo, aplinkosaugos paslaugų ir biogeninių medžiagų šalinimo klasterio kūrimas“. Projekto pagrindinės problematikos yra eutrofikacijos proceso mažinimas Baltijos jūros pakrantėse. Dėl šios priežasties pasirinktas tyrimų objektas – jūržolių biomasė.

**Darbo tikslas** – anaerobiškai apdorotų jūržolių terminis skaidymas – pirolizė, susidariusių produktų sudėties tyrimas.

### Darbo uždaviniai:

1. įvertinti biodujų išsiskyrimą jūržolių anaerobinio apdorojimo metu gaunant digestatą.
2. atlikti jūržolių, nuotekų dumblo bei digestato terminio skaidymo tyrimus mikromasteliu.
3. atlikti jūržolių, nuotekų dumblo bei digestato terminio apdorojimo tyrimus laboratoriniame įrenginyje, bei išanalizuoti susidariusių produktų (dujinių bei skystųjų) galimas sudėtis.
4. įvertinti pirolizės proceso konversiją į aukštesnės pridėtinės vertės produktus.

## 1. Literatūros apžvalga

Iškastinis kuras pasaulyje vis dar yra naudojamas kaip pagrindinis energijos šaltinis. Jis sudaro daugiau kaip 88% visos pramonės energijos sunaudojimo [6]. Pigių iškastinio kuro šaltinių resursai baigiasi, o ekspertai skelbia apie artimiausiu metu galimus dabartinių šaltinių išsekėjimus [1]. Pastaruoju metu, kai naftos ir energijos sunaudojimas vis dar auga, o iškastinio kuro resursai senka [2], mokslininkai ir kuro pramonės atstovai yra priversti ieškoti naujų alternatyvių kuro rūšių [3]. Vienas iš labiausiai paplitusių ir didžiausią pasisekimą turinčių energijos šaltinių, keičiant įprastą iškastinį kurą atsinaujinančiu, yra biomasė. Šiomis dienomis energija, išgauta iš biomasės ir jos atliekų, sudaro apie 10 % visos pasaulyje naudojamos energijos [4]. Be to, kasmetinis prieinamas biomasės kiekis, kuris galėtų būti panaudotas energijai gauti, yra  $3,57 \times 10^{31} \text{ m}^3$  [7], o tai yra beveik dešimt kartų daugiau [8] nei globalus energijos sunaudojimas pasaulyje [9].

Pagal savo prigimtį biokuras yra skirstomas į tris kategorijas, kurios labiausiai priklauso nuo žaliavos pasirinkimo bei proceso technologijų. Pirmos kategorijos biodegalai yra pagaminti naudojant žinomus ir gana paprastus procesus. Dažniausiai jis yra pagamintas iš cukraus, grūdų ar kitokių sėklų. Kitaip tariant, sunaudojama tik konkreti, dažniausiai valgomo augalo pagaminta antžeminės biomasės dalis [10]. Geriausiai žinomas pirmos kartos biokuras yra etanolis, gautas fermentavimo būdu iš cukraus, kuris yra išgaunamas iš krakmolo turinčių augalų, tokių kaip cukranendrės, cukriniai runkeliai, kukurūzai ir t.t. Kai vyksta panašūs procesai su skirtingais mikroorganizmais, fermentavimo metu gaunamas butanolis.

Antros kartos biodegalai yra pagaminti iš lignoceliuliozinės biomasės. Ją sudaro valgomų maisto kultūrų likučiai, pavyzdžiui, kukurūzų stiebai ar ryžių lukštai, arba nevalgoma sveikų augalų biomasė, pavyzdžiui, žolės ar medžiai, specialiai auginami energijai gauti [10].

Trečios kartos biodegalai yra pagaminti iš žaliavos, užaugintos naudojant ne maistinei kultūrai auginti skirtą žemę. Šio biokuro gamyba pagrįsta integruotomis technologijomis gaunant žaliavą bei kurą ir utilizuojant biomasės atliekas. Šios kartos energijos gavyba yra panaši į antros kartos biokurą, tačiau žaliava nėra specialiai auginta, ji dažniausiai yra gaunama kaip atlieka. Jūros dumbliai yra viena iš perspektyviausių šios kategorijos žaliavų, kurios kiekio ir įvairovės negalima lyginti su jokiais kitomis biomasės atliekomis dėl augimo greičio bei nekonkurencinės augimo vietos specifikos [11].

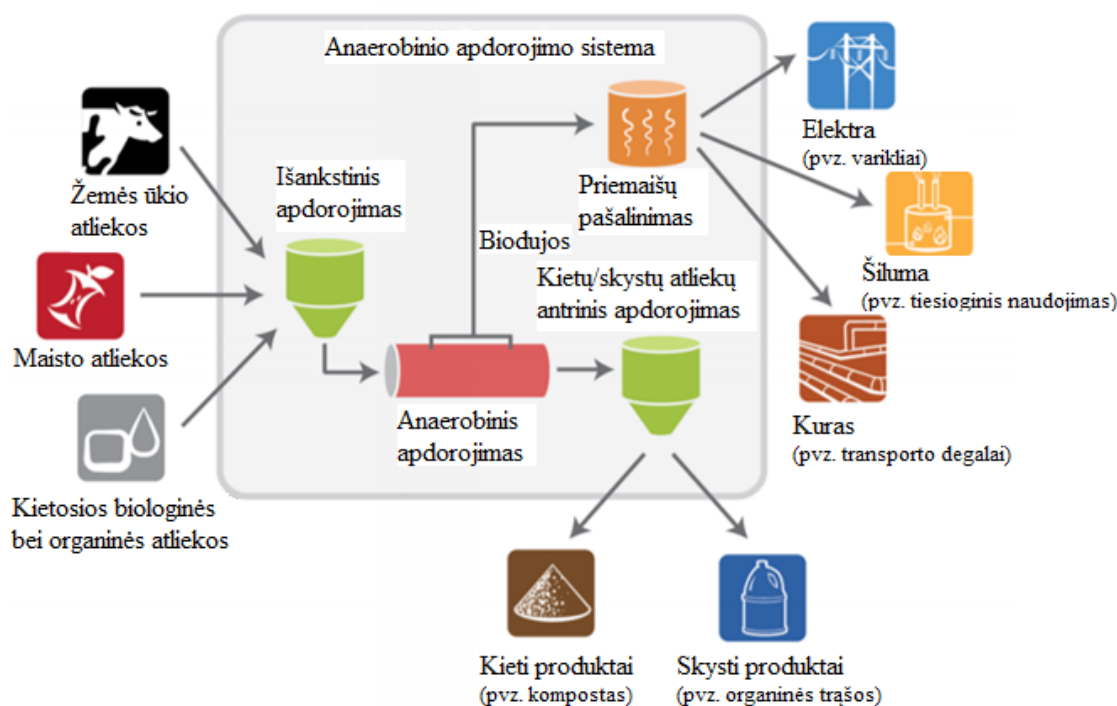
Siekiant spręsti dabartines globalias problemas, skatinama biokuro gavybai naudoti įvairias technologijas. Klimato kaita neabejotinai yra viena iš opiausių aplinkosaugos problemų, su kuria šiomis dienomis susiduria pasaulis. Globalus temperatūros padidėjimas turi neigiamų pasekmių įvairioms ekosistemoms, laukinei gamtai ir žmonėms [12]. Pagal atsinaujinančios energetikos direktyvas (RED, 2009/28/EC) [13] Europos komisija skatina naudoti biokurą bei bio–energiją, kad būtų pasiekti Europos Sąjungoje numatyti klimato ir energetikos tikslai, dar kitaip žinomi kaip 20 – 20 – 20 tikslai. Šiais tikslais siekiama:

- 1) sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimą mažiausiai 20 % lyginant su 1990 m. dujų išmetimu;
- 2) 20 % padidinti energijos sunaudojimą iš atsinaujinančių energijos šaltinių, įskaitant biokurą ir bio–energiją;
- 3) gerinant energijos vartojimo efektyvumą 20 % sumažinti pirminės energijos sunaudojimą.

Viena iš galimų biokuro gamybos technologijų galėtų būti anaerobinis mikrobiologinis apdorojimas, kaip energijos šaltinį gaunant biodujas bei susidarant likutinei bioreaktoriaus masei – digestatui.

### 1.1. Anaerobinis mikrobiologinis apdorojimas

Anaerobinis apdorojimas gali būti pavadintas „waste-to-energy“ (atliekos į energiją) technologija [14], kurios metu bakterijos apdoroja atliekas, pavyzdžiui, maisto atliekas, gyvulių mėšlą, vandens ir kitas atliekas, bedeguonėje arba labai mažai deguonies turinčioje aplinkoje ir išskiria biodujas [15]. Kaip atsinaujinančios energetikos technologija, anaerobinis apdorojimas yra natūralus biologinis procesas [16]. Anaerobinėje aplinkoje specialūs mikroorganizmai suskaldo kompleksinius organinius junginius, tokius kaip angliavandeniai, baltymai bei riebalai, į mažesnės molekulinės masės junginius: amino rūgštis, cukrus bei riebiąsias rūgštis, kurie yra tirpūs vandenyje. [5]. Kaip parodyta 1.1 paveiksle, anaerobinis apdorojimas turi įvairių aplinkosauginių privalumų [17]. Organinės medžiagos gali būti atskirtos nuo kietųjų komunalinių atliekų srauto ir perdirbamos bioreaktoriuje anaerobinėmis sąlygomis. Organinių medžiagų anaerobinio apdirbimo metu susidaro biodujos ir bioreaktoriuje lieka kietoji frakcija, vadinama digestatu. Šis digestatas turi daug maistinių medžiagų ir gali būti panaudotas žemės ūkyje kaip natūrali trąša.



1.1 pav. Anaerobinio apdorojimo aplinkosauginiai privalumai [18]

Viena iš pagrindinių technologijų, susijusių su metano išėigos didėjimu anaerobinio apdorojimo metu, yra glaudžiai susijusi su substrato ląstelių vidinėmis struktūromis. Norint padidinti biometano išsiskyrimą, biomasės apdorojimo metodai turėtų būti sutelkti į ląstelės sienelių susilpninimą ar jų suardymą. Dar vienas būdas padidinti biometano išėigą anaerobinio skaidymo metu yra pailginti biomasės išbuvimo laiką bioreaktoriuje, taip suteikiant bakterijoms daugiau laiko skaidyti žaliavą ir išskirti metanui. Mezofilinės sistemos atveju, pakeitus žaliavos išbuvimo laiką iki 10 dienų, biodujų išsiskyrimo efektyvumas sumažės, nes šio laiko neužteks bakterijoms augti ir pakeisti tas bakterijas, kurios buvo prarastos [19]. Kita vertus, stipriai pailginus išbuvimo laiką bioreaktoriuje (dvidešimčia dienų), efektyvus biometano išsiskyrimas taip pat nebus pasiektas dėl maistinių medžiagų trūkumo bei išdžiuvimo [19], [20]. Be to, ilginant išbuvimo laiką reikia didesnių resursų bei sąnaudų, nes

reikalingas didesnis bioreaktorius, kuris sunaudos daugiau energijos operacijoms atlikti, tokioms kaip biomasės pastovios temperatūros palaikymas ar maišymas. Rekomenduojamas mezofilinio skaidymo laikas yra 15 – 20 dienų [21]. Siekiant labiau padidinti tikslinių produktų išėigas, pradėta naudoti dviejų substratų (žaliavos – pridėtinės medžiagos, tokios kaip gyvulių mėšlas ar nuotekų dumblas) kombinacijos. Jei antrasis substratas turi lengvai skaidomų junginių ir jo C:N santykis atitinka pagrindinio substrato santykį, bendra išėiga gali gerokai pagerėti. Šiame procese ypač didelės įtakos biodujų išskirymui turi C:N santykis, kuris turėtų būti apie 20 – 30 [22]. Jei šis santykis yra mažesnis nei 20, anaerobinės fermentacijos metu išsiskiria daug amonio junginių, kas sukuria nepalankią terpę metanogenezės bakterijoms augti bei daugintis. Dėl to mažėja metano išėiga. Sprendimas optimaliausiai dujų išėigai pasiekti – pridėti daug anglies turinčios biomasės, tokios kaip šiaudų ar dumblo biomasės [23]. Mokslininkė K. Balina [24] bei jos mokslinė grupė tyrė kelių skirtingų kompleksinių substratų sistemų metano išėigas. Tradiciniai substratai, tokie kaip galvijų mėšlas ar dumblas, yra maišomi su jūržolėmis. Šiuo tyrimu buvo nuspręsta įvertinti ir optimalaus (20 – 30) C:N santykio pasiekimo įtaką biometano susidarymui [25]. Tokiam tikslui naudotos gluosnio drožlės. Gluosnio skiedros pasirinktos dėl jose esančio didelio kiekio anglies, kad būtų išlaikytas optimalus C:N santykis. Dumblas bei galvijų mėšlas naudojamas dėl jose esančio didelio lengvai skaidomų organinių junginių kiekio. Gauti rezultatai pateikti 1.1 lentelėje.

**1.1 lentelė.** Atskirų bei kombinuotų substratų metano išėigos

Substratas	C:N santykis	Metano išėiga, m <sup>3</sup> /t	Šaltinis
Jūržolės	13:1	320	[24]
Gluosnio drožlės	103:1	270	[26]
50 % jūržolės + 50 % gluosnio drožlės	27:1	292	[24]
50 % jūržolės + 50 % nuotekų dumblas	18:1	364	[24]
50 % jūržolės + 50 % galvijų mėšlas	21,5:1	353	[24]

Gluosnio drožlės be jokio papildomo substrato anaerobinio apdorojimo metu generuoja mažesnę metano kiekį nei *Fucus vesiculosus* rūšies dumbliai (320 m<sup>3</sup> / t). Tiriant šių medžiagų kompleksinių substratų metano išėigas nustatyta, jog iš 50 % – 50 % sistemos metano išėiga gauta 290 m<sup>3</sup>/t, kai C:N santykis yra 27:1. Vis dėlto, nors ši išėiga yra mažesnė nei gryno substrato, atliekant eksperimentus tikimasi, jog metano išsiskyrimas padidės be efektyvumo nuostolio, didinant biomasės reaktoriuje išlaikymo trukmę. Analizuojant gautus rezultatus po 50 % jūržolių + 50 % nuotekų dumblo bei 50 % jūržolių + 50 % galvijų mėšlo kompleksinių substratų anaerobinio apdorojimo nustatytas metano išėigos padidėjimas, kai C:N santykis beveik yra optimaliose ribose. Tą galima paaiškinti gausiu nuotekų dumble bei galvijų mėšle lengvai skylančių organinių junginių buvimu.

Ankstesni tyrimai parodė, jog išsiskyrusių biodujų kiekiai bei biometano išėiga iš vandens telkinių atliekų labai priklauso nuo biomasės sudėties bei jos paruošimo tipo [27], [24]. Mokslininkas Mhatras [27] bei jo mokslinė grupė nustatė, jog anaerobinio apdorojimo metu išsiskyrusio biometano išėiga yra 211 m<sup>3</sup>/t. Žinodami šį kiekį autoriai bandė padidinti išėigą šalindami potencialius inhibitorius, tokius kaip druskas bei metalus. Rezultatai parodė, jog biometano išėiga ženkliai padidėjo. Nustatyta, jog biometano dujų išsiskyrė 408 m<sup>3</sup>/t ir tai siekia 70 % maksimalios teorinės išėigos [27]. Siekiant įvertinti apdorojimo tipo bei procesų parametru įtaką biodujų išsiskirymui mokslininkas Habigas [28] bei jo mokslinė grupė atliko keletą tyrimų. Atliekant eksperimentą 32 °C temperatūroje ir išlaikant žaliavą bioreaktoriuje 60 dienų pasiekta 230 m<sup>3</sup>/t biometano išėiga. Įkrovos metu naudota sukapota žaliava. B. Morano [28] mokslinė grupė nustatė, jog biometano išsiskyrimas pastebimai sumažėja ir siekia 177m<sup>3</sup>/t, kai proceso metu temperatūra yra 35 °C. Naudojant žaliavos apdirbimo būdą plautą

bei maltą žaliavą. Šie mokslininkų darbai įrodo, kad proceso parametrai, biomasės sudėtis ir apdirbimo būdai daro įtaką biodujų išsiskyrimui.

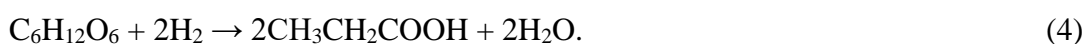
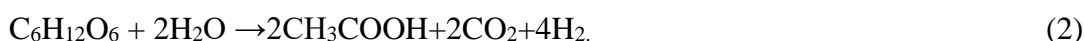
Anaerobinio apdoravimo metu, kaip rodė ankstesni šaltiniai, labai svarbus yra žaliavos paruošimas. Biomasės plovimas yra vienas iš svarbių veiksnių, lemiančių procesų efektyvumą bei susidariusių produktų išėigą. Žaliavos plovimas gali būti atliekamas tam, kad būtų galima pašalinti druskas, kurios galimai veikia kaip inhibitoriai metanogenines bakterijas. Taip pat kartais biomasė būna užteršta tam tikromis abrazyvinėmis dalelėmis arba smėliu, kuriuos reikia pašalinti siekiant sumažinti nereikalingą tūrį bei išvengti įrangos nusidėvėjimo. Tačiau, remiantis literatūros analize, galima teigti, jog dažniausiai žaliavos plovimas nedaro teigiamos įtakos biometano išėigai. Mokslininkas E. Allenas [29] bei jo mokslinė grupė lygino plautos bei neplautos biomasės anaerobinio apdoravimo efektyvumą. Tyrimai parodė, jog apdorotos žaliavos sudėtis skiriasi lyginant ją su šviežia biomase. Nustatyta, jog neplautoje biomasėje baltymų kiekis siekė 21,4 %, o plautos – 20,8 %. Anglies, vandenilio bei azoto koncentracijos taip pat buvo didesnės žaliame (neplautame) bandinyje ir siekė 8,3 %, 13,5 % ir 21,2 % atitinkamai. Taip pat anaerobinio apdoravimo metu iš neplautų mėginių sugeneruota daugiau metano (431 m<sup>3</sup>/t) lyginant su plautais mėginiais (402 m<sup>3</sup>/t). Panašius rezultatus gavo ir mokslininkas Adamsas [30] kartu su mokslinė grupė. Analizuojant makrodumblių anaerobinius procesus nustatyta, kad plaunant šią žaliavą 31,6 % sumažinamas vandenyje tirpių angliavandenių (laminarino ir manitolio) kiekis. Remiantis gautais rezultatais padaryta išvada, jog būtent dėl vandenyje tirpių angliavandenių buvimo didėja biometano išėiga anaerobinio apdirbimo metu. Mokslininkė I. Angelidaki [31] ir jos mokslinė grupė taip pat nagrinėjo plovimo įtaką jūržolių anaerobinio proceso efektyvumui. Nustatyta, jog biometano išsiskyrimas iš plautų jūržolių yra 261±14m<sup>3</sup>/t, o išėiga iš neplautų ir sukapotų jūržolių – 359±37m<sup>3</sup>/t, kas yra 37,6 % daugiau lyginant su plautomis. Akivaizdu, kad plovimo įtaka anaerobinio pūdymo efektyvumui bei biometano išsiskyrimui daro neigiamą įtaką.

### 1.1.1. Anaerobinio apdoravimo mechanizmas

Pirmasis anaerobinio apdoravimo etapas yra vadinamas hidrolize. Jos metu mikroorganizmai skaldo organines medžiagas, kur sudėtingi organiniai junginiai, tokie kaip celiuliozė ir krakmolas, yra paverčiami ne tokiais sudėtingais tirpiaisiais organiniais junginiais (1 lygtis). Šis procesas vyksta fermentinės hidrolizės būdu. Jei šis etapas neefektyvus, visas metanacijos proceso efektyvumas bus labai žemas, nes bakterijoms nebus prieinama žaliava, kuri galėtų būti skaidoma. Taigi šis etapas laikomas pačiu svarbiausiu.

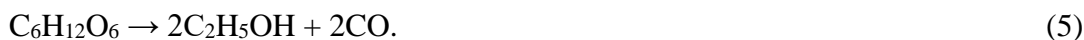


Acidogenezė arba acidogeninė fermentacija yra kitas anaerobinio skaidymo etapas. Šio etapo metu fakultatyviosios ir anaerobinės bakterijos cukrų, aminorūgštis ir riebalų rūgštis paverčia vandeniliu, acetatu, anglies dioksidu ir lakiosiomis riebalų rūgštimis. Reakcija: (2), (3) ir (4) parodo atitinkamai gliukozės konversijos procesą į acetatą, etanolį ir propionatą [32].



Fermentuojančios bakterijos bioreaktoriuje sukuria rūgštinę aplinką, sudarydamos  $\text{NH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , trumpesniašias lakiąsias riebalų rūgštis, angliarūgštes, alkoholius bei kitus šalutinius mažamolekulinius produktus.

Trečiasis anaerobinio apdorojimo etapas yra acetogenezė arba acetogeninė oksidacija. Šiame etape acetogeninės bakterijos, dar žinomos kaip rūgščių formuotojos, pirmojo etapo produktus paverčia paprastomis organinėmis rūgštimis, anglies dioksidu ir vandeniliu. Nors vandenilį gaminančios acetogeninės bakterijos gamina acetatą,  $\text{H}_2$  ir  $\text{CO}_2$  iš lakiųjų riebalų rūgščių ir alkoholio, homoacetogeninės bakterijos iš acetato sukuria  $\text{CO}_2$  ir  $\text{H}_2$  [33]. Vis dėlto didžiąją acetato dalį sukuria vandenilį gaminančios acetogeninės bakterijos [34]. Acetogenezės reakcija parodyta lygtyje (5):

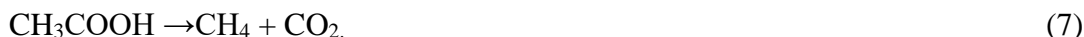


Metanogenezė yra paskutinis anaerobinio skaidymo etapas, kuriame metanogeninės bakterijos paverčia acetatą ir  $\text{H}_2 / \text{CO}_2$  į  $\text{CH}_4$  ir  $\text{CO}_2$ . Pagal naudoto substrato tipą metanogenezė suskirstyta į dvi grupes:

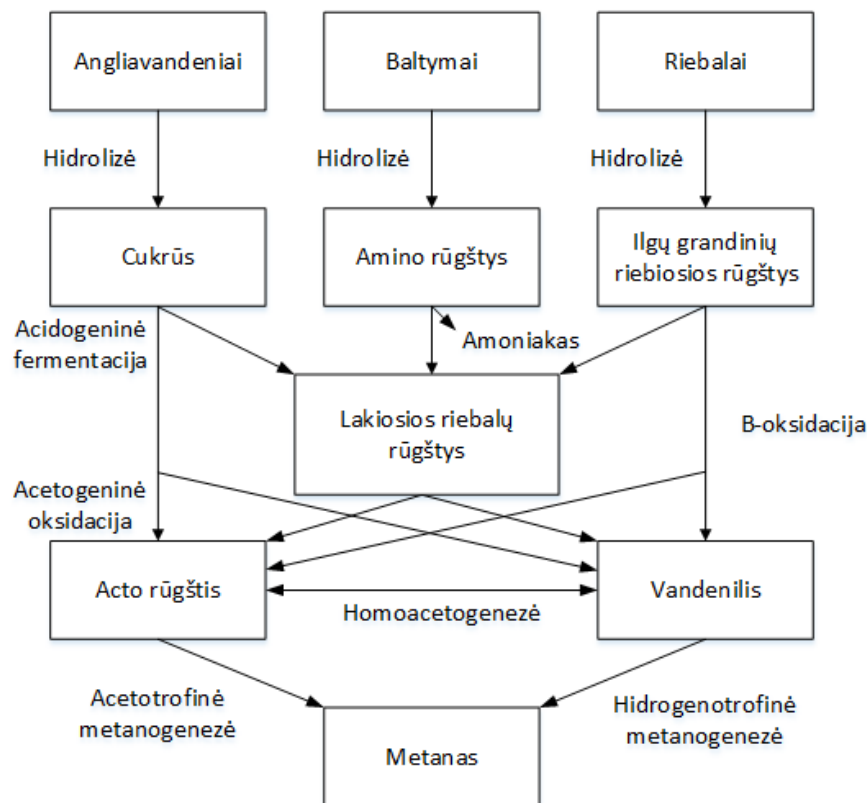
1. Hidrogenotrofinė metanogenezė. Vandenilis ir anglies dioksidas paverčiami metanu vykstant šiai reakcijai:



2. Acetotrofinė arba acetilastinė metanogenezė. Metanas susidaro vykstant acetatokversijai pagal šią reakciją:



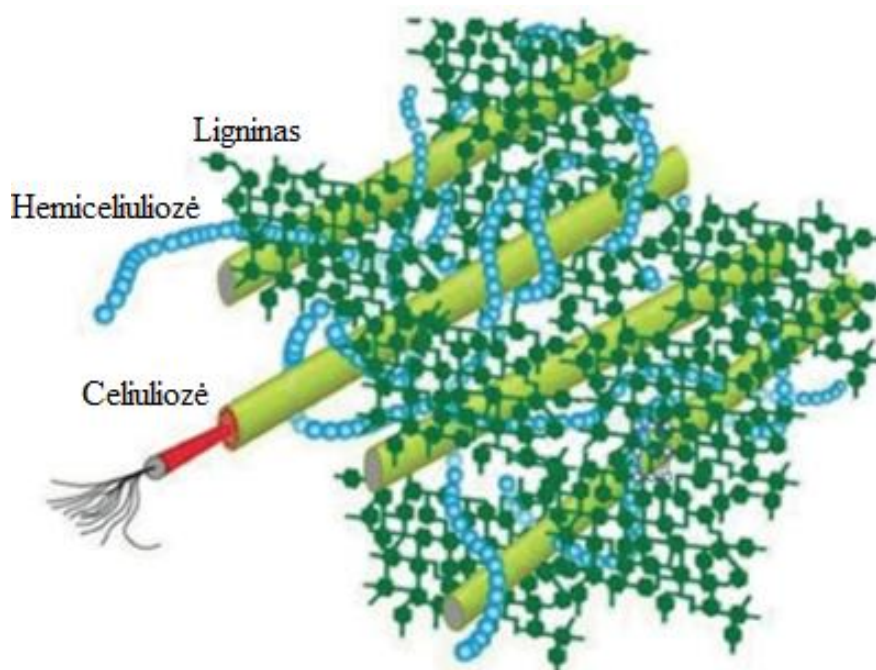
Maždaug 70% metano pagaminama iš acetato, o likę 30% susidaro redukuojant  $\text{CO}_2$  vandeniliu ar kitais elektronų donorais [32]. Anaerobinio apdorojimo principinė schema pateikta 1.2 pav.



