



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS IR VANDENS INŽINERIJOS KATEDRA

Nikita Grišajevs

**GELEŽIES OKSIDŲ PAGRINDU SUDARYTO PRIEDO POVEIKIO
DUMBLO PŪDYMŲ PROCESUI TYRIMAS**
**RESEARCH OF THE EFFECT OF IRON OXIDES-BASED ADDITIVE ON
THE SLUDGE DIGESTION PROCESS**

Baigiamasis magistro darbas

Vandens ūkio inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 6211EX035

Aplinkos inžinerijos studijų kryptis

Vilnius, 2020

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS IR VANDENS INŽINERIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Katedros vedėjas

(Parašas)

Raimondas Grubliauskas

(Vardas, pavardė)

2020-06-01

(Data)

Nikita Grišajevs

**GELEŽIES OKSIDŲ PAGRINDU SUDARYTO PRIEDO POVEIKIO
DUMBLO PŪDYMO PROCESUI TYRIMAS**
**RESEARCH OF THE EFFECT OF IRON OXIDES-BASED ADDITIVE ON
THE SLUDGE DIGESTION PROCESS**

Baigiamasis magistro darbas

Vandens ūkio inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 6211EX035

Aplinkos inžinerijos studijų kryptis

Vadovas

Doc. dr. Regimantas Dauknys

(Pedag. vardas, vardas, pavardė)



(Parašas)

2020-05-30

(Data)

Magistro baigiamasis darbas peržiūrėtas lietuvių kalbos
konsultantės lekt. dr. A. Žemienės ir tinkamas ginti

Lina Damanskaitė

(Parašas)



(Data)

Vilnius, 2020

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
APLINKOS APSAUGOS IR VANDENS INŽINERIJOS KATEDRA

Aplinkos inžinerijos studijų kryptis

Vandens ūkio inžinerijos studijų programa,

valstybinis kodas 6211EX035

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)

Raimondas Grubliauskas

(Vardas, pavardė)

2019-02-05

(Data)

BAIGIAMOJO MAGISTRO DARBO

UŽDUOTIS

2019-02-05 Nr. 03

Vilnius

Studentui (ei) Nikitai Grišajevui

(Vardas, pavardė)

Baigiamojo darbo tema: *Geležies oksidų pagrindu sudaryto priedo poveikio dumblo pūdymo procesui tyrimas*

patvirtinta 2020 m. kovo 04 d. dekanų potvarkiu Nr. 53ap

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas 2020 m. gegužės 28 d.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

Apžvelgti nuotekų dumblo susidarymo šaltinius nuotekų valyklose, dumblo savybes, anaerobinį dumblo stabilizavimo būdą, veiksniai, turinčius įtakos anaerobinio pūdymo procesui, reagentų poveikį pūdymo procesui, biodujų kokybinius parametrus, pateikti literatūros apžvalgos apibendrinimą.

Pateikti Šilutės miesto dumblo apdorojimo įrenginių technologijos aprašymą. Suformuoti laboratorinių tyrimų metodiką išskeltiems uždaviniams įvykdyti. Atlikti laboratorinių tyrimų metu gautų rezultatų analizę, paanalizuoti parametrų priklausomybes. Pateikti tyrimų rezultatus, išvadas ir rekomendacijas.

Baigiamojo darbo rengimo konsultantai:

Dr. lekt. Aušra Žemienė

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Vadovas

Dr. doc. Regimantas Daukny
(Parašas)

dr. doc. Regimantas Daukny

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Užduotį gavau

Nikita Grišajev
(Parašas)

Nikita Grišajevs

(Vardas, pavardė)

2019-02-05

(Data)

(Baigiamojo darbo sąžiningumo deklaracijos forma)

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Nikita Grišajevs, 20146588

(Studento vardas ir pavardė, studento pažymėjimo Nr.)

Aplinkos inžinerijos fakultetas

(Fakultetas)

Vandens ūkio inžinerija, VImf-18

(Studijų programa, akademinė grupė)

BAIGIAMOJO DARBO (PROJEKTO)

SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

2020 m. gegužės 29 d.

Patvirtinu, kad mano baigiamasis darbas tema „Geležies oksidų pagrindu sudaryto priedo poveikio dumblo pūdymo procesui tyrimas“ patvirtintas 2020 m. kovo 04 d. dekanų potvarkiu Nr. 53ap, yra savarankiškai parašytas. Šiame darbe pateikta medžiaga nėra plagijuota. Tiesiogiai ar netiesiogiai panaudotos kitų šaltinių citatos pažymėtos literatūros nuorodose.

Mano darbo vadovas docentas daktaras Regimantas Daukyns.

Kitų asmenų indėlio į parengtą baigiamąjį darbą nėra. Jokių įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs (-usi).


(Parašas)

Nikita Grišajevs
(Vardas ir pavardė)

Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Aplinkos inžinerijos fakultetas
Aplinkos apsaugos ir vandens inžinerijos katedra

ISBN _____ ISSN _____
Egz. sk.
Data-.....-.....

Antrosios pakopos studijų **Vandens ūkio inžinerijos** programos magistro baigiamasis darbas

Pavadinimas **Geležies oksidų pagrindu sudaryto priedo poveikio dumblo pūdymo procesui tyrimas**

Autorius **Nikita Grišajėvas**

Vadovas **Regimantas Dauknys**

Kalba: lietuvių

Anotacija

Nuotekų valymas yra ilgas ir sudėtingas procesas, kurio metu susidaro atlieka laikomas dumblas, o jo utilizacijos kaštai nuolat didėja. Dėl šios priežasties nuotekų dumblas privalo būti tvarkomas efektyviai ir ekonomiškai. Vienas iš sprendimo būdų gali būti reagentų taikymas dumblo pūdymo procese, kurio metu susidaro biodujos – atsinaujinančios energetikos šaltinis. Siekiant sumažinti dumblo pūdymo metu susidarantį dumblo kiekį, padidinti susidarančių biodujų kiekį bei pagerinti jų kokybę, šiame tyrime buvo naudotas geležies oksido pagrindu sudarytas reagentas „SwissBiogas.com EGx“. Trijų tyrimo etapų metu skirtingos reagento dozės (I-uoju etapu – 0,45; II-uoju – 0,35; III-uoju – 0,25 g reagento/g dumblo SM) buvo įterptos į mezofilinėmis sąlygomis 20 parų trunkantį dumblo pūdymo procesą, o gauti rezultatai lyginti su analogiškėmis sąlygomis pūdytu dumblo be reagento.

I-ojo etapo metu BSM suskaidymas pagerėjo 15 %, susidarė 44 % didesnis biodujų kiekis, o CH₄ kiekis biodujose padidėjo 10 %, taip pat sumažėjo H₂S koncentracija biodujose ir fosfatų fosforo koncentracija dumblo vandenyje atitinkamai 62 ir 19 %. II-ojo etapo metu BSM suskaidymas pagerėjo 37 %, susidarė 75 % didesnis biodujų kiekis, o CH₄ kiekis biodujose padidėjo 5,5 %, taip pat sumažėjo H₂S koncentracija biodujose ir fosfatų fosforo koncentracija dumblo vandenyje atitinkamai 55 ir 14 %. III-ojo etapo metu BSM suskaidymas pagerėjo 34 %, susidarė 17 % didesnis biodujų kiekis, o CH₄ kiekis biodujose padidėjo 1,5 %, taip pat sumažėjo H₂S koncentracija biodujose ir fosfatų fosforo koncentracija dumblo vandenyje atitinkamai 47 ir 11 %.

Darbą sudaro šios dalys: įvadas, trys skyriai, išvados, rekomendacijos, literatūros sąrašas.

Darbo apimtis: 67 p. teksto, 22 paveikslai, 16 lentelių, 82 bibliografiniai šaltiniai.

Prasminiai žodžiai: dumblas, anaerobinis stabilizavimas, biodujos, reagentas, geležies oksidas, metanas.

Vilnius Gediminas Technical University
Faculty of Environmental Engineering
Department of Environment Protection and Water Engineering

ISBN ISSN
Copies No.
Date-.....-.....

Master Degree Studies **Water Engineering** study programme Master Graduation Thesis

Title **Research of the Effect of Iron Oxides-Based Additive on the Sludge Digestion Process**

Author **Nikita Grišajevs**

Academic supervisor **Regimantas Dauknys**

Thesis language: Lithuanian

Annotation

Wastewater treatment is a long and complex process, during which wastewater sludge is generated and its disposal costs are constantly increasing, therefore sludge disposal must be handled in the most efficient and economical manner. One of the possible solutions could be inclusion of reagents in the sludge digestion process, during which biogas, a source of renewable energy, is also produced. In order to reduce the amount of generated sludge and to increase the amount of produced gas along with improving its quality, reagent, based on the iron oxides – „SwissBiogas.com EGx“ was used in this research. During the three stages of the research, different doses of reagent: (0.45 g of reagent/ g sludge SM in Phase I; 0.35 g - in Phase II and 0.25 - in Phase III) were included to the sludge digestion process under mesophilic conditions for 20 days, and obtained results were compared with the sludge, digested in the same conditions without inserted reagent.

During stage I, reduction of volatile suspended solids (VSS) improved by 15%, biogas yields increased by 44%, CH₄ content in biogas was increased by 10%, while H₂S concentration in biogas and phosphate phosphorus concentration in sludge water decreased respectively by 62% and 19%. During stage II, reduction of volatile suspended solids (VSS) improved by 37%, biogas yields increased by 75%, CH₄ content in biogas was increased by 5,5%, while H₂S concentration in biogas and phosphate phosphorus concentration in sludge water decreased respectively by 55% and 14%. During stage III, reduction of volatile suspended solids (VSS) improved by 34%, biogas yield increased by 17%, CH₄ content in biogas was increased by 1,5%, while H₂S concentration in biogas and phosphate phosphorus concentration in sludge water decreased respectively by 47% and 11%.

The work consists of the following parts: introduction, three chapters, conclusions, recommendations, and references.

Thesis consists of 67 pages of text, 22 pictures, 16 tables, 82 references.

Keywords: sludge, anaerobic stabilization, biogas, reagent, iron oxide, methane.

TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	9
LENTELIŲ SĄRAŠAS	10
SANTRUMPOS	11
ĮVADAS	12
1. LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1. Nuotekų dumblo rūšys ir savybės	14
1.1.1. Pirminio dumblo charakteristikos	15
1.1.2. Antrinio – veikliojo dumblo charakteristikos	16
1.2. Nuotekų dumblo apdorojimas	17
1.2.1. Dumblo tankinimas	17
1.2.2. Anaerobinis dumblo stabilizavimas	18
1.2.3. Veiksniai, turintys įtakos dumblo pūdymo procesui	21
1.2.4. Veiksnių, turinčių įtakos dumblo pūdymo procesui, apibendrinimas	28
1.3. Metalų druskų ir reagentų poveikis anaerobiniam dumblo pūdymui	28
1.3.1. Geležies junginių taikymas dumblo pūdyme	30
1.4. Biodujų, jų gavyba ir kokybė	30
1.4.1. Biodujų kokybė	30
1.4.2. Biodujų gavyba	32
1.4.3. Biodujų valymas	33
1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	33
2. TYRIMO METODIKA	35
2.1. Objekto, iš kurio imamas dumblas, apibūdinimas	35
2.2. Reagento aprašymas	36
2.3. Tyrimo modelis	36
2.4. Laboratoriniai tyrimai	38
2.4.1. Laboratorinių tyrimų metodika prieš pūdymą	39
2.4.2. Laboratorinių tyrimų metodika pūdymo metu	40
2.4.3. Laboratorinių tyrimų metodika po pūdymo	41
2.4.4. Tyrimo rodiklių reikšmių nustatymo metodikos	42
2.4.5. Duomenų palyginimas (parametrų skaičiavimas)	44
3. TYRIMO ANALIZĖ IR REZULTATAI	45
3.1. BSM suskaidymo efektyvumas	46
3.2. Reagento poveikis biodujų susidarymui	47
3.3. Reagento poveikis biodujų kokybei	49

3.3.1. Metano kiekis biodujose.....	49
3.3.2. Vandenilio sulfido koncentracija biodujose	51
3.4. Reagento poveikis pūdymo proceso spartai.....	52
3.5. Reagento poveikis tirpaus ChDS koncentracijai dumblo vandenyje.....	56
3.6. Reagento poveikis fosfatų fosforo koncentracijai dumblo vandenyje.....	58
IŠVADOS	60
REKOMENDACIJOS	61
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	62

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Kompleksinių organinių medžiagų skilimo produktai.....	18
2 pav. Rūgštinio rūgimo stadijos organinių medžiagų skaidymo schema.....	20
3 pav. Acetogeninių ir metanogeninių bakterijų vykdomų procesų ryšys	21
4 pav. Temperatūros ir išbuvimo trukmės įtaka metano susidarymui ir sausųjų medžiagų skaidymui	22
5 pav. Laiko, per kurį suskaidoma organinė medžiaga, priklausomybė nuo temperatūros.....	23
6 pav. Optimalios pūdytuvo apkrovos įvertinimas.....	27
7 pav. Organinės kilmės atliekos, kurias skaidant susidaro biodujos.....	32
8 pav. Supaprastinta Šilutės miesto dumblo pūdymo technologinė schema: 1. dumblo mišinio rezervuaras; 2. šilumokaitis; 3. pūdytuvas; 4. šilumokaitis; 5. pūdyto dumblo rezervuaras	35
9 pav. Reagentas „SBG“ („SwissBiogas.com EGx“).....	36
10 pav. „W8 Armfield Ltd“ modelis	37
11 pav. Principinė anaerobinio pūdymo stendo schema	37
12 pav. „GasData“ serijos „GFM 410“ dujų sudėties analizatorius	38
13 pav. BSM suskaidymo efektyvumo rodikliai pūdant dumblą su reagentu ir be jo.....	46
14 pav. Per 20 parų susidaręs biodujų kiekis.....	48
15 pav. Vidutinis metano kiekis biodujose.....	50
16 pav. Vidutinė vandenilio sulfido koncentracija biodujose	51
17 pav. Biodujų susidarymo kaita I-ojo etapo metu.....	53
18 pav. Biodujų susidarymo kaita II-ojo etapo metu.....	54
19 pav. Biodujų susidarymo kaita III-ojo etapo metu	55
20 pav. Tirpaus ChDS koncentracija dumblo vandenyje	57
21 pav. Priklausomybė tarp tirpaus ChDS koncentracijos po pūdymo proceso ir 20-ą parą susidariusių biodujų kiekio	58
22 pav. Fosfatų fosforo koncentracija dumblo vandenyje.....	59

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Pirminio dumblo tipinė sudėtis	15
2 lentelė. Metalų kiekiai pirminiame dumble.....	16
3 lentelė. Antrinio dumblo tipinė sudėtis	16
4 lentelė. ORP reikšmės	24
5 lentelė. Dumblo skirstymas į kategorijas pagal sunkiųjų metalų koncentraciją.....	25
6 lentelė. Ryšys tarp dumblo koncentracijos, hidraulinės išbuvo trukmės ir faktinės dumblo apkrovos	26
7 lentelė. Anaerobinio dumblo pūdymo įterpant aliuminio/geležies druskas ankstesnių tyrimų rezultatai	29
8 lentelė. Tipinės biodujų sudėtis	31
9 lentelė. Pagrindinės biodujų savybės.....	31
10 lentelė. Teorinė biodujų išeiga iš organinių medžiagų ir metano kiekis jose.....	32
11 lentelė. SM, BSM reikšmių nustatymo ir registravimo lentelė	39
12 lentelė. Biodujų sudėtis	40
13 lentelė. Biodujų kiekio ir kokybės suvestiniai rezultatai.....	41
14 lentelė. Parametrų suvestinė lentelė.....	42
15 lentelė. Parinktos reagento dozės skirtingais pūdymo proceso tyrimo etapais.....	45
16 lentelė. Dumblo mišinio kokybė prieš pūdymo procesą.....	45

SANTRUMPOS

Al	Aliuminis
BSM	Bepelenės sausosios medžiagos
CaCO ₃	Kalcio karbonatas
ChDS	Cheminis deguonies suvartojimas
CO	Anglies monoksidas
CO ₂	Anglies dioksidas
Fe	Geležis
FeO	Geležies II oksidas
Fe ₂ O ₃	Geležies III oksidas
H ₂ S	Vandenilio sulfidas
LRR	Lakiosios riebalų rūgštys
N ₂	Azotas
O ₂	Deguonis
ORP	Oksidacijos – redukcijos potencialas
PO ₄ ³⁻ -P	Fosfatų fosforas
SM	Sausosios medžiagos

IVADAS

Dėl augančio gyventojų skaičiaus urbanizuotuose teritorijose ir nuolat didėjančių nuotekų kiekių didėja nuotekų valyklų apkrovos ir susidaro didesni dumblo kiekiai, tačiau ne visada yra galimybė išplėsti nuotekų valymo bei dumblo apdorojimo įrenginius arba rasti investicijų jų plėtrai ar statybai. Vienas iš šios problemos sprendimo būdų yra intensyvinti nuotekų valymo ir dumblo apdorojimo procesus, kurie leistų sumažinti susidarančius dumblo kiekius ir dumblą panaudoti kitose pramonės ar žemės ūkio šakose (Fytili & Zabaniotou, 2008).

Šiuo tyrimu siekiama išspręsti pūdymo proceso intensyvinimo problemą, siūlant būdus ir priemones dumblo kiekiui mažinti, biodujų išėigai didinti ir biodujų kokybei gerinti.

Nors per pastarąjį dešimtmetį pūdymo technologijos pradėtos taikyti plačiai, pūdymo procesas vis dar yra ilgai trunkantis procesas, kurio metu tik dalis dumble esančių organinių medžiagų yra suskaidomos į biodujas. Reagento, turinčio geležies oksido, įterpimas į dumblo pūdymo grandį gali padidinti dumblo suskaidymo efektyvumą, biodujų susidarymą bei pagerinti biodujų kokybę, tačiau jo poveikis nėra ištirtas, todėl svarbu nustatyti reagento poveikį dumblo pūdymo procesui.

Anaerobinis dumblo stabilizavimas yra dažniausiai pasaulyje taikoma dumblo tvarkymo technologija, tačiau žemas biologinis dumblo skaidymo efektyvumas (30–50 %) ir ilga dumblo pūdymo trukmė (15–30 dienų) (Tyagi & Lo, 2011) yra pagrindiniai šio proceso trūkumai, kurie galėtų būti patobulinti naudojant įvairius, dumblo pūdymo procesą intensyvinančius, veiksnius ar priedus (pvz., reagentus). J. Cheng'o ir kt. nuomone (2020), junginių naudojimas gali sutrumpinti pūdymo trukmę. Taikant reagentus, turinčius geležies junginių (oksidų, hidroksidų), pagerinamas sausų bepelenių medžiagų skaidymo procesas nuo 23 iki 54 % (Yang et al., 2018), tokiu būdu mažinant susidarančius dumblo kiekius. Dumblo pūdymo metu susidaręs vanduo yra biogeninės taršos šaltinis, nes jame yra didelė fosforo junginių koncentracija, kuri skatina paviršinių vandens telkinių eutrofikaciją. Anot S. K. Kang'o ir kt. (2003), įterpiant geležies oksido daleles, fosforo pašalinimas pagerėja nuo 15 iki daugiau nei 60 %.

Dumblo pūdymo metu susidarančios dujos yra vienas iš alternatyviosios energijos šaltinių, o efektyvesnė biodujų gavyba ir jų kokybės gerinimas leidžia įgyvendinti šiuolaikinės žiedinės ekonomikos principus. Tačiau ne visos pūdymo metu susidariusios dujos yra tinkamos kaip energijos šaltinis, papildomai nefiltruojant biodujų ar neužtikrinant biodujų kokybės gerinimo. Pagrindiniai biodujų kokybės rodikliai yra metano (CH_4) ir nemalonaus kvapo, nuodingo bei pūdymo procesą lėtinančio vandenilio sulfido (H_2S) koncentracijos. Mokslininkų nuomone (Ignace et al., 2016), geležies miltelių įterpimas padidina metano dujų išsiskyrimą iki 43,5 %, be to, sumažina vandenilio sulfido koncentraciją iki 3 kartų (Cheng et al., 2020).

Šiame darbe yra analizuojamas geležies oksido turinčio reagento poveikis Šilutės miesto nuotekų valykloje susidariusio dumblo pūdymo procesui.

Tyrimo objektas – nuotekų valymo metu susidariusio dumblo, į kurį įterpiamas geležies oksido turintis reagentas, pūdymo procesas.

Darbo tikslas – įvertinti reagento, turinčio geležies oksido, poveikį dumblo pūdymo ir biodujų susidarymo procesams ir nustatyti optimalią reagento dozę.

Darbo uždaviniai:

- Išanalizuoti mokslinius šaltinius, susijusius su tyrimo objektu.
- Laboratorinėmis sąlygomis palyginti dumblo pūdymo proceso rezultatus pūdant dumblą su reagentu, turinčiu geležies oksido, ir be jo.
- Laboratorinėmis sąlygomis palyginti biodujų susidarymo kiekio padidėjimą ir kokybės pagerėjimą naudojant reagentą.
- Laboratorinėmis sąlygomis nustatyti optimalią reagento dozę, reikalingą dumblo pūdymo procesui.

Temos aktualumas. Taikant reagentą paspartinamas nuotekų dumblo pūdymo procesas, kuriuo sumažinamas dumblo kiekis, padidinamas biodujų kiekis ir pagerinama biodujų kokybė, palyginti su įprastu dumblo pūdymo procesu. Efektyvesnė biodujų gavyba leidžia įgyvendinti šiuolaikinės žiedinės ekonomikos principus, nes biodujos yra perspektyvus atsinaujinančios energijos šaltinis.

Temos naujumas. Nors per pastarąjį dešimtmetį pūdymo technologijos pradėtos taikyti plačiai, pūdymo procesas vis dar yra ilgai trunkantis procesas, kurio metu tik dalis dumble esančių organinių medžiagų yra suskaidoma į biodujas. Reagento, turinčio geležies oksido, įterpimas į dumblo pūdymo grandį gali padidinti dumblo suskaidymo efektyvumą, biodujų susidarymą bei pagerinti biodujų kokybę. Jo poveikis nėra ištirtas, todėl svarbu nustatyti reagento poveikį dumblo pūdymo procesui.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Dumblo utilizavimas ir tvarkymas yra svarbi problema su kuria susiduriama visame pasaulyje. Augant pramonei, plečiantis centralizuotam nuotekų valymui bei didėjant gyventojų skaičiui, nuotekų valyklose susidaro perteklinis dumblas, o pagrindinis darnios žiedinės ekonomikos principas yra atliekų, kaip alternatyvių resursų, panaudojimas. Susidaręs nuotekų dumblas gali būti panaudotas žemės ūkio, statybos bei energetikos pramonės šakose (Dhir, Ghataora & Lynn, 2017).

Anot V. K. Tyagi'o and S. L. Lo (2011), iki šiol taikomi nuotekų dumblo tvarkymo metodai vis dar turi trūkumų, susijusių su dumblo susidarymu, ir reikalauja didelių investicinių bei eksploatacinių kaštų, todėl šiuo metu pagrindinis siekis tvarkant nuotekas yra naujos ir efektyvios dumblo apdorojimo technologijos kūrimas, kuri leistų sumažinti šalinamo dumblo kiekį arba konvertuoti jį į energijos šaltinį (Nazari et al., 2018). Taip pat pastebėta, kad dumblo pūdymo procesas gali būti vienas iš pagalbinių būdų mažinti fosforo kiekį dumblo vandenyje, tokiu būdu yra sumažinama biogeninė tarša, daranti neigiamą įtaką paviršiniams vandens telkiniams (Keating et al., 2016). Kadangi fosforas yra laikomas neatsinaujinančia žaliava, dumblo pūdymas įterpiant geležies junginius gali regeneruoti iki 56 % dumblo vandenyje ištirpusio fosforo (Zheng et al., 2013).