1.2 pav. Anaerobinio skaidymo principinė schema

## 1.2. Biomasės pirolizė

Žinant tai, jog energijos suvartojimas smarkiai didėja, o iškastinio kuro šaltiniai senka didėjant žmonių skaičiui, atsinaujinanti energetika turėtų užimti labai svarbią dalį mokslo srityje. Biomasė yra palyginti švari žaliava, nes joje yra nedaug sieros, azoto bei pelenų, dėl kurių  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  bei suodžių emisijos yra mažesnės, lyginant su iškastiniu kuru. Taip pat nulinė  $\text{CO}_2$  emisija gali būti pasiekta, nes anglies dvideginis, išsiskyręs iš biomasės, gali būti perdirbtas augalų fotosintezės metu. Dėl energetinės krizės bei degalų poreikio biomasės pirolizė išskiriant skystus produktus tapo dar svarbesne tyrimų bei plėtros sritimi [35]. Biomasės pirolizė paprastai apibrėžiama kaip bio–atliekų organinės matricos terminis skilimas neoksiduojančiose atmosferose, gaunant skystą bioaliejų ar biodervas, kietą bioanglį ir nekondensacinius dujinius produktus. Priklausomai nuo temperatūros didinimo greičio ir pirolizės reaktoriuje žaliavos išbuvimo laiko, biomasės pirolizė gali būti padalinta į tris skirtingas kategorijas: lėtoji pirolizė, greitoji pirolizė ir žaibiška pirolizė [36], [37]. Taip pat tarp šių kategorijų pastebima ir tarpinių pirolizės reakcijų. Medžio anglims gaminti paprastai naudojama lėta pirolizė, vadinama karbonizavimu. Ji vyksta dėl ilgo išbuvimo laiko (trunkančio nuo kelių valandų iki kelių dienų), santykinai žemos temperatūros ( $\sim 300 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ir dėl daugybės įvairių dalelių dydžio (5 – 50 mm) susidarymo. Greitos pirolizės metu paprastai naudojamas didelis kaitinimo greitis ( $10 - 200 \text{ }^\circ\text{C} / \text{s}$ ) ir trumpas išbuvimo reaktoriuje laikas (0,5 – 10 s, paprastai  $< 2 \text{ s}$ ) [38]. Bioalyvos išeiga (sausos biomasės pagrindu) gali siekti 50 – 70 masės %. Žaibiškos pirolizės procesui būdingas didesnis kaitinimo greitis –  $10^3 - 10^4 \text{ }^\circ\text{C} / \text{s}$  ir dar trumpesnis išbuvimo reaktoriuje laikas ( $< 0,5 \text{ s}$ ), todėl gaunama labai didelė bioaliejaus išeiga, galinti siekti iki 75 – 80 masės % [39], [40]. Mokslininkas J. Fjellerupas [41] bei jo mokslinė grupė ištyrė, jog dervų po pirolizės proceso susidaro nuo 40 iki 55 %. Šis skaičius labiausiai priklauso nuo temperatūros bei žaliavos sudėties. Kuo daugiau biomasėje yra lignino, tuo šis skaičius mažesnis, ir, priešingai, kuo daugiau celiuliozės bei hemiceliuliozės turės biomasė, tuo skystųjų produktų susiformuos daugiau. Celiuliozės, hemiceliuliozės bei lignino tinklas pavaizduotas 1.3 paveiksle.

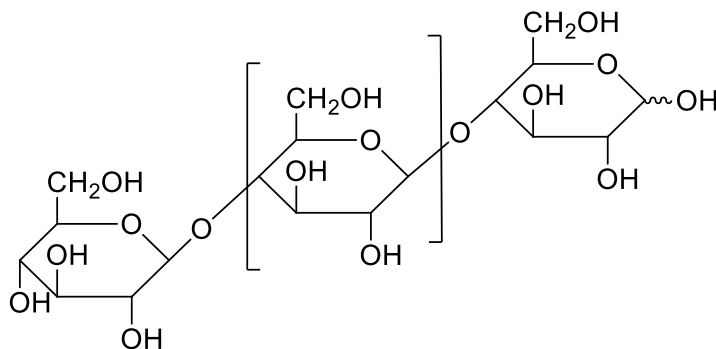


1.3 pav. Celiuliozė, hemiceliuliozė ir lingninas augalinės kilmės biomasėje [42]

Žinant tai, jog biomasės pagrindinės sudedamosios dalys yra celiuliozė, hemiceliuliozė bei ligninas, nuspręsta išanalizuoti šių junginių struktūras ir pirolizės reakcijas.

### 1.2.1. Celiuliozės struktūra bei pirolizės reakcijos

Celiuliozė yra linijinis makromolekulinis polisacharidas, susidedantis iš ilgus grandinės gliukozės monomerų, sujungtų  $\beta$ -1,4-glikozidiniais ryšiais. Ji yra gausiausias organinis polisacharidas planetoje. Medienos biomasėje yra maždaug 45% celiuliozės, o medvilnėje, linuose ir cheminėje plaušienoje celiuliozės kiekis gali siekti 80 – 95% [42]. Celiuliozės struktūra pavaizduota 1.4 paveiksle.



1.4 pav. Celiuliozės struktūra

Pagal celiuliozės kristalų rentgeno spinduliuotės difrakcijos schemą krištologafiniai pasikartojantys vienetai yra du anhidrogliukozės vienetai, sujungti spiraline ašimi. Šie fragmentai sukasi aplink vienas kitą  $180^\circ$  kampu išilgai spiralės ašies [43]. Labai svarbus veiksnys, veikiantis pirolizės procesą bei susidarančius produktus, yra polimerizacijos laipsnis. Pirolizės pradinėse stadijose polimerizacijos laipsnis stipriai mažėja, nes glikozidiniai ryšiai pradeda trūkinėti, dėl to formuojasi furanai ir levogliukozanai (LG) [44]. Mokslininkas Mettleras [45] bei jo mokslinė grupė išanalizavo celiuliozės ir šešių gliukozilo oligomerų, kurių polimerizacijos laipsnis yra nuo 1 iki 6, pirolizės produktų pasiskirstymą. Jų rezultatai parodė, kad septyni gliukozės pagrindu pagaminti angliavandeniai generuoja beveik tas pačias produktų kategorijas, bet skirtingais kiekiais. Pagrindiniai gliukozės pagrindu pagamintų angliavandenių pirolizės produktai buvo LG, 5-hidroksimetilfurfuralas (HMF), furfuralas, metilglikoksalas, hidroksiacetaldehidai (HAA) ir acto rūgštis. Gliukozės pagrindu pagaminti angliavandeniai, kurie turi didesnę polimerizacijos laipsnį, turėjo didesnę LG išėigą, o kitų produktų išėiga smarkiai kito keičiant polimerizacijos laipsnį. Mokslininkas Zhouasas [46] ir jo mokslinė grupė ištyrė pirolizės produktus  $500^\circ\text{C}$  temperatūroje. Rezultatai parodė, jog ilgėjant polimerinėms grandinėms LG kiekis varijavo nuo 8,10 iki 54,50%. Mokslininkas Patwardhanas [42] ir jo mokslinė grupė patvirtino, jog didėjant celiuliozės polimerizacijos laipsniui didėja LG ir kitų piranų išėiga, tad galima daryti išvadą, jog, keičiant celiuliozės grandinės ilgį, keičiasi ir susidarančių produktų išėigos bei kiekiai. Vis dėlto neorganinių jonų (daugiausia kalio) buvimas sumažina levogliukozano išėigą [47]. Celiuliozės molekulinė struktūra yra vienodai išsidėsčiusi kristalinėje srityje, o amorfinėje srityje ji yra laisva ir netvarkinga. Tačiau nėra akivaizdaus dviejų regionų atsiskyrimo [43], [48]. Dėl supakuotos bei suspaustos celiuliozės struktūros celiuliozės kristalinė sritis pasižymi geresniu šiluminiu stabilumu nei amorfinė sritis [48]. Be to, vidiniai molekuliniai vandenilio ryšiai gali stabilizuoti celiuliozės molekules ir slopinti šiluminį išsiplėtimą išilgai celiuliozės grandinių, pagerindami lignoceliuliozės pluošto šiluminį stabilumą [42].

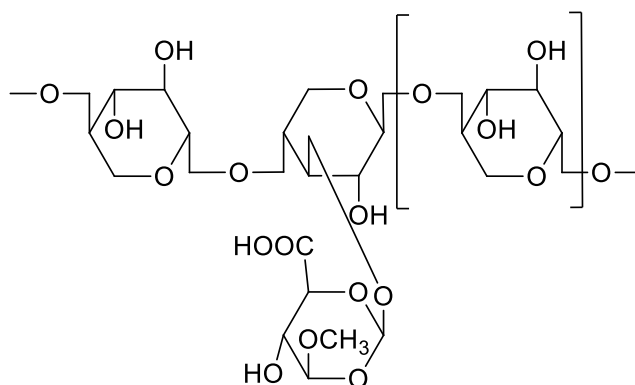


Celiuliozės pirolizės mechanizmas gali būti suskirstytas į tris etapus. Pirmasis etapas yra pašildymo fazė, kurioje suyra celiuliozės polimero grandinės ir sumažėja celiuliozės polimerizacijos laipsnis. Šioje stadijoje taip pat vyksta vidinio pertvarkymo reakcijos (struktūros persitvarkymas). Antrasis pirolizės etapas yra vadinamas degradacijos bei dekompozicijos etapu. Celiuliozė depolimerizuojasi į monomerus 300 – 600 °C temperatūros intervale ir per įvairius laisvuosius radikalus bei pertvarkymo reakcijas formuoja pirolizės produktus. Šiame etape sunaudojama daug energijos tam, kad būtų galima nutraukti cheminius ryšius molekulėje. Trečioji stadija yra susidariusio kokso skilimo stadija. Šiame etape koksas toliau skaidomas, o C–H ir C–O jungtys plyšta, susidarant kietiems anglies dariniams. Gaunamų celiuliozės pirolizės produktų eiliškumas galėtų būti toks: 300 – 500 °C temperatūroje daugiausia susidaro 2,5–dimetilfurano, 5–metilfurfuralo, 1,6–β–pirano gliukozės ir 5–hidroksimetilfurfurolo. 500 – 550 °C temperatūroje daugiausia susidaro benzeno dariniai, 2–metiletilo ketonas, kumaronas ir metilfenolis, toluenas ir kiti. Aukštesnėje nei 600 °C temperatūroje formuojasi pagrindiniai pirolizės produktai, kurie yra naftolas, naftalenas, fluorenonas, antracenas ir fluoranteno pirenas, tačiau tai sudaro nedidelę dalį visų produktų, kurie formuojasi iš celiuliozės. Pagrindinis temperatūrinis intervalas, kuriame formuojasi pirolizės produktai, yra 315 – 400 °C [49]. Didėjant pirolizės temperatūrai, molekulinis deguonis pirolizės produktuose greitai mažėja ir į molekulinį žiedą greitai pridedama benzeno, kurio skaičius žymiai padidėja [50].

Biomosės pirolizės procesą, išeigą ir produktų savybes veikia keletas parametru. Tai apima biomasės tipą, išankstinį biomasės apdorojimą (fizikinį, cheminį ir biologinį), reakcijos atmosferą, temperatūrą, kaitinimo greitį ir garų išlaikymo trukmę [50].

### 1.2.2. Hemiceliuliozės struktūra bei pirolizės reakcijos

Priešingai nei celiuliozė, hemiceliuliozė yra sudaryta iš trumpų grandinių heteropolisaharidų ir pasižymi amorfine ir šakota struktūra. Nors polisacharido grandinės forma yra panaši į celiuliozės formą, hemiceliuliozės polimerizacijos laipsnis yra vidutiniškai tik apie 200 [51], kai celiuliozės siekia 10000 – 12000. Hemiceliuliozės struktūra pavaizduota 1.5 paveiksle.



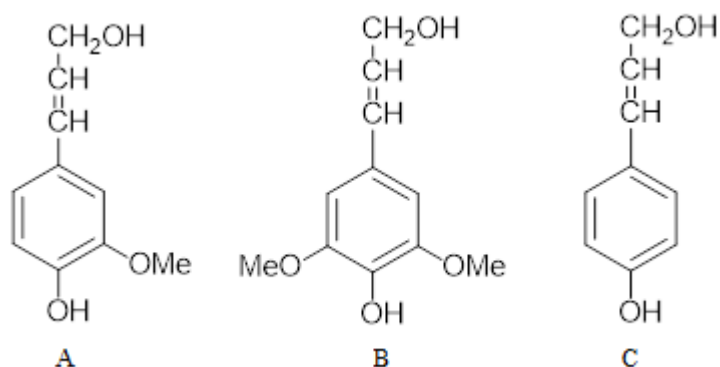
1.5 pav. Hemiceliuliozės struktūra

Monosacharidų vienetus, kurie yra hemiceliuliozės sudėtyje sudaro heksozės (gliukozė, manozė ir galaktozė) ir pentozės (ksilozė ir arabinozė). Šie monosacharidai yra pagrindinės hemiceliuliozės sudedamosios dalys (funkcinės grupės), turinčios nedidelį kiekį uronų rūgščių ir acetilo grupių. Hemiceliuliozės pirolizės elgseną labai atspindi šių statybinų blokų savybės. Mokslininkai Räsänenas [52] ir jo mokslinė grupė bei Gardineris [42] su savo moksline grupė tyrė šių struktūrinių blokų pirolizės savybes bei analizavo susidarančius produktus. Prieita bendra išvada, jog visi monosacharidai, sudarantys hemiceliuliozę gali lengvai išskleisti žiedą bei skilti, todėl gali susidaryti 1–hidroksi–2–propanonas, furanonas ir kiti smulkūs molekuliniai junginiai. Uronų rūgščių ir acetilo

grupių pirolizė daugiausia prisideda prie CO<sub>2</sub>, skruzdžių rūgščių ir acto rūgščių susidarymo [53], [54]. Vis dėlto, palyginus su paprastais monosacharidais, hemiceliuliozės polisacharidų struktūros yra daug sudėtingesnės, dėl to jų pirolizės elgsena gali šiek tiek skirtis. Nustatyta, jog pagrindinis hemiceliuliozės skilimas vyksta 220 – 315 °C ribose, priklausomai nuo hemiceliuliozės statybinį blokų sudėties.

### 1.2.3. Lignino struktūra bei pirolizės reakcijos

Lignino pirolizės mechanizmas yra daug sudėtingesnis lyginant jį su celiuliozės bei hemiceliuliozės mechanizmu. Celiuliozės bei hemiceliuliozės glikozidiniai ryšiai pradeda skilti pasiekus 350 °C temperatūrą, tuo tarpu lignino žaliavoje didelė terminė dekompozicija šioje temperatūroje nėra fiksuojama [42]. Lyginant lignino, celiuliozės ir hemiceliuliozės angliavandenių struktūras matoma, jog ligninas turi aromatinę matricą, kuri ląstelių sienelėms suteikia tvirtumo ir atsparumo. Lignino kiekis įvairiose biomasės rūšyse ir net morfologinėse augalų dalyse skiriasi. Ligninas yra amorfinis trimatis polimeras, susidedantis iš trijų bazinių struktūrinių blokų, tokių kaip p – kuramilo alkoholio (p–hidroksifenilas (H)), koniferilo alkoholio (gvajakolis (G)) bei sinapilo alkoholio (syringolis (S)) [55]. Šių sudedamųjų dalių kiekiai priklauso nuo biomasės rūšies. Bazinių blokų struktūros pavaizduotos 1.6 paveiksle.



1.6 pav. Bazinių lignino blokų struktūros (A – kumarilo alkoholis; B – koniferilo alkoholis; C – sinapilo alkoholis)

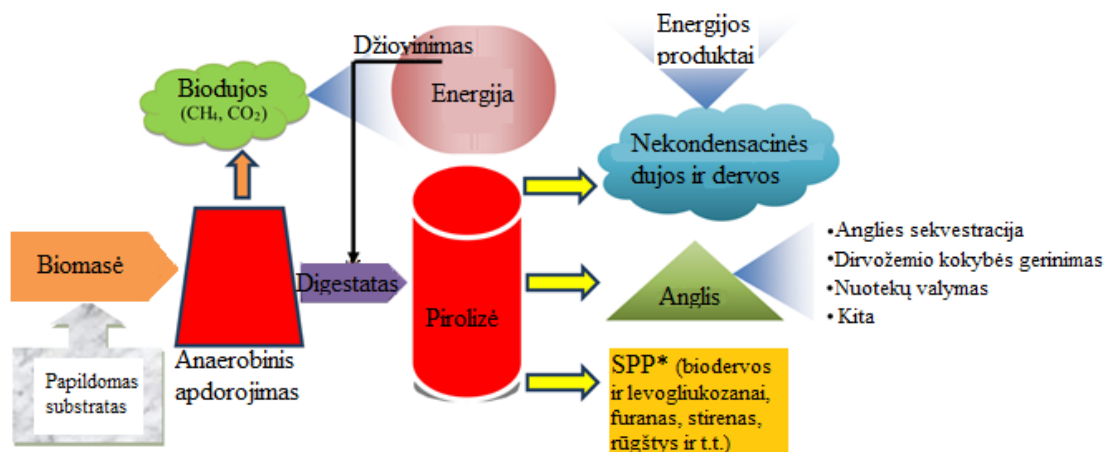
Pirolizės metu padidėjus temperatūrai lignino struktūroje vyksta nežymūs pasikeitimai, tad visą lignino terminės degradacijos procesą bei reakcijas galima suskaidyti į dvi dalis: pirminės dekompozicijos reakcijas, kurios vyksta 200 – 400 °C intervale bei antrinės dekompozicijos reakcijas, kurios vyksta aukštesnėje nei 400 °C temperatūroje. Aromatinės metoksi grupės yra stabilios pirminėje pirolizės stadijoje, bet tampa labai reaktyvios esant 400 – 450 °C temperatūros diapazonui. Todėl aromatiniai junginiai, susidarantys pirminiame pirolizės intervale, iš esmės yra substitutuoti 4–guajakolai iš G–ligninų ir substitutuoti 4–syringolai iš S–ligninų. Didžioji dalis šoninių grandinių yra nesočiosios alkilo grupės kartu su mažesniu kiekiu sočiųjų alkilo grupių. Pagrindiniai lakieji pirminės stadijos G–ligninų produktai yra koniferilo alkoholis bei aldehidas, izoeugenolis, 4–vinilo guajakolas, vanilinas, acetovanillonas ir dihidrokoniferilo alkoholis [56].

Kai pirolizės temperatūra pakyla nuo 400 °C iki 450 °C, prasideda antrinės pirolizės reakcijos, kurių metu gvajakoliai / syringoliai greitai virsta katecholiais/pirogalloliais ir o–krezoliais / ksilenoliais virsta įvairiai substituotais fenoliais. Pasiekus 700 °C temperatūrą padidėja policiklinių aromatinių angliavandenių (PAH) susidarymas. Kartu su PAH taip pat stebimi tokie junginiai kaip fenoliai ir o–krezoliai, kurie susidarė žemesnėje temperatūroje, tačiau yra stabilūs ir aukštoje temperatūroje.

Taip pat pabrėžiama, kad esant 400 – 450 °C temperatūrai vyksta su metoksilo grupe susijusios reakcijos, o pakėlus temperatūrą iki 550 – 600 °C stebimas katecholių skilimas ir dujinių produktų formavimasis [56]. Vis dėlto, analizuojant lignino terminės degradacijos produktus inertinėje aplinkoje, reikėtų paminėti, jog didžioji dalis galutinių produktų iš šios medžiagos yra dujos bei anglis. Jos suformuoja tik mažąją dalį skystų produktų. Minėti produktai daugiausia formuojasi celiuliozės bei hemiceliuliozės skilimo metu [41].

### 1.3. Kombinuotos anaerobinio apdoravimo bei pirolizės sistemos

Anaerobinis skaidymas ir pirolizė yra vienas iš plačiai taikomų metodų biomasės (nuotekų dumblo, vandens telkinių atliekų ir kt.) konvertavimui į energiją. Anaerobinio žaliavos skaidymo metu susidaro metano turinčios biudujos, kurios gali būti naudojamos kaip kuras energijai gaminti. Bioreaktoriuose anaerobinio skaidymo metu apie 33 – 50% žaliavos energijos gali būti išskiriama kaip biudujos, o maždaug 30 – 50% recidyvuojančių žaliavos komponentų negalima suskaidyti dėl nepakitusios ląstelės struktūros ar nepakankamo bakterijų kiekio, todėl maksimali konversija nėra galima, [57]. Vis dėlto susidariusi apdorota biomasė (digestatas) galėtų būti panaudota kaip trąša žemės ūkyje ir taip prisidėti prie žiedinės ekonomikos kūrimo [21]. Čia atsiranda problema – biomasės užterštumas. Remiantis Europos sąjungos reikalavimais tik labai mažai užterštumų turinčios atliekos gali būti panaudotos kaip trąšos. Jeigu jos viršija šiuos reikalavimus, biologinėmis atliekomis negalima tręšti laukų [31]. Iš to natūraliai kyla problemų dėl digestatų utilizacijos. Vienas iš paklausiausių būdų, kaip būtų galima perdirbti atliekas į energiją, yra pirolizė. Šiuo procesu galima tiek neapdorotą, tiek suskaidytą biomasę paversti naudingu bioenergijos pavidalu (biodervomis ar dujomis), papildomai kaip šalutinį produktą gaunant anglį. Visi biodervų produktai gali būti naudojami kaip žaliava transporto kurui gaminti, o gauta anglis galėtų būti panaudota kaip adsorbentas [58], kaip dirvos gerinimo priemonė arba naudojama anglies sekvestracijos procese. Kombinuota anaerobinio apdoravimo bei pirolizės proceso schema pateikta 1.7 paveiksle [21].



1.7 pav. Biomasės perdirbimo grandinė (SPP\* – skystieji pirolizės produktai) [42]

Literatūroje nėra plačiai aprašyta dualistinė sistema, susijusi su anaerobiškai apdorotų jūros dumblių ir nuotekų dumblo mišinio dujinimu ar pirolize. Mokslininkas M. A. Wahabas [21] bei jo mokslinė grupė tyrė pirolizės produktus, gautus iš anaerobiškai apdorotų jūržolių. Nustatyta, kad skystojoje frakcijoje susidariusių produktų didžiąją dalį sudaro aromatiniai junginiai, kurie galėtų būti perdirbti į biokurą. Priklausomai nuo jūržolių rūšių jų išeigos svyruoja 43 – 69 % ribose. Mokslininkas F. Monlau [59] bei jo mokslinė grupė tyrė, kaip pirolizės parametrai veikia skystųjų produktų išeigas.

Keičiant temperatūrą nuo 400 iki 600 °C skystųjų produktų išeigos varijavo 53,0 – 58,0 % ribose. Likusią didesnę dalį sudarė dujiniai produktai, tik maža dalis liko anglies pavidalu.

Mokslininkas Q. Fengas [60] bei jo mokslinė grupė atliko analizę, kas veikia kombinuotos anaerobinio apdorojimo bei pirolizės sistemos efektyvumą. Nustatyta, jog pagrindiniai veiksniai yra žaliava, reaktoriai, temperatūra bei išlaikymo trukmė. Žaliava yra pagrindinis veiksnys, kuris lemia aukštesnės kokybės bio–anglies susidarymą, [61] bei didesnes biodervų išeigas. Anaerobinio skaidymo metu buvo gautos mažos biodujų išeigos, kai žaliavoje buvo tam tikri junginiai, atsparūs mikrobu skaidymui [21]. Norint tinkamai parinkti žaliavas, būtina atsižvelgti į keletą tarpusavyje susijusių veiksnių, tokių kaip reaktoriaus konstrukcija ir veikimas, produktų kokybė, žaliavos sudėtis, ekonominiai aspektai bei bakterijų fiziologija [60]. Žaliavos sudėtis turi labai didelę įtaką produktų pasiskirstymui, nes kiekvieno komponento pirolizė duoda skirtingus produktus. Dažniausiai didžiausias kiekis biodervų gaunamas atliekant celiuliozės bei hemiceliuliozės pirolizę. Anglis formuojasi lignino pirolizės metu [62]. Vis dėlto didelis lignino kiekis žaliavoje gali prisidėti prie vidutinės molekulinės masės ir klampos padidėjimo mažėjant vandens kiekiui biodervose. Be to, žaliavos, kurios turi didelį peleningumą, pavyzdžiui, kompozicinė žolė, pirolizės metu sudarytų palankesnes sąlygas anglies susidarymui.

Biomasės apdorojimo metu reaktoriaus tipas bei konfiguracija yra glaudžiai susiję su biologiniu aktyvumu ir termocheminio skilimo aplinka. Anaerobinio skaidymo procese panaudota nemažai reaktorių, kurie galėtų būti suskirstyti į tris pagrindines grupes:

- vienkartinės įkrovos reaktoriai, kuriuos sudaro uždara sistema, kai į sistemą netiekama žaliava, o produktai nėra šalinami;
- vienpakopės – nepertraukiamo tiekimo sistemos reaktoriai, kuriuose biologinės ir cheminės reakcijos vyksta vienoje talpoje;
- dviejų pakopų arba daugiapakopiai reaktoriai – nuolatos maitinamos sistemos reaktoriai, kuriuose atskiriamos hidrolizės / rūgštinimo ir acetogenezės / metanogenezės procesai [63].

Vienkartinės įkrovos reaktoriai yra užpildomi žaliava ir paliekami nustatytam laikui, kuris yra vadinamas išbuvimo laiku. Daugiapakopiai reaktoriai yra brangesni įrengimo bei priežiūros prasme, tačiau jie pasižymi geresnėmis eksploatacinėmis savybėmis nei vienkartinės įkrovos reaktoriai. Palyginus procesus, vykstančius vienkartinės įkrovos reaktoriuose ir dviejų pakopų termofiliniuose reaktoriuose [64], nustatyta, kad dviejų pakopų reaktoriaus metano išeiga buvo 6 – 8% didesnė, o lakiųjų kietųjų dalelių pašalinimas buvo 9 % didesnis nei vienkartinės įkrovos reaktoriaus atveju. Analizuojant reaktoriaus įtaką pirolizės procesui teigiama, jog ši dalis yra viso terminio apdorojimo pagrindinis ir daugiausiai įtakos efektyvumui turintis veiksnys. Tobulėjant technologijai buvo iširta nemažai reaktorių siekiant pagerinti pirolizės efektyvumą. Kiekvienas reaktoriaus tipas pasižymi charakteringomis inžinerinėmis savybėmis bei turi savus privalumus ir trūkumus. Atsižvelgiant į proceso trukmę ir operacijos efektyvumą, vis daugiau tyrėjų linkę pasirinkti greitą pirolizę paspartinant termocheminį skilimą. Greitosios pirolizės reaktoriaus pagrindinės savybės yra didelis kaitinimo greitis, vidutinė ir kruopščiai kontroliuojama temperatūra bei greitas garų aušinimas [60]. Analizuojant atliktus kombinuotos anaerobinio apdorojimo bei pirolizės eksperimentus pastebėta, kad dažniausiai pasirenkami kvarco krosnies sukamieji reaktoriai [59], kurie priimtini dėl didelio anglies kiekio susidarymo. Kituose tyrimuose pasirinkti vamzdiniai reaktoriai [65] bei fiksuoto sluoksnio reaktoriai.

Temperatūra visada yra svarbus veiksnys cheminių reakcijų vyksmui, gerinant darbo efektyvumą bei sumažinant operacijos trukmę. Išlaikymo trukmė yra laikas, kurį žaliava išbūna reaktoriuje. Maksimali medžiagų degradacija pasiekama esant ilgesniam žaliavų išbuvimo laikui reaktoriuje. Vis dėlto didelis operacijos laiko išaugimas nėra tenkinantis rodiklis siekiant optimalių proceso sąlygų su maksimaliomis produktų išeigomis [60]. Kaip žinoma, temperatūra anaerobinio apdorojimo metu daro labai didelę įtaką produktų išeigoms. Sumažėjus temperatūrai, sumažės amoniako koncentracija, substrato sunaudojimas bei bendras mikroorganizmų metabolitinių procesų greitis [66]. Metano susidarymui anaerobinio skaidymo metu, remiantis mikrobu aktyvumu, nustatyti trys optimalūs temperatūrų intervalai: psichrofilinė (arba kriofilinė) temperatūra nuo 10 iki 20 °C; mezofilinė temperatūra nuo 35 iki 45 °C, paprastai 35 °C; termofilinė temperatūra nuo 50 iki 65 °C, paprastai 55 °C.

Temperatūra, kaip svarbus pirolizės proceso veiksnys, daro didelę įtaką produkto pasiskirstymui [21]. Esant skirtingoms temperatūroms bei atliekant kiekvieno biomasės komponento pirolizę, galima gauti skirtingus pagrindinius dujinius produktus, kaip parodyta 1.2 lentelėje [49]. Pavyzdžiui, molekulės, vykstant terminiai destrukcijai, skaldomos į mažesnes molekules, kurios praturtina dujinius komponentus aukštesnėje temperatūroje. Be to, kaitinimo sparta taip pat turi įtakos produkto pasiskirstymui. Kaip minėta anksčiau, pagal kaitinimo spartą pirolizė yra skirstoma į lėtą, greitą bei žaibišką [38]. Todėl pirolizės reakcijų tipai ir produktai labai priklauso nuo temperatūros ir kaitinimo greičio [36]:

- 1) didžiausias kiekis anglies susidaro žemoje temperatūroje bei mažo kaitinimo greičio pirolizės procese;
- 2) skysti produktai susidaro žemoje temperatūroje, bet didelio kaitinimo greičio ir trumpo sulaikymo trukmės pirolizės procese;
- 3) daugiausia dujinių produktų susidaro vykstant aukštos temperatūros bei mažo kaitinimo greičio ir ilgos sulaikymo trukmės pirolizės procesams.

**1.2 lentelė.** Pagrindiniai dujiniai produktai ir atitinkamos biomasės komponentų pirolizės proceso sąlygos.

Biomasės komponentas	Komponento kiekis biomasėje	Būdingoji degradacijos temperatūra	Pagrindiniai dujiniai produktai
Celiuliozė	40 – 50 %	250 – 380 °C	CO
Hemiceliuliozė	20 – 40 %	200 – 380 °C	CO <sub>2</sub>
Ligninas	10 – 25 %	180 – 900 °C	H <sub>2</sub> ir CH <sub>4</sub>

#### 1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Energetinių produktų gavimas anaerobinio apdorojimo būdu iš biomasės atliekų yra viena iš efektyviausių bei daugiausiai žadančių technologijų. Šio proceso efektyvumui daug įtakos turi proceso biomasės pasirinkimas, struktūra, jos apdirbimas, proceso sąlygos bei papildomų substratų naudojimas. Vis dėlto, siekiant išgauti maksimalų energetinių produktų kiekį, galima kombinuoti šį procesą su terminio skaidymo technologija, taip gaunant papildomus produktus, tokius kaip pirolizės dervos, dujos bei anglis. Kombinuotos sistemos efektyvumui labai daug įtakos turi žaliava, anaerobinio apdorojimo bei pirolizės reaktoriaus tipas, temperatūra bei išlaikymo trukmė. Nepaisant to, jog daugybė tyrimų, apimančių įvairios biomasės anaerobinį apdorojimą bei pirolizę, jau yra atlikta, kombinuotos šių procesų sistemos utilizuojant jūržoles bei susidariusius jų digestatus vis dar yra analizuojamos.

## 2. Medžiagos ir tyrimų metodai

### 2.1. Žaliava

Pagrindinė eksperimentų žaliava yra digestatas, gautas po anaerobinio apdoravimo. Todėl vykdytas bendradarbiavimas su Vytauto Didžiojo universitetu biodujų laboratorija. Atliktas mikrobiologinis anaerobinis biomasės apdoravimas gaunant biodujas bei likutinę bioreaktoriaus įkrovą – digestatą. Taip pat vienas iš tikslų vykdytame projekte buvo biodujų išėigos bei biomasės plovimo tipo įtakos įvertinimas. Jūržolės pradiniam anaerobiniam apdoravimui (AA) buvo rinktos Melnragės paplūdimyje, Klaipėdos mieste. Biomasė surinkta būtent šioje vietoje dėl didelio jos kiekio šiame pakrantės ruože. Didžiausias kiekis rastų jūržolių priklauso raudoniesiems dumbliams Rhodophyta (2.1 Pav). Šie raudonieji jūros dumbliai labiausiai paplitę šaltesniuose vandenyse, o vidutinio sūrumo Baltijos jūra yra puiki vieta jų populiacijos augimui [67]. Šios klasės jūržolių pigmentacija būna nuo rausvai rudos iki rusvai juodos; jie apibūdinami kaip blizgūs, dichotomiškai šakoti 6 – 11 kartų [68]. Žaliava surinkta žiemos metu. Tuo laikotarpiu jūros dumblių cheminė sudėtis tarp skirtingų rūšių labai skiriasi. Pavyzdžiui, vasarą ant kranto išmestos jūržolės pasižymi mažu maistinių medžiagų kiekiu [69]. Taip pat visos surinktos jūržolės turi didelį kiekį smėlio ir kitų abrazyvinių atplaišų bei užterštumą, todėl, norint biomasę naudoti anaerobiniam apdoravimui ar gazifikacijai, žaliava turi būti išplauta siekiant sumažinti įrangos nusidėvėjimą bei išvengti nereikalingo tūrio. Plovimas atliktas dviem būdais: plaunant vandentiekio vandeniu ir plaunant Baltijos jūros sūrumą (1,7 %) atitinkančiu vandeniu. Tai atlikta todėl, kad anaerobinio apdoravimo metu bus stebima plovimo būdo įtaka biodujų susidarymui ir jų sudėčiai (konkrečiai metano kiekiui).

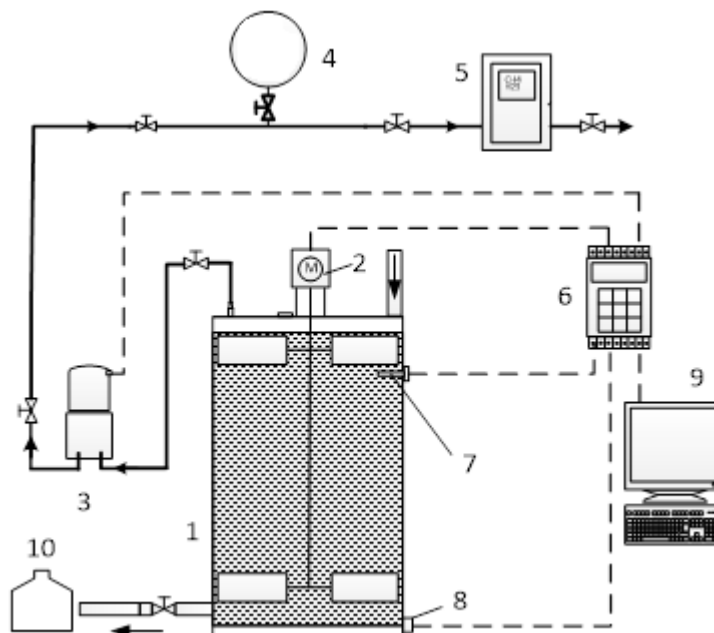


2.1 pav. Tyrimų žaliavos: A – raudonosios jūržolės (Rhodophyta), B – nuotekų dumblas, C – digestatas

Surinktos ir skirtingai išplautos jūržolės buvo padalintos į dvi dalis: viena jų dalis buvo išdžiovintos ir naudotos termininei analizei ir pirolizei. Kita nedžiovinta dalis naudota anaerobiniam apdoravimui. Džiovinimas atliktas naudojant 2V–151 džiovinimo krosnelę laikantis ISO 579.

## 2.2. Anaerobinis apdorojimas

Eksperimentiniai tyrimai atlikti Vytauto Didžiojo universiteto biodujų laboratorijoje. Periodinės įkrovos tyrimai buvo atlikti laboratoriniuose stenduose su vertikaliais laboratoriniais biodujų reaktoriais ir jų valdymo bei parametrų matavimo sistema. Principinė aparatūrinė schema pavaizduota 2.2 paveiksle.



2.2 pav. Anaerobinio apdorojimo sistemos principinė schema

Laboratorinį stendą sudaro 20 litrų talpos nerūdijančio plieno vertikalus reaktorius **1** su maišykle **2**, kuri automatiškai kontroliuojama sistemos valdikliu **6**. Susidariusių biodujų kiekis matuojamas tūrinio dujų srauto matuokliu **3**. Plastikiniame dujų kaupimo maišelyje **4** surenkamos susidariusios dujos, kurios yra analizuojamos dujų sudėties analizatoriumi „Awite AwiFlex“ **5**. Dujų analizatorius gali matuoti metano, anglies dioksido, vandenilio sulfido ir deguonies kiekį biodujose. Atliekant tyrimus buvo matuojamos CH<sub>4</sub> ir H<sub>2</sub>S koncentracijos. CH<sub>4</sub> matavimo ribos 0 – 100 %, tikslumas ±3 %, skiriamoji geba 0,1 %; H<sub>2</sub>S matavimo ribos 0 – 3000 ppm, tikslumas ±3 %, skiriamoji geba 1 ppm. Reaktoriuje palaikoma pastovi temperatūra, kuri yra matuojama termopora **7**. Kaitinimo elementas **8** automatiškai reguliuoja temperatūrą bioreaktoriuje. Temperatūra, biodujų sudėtis ir išėigos yra fiksuojamos programuojamu loginiu valdikliu **6** ir duomenys perduodami į kompiuterį **9**. Šio tyrimo metu buvo palaikoma mezofilinė temperatūra –  $37 \pm 0,5$  °C.

Vienkartinės įkrovos bandymai buvo atlikti biometano potencialo nustatymo stende. Tyrimų stendą sudaro 15 vnt. 500 ml talpos indų, kuriuose galima tirti iki 15 mėginių vienu metu. Termostatiniame rezervuare buvo palaikoma mezofilinė temperatūra –  $37 \pm 0,2$  °C. Iš tiriamų mėginių išsiskyrusios biodujos praeina pro natrio šarmo tirpalą, kuris absorbuoja biodujose esantį CO<sub>2</sub>, o metanas patenka į metano kiekio apskaitos sistemą.

## 2.3. Žaliavų pagrindinių parametrų nustatymas

### 2.3.1. Drėgmės kiekio nustatymas

Drėgmės kiekiui nustatyti naudojamos džiovavimo lėkštelės yra pasveriamos tuščios, be jokio mėginio. Surašomi jų numeriai ir užfiksuotos masės. Kai jų masės yra žinomos, mėginiai yra įdedami

į lėkšteles taip, kad padengtų visą dugną bent vienu sluoksniu. Lėkštelės su mėginiu pasveriamos dar kartą ir užfiksuojamos jų masės ir patalpinamos į stacionarią džiovyklę, įkaitintą iki  $105 \pm 2$  °C temperatūros. Eksperimentas laikomas visiškai įvykusi, kai masės pokytis nefiksuojamas daugiau nei 60 minučių (laikoma, kad masės pokytis nefiksuojamas, kai masė nekinta daugiau nei per 0,2 %). Remiantis mėginio masės pokyčiu, bendras kietojo kuro drėgnumas yra apskaičiuojamas ir išreiškiamas masės procentais. Eksperimentas atliktas pagal LST CEN / TS 1 2010 ir 14774 – 1 standartinius reikalavimus [70], [71].



2.3 pav. Džiovyklė 1 – (SNOL 60/300 LFN, BINDER ir 2 – Smulkintuvas (Retsch SM 300)

### 2.3.2. Peleningumo bei fiksuotos anglies kiekio nustatymas

Pelenų kiekiui nustatyti naudojamos peleningumo lėkštelės, kurios pasveriamos be jokio mėginio. Svarstyklių parodymai užfiksuojami. Eksperimentui naudojama apie 1 g mėginio, kuris įdedamas į peleningumo lėkšteles. Lėkštelės su mėginiu pasveriamos ir masės užfiksuojamos. Vykdoma oksidacija oro aplinkoje 60 minučių 250 °C temperatūroje ir mažiausiai 120 minučių 550 °C temperatūroje. Eksperimentas laikomas baigtu, kai masė nebesikeičia ir yra pastovi paskutines 30 minučių (pastovi masė laikoma tada, kai jos pokytis tarp svėrimų, atliktų ne dažniau nei kas 30 minučių yra ne didesnis nei 0,5 mg). Peleningumas apskaičiuojamas pagal masės pasikeitimą tarp įdėto mėginio ir likutinės mėginio masės. Rezultatas išreikštas masės procentais. Eksperimentai atlikti remiantis LST EN 15403: 2011 ir LST EN 14775: 2010 standartiniais reikalavimais [72], [73]. Fiksuotos anglies kiekis yra apskaičiuojamas pagal procentinės sudėties skirtumą, įvertinant drėgmę, lakiuosius junginius bei pelenus.



2.4 pav. Peleningumo krosnelė. Nabertherm LVT / 9/11 / P330

1 – krosnelės kaitinamoji kamera, 2 – programos kontrolės pultas, 3 – mėginio laikiklis



### 2.3.3. Mėginio kaloringumo įvertinimas

Mėginio šiluminė vertė yra nustatoma naudojantis automatinio kalorimetru IKA C5000. Pagrindinė ir svarbiausia šio įrenginio sudedamoji dalis yra kalorimetrinė „bomba“. Tai yra iš metalo pagamintas hermetinis indas, į kurį įdedamas mėginys ir įstatomas į kalorimetrą. Aplink „bombą“ yra pripilama vandens, o pats indas iki 30 barų pripildomas deguonies. Eksperimentui atlikti ir mėginio šiluminę vertę nustatyti užtenka 1 g žaliavos. Ši žaliava, deguonies aplinkoje, yra uždegama naudojant elektros srovę. Pagal vandens temperatūros pokytį, kuris pasikeičia dėl mėginio išskirtos šilumos, yra išmatuojama šiluminė vertė. Eksperimentas atliktas vadovaujantis LST EN 15400: 2011 ir LST EN 14918: 2010 standartiniais reikalavimais [74], [75].



2.5 pav. Kalorimetras IKA C 5000

1 – kalorimetrinė „Bomba“, 2 – kontrolės pultas, 3 – eksperimento atlikimo talpa, 4 – aušintuvas

### 2.3.4. Pagrindinių elementų – anglies, vandenilio, azoto, sieros bei deguonies – kiekių nustatymas

Skirtingų mėginių (jūržolių, nuotekų dumblo bei digestato) pagrindinių elementų (C, H, N, S) nustatymui naudotas analizatorius Flash 2000. Eksperimento metu naudoti visiškai išdžiovinti, susmulkinti bei homogenizuoti (dalelių dydis iki 1 mm) mėginiai, kurie buvo visiškai oksiduoti deguonies aplinkoje. Dėl to nustatyti anglies, vandenilio, azoto bei sieros junginiai. Deguonies kiekis nustatytas iš pagrindinių elementų bei pelenų skirtumo. Pagrindiniai C, H bei N elementai nustatyti vadovaujantis LST EN 15407: 2011 ir LST EN 15104: 2011 standartiniais reikalavimais [76], [77].



2.6 pav. Elementinės sudėties analizatorius FLASH 2000:

1 – C, H, N, S kolonėlė, 2 – O kolonėlė, 3 – mėginio skirstytuvas (kietos frakcijos), 4 – mėginio skirstytuvas (skystos frakcijos)

### 2.3.5. Chloro kiekio nustatymas

Chloro kiekiui mėginiuose (jūržolėse, nuotekų dumble bei digestate) nustatyti naudotas jonų mainų chromatografas Dionex ISC 5000. Eksperimentui naudoti mėginiai pradžioje yra visiškai išdžiovinami, sumalami ir homogenizuojami (dalelių dydis iki 1 mm). Vykdoma oksidacija kalorimetrinėje „bomboje“ deguonies aplinkoje (slėgis bomboje yra 35 bar.). Po oksidacijos, deguonis leidžiamas per dejonizuotą vandenį, kuris yra įpilamas į kolbutę (6 Pav. B – 2). Chloras, esantis dujose, ištirpsta vandenyje. Skystis leidžiamas per jonų mainų chromatografą Dionex ISC 5000. Chloro kiekis yra nustatomas pagal kalibracinę kreivę, paruoštą anksčiau. Eksperimentai atlikti naudojant LST EN 15408: 2011 ir LST EN 15289: 2010 standartinius reikalavimus [78], [79].



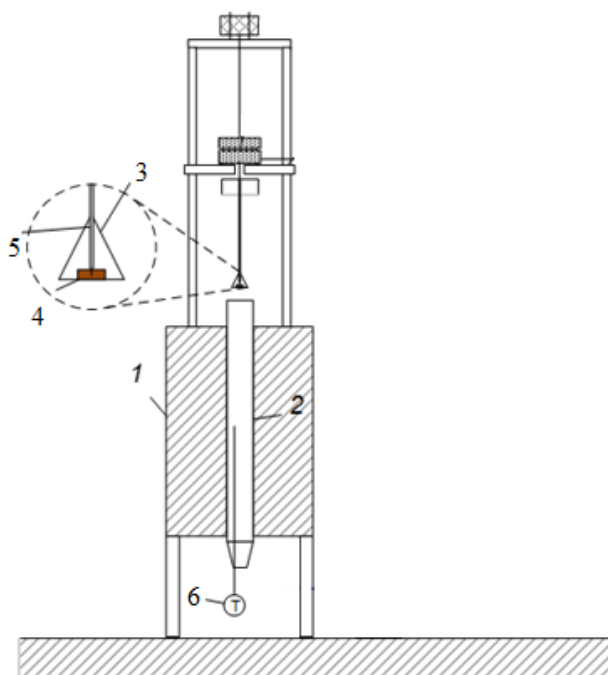
**2.7 pav.** Chloro kiekio nustatymo aparatūra A ir mėginių paruošimo aparatūra B

A: 1 – siurblys, 2 – laidumo detektorius, 3 – elektrocheminis detektorius, 4 – eliuentas.

B: 1 – „Bomba“, 2 – dujų išleidimo kolbutė su dejonizuotu vandeniu, 3 – mėginio uždegimo sistema.

### 2.3.6. Lakiųjų junginių nustatymas

Siekiant nustatyti lakiųjų junginių kiekį tiriamosiose žaliavose naudojama terminė analizė. Išdžiovinatas, homogeniškai susmulkintas iki 1 mm (ar mažesnio) dydžio dalelių bei gerai sumaišytas mėginys dedamas į keraminę žinomos masės kaitinimo tiglyuką. Tiglyukas pasveriamas kartu su mėginiu. Mėginys patalpinamas į krosnelę, įkaitintą iki  $900 \pm 10$  °C temperatūros. Naudojama oro aplinka. Po eksperimento tiglyukas su mėginiu išimamas iš krosnelės ir paliekamas atvėsti iki kambario temperatūros. Eksperimentas trunka  $7 \text{ min.} \pm 5 \text{ sek.}$  Lokieji junginiai yra apskaičiuojami pagal masės netekimą. Eksperimentinis stendas pateiktas 2.8 paveiksle. Tyrimai atlikti vadovaujantis LST EN 15148:2010 standartiniais reikalavimais [80].