Šiuo metu efektyviausias ir dažniausiai taikomas dumblo utilizavimo būdas yra anaerobinis dumblo stabilizavimas, kurio metu ne tik sumažinamas dumblo, kaip atliekos, kiekis, bet ir išgaunama žalioji energija – biodujos. Jų panaudojimas, kaip alternatyva gamtinėms dujoms, pastaraisiais metais sulaukė daug dėmesio. Biodujų gavybos modernizavimas yra viena dažniausiai aptariamų energetikos temų (Khan et al., 2017).

1.1. Nuotekų dumblo rūšys ir savybės

Nuotekų dumblas yra buitinių bei pramonės ar kitos sudėties nuotekų valymo metu susidaranti atlieka, sudaryta iš mikroorganizmų bei organinių ir neorganinių medžiagų (Tyagi & Lo, 2013). Nors literatūroje yra aprašomas ir tretinio dumblo tipas, kuris gaunamas po papildomo apdorojimo ar filtracijos (Fytli & Zabaniotou, 2008), tačiau dažniausiai mokslininkai nuotekų dumblą skirsto į dvi pagrindines grupes:

- *pirminį dumblą*, kuris susidaro pirminio valymo įrenginiuose chemiškai jį surišant ir/arba fiziškai jį nusodinant;
- *antrinį arba veiklųjį dumblą*, kuris susidaro dėl biologinio valymo metu vykstančių biocheminių procesų.

1.1.1. Pirminio dumblo charakteristikos

Pirminis dumblas – tai heterogeninis suspenduotų dalelių, biogeninių medžiagų, organinių junginių, naftos produktų bei mikroorganizmų mišinys. Pirminio dumblo sudėtis gali kisti dėl atitekančių nuotekų sudėties ir pirminių nusodintuvų tipo ar konstrukcijos, tačiau pagrindiniai cheminiai junginiai įeinantys į pirminio dumblo sudėtį yra: riebalai, baltymai, azotas, fosforas, kalio karbonatas, celiuliozė ir silicis (Turovskiy & Mathai, 2006). Tipinė pirminio dumblo sudėtis pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė. Pirminio dumblo tipinė sudėtis (Tyagi & Lo, 2013, Turovskiy & Mathai, 2006, Ofverstrom, 2009)

Rodiklis	Pirminis dumblas
Sausos medžiagos (SM, %)	2–7
Bepelėnės medžiagos (% nuo SM)	60–85
Riebalai (% nuo SM)	7–35
Baltymai (% nuo SM)	20–30
Azotas (% nuo SM)	1,5–4,0
Fosforas (% nuo SM)	0,8–2,8
Kalis (% nuo SM)	0,1–0,2
pH	5–8

Mokslinėje literatūroje teigiama, kad pirminis dumblas yra labiau tinkamas pūdymui nei veiklusis dumblas, nes pirminio dumblo tankinimas nėra būtinas, o jame esančios organinės medžiagos yra laisvoje formoje (Andreoli, Sperling, Fernandes & Ronteltap, 2007, Tchobanoglous, Stensel, Tsuchihashi & Burton, 2014). Kadangi pirminio dumblo tankinti nebūtina, o veikliojo dumblo tankinimui įprastai yra naudojami polimerai, kurie padidina dumblo apdorojimo kaštus bei sukelia neigiamą įtaką dumblo pūdymo procesui turinčius koaguliacijos ir flokuliacijos procesus, kurių metu organinės medžiagos sukimba į dribsnius arba iškrenta nuosėdomis, todėl pirminis dumblas yra tinkamesnis pūdymo procesui. Pasak J. Filer'io, H. H. Ding'o and S. Chang'o (2019), veikliajame dumble yra mažesnis riebalų kiekis ir organinės medžiagos yra mikroorganizmų ląstelių viduje, o pirminiame dumble esančios organinės medžiagos yra laisvoje formoje, kurios yra lengviau skaidomos pūdymo procese dalyvaujančių mikroorganizmų, todėl pirminio dumblo pūdymas yra efektyvesnis ir jį pūdant susidaro iki 3 kartų didesnis metano kiekis nei pūdant veiklųjį dumblą.

Pirminio nusodinimo metu kartu su pirminiu dumblu nusodinama ir dalis nuotekose esančių metalų, kurių tarpe yra ir sunkieji metalai, turintys neigiamos įtakos tolimesniam dumblo apdorojimui (Werle & Wilk, 2010), įvairių metalų koncentracijos pirminiame dumble pateiktos 2 lentelėje.

2 lentelė. Metalų kiekiai pirminiame dumble (Werle & Wilk, 2010)

Metalai	Koncentracija dumble, mg/kg_{SM}
Arsenas	6,2–15,3
Chromas	106,2–380
Kobaltas	10,9–40
Varis	80–800
Geležis	23 586–26 000
Švinas	20,0–49,5
Gyvsidabris	1,99–2,5
Nikelis	16–50

Anot K. K. Shamuyarir'os and J. R. Gumbo (2014), aukštos sunkiųjų metalų koncentracijos nuotekų dumble gali sukelti žalą aplinkai bei sveikatai, dėl šios priežasties pirminio dumblo naudojimas žemės ūkio ar statybos pramonėje yra ribotas.

1.1.2. Antrinio – veikliojo dumblo charakteristikos

Biologinio valymo metu susidaro antrinis arba veiklusis dumblas, o jo perteklius yra šalinamas iš biologinio valymo įrenginių ir yra vadinamas pertekliniu dumbliu (Dokulilová et al., 2018). Tipinė antrinio dumblo sudėtis pateikta 3 lentelėje. Lyginant su pirminiu dumbliu, pertekliniame dumble yra mažesni riebalų kiekiai, tačiau yra 2–3 kartus daugiau biogeninių teršalų. Antriniame dumble esantys teršalai yra absorbuojami mikroorganizmų, jų gyvybinei veiklai vykdyti ir oksiduoja juos iki anglies dvideginio, vandens, nitratų, fosfatų ir kt., o mikroorganizmai kartu su juose sukauptais organiniais teršalais šalinami iš nuotekų valymo įrenginių kartu su pertekliniu dumbliu (Beržinskienė, 1999).

3 lentelė. Antrinio dumblo tipinė sudėtis (Tyagi & Lo, 2013, Turovskiy & Mathai, 2006, Ofverstrom, 2009)

Rodiklis	Antrinis dumblas
Sausos medžiagos (SM, %)	0,4–1,5
Bepelenės medžiagos (% nuo SM)	70–80
Riebalai (% nuo SM)	5–12
Baltymai (% nuo SM)	32–41
Azotas (% nuo SM)	2,4–5,0
Fosforas (% nuo SM)	0,5–0,7
Kalis (% nuo SM)	0,5–0,7
pH	7

Dėl fizikinių ir biocheminių procesų, vykstančių biologinio valymo metu, antriniame dumble aptinkamos ir silicio, kalcio, sieros, geležies, magnio bei aliuminio koncentracijos (Werle & Wilk, 2010). Dėl sąlyginai mažos sausų medžiagų koncentracijos antriniame dumble (0,4–1,5 %) jį būtina

sutankinti prieš tiekiant į pūdytuvus, Antrinio dumblo pūdymas yra mažiau efektyvus nei pirminio dumblo pūdymas, kadangi antriniame dumble esančios organinės medžiagos yra mikroorganizmų ląstelėse ir yra sunkiau prieinamos pūdymo procesą vykdančioms mikroorganizmams, o organinių medžiagų išlaisvinimui iš ląstelių vidaus turėtų būti taikomas dumblo skaidymas (Eskicioglu, Prorot, Marin, Droste & Kennedy, 2008, Kavitha, Jayashree, Kumar, Yeom & Banu, 2014).

1.2. Nuotekų dumblo apdorojimas

Bendras dumblo apdorojimo tikslas yra gauti stabilizuotą dumblą, kuris gali būti paverstas paklausia žaliava, energijos forma arba saugia, nekeliančia pavojaus aplinkai, atlieka (Zuokaitė, 2011).

Pasak A. Hospido, M. T. Moreir'o, M. Martín'o, M. Rigol'o and G. Feijoo (2005), anaerobinis dumblo stabilizavimas yra tinkamiausias dumblo stabilizavimo metodas, nes yra naudingas ir energetiniu, ir materialiniu požiūriu. Stabilizuotas nuotekų dumblas gali būti pakartotinai panaudotas žemės ūkyje, žaliosios energijos gavyboje ar sudegintas kaip kuras. Tolimesnis dumblo panaudojimas atitinka pagrindinius žiedinės ekonomikos principus – taupyti pradines žaliavas ir pakartotinai panaudoti atliekas.

Dumblo stabilizavimo procesas, priklausomai nuo parinktos apdorojimo technologijos, gali sumažinti patogeninių mikroorganizmų kiekį (Zhang, Yang & Pruden, 2015, Zhao & Liu, 2019). Dėl efektyvaus dumblo stabilizavimo bei biodujų ar alternatyvios energijos išgavimo galimybės, anaerobinis dumblo pūdymas yra plačiai taikomas daugelyje pasaulio šalių.

Taip pat pūdytas dumblas gali būti deginamas, tokiu būdu dar labiau sumažinamas grynas jo kiekis, degimo metu išsiskyrusi šiluma galėtų būti panaudojama kaip papildomas energijos šaltinis, o gauti pelenai – kaip žaliava (Vamvuka, Alexandrakis & Galetakis, 2019).

1.2.1. Dumblo tankinimas

Dumblo tankinimo tikslas yra sumažinti dumblo tūrį ir pašalinti dumble esantį perteklinį vandenį prieš tolimesnį jo apdorojimą. Mažesnėse nuotekų valyklose, kur dumblas nėra pūdomas, o yra reguliariai išvežamas, dumblo tankinimas sumažina sandėliavimui būtiną vietą bei sandėliavimo ar transportavimo kaštus. Dumblo tankinimo metu sumažėja ne tik dumblo tūris, bet ir padidėja maistinių medžiagų koncentracija, todėl yra pagerinami pūdymo rezultatai ir padidinama biodujų išeiga. Tai taip pat dumblo tankinimas leidžia apdoroti didesnius dumblo kiekius, sumažinti investicijas ir dumblo apdorojimo sistemų dydžius (Hellstedt et al., 2009).

Dumblas yra tankinamas gravitaciniu, mechaniniu ar flotacijos būdu. Flotacijos būdas yra taikomas valant gamybines nuotekas, kai gravitacijos procesas yra neefektyvus dėl nuotekose esančių

produktų, mažinančių dalelių nusodinimo efektyvumą, tokių kaip naftos produktai, riebalai, paviršiaus aktyviosios medžiagos.

1.2.2. Anaerobinis dumblo stabilizavimas

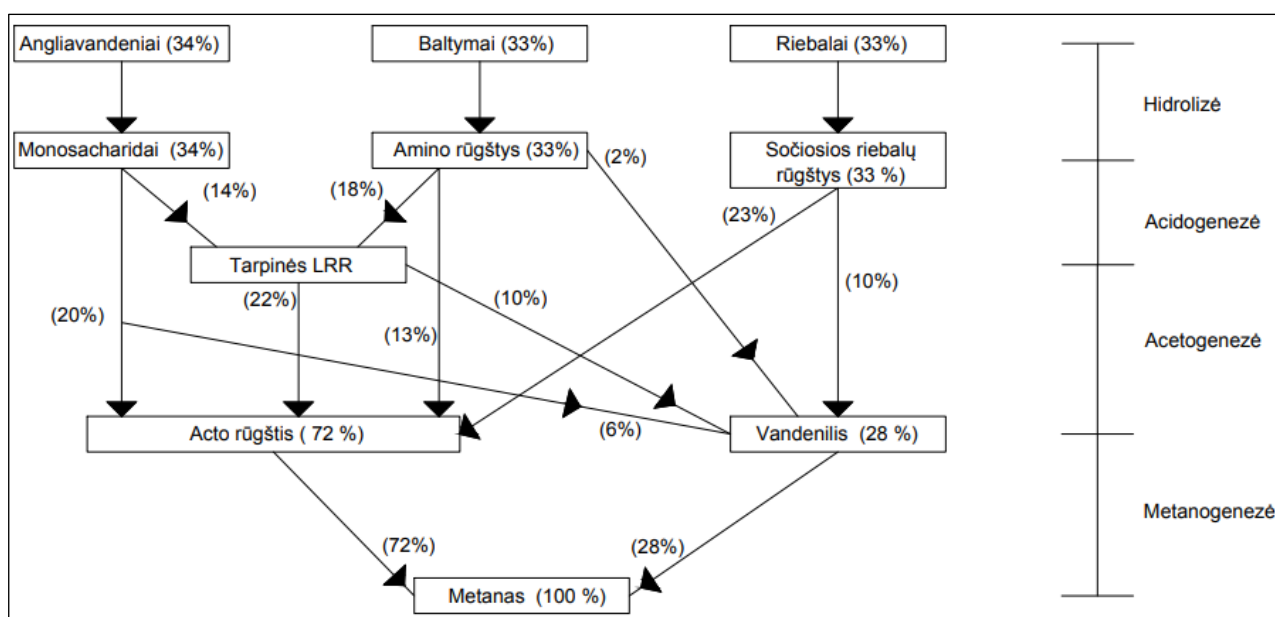
Anaerobinis dumblo stabilizavimas arba pūdyimas – tai dažniausiai taikomas dumblo stabilizavimo metodas, kurio metu dumblo tūris sumažinamas 35–90 % (Kim et al., 2003, Muralikrishna & Manickam, 2017), aukštesni dumblo kiekio mažino rezultatai yra pasiekiami taikant papildomas dumblo pūdyimo procesą gerinančias technologijas. V. Orzi ir kt. (2015) nustatė, kad anaerobinio dumblo stabilizavimo metu taip pat sumažinamas nemalonus dumblo kvapas.

Šio proceso metu bedeguonėje aplinkoje dėl anaerobinių mikroorganizmų gyvybinės veiklos organinės medžiagos yra skaidomos, o galutinis skaidymo produktas yra biodujos, kurių pagrindiniai komponentai yra anglies dioksidas (CO_2) ir metanas (CH_4) (Wilkie, 2005).

Biodujos yra perspektyvus atsinaujinantis energijos šaltinis, kurį galima paversti į elektros ar šilumos energiją, kuri galėtų dalinai aprūpinti nuotekų valymo įrenginius. Dėl šios priežasties, susidarant dideliems dumblo kiekiams anaerobinis pūdyimas yra laikomas vienu iš ekonomiškai efektyviausių dumblo apdorojimo metodų.

Anaerobinio pūdyimo procesą galima suskirstyti į keturias stadijas (1 pav.):

- Hidrolizė;
- Acidogenezė – fermentacija;
- Acetogenezė;
- Metanogenezė.



1 pav. Kompleksinių organinių medžiagų skilimo produktai (Tchobanoglous et al., 2014)

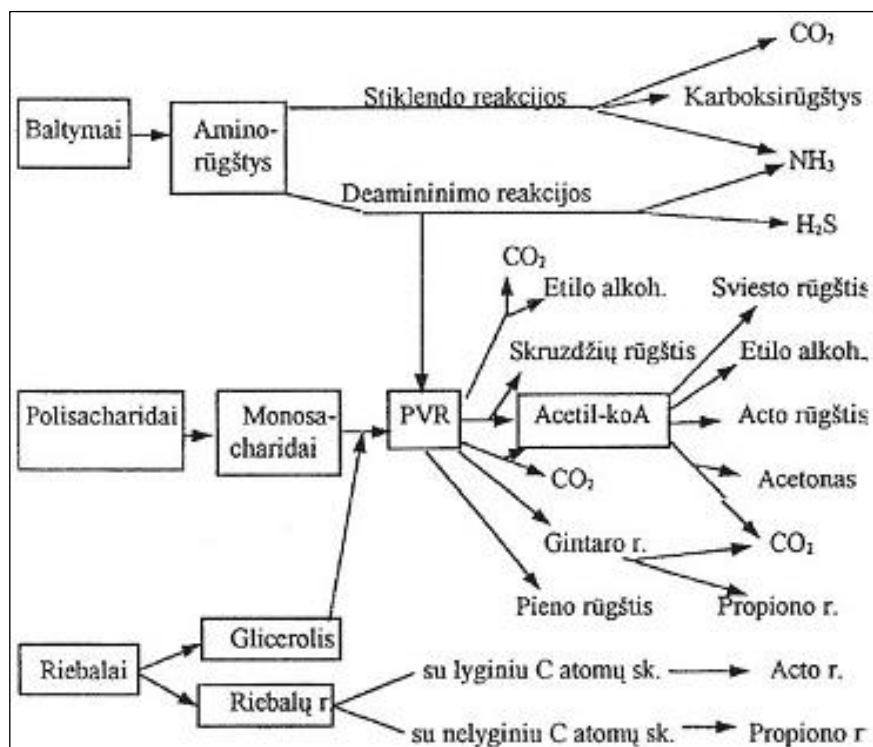
Hidrolizė. Tai yra pirmasis kompleksinių organinių medžiagų skilimo etapas, kurio metu kompleksiniai polimerai, tokie kaip, baltymai, riebalai ir angliavandeniai yra skaidomi į tirpius monomerus tokius kaip, karboksirūgštys, etilo alkoholiai, amoniakas, H_2 ir H_2S . Acto rūgštis sudaro apie 70 % viso rūgščių kiekio, propiono ir sviesto rūgštys – apie 25 %, kitų rūgščių kiekiai yra santykinai maži (Tchobanoglous et al., 2014, van Lier, Mahmoud & Zeeman, 2008). Hidrolizė yra vykdoma obligatinių ir fakultatyvinių anaerobų ekstraląstelinių fermentų.

Acidogenezė. Tai antrasis pūdymo proceso etapas, kuriame hidrolizės etapo metu susidarę paprastieji polimerai yra toliau skaidomi į tarpinius lakiųjų riebalų rūgščių produktus, acetatus, propionatus, anglies dioksidą ir vandenilį. Pasak G. Tchobanoglous ir kt. (2014) ir J. B. van Lier ir kt. (2008), acidogenezės etapo metu paprastieji polimerai gali būti suskaidomi iki tokių lakiųjų riebiųjų rūgščių kaip propiono ir sviesto rūgštis.

Acetogenezė. Tai trečiasis pūdymo etapas, kurio metu acetogeninės bakterijos tarpinius acidogenezės produktus paverčia į vandenilį, acto bei kitas lakiąsias riebalų rūgštis. Šio etapo metu organiniai junginiai jau yra suskaidyti iki monomerų ir gali patekti į ląstelės vidų, todėl prasideda rūgštinis rūgimas (Tchobanoglous et al., 2014, van Lier et al., 2008).

Galutiniai šios stadijos produktai yra CO_2 , H_2S , rūgštys (skruzdžių, acto, sviesto, pieno, propiono), etanolis, metanolis, glicerolis, acetonas, acetatas ir amoniakas. Šių produktų santykis priklauso nuo dumblo sudėties, vyraujančių mikroorganizmų grupių bei aplinkos sąlygų (pH, temperatūros, oksidacinio – redukcinio potencialo). Toliau acetogeninės bakterijos trumpų angliavandenilinių grandinių lakiąsias riebalų rūgštis (*LRR*) ir alkoholį paverčia į acetatą, anglies dioksidą bei vandenilį.

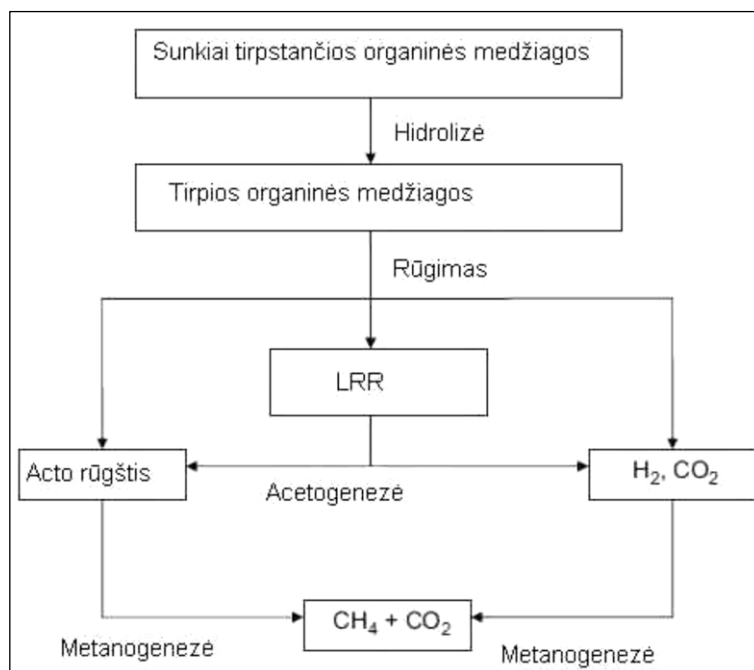
Smulkesnės medžiagos absorbuojamos bakterijų ir yra naudojamos kaip energijos ir maistinių medžiagų šaltinis. Bendra acetogenezės etapo organinių medžiagų skaidymo schema pateikta 2 paveiksle.



2 pav. Rūgštinio rūgimo stadijos organinių medžiagų skaidymo schema (Beržinskienė, 1999)

Metanogenezė. Tai ketvirtasis pūdymo proceso etapas, kuris yra atliekamas archėjų domeno mikroorganizmų, žinomų kaip metanogenų (Eme & Doolittle, 2015). Metanogenai – tai mikroorganizmai, kurie anglies dioksidą ir LRR paverčia į metaną ir yra skirstomi į dvi grupes: *aceticlastic methanogens*, kurie skaido acetatą į metaną ir anglies dioksidą ir *hydrogenotrophic methanogens*, jie vartoja vandenilį ir anglies dioksidą, kurį paverčia į metaną. Metanogeniniai mikroorganizmai pasižymi lėtesniu augimu nei kiti mikroorganizmai, dalyvaujantys kituose pūdymo etapuose, todėl šie mikroorganizmai yra jautresni aplinkos sąlygų pokyčiams, tokiems kaip, pH ir šarmingumo, temperatūros pasikeitimai, hidraulinei išbuvimo trukmei bei organinių medžiagų išbuvimo trukmei.

Staigus aplinkos sąlygų kitimas pūdymo procese lemtų metanogenezės proceso sulėtėjimą, lyginant su acetogenezės procesu, todėl padidėję vandenilio ir įvairių rūgščių kiekiai lemtų staigų pH rodiklio sumažėjimą. Jei pūdymo procesas nestabilizuojamas laiku, visas procesas sutrinka ir pasiekiami prasti pūdymo rezultatai (Turovskiy & Mathai, 2006). Acetogeninių ir metanogeninių bakterijų vykdomų procesų ryšys pateiktas 3 paveiksle.



3 pav. Acetogeninių ir metanogeninių bakterijų vykdomų procesų ryšys (Scragg, 2005)

Stabiliai veikiančiame pūdytuve abu acetogenezės ir metanogenezės etapai vyksta vienu metu, tarp acetogeninių ir metanogeninių mikroorganizmų yra išlaikoma simbiozė. Karboksirūgštys, susidariusios trečioje pūdymo stadijoje, yra suvartojamos metanogeninių mikroorganizmų, todėl šių rūgščių koncentracijos nuotekų dumble yra mažai kintančios. Mikroorganizmų simbiozė ir ekologinė pusiausvyra pūdytuve palaikoma tik esant abiejų aptariamų mikroorganizmų grupių biologiniam gausumui. Dėl lėtesnio archėjų dauginimosi ir didesnio jautrumo lyginant su acetogeninėmis bakterijomis, būtina sudaryti palankesnes sąlygas jų vystymuisi (Khan et al., 2018).