**2.8 pav.** Terminės analizės įrenginys Nertsch STA 449 F3 Jupiter

*1 – elektrinė krosnelė Nabertherm RS 80/500/13; 2 – silamantino vamzdis; 3 – bandinio krepšelis; 4 – katalizatoriaus bandinys; 5 – bandinio krepšelio laikiklis; 6 – termopora*

### 2.3.7. Metalų ir mineralų analizė

Siekiant nustatyti tam tikrų metalų bei mineralų (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, V, Zn, P, K, Ca, Mg) buvimą mėginiuose naudotas plazminis optinės emisijos spektrometras (ICP–OES) Optima 8000 (2.9 Pav.). Pirminės mineralizacijos metu tiriamieji mėginiai mineralizuoti naudojant 3 ml HF, HNO<sub>3</sub> ir 1 ml HCl. Paruošti tirpalai dedami į mineralizatorių. Procesas trunka 70 minučių. Pirminės mineralizacijos sąlygos pateiktos 2.1. lentelėje.

**2.1. lentelė.** Mineralizavimo parametrai

Mineralizavimo parametras	Įvertis
Galia, W	800
Slėgis, Mpa	6
Slėgio kėlimo greitis, kPa/s	50
Šildymas, min	50
Aušinimas, min	20

Po šio proceso mėginiai yra sumaišomi su 18 ml H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, siekiant sumažinti florido toksiškumą. Gautas tirpalas dar kartą mineralizuojamas (antrinė mineralizacija). Procesu trukmė ir sąlygos yra identiškos pirminei mineralizacijai, tik slėgio kėlimo greitis 30 kPa/s. Gauti tirpalai patalpinami mėgintuvėliuose ir užpilami dejonizuotu vandeniu (iki 50 ml žymos). Eksperimentai atlikti naudojant LST EN 15410:2011, LST EN 15290:2011, LST EN 15411:2011 bei LST EN 15297:2011 standartinius reikalavimus [81], [82], [83], [84].



**2.9 pav.** Indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometras A, krosnelė mėginių mineralizavimui B

### 2.3.8. Fourje transformacinė infraraudonųjų spindulių (FTIR) analizė

Siekiant ištirti terminių procesų metu susiformavusių dujų funkcines grupes ir jas priskirti tam tikriems junginiam, sukombinuota terminės analizės TGA ir FTIR bendra sistema. Šiam eksperimentui naudotas Bruker Tensor 27 TGA–IR sistema. Vykstant terminiai destrukcijai išsiskiriantys lakieji junginiai iš TGA įrenginio per dujų išleidimo vožtuvą keliauja į FTIR analizės celą, kurioje, vykstant spindulių lūžiams, dujos yra analizuojamos bei nustatomos jų funkcinės grupės. Vis dėlto, terminės destrukcijos metu išsiskiriantys junginiai nėra vienalyčiai, į FTIR analizatorių tiekiami dujų mišiniai, o tai apsunkina analizę bei galimus rezultatų interpretavimus. Pats pagrindinis FTIR įrenginio veikimo principas remiasi į teoriją, kad ryšiai tarp skirtingų elementų sugeria šviesą skirtingais dažniais. Šviesa matuojama naudojant infraraudonųjų spindulių spektrometrą, kuris sukuria infraraudonųjų spindulių spektrą. IR spektro grafikas yra medžiagos infraraudonųjų spindulių absorbcijos grafikas vertikaloje ašyje ir dažnis (bangos ilgis) horizontalioje ašyje. Visas infraraudonųjų spindulių diapazonas yra  $12800 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ , kuris gali būti suskirstytas į artimąjį infraraudonųjų spindulių diapazoną ( $12800 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ), vidurinį infraraudonųjų spindulių diapazoną ( $4000 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) ir tolimąjį infraraudonųjų spindulių diapazoną ( $50 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Tyrimo metu eksperimentai atlikti viduriniajame infraraudonųjų spindulių diapazone. Infraraudonasis spektras yra molekulinis virpesių spektras. Veikiamos mėginio molekulės infraraudonąja spinduliuote selektyviai sugeria tam tikro bangos ilgio spinduliuotę, o tai sukelia bandinio molekulių dipolio momento pasikeitimą. Dėl to mėginio molekulių virpesių energijos lygiai pereina iš pagrindinės būsenos į sužadintą būseną. Absorbcijos smailės dažnį lemia vibracijos energijos tarpas. Absorbcijos smailių skaičius yra susijęs su molekulės vibracijos laisvės skaičiumi. Sugerties smailių intensyvumas susijęs su dipolio momento pasikeitimu ir energijos lygių perėjimo galimybe. Todėl analizuodami infraraudonųjų spindulių spektrą galima lengvai gauti išsamią informaciją apie molekulės struktūrą bei funkcines junginių grupes. FTIR yra trečiosios kartos infraraudonųjų spindulių spektrometras. Šis spektrometras turi keletą svarbių pranašumų:

- Spektro signalo ir triukšmo santykis yra žymiai didesnis nei ankstesnės kartos infraraudonųjų spindulių spektrometrai.
- Bangų skaičiaus tikslumas yra didelis. Paklaida yra  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$  intervale.
- Visų dažnių nuskaitymo laikas yra trumpas (apytiksliai 1 s).
- Skiriamoji geba yra labai aukšta ( $0,1 \sim 0,005 \text{ cm}^{-1}$ ).

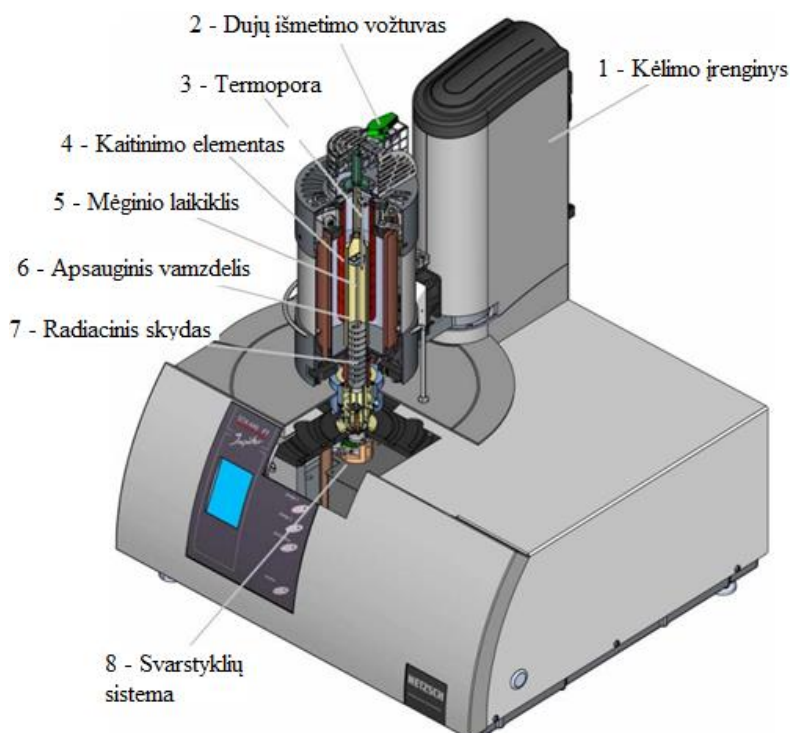
Dėl šių pranašumų FTIR spektrometrai pakeitė dispersinius IR spektrometrus. Dujos skanuojamos kiekviename bangos ilgyje 32 kartus. Bangos ilgio intervalas yra nuo  $650$  iki  $4500 \text{ cm}^{-1}$ . Naudotas LN–MCT (skysto azoto) detektorius su  $4 \text{ cm}^{-1}$  rezoliucija.



2.10 pav. FTIR įrenginys

### 2.3.9. TGA–DTG analizė

Siekiant įvertinti mėginių termines charakteristikas ir ištirti jų elgseną aukštoje temperatūroje, naudotas terminės analizės įrenginys (TGA) Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Pradžioje pasveriamas tuščias  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tigliukas. Užfiksuojama jo masė. Mėginys dedamas į žinomos masės tigliuką ir dar kartą pasveriamas. Tigliukas su mėginiu įstatomas į terminės analizės įrenginį ir paleidžiama programa. Maksimali temperatūra –  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatūros kėlimo greitis –  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Įdedamo mėginio masė  $9,5 \pm 0,2\text{ mg}$ . Naudotas dujų srautas –  $60\text{ ml}/\text{min}$ . Paties TGA įrenginio schema yra pateikta 2.11 paveikslėlyje. Viso proceso metu yra leidžiamos  $\text{N}_2$  apsauginės dujos, kurios tiekiamos per magnetinį vožtuvą tiesiai į svarstyklių sistemą. Iš svarstyklių sistemos dujos tiekiamos į terminę kamerą, kurioje ir vyksta eksperimentas. Ant svarstyklių sistemos uždedama mėginio laikiklio kojelė, prie kurios yra pritvirtinti radiaciniai skydai. Šių skydu paskirtis yra sumažinti šilumos nuostolius iš infraraudonosios spinduliuotės. Tą padaryti yra ypatingai svarbu, dirbant aukštose temperatūrose. Toliau, mūsų atveju, azotas, per dujų išleidimo vožtuvą, tiekiamas į FTIR analizatorių, kuriame analizės celėje ir vyksta dujų funkcinių grupių nustatymas. Iš FTIR analizatoriaus dujos leidžiamos per filtrą ir yra išmetamos į ventiliaciją. Norint vykdyti ne tik pirolizės, bet ir degimo tyrimus, apsauginių dujų srautas gali būti sumažinamas ir tiekiami papildomas kiekis oro ar deguonies.



2.11 pav. Terminės analizės įrenginio schema su pagrindiniais elementais

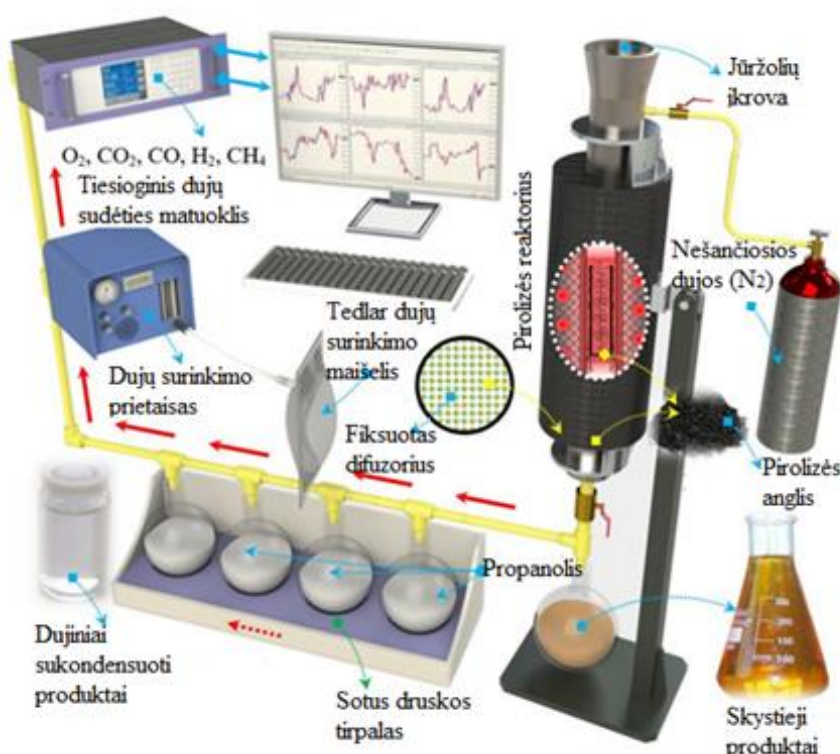
### 2.3.10. Pirolizės eksperimentai pilotiniame įrenginyje

Pirolizės eksperimentai atlikti naudojant 50 g kiekvienos žaliavos, 20 °C/min temperatūros kilimo greitį bei 5 L/min azoto srautą, sukuriant inertinę aplinką. Tyrimai atlikti specialiai Lietuvos Energetikos Institute suprojektuotame pirolizės reaktoriuje ( 2.12 Pav.). Šis reaktorius sudarytas iš trijų pagrindinių segmentų:

Pirmasis segmentas sudarytas iš pagrindinio pirolizės reaktoriaus, kuriame yra įmontuota cilindrinė reakcijos kamera. Jos skersmuo 45 mm, o ilgis 600 mm. Reaktoriaus kamera sujungta su dviem įėjimo kanalais (azoto srauto bei žaliavos pakrovimo) ir vienu išėjimo kanalu, skirtu susidariusioms dujoms bei skystai frakcijai pasišalinti. Reaktorius turi galimybę sukietis 180° kampu, kad būtų lengviau išimti likusius anglies produktus konversijos proceso pabaigoje. Pirolizės reakcijos kameros gale yra fiksuotas difuzorius (sietas), skirtas praleisti susidariusius skystus produktus, kad šie ilgai nebūtų kaitinamojoje zonoje ir nepereitų į dujinę būseną.

Antrasis segmentas skirtas išsiskyrusių dujų bei dervų surinkimui ir gryninimui. Prasidėjus pirolizės reakcijai, susidariusios dujos bei dervos pradeda šalintis iš reaktoriaus. Sunkieji angliavandeniliai surenkami iškart po reaktoriumi esančioje talpoje, o lengvesni dujiniai produktai keliauja toliau į nusodinimo sistemą, kurioje yra penkios kolbos, pripildytos 75 ml izopropanolio. Ši nusodinimo sistema skirta absorbuoti susidariusius lengvesnius angliavandenilius, taip atskiriant pirolizės dujas (pvz., O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) nuo kitų dujinių produktų. Gryninimas atliekamas kolbas panardinant į ledinį prisotintą druskos tirpalą, kad būtų palaikoma žema temperatūra.

Paskutinis segmentas yra skirtas tiesioginiam susidariusių dujų, konkrečiai O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, ir CH<sub>4</sub> analizei. Įrenginys yra sujungtas su nešiojamąja pastovaus srauto mėginių ėmimo įranga, leidžiančia tirti dujas tiesiogiai atliekant eksperimentą. Taip pat, yra išvestis į specialius dujų maišus, skirtus imti mėginius tam tikru laiko momentu tam tikrose temperatūrose. Mėginiai iš šių maišų vėliau tiriama dujų chromatografiniais metodais.



2.12 pav. Pirolizės reaktoriaus schema [92]

### 2.3.11. Pirolizės dujų ir dervų analizė

Paimtų dujinių mėginių analizė atlikta, naudojant Agilent 7890A dujų chromatografą su dviejų kanalų šilumos laidumo detektoriais (TCD) ir vožtuvų sistema (2.13 pav.): pirmasis kanalas naudojamas O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO ir lengvųjų angliavandenilių atskyrimui. Lygiagrečiai antras kanalas – vandenilio atskyrimui. Junginiai aptikti pagal konkretų junginių sulaikymo laiką, identifikuoję kalibravimo metu. Dujų sudėtis nustatoma pagal ISO 6974–4:2000 standarto reikalavimus.

Kolonėlių sistemą sudaro penkios įkrautinės nerūdijančio plieno kolonėlės, iš kurių trys turi skirtingus užpildus ir dvi – vienodus. Srautai kolonėlėse reguliuojami vožtuvų sistema. Taip yra todėl, kad būtų galima padidinti atskiriamų medžiagų tikslumą bei skiriamąją gebą. Chromatografo metodikos parinktos pagal analizuojamų dujų – lengvųjų angliavandenilių metodikas iš literatūros. Nešančiųjų dujų srautas – 5ml/min. Detektorių temperatūros – 200 °C, temperatūrinė kolonėlių programa – 40 °C temperatūra palaikoma 13 minučių, tada keliama 30 °C/min greičiu iki 160 °C temperatūros ir palaikoma 45 min.

Tiesioginė dujų analizė atlikta VISI 03H nešiojamu dujų analizatoriumi.



2.13 pav. GC/TCD chromatografas

Susidariusios dervos prieš sudėties analizę ekstrahuotos. Medžiagos perkėlimas iš vienos fazės, kurioje ji ištirpsta arba suspenduota, į kitą skystąją fazę vadinamas ekstrahavimu. Šis medžiagų atskyrimo būdas pagrįstas skirtingu medžiagų tirpumu tinkamuose arba nesimaišančiuose tirpikliuose, paprastai naudojamas medžiagai išskirti iš vandens eteriu, toluenu, chloroformu, metileno chloridu ar kitais vandenyje nesimaišančiais tirpikliais.

Ekstrahavimas buvo atliktas toluenu kambario temperatūroje pagal EN 1948–2: 2006 standartą. Susidariusi emulsija buvo suskaidyta pridėdant sočiojo natrio chlorido tirpalo.

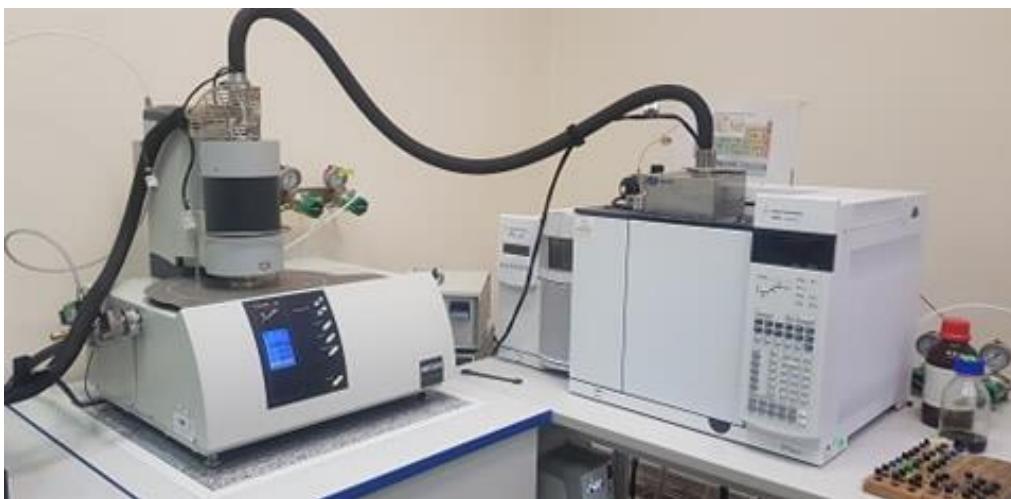
Susidariusių dervų bei lengvųjų angliavandenilių analizė atlikta Agilent 7890A dujiniu chromatografu su kvadrupoliniu masių spektrometriniu detektoriumi (GC/MS). Naudota universali kolonėlė HP–5MS su 5% fenil–metil–siloksano užpildu. Kolonėlės ilgis 30 metrų, išorinis diametras 0,25 mm, vidinis – 0,25 mk.



2.14 pav. GC/MS chromatografas

### 2.3.12. TG–DTG–GC/MS analizė

Dujų chromatografo / masių spektrometro (GC / MS) bei termogravimetrinės analizės prietaisų sistema buvo naudojama atskirti ir identifikuoti iš mėginių išsiskiriančius lakiuosius junginius. GC / MS sistemą sudaro dujų chromatografas Agilent 7890A ir kvadrupolio masės spektrometras Agilent 5975C. Tyrimo metu naudota 1,5 ml / min helio nešančiųjų dujų srautas. Išsiskyrusios dujos išsiurbiamos per sąsają vakuuminio siurbliu ir užpildomos įkaitinta 250  $\mu$ l mėginio kilpa. Mėginio kilpa yra sujungta su šešių kelių vožtuvu, o vožtuvo veikimą kontroliuoja programinė įranga. TG temperatūros kėlimo metu yra nustatomas masės netekimo greitis (%/min). Tuo metu, kai šis dydis yra maksimalus, pagal siurblio siurbimo debitą apskaičiuojamas laikas, po kurio mėginys bus mėginio kilpoje. Būtent tuo metu dėl vožtuvų veiklos mėginys, esantis mėginio kilpoje, įleidžiamas į GC kolonėlę (HP–5MS 5% fenilmetilo siloksanas 30 m  $\times$  250  $\mu$ m.  $\times$  0,25  $\mu$ m) ir seperuojamas. Elektronų smūgio masės spektrai buvo nuolat registruojami ir kaupiami naudojant „Agilent 5975C“ kvadrupolio masės spektrometrą, nuskaitant jonų masės diapazoną nuo 13 iki 600 m / z, atliekant 2,58 nuskaitymų per sekundę. TG–DTG–GC/MS sistema pateikta 15 paveiksle.



2.15 pav. TGA–DTG–GC/MS kombinuota sistema



### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. Žaliavų bei produktų pagrindinių parametru analizė

Norint įvertinti ir prognozuoti pirolizės procesą bei susidarančius junginius, labai svarbu įvertinti žaliavų charakteristikas. Nagrinėjant rezultatus, gautus po elementinės analizės (C, H, N, S, O) tarp bandinių pastebėtos skirtingos tendencijos. Jūržolių atveju anglies kiekis pastebimai padidėjo (lyginant neapdorotą žaliavą bei visuminę anglį susidariusioje anglyje po pirolizės). Nuotekų dumblo atveju nagrinėjant anglies kiekį nustatyta priešinga tendencija. Visuminis anglies kiekis pirolizės anglyje nustatytas mažesnis nei žaliavoje. Sumažėjimas nėra labai didelis ir siekia 12 %. Tai patvirtina faktą, kad mineralinė dalis sudaro didelę dalį frakcijos, kuri lieka kietojoje medžiagoje [85]. Nustatyta, kad daugiausia elementinio deguonies yra dervose gautose po pirolizės proceso. To pasekoje daroma išvada, jog tai lemia didelį šių junginių šilumingumą (29,79 – 30,24 MJ/kg). Tiek vandenilio, tiek azoto elementų kiekis produktuose sumažėjo, lyginant su pradinėmis žaliavomis. Chloro kiekis pirolizės produktuose aptiktas tik labai mažais kiekiais.

Tirtų elementų kiekių pasiskirstymas žaliavose bei pirolizės produktuose pateiktas 3.1 lentelėje. Beveik visų tirtų elementų kiekis pirolizės anglyje buvo didesnis nei žaliavoje. Tačiau elementų kiekio didėjimo procesas po pirolizės tyrimų yra tipinis. Tai pasireiškia dėl laipsniško organinių junginių mažėjimo pirolizės metu. Tyrimo metu C, H ir O elementai pasišalina kartu su dujomis. Tirtų elementų koncentracijos ir kiekiai yra daug mažesni pirolizės dervose nei pirolizės anglyje. Toliau išvardinti elementai yra žemiau aptikimo ribos: As, Cd, Co, Cr, Mn, Sb, V ir Mg. Analizuojant elementų pasiskirstymą pastebėta, jog didžioji dalis sunkiųjų metalų bei mineralų (Cu, Mn, Zn, Co, Ni, Pb ir Sb) liko pirolizės anglyje, o tik nedidelė dalis elementų perėjo į dervas. Sunkiųjų metalų kiekiai varijuoja nuo 14,18 iki 87,49 masės %. Panaši tendencija vyrauja ir tarp šarminių žemių ir šarminių metalų (K, Ca, Mg) pasiskirstymo. Didžiausias jų kiekis randamas pirolizės anglyje. Šių elementų kiekiai svyruoja tarp 46,22 – 72,66 masės %. Šie rezultatai patvirtina termini minėtų elementų stabilumą. Kitų ne metalų C, H, N, S, Cl ir P kiekiai pirolizės anglyje svyravo tarp 1,81 ir 68,30 masės %.

Tirtų elementų kiekiai pirolizės dervose yra labai maži, lyginant juos su pirolizės anglimi. Sunkiųjų metalų kiekiai svyravo tarp 0,59 (Zn) – 9,77 (Pb) masės %. Kai kurie elementai buvo visai neaptikti, nes jų koncentracijos buvo mažesnės nei prietaiso aptikimo riba. Šarminių žemių ir šarminių metalų koncentracijos buvo labai mažos ir siekė iki 1 masės %.

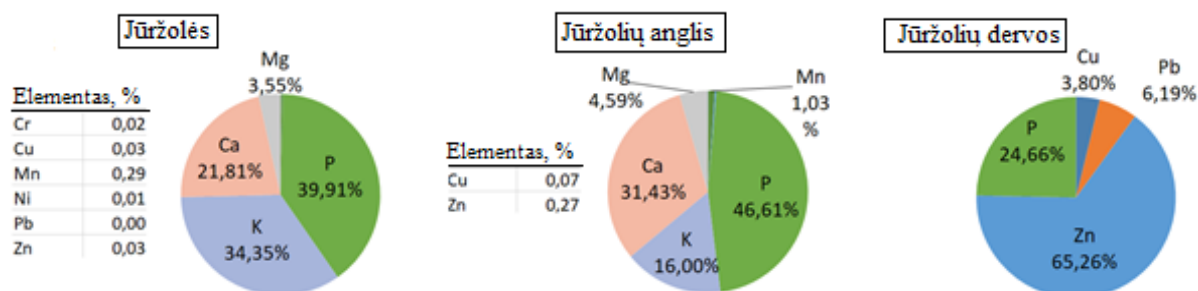
Analizuojant elementinę dujų sudėtį pastebėti didžiausi Pb – 93,97 %, Zn – 84,11 % ir V – 67,51 % kiekiai. Iširta, jog didžioji dalis sunkiųjų metalų, kurie pereina į dujinę fazę, sudaro junginius su chloro atomais [86]. Suformuotų metalų ir chloro junginių virimo temperatūros smarkiai sumažėja. Elementinis pasiskirstymas žaliavose pateiktas 3.1, 3.2 bei 3.3 paveiksluose.