1.2.3. Veiksniai, turintys įtakos dumblo pūdymo procesui

Pasak S. Jain'o, Sh. Jain'o, I. T. Wolf'o, J. Lee and Y. W. Tong'o (2015), pagrindiniai aplinkos veiksniai, darantys įtaką anaerobinio stabilizavimo procesui, yra:

- Temperatūra;
- pH ir šarmingumas;
- Oksidacijos – redukcijos potencialas;
- Toksinį poveikį turinčių metalų kiekis dumble.

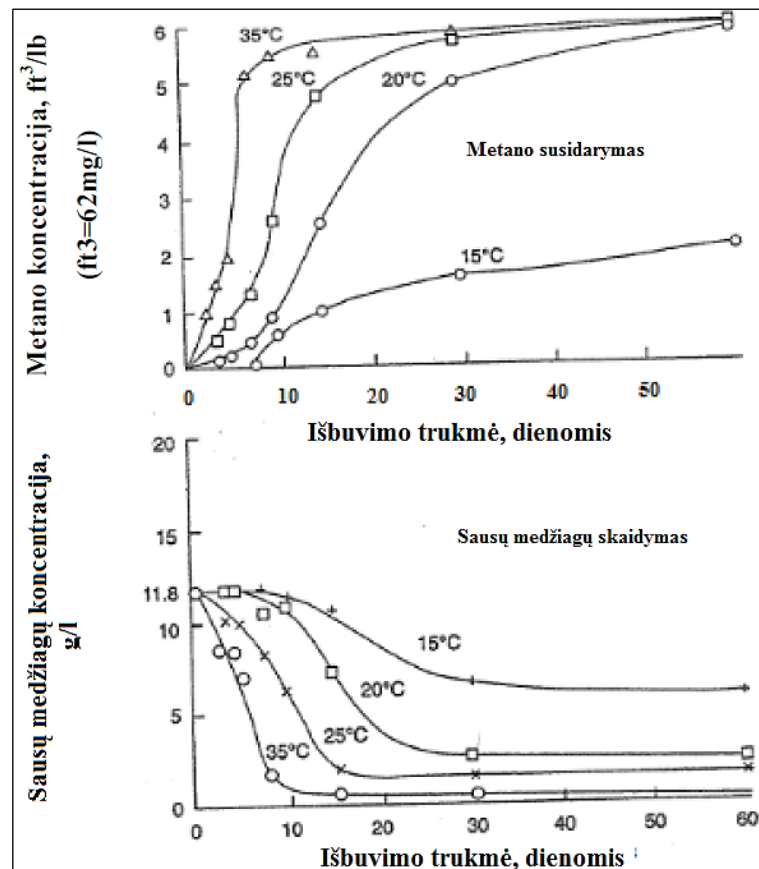
Pagrindiniai technologiniai parametrai, darantys įtaką anaerobinio stabilizavimo procesui, pasak S. Jain'o ir kt. (2015), yra:

- Organinių medžiagų išbuvimo trukmė;
- Hidraulinė išbuvimo trukmė;
- Faktinė dumblo apkrova.

- **Temperatūra**

Temperatūra turi didelę įtaką mikroorganizmų gyvybinės veiklos procesams: dauginimosi ir augimo, medžiagų skaidymo bei mitybos laikui. Metaną gaminantys mikroorganizmai yra ypač jautrūs temperatūros pokyčiams, todėl būtina palaikyti pastovią temperatūrą pūdytuve, tam, kad būtų išlaikytas stabilus biodujų išgavimas.

Temperatūros įtaka sausų medžiagų skaidymui ir metano gavybai pateikta 4 paveiksle.

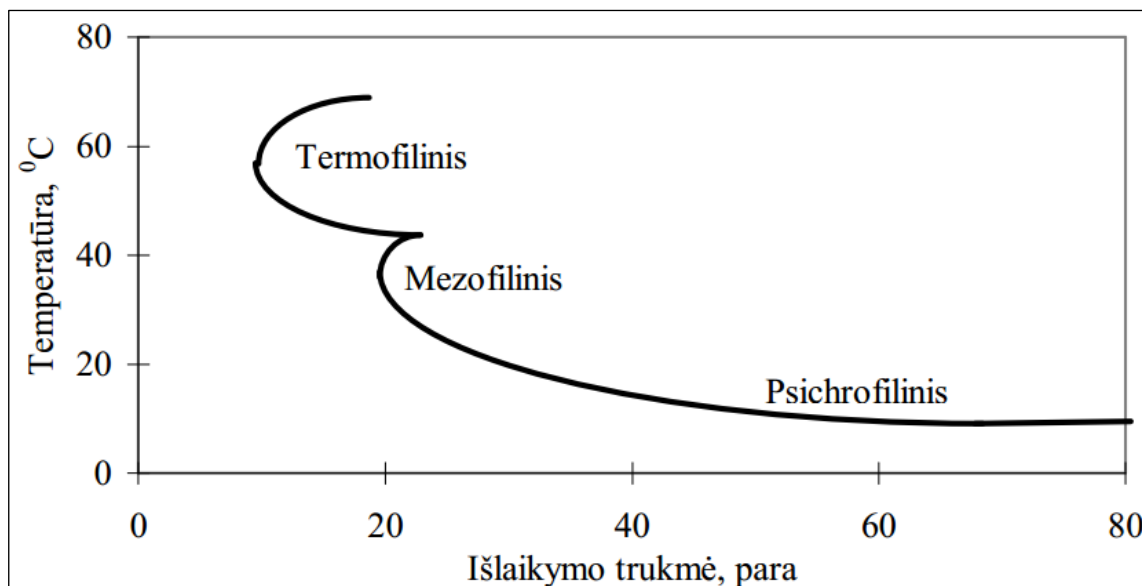


4 pav. Temperatūros ir išbuvimo trukmės įtaka metano susidarymui ir sausųjų medžiagų skaidymui (Turovskiy & Mathai, 2006)

Iš 4 paveikslo matyti, kad efektyviausia metano gavyba nustatyta esant 37 °C temperatūrai. Staigūs temperatūros pokyčiai turėtų neigiamos įtakos pūdymo rezultatams, todėl norint užtikrinti stabilų procesą rekomenduojama, kad temperatūros pokyčiai nebūtų didesni nei ± 1 °C/d. Pasak P. A. Vesilind (2003), temperatūros pokytis turėtų būti ne didesnis nei 0,5 °C/d, kuris gali įvykti dėl naujo dumblo padavimo ar dumblo apytakos pūdymo sistemoje.

Anot G. D. Gebreyesus'o and P. Jenicek'o (2016), pūdymo procesas vyksta stabiliau esant mezofilinėms sąlygoms, tačiau mezofilinis procesas yra jautrus temperatūros ir apkrovos svyravimams. Temperatūros požiūriu procesai klasifikuojami į tris grupes pagal temperatūrą (5 pav.): psichrofilinį (10–25 °C), mezofilinį (25–40 °C) ir termofilinį (40–55 °C).

Kaip jau buvo minėta, pūdymo procesą vykdančys mikroorganizmai yra jautrūs temperatūros pokyčiams, nes pastarieji gali sutrikdyti biodujų gamybą ir parūgštinti substratą (sumažinti pH). Rekomenduojama, kad temperatūros pokyčiai neviršytų ± 2 °C/h – esant psichrofiliniam režimui, ± 1 °C/h – mezofiliniam režimui ir $\pm 0,5$ °C/h – termofiliniam režimui (Masse D. I. & Masse, 2001).



5 pav. Laiko, per kurį suskaidoma organinė medžiaga, priklausomybė nuo temperatūros (Masse D. I. & Masse, 2001)

Aukštesnė nei 25 °C dumblo temperatūra turi teigiamos įtakos mikroorganizmų aktyvumui: pagreitina skaidymo reakcijų trukmes bei suintensyvina mikroorganizmų augimą.

Pasak S. Wang'o ir kt. (2019), pūdymo procesas vyksta stabiliai ne žemesnėje kaip 25 °C temperatūroje. Dumblo pūdymo procesas vyksta efektyviausiai esant 35–38 °C dumblo temperatūrai, kuomet išsiskiria didžiausias biodujų kiekis ir pasiekiamas didžiausias metano kiekis jose. Sumažinus dumblo temperatūrą nuo 35 iki 30 °C biodujų susidarymas sumažėja vidutiniškai 20 %, o metano kiekis – 5 %, tačiau sumažinus dumblo temperatūrą nuo 35 iki 25 °C biodujų susidarymas vidutiniškai sumažėtų 40 %, o metano kiekis jose – 10–15 %. Esant 20 °C pūdymo procese dalyvaujančių mikroorganizmų kiekis ir įvairovė sparčiai mažėja bei susidaro 2 kartus mažesnis biodujų ir metano kiekis.

- **Vandenilio jonų koncentracija (pH) ir šarmingumas**

Metanogeniniai mikroorganizmai yra jautriausi pH pokyčiams, o pH reikšmė turi būti palaikoma tarp 6 ir 8. Pasak G. Tchobanoglous ir kt. (2014), palankiausios sąlygos yra pH reikšmei esant tarp 6,8 ir 7,8. Acetogenezės etape susidariusios rūgštys sumažina pH, todėl sutrikus balansui tarp metanogenezės ir acetogenezės procesų ir pH reikšmei nukritus žemiau nei 6,8 metanogenezė sustoja arba tampa neefektyvi.

Stabiliam pūdymo procesui užtikrinti bendras terpės šarmingumas turi būti nuo 2000 iki 3500 mg/l pagal CaCO_3 (Wastewater Engineering, 2014). Šarmingumas nulemia terpės karbonatinę pusiausvyrą, pasak T. Fenchel'o, G. M. King'o and T. H. Blackburn'o (2012), šarmingumas priklauso nuo CO_2 koncentracijos biodujose, kuri yra gaminama acetogenezės ir metanogenezės procesų metu. Kuo aukštesnė substrato pH rodiklio reikšmė, tuo yra didesnė karbonatų koncentracija bei mažesnis anglies dioksido kiekis biodujose. Jei terpėje esančių karbonatų koncentracija sumažės iki 1000 mg/l pagal CaCO_3 , pH rodiklio reikšmė pradės mažėti ir procesas bus sutrikdytas. Geriausias būdas pūdytuve pakelti pH yra papildomai dozuoti natrio hidrokarbonatą arba natrio šarmą. Kalkės taip pat gali būti dozuojamos šarmingumui kelti, tačiau jos gali reaguoti su hidrokarbonatais ir gali suformuoti netirpius kalcio karbonatus (Turovskiy, 2006).

- **Oksidacijos – redukcijos (Redox) potencialas**

Oksidacijos – redukcijos potencialas (ORP) – parametras, kitaip apibūdinamas, kaip dumblo pūdymo aplinkos sąlyga, nuo kurios priklauso visi dumblo pūdymo procesai. Redukcijos – oksidacijos potencialas apibūdina tirpalo pajėgumą atiduoti ir prisijungti elektronus ir yra proporcingas ištirpusio deguonies kiekiui dumble, kuo žemesnė ORP reikšmė, tuo mažiau ištirpusios deguonies yra tirpale. ORP reikšmė gali būti efektyvi pūdymo proceso reguliavimo priemonė, kurios stebėjimas leistų pagerinti gaunamų biodujų kokybę, mažinant vandenilio sulfido koncentraciją jose (Nghiem, Manassa, Dawson & Fitzgerald, 2014). Įprastai žemos ORP reikšmės identifikuoja vyraujančią anaerobinio stabilizavimo proceso stadiją.

ORP efektyviam pūdymo procesui turi būti tarp -175 ir -400 mV, tam, kad prasidėtų metanogenezė, kurios metu LRR gali būti suvartotos metanogeninių mikroorganizmų, metano gamybai (Inniss, 2005). ORP reikšmės pateiktos 4 lentelėje.

4 lentelė. ORP reikšmės (Higgins, 2013)

Pūdymo stadija	Oksidacijos redukcijos potencialo (ORP) reikšmė, mV
Hidrolizė	(-50)–(-225)
Acedogenezė	(-100)–(-225)
Acetogenezė	(-100)–(-250)
Metanogenezė	(-175)–(-400)

ORP yra įvardijamas kaip universalus parametras, nes tai yra pirmasis rodiklis sureaguojantis į aplinkos ar mikroorganizmų veiklos pokyčius. Pasak M. H. Gerardi (2007), ORP pokytis didesnis nei 10 mV per parą identifikuoja sistemos sutrikimą.

Efektīvus pūdygo procesas pasiekiamas esant -200 ORP reikšmei, nes esant tokioms sąlygoms išlaikomas tinkamas balansas tarp vykstančių procesų. Tačiau kuo žemesnė ORP reikšmė, tuo efektyvesnis organinių medžiagų virsmas į biodujas. Optimaliausios ORP reikšmės metanogenezės procesui yra -335 ± 30 mV (Vongvichiankul, Deebao & Khongnakorn, 2017).

- **Toksinį poveikį turintys metalai**

Toksinį poveikį turintys metalai tokie kaip, chromas, cinkas, kadmio, kobaltas, nikelis ir švinas, neigiamai veikia mikroorganizmų veiklą. Paprastai jie patenka į pūdytuvus dėl gamybinių nuotekų ir kitų teršalų patekimo į nuotekų valyklas. Pagal tokinį poveikį turinčius metalus dumblas yra skirstomas į tris atskiras kategorijas (5 lentelė).

5 lentelė. Dumblo skirstymas į kategorijas pagal sunkiųjų metalų koncentraciją (LAND 20-2005 „Nuotekų dumblo naudojimo tręsimui bei rekultivavimui reikalavimai“)

Dumblo kategorija	Sunkiųjų metalų koncentracija, mg/kg						
	<i>Pb</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Hg</i>
I	<140	<1,5	<140	<75	<50	<300	<1,0
II	140-750	1,5-20	140-400	75-1000	50-300	300-2500	1,0-8,0
III	>750	>20	>400	>1000	>300	>2500	>8,0

Dumblo pūdygo metu dėl toksinių metalų gali išsiskirti dideli amoniako kiekiai, kurie gali būti toksiški dumble esantiems ir pūdygo procesą atliekantiems mikroorganizmams. Amoniako koncentracija dumble neturėtų viršyti 1000 mg/l, kitaip jis gali tapti toksišku (Turovskiy & Mathai, 2006).

- **Organinių medžiagų išbuvimo trukmė ir hidraulinė išbuvimo trukmė**

Išbuvimo trukmė turi užtikrinti, kad mikroorganizmai spės suskaidyti organines medžiagas esančias dumble.

- Organinių medžiagų išbuvimo trukmė arba dumblo amžius – tai vidutinis organinių medžiagų išbuvimo laikas pūdytuve, per kurį jos gali būti absorbuotos pūdytuve esančiais mikroorganizmais.

- Hidraulinė išbuvimo trukmė – vidutinis laikas, kurį dumblas išbūna pūdytuve.

Tirpių organinių medžiagų išbuvimo trukmė (paromis) gali būti apibrėžta kaip santykis tarp organinių medžiagų masės (kg BSM) reaktoriuje ir patiektų organinių medžiagų masės per parą (kg BSM/d). Hidraulinė išbuvimo trukmė (paromis) yra santykis tarp dumblo tūrio (m³) reaktoriuje ir patiekto dumblo tūrio per parą (m³/d). Jei nėra taikomas dalies pūdyto dumblo grąžinimas į pūdygo

procesą, tai hidraulinė išbuvimo trukmė yra lygi organinių medžiagų išbuvimo trukmei (Dauknys, 2011).

Dumblo amžius yra vienas iš pagrindinių technologinių parametrų, turinčių įtakos pirminio dumblo hidrolizės procesui, dėl to, kad apibrėžia fermentacinių organizmų grupių augimą sistemoje. Kuo trumpesnis dumblo amžius, tuo didesnis fermentacijos procese dalyvaujančių bakterijų kiekis bus išplautas iš sistemos ir nebus palaikomas tinkamas bakterijų kiekis, kuris suformuos lakiąsias riebalų rūgštis. Kuo ilgesnis dumblo amžius, tuo daugiau metaną gaminančių mikroorganizmų yra dumble, dėl to pūdymo procesas gali prasidėti greičiau (Rabinowitz et al., 2011).

Visi anaerobinio stabilizavimo etapai (hidrolizė, acidogenezė, acetogenezė ir metanogenezė) tiesiogiai priklauso nuo organinių medžiagų išbuvimo trukmės pūdytuve. Jei išbuvimo trukmė bus per trumpa, pūdymo procese dalyvaujantys mikroorganizmai nesugebės efektyviai daugintis, nes negalės efektyviai įsisavinti organinių medžiagų, esančių dumble, ir stabilizavimo procesas nevyks arba bus neefektyvus. L. Appels'as, J. Baeyens'as, J. Degreve and R. Dewil'as (2008) teigia, kad stabilus dumblo pūdymo procesas prasideda 8–10 parą ir būna efektyvus 15–20 parų. Siekiant gauti aukščiausius pūdymo rezultatus rekomenduojama organinių medžiagų išbuvimo trukmė yra 20 parų.

Pasak B. Matuzevičiaus (1996), taikant mezofilinį dumblo pūdymą, rekomenduojama palaikyti pastovią 15–20 parų išbuvimo trukmę, o taikant termofilinį dumblo pūdymo metodą – 7–10 parų.

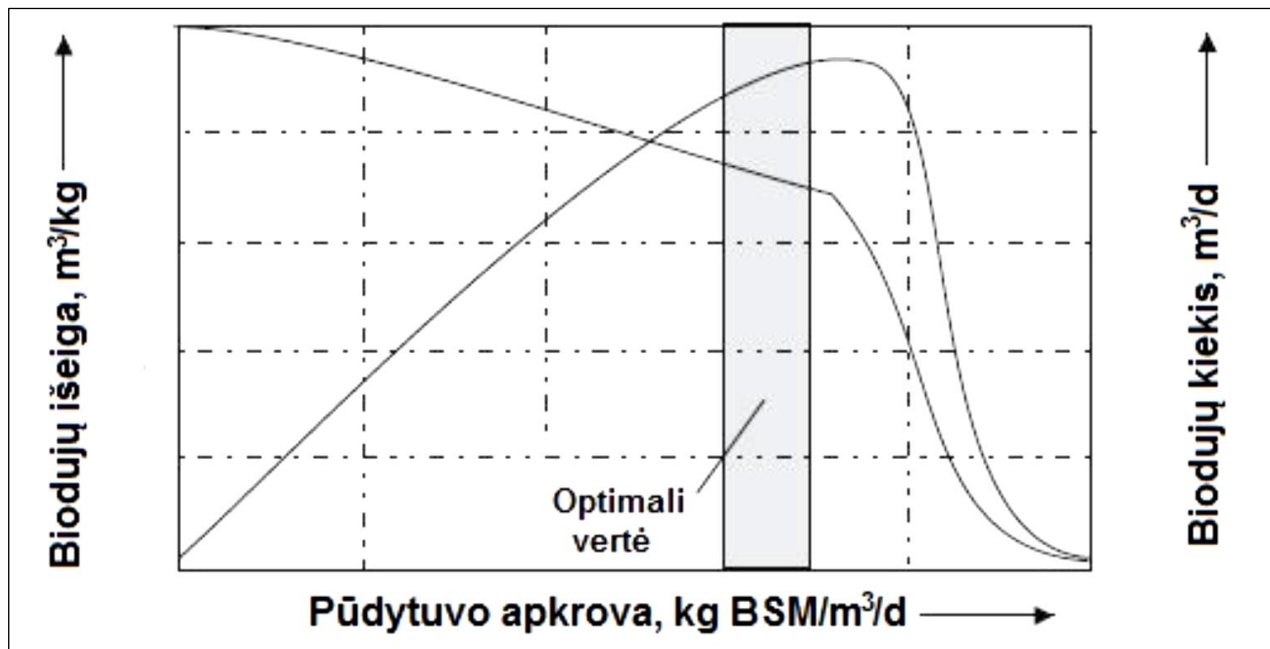
- **Faktinė dumblo apkrova ir sausų medžiagų koncentracija**

Faktinė dumblo apkrova yra dumblo kokybę įvardijanti charakteristika, įvertinama kaip bepelenių medžiagų koncentracijos santykis dumblo pūdytuvo tūriui per parą. Ryšys tarp faktinės dumblo koncentracijos, hidraulinės išbuvimo trukmės ir faktinės dumblo apkrovos pateiktas 6 lentelėje. Nuo bepelenių medžiagų koncentracijos dumble priklauso dumblo kiekio sumažėjimas, BSM suskaidymo efektyvumas, biodujų kokybė ir išeiga.

6 lentelė. Ryšys tarp dumblo koncentracijos, hidraulinės išbuvimo trukmės ir faktinės dumblo apkrovos (Tchobanoglous et al., 2014)

Dumblo koncentracija pagal SM, %	Faktinė dumblo apkrova, kg BSM/m³/d			
	<i>10 d</i>	<i>12 d</i>	<i>15 d</i>	<i>20 d</i>
2	1,4	1,2	0,95	0,70
3	2,1	1,8	1,4	1,1
4	2,9	2,4	1,9	1,4
5	3,6	3,0	2,4	1,8
6	4,3	3,6	2,9	2,1
7	5,0	4,2	3,3	2,5
8	5,7	4,8	3,8	2,9

Pasak G. Tchobanoglous ir kt. (2014), efektyvioms pūdytuvo darbo sąlygoms palaikyti, turinė pūdytuvų apkrova turi būti 1,6–4,8 kg BSM/m³/d. Anot D. Deublein'o and A. Steinhauser'io (2011), taupant eksploatacijos kaštus, pūdytuvo apkrova turėtų būti kaip įmanoma didesnė, tačiau efektyviai biodujų gamybai užtikrinti rekomenduojama taikyti (1–3 kg BSM/m³/d) pūdytuvo apkrovą (6 pav.)



6 pav. Optimalios pūdytuvo apkrovos įvertinimas (Deublein & Steinhauser, 2011)

Dumblo tirštumas gali apsunkinti ir dumblo palaikymą suspenduotoje formoje. K. F. Adekunle and J. A. Okolie (2015) teigia, kad optimaliausia dumblo koncentracija pagal SM pūdytuve turėtų būti nuo 4 iki 9 %. Biodujų susidarymas stipriai sumažėja esant daugiau nei 12 % bepelenių sausų medžiagų koncentracijai dumble (Deublein & Steinhauser, 2011).

Anaerobinio dumblo pūdymo privalumai:

- Dumblo tūrio sumažinamas iki 90 % (Klinghoffer & Castaldi, 2013).
- Dėl sumažėjusio dumblo kiekio, sumažėja ir tolimesnio dumblo utilizavimo kainos.
- Sunaikinama dalis patogeninių mikroorganizmų.
- Dumble esantis fosforas išsiskiria į dumblo vandenį, todėl yra sumažinimas fosforo kiekis dumble ir sumažinama biogeninė paviršinių vandens telkinių tarša.
- Proceso metu susidaro biodujos – atsinaujinančios energijos šaltinis, kuris gali būti panaudotos pūdytuvų ir kitų nuotekų valyklos įrenginių eksploatacijai ar elektros gamybai, kuria galima aprūpinti kitus energijos reikalaujančius objektus.
- Anaerobinis pūdyimas yra svarus dumblo utilizavimo metodas, kurio metu į aplinką neišleidžiamos kenksmingos dujos ar medžiagos.

Anaerobinio dumblo pūdymo trūkumai:

- Žemas *BSM* suskaidymo efektyvumas (30–50 %) ir ilga dumblo pūdymo trukmė (15–30 dienų).
- Efektyvaus pūdytuvų darbo palaikymas yra labai sudėtingas, nes procese dalyvaujantys mikroorganizmai yra ypač jautrūs aplinkos pokyčiams, todėl reikalingas pastovus proceso kontroliavimas tam, kad būtų galima išvengti bet kokių proceso sutrikimų.
- Reikalauja didelių investicijų, dėl didelių dumblo kiekių yra reikalingi didelio tūrio pūdytuvai, į kuriuos sistemingai turi būti tiekiamas dumblas, pastoviai maišoma dumblo suspensija ir palaikoma pastovi temperatūra.
- Biodujų gavybos metu susidaro vandenilio sulfidas, nemalonų kvapą ir pavojų sveikatai keliančios dujos, kurios turi būti pašalintos iš biodujų tam, kad būtų panaudotos energetikoje.
- Anaerobinio stabilizavimo proceso metu formuojasi struvitas ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) ar kiti panašūs mineralai, kurie kaupiasi ant vamzdžių sienelių, siurblių bei kitos įrangos paviršių. Tai turi neigiamos įtakos hidrauliniams sistemos parametrams bei įrangos ilgaamžiškumui. Taip vyksta todėl, kad pūdymo metu skylant medžiagoms atpalaiduojami magnis, amonis ir fosfatai.

1.2.4. Veiksnių, turinčių įtakos dumblo pūdymo procesui, apibendrinimas

Tam kad pūdymo procesas vyktų stabiliai ir būtų pasiekiami aukšti dumblo pūdymo rezultatai rekomenduojama dumblo pūdymo procese išlaikyti šiuos parametrus:

- 35–38 °C laipsnių temperatūrą, kurios svyravimas neviršytų ± 1 °C temperatūros pokyčio per valandą;
- pH rodiklio reikšmė turėtų būti tarp 6,8 ir 7,8, o šarmingumas nuo 2000 iki 3500 mg/l pagal $CaCO_3$;
- Organinių medžiagų išbuvimo trukmė pūdytuve turėtų būti ne mažesnė kaip 20 parų;
- Faktinė dumblo apkrova turėtų būti tarp 1,6 ir 4,8 kg *BSM*/m³/d;
- Pūdomo dumblo koncentracija pagal *SM* turėtų būti nuo 4 iki 9 %.

1.3. Metalų druskų ir reagentų poveikis anaerobiniam dumblo pūdymui

Anaerobinio dumblo pūdymo tyrimai taikant *Al* ir *Fe* druskas literatūroje yra plačiai aprašyti, dalis tyrimų rezultatų pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. Anaerobinio dumblo pūdymo įterpiant aliuminio/geležies druskas ankstesnių tyrimų rezultatai (Smith & Carliell-Marquet, 2009)

Tyrėjas	Dumblo rūšis	Dozuojamas reagentas	Eksperimento sąlygos	Gautas efektas
Rudolfs and Setter (1931)	Pirminis dumblas	<i>Fe</i> druska	Laboratorinis stendas	Blogesnis dumblo pūdymas, 50 % <i>BSM</i> nesuskaidė
Rudolfs et al. (1932)	Pirminis dumblas	<i>Fe</i> ir <i>Al</i> druskos	Laboratorinis stendas	Lėtesnis <i>BSM</i> suskaidymas, palyginus su kontroliniu
Grigoropoulos et al. (1971)	Perteklinis veiklusis dumblas	<i>Al</i> druska	Laboratorinis anaerobinio pūdymo įrenginys	<i>Al</i> nėra toksiškas metanogeninėms bakterijoms
O'Shaughnessy et al. (1974)	Perteklinis veiklusis dumblas	<i>Al</i> druska	Anaerobinis pūdytuvas	Dujų kiekis toks pat kaip ir kontroliniame pūdytuve
Jack et al. (1976)	Pirminis dumblas	<i>Fe</i> druska dozuojama nuotekų valykloje	Laboratorinis stendas	Lėtesnis <i>BSM</i> suskaidymas
Emig (1979)	Pirminis dumblas	<i>Al</i> druska dozuojama nuotekų valykloje	Anaerobinis pūdytuvas	Blogesnis pūdymo efektas
Dentel ir Gosset (1982)	Pirminis dumblas	<i>Al</i> ir <i>Fe</i> druskos	Laboratorinis stendas	21–32 % sumažėjo biodujų išsiskyrimas iš paduotų <i>BSM</i>
Kindzierski ir Hrudey (1986)	Perteklinis veiklusis dumblas	<i>Al</i> ir <i>Fe</i> druskos	Laboratorinis stendas	Pablogėjo <i>BSM</i> suskaidymas
Ghyoot ir Verstraete (1997)	Pirminis dumblas	<i>Fe</i> druska	Nuotekų valyklos sąlygomis	Sumažėjo <i>BSM</i> suskaidymas
Jonson et al. (2003)	Perteklinis veiklusis dumblas	<i>Fe</i> druska	Laboratorinis stendas	32 % sumažėjo biodujų kiekis
Smith (2006)	Perteklinis veiklusis dumblas	<i>Fe</i> druska	Laboratorinis stendas	Sumažėjo biodujų kiekis
Smith ir Carliell-Marquett (2008)	Perteklinis veiklusis dumblas	<i>Fe</i> druska	Laboratorinis stendas	12 % sumažėjo biodujų kiekis ir 4–7 % <i>CH₄</i>

Iš 7 lentelėje pateiktų tyrimų rezultatų, galima pastebėti, jog metalų taikymas gali turėti neigiamos įtakos dumblo pūdymui. Literatūroje teigiama, kad metalų druskų perdozavimas paspartina rūgštis gaminančių bakterijų dauginimąsi, todėl nukrenta pūdymo dumblo pH, dėl ko sumažėja pūdymo procese dalyvaujančių mikroorganizmų aktyvumas. Taip pat surišus per didelius biologiškai skaidomo fosforo ir geležies kiekius, atsiranda šių medžiagų trūkumas mikroorganizmų gyvybinei veiklai palaikyti, todėl sulėtėja mikroorganizmų aktyvumas (Smith & Carliell-Marquet, 2009).

Pasak S. Ofverstrom (2014), geležies chloridas yra plačiai naudojama druska, kuri sumažina vandenilio sulfido koncentraciją biodujose ir struvito susidarymą, bet sumažina fosfatų šalinimą pūdamą dumblą anaerobiniu būdu. Taip pat S. Ofverstrom, R. Dauknio ir I. Sapkaitės (2011) teigimu, įterpus geležies chloridą į dumblo pūdymo procesą biodujų išeiga sumažėja vidutiniškai 30 %.

1.3.1. Geležies junginių taikymas dumblo pūdyme

Dėl sudėtingesnės aliuminio gavybos bei nuolat kylančios jo kainos geležies druskos ir junginiai yra vis dažniau naudojami kaip nuotekų valymą bei anaerobinį dumblo stabilizavimą gerinančios medžiagos ar reagentai.

M. R. Al Mamun'as (2015) savo tyrime nustatė, kad įterpus 90 % koncentracijos geležies oksido adsorbento į pūdymo procesą, galima sumažinti H_2S koncentraciją biodujose iki 95 %. Tai patvirtina ir T. Shirai ir kt. (2018) teigdamas, kad geležies oksido miltelių įterpimas į pūdymo procesą sumažina H_2S koncentraciją iki 93 %. Toks rezultatas anot mokslininkų yra geresnis nei įprastai naudojamų reagentų. Vandenilio sulfido šalinimas iš pūdymo biodujų ne tik pagerina biodujų susidarymą, bet ir prailgina technologinės įrangos tarnavimo laiką, kadangi ši medžiaga spartina metalų koroziją.

Tyrimai rodo, jog geležies junginiai, tokie kaip, oksidai ir hidroksidai, paspartina organinių atliekų skaidymą ir virsmą į biodujas. Taip pat geležies junginiai gali praturtinti bei teigiamai diversifikuoti dumble gyvenančias mikroorganizmų rūšis. J. Cheng'as ir kt. (2020), į dumblo pūdymo procesą įterpęs surūdijusias geležies drožles nustatė, jog susidarę geležies hidroksidai ($FeOOH$) pagreitina mikroorganizmų augimą, dėl to ir pūdymo procesas buvo spartesnis. Taip pat surūdijusių geležies drožlių įterpimas padidino BSM suskaidymą iki 36 %, todėl metano išeiga buvo 40 % didesnė, o vandenilio sulfido koncentracija sumažėjo iki 3 kartų. Tuo tarpu G. C. Agani ir kt. (2017) įrodė, jog geležies oksido miltelių įterpimas padidina metano išeigą iki 78 %, sumažina dumblo vandens $ChDS$ koncentraciją iki 23 % ir $PO_4^{3-}P$ koncentraciją dumblo vandenyje iki 18,5 %.

1.4. Biodujos, jų gavyba ir kokybė

Biodujos – tai biomasės ar biologiškai skaidomų atliekų anaerobinio proceso vykstančių procesų galutinis produktas. Jos susidaro organinėms medžiagoms skylant uždaroje aplinkoje, neturinčioje sąlyčio su atmosferos oru. Biodujos yra vienas perspektyviausių atsinaujinančios energijos šaltinių, kuris puikiai atitinka pagrindinį žiedinės ekonomikos principą – atlieką paverčiant naudinga žaliava. Biodujos gali būti verčiamos į elektros ir šiluminę energiją kogeneracinėse jėgainėse, po tinkamo apdorojimo biodujos gali būti tiesiogiai tiekiamos į gamtinių dujų tinklus, panaudotos kaip kuras transportui ar kaip žaliava chemijos pramonėje.

1.4.1. Biodujų kokybė

Anaerobinio puvimo metu susidaro įvairių dujų mišinys, kuriame pagrindiniai komponentai yra metanas (50–80 %) ir anglies dioksidas (20–50 %), taip pat biodujose galima aptikti mažas anglies monoksido (CO), dujinio azoto (N_2), vandenilio sulfido (H_2S) ir deguonies (O_2) koncentracijas bei

kitų dujų pėdsakų (Monnet, 2003, Chen, Ramirez, Vinh & Rodrigue, 2015). Tipinė biodujų sudėtis pateikta 8 lentelėje, o pagrindinės biodujų ir jų komponentų savybės – 9 lentelėje.

8 lentelė. Tipinės biodujų sudėtis (Chen et al., 2015)

Komponentas	Gyvulininkystės atliekos	Sąvartynai	Nuotekų dumblas
Metanas	50–80	50–80	50–70
Anglies dioksidas	30–50	20–50	30–50
Vandenilio sulfidas	0,70	0,1	0,80
Vandenilis	0–2	0–5	0–2
Azotas	0–1	0–3	0–1
Degunio	0–1	0–1	0–1
Anglies monoksidas	0–1	0–1	0–1
Ir kiti	Nereikšmingi kiekiai	Nereikšmingi kiekiai	Nereikšmingi kiekiai

9 lentelė. Pagrindinės biodujų savybės (Zhang, 2010, Chen et al., 2015)

Savybė ir mato vienetas	Komponentai				Biodujos (60 % CH_4 + 40 % CO_2)
	CH_4	CO_2	H_2	H_2S	
Šiluminė vertė, MJ/m ³	37,7	-	10,8	22,8	22,6
Užsiliepsnojimo temperatūra, °C	650–750	-	530–590	290–487	650–750
Dujų užsiliepsnojimo ore ribinės koncentracijos, %	5–15	-	4–74	4–42	6–12
Tankis, kg/m ³	0,72	1,98	0,09	1,54	1,2
Kritinė temperatūra ¹ , °C	-82,5	31	-	100	-82,5
Kritinis slėgis ² , bar	46	73	13	89	73–89

Biodujų energetinė vertė tiesiogiai proporcinga metano kiekiui biodujose. Kadangi pagrindinės medžiagos sudarančios biodujas yra metanas ir anglies dioksidas, nefiltruotų biodujų deginimas nėra toks efektyvus, kaip grynojo metano deginimas. Biodujos, kuriose metano kiekis yra didesnis nei 55 %, yra laikomos geros kokybės biodujomis ir vertingu energijos šaltiniu (Budrys, 2006).

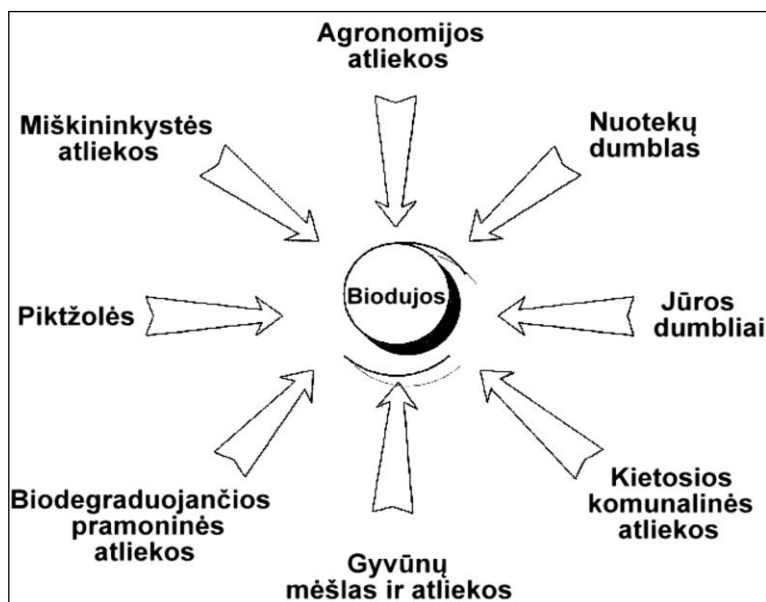
¹ Kritinė temperatūra – žemiausia temperatūra, kurioje dujos dar yra dujinėje būsenoje. Esant žemesnei temperatūrai nei kritinė – dujos virsta skysčiais.

² Kritinis slėgis – maksimalus slėgis, kuriame dujos dar yra dujinėje būsenoje. Esant aukštesniam slėgiui nei kritinis – dujos virsta skysčiu.

Metanas yra bekvapis, netoksiškas ir lengvesnis už orą. Deginamas metanas virsta anglies dioksidu ir vandens garais, todėl yra laikomas švaria energijos gavimo rūšimi. Degimo metu nesusidaro jokių kitų atliekų, darančių neigiamą įtaką atmosferai ar klimato kaitai. Be to, renkantis biodujas, kaip alternatyvų energijos šaltinį, yra mažinamas „šiltnamio efektas“ (Abraham, Ramachandran & Ramalingam, 2007).

1.4.2. Biodujų gavyba

Biodujos gali būti gaminamos iš įvairiausios kilmės organinių atliekų, susidarančių žemdirbystėje, gyvulininkystėje, komunalinių atliekų, nuotekų dumblo ir kitų organinės kilmės medžiagų. Biodujų gavybai naudojamos žaliavos pateiktos 7 paveiksle.



7 pav. Organinės kilmės atliekos, kurias skaidant susidaro biodujos (Abbasi, Tauseef & Abassi, S. A., 2012)

Efektyviausia biodujų gavyba yra naudojant gyvulių mėšlą arba nuotekų dumblą (Monnet, 2003), nes juose yra didžiausias riebalų bei baltymų kiekis. Esant skirtingoms angliavandenių, baltymų ir riebalų proporcijoms substrate, gaunama ir skirtinga biodujų išeiga bei jose esantis metano kiekis (10 lentelė).

10 lentelė. Teorinė biodujų išeiga iš organinių medžiagų ir metano kiekis jose (Schmidt, Harris & McCabe, 2018)

Medžiaga	Biodujų išeiga, m ³ /kg	Metano kiekis biodujose, %
Riebalai	1,4	72
Baltymai	0,8	60
Angliavandeniai	0,75	50

Biodujų gamyba yra sudėtingų biocheminių procesų visuma, kurios metu organinės medžiagos anaerobinėse sąlygose yra paveikiamos skirtingų rūšių mikroorganizmų. Biodujų gamyba ir kokybė priklauso nuo daugelio aplinkos veiksnių tokių kaip: temperatūra, pūdomos medžiagos sudėtis ir proceso trukmė (Nagel, Tramper, Bakker & Rinzema, 2001, Khandelwal, 1990). Išsiskiriančių biodujų kiekis tiesiogiai priklauso nuo organinių medžiagų kiekio dumble ir mikroorganizmo aktyvumo pūdymo įrenginiuose. Dėl per didelio biodujų susidarymo pūdytuve gali susidaryti putos, kurios gali trikdyti tolimesnį biodujų apdorojimą (Moeller, Goersch, Neuhaus, Zehnsdorf & Mueller, 2012).

1.4.3. Biodujų valymas

Anot S. Ofverstrom (2014), nuotekų valyklos, turinčios pažangias ir didelio našumo dumblo pūdymo sistemas, gali aprūpinti energija netoliese esančius gyvenamuosius arba pramoninius rajonus. Biodujos privalo būti tinkamai išvalytos nuo kenksmingų priemaišų ir kvapų. Įprastai nuotekų valykloje susidariusios biodujos yra valomos sorbciniais filtrais ir skruberiais, surenkamos į dujų talpyklas arba transportuojamos į tinklą. Praktikoje taikomi ir šie biodujų valymo būdai:

- Filtravimas biofiltrais;
- Ozonavimas;
- Taikant chemines priemones.

Taip pat biodujų kokybė gali būti gerinama ir alternatyviais būdais: filtruojant biodujas pro suspensiją, kurioje yra mikrodumblių, taip pagerinant metano kiekį 7 % (Bingelytė ir Zagorskis, 2017).

1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

- Dažniausiai taikomas dumblo mažinimo būdas yra anaerobinis dumblo stabilizavimas, kurio metu dumble esančios organinės medžiagos (angliavandeniai, baltymai, riebalai) yra skaidomos anaerobinių mikroorganizmų, o skaidymo proceso metu, kaip šalutinis produktas išsiskiria biodujos – atsinaujinančios energijos šaltinis.

- Sąlyginai žemas dažniausiai taikomų nuotekų dumblo pūdymo būdų efektyvumas *BSM* mažinimui (30–50 %) yra vienas iš anaerobinio stabilizavimo trūkumų, todėl svarbu ieškoti dumblo pūdytą gerinančių būdų.

- Ilga dumblo pūdymo trukmė (15–30 parų) ir jautrus pūdymo procesas reikalauja didesnių ir modernesnių įrenginių, eksploatacinių ir investicinių kaštų. O dumblo pūdymo procesą greitinantys ir modernizuojantys veiksniai gali sutaupyti finansinius išteklius ar pagerinti esamų įrenginių našumus.

- Pirminis dumblas yra labiau tinkamas dumblo pūdymui, nes pirminiame dumble esančios organinės medžiagos yra lengviau skaidomos, o tam, kad antrinio dumblo pūdymas būtų efektyvus būtinas papildomos antrinio dumblo apdorojimas.

- Norint, kad dumblo pūdymo procesas būtų stabilus ir efektyvus reikia išlaikyti šiuos parametrus: 35–38 °C laipsnių temperatūrą, pH rodiklio reikšmę tarp 6,8 ir 7,8, šarmingumą pagal CaCO_3 nuo 2000 iki 3500 mg/l, 20 parų organinių medžiagų išbuvimo trukmę, faktinę dumblo apkrovą nuo 1,6 iki 4,8 kg BSM/m³/d ir pūdomo dumblo koncentraciją pagal SM nuo 4 iki 9 %.

- Remiantis naujausiais tyrimais, geležies junginių, tokių kaip geležies oksidai ir hidroksidai, įterpimas paspartina pūdymo procesą, sudaro palankesnes sąlygas fermentacijoje dalyvaujantiems mikroorganizmas bei padidina BSM suskaidymą iki 36 %, o susidariusio metano kiekį – iki 80 %.

- Geležies oksidai ir hidroksidai pagerina išsiskiriančių biodujų kokybę ir yra veiksminga priemonė nemalonių kvapų mažinimui. Nustatyta, kad į dumblo pūdymo procesą įterpus geležies oksidus ar hidroksidus, vandenilio sulfido koncentracija biodujose gali būti sumažinta 95 % efektyviau nei pūdant dumblą be reagento.

- Geležies druskos, tokios kaip geležies chloridas, sumažina vandenilio sulfido koncentraciją biodujose ir sumažina struvito formavimąsi, taip pat, turi neigiamos įtakos pūdymo procesui, nes biodujų susidarymas vidutiniškai sumažėja 30 %.

- Geležies oksidas gali būti naudojamas kaip biogeninės taršos mažinimo priemonė, nes jo įterpimas sumažina fosfatų fosforo koncentraciją dumblo vandenyje 18,5 %. Kadangi fosforas yra laikomas neatsinaujinančia žaliava, geležies oksidas gali būti naudojamas ir fosforo regeneravimui iš nuotekų dumblo.

- Įrodyta, kad geležies oksidų ir hidroksidų įterpimas į pūdymo procesą pagreitina mikroorganizmų augimą ir gali praturtinti bei teigiamai diversifikuoti dumble gyvenančias mikroorganizmų rūšis, kurių tarpusavio ryšiai pagerina anaerobinio pūdymo proceso aktyvumą, dėl to pūdymo procesas gali būti spartinamas.

- Nors literatūroje geležies junginių poveikis pūdymo procesui yra plačiai nagrinėjamas, tačiau tikslus geležies oksidų poveikis pūdymo procesui nėra nustatytas ir pūdymo rezultatai taikant geležies oksidus nėra tiksliai apibrėžti. Išsamesnė tyrimo analizė taikant reagentą, sudarytą geležies oksidų pagrindu, leistų nustatyti tikslesnį geležies oksidų poveikį dumblo pūdymo procesui ir pateikti rekomendacijas būsimiems poveikio tyrimams.

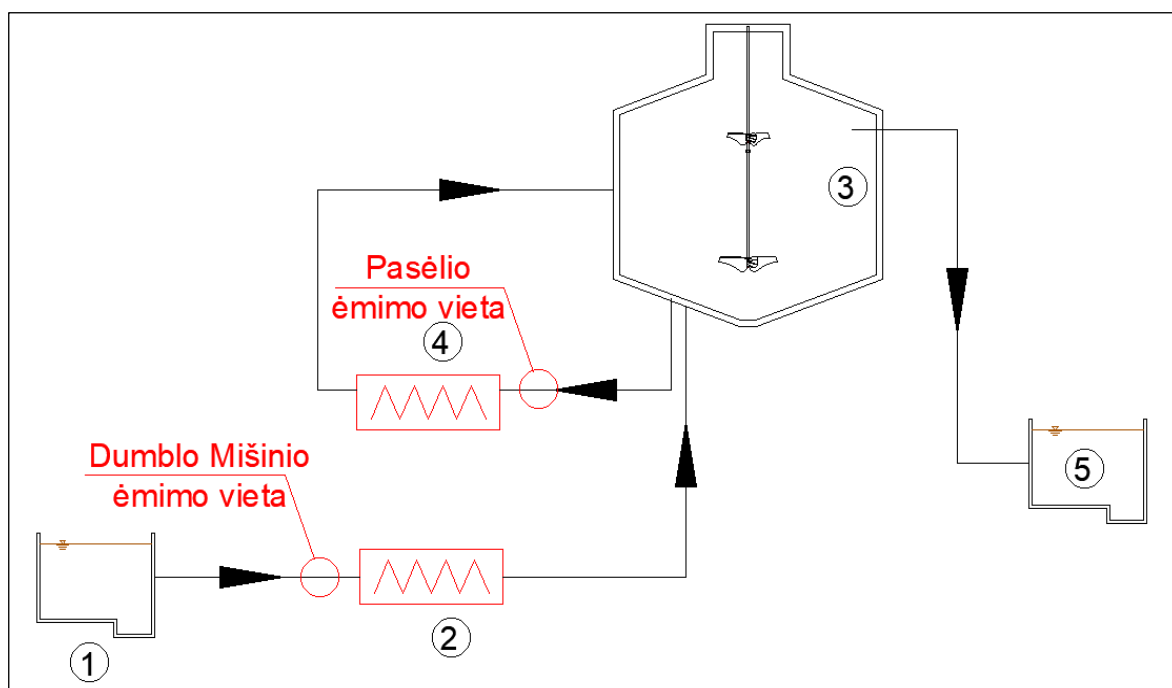
2. TYRIMO METODIKA

Šiame skyriuje pateikiama informacija apie tyrimo eigą, naudojamus prietaisus ir taikomus nustatymo metodus.