Nustatyta, kad elementinio kadmio tirtose jūržolėse nėra, tačiau siekiant įgyvendinti projekto tikslus bei ištirti sistemų efektyvumą, jūržolės anaerobiniam apdorojimui maišytos su užterštu nuotekų dumbliu.

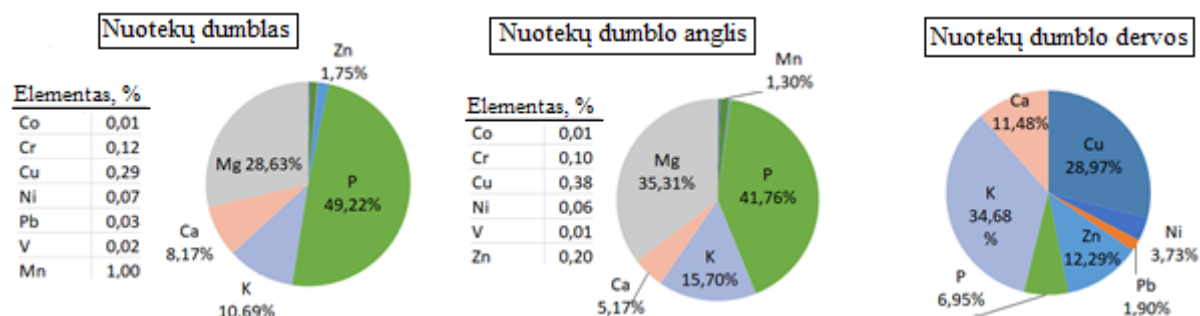
**3.1 lentelė.** Procentinis sunkiųjų metalų bei mineralų pasiskirstymas pirolizės produktuose: anglyje, dervose bei dujose

	Jūržolių anglis (masės. %)	Jūržolių dervos (masės. %)	Galimai jūržolių dujose (%)	Nuotekų dumblo anglis (masės. %)	Nuotekų dumblo dervos (masės. %)	Galimai nuotekų dumblo dujose (%)	Digestato anglyje (masės. %)	Digestato dervose (masės. %)	Galimai digestato dujose (%)
As	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *
Cd	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *
Co	n.d. *	n.d. *	n.d. *	74,56	n.d. *	25,44	74,30	n.d. *	25,70
Cr	n.d. *	n.d. *	n.d. *	59,79	n.d. *	40,21	61,30	n.d. *	38,70
Cu	82,28	1,46	16,26	64,51	3,22	32,27	64,48	0,35	35,17
Mn	86,60	n.d. *	13,40	66,26	n.d. *	33,74	64,30	n.d. *	35,70
Ni	n.d. *	n.d. *	n.d. *	56,24	2,32	41,44	60,27	n.d. *	39,73
Pb	n.d. *	n.d.	n.d. *	n.d. *	6,03	93,97	14,18	9,77	76,05
Sb	n.d. *	n.d. *	n.d. *	51,47	n.d. *	48,53	86,49	n.d. *	13,51
V	n.d. *	n.d. *	n.d. *	32,49	n.d. *	67,51	n.d. *	n.d. *	n.d. *
Zn	87,49	7,49	5,02	15,29	0,59	84,11	40,58	1,31	58,11
P	68,30	n.d. *	31,70	56,64	n.d. *	43,37	54,86	n.d. *	45,14
K	46,22	n.d. *	53,78	69,25	0,10	30,65	68,27	n.d. *	31,73
Ca	72,66	n.d. *	27,34	49,29	0,07	50,64	46,67	n.d. *	53,33
Mg	70,43	n.d. *	29,57	65,49	n.d. *	34,51	66,74	n.d. *	33,26
C	49,98	0,78	49,23	29,64	20,02	50,34	35,07	7,26	57,68
H	4,30	1,57	94,14	1,81	23,22	74,97	2,26	8,02	89,72
N	25,18	2,04	72,78	13,42	17,83	68,75	13,40	5,90	80,70
S	21,26	2,79	75,96	11,92	16,08	72,01	31,81	4,79	63,40
Cl	63,16	34,44	2,40	18,70	10,15	71,14	43,03	13,29	43,68

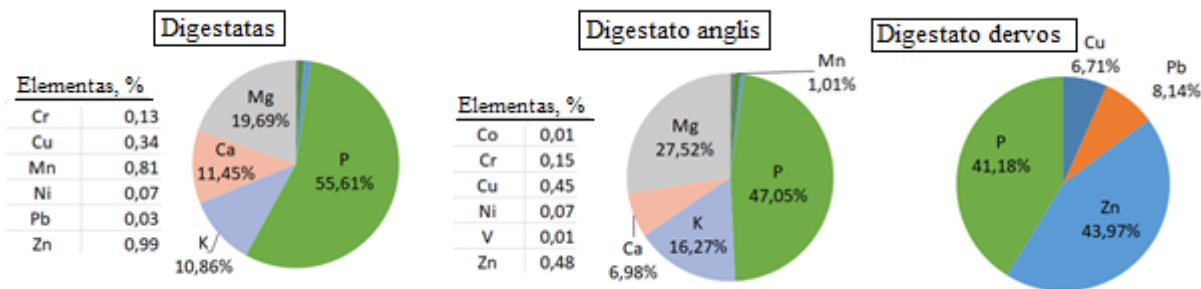
\*n.d. – nenustatyta



**3.1 pav.** Procentinis elementų pasiskirstymas jūržolėse bei jų pirolizės produktuose



**3.2 pav.** Procentinis elementų pasiskirstymas nuotekų dumble bei jų pirolizės produktuose



**3.3 pav.** Procentinis elementų pasiskirstymas digestatuose bei jų pirolizės produktuose

Palyginamoji pradinių žaliavų analizė parodo mėginių ir gautų produktų cheminių bei fizikinių parametrų santykį. Pagrindinės žaliavų bei produktų (anglies bei dervų) sudėtys pateiktos 3.2 lentelėje. Labiausiai išsiskiriantis parametras, pastebėtas analizuojant duomenis yra pelenų kiekis jūržolėse, lyginant plautą ir neplautą biomasę. Plovimo procesas sumažino likutinę masę penkis kartus. Tai parodo, jog didžiąją dalį pelenų sudaro smėlis bei kitos abrazyvinės dalelės. Analizuojant anglį gautą po pirolizės proceso gautas didelis peleningumas. Tai rodo, jog nemaža dalis žaliavoje buvusių sunkiųjų metalų lieka pelenuose ir tik maža jų dalis pasišalina su dujomis bei skysčiais.

**3.2 lentelė. Pirminė, tiesioginė, sunkiųjų metalų bei mineralų analizė**

	Neplautos jūržolės	Plautos jūržolės	Nuotekų dumblas	Digestatas #1	Digestatas #2	Digestatas #3	Jūržolių anglis	Nuotekų dumblo anglis	Digestato anglis	Jūržolių dervos	Nuotekų dumblo dervos	Digestato dervos
Paveikslas												
<i>Pirminė analizė (Sausa frakcija)</i>												
Anglis, %	34,58	46,9312	29,89	32,14	28,68	31,14	60,1	17,66	22,04	2,13	19,65	14,28
Vandenilis, %	5,16	4,73	3,87	4,5	3,84	4,6	0,52	0,14	0,2	0,43	2,95	2,22
Deguonis, % (Apskaičiuota)	8,74	30,16	17,53	19,34	22,98	18,43	1,90	3,00	0,28	22,74	6,50	2,65
Azotas, %	3,65	4,13	2,99	2,91	2,61	2,56	2,66	0,8	0,74	0,49	1,75	1,02
Siera, %	3,54	5,13	1,08	1,12	1,22	0,88	2,79	0,26	0,70	0,83	0,57	0,33
Chloras, %	0,43	0,05	0,24	0,28	0,39	0,35	0,08	0,09	0,30	0,1	0,08	0,29
<i>Tiesioginė analizė</i>												
Drėgmė, % (Žalia frakcija)	57,32	62,56	95,79	96,79	95,49	95,27	—	—	—	—	—	—
Drėgmė, % (Sausa frakcija)	2,27	0,60	3,36	2,02	1,85	1,94	2,42	1,31	1,48	10,43**	11,21**	14,11**
Lakieji junginiai, %	41,82	58,30	47,15	51,70	49,91	49,63	11,28	6,32	10,34	89,34	88,42	85,44
Fiksuota anglis, %	12,01	32,23	8,45	8,59	9,81	8,32	56,69	15,54	13,62	—	—	—
Pelenai, %	43,90	8,87	44,40	39,71	40,28	42,04	32,03	78,14	76,04	0,23	0,37	0,45
HHV, MJ/kg	17,21	17,54	12,31	13,44	12,78	13,13	23,35	6,63	7,42	29,79	30,39	30,24
LHV, MJ/kg	16,43	16,51	11,47	12,46	11,94	12,20	23,19	6,60	7,38	27,96	29,22	29,94
<i>Sunkiųjų metalų bei mineralų analizė</i>												
As, mg/kg	n.d. *	n.d. *	n.d. *	1,5	0,88	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *
Cd, mg/kg	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *
Co, mg/kg	n.d. *	n.d. *	4,56	3,44	2,27	5,29	n.d. *	13,36	10,60	n.d. *	n.d. *	n.d. *

Cr, mg/kg	9,11	2,87	100,25	93,72	93,59	127,2	n.d. *	149,05	166,09	n.d. *	n.d. *	n.d. *
Cu, mg/kg	8,15	8,19	246,25	231,47	209,58	318,85	41,43	492,33	464,39	0,74	24,57	2,54
Mn, mg/kg	183,09	88,16	859,1	645,5	579,18	580,2	569,70	1687,45	1083,68	n.d. *	n.d. *	n.d. *
Ni, mg/kg	7,41	2,49	56,43	52,07	49,54	56,82	n.d. *	76,59	80,11	n.d. *	3,16	n.d. *
Pb, mg/kg	n.d. *	n.d. *	25,13	25,84	25,68	20,32	n.d. *	n.d. *	4,47	1,20	1,61	3,08
Sb, mg/kg	n.d. *	n.d. *	2,1	0,68	0,54	n.d. *	n.d. *	2,23	3,90	n.d. *	n.d. *	n.d. *
V, mg/kg	n.d. *	n.d. *	14,71	n.d. *	n.d. *	n.d. *	n.d. *	7,08	7,81	n.d. *	n.d. *	n.d. *
Zn, mg/kg	40,91	8,42	1475,83	770,67	746,05	704,7	146,78	268,36	517,07	12,57	10,42	16,65
P, mg/kg	23373,31	11952,63	41622,99	46512,03	43207,29	34843,21	25750,15	54352,25	50437,45	4,75	5,89	15,59
K, mg/kg	12737,94	10286,94	9042,71	7407,79	8934,35	7983,90	8841,09	20431,41	17443,64	n.d. *	29,41	n.d. *
Ca, mg/kg	10163,31	6532,63	6910,05	9838,75	10020,04	5797,19	17364,51	6725,63	7484,51	n.d. *	9,74	n.d. *
Mg, mg/kg	1451,90	1063,83	24212,30	15630,55	13898,13	14574,07	2533,68	45953,17	29503,80	n.d. *	n.d. *	n.d. *

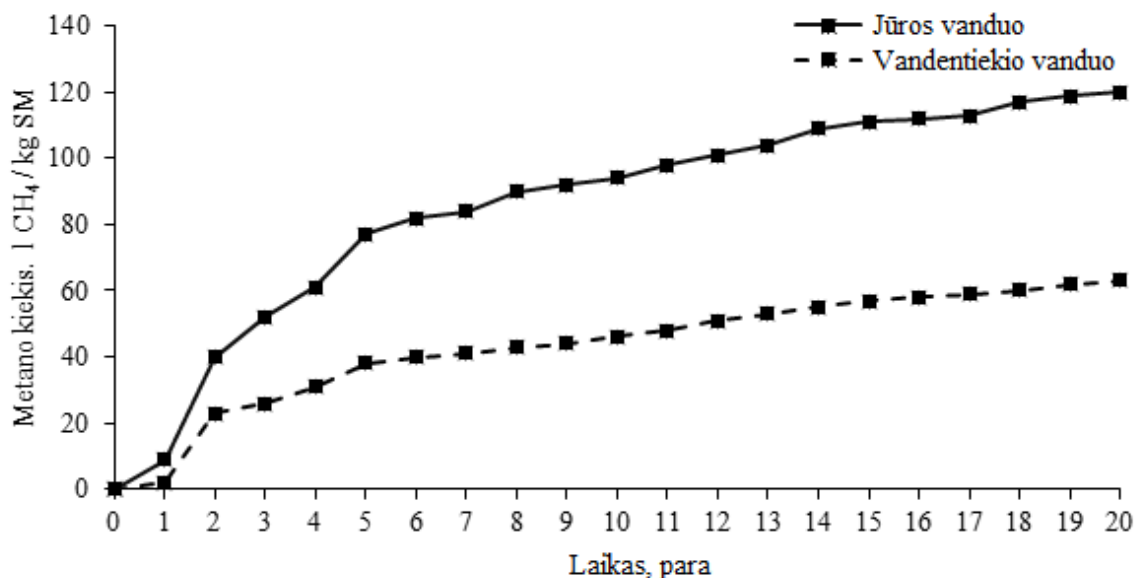
\*n.d. – neaptikta

\*\* – drègmè ir izopropanolis

## 3.2. Anaerobinis apdorojimas

### 3.2.1. Jūržolių paruošimo technologijos įtaka metano išėigai ir energinei vertei

Tyrimo metu apdorojimo įtaka buvo nustatoma dviem būdais: taikant vienkartinės jūržolių mėginių įkrovas, kurios buvo nuplautos jūros vandeniū ir nuplautos vandentiekio vandeniū. Abiem atvejais 25 g jūržolių biomasės mėginiai buvo įkraunami į tris 500 ml Biometano potencialo nustatymo stendo reaktorius ir tiriami 20 parų iki visiško organinės medžiagos suirimo. Dujų susidarymo kreivės pavaizduotos 3.4 paveiksle.



3.4 pav. Metano išskyrimas apdorojant jūržolės plautas jūros vandeniū ir vandentiekio vandeniū

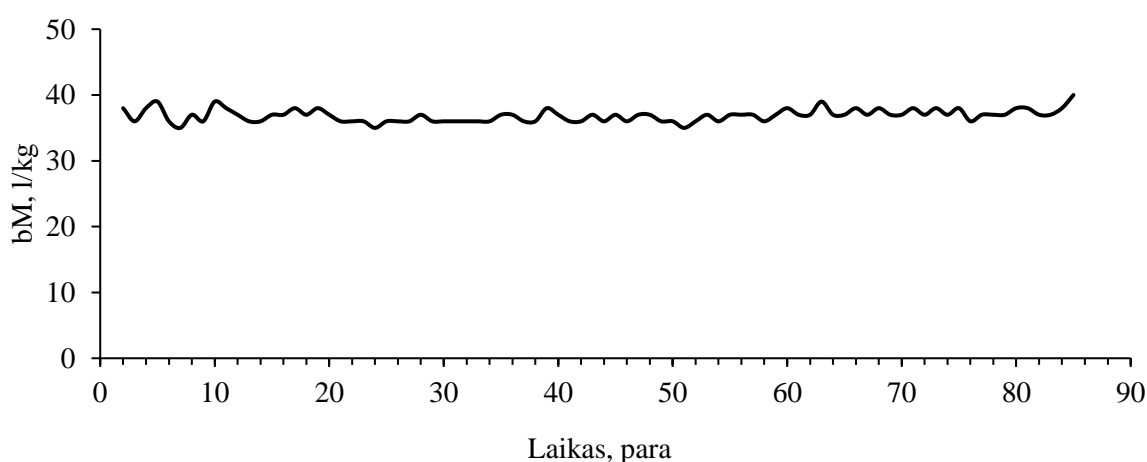
Tyrimo metu pastebėta, kad didesnė kumuliatyvioji metano išėiga (120,0 l/kg sausosios masės) arba 202,5 l biodujų iš sausosios masės kilogramo nuplautų jūros vandeniū. Vandentiekio vandeniū plautos biomasės metano dujų išėiga siekia 63,6 l iš 1 kg sausosios masės, arba 105,0 l biodujų iš sausosios masės 1 kg. Kaip minėta literatūros apžvalgoje, mokslininkė Angelidaki [31] bei jos mokslinės grupės duomenys pakankamai koreliuoja su mūsų gautais duomenimis. Mokslininkai nustatė, jog iš plautų jūržolių biometano išėiga gauta 159 ±14 l/kg. Straipsnyje neminimas jūržolių apdorojimo mechanizmas. Pagal gautus rezultatus daroma prielaida, jog žaliava plauta jūros sūrumą atitinkančiu vandeniū. Šių rezultatų koreliacija patvirtina eksperimento duomenų patikimumą. Tiriant biodujų sudėtį nustatyta, kad iš jūržolių, nuplautų jūros vandeniū, gautų biodujų sudėtyje buvo 59,3 % metano, o biodujose, gautose iš jūržolių, nuplautų vandentiekio vandeniū, biodujų sudėtyje buvo 60,6 % metano.

Taigi apibendrinant išsakytas mintis galima teigti, jog plovimas sūriu jūros vandeniū tikrai gerina metanacijos procesą lyginant su plovimu vandentiekio vandeniū. Jūržolių plovimas vandentiekio vandeniū mažina druskų koncentracijas, kurios gali veikti kaip inhibitoriai metanogeninėms bakterijoms. Vis dėlto, kaip minėta literatūroje, metano išėiga turėtų būti dar didesnė, jei jūržolės būtų visai neplautos ir švarios. Tačiau tiriamose jūržolėse yra gausu smėlio ir kitų abrazyvinių dalelių, kurios mažina aparatūros tarnavimo laiką bei užima nenaudingą tūrį, todėl šie eksperimentai atlikti nebuvo.

### 3.2.2. Jūržolių biomasės ir miesto nuotekų dumblo mišinio įtaka biodujų išeigai, sudėčiai ir energinei vertei

Šiam tyrimui buvo naudojamas jūržolių, nuplautų jūros vandeniu, ir miesto nuotekų dumblo mišinys. Tyrimo metu buvo palaikoma 27 kg/(m<sup>3</sup>·d) hidraulinė tūrinė reaktoriaus apkrova. Kasdien į 19 litrų perdirbamo substrato buvo įkraunama 517,2 g atliekų mišinio, kurio sudėtyje buvo 500 g nuotekų dumblo ir 17,2 g jūržolių masės. Tokia įkrovos sudėtis yra todėl, kad būtų pasiektas optimalus C:N santykis. Buvo palaikoma stabili perdirbamos žaliavos mišinio struktūra ir proceso temperatūra (37 °C ±0,5). Substrato rūgštingumas periodiškai buvo matuojamas reaktoriuje.

Taikant 27 kg/(m<sup>3</sup>·d) hidraulinę tūrinę reaktoriaus apkrovą biodujų gamybos procesas buvo gana stabilus, o biodujų išeiga kito nuo 36,0 l iki 39,8 l iš 1 kg žaliavų mišinio (3.5 Pav). Tyrimo metu buvo pasiekta vidutinė biodujų išeiga 37,4 l iš kg žalios žaliavos arba 174,1 l/kg iš sausosios medžiagos.



3.5 pav. Jūržolių ir nuotekų dumblo biodujų išsiskyrimo dinamika

Metano koncentracija tyrimo metu kito 56,8 – 61,2 % ribose, o vidurkis siekė 59,3 % (3.3 lentelė). Tokios sudėties dujos gerai dega biodujų deginimo įrenginiuose, o jų energinė vertė siekia 20,9 MJ/m<sup>3</sup> (3.3 lentelė). Didelė ir stabili metano koncentracija charakterizuoja ne tik gerą žaliavų sudėtį, bet ir stabilius metanogeninio proceso parametrus.

3.3 lentelė. Jūržolių ir nuotekų dumblo metanacijos proceso parametrai bei rezultatai

Rodikliai	Mat. Vnt.	Rezultatas
Įkrovos sudėtis	Jūržolių SM kiekis, %	30,82
	Nuotekų dumblo SM kiekis, %	21,15
	Mišinio SM kiekis, %	21,47
Įkrovos kiekis	Jūržolių <i>m</i> , g	17,20
	Nuotekų dumblo <i>m</i> , g	500
	Mišinio <i>m</i> , g	517,2
Vidutinė biodujų išeiga	B <sub>SM</sub> , l/kg SM	174,1
	B <sub>ž</sub> , l/kg žaliavos	37,4
	B <sub>v</sub> , l/l per parą	1,02
Biodujų sudėtis	C <sub>M</sub> , %	59,3
	C <sub>S</sub> , ppm	1662
Biodujų energinė vertė	E <sub>B</sub> MJ/m <sup>3</sup>	20,92
Žaliavų mišinio energinė vertė	E <sub>M</sub> , MJ/kg	0,78

### 3.3. Terminė analizė naudojant TG–DTG–FTIR bei TG–GC/MS sistemas

Atliktų terminės analizės eksperimentų rezultatai pateikti 3.6 paveiksle. Atlikus jūržolių mėginio terminės analizės eksperimentus pastebėta, kad didžiausias masės kritimo greitis atsiranda pasiekus

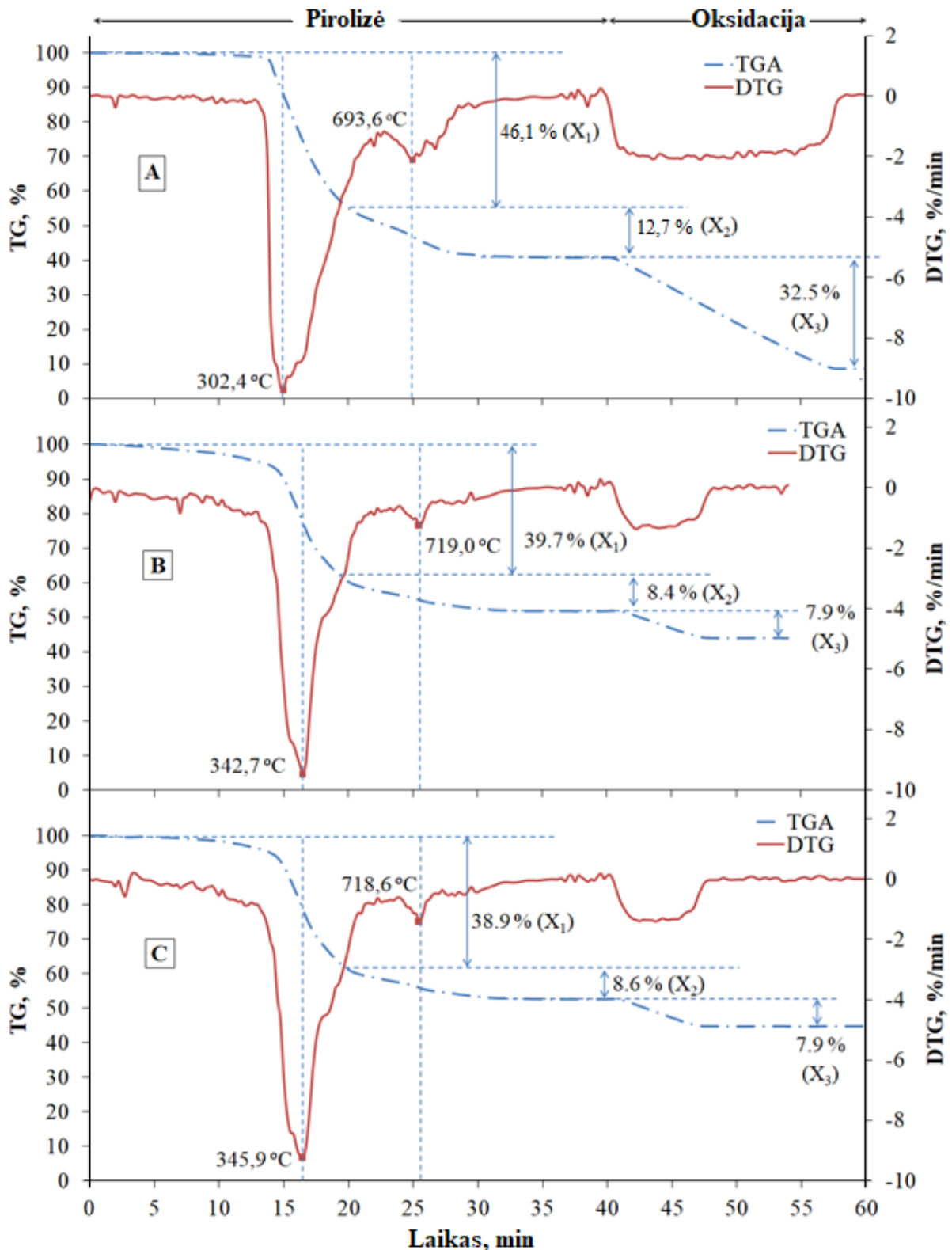
302,4 °C ir 693,6 °C temperatūras. Tai yra susiję su biomasės sudėtimi: celiuliozėje bei hemiceliuliozėje esantys glikozidiniai ryšiai trūksta esant žemesnei temperatūrai nei lignino, todėl nustatytos dvi stadijos skilimo sritys ( $X_1$  ir  $X_2$ ). Šios temperatūros gali varijuoti priklausomai nuo biomasės procentinės sudėties bei pasiskirstymo.  $X_1$  ir  $X_2$  sritys gautos eksperimentą vykdant inertinėje aplinkoje, todėl iš gautų rezultatų galime pasakyti lakiųjų junginių kiekį. Šiuo atveju gauta, jog lakiųjų junginių išsiskyrė 58,85 %.  $X_3$  srityje stebimas fiksuotos anglies oksidacijos procesas. Gauta, jog fiksuotos anglies susidarė 32,52 %. Galutinis pelenų kiekis, likęs po eksperimento siekė 8.63 %. Šie rezultatai gali būti aiškinami pagal literatūroje rastus celiuliozės–hemiceliuliozės bei lignino pirolizės mechanizmus. Temperatūrai esant apie 300 °C vyksta depolimerizacija ir celiuliozė bei hemiceliuliozė skyla į monomeras formuodama pirolizės produktus: 2,5–dimetilfurano, 5–metilfurfuralo, 1,6– $\beta$ –pirano gliukozės ir 5–hidroksimetilfurfurolo junginius [50]. Vis dėlto vykstant terminiai biomasės destrukcijai neaukštoje temperatūroje vyksta eilė pagrindinių ir šalutinių reakcijų, todėl šie junginiai yra tik būdingieji. Jie gali kisti priklausomai nuo biomasės sudėties, prigimties bei proceso sąlygų. Aukštesnėje temperatūroje gauname pagrindinius pirolizės produktus, tokius kaip naftolas, naftalenas, fluorenonas ir t.t. [50], tačiau jų kiekiai atitinkamai yra mažesni, lyginant masės pokytį iki 500 °C ir po jo (pirolizės aplinkoje). Kalbant apie lignino, kaip atskiros medžiagos, terminę destrukciją galime išskirti ~700 °C temperatūrą. Esant šiai temperatūrai padidėja policiklinių aromatinių angliavandenilių formavimasis [56].