2.1. Objekto, iš kurio imamas dumblas, apibūdinimas

Šilutės miesto nuotekų valykloje yra veikianti dumblo apdorojimo sistema, kuri priima ir anaerobiškai stabilizuoja pirminį, biologinio valymo metu susidariusį perteklinį ir atvežtinį skystąjį dumblą. Pagal faktinius 2018 m. duomenis nuotekų valymo proceso metu vidutiniškai susidaro apie 490 kg SM/d pirminio ir 1560 kg SM/d perteklinio dumblo, viso – 2050 kg SM/d. Sutankinus turimą dumblą veikiančiuose gravitaciniuose tirštintuvuose ir patiekus tirštintą dumblą, kurio suminis debitas yra 48,0 m³/d, į dumblo mišinio rezervuarą, iš kurio į pūdytuvą, kurio tūris yra 650 m³, tiekiama vidutiniškai 1160 kg SM/d dumblo. Taigi, kaip ir numatyta pagal projektą, pūdoma tik dalis perteklinio dumblo.

Siekiant padidinti pūdomo dumblo kiekį ir tuo pačiu metu padidinti pūdymo metu iš dumblo išsiskiriančių biogujų kiekį bei pagerinti jų kokybę, šiame darbe tirtas reagento, kurio pagrindas yra geležies oksidas, poveikis pūdymo procesui. Tyrimui naudotas pirminio ir perteklinio dumblo mišinys, paimtas iš linijos tarp dumblo mišinio rezervuaro ir šilumokaičio prieš pūdymo procesą, ir pasėlis, imtas iš recirkuliacinės dumblo pūdymo linijos (8 pav.).



8 pav. Supaprastinta Šilutės miesto dumblo pūdymo technologinė schema: 1. dumblo mišinio rezervuaras; 2. šilumokaitis; 3. pūdytuvas; 4. šilumokaitis; 5. pūdyto dumblo rezervuaras (sudaryta autoriaus)

2.2. Reagento aprašymas

Tyrimui naudotas gamintojo „SWISSBIOGAS“ geležies oksido pagrindu sudarytas reagentas „SBG“ („SwissBiogas.com EGx“) (9 pav.). Šis reagentas yra juodos spalvos, vandenyje netirpūs, bekvapiai milteliai, kurių tankis – $5,24 \text{ g/cm}^3$. Reagento sudėtis: ($> 35 \%$) FeO , ($> 35 \%$) Fe_2O_3 , ir kitų metalų oksidų, kurių reagento sudėtyje yra ne daugiau nei po 1 %.



9 pav. Reagentas „SBG“ („SwissBiogas.com EGx“) (nuotrauka iš asmeninio archyvo)

2.3. Tyrimo modelis

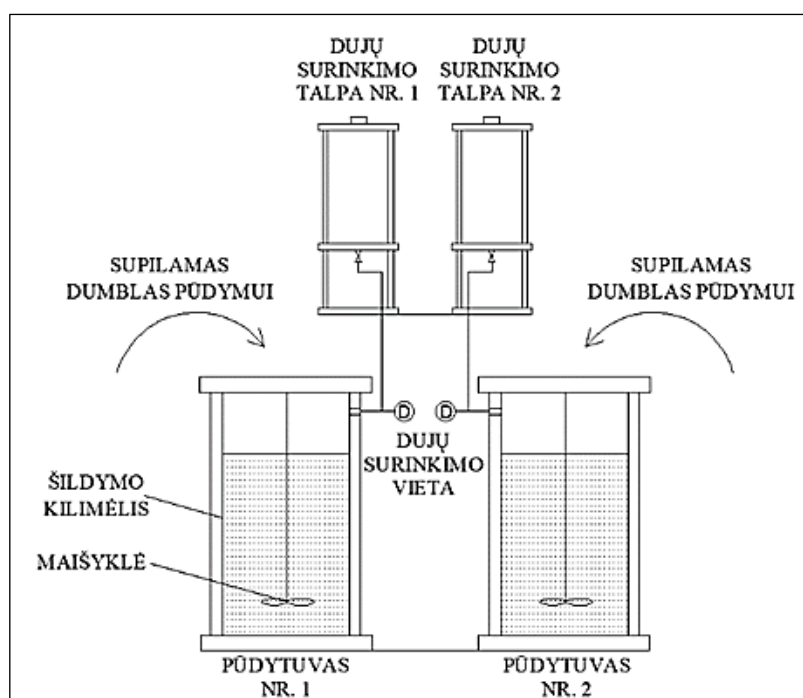
Tyrimai atlikti VGTU Vandentvarkos laboratorijoje. Tyrimai vyko 2019 m. lapkričio – 2020 m. sausio mėnesiais. Tyrimui atlikti naudotas anaerobinio pūdymo modelis „W8 Armfield Ltd“ (Didžioji Britanija) (10 pav.).

Šis modelis yra sukomplektuotas iš dviejų lygiagrečiai sumontuotų anaerobinių reaktorių, kurių darbinis tūris yra po 4,6 l. Reaktoriuose pastovi temperatūra palaikyta dviem elektriniais kilimėliais. Dumblas skendinčioje būsenoje palaikytas dviem mechaninėmis maišyklėmis. Taikytas maišyklių sukimosi kurios greitis – 80 aps./min.

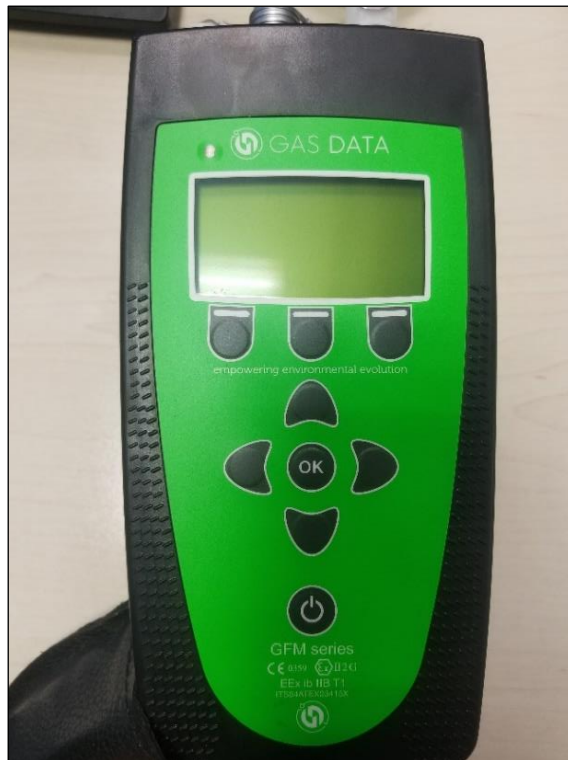


10 pav. „W8 Armfield Ltd“ modelis (nuotrauka iš asmeninio archyvo)

Pūdytuvuose paprastai palaikoma 15–30 parų hidraulinė išbuvimų trukmė. Tam, kad anaerobinis skaidymas vyktų efektyviai, turi būti palaikomos mezofilinės sąlygos (Alepu et al., 2016). Pasirinkta dažniausiai taikoma dumblo išbuvimų trukmė pūdyimo procese – 20 parų, taip pat dažniausiai taikoma 37 °C temperatūra. Bandymo stendo principinė schema pateikta 11 paveiksle.



11 pav. Principinė anaerobinio pūdyimo stendo schema



12 pav. „GasData“ serijos „GFM 410“ dujų sudėties analizatorius (nuotrauka iš asmeninio archyvo)

Pūdymo metu susidariusios dujos kauptos atskiruose, prie kiekvieno iš reaktorių prijungtuose, 2000 ml kalibruotuose induose. Kiekvieną dieną prie indų buvo prijungiamas „GasData“ serijos „GFM 410“ dujų sudėties analizatorius (12 pav.), kuriuo nustatyta išsiskyrusių biodujų sudėtis ir kokybė. Biodujų sudėtis registruota kas 100 ml.

2.4. Laboratoriniai tyrimai

Tyrimai atlikti trimis etapais. Kiekvieno etapo pradžioje buvo atvežamas dumblas iš Šilutės miesto nuotekų valyklos dumblo apdorojimo įrenginių. Kiekvienu etapu pūdymo procesas vykdytas abiejuose stendo reaktoriuose. Parinkta pūdymo proceso trukmė – 20 parų. Vienas reaktorius buvo užpildomas pūdomo dumblo ir pasėlio mišiniu, kitas – tuo pačiu dumblo mišiniu tik su reagentu „SBG“ („SwissBiogas.com EGx“).

Dėl rezultatų tikslumo visi tiriamieji parametrai buvo tirti po 3 kartus. Gauti tyrimų rezultatai apdoroti ir pateiktas standartinis nuokrypis. Gautos duomenų vertės yra atsitiktiniai dydžiai, todėl naudotos kurio nors rodiklio x reikšmės, aritmetinis vidurkis, kuris apskaičiuotas pagal (1) formulę:

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

Čia: x_i – i -tojo rodiklio reikšmė; n – rodiklio analizių skaičius.

Rodiklio imties standartinis nuokrypis apskaičiuotas pagal (2) formulę:

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

2.4.1. Laboratorinių tyrimų metodika prieš pūdymą

Dumblo atvežimo dieną nustatytos šios atvežto pirminio ir perteklinio dumblo mišinio ir pūdyto dumblo reikšmės: sausos medžiagos (*SM*), bepelenės sausos medžiagos (*BSM*). Pagal nustatytas *BSM* reikšmes dumblo mišinys sumaišytas santykiu 5:1, kur 5 dalys yra pirminio ir perteklinio dumblo mišinio, o 1 dalis – pasėlinio pūdyto dumblo. Pasėlio kiekis apskaičiuotas pagal (3) formulę. Gauti rezultatai fiksuoti 11 lentelėje.

$$V_p = \frac{BSM_T \cdot 4,6}{5 \cdot BSM_p + BSM_T}, l \quad (3)$$

Čia: *BSM_T* – dumblo prieš pūdymą bepelenių sausų medžiagų koncentracija, g *BSM/l*; *BSM_p* – pūdyto dumblo bepelenių sausų medžiagų koncentracija, g *BSM/l*; 4,6 – reaktoriaus tūris, l; 5 – santykis tarp nepūdyto ir pūdyto dumblo dalių pagal *BSM*.

Prieš užpildant abu dumblo reaktorių nustatytos ir gautojo dumblo mišinio *SM*, *BSM* reikšmės, kurių rezultatai taip pat fiksuoti 11 lentelėje.

11 lentelė. *SM*, *BSM* reikšmių nustatymo ir registravimo lentelė (sudaryta autoriaus)

Mėginio Nr.	Mėginio tūris	Masė, g				Sausos medžiagos		Peleningumas		Bepelenės sausos medžiagos	
		Tiglis	Tiglis su dumblu prieš džiovinimą	Tiglis su dumblu po džiovinimo	Tiglis su dumblu po deginimo	g/l	%	g/l	%	g/l	%
Mėginių ėmimo vieta ir data											
Vidutinė reikšmė											

Iš dalies gauto dumblo mišinio atliktas dumblo vandens atsikyrimas nuo dumblo ir nustatytos fosfatų fosforo bei tirpaus *ChDS* koncentracijos dumblo vandenyje.

Pagal 3 formulę gautu dumblo mišiniu užpildyti abu anaerobiniai reaktoriai, į vieną iš jų įterpta atitinkama reagento dozė, kuri apskaičiuota pagal du kriterijus: geležies poreikį fosfatų fosforui surišti ir vandenilio sulfidui šalinti.

Reagento poreikis fosfatų fosforui surišti apskaičiuotas pagal (4) formulę:

$$m_{Reagento} = \frac{V_{dumblo} \cdot \Delta P \cdot m_{Fe} \cdot R_{Fe}}{1000}, g \quad (4)$$

Čia: V_{dumblo} – dumblo tūris, m^3 ; ΔP – šalintina fosfatų koncentracija iš dumblo vandens, $g\ P/m^3$; m_{Fe} – geležies poreikis fosfatų fosforui surišti, $g\ Fe/g\ P$; R_{Fe} – geležies kiekis reagentu, %.

Reagento poreikis vandenilio sulfidui šalinti apskaičiuojamas pagal (5) formulę:

$$m_{reagento} = R_{Fe} \cdot \frac{\left(\beta \cdot \frac{M_{Fe}}{M_S} \cdot \left(\frac{H_2S_{(aq)}}{f_{H_2S}} \cdot V_{dumblo} + \frac{\Delta H_2S_{(g)}}{1000} \right) \cdot \rho_{H_2S} \cdot V_{bioduju} \right)}{100}, g \quad (5)$$

Čia: β – perdozavimo faktorius; M_{Fe} – geležies molekulinė masė, g/mol ; M_S – sieros molekulinė masė, g/mol ; $H_2S_{(aq)}$ – tirpaus vandenilio sulfido koncentracija, g/m^3 ; f_{H_2S} – sieros dalis tirpiame vandenilio sulfide, %; V_{dumblo} – dumblo tūris, m^3 ; ΔH_2S – šalintinas vandenilio sulfido kiekis iš biodujų, ppm ; ρ_{H_2S} – vandenilio sulfido tankis, g/l ; $V_{bioduju}$ – biodujų kiekis, m^3 ; R_{Fe} – geležies kiekis reagentu, %.

Pagal pateiktus 2018–2019 m. faktinius Šilutės miesto nuotekų valyklos duomenis apskaičiuotas preliminarus reagento poreikis ir pagal tyrimo modelio tūrį parinkta reagento dozė.

Visa preliminariai apskaičiuota reagento dozė įterpta į pūdymo dumblo mišinį prieš pūdymo proceso pradžią, t. y. įterptas 20-iai parų reikalingas reagento kiekis. Kiekvieno naujo tyrimo etapo pradžioje reagento dozė mažinta po 0,1 g reagento/g *SM*.

2.4.2. Laboratorinių tyrimų metodika pūdymo metu

Kiekvieną dieną nustatyta abiejuose reaktoriuose pūdymo proceso metu susidariusių biodujų kokybė. Biodujų sudėties reikšmės nustatytos dujų analizatoriumi ir fiksuotos kas 100 ml (12 lentelė).

12 lentelė. Biodujų sudėtis (sudaryta autoriaus)

Data	Biodujų sudėtis			
Biodujų kiekis, ml	CH ₄ , %	CO ₂ , %	O ₂ , %	H ₂ S, ppm
100				
200				
...				
Vidutinė per parą susidariusių biodujų koncentracija				

Pagrindinių biodujų kokybės rodiklių (metano ir vandenilio sulfido) bei susidariusio biodujų kiekio rezultatai ir jų palyginimas pūdant dumblą su reagentu ir be jo, fiksuoti formoje, kuri pateikta 13 lentelėje.

13 lentelė. Biodujų kiekio ir kokybės suvestiniai rezultatai (sudaryta autoriaus)

Nr.	Data	Nuskaitymo laikas	Talpoje su reagentu					Talpoje be reagento				
			Dujų kiekio susidarymas			Dujų sudėtis		Dujų kiekio susidarymas			Dujų sudėtis	
			Kiekis, ml	Suminis dujų kiekis, ml	Per parą susidaręs dujų kiekis, ml	CH ₄ , %	H ₂ S, ppm	Kiekis, ml	Suminis dujų kiekis, ml	Per parą susidaręs dujų kiekis, ml	CH ₄ , %	H ₂ S, ppm
1.												
...												
20.												

Reagento poveikis pūdymo proceso spartai nustatytas lygiagrečiai pūdant dumblą su reagentu ir be jo bei lyginant tokius parametrus:

- Biodujų susidarymo pradžios laiką, kuris identifikuoja pūdymo proceso pradžią.
- Per parą susidarantį biodujų kiekį, kuris identifikuoja proceso aktyvumą.
- Dumblo išbuvimo trukmę iki pūdymo proceso aktyvumo piko, kuri identifikuoja optimaliausią dumblo išbuvimo trukmę.
- Biodujų susidarymo spartos mažėjimą, kuris identifikuoja pūdymo proceso lėtėjimą, pabaigą ir laiką, kuomet tolimesnis dumblo pūdyimas nebėra efektyvus.

Biodujų susidarymas registruotas kiekvieną parą, tą pačią valandą.

2.4.3. Laboratorinių tyrimų metodika po pūdymo

Kiekvieno tyrimo etapo metu po 20-ies parų pūdymo tirti šie parametrai:

- *SM* ir *BSM* pūdyto dumblo mišinyje be reagento.
- *SM* ir *BSM* pūdyto dumblo mišinyje su reagentu.
- Tirpaus *ChDS* ir fosfatų fosforo koncentracijos dumblo vandenyje, išgautame iš pūdyto dumblo mišinio be reagento.
- Tirpaus *ChDS* ir fosforo koncentracijos dumblo vandenyje, išgautame iš pūdyto dumblo mišinio su reagentu.

Parametrų pokytis pūdymo metu bei efektyvumas fiksuoti ir apskaičiuoti formoje, kuri pateikta 14 lentelėje.

14 lentelė. Parametrų suvestinė lentelė (sudaryta autoriaus)

Parametras	Prieš pūdymą	Po pūdymo	Efektyvumas, %	Prieš pūdymą	Po pūdymo	Efektyvumas, %
	Su reagentu			Be reagento		
Dumblas						
Sausų medžiagų koncentracija, g SM/l						
Bepelenių sausų medžiagų koncentracija, g BSM/l						
Bepelenių sausų medžiagų koncentracija, % SM atžvilgiu						
Dumblo vanduo						
Cheminis deguonies suvartojimas, mgO ₂ /l						
Fosfatų fosforas P/PO ₄						
Biodujos						
Biodujų kiekis, l/20 parų						
Metano kiekis dujose, %						

2.4.4. Tyrimo rodiklių reikšmių nustatymo metodikos

Mėginio paėmimas

Mėginiai tyrimams imti vadovaujantis Lietuvos standartu LST EN ISO 5667 – 13 „Vandens kokybė. Mėginių ėmimas. 13 dalis. Nurodymai kaip imti dumblo mėginius (ISO 5667 – 1:2006)“ ir „Vandens kokybė. Mėginių ėmimas – 3 dalis: Nurodymai, kaip konservuoti ir tvarkyti vandens mėginius (ISO 5667 – 10:2011).

Dumblo sausų medžiagų koncentracijos nustatymas

Sausų medžiagų koncentracija nustatyta remiantis Lietuvos standartu LST EN 15934:2012 „Dumblo apibūdinimas. Sausos masės nuostolių išskaitinant nustatymas”.

Sausų medžiagų koncentracija apskaičiuota pagal (6) formulę (LST EN 15934:2012):

$$SM = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V_b}, g/l \quad (6)$$

Čia: SM – sausų medžiagų koncentracija, g/l; m_1 – lėkštelės masė, g; m_2 – lėkštelės su mėginiu masė po džiovinimo, g; V_b – mėginio tūris, ml.

Dumblo bepelenių sausų medžiagų koncentracijos nustatymas

Bepelenių sausų medžiagų koncentracija apskaičiuota pagal (7) formulę (LST EN 12880:2002):

$$BSM = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V_b}, g/l \quad (7)$$

Čia: BSM – bepelenių medžiagų koncentracija, g/l; m_1 – mėginio su lėkšte masė po deginimo, g; m_2 – mėginio su lėkšte masė po džiovinimo, g; V_b – mėginio tūris, ml.

Fosfatų fosforo nustatymas

Fosfatų kiekis nustatytas pagal Lietuvos standartą LST EN ISO 6878:2004 „Vandens kokybė. Fosforo nustatymas. Spektrometrinis metodas, vartojant amonio molibdatą (ISO 6878:2004)“.

Fosfatų kiekio nustatymui, taip pat tirpaus *ChDS* nustatymui dumblo mėginys pirmiausiai nufiltruojamas balta juosta ir toliau vakuuminio siurblio pagalba filtruojamas per membraninį filtrą. Vėliau dumblo vandenyje nustatant fosfatų kiekį naudojamas „MERCK KGaA“ įmonės pagamintas „Phosphate test“. Šio testo fosfatų aptikimo intervalas 1–30 mg/l, o tikslumas iki 0,01 mg/l. Nustatymas atliekamas į mėgintuvėlį įpilant 5 ml dumblo vandens filtrato, pridėdant 1,2 ml PO_4 reagento ir sumaišant. Tiriamas mišinys supilamas į 10 mm pločio kiuvetę. Kiuvetė įstatoma su tiriamuoju mišiniu į spektrofotometrą, duomenys nurašomi. Jei fosfatų koncentracija viršija 30 mg/l, tai tiriamasis dumblo vanduo praskiedžiamas. Kokiu santykiu jis praskiedžiamas, tokiu santykiu vėliau dauginami gauti duomenys.

Cheminio deguonies suvartojimo koncentracijos nustatymas

Cheminio deguonies suvartojimo koncentracija nustatyta pagal Lietuvos standartą LST ISO 6060–2003 „Vandens kokybė. Cheminio deguonies suvartojimo nustatymas“. Visi tirpaus *ChDS* tyrimai atlikti nacionalinėje visuomenės sveikatos priežiūros laboratorijoje (NVSPL Žolyno g. 36, Vilniuje).

Biodujų sudėties nustatymas

Biodujų sudėtis nustatyta „GasData“ serijos dujų sudėties analizatoriumi „GFM 410“. Įrenginyje yra integruotas dujų proceso vėsinimas. Kondensate yra matuojami šie komponentai: metanas (CH_4 , %), anglies dioksidas (CO_2 , %), deguonis (O_2 , %) ir vandenilio sulfidas (H_2S , milijoninėmis dalimis – ppm). Įrenginio matavimo tikslumas $\pm 0,5$ %, o matavimo ribos 0–100 %.

2.4.5. Duomenų palyginimas (parametrų skaičiavimas)

Tiriamąo parametro pokytis apskaičiuotas pagal (8) formulę:

$$X = \frac{X_{prieš} - X_{po}}{X_{prieš}} \cdot 100 \% \quad (8)$$

Čia: $X_{prieš}$ – tiriamojo parametro koncentracija prieš pūdymą; X_{po} – tiriamojo parametro koncentracija po 20 parų pūdymo.

Biodujų padidėjimas įterpus reagentą apskaičiuotas pagal (9) formulę:

$$Q_{dujų} = \frac{Q_{prieš} - Q_{Po}}{Q_{Prieš}} \cdot 100 \% \quad (9)$$

Čia: $Q_{prieš}$ – pūdomo dumblo be reagento išsiskyrusių biodujų kiekis per 20 parų, l; Q_{po} – pūdomo dumblo su reagentu išsiskyrusių biodujų kiekis per 20 parų, l.

Susidariusių biodujų rodiklių reikšmės apskaičiuotos pagal (10) formulę:

$$R_{dujų} = \frac{Q_{dujų/d} \cdot R_{dujų/d}}{\sum Q_{dujų}}, ml \quad (10)$$

Čia: $Q_{dujų/d}$ – per parą susidariusių dujų kiekis, ml; $R_{dujų/d}$ – tiriamojo rodiklio dalis biodujose, %; $\sum Q_{dujų}$ – susidariusių biodujų kiekis per 20 parų, l.

Specifinis biodujų susidarymas apskaičiuotas pagal (11) formulę:

$$D = \frac{Q_{dujų}}{BSM_{susk}}, l/g \text{ BSM suskaidyto} \quad (11)$$

Čia $Q_{dujų}$ – pagamintų biodujų kiekis, l/d; BSM_{susk} – pūdymo metu suskaidytas bepelenių sausų medžiagų kiekis, g BSM/d.

3. TYRIMO ANALIZĖ IR REZULTATAI

Tyrimo metu taikytos reagento dozės pateiktos 15 lentelėje.

15 lentelė. Parinktos reagento dozės skirtingais pūdymo proceso tyrimo etapais (sudaryta autoriaus)

Parametras	I etapas	II etapas	III etapas
Taikyta vienkartinė reagento dozė pūdymo procesui, kurio trukmė – 20 parų, g reagento/g SM dumblo mišinio	0,45	0,35	0,25
Sąlyginė vienos paros reagento dozė, g/kg SM	22,5	17,5	12,5

Dumblo mišinio koncentracija ir organinių medžiagų kiekis jame prieš pūdymo procesą pateiktas 16 lentelėje.

16 lentelė. Dumblo mišinio kokybė prieš pūdymo procesą (sudaryta autoriaus)

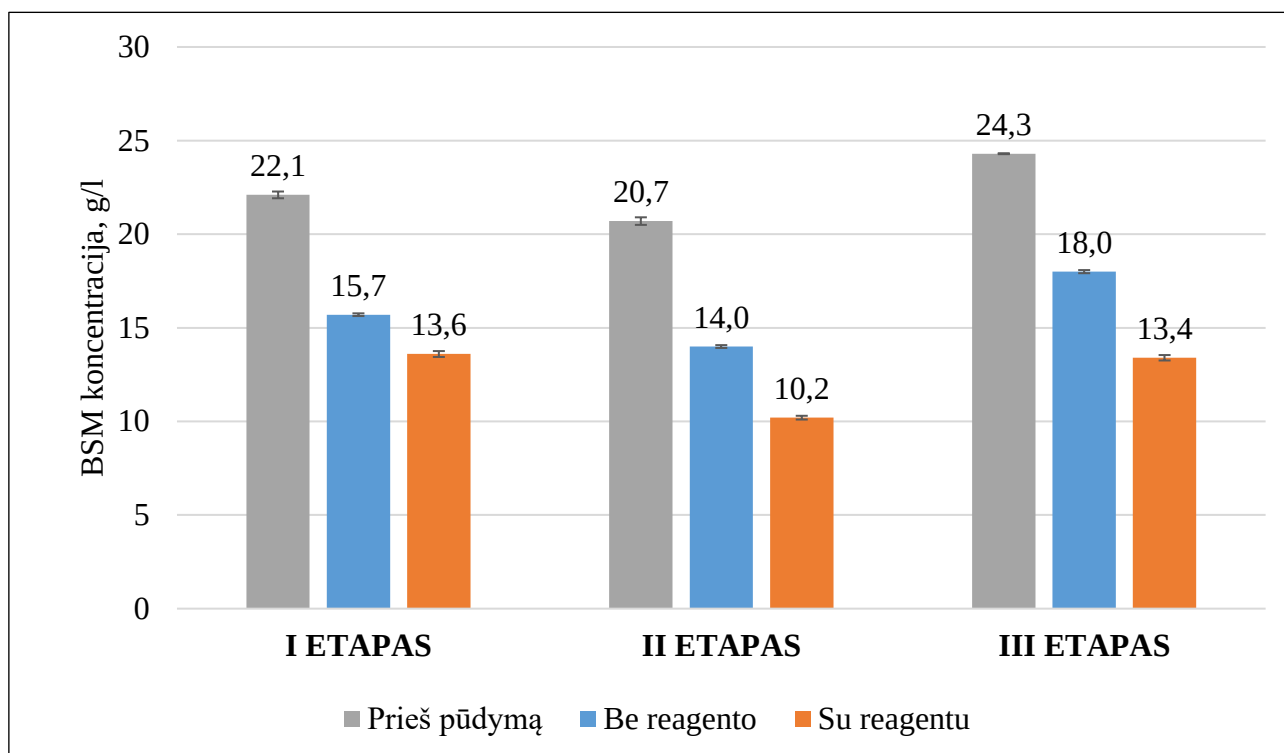
Parametras	I etapas	II etapas	III etapas
Tirpaus <i>ChDS</i> dumblo mišinio vandenyje, mgO ₂ /l	1495	1681	4083
SM kiekis dumblo mišinyje, g SM/l	31,0	28,9	35,1
BSM kiekis dumblo mišinyje, g BSM/l	22,1	20,7	24,3
Pirminio dumblo dalis pūdomo dumblo mišinyje, %	24	29	45
Perteklinio dumblo dalis pūdomo dumblo mišinyje, %	76	71	55

Iš 16 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad I–uoju ir II–uoju tyrimo etapais naudoto dumblo mišinio kokybė yra panaši. Antrojo tyrimo etapo metu naudoto pirminio ir perteklinio dumblo santykis yra lygus Šilutės miesto nuotekų valyklos projektiniam santykiui – 29 % pirminio ir 71 % perteklinio dumblo.

Taip pat galima teigti, jog III–ojo etapo metu naudotas dumblo mišinys turėjo didžiausią maistinių medžiagų kiekį, nes jo *BSM* buvo didžiausias – 24,3 g/l ir tirpaus *ChDS* koncentracija prieš dumblo pūdymą buvo apie 2,5 karto didesnė lyginant jį su pirmajame ir antrajame etapuose naudoto dumblo tirpiuoju *ChDS*. Be to, trečiajame etape pirminio dumblo dalis pūdomo dumblo mišinyje buvo didžiausia – 45 %. Pirminiame dumble esančios organinės medžiagos yra lengviau prieinamos pūdymo procese dalyvaujantiems mikroorganizmams, todėl III–ojo etapo metu naudotas dumblas buvo priimtinesnis dumblo pūdymo proceso atžvilgiu.

3.1. BSM suskaidymo efektyvumas

Reagento poveikis *BSM* suskaidymo efektyvumui kiekvieno etapo metu nustatytas lyginant *BSM* koncentraciją prieš pūdymo procesą ir po jo, taip pat taikant reagentą ir jo netaikant. Gauti rezultatai pateikti 13 paveiksle.



13 pav. *BSM* suskaidymo efektyvumo rodikliai pūdant dumblą su reagentu ir be jo (sudaryta autoriaus)

I-ojo tyrimo etapo metu *BSM* koncentracija po pūdymo proceso, kai taikyta – 0,45 g reagento/g *SM* reagento dozė, sumažėjo nuo 22,1 g/l iki 13,6 g/l, o pūdant dumblą be reagento – nuo 22,1 g/l iki 15,7 g/l. *BSM* suskaidymo efektyvumas, kai taikytas reagentas, siekė 38,5 %, o pūdant dumblą be reagento – 29,0 %. Taigi, įterpus reagentą, *BSM* koncentracijos sumažėjimas buvo 15,4 % didesnis nei pūdant dumblą be reagento.

II-ojo tyrimo etapo metu *BSM* koncentracija po pūdymo proceso, kai taikyta – 0,35 g reagento/g *SM* reagento dozė, sumažėjo nuo 20,7 g/l iki 10,2 g/l, o pūdant dumblą be reagento – nuo 20,7 g/l iki 14,0 g/l. *BSM* suskaidymo efektyvumas, kai taikytas reagentas, siekė 50,7 %, o pūdant dumblą be reagento – 32,4 %. Taigi, įterpus reagentą, *BSM* koncentracijos sumažėjimas buvo 37,2 % didesnis nei pūdant dumblą be reagento.

III-ojo tyrimo etapo metu *BSM* koncentracija po pūdymo proceso, kai taikyta – 0,25 g reagento/g *SM* reagento dozė, sumažėjo nuo 24,3 g/l iki 13,4 g/l, o pūdant dumblą be reagento – nuo 24,3 g/l iki 18,0 g/l. *BSM* suskaidymo efektyvumas, kai taikytas reagentas, siekė 44,9 %, o

pūdant dumbļā be reagento – 25,9 %. Taigi, ieterpus reagentu, *BSM* koncentrācijas sumažējums buvo 34,3 % didesnis nei pūdant dumbļā be reagento.

Išanalizavus gautus duomenis nustatyta:

- Visais tyrimo etapais *BSM* koncentrācijas prieš pūdymo procesą buvo skirtingos ir kito nuo 20,7 g/l iki 24,3 g/l. *BSM* efektyvumas, pūdant dumbļā be reagento, pirmuoju tyrimo etapu buvo – 29,0 %, antruoju – 32,4 %, o trečiuoju – 25,9 %.
- *BSM* suskaidymo efektyvumo pagerėjimas antrajame ir trečiajame tyrimo etapuose buvo panašaus efektyvumo skirtumo, kai reagentas naudotas ir kai jis nenaudotas, atžvilgiu.
 - Antrasis etapas: $50,7 \% - 32,4 \% = 18,3$ procentinių punktų.
 - Trečiasis etapas: $44,9 \% - 25,9 \% = 19,0$ procentinių punktų.

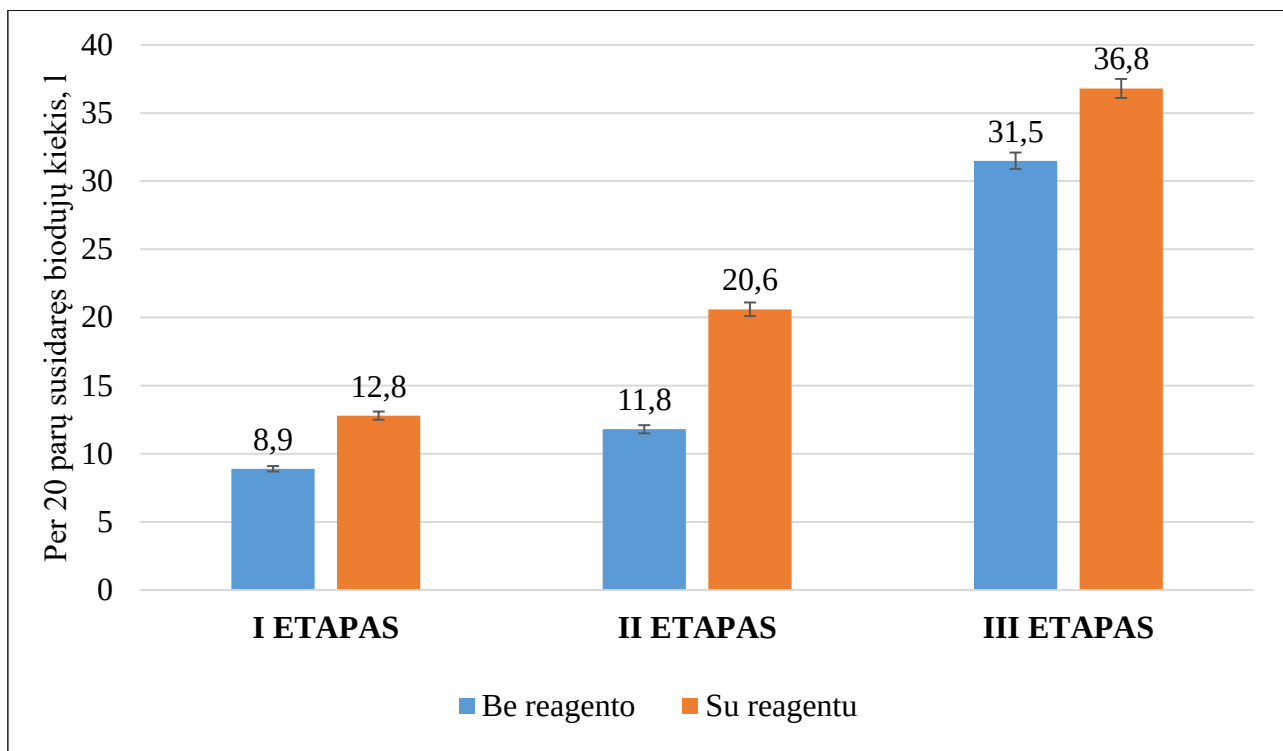
Pirmuoju tyrimo etapu, kai buvo naudota didžiausia reagento dozė, suskaidymo efektyvumo padidėjimas buvo du kartus mažesnis, nei kitais dviem etapais, kuomet efektyvumas pagerėjo tik 9,5 procentinių punktų. Pasak M. R. Al Mamun'o (2015), per dideli geležies junginių kiekiai gali ir stabdyti pūdymo procesą, todėl galima teigti, jog ši reagento dozė pūdymo procesui yra per didelė.

- J. Cheng'as ir kt. (2020) nustatė, kad į pūdymo procesą ieterpus geležies junginius, suskaidoma iki 36,2 % didesni *BSM* kiekiai. Iš 13 paveikslo matyti, kad reagento ieterpimas į pūdymo procesą turėjo teigiamos įtakos *BSM* suskaidymui visais tyrimo etapais ir buvo efektyviausias II-ojo etapo metu, kai taikomo reagento dozė buvo 0,35 g reagento/g *SM*. Pastaruoju etapu pūdymo metu suskaidyta 37,2 % daugiau *BSM* nei pūdant dumbļā be reagento.

- Iš gautų rezultatų galima teigti, kad reagento, turinčio geležies oksidų ieterpimas į pūdymo procesą leidžia efektyviau sumažinti *BSM* kiekio dumblyje, o tuo pačiu sumažinti ir pūdyto dumblo kiekius.

3.2. Reagento poveikis biodujų susidarymui

Reagento poveikis pūdymo proceso metu susidarančiam biodujų kiekiui nustatomas lyginant išsiskyrusių biodujų kiekį pūdant dumbļā su reagentu ir be jo. Gauti rezultatai pateikti 14 paveiksle.



14 pav. Per 20 parų susidaręs biodujų kiekis (sudaryta autoriaus)

I-ojo tyrimo etapo metu, dumblo mišinį pūdant be reagento, biodujų susidarė 8,9 l/20 parų, tuo tarpu dumblo mišinį pūdant su reagentu jų susidarė 12,8 l/20 parų, t. y. 43,8 % daugiau. Specifinis biodujų susidarymas, kai taikytas reagentas, pagerėjo 7,6 %, t. y. nuo 1,39 l/g suskaidyto *BSM* (be reagento) iki 1,51 l/g suskaidyto *BSM* (su reagentu).

II-ojo etapo metu dumblo mišinį pūdant be reagento, biodujų susidarė 11,8 l/20 parų, tuo tarpu dumblo mišinį pūdant su reagentu jų susidarė 20,6 l/20 parų, t. y. 74,6 % daugiau. Specifinis biodujų susidarymas, kai taikytas reagentas, pagerėjo 11,3 %, t. y. nuo 1,76 l/g suskaidyto *BSM* (be reagento) iki 1,96 l/g suskaidyto *BSM* (su reagentu).

III-ojo tyrimo etapo metu dumblo mišinį pūdant be reagento, biodujų susidarė 31,5 l/20 parų, tuo tarpu dumblo mišinį pūdant su reagentu jų susidarė 36,8 l/20 parų, t. y. 16,8 % daugiau. Specifinis biodujų susidarymas, kai taikytas reagentas, pagerėjo 2,2 %, t. y. nuo 5,0 l/g suskaidyto *BSM* (be reagento) iki 5,1 l/g suskaidyto *BSM* (su reagentu).

Išanalizavus gautus duomenis nustatyta:

- Visais tyrimo etapais, kai pūdytas dumblo mišinys be reagento, susidariusių biodujų kiekis kito nuo 8,9 l/20 parų iki 31,9 l/20 parų, o specifinis biodujų susidarymas kito tarp 1,39 l/g suskaidyto *BSM* ir 5,0 l/g suskaidyto *BSM*. Tai paaiškinama ne tik skirtinga įterpto reagento doze, bet ir kintančia pūdomo dumblo sudėtimi bei kokybe. III-ojo tyrimo etapo metu dumblo mišinyje buvo didžiausia *BSM* koncentracija bei didžiausia pirminio dumblo dalis perteklinio dumblo

atžvilgiu, lyginat su kitų etapų dumblo mišiniais (16 lentelė). Dėl šių priežasčių III-ajame etape susidarė didžiausi biodujų kiekiai: kai dumblo mišinys pūdytas be reagento 31,5 l/20 parų, tuo tarpu dumblo mišinį pūdant su reagentu susidarė 36,8 l/20 parų.

- Lyginant I-ojo ir II-ojo tyrimo etapų metu biodujų išsiskyrimo pagerėjimą, kai taikytas reagentas ir kuomet dumblo kokybės rodikliai buvo panašūs, stebėta, jog biodujų išsiskyrimas II-ojo etapo metu buvo 30,8 procentinių punktų efektyvesnis nei I-ojo etapo metu. Galima teigti, kad I-ojo etapo metu naudota reagento dozė 0,45 g reagento/g *SM*, buvo per didelė, todėl biodujų išsiskyrimo padidėjimas, kai taikytas reagentas, buvo mažesnis.

- Anot C. Agani'o ir kt. (2016), geležies oksido miltelių įterpimas į pūdymo procesą pagerina biodujų susidarymą iki 62 %. Gauti rezultatai rodo, jog reagento, turinčio geležies oksido, įterpimas į pūdymo procesą visais tyrimo etapais turėjo teigiamos įtakos susidarančių biodujų kiekiui, taikant tinkamą reagento kiekį (0,35 g reagento/g *SM*) biodujų susidarymo efektyvumas gali būti pagerintas iki 75 %.

- Nepaisant didesnės pirminio dumblo dalies pūdomame dumble, kuri buvo trečiajame tyrimo etape, kuomet specifinis biodujų susidarymas buvo didžiausias be reagento – 5,0 l/g suskaidyto *BSM*, specifinis biodujų susidarymo padidėjimas taikant reagentą buvo didžiausias antrojo tyrimo etapo metu – 11,3 %. Pasak S. H. Ibrahim'o and M. Abdulaziz'o (2016), specifinis biodujų susidarymas taikant reagentą, sudarytą geležies pagrindu, gali būti pagerintas iki 38 %.

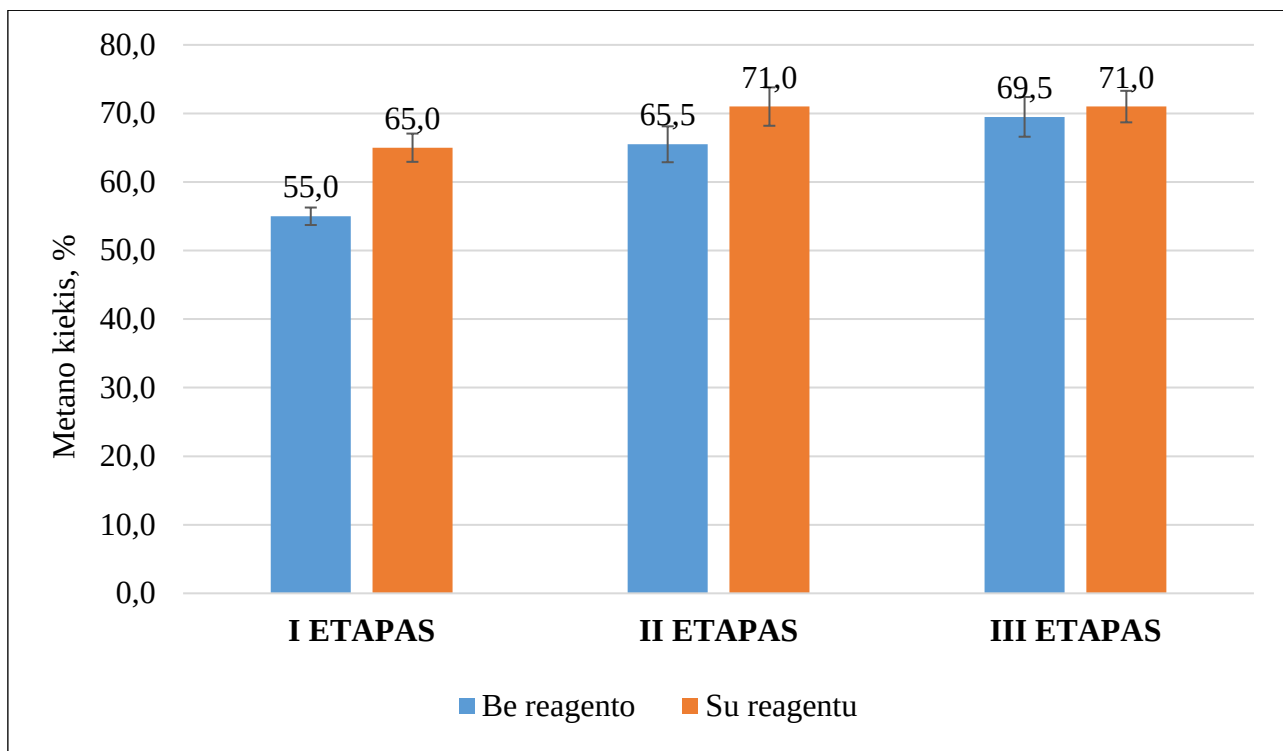
- Didžiausią įtaką biodujų susidarymui reagentas turėjo II-ojo etapo metu, kuomet buvo panaudota 0,35 g reagento/g *SM* reagento dozė, nes būtent šio etapo metu fiksuotas didžiausias *BSM* suskaidymo efektyvumas (50,7 %) ir didžiausias *BSM* koncentracijos sumažėjimas (37,2 %). Galima teigti, jog ši reagento dozė yra tinkamiausia biodujų išeigai didinti ir gali būti rekomenduojama tolimesniems šio reagento tyrimo etapams, kai dumblo mišinio koncentracija yra 30 g *SM*/l.

3.3. Reagento poveikis biodujų kokybei

Reagento poveikis biodujų kokybei nustatytas tiriant pūdymo metu susidarančių biodujų sudėtį, kai dumblo mišinys pūdytas su reagentu ir be jo. Pagrindiniai biodujų kokybę apibrėžiantys parametrai yra metano kiekis biodujose ir vandenilio sulfido koncentracija.

3.3.1. Metano kiekis biodujose

Vidutinis kiekvieno tyrimo etapo metu metano kiekis susidariusiose biodujose pateiktas 15 paveiksle.



15 pav. Vidutinis metano kiekis biodujose (sudaryta autoriaus)

Pirmojo tyrimo etapo metu vidutinis metano kiekis biodujose, kai pūdytas dumblo mišinys be reagento, siekė 55,0 %, tuo tarpu, kai pūdytas dumblo mišinys su reagentu, jis siekė 65,0 %, t. y. metano kiekis buvo 10 procentinių punktų didesnis. Mažesnę metano kiekį biodujose I-ojo etapo metu, kai pūdytas dumblo mišinys be reagento, galima paaiškinti prastesne dumblo kokybe, nes pirminio dumblo dalis pūdomo dumblo mišinyje buvo mažiausia (24 %) lyginant su II-uoju (29 %) ir III-uoju (45 %) etapais, be to, išsiskyrusių biodujų kiekis I-ojo etapo metu taip pat buvo mažiausias.

Antrojo tyrimo etapo metu vidutinis metano kiekis biodujose, kai pūdytas dumblo mišinys be reagento, siekė 65,5 %, tuo tarpu, kai pūdytas dumblo mišinys su reagentu, jis siekė 71,0 %, t. y. metano kiekis buvo 5,5 procentinių punktų didesnis.