Ištyrus nuotekų dumblo terminį stabilumą bei išanalizavus derivatogramą, gauti panašūs rezultatai kaip ir jūržolių tyrimo metu. Medžiaga termiškai degraduoja dviem stadijomis, ką rodo sritys  $X_1$  ir  $X_2$ . Gautas didžiausias masės kritimas prie 342,7 °C ir 719,0 °C temperatūrų. Išsiskyrusių lakiųjų junginių kiekis siekė 48,14 %. Stebint anglies oksidaciją  $X_3$  srityje nustatyta, jog fiksuotos anglies susidarė 7,88 %. Likutinė pelenų masė – 43,98 %. Gauta didesnė likutinė masė gali priklausyti nuo labai pakitusios sunkiųjų metalų koncentracijos dumble. Didžioji dalis reakcijų mechanizmų atitinka jūržolių atveju aptartus mechanizmus.

Išanalizavus digestato terminio stabilumo dėsninumus pastebėtos labai panašios tendencijos kaip ir tyrimo su dumblo atveju. Mėginys, kaip ir anksčiau minėtais atvejais, skyla dviem frakcijomis dėl skirtingų celiuliozės, hemiceliuliozės bei lignino terminės degradacijos temperatūrų. Tą atspindi  $X_1$  ir  $X_2$  sritys. Lakiųjų junginių išsiskyrė 47,45 %.  $X_3$  srityje matoma susidariusios anglies oksidacija. Fiksuotos anglies kiekis nustatytas 7,82 %. Tą atspindi  $X_3$  sritis. Gauta likutinė masė 44,73 %. Kaip ir dumblo atveju, tam įtakos turi didelė sunkiųjų metalų koncentracija.

Apibendrinant gautus duomenis galima daryti išvadas, jog visi trys mėginiai termiškai degraduoja labai panašiai, dviem stadijomis. Pradžioje skyla biomasėje esantys celiuliozės bei hemiceliuliozės junginiai, vėliau aukštesnėje temperatūroje – lignino junginiai. Vis dėlto jūržolės išsiskiria dėl didelio kiekio lakiųjų junginių ir mažo peleningumo, kam didžiausia įtaką turi didelės sunkiųjų metalų bei kitų užterštumų koncentracijos. Tarp dumblo bei digestato terminio apdorojimo rezultatų didelis skirtumas nėra pastebėtas, nes gaunant digestatą tik ~5 % sudarė jūros biomasė.





**3.6 pav.** Tirtų žaliavų TGA–DTG kreivės (A) – Jūržolės, (B) – Nuotekų dumblas, (C) – Digestatas

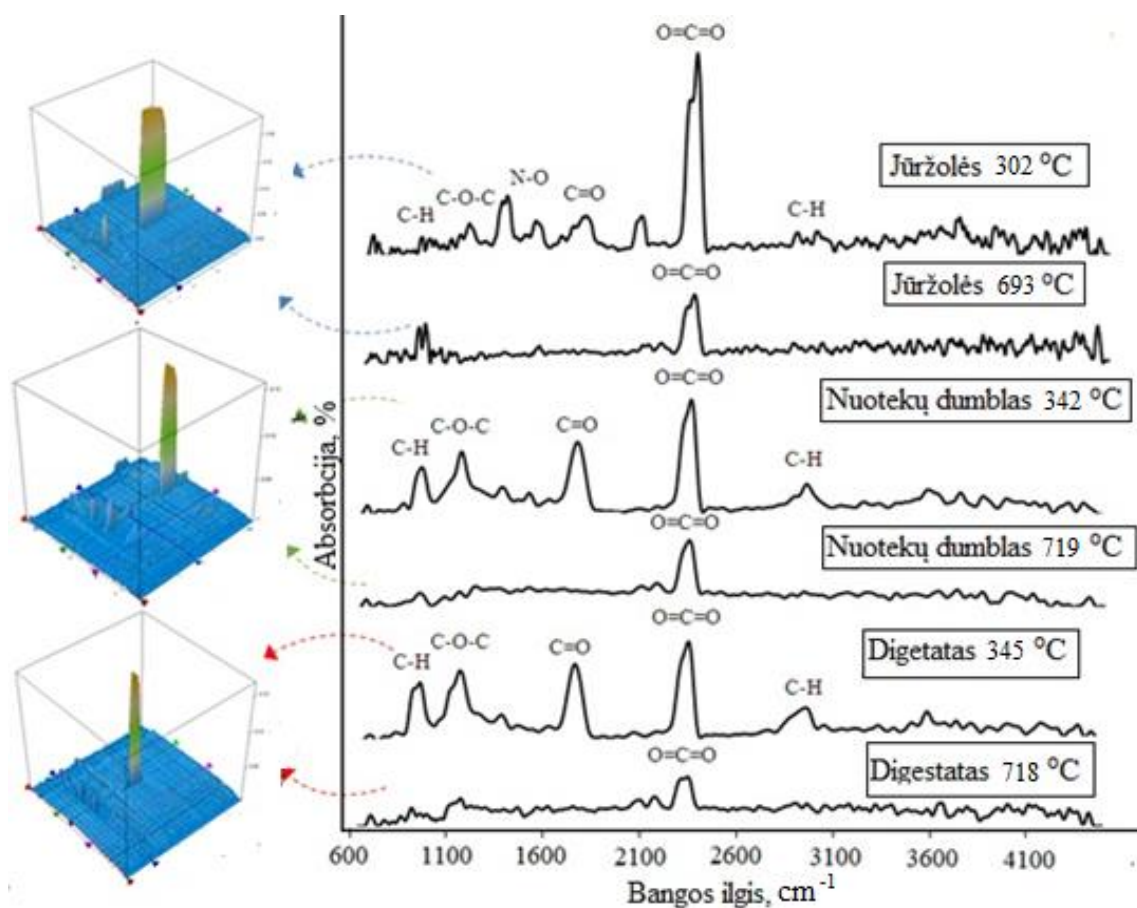
Terminės destrukcijos metu, imituojant pirolizę mikromastelyje, susidariusių junginių struktūros analizuotos naudojant 2–3D Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopiją (FTIR). Tyrimų rezultatų kreivės pateiktos 3.7 paveiksle. Iš atliktų terminės analizės rezultatų matome, jog žaliava skyla dviem stadijomis: pradžioje trūkinėja ryšiai, esantys celiuliozėje bei hemiceliuliozėje ( $350 \pm 40$  °C), o vėliau prie  $700 \pm 15$  °C temperatūros skyla lignine esantys ryšiai. Būtent dėl šios priežasties pasirinkta analizuoti spektrus prie šių temperatūrų ir stebėti funkcinų grupių

pasiskirstymą. Tikslios temperatūros paimtos iš derivatogramų, kuriose masės kritimo greitis yra didžiausias (išsiskiria daugiausiai dujų).

Analizuojant spektrus prie  $350 \pm 40$  °C temperatūros išskiriamos funkcinės grupės, būdingos visiems tirtiems bandiniams. Prie  $3000\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgio matomi aromatinių bei alifatinių C–H ryšių vibravimai, kurie, tikėtina, priklauso konkrečiam  $\text{CH}_4$  junginiui bei cikliniams benzeno žiedo dariniams [87]. Aromatinių junginių buvimą patvirtina ir  $600 - 1000\text{ cm}^{-1}$  zonoje esančios intensyvios smailės [88]. Taip pat gali būti persidengę merkaptų S–H grupės valentiniai svyravimai. Prie  $3600\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgio matome mažo intensyvumo smailę, kuri signalizuoja, jog galėtų būti amino N–H grupės valentiniai virpesiai [88]. Vis dėlto, kadangi ši smailė nėra itin intensyvi, jos formą sunku identifikuoti, tad galima daryti prielaidą, jog hidroskilo grupė taip pat tikėtina. Ties  $2300\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgiu matome ganėtinai intensyvią smailę, kuri sietina su konkrečiu  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  [89] junginiu (tai būdinga anglies dioksido vieta). Ties  $1700\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgiu matome intensyvių karbonilinės jungties valentinių svyravimų piką  $\text{C}=\text{O}$ , kuris gali priklausyti esterui, aldehidui ar ketonui. Prie  $1100\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgio matome deformacinius svyravimus, kurie yra labai būdingi eterinei C–O–C grupei. Minimalūs obertoniniai svyravimai matomi prie  $2100\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgio, tad didelė tikimybė, jog substitutuoti benzeno dariniai proceso metu taip pat formavosi. Išskirtinumą galime pastebėti dumblo bei jūržolės bandiniuose, nes prie  $1300\text{ cm}^{-1}$  ir prie  $1500\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgio matomi du valentinių svyravimų pikai, todėl galime teigti, jog fiksuojame nitro N–O grupės buvimą [89]. Jūržolėse prie  $3000\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgio praktiškai nestebimi valentiniai virpesiai, tad galime teigti, jog C–H grupių šioje žaliavoje yra mažiau lyginant su kitomis dvejomis biomasėmis. Vis dėlto jūržolės turi piką prie  $1900\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgio, kas yra būdinga cikliniams (penkianariams ar keturnariams) esteriams.

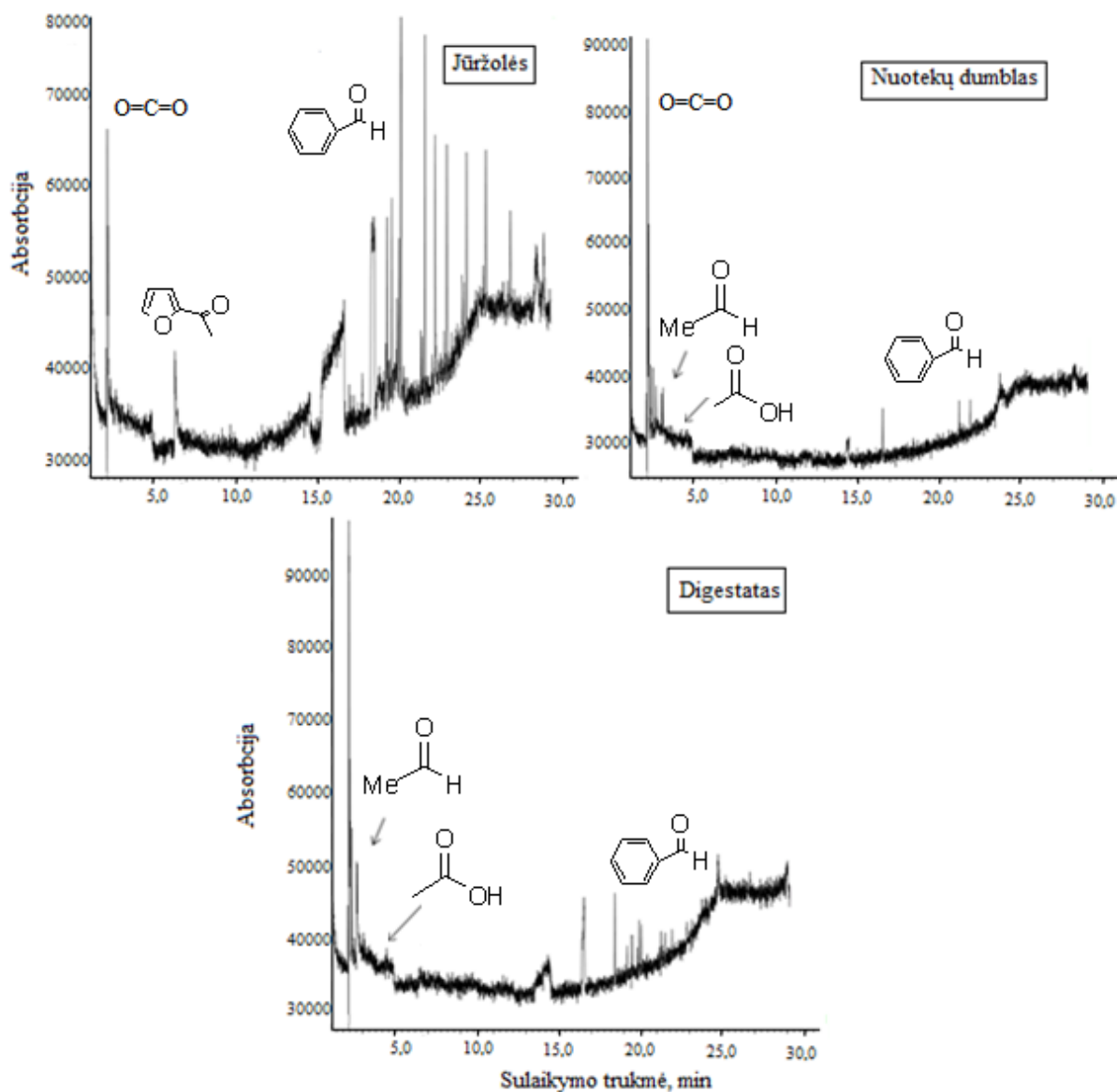
Nagrinėjant spektrus prie  $700 \pm 15$  °C temperatūros labai didelių išskirtinumų nepastebima. Prie  $2300\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgio matome intensyviausius valentinius vibravimus, kurie priskiriami  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  junginiui. Nedidelio intensyvumo smailės yra fiksuojamos deformacinių virpėjimų zonoje, tačiau juos priskirti konkrečiai funkcinėi grupei sudėtinga.

Kaip matome iš gautų duomenų, skirtingos biomasės FTIR spektrai turi ganėtinai panašias funkcines grupes. Vis dėlto nedideli, tačiau reikšmingi išskirtinumai yra pastebimi ir šios analizės atveju. Apibendrinant galima teigti, kad iš skirtingai apdorotų žaliavų galima tikėtis fenilo, karbonilo bei lengvųjų angliavandenilių junginių ar jų grupių.



3.7 pav. FTIR spektro kreivės prie tam tikrų temperatūrų

Tyrimų metu apjungta TG–DTG–GC/MS sistema naudota tirti išsiskiriančių dujų sudėtį. Remiantis atliktais TG–DTG tyrimais, kurie yra aprašyti aukščiau, nustatyta temperatūra, kurioje dujų išsiskyrimas yra maksimalus. Būtent šiame temperatūrų intervale (302 – 345 °C priklausomai nuo mėginio) atliktas pasiurbimas į chromatografą. Tyrimo rezultatai pateikti 3.8 paveiksle. Analizuojant duomenis pastebėta, jog chromatografinės kreivės stipriai skiriasi. Tam įtakos turi žaliavos sudėtis bei struktūra. Jūržolių atveju gauta daug smailių nuo 18 iki 30 minutės, ko nuotekų dumblo bei digestato atvejais nematome. Pagrindiniai junginiai, vyraujantys mėginių dujose, yra anglies dioksidas, kuris sudaro 11, 48 bei 39 % jūržolėse, nuotekų dumble bei digestate. Taip pat rasta susiformavusių acto rūgšties ir jos junginių, policiklinių angliavandenilių bei šiek tiek alkoholių. Išskirtinumas pastebėtas jūržolių atveju, kai nustatytas furfuralo buvimas. Jis sudaro 7 % nuo bendrų dujų išsiskyrimo. Taip pat visų žaliavų atvejais susidarė šiek tiek metano. Makromastelyje tirtų dujų sudėtis koreliuoja su gautais rezultatais iš GC/TCD bei tiesioginio dujų analizavimo prietaiso parodymais, todėl daroma prielaida, jog susidarantys junginiai yra būdingi šiam procesui.



3.8 pav. TG–GC/MS tyrimų rezultatai

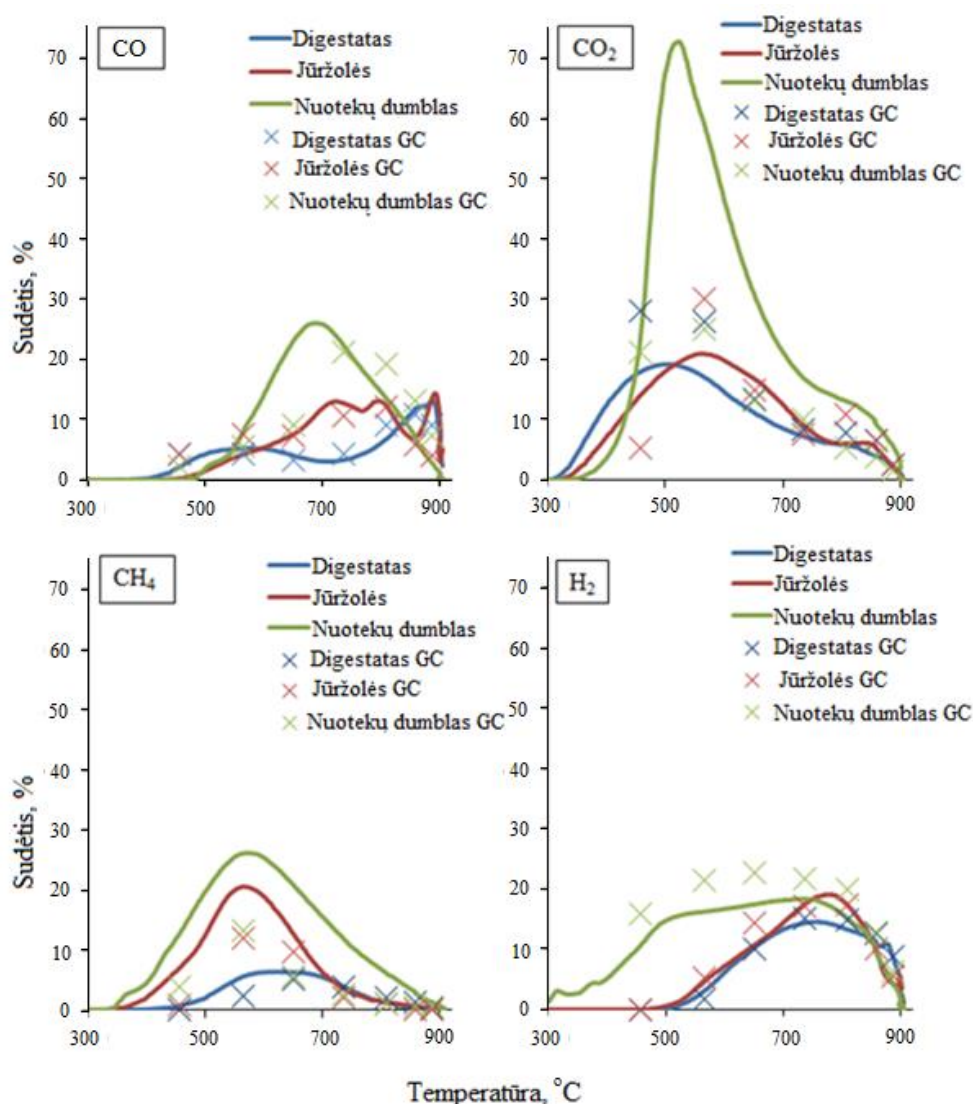
### 3.4. Pirolizės tyrimai pilotiniame įrenginyje

Atlikus eksperimentą LEI suprojektuotu mini pirolizės reaktoriumi, gautos tris skirtingos frakcijos : dujos, dervos bei anglis. Susidariusių produktų (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ir CH<sub>4</sub>) analizei naudotas nešiojamas dujų analizatorius VISIT 03H dujų. Dujinis chromatografas su kvadrupoliniu masių spektrometrijos detektoriumi naudotas dervų analizei, o dujų chromatografas su termokondukciniu (TCD) detektoriumi naudotas tik dėl tikslumo, kad užtikrintu rezultatų patikimumą. Kadangi žinoma, jog ideali energijos konversija vykstant pirolizei yra beorėje, azoto aplinkoje, taip pat buvo stebima N<sub>2</sub> bei O<sub>2</sub> procentinė sudėtis, siekiant patikrinti sistemos stabilumą ir patikslinti rezultatus.

#### 3.4.1. Dujų sudėties priklausomybės nuo temperatūros stebėjimas

Susidariusių dujų sudėtis labai priklauso nuo pirolizės temperatūros bei naudotos žaliavos. Gauti rezultatai parodyti 3.9 paveiksle. Pagrindinės dujos, kurios susidaro po biologinės kilmės atliekų pirolizės, yra CO<sub>2</sub>, CO, vandenilis (H<sub>2</sub>), metanas (CH<sub>4</sub>) bei keletas kitų lengvųjų angliavandenilių, tokių kaip etinas (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), etenas (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ar etanas (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Pagrindinių dujų išsiskyrimas prasideda prie 300 °C temperatūros ir tęsiasi iki pat konversijos pabaigos. Maksimalūs CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> ir H<sub>2</sub> išsiskyrimai nustatyti prie 530 °C, 670 °C, 560 °C ir 750 °C atitinkamai. Kiti lengvesnieji

angliavandeniliai, tokie kaip  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  bei  $C_3H_8$  taip pat fiksuoti dujiniu chromatografu, tačiau jų koncentracijos nedidelės ir siekia iki 1 tūrio %. Lygindami gautus duomenis iš dujinio chromatografo, tiesioginio matavimo bei 3.3 skyrelyje aprašytų FTIR duomenų matome atitinkamą tendenciją prie 350 °C. Valentiniai C–H grupių virpesiai, prie 2900 – 3000  $cm^{-1}$  bangos ilgio tikrai priklauso metanui. Iš FTIR duomenų matome, jog šios smailės yra mažos, o pagal dujinio chromatografo parodymus jos yra nuo 8 iki 30 %. Temperatūrų skirtumas, lyginant FTIR ir GC/TCD duomenis, galimas dėl TGA–FTIR kombinuotos aparatūros dujų perdavimo įvertinimo paklaidos bei didesnio temperatūros kėlimo greičio (35 °C/min TGA–FTIR atveju ir 20 °C/min pirolizės reaktoriaus atveju). Reikėtų pastebėti, jog didelė C=O grupės smailė, esanti prie 2300  $cm^{-1}$  bangos ilgio tikrai priklauso  $CO_2$  ir CO junginiams, tai patvirtina padidėjusios dujinių produktų koncentracijos, kurios nustatytos dujinio chromatografo ir tiesioginio matavimo įrenginio VISIT 03H parodymuose. Dujų išsiskyrimas prasideda prie 300 – 350 °C temperatūrų.