Trečiojo tyrimo etapo metu vidutinis metano kiekis biodujose, kai pūdytas dumblo mišinys be reagento, siekė 69,5 %, tuo tarpu, kai pūdytas dumblo mišinys su reagentu, jis siekė 71,0 %, t. y. metano kiekis buvo 1,5 procentinių punktų didesnis.

Išanalizavus gautus duomenis nustatyta:

- Visais tyrimo etapais reagento įterpimas į pūdymo procesą turėjo teigiamos įtakos, ypač pirmojo etapo metu, kai metano kiekis biodujose padidėjo 10,0 % punktų, t. y. nuo 55,0 iki 65,0 %. Šiuo atveju perteklinio dumblo dalis dumblo mišinyje buvo didžiausia – 76 %. Taigi, galima daryti prielaidą, kad reagentas daro didesnę įtaką metano kiekiui biodujose, kai dumblo pūdymo kokybė yra prastesnė, t. y. pirminio dumblo dalis pūdomo dumblo mišinyje yra 24 %.

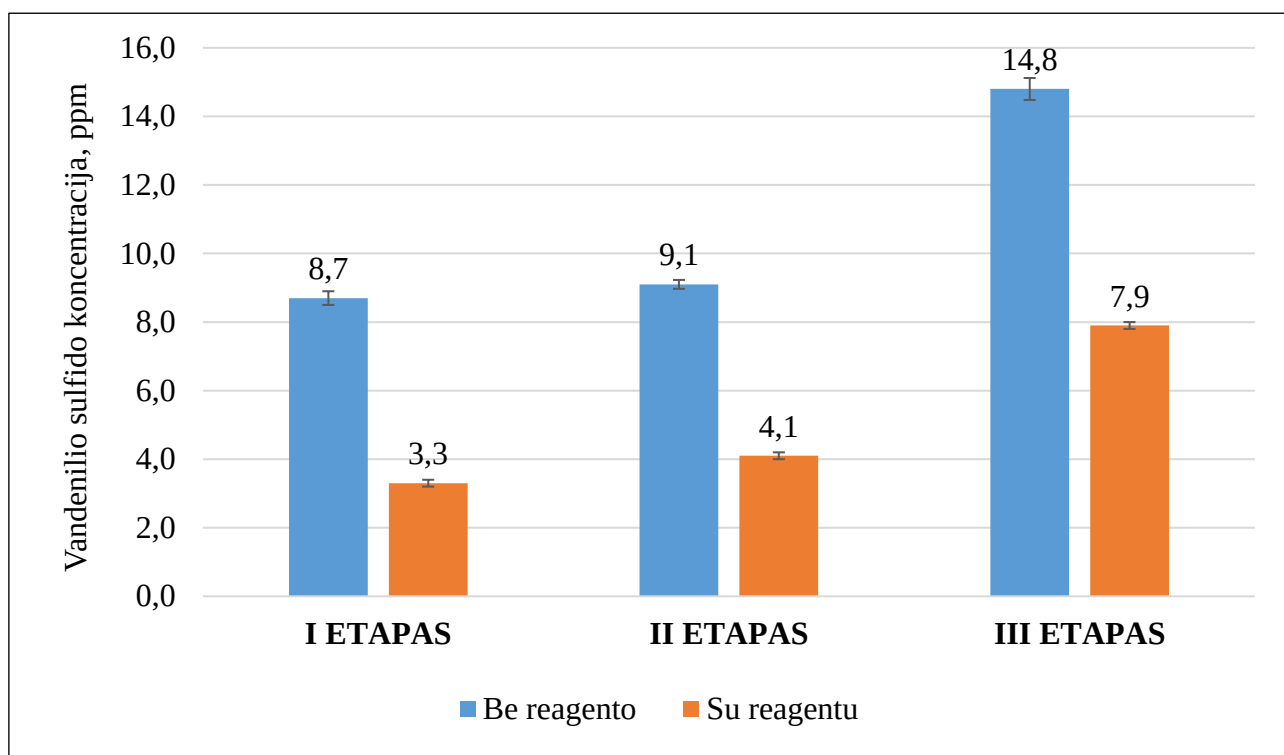
- Antrojo ir trečiojo tyrimo etapų metu metano kiekis biodujose, išsiskiriančiose pūdant dumblą be reagento, buvo didesnis atitinkamai 65,5 ir 69,5 %, tačiau abiem atvejais reagento įterpimas pagerino metano kiekį iki 71,0 %.

- Trečiojo tyrimo etapo metu metano kiekio padidėjimas buvo sąlyginai mažas – 1,5 % punktų, lyginant su pirmojo etapo rezultatu, kai metano kiekis padidėjo 10 % punktų. Antruoju tyrimo etapu metano kiekis biodujose padidėjo 5,5 %, todėl galima teigti jog III-ojo tyrimo etapo metu naudota reagento dozė buvo per maža.

- Galima teigti, jog šio reagento įterpimas turi didžiausią įtaką pūdant prastesnės pūdymo kokybės dumblą, kuriame pirminio dumblo dalis yra santykinai maža – 24 % ir išsiskiria mažesni metano kiekiai: 65 % pūdant dumblą su reagentu ir 55 % be jo, todėl tai būtų tinkamas reagentas perteklinio dumblo pūdymui.

3.3.2. Vandenilio sulfido koncentracija biodujose

Vidutinė kiekvieno tyrimo etapo metu vandenilio sulfido koncentracija susidariusiose biodujose pateikta 16 paveiksle.



16 pav. Vidutinė vandenilio sulfido koncentracija biodujose (sudaryta autoriaus)

Pirmojo tyrimo etapo metu taikyta didžiausia reagento dozė (0,45 g reagento/g SM). Šio etapo metu nustatytas ir didžiausias vandenilio sulfido pašalinimo efektyvumas, kuris siekė 62,0 %, kuomet H_2S koncentracija biodujose sumažėjo nuo 8,7 iki 3,3 ppm.

II-ojo tyrimo etapo metu reagento dozė buvo sumažinta nuo 0,45 g reagento/g SM iki 0,35 g reagento/g SM. Dėl šios priežasties vandenilio sulfido pašalinimas buvo mažiau efektyvus nei pirmojo etapo metu ir buvo lygus 55 %, kuomet H_2S koncentracija biodujose sumažėjo nuo 9,1 iki 4,1 ppm.

Trečiojo tyrimo etapo metu buvo panaudota mažiausia reagento dozė (0,25 g reagento/g SM), vandenilio sulfido pašalinimas buvo mažiausias ir siekė 46,6 %, kuomet H_2S koncentracija biodujose sumažėjo nuo 14,8 iki 7,9 ppm. Tiesa, šiame etape pradinė vandenilio sulfido koncentracija buvo 62 % didesnė, nei antrajame etape.

Išanalizavus gautus duomenis nustatyta:

- I-ojo ir II-ojo tyrimo etapų metu, kai pirminio dumblo dalis dumblo mišinyje buvo panaši (atitinkamai 24 ir 29 %), susidarė panašūs vandenilio sulfido kiekiai: 8,7 ppm (I etape) ir 9,1 ppm (II etape). Trečiuoju tyrimo etapu, kai pirminio dumblo dalis dumblo mišinyje (45 %) ir SM koncentracija (35,1 g/l) buvo didžiausios, susidarė 14,8 ppm H_2S . Pagal nustatytas vandenilio sulfido reikšmes, pūdant dumblą be reagento, galima teigti, kad kuo didesnė pirminio dumblo dalis dumblo mišinyje, tuo didesni susidarantys vandenilio sulfido kiekiai.

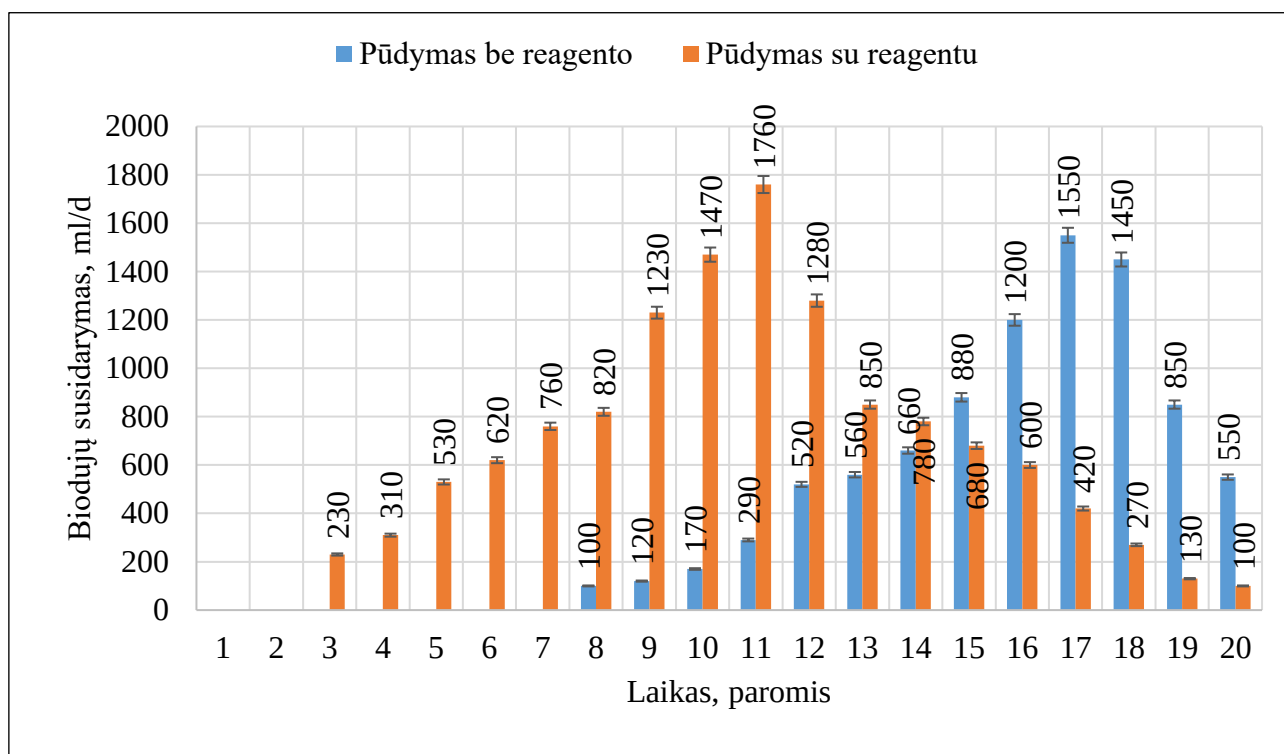
- Visais tyrimo etapais į pūdymo procesą įterpus tiriamąjį reagentą stebėtas vandenilio sulfido koncentracijos mažėjimas lyginant su dumblu pūdomu be reagento, kuris atitinkamai kiekvieno etapo metu buvo 62,0 %, 55,0 % ir 46,6 %. Kiekvieno sekančio tyrimo etapo metu mažinant reagento dozę po 0,1 g reagento/g SM mažėjo ir vandenilio sulfido pašalinimas: lyginant I-ąjį ir II-ąjį etapus, pašalinimas sumažėjo 7 % ir, lyginant II-ąjį ir III-ąjį etapus, – 8,4 %. Galima teigti, kad, kuo didesnis įterpto reagento kiekis, tuo efektyvesnis vandenilio sulfido pašalinimas. Pasak T. Shirai ir kt. (2018), taikant geležies oksido miltelius pasiekiamos iki 93 % mažesnės vandenilio sulfido koncentracijos nei pūdant dumblą be jų. Vandenilio sulfido koncentracijos biodujose mažinimas yra vienas iš geležies oksidų įterpimo į pūdymo procesą privalumų. Taip sumažinama vandenilio sulfido neigiama įtaka biodujų valymo įrangai ir pūdymo procesui.

3.4. Reagento poveikis pūdymo proceso spartai

Vienas iš reagento taikymo privalumų yra reagento savybė spartinti dumblo pūdymo procesą. Dumblo pūdymo proceso spartos didinimas leistų:

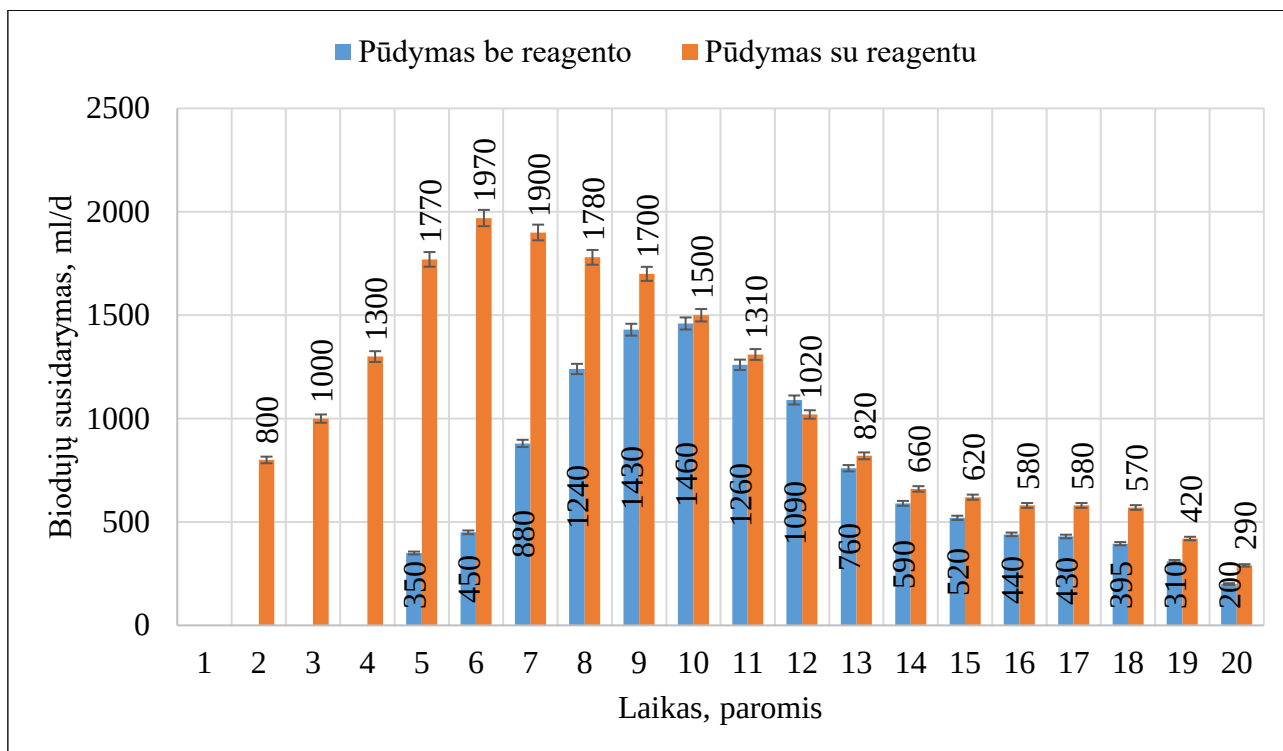
- Padidinti eksploatuojamų dumblo pūdymo sistemų našumą be jokių esminių įrangos modifikacijų.
- Sumažinti investicijas į naujas dumblo ūkio sistemas.
- Padidinti pūdomo dumblo kiekius.
- Padidinti biodujų, kaip energijos šaltinio, gavybą.

I-ojo etapo biodujų susidarymo kaita pateikta 17 paveiksle, II-ojo etapo – 18 paveiksle ir III-ojo etapo – 19 paveiksle.



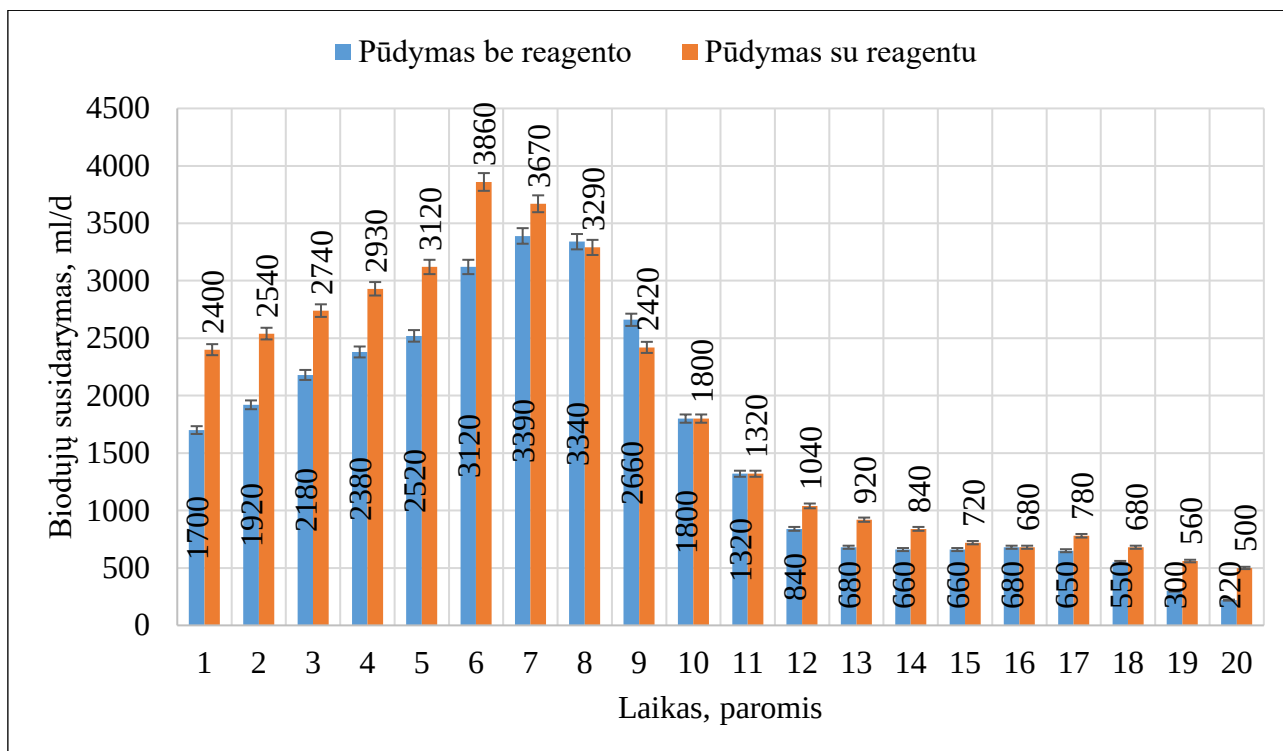
17 pav. Biodujų susidarymo kaita I-ojo etapo metu (sudaryta autoriaus)

Iš 17 paveiksle pateiktų pirmojo tyrimo etapo duomenų matyti, kad pūdymo procesas, kai taikytas reagentas, prasidėjo trečiąją pūdymo parą, kurios metu susidarė 540 ml biodujų, o pūdymo pikas buvo pasiektas 11-ą parą, kurios metu susidarė 1800 ml dujų. Tuo tarpu, pūdant dumblą be reagento, pūdymo procesas prasidėjo 8-ą parą, kurios metu susidarė 100 ml, o dujų išsiskyrimo pikas buvo pasiektas 17-ą parą, kurios metu susidarė 1550 ml dujų. Pūdant dumblą su įterptu reagentu pūdymo procesas prasidėjo 5-iomis paromis anksčiau ir susidarė 2,3 karto didesnis biodujų kiekis nei pūdant dumblą be reagento. Įterpus reagentą, pūdymo proceso pikas buvo pasiektas 6-iomis paromis anksčiau ir susidarė 12 % didesnis biodujų kiekis nei pūdant dumblą be reagento.



18 pav. Biodujų susidarymo kaita II-ojo etapo metu (sudaryta autoriaus)

Iš 18 paveikslė pateiktų antrojo tyrimo etapo duomenų matyti, kad pūdymo procesas, kai taikytas reagentas, prasidėjo antrąją pūdymo parą, kurios metu susidarė 800 ml biodujų, o pūdymo pikas buvo pasiektas 6-ą parą, kurios metu susidarė 1960 ml dujų. Tuo tarpu, pūdant dumblą be reagento, pūdymo procesas prasidėjo 5-ą parą, kurios metu susidarė 350 ml, o dujų išsiskyrimo pikas buvo pasiektas 10 parą, kurios metu susidarė 1430 ml dujų. Pūdant dumblą su įterptu reagentu pūdymo procesas prasidėjo 3-omis paromis anksčiau ir susidarė 2,3 karto didesnis biodujų kiekis nei pūdant dumblą be reagento. Įterpus reagentą, pūdymo proceso pikas buvo pasiektas 4-iomis paromis anksčiau ir susidarė 26 % didesnis biodujų kiekis nei pūdant dumblą be reagento.



19 pav. Biodujų susidarymo kaita III-ojo etapo metu (sudaryta autoriaus)

Iš 19 paveiksle pateiktų trečiojo tyrimo etapo duomenų matyti, kad pūdymo procesas, tiek įterpus reagentą, tiek be jo, prasidėjo pirmąją pūdymo parą, kurios metu susidarė atitinkamai 2400 ml ir 1700 ml biodujų. Pūdymo pikas taikant reagentą buvo pasiektas 6-ą parą, kurios metu susidarė 3860 ml dujų. Tuo tarpu, pūdant dumblą be reagento, pikas buvo pasiektas 7-ą parą, kurios metu susidarė 3380 ml dujų. Pūdymo procesas, pūdant dumblą su įterptu reagentu ir be jo, prasidėjo tą pačią parą, tačiau pūdant dumblą su reagentu susidarė 29 % didesnis biodujų kiekis nei pūdant dumblą be reagento. Įterpus reagentą, pūdymo proceso pikas buvo pasiektas 1-a para anksčiau ir susidarė 14 % didesnis biodujų kiekis nei pūdant dumblą be reagento.

Išanalizavus gautus duomenis nustatyta:

- Pūdymo procesas, kai taikytas reagentas, prasidėjo 5-iomis paromis anksčiau pirmuoju tyrimo etapu, 3-mis paromis anksčiau antruoju tyrimo etapu, nei jis prasidėjo pūdant dumblą be reagento. Dėl didelės pirminio dumblo dalies (45 %) dumblo mišinyje ir didelio *SM* kiekio dumblo mišinyje (35,1 g/l), trečiojo tyrimo etapo metu pūdymo procesas, kai taikytas reagentas, prasidėjo tą pačią parą, kaip ir pūdymo procesas be įterpto reagento.
- Lyginant pirmojo ir antrojo etapų rezultatus, kai dumblas pūdytas su reagentu, o dumblo kokybė ir sudėtis buvo panaši, nustatyta, kad antrojo tyrimo etapo metu, kai įterpto reagento dozė buvo 0,1 g reagento/g *SM* mažesnė, pūdymo procesas prasidėjo 1-a para anksčiau, o proceso efektyvumo pikas buvo pasiektas 5-iomis paromis anksčiau. Taigi, galima teigti, kad pirmuoju etapu naudota reagento dozė – 0,45 g reagento/g *SM* yra per didelė, o 0,35 g reagento/g *SM* yra tinkama.

- Dėl didelio tirpaus *ChDS* kiekio dumblo vandenyje (4083 mgO₂/l), didelės *BSM* koncentracijos dumble (24,3 g/l) ir didelės pirminio dumblo dalies dumblo mišinyje (45 %), kuriame organinė medžiaga yra lengvai prieinama mikroorganizmams, trečiojo tyrimo etapo metu pūdymo procesas prasidėjo tą pačią parą tiek pūdant dumblą su reagentu, tiek be jo. Nustatyta, kad reagento įterpimas per pirmąsias 7-ias pūdymo proceso parą išsiskiriančių biodujų kiekį vidutiniškai padidino 20 %, lyginant su atveju, kai dumblas pūdytas be reagento. Trečiojo tyrimo etapo metu reagento dozė buvo mažiausia (0,25 g reagento/g *SM*).