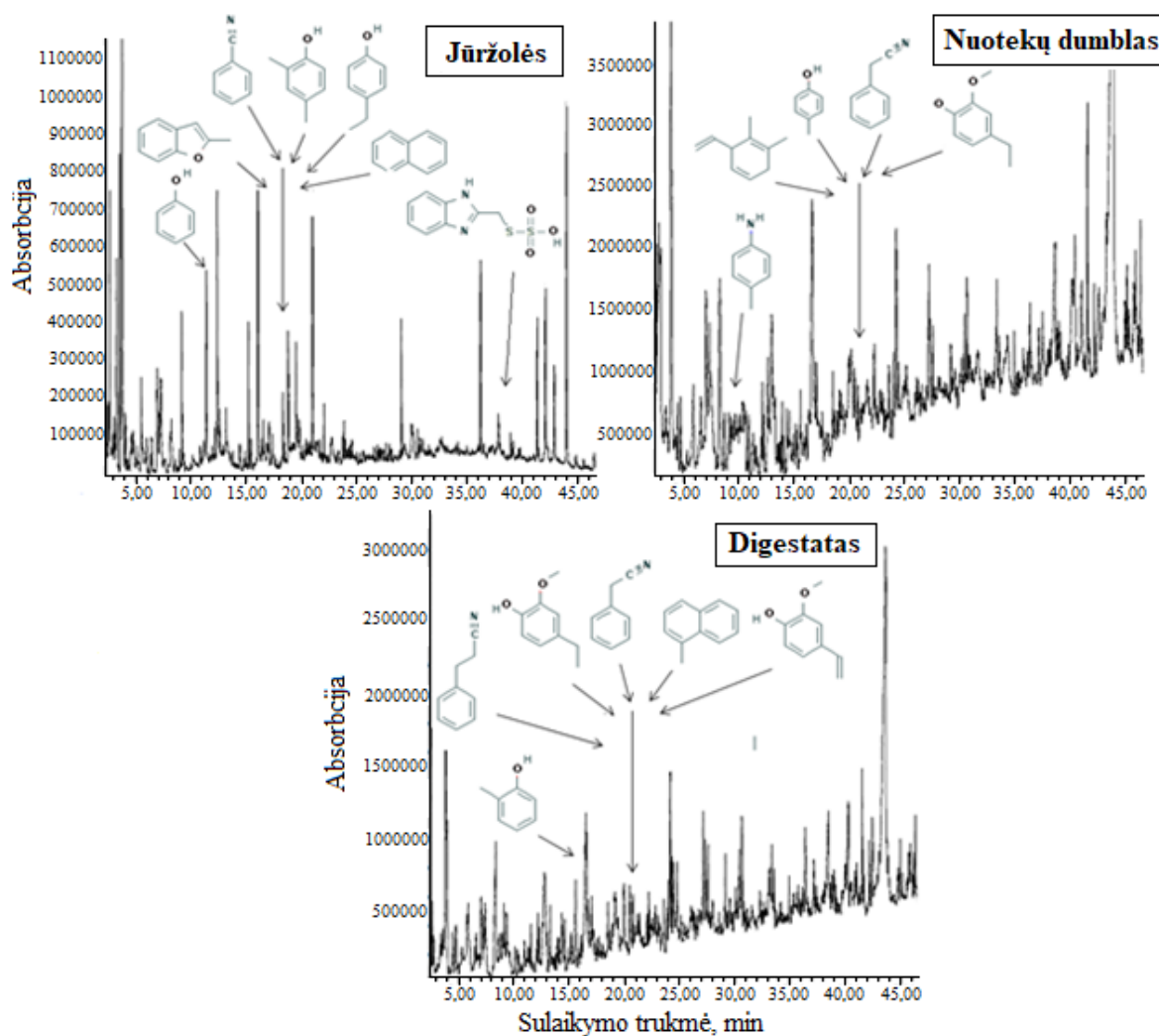


3.9 pav. Pirolizės metu susidariusių dujų sudėtis

### 3.4.2 Sunkesniųjų bei lengvesniųjų dervų analizė

Siekiant įvertinti mažos molekulinės masės junginių buvimą tirpale, ir taip pat identifikuoti dervas sudarančius junginius, naudotas dujinis chromatografas GC/MS. Pradžioje analizuoti kondensacinių dujų komponentai, pavadinti lengvesnėmis dervomis. Tyrimų rezultatai pateikti 3.10 paveiksle. Visi tirti mėginiai parodė panašius rezultatus. Vis dėlto galima išvelgti nedidelius, tačiau reikšmingus

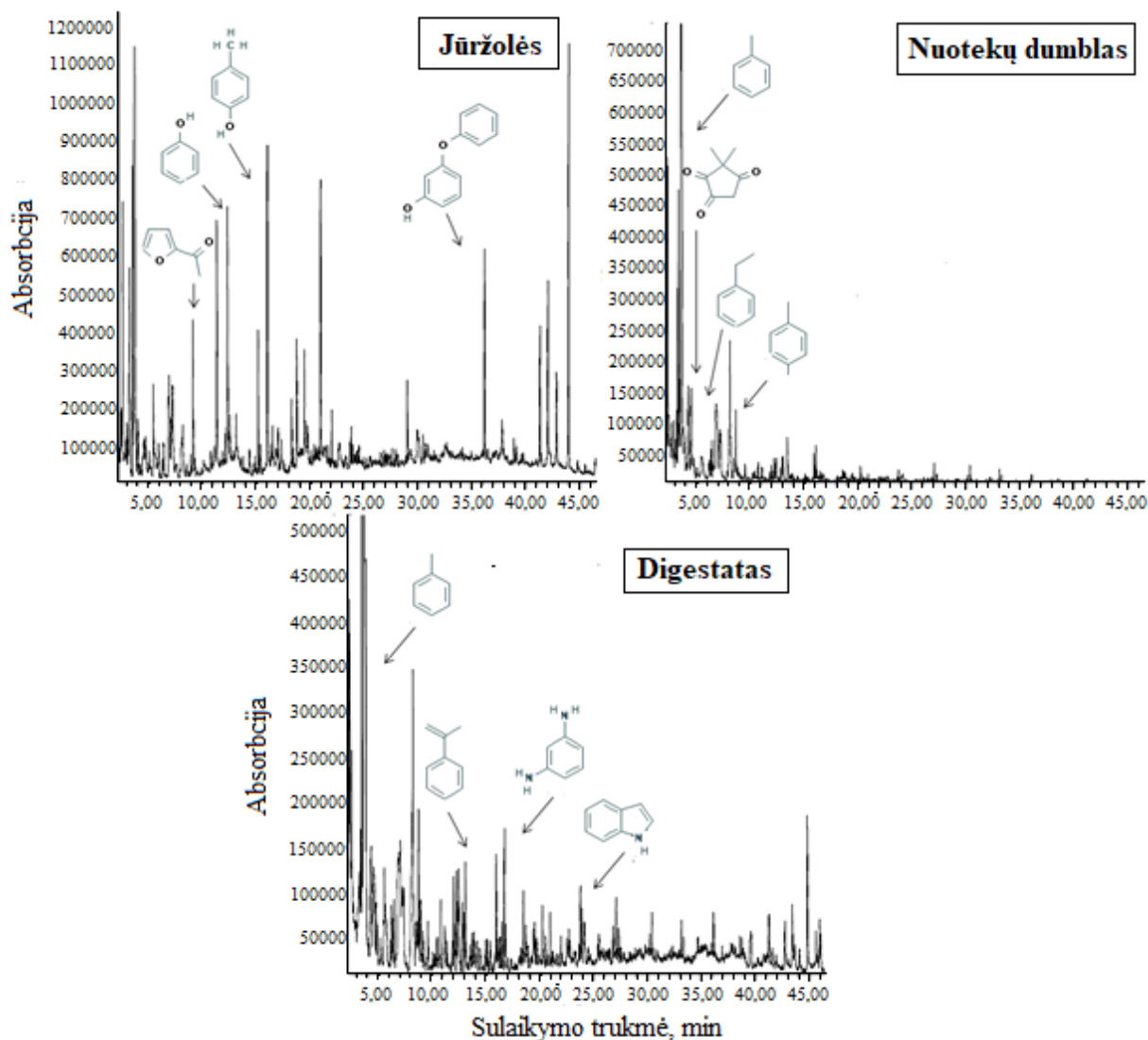
skirtumus, susijusius su žaliavos pasirinkimu. Didžiausias susidaręs junginio kiekis, vyraujantis tiriamosiose frakcijose, yra toluenas. Jis sudaro nuo 20 iki 49 % viso gauto tirpalo. Galima pastebėti, jog susidarė didelis kiekis įvairių benzeno darinių, tokių kaip fenolis, etilbenzenas, etanonas bei stirenas. Bendrai šių junginių procentinės sudėtys svyruoja nuo 10 iki 20%, priklausomai nuo žaliavos. Didžiausias skirtumas pastebimas pagrindinio junginio – tolueno – kiekis skirtingose žaliavose. Greičiausia šis skirtumas pastebimas dėl skirtingos žaliavos prigimties bei struktūros savybių. Išanalizavus gautus duomenis pastebėta, jog gauti produktai didžiąja dalimi atitinka biodujų produktus [90].



**3.10 pav.** Lengvesniųjų dervų analizės GC/MS kreivės

Sunkesniųjų dervų, gautų atliekant pasirinktų žaliavų pirolizę, GC/MS analizė yra pateikta 3.11 paveiksle. Visuose mėginiuose buvo didelis kiekis bio–dervai būdingų junginių, tokių kaip įvairiai substitutuoti fenolio junginiai (2–metil, 4– metilas), stireno junginiai, piridinas, benzilnitrilas bei alkoholiai. Sunkesniųjų dervų mėginiai, gauti iš jūržolių bei nuotekų dumblo, turi 20 masės. % ir 10 masės % tolueno atitinkamai. Digestatas turi mažesnę tolueno kiekį, apie 5%. Šis skirtumas greičiausiai atsiranda dėl lengvesnio angliavandenilių susidarymo, kurį sukelia skirtinga biomasės sudėtis. Fenolio junginių skaičius derroje svyruoja nuo 2 iki 9 masės. %. Stirenas buvo aptiktas maždaug 3,5 – 4,5 masės % nuotekų dumble bei digestate, tačiau jūržolėse jo nebuvo aptikta. Taip pat pastebimi ir įvairūs alifatiniai bei lengvieji angliavandeniliai, tačiau nereikšmingu kiekiu (iki 1

masės %). Pirolizės metu cholestenas bei jo dariniai buvo suformuoti atliekant daugybę termocheminių reakcijų iš polisubstitucinių heterociklinių junginių, kurie atsiranda žaliavoje iš žmonių ir gyvūnų biologinių atliekų [91]. Atlikus analizę nustatyta, jog jūržolių dervose šie junginiai nesudarė.

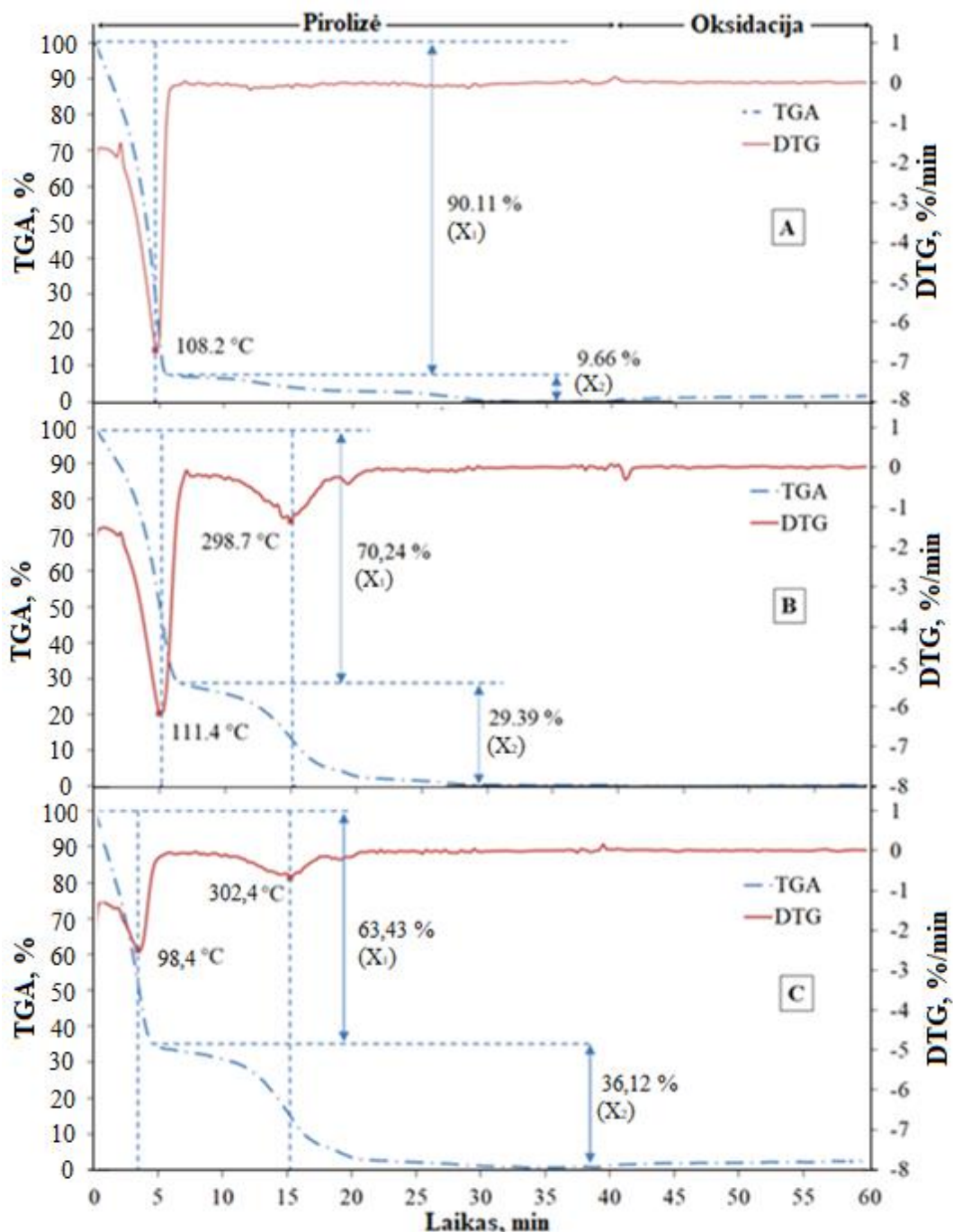


3.11 pav. Sunkesniųjų dervų analizės GC/MS kreivės

### 3.4.3. Susidariusių dervų TGA–DTG analizė

Pilotiniame įrenginyje atlikto pirolizės eksperimento metu gautos dervos taip pat analizuotos TGA–DTG terminės analizės įrenginiu. Eksperimentas atliktas tokiomis pačiomis sąlygomis: pradžioje atlikta terminė destrukcija inertinėje aplinkoje, vėliau pradėtas tiekti oras, kad būtų sukurta oksidacinė aplinka. Remiantis gautais rezultatais (3.12 Pav.) nustatyta, jog didžiausia frakcijos dalis (99 %) yra lakieji junginiai. Pirmą TGA kreivės smailę rodo lengvųjų angliavandenilių perėjimą į dujinę būseną. Pradžioje visa galimai likusi drėgmė bei izopropanolis išgaruoja. Izopropanolio virimo temperatūra yra iki 82,6 °C, todėl jis garuoja pačioje reakcijos pradžioje. Remiantis GC/MS duomenimis, didžioji pirmos smailės antros pusės dalis priklauso tolueniui, kurio virimo temperatūra yra 111,0 °C. Taip pat nustatytas buvimas stireno, kurio virimo temperatūra yra 145,0 °C, tad jis taip pat priklauso pirmajai smalei. Nustatyta ir daugiau junginių, susidariusių pirolizės proceso metu ir garuojančiu žemoje

temperatūroje, tačiau jų kiekiai pagal masę yra labai maži (iki 1 %). Lengvieji angliavandeniliai, kurių garavimą atspindi pirmoji TGA kreivė, sudaro 90,11 % jūržolių atveju, 70,24 % nuotekų dumblo atveju ir 63,43 % digestato atveju. Toks skirtumas gali būti aiškinamas biomasės prigimties bei sudėties skirtingumu. Dėl šios priežasties jūržolės turi didelę pirmąją smailę ir mažą antrąją. Antroji smailė priklauso sunkesniems angliavandeniliams, kurių virimo temperatūra yra aukštesnė. Remiantis GC/MS duomenimis galima teigti, jog nemažą dalį antrosios smailės nuotekų dumblo bei digestato atvejais sudaro cholestenas bei jo junginiai. Šių junginių virimo temperatūros svyruoja nuo 250 iki 700 °C. Jūržolių atveju maža antroji smailė gali priklausyti naftalenui ar kitiems polisubstituojų benzeno žiedo junginiams.



3.12 pav. Dervų gautų iš skirtingų žaliavų terminės analizės rezultatai: (A) – Jūržolės, (B) – Nuotekų dumbblas, (C) – Digestatas



Keletas išskirtinimų pastebėta šių junginių oksidacinėje terminės destrukcijos aplinkoje. Pradėjus tiekti orą, masė pradėjo nežymiai didėti. Šis reiškinys gali būti paaiškintas remiantis elementinės dervų analizės duomenimis. Kai kurie metalai iš žaliavos perėjo į dervas sudarydami kompleksinius organinius junginius. Pakėlus temperatūrą ryšiai pradėjo trūkinėti, metalai tapo laisvi ir pradėjo oksiduotis. Metalų oksidų masės yra didesnės nei vienu metalų, todėl prasidėjus šiam procesui matomas masės didėjimas.

#### 3.4.4. Pirolizės proceso konversijos efektyvumas

Pirolizės produktų išeigos buvo apskaičiuotos pagal masės balansą: suskaičiuotas produktų pasiskirstymas pagal naudotos žaliavos kiekį (50 g.). Konversijos efektyvumas apskaičiuotas pagal skystųjų ir dujinių produktų išeigas, neįvertinant anglies susidarymo. Procentinės produktų išeigos bei konversijos efektyvumas pateiktas 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. Pirolizės produktų procentinis pasiskirstymas bei pirolizės konversija

Mėginys	Jūržolės	Nuotekų dumblas	Digestatas
Pirolizės dervos, masės %	17,2	30,5	15,6
Pirolizės dujos, masės %	43,7	19,4	35,6
Anglis, masės %	39,1	50,2	48,8
Konversijos efektyvumas (į dervas ir dujas), %	60,9	49,8	51,2

Didžiausias konversija yra pasiekta iš neapdorotų jūržolių, kuri siekė 60,9%, nors nuotekų dumblo skystųjų produktų gauta daugiau – 30,5 masės % palyginti su jūros dumblių 17,2 masės %. Ekonominiu požiūriu didesnės dervų išeigos reiškia geresnį proceso atsiperkamumą, nes skystųjų produktų kainos yra gerokai didesnės lyginant jas su dujinių bei anglies produktų kainomis. Tuo tarpu jūros dumblių dujinių produktų išeiga yra didžiausia – 43,7 masės %, palyginti su 7,4 masės % nuotekų dumblo ir 35,7 masės % digestato.

Apibendrinant šiame skyriuje gautus rezultatus galima teigti, jog jūržolių sausosios medžiagos koncentracija siekia 30,82 %. Tokios sudėties biomasė yra tinkama anaerobiniam perdirbimui bioreaktoriuose. Ją sumaišius su miesto nuotekų dumbliu (santykiu pagal sausąją masę 5:95), gaunamas mišinys, kurio sausųjų medžiagų koncentracija siekė 21,47 %. Jūržolių masės apdorojimas turėjo ženklios įtakos metano išeigai ir nedidelės įtakos biodujų sudėčiai. Iš jūržolių, nuplautų jūros vandeniu, išgauta 120 litrų metano iš 1 kg sausosios masės, o biodujų sudėtyje buvo 59,3 % metano. Iš jūržolių, nuplautų vandentiekio vandeniu, išgauta 63,3 l metano iš 1 kg sausosios masės, o biodujų sudėtyje buvo 60,6 % metano dujų. Jūržolių ir miesto nuotekų dumblo mišinio perdirbimo į biodujas procesas buvo stabilus. Vidutinė biodujų išeiga iš 1 kg žaliavos siekė 37,4 l/kg, arba 174 l/kg iš sausosios medžiagos. Išgautose biodujose nustatyta vidutinė metano koncentracija siekė 59,3 %. Stabili metano koncentracija charakterizuoja ne tik gerą žaliavų sudėtį, bet ir stabilius metanogeninio proceso parametrus. Sieros vandenilio koncentracija biodujose nusistovėjusiam režime kito 1500 – 1700 ppm ribose. Tokia sieros vandenilio dujų koncentracija yra žalinga biodujų deginimo įrenginiams todėl, rengiant jėgainės projektą reikia numatyti sieros vandenilio atskyrimo įrenginius. Mikroterminės analizės metu nustatyta, jog žaliavos termiškai degradoja dviem stadijomis: prie ~300 °C temperatūros ir prie ~700 °C temperatūros. Kombinuotos dujų analizės rezultatai parodė, jog pagrindiniai išsiskiriančių dujų komponentai yra CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO bei tam tikri angliavandeniliai bei substitutuoti benzeno dariniai.

#### 4. Rekomendacinė dalis

Šiame darbe ištirtas terminis antrinių atliekų perdirbimas gaunant tikslinius energetinius produktus. Šiame skyriuje pateikta kombinuotos anaerobinio apdoravimo ir pirolizės sistemos integracinė schema į nuotekų valymo sistemą.

Realioje veikiančioje vandenvalos įmonėje, Utenos aglomeracijoje, kurios biologinio nuotekų valymo įrenginiai su azoto ir fosforo šalinimu našumas yra 18,3 tūkst. m<sup>3</sup>/parą. Išvalytos nuotekos išleidžiamos į Vyžuonos upę. Mechaninio nuotekų valymo įrenginius sudaro smėliagaudė, biosorberiai, pirminiai radialiniai sėsdintuvai, antriniai radialiniai sėsdintuvai. Biologinio valymo įrenginiai – aerotankai su azoto ir fosforo šalinimu. Valymo proceso metu susidaro nuotekų dumblas, kuris bendru atveju maišomas su riebalais bei pūdomas gaminant biodujas.

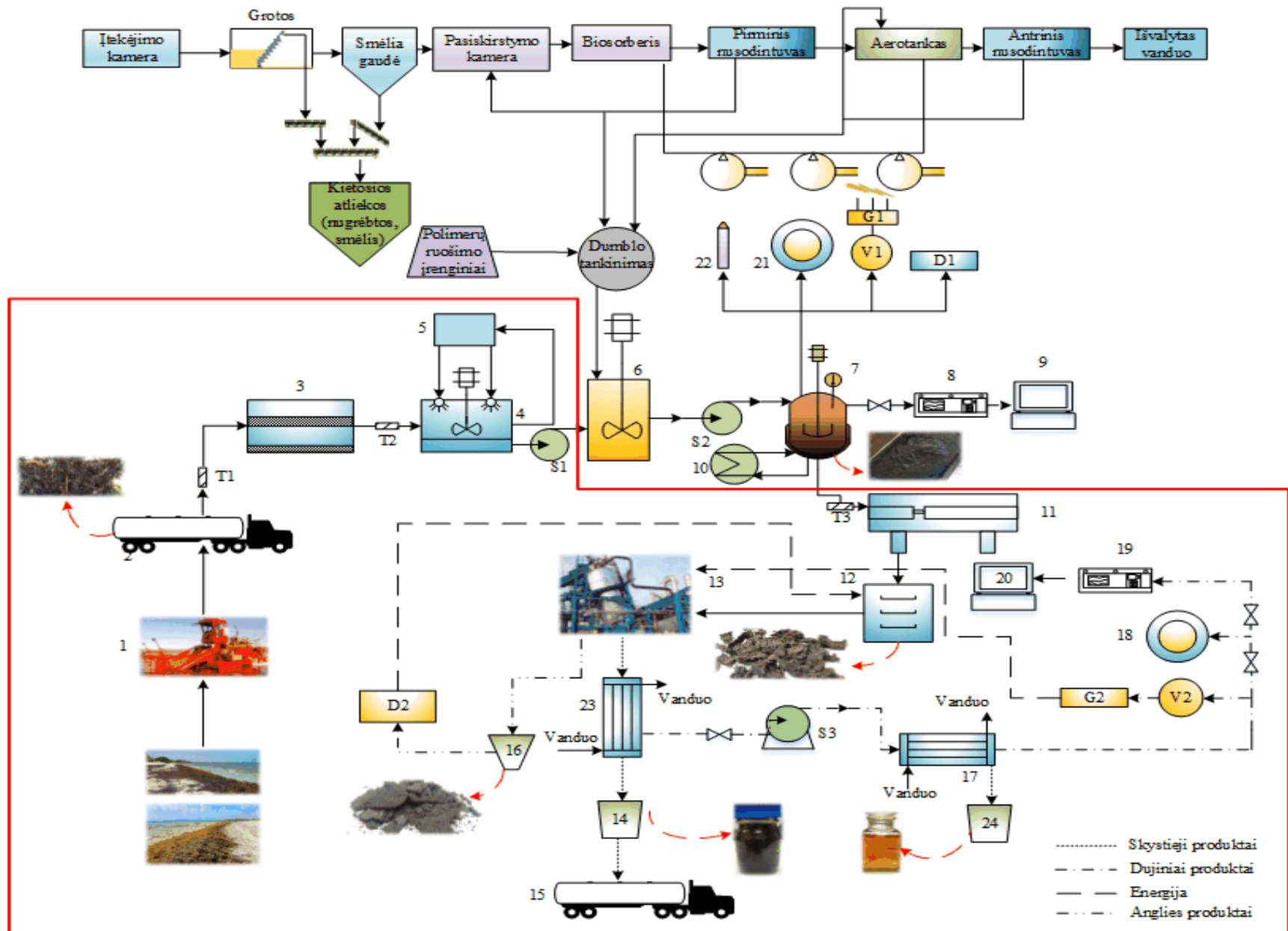
Šiuo magistriniu darbu yra siūloma kombinuota antrinių žaliavų panaudojimo koncepcija. Riebalai galėtų būti keičiami į atliekinę biomasės žaliavą, siekiant utilizuoti jūržoles, taip išvengiant eutrofikacijos bei jos sukeltų pasekmių. Šiam tikslui pasiekti yra siūloma technologinis algoritmas:

Vandens biomasė iš paplūdimių surenkama specialia įranga **1**. Surinktos jūržolės turėtų sudaryti 5 % nuo bendros anaerobinio apdoravimo reaktoriaus įkrovos. Žinant tai, jog po nuotekų valymo procedūros susidaro 6700 kg/h žalios biomasės, reikėtų 335 kg/h jūržolių. Bendra jūržolių ir nuotekų dumblo įkrova yra 7035 kg/h. Žinant, jog smėlis ir kitos abrazyvinės priemaišos sudaro apie 35 %, surinkimo metu turėtų būti surinkta apie 452 kg/h jūros biomasės. Surinktos jūržolės yra transportuojamos į apdirbimo bei proceso atlikimo vietą transporto priemone **2**. Jūržolės yra mechaniškai sijojamos bei trinamos įrenginiu **3**, siekiant atskirti kaip įmanoma daugiau smėlio bei kitu abrazyvinių priemaišų. Sijota žaliava tiekama į plovimo įrenginį **4**, kuriame jūržolės yra plaunamos (kaip parodė tyrimai, tai leidžia pasiekti didesnę dujų išėigą) Baltijos jūros sūrumą atitinkančiu vandeniu. Panaudotas vanduo siurbliu **S1** grąžinamas atgal į vandens rezervuarą **5** pakartotiniam naudojimui. Iki šios stadijos turėtų būti pašalinta 35 % priemaišų. Maksimaliai išplautos jūržolės tiekiamos į maišyklę **6**, kurioje yra sumaišoma žaliava su papildomu substratu – nuotekų dumbliu – gautu po vandentiekio nuotekų valymo procedūros. Iš maišyklės sumaišyta žaliava siurbliu **S2** tiekama į bioreaktorių **7**, kuriame atliekamas anaerobinis apdoravimas. Bioreaktoriuje pastovi mezofilinė temperatūra palaikoma temperatūros reguliatoriumi **10**. Susidariusių biodujų sudėtis fiksuojama dujų sudėties matuokliu **8**. Surinkti duomenys perduodami į kompiuterį **9**. Susidariusios biodujos gali būti panaudojamos: kaupiant rezervuare **21**, iš kurio vėliau perdirbamos į didesnės pridėtinės vertės energetinius produktus; sudeginamos deginimo įrenginyje **D1** gaunant šilumos; vidaus degimo variklyje **V1** ir generatorium **G1** gauti elektrą; sudeginti fakele **22** taip suskaidant metaną ir sumažinant išmetamų dujų „šiltnamio efekto“ didinimą. Bendras biodujų kiekis siekia 1646 kg/h, o gautas digestatas sudaro 5389 kg/h. Susidaręs digestatas po anaerobinio apdoravimo transporteriu **T3** tiekiamas į dekanterį **11**, kuriame mechaniškai pašalinama dalis drėgmės (iki 40 %). Po šios procedūros gaunama 3233,4 kg/h digestato. Iš dekanterio žaliava tiekama į džiovyklę **12**, kurioje žaliava yra išdžiovinama iki 10 % sausumo. Gauta digestato masė yra 538,9 kg/h. Iš džiovyklės žaliava tiekama į pirolizės reaktorių **13**, kuriame atliekamas terminis skaidymas. Proceso metu susidarę skystieji produktai sukondencuojami kondensatoriuje **23** ir tiekiami į rezervuarą **14**. Skystieji produktai yra ekonomiškai vertingiausi, nes nesunkiai gali būti perdirbti į biokurą. Be to, jų kaloringumas yra didžiausias. Nustatyta, kad skystųjų produktų susidarė 84,7 kg/h. Visi skystieji produktai iš rezervuaro **14** surenkami ir transportuojami transporto priemone **15**. Susidarę anglies produktai kaupiami rezervuare **16**. Gauta anglies masė – 263,0 kg/h. Ši anglis nėra

labai technologiškai naudinga, todėl gali būti sudeginama deginimo įrenginyje **D2** taip gaunant šilumos, kuri gali būti tiekama į džiovyklę. Dujos, kurios susidarė pirolizės proceso metu, analizuojamos nuolatinio veikimo analizatoriumi **19**. Pakartotinis kondensavimo procesas vyksta kondensatoriuje **17**, taip gaunant lengvesniąsias dervas. Jos kaupiamos rezervuare **24**. Po kondensacijos gaunamos nekondensacinės dujos. Šios dujos gali būti kaupiamos rezervuare **18**. Taip pat jos gali būti naudojamos vidaus degimo variklyje **D2** ir generatoriumi **G2** gaminant elektrą, kuri būtų naudojama pirolizės reaktoriui kaitinti. Gautų pirolizės dujų masė siekia 191,2 kg/h.

**4.1 lentelė.** Proceso metu naudota įranga

Įrenginio Nr.	Įrenginys	Įrenginio Nr.	Įrenginys
<b>1</b>	Jūržolių surinkimo įrenginys	<b>11</b>	Dekanteris
<b>2, 15</b>	Transportavimo įrenginys	<b>12</b>	Džiovyklė
<b>T1 – T3</b>	Transporteriai	<b>13</b>	Pirolizės reaktorius
<b>3</b>	Sijojimo įrenginys	<b>14, 24</b>	Skysto produkto surinkimo talpa
<b>4</b>	Plovimo įrenginys	<b>16</b>	Anglies produkto surinkimo talpa
<b>5</b>	Vandens talpa	<b>17, 23</b>	Kondensatorius
<b>S1 – S3</b>	Siurbliai	<b>18, 21</b>	Pirolizės dujų surinkimo talpa
<b>6</b>	Maišyklė	<b>G1, G2</b>	Generatorius
<b>7</b>	Bioreaktorius	<b>V1, V2</b>	Vidaus degimo variklis
<b>8, 19</b>	Nuolatinio veikimo dujų sudėties analizatorius	<b>D1, D2</b>	Deginimo įrenginys
<b>9, 20</b>	Kompiuteris	<b>22</b>	Fakelas
<b>10</b>	Kaitinimo įrenginys		



4.1 pav. Siūlomos koncepcijos integracija į nuotekų valymo sistemą

## Išvados

1. Įvertinus biodujų išsiskyrimą vienkartinės įkrovos atvėju gauta 202 l iš 1 kg sausos žaliavos, kuriose yra 59,3 % metano, plaunant biomasę Baltijos jūros sūrumą atitinkančiu vandeniu. Plaunant biomasę vandentiekio vandeniu biodujų išeiga gauta 48 % mažesnė. Nepaisant to, metano procentinis kiekis nuo bendro tūrio išliko toks pat. Periodinės įkrovos atvėju biodujų išeiga siekė 174 l iš 1 kg žaliavos. Biometano kiekis šiose dujose yra 59,3 % pagal tūrį.
2. Atlikti jūržolių, nuotekų dumblo bei digestato terminio skaidymo tyrimai mikromastelyje. Nustatyta, kad visi tirti mėginiai termiškai degraduoja dviem etapais: pirmasis yra sietina su celiuliozės bei hemiceliuliozės skilimo ties  $\sim 300$  °C temperatūra, antrasis susijęs su lignino struktūroje esančių ryšių degradacija prie  $\sim 700$  °C temperatūros. Prie 300 °C temperatūros kombinuota FTIR ir GC/MS analizė parodė, jog pagrindiniai išsiskiriantys junginiai yra CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> bei tam tikri substitutuoti benzeno junginiai (fenolis, benzaldehidas). Prie 700 °C temperatūros didelis išsiskyrimas nefiksuotas. Jis yra sietinas su CO<sub>2</sub> dujomis.
3. Atlikus trijų skirtingų žaliavų pirolizę laboratoriniame įrenginyje gauti trijų rūšių produktai: dervos, pirolizės dujos bei anglis.
  - 3.1. Nustatyta, kad pagrindiniai komponentai, sudarantys pirolizės dujas, yra CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, bei H<sub>2</sub>. Maksimalūs šių dujų išsiskyrimai nustatyti prie 530 °C, 670 °C, 560 °C ir 750 °C atitinkamai.
  - 3.2. Nustatyta, jog lengvesniųjų dervų sudėtyje pagrindinis susidaręs junginys yra toluenas. Taip pat ištirta, jog susidarė ir nemažai įvairių benzeno darinių, tokių kaip fenolis, etilbenzenas, etanonas bei stirenas.
  - 3.3. Analizuojant sunkesniųjų dervų sudėtį nustatyta, jog iš nuotekų dumblo bei digestato susidarė nemažai cholestino bei jo junginių. Jūržolėse šių junginių neaptikta. Be šių junginių randamas nemažas kiekis biodervoms būdingų junginių, tokių kaip įvairiai substitutuoti fenolinių junginiai, benzilnitrilai, alkoholiai. Visi šie junginiai papildomų reakcijų metu gali būti apdoroti ir naudojami kaip biokuras, gautas iš atsinaujinančių energijos šaltinių.
4. Nustatyta, jog jūržolių, nuotekų dumblo bei digestato pirolizės proceso metu gautų produktų pasiskirstymas skirtingas. Daugiausiai pirolizės dujų (43,7 %) susidarė jūržolių atvėju. Nuotekų dumblo bei digestato atvėjais jų susidarė 19,4 ir 35,7 % atitinkamai. Daugiausia pirolizės dervų susidarė nuotekų dumblo atvėju (30,5 %). Jūržolių ir digestato pirolizės metu susidarė 17,2 ir 15,6 % atitinkamai. Taip pat nustatyta, kad nuotekų dumblo anglies susidarė daugiausia ir siekė 50,2 %. Jūržolių ir digestato atvėju šis skaičius siekė 39,1 ir 48,8 % atitinkamai.

## Literatūros sąrašas

1. SIPRA AT., GAO N., SARWAR H. Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts. *Fuel Process Technol*, 2018. Doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.012.
2. KOTIAIAH NAIK D. et al. Pyrolysis of sorghum bagasse biomass into bio-char and bio-oil products: A thorough physicochemical characterization. *J Therm Anal Calorim*, 2017. Doi.org/10.1007/s10973-016-6061-y.
3. KHOSRAVANIPOUR MOSTAFAZADEH A. et al. A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading. *Biomass Convers Biorefinery*, 2018. Doi.org/10.1007/s13399-018-0320-z.
4. STRIŪGAS N. et al. Investigation of sewage sludge treatment using air plasma assisted gasification. *Waste Manag* 2017. Doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.024.
5. GOULD MC. Bioenergy and Anaerobic Digestion. *Bioenergy*, 2015. Doi.org/10.1016/b978-0-12-407909-0.00018-3.
6. AGARWAL A., RANA M., PARK JH. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin. *Fuel Process Technol*, 2018. Doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.017.
7. CHEN WH. et al. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. *Bioresour Technol*, 2015. Doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.050.
8. ISAHAK WNRW. et al. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renew Sustain Energy Rev*, 2012. Doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039.
9. LEE RA., LAVOIE J-M. From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. *Anim Front* 2013. Doi.org/10.2527/af.2013-0010.
10. GROOM MJ., GRAY EM., TOWNSEND PA. Biofuels and biodiversity: Principles for creating better policies for biofuel production. *Conserv Biol*, 2008. Doi.org/10.1111/j.1523-1739.2007.00879.x.
11. Third Gener Biofuel 2016. <http://biofuel.org.uk/third-generation-biofuels.htm>.
12. APPELS L. et al. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renew Sustain Energy Rev*, 2011. Doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.121.
13. EUR-lex. EUR-Lex - 32009L0028 - EN - EUR-Lex. Off J Eur Union 2009.
14. MADSEN M., HOLM-NIELSEN JB., ESBENSEN KH. Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. *Renew Sustain Energy Rev*, 2011. Doi.org/10.1016/j.rser.2011.04.026.
15. SONG Z. et al. Comparison of two chemical pretreatments of rice straw for biogas production by anaerobic digestion. *BioResources*, 2012. Doi.org/10.15376/biores.7.3.3223-3236.
16. U.S. Environmental Protection Agency. The Benefits of Anaerobic Digestion of Food Waste At Wastewater Treatment Facilities. *Digestion* 2007.
17. EPA. Environmental Benefits of Anaerobic Digestion (AD). EPA 2019.
18. GMI. Successful Applications of Anaerobic Digestion From Across the World. Glob Methane Initiat 2013.
19. LEE IS., PARAMESWARAN P., RITTMANN BE. Effects of solids retention time on

- methanogenesis in anaerobic digestion of thickened mixed sludge. *Bioresour Technol*, 2011. Doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.079.
20. APPELS L. et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog Energy Combust Sci*, 2008. Doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002.
  21. CAO Y., PAWŁOWSKI A. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment. *Renew Sustain Energy Rev*, 2012. Doi.org/10.1016/j.rser.2011.12.014.
  22. YEN HW. et al. Microalgae-based biorefinery - From biofuels to natural products. *Bioresour Technol*, 2013. Doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.099.
  23. MCGINN PJ. et al. Assessment of the bioenergy and bioremediation potentials of the microalga *Scenedesmus* sp. AMDD cultivated in municipal wastewater effluent in batch and continuous mode. *Algal Res*, 2012. Doi.org/10.1016/j.algal.2012.05.001.
  24. BALINA K., ROMAGNOLI F., BLUMBERGA D. Seaweed biorefinery concept for sustainable use of marine resources. *Energy Procedia*, 2017. Doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.067.
  25. ALEKSANDROV S V. Biological production and eutrophication of Baltic Sea estuarine ecosystems: The Curonian and Vistula Lagoons. *Mar Pollut Bull*, 2010. Doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.02.015.
  26. ZBIKOWSKI R., SZEFER P., LATAŁA A. Comparison of green algae *Cladophora* sp. and *Enteromorpha* sp. as potential biomonitors of chemical elements in the southern Baltic. *Sci Total Environment* 2007. Doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.017.
  27. MILLEDGE JJ. et al. A brief review of anaerobic digestion of algae for BioEnergy. *Energies*, 2019. Doi.org/10.3390/en12061166.
  28. TRAN KC. Anaerobic digestion of microalgal biomass: effects of solid concentration and pre-treatment. Univ Southampt 2017:I-XX, 1-195.
  29. ALLEN E. et al. The potential of algae blooms to produce renewable gaseous fuel. *Waste Managment*, 2013. Doi.org/10.1016/j.wasman.2013.06.017.
  30. ADAMS JMM., SCHMIDT A., GALLAGHER JA. The impact of sample preparation of the macroalgae *Laminaria digitata* on the production of the biofuels bioethanol and biomethane. *J Appl Phycol*, 2015. Doi.org/10.1007/s10811-014-0368-5.
  31. IRINI A., DIMITAR K., ALVARADO-MORALES M. Anaerobic Co-digestion of Cast Seaweed and Organic Residues.pdf 2017:69.
  32. RASHED M. et al. Possibility of Anaerobic Co-digestion of Cafeteria , Vegetable and Fruit Wastes for Biogas Production without Inoculum Source 2015;03.
  33. STERLING MC. et al. Effects of ammonia nitrogen on H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production during anaerobic digestion of dairy cattle manure. *Bioresour Technol*, 2001. Doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00138-3.
  34. ANGELIDAKI I., ELLEGAARD L. Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants: Status and future trends. *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, 2003. Doi.org/10.1385/ABAB:109:1-3:95.
  35. ZHANG Q. et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers Manag*, 2007. Doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010.

36. BALAT M., KIRTAY E., BALAT H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Convers Manag*, 2009. Doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014.
37. GOYAL HB., SEAL D., SAXENA RC. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renew Sustain Energy Rev*, 2008. Doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014.
38. KAN T., STREZOV V., EVANS TJ. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew Sustain Energy Rev* 2016. Doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185.
39. JAHIRUL MI. et al. Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review. *Energies* 2012. Doi.org/10.3390/en5124952.
40. AMUTIO M. et al. Biomass oxidative flash pyrolysis: Autothermal operation, yields and product properties. *Energy and Fuels* 2012. Doi.org/10.1021/ef201662x.
41. FJELLERUP J. et al. Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification. 2005.
42. WANG S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Prog Energy Combust Sci* 2017. Doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004.
43. HABIBI Y., LUCIA LA., ROJAS OJ. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chem Rev* 2010. Doi.org/10.1021/cr900339w.
44. WU S. et al. Role of  $\beta$ -O-4 glycosidic bond on thermal degradation of cellulose. *J Anal Appl Pyrolysis* 2016. Doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.006.
45. METTLER MS. et al. The chain length effect in pyrolysis: Bridging the gap between glucose and cellulose. *Green Chem* 2012. Doi.org/10.1039/c2gc35184f.
46. ZHOU X. et al. Experimental and mechanistic modeling of fast pyrolysis of neat glucose-based carbohydrates. 1. Experiments and development of a detailed mechanistic model. *Ind Eng Chem Res* 2014. Doi.org/10.1021/ie502259w.
- [47. JAKAB E. Analytical Techniques as a Tool to Understand the Reaction Mechanism. Recent Adv. Thermochem. *Convers. Biomass*, 2015. Doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00003-X.
48. POLETTO M., ORNAGHI JÚNIOR HL., ZATTERA AJ. Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties. *Materials (Basel)* 2014. Doi.org/10.3390/ma7096105.
49. YANG H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 2007. Doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013.
50. CHEN H. Lignocellulose biorefinery feedstock engineering. *Lignocellul. Biorefinery Eng.*, 2015. Doi.org/10.1016/b978-0-08-100135-6.00003-x.
51. PENG F. et al. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Biotechnol Adv*, 2012. Doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.018.
52. RÄISÄNEN U. et al. Formation of the main degradation compounds from arabinose, xylose, mannose and arabinitol during pyrolysis. *J Therm Anal Calorim* 2003. Doi.org/10.1023/A:1024557011975.
53. WANG S. et al. Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods. *Fuel* 2015. Doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.045.
54. WANG S. et al. Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic



- conditions with theoretic modeling on the energy profiles. *Bioresour Technol* 2013. Doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.026.
55. ZAKZESKI J. et al. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem Rev* 2010. Doi.org/10.1021/cr900354u.
  56. DHYANI V., BHASKAR T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renew Energy* 2018. Doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035.
  57. SØRENSEN B. *Renewable Energy: Physics, Engineering, Environmental Impacts, Economics and Planning: Fifth Edition*. 2017.
  58. JINDAROM C. et al. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. *Chem Eng J* 2007. Doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.002.
  59. MONLAU F. et al. A new concept for enhancing energy recovery from agricultural residues by coupling anaerobic digestion and pyrolysis process. *Appl Energy* 2015. Doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.024.
  60. FENG Q., LIN Y. Integrated processes of anaerobic digestion and pyrolysis for higher bioenergy recovery from lignocellulosic biomass: A brief review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017. Doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.022.
  - [61. KIM KH. et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresour Technol* 2012. Doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.094..
  62. AKHTAR J., SAIDINA AMIN N. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renew Sustain Energy Rev* 2012. Doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033..
  63. WARD AJ. et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour Technol* 2008. Doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044.
  64. NIELSEN HB. et al. Comparison of Two-Stage Thermophilic (68°C/55°C) Anaerobic Digestion with One-Stage Thermophilic (55°C) Digestion of Cattle Manure. *Biotechnol Bioeng* 2004. Doi.org/10.1002/bit.20037.
  65. LI Y. et al. Anaerobic co-digestion of chicken manure and corn stover in batch and continuously stirred tank reactor (CSTR). *Bioresour Technol* 2014. Doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.054..
  66. MAO C. et al. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renew Sustain Energy Rev* 2015. Doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032.
  67. KERSEN P. *Red Seaweeds Furcellaria Lumbricalis and Coccotylus Truncatus: Community Structure, Dynamics and Growth in the Northern Baltic Sea*. 2013. Doi.org/ISSN 1736-9517 (pdf) ISBN.
  68. LIN RWM. *The Marine Life Information Network - A red seaweed (Ahnfeltia plicata)* 2004. www.marlin.ac.uk/species/detail/1616 (accessed March 6, 2020).
  69. KAEHLER S., KENNISH R. Summer and winter comparisons in the nutritional value of marine macroalgae from Hong Kong. *Bot Mar* 1996. Doi.org/10.1515/botm.1996.39.1-6.11.
  70. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 14774-1:2010]. Kietasis biokuras. Drėgmės kiekio nustatymas. Džiovinimo krosnyje metodas. 1 dalis. Visuminė drėgmė. Pamatinis metodas. n.d.

71. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15414-1:2010]. Kietasis atgautasis kuras. Drėgmės kiekio nustatymas. Džiovinimo krosnyje metodas. 1 dalis. Visuminio drėgmės kiekio nustatymas pamatiniu metodu. n.d.
72. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15403:2011]. Kietasis atgautasis kuras. Pelenų kiekio nustatymas. n.d
73. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 14775:2010]. Kietasis biokuras. Pelningumo nustatymas. n.d.
74. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15400:2011]. Kietasis atgautasis kuras. Šilumingumo nustatymas. n.d.
75. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 14918:2010]. Kietasis biokuras. Šilumingumo nustatymas. n.d.
76. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15104:2011]. Kietasis biokuras. Visuminio anglies, vandenilio ir azoto kiekio nustatymas. Instrumentiniai metodai. n.d.
77. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15407:2011]. Kietasis atgautasis kuras. Anglies (C), vandenilio (H) ir azoto (N) kiekio nustatymo metodai. n.d.
78. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15289:2011] Kietasis biokuras. Visuminio sieros ir chloro kiekio nustatymas. n.d.
79. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15408:2011]. Kietasis atgautasis kuras. Sieros (S), chloro, (Cl), fluoro, (F) ir bromo (Br) kiekio nustatymo metodai. n.d.
80. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15148:2010]. Kietasis biokuras. Lakiųjų medžiagų kiekio nustatymas. n.d.
81. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15410:2011]. Kietasis atgautasis kuras. Pagrindinių elementų (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti) kiekio nustatymo metodai. n.d.
82. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15290:2011]. Kietasis biokuras. Pagrindinių elementų – Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na ir Ti – nustatymas. n.d.
83. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15411:2011]. Kietasis atgautasis kuras. Mikroelementų (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, V ir Zn) kiekio nustatymo metodai. n.d.
84. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS [LST EN 15297:2011 LE]. Kietasis biokuras. Šalutinių elementų - As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V ir Zn – nustatymas. n.d.
85. AJEEJ A. et al. An overview of bio augmentation of methane by anaerobic co-digestion of municipal sludge along with microalgae and waste paper. *Renew Sustain Energy Rev* 2015. Doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.121.
86. YU S. et al. Effects of chlorine on the volatilization of heavy metals during the co-combustion of sewage sludge. *Waste Manag* 2017;62:204–10. Doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.029.
87. HALDER P. et al. TGA-FTIR study on the slow pyrolysis of lignin and cellulose-rich fractions derived from imidazolium-based ionic liquid pre-treatment of sugarcane straw. *Energy Convers Manag* 2019. Doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112067.

88. MING X. et al. Thermal degradation of food waste by TG-FTIR and Py-GC/MS: Pyrolysis behaviors, products, kinetic and thermodynamic analysis. *J Clean Prod* 2020;244:118713. Doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118713.
89. CHEN L. et al. Co-pyrolysis of chlorella vulgaris and kitchen waste with different additives using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Energy Convers Manag* 2018.
90. BUDZIANOWSKI WM., POSTAWA K. Renewable energy from biogas with reduced carbon dioxide footprint: Implications of applying different plant configurations and operating pressures. *Renew Sustain Energy Rev* 2017. Doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.076.
91. Seyama Y. Cholesterol Metabolism, Molecular Pathology, and Nutritional Implications. *J Med Food* 2003. Doi.org/10.1089/10966200360716634.
92. YOUSEF S. et al. Conversion of end-of-life cotton banknotes into liquid fuel using mini-pyrolysis plant, *Journal of CleanerProduction* 2020, Doi: Doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121612.