- Antrojo ir trečiojo tyrimo etapų metu biodujų išsiskyrimas buvo didžiausias 6-ą parą, kai pūdymo metu taikytas reagentas, ir atitinkamai 10-ą ir 7-ą parą, kai pūdymo metu reagentas netaikytas. Po didžiausio biodujų išsiskyrimo jis pradėjo mažėti dėl organinių medžiagų kiekio mažėjimo. Tačiau biodujų išsiskyrimas pūdymo proceso metu, kai taikytas reagentas, vyksta vidutiniškai 24 % efektyviau. Dėl šios priežasties galima teigti, kad geležies oksido pagrindu sudarytas reagentas palengvina sunkiai prieinamų organinių medžiagų skaidymą.

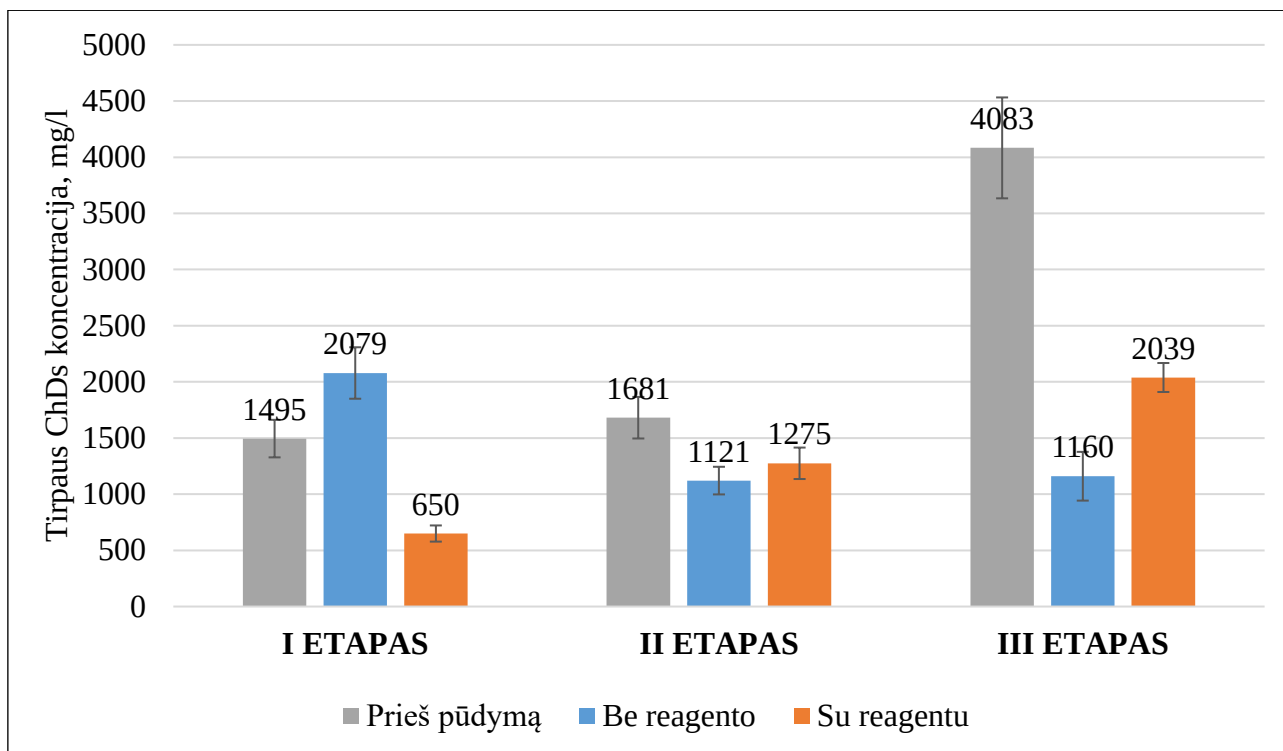
- Reagento įterpimas gali būti tinkamas sprendimas norint sutrumpinti dumblo išbuvimo trukmę arba padidinti biodujų išeigą taip padidinant energijos gamybos potencialą. Reagento poveikį proceso spartai galima apibrėžti lyginant trukmę nuo pūdymo proceso pradžios iki aktyviausios biodujų išsiskyrimo paros taikant reagentą ir be jo. Reagento įterpimas visais trimis atvejais sutrumpino trukmę iki kol pūdymo procesas vyko efektyviausiai: I-uoju etapu – 7 paromis, II-uoju etapu – 5 paromis, o III-uoju etapu – 1 para.

- Kai pūdymo procesas vykdomas su reagentu, rezultatai rodo, kad biodujų susidarymo pikui pasiekti ir palaikyti efektyvų biodujų susidarymą pakanka 7–10 parų dumblo išbuvimo pūdytume trukmės.

- Norint nustatyti optimaliausią reagento dozę, būtini tolimesni šio reagento poveikio pūdymo procesui tyrimai, pūdant tos pačios kokybės dumblą su skirtingomis reagento dozėmis.

3.5. Reagento poveikis tirpaus *ChDS* koncentracijai dumblo vandenyje

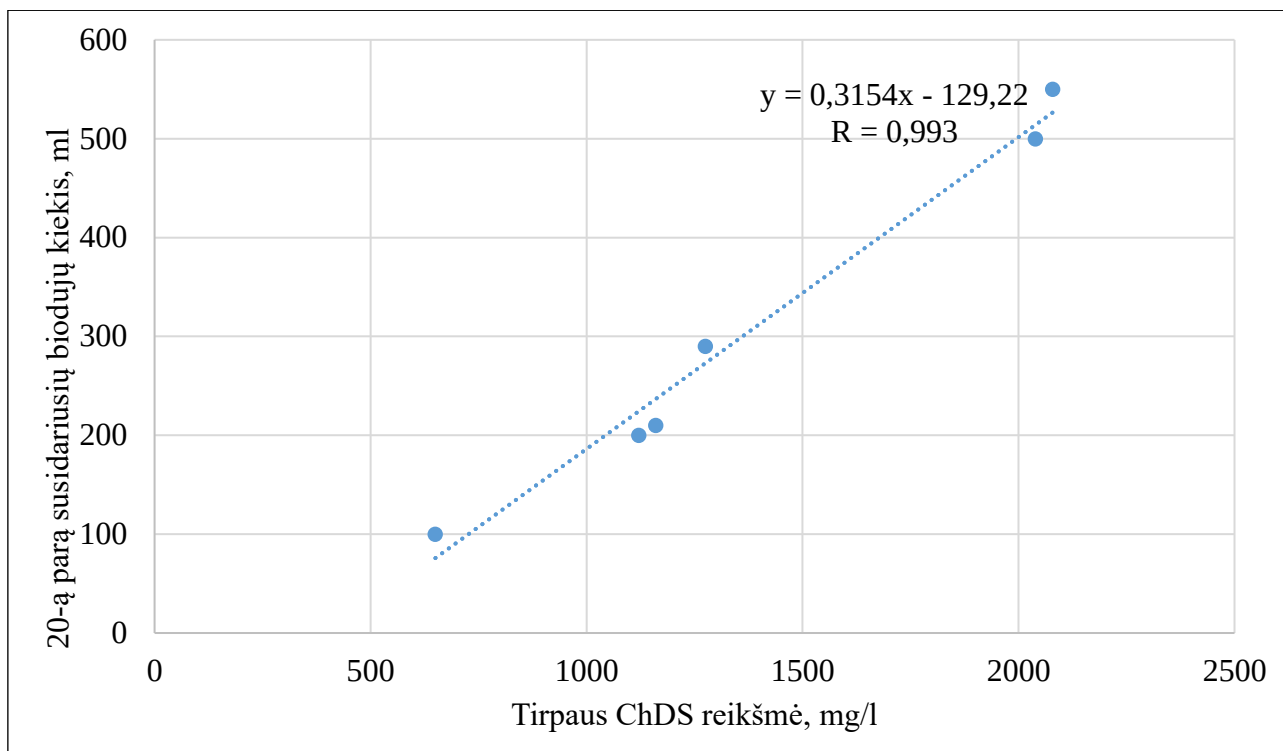
Pūdymo metu mikroorganizmai vartoja dumble esančias skaidomas organines medžiagas, o galutinis metanogeninių mikroorganizmų biologinės veiklos produktas yra išsiskiriančios biudujos. Taigi, tirpaus *ChDS* reikšmė, kuri apibrėžia organinių medžiagų kiekį, po pūdymo proceso turėtų sumažėti. Visų trijų tyrimo etapų tirpaus *ChDS* koncentracija dumblo vandenyje pūdant dumblą su reagentu ir be jo pateikta 20 paveiksle.



20 pav. Tirpaus *ChDS* koncentracija dumblo vandenyje (sudaryta autoriaus)

Išanalizavus gautus duomenis nustatyta:

- Antruoju ir trečiuoju tyrimo etapais tirpaus *ChDS* reikšmė, kai pūdytas dumbblas be reagento, sumažėjo atitinkamai 33 ir 69 % nuo pradinės reikšmės (prieš dumblo pūdymą), tačiau pirmojo etapo metu tirpaus *ChDS* koncentracija padidėjo 28,1 %, šį padidėjimą galima paaiškinti tuo, kad dumblo pūdymo procesas I-uoju tyrimo etapu prasidėjo sąlyginai vėlai – 8-ą parą, pikas buvo pasiektas – 17-ą parą, o 20-ą parą procesas vis dar buvo aktyvus, nes 20-ą parą susidarė 550 ml biodujų.
- Nustatyta tiesinė priklausomybė tarp visų tyrimų etapų tirpaus *ChDS* reikšmių po pūdymo ir paskutinę, dvidešimtą, parą susidariusių biodujų kiekio reikšmių (21 paveikslas). Taigi, pūdymo proceso aktyvumas pagal susidarančių biodujų kiekį priklauso nuo tirpaus *ChDS* koncentracijos.



21 pav. Priklausomybė tarp tirpus *ChDS* koncentracijos po pūdymo proceso ir 20-ą parą susidariusių biodujų kiekio (sudaryta autoriaus)

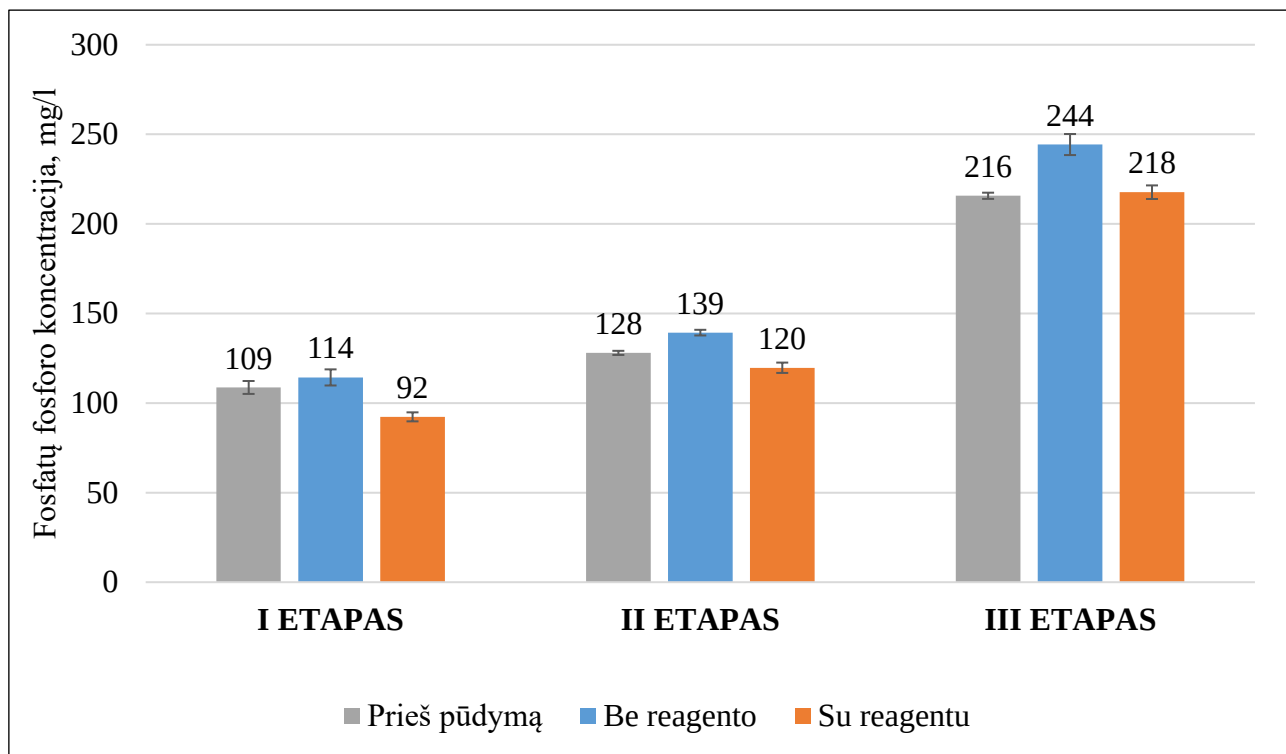
- II-ojo ir III-ojo tyrimo etapų metu tirpus *ChDS* koncentracija po pūdymo proceso taikant reagentą padidėjo atitinkamai 12 ir 43 %, lyginant su tirpus *ChDS* koncentracija po dumblo pūdymo be reagento. Šį padidėjimą galima paaiškinti tuo, kad pūdymo procesas, pūdant dumblą su reagentu, 20-ą pūdymo parą vis dar buvo stabilus: II-ojo tyrimo etapo metu 20-ą parą susidarė 31 % daugiau biodujų, nei pūdant dumblą be reagento (skirtumas – 290 ml), o III-ojo etapo metu – 60 % daugiau, t. y. susidarė 500 ml biodujų daugiau. Galima teigti, kad ne visos skaidomos organinės medžiagos buvo suskaidytos, o didesni biodujų kiekiai, lyginant su pūdymo atveju be reagento (18–19 paveikslai), rodo, kad pūdymo procesas po 20-ies parų buvo aktyvesnis, kai taikytas reagentas.
- Iš gautų rezultatų galima matyti, kad reagentas ne tik paspartina pūdymo procesą, bet ir suaktyvina hidrolizės procesą, kurio metu sunkiai skaidomos organinės medžiagos paverčiamos į lengvai skaidomas.

3.6. Reagento poveikis fosfatų fosforo koncentracijai dumblo vandenyje

Anaerobinio skaidymo metu dumble esantis fosforas iš dumblo išsiskiria į dumblo vandenį, tačiau, pasak G. Tchobanoglous ir kt. (2014), į pūdymo procesą įterpus geležies junginių, fosforas, esantis dumblo vandenyje, yra surišamas. Taip gali būti sumažinama nuotekų valyklos apkrova

biogēnām medžiagām, nes sūrištas fosforas nūšēda pirmēniūosē nūšodintuvūosē. Sūrištas fosforas nēra chemiškai aktyvus, todēl sulētēja ir struvito formavimasis.

Visų trijų tyrimo etapų fosfatų fosforo koncentracija dumblo vandenyje pūdant dumblą su reagentu ir be jo pateikta 22 paveiksle.



22 pav. Fosfatų fosforo koncentracija dumblo vandenyje (sudaryta autoriaus)

Išanalizavus gautus duomenis nustatyta:

- Visais tyrimo etapais fosfatų fosforo koncentracija dumblo vandenyje po 20 pūdymo parų, kai dumblas pūdytas be reagento, atitinkamai padidėjo 4,9 %, 8,1 % ir 11 %.
- Pirmuoju tyrimo etapu, kai pūdymo metu taikytas reagentas, fosfatų fosforo koncentracija dumblo vandenyje, sumažėjo 19 %, lyginant su fosfatų fosforo koncentracija dumblo vandenyje, kai pūdymo metu pūdant dumblą reagentas netaikytas, antruoju tyrimo etapu – 14 %, o trečiuoju – 11 %. Ši fosfatų fosforo koncentracijos sumažėjimą galima paaiškinti tuo, kad pirmojo tyrimo etapo metu buvo parinkta didžiausia reagento dozė (0,45 g reagento/g SM), kuri kiekvieno sekančio tyrimo etapo metu buvo mažinama po 0,1 g reagento/g SM, todėl galima teigti, kad kuo didesnis įterpto reagento kiekis, tuo efektyvesnis fosfatų fosforo sūrišimas.
- Pasak S. K. Kang'o ir kt. (2003), taikant geležies oksido pagrindu sudarytus reagentus galima pasiekti 61 % mažesnes fosfatų fosforo koncentracijas dumblo vandenyje nei pūdant dumblą be jų.

IŠVADOS

1. Į pūdymo procesą įterpus „SwissBiogas.com Eg“ reagentą *BSM* suskaidymo efektyvumas padidėjo 15–37 %, biodujų susidarymas padidėjo 17–75 %, o specifinis biodujų susidarymas padidėjo 2,2–11,3 %. Be to, reagento įterpimas 1,5–10 % padidino metano kiekį biodujuose.

2. Reagento poveikis *BSM* suskaidymui (37 %) ir biodujų kiekio susidarymui (74 %) buvo geriausias antrajame tyrimo etape, kuomet buvo taikyta 0,35 g reagento/g *SM* dumblo reagento dozė. Reagento dozė didesnė nei 0,45 g reagento/g *SM* gali slopinti biodujų išsiskyrimą pūdymo proceso metu.

3. Visais tyrimo etapais į pūdymo procesą įterpus tiriamąjį reagentą stebėtas vandenilio sulfido koncentracijos biodujuose ir fosfatų fosforo koncentracijos dumblo vandenyje mažėjimas, palyginti su dumblu pūdому be reagento. Kiekvieno sekančio tyrimo etapo metu mažinant reagento dozę po 0,1 g reagento/g *SM* mažėjo H_2S ir $PO_4^{3-}-P$ pašalinimas: I-ojo tyrimo etapo metu, kai buvo naudota 0,45 g reagento/g *SM* dumblo reagento dozė, H_2S koncentracija biodujuose sumažėjo 62 % (nuo 8,7 iki 3,3 ppm), o $PO_4^{3-}-P$ koncentracija dumblo vandenyje sumažėjo 19 % (nuo 114 iki 92 mg/l); II-ojo tyrimo etapo metu, kai buvo naudota 0,35 g reagento/g *SM* dumblo reagento dozė, H_2S koncentracija biodujuose sumažėjo 55 % (nuo 9,1 iki 4,1 ppm), o $PO_4^{3-}-P$ koncentracija dumblo vandenyje sumažėjo 14 % (nuo 139 iki 120 mg/l); III-ojo tyrimo etapo metu, kai buvo naudota 0,25 g reagento/g *SM* dumblo reagento dozė, H_2S koncentracija biodujuose sumažėjo 47 % (nuo 14,8 iki 7,9 ppm), o $PO_4^{3-}-P$ koncentracija dumblo vandenyje sumažėjo 11 % (nuo 244 iki 218 mg/l). Nustatyta, kad taikant didesnę reagento kiekį, H_2S ir $PO_4^{3-}-P$ koncentracijų mažinimas yra efektyvesnis.

4. Kai taikytas reagentas, pūdymo procesas prasidėjo 1–5 paromis anksčiau nei pūdant dumblą be jo, o biodujų susidarymo pikui pasiekti ir palaikyti efektyvų biodujų susidarymą pakanka 7–10 parų dumblo išbuvimo pūdytuve trukmės.

5. Nustatytas stiprus koreliacinis ryšys ($R = 0,993$) tarp tirpaus *ChDS* reikšmių po pūdymo ir paskutinę, 20-ąją parą, susidariusių biodujų kiekio reikšmių. Biodujų išsiskyrimą galima prognozuoti pagal tirpaus *ChDS* kiekį taikant formulę: $V_{biodujų} = 0,1354 \cdot ChDS_{tirp} - 129,22$, kai tirpaus *ChDS* reikšmės kinta tarp 650 mg/l ir 2080 mg/l.

6. Nustatyta, kad reagento įtaka pagal specifinį biodujų susidarymą pūdymo procesui 9 % punktais didesnė, mažėjant pūdomo pirminio ir perteklinio dumblo mišinio koncentracijai nuo 35 g *SM*/l iki 29 g *SM*/l bei didėjant perteklinio dumblo daliai nuo 55 iki 71 % pūdomame dumblo mišinyje.

REKOMENDACIJOS

1. Reagentą rekomenduojama taikyti, kai perteklinio dumblo dalis pirminio ir perteklinio dumblo mišinyje sudaro ne mažiau kaip 55 %.
2. Rekomenduojama pradinė vienkartinė reagento dozė yra 0,35 kg reagento/kg *SM* esančio dumble, o rekomenduojama paros reagento dozė yra 17,5 g reagento/kg *SM* dumblo, tiekiamo į pūdytuvą.
3. Reagentas yra netirpus vandenyje, todėl yra tikimybė, kad dalis jo gali kauptis pūdytuvo dugne. Dėl šios priežasties rekomenduojama reguliariai (bent kartą per metus) iš pūdytuvo pašalinti dalį dumblo (5–10 m³) panaudojant dumblo šalinimo iš pūdytuvo dugno vamzdyną bei šalinimo arba recirkuliacijos siurblius.
4. Siekiant nustatyti optimalią reagento dozę ir reagento dozės poveikį pūdymo procesui, rekomenduojama tęsti tyrimus pūdamas tos pačios kokybės dumblą įterpus skirtingas reagento dozes ir lyginant gautus rezultatus: į vieną iš reaktorių įterpus 0,35 g reagento/g *SM*, o į antrąjį – 0,45 g reagento/g *SM* bei kitu tyrimo etapu į vieną iš reaktorių įterpti 0,35 g reagento/g *SM*, o į kitą – 0,25 g reagento/g *SM*.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

Abbasi, T., Tauseef, S. M. and Abbasi, S. A. (2012). Anaerobic digestion for global warming control and energy generation—an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3228–3242.

Abbasi, T., Tauseef, S. M. and Abbasi, S. A. (2012). Biogas energy. *New York: Springer Verlag*, 169.

Abraham, E. R., Ramachandran, S. and Ramalingam V. (2007). Biogas: Can It Be an Important Source of Energy? *Env Sci Pollut Res*, 14 (1), 67–71.

Adekunle, K. F., Okolie, J. A. (2015). A review of biochemical process of anaerobic digestion. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 6 (03), 205.

Agani, G. C., Suanon, F., Dimon, B., Ifon, E. B., Yovo, F., Wotto, V. D., Abass, O. K. and Kumwimba, M. N. (2017). Enhancement of Fecal Sludge Conversion Into Biogas Using Iron Powder During Anaerobic Digestion Process. *American Journal of Environmental Protection*, 5, 179–186.

Andreoli, C. V., Sperling, M. V., Fernandes, F. and Ronteltap, M. (2007). *Sludge Treatment and Disposal*. Biological Wastewater Treatment Series (Volume 6). IWA Publishing.

Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J. and Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781.

Beržinskienė, J. (1999). *Vandens mikrobiologija*. Mokomoji knyga. Vilnius: Technika.

Bingelytė, Ž. ir Zagorskis, A. (2017). Biodujų valymo efektyvumo tyrimai naudojant mikrodumblių *monoraphidium griffithii* suspensiją. *Mokslas – Lietuvos ateitis*, 9(4), 349–356.

Budrys, R. (2006). Nuotekų valymo dumblių (NVD) ir biodegraduojančių (BDA) atliekų tvarkymas. *9-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“*, 30–39.

Bunce, J. T., Ndam, E., Ofiteru, I. D., Moore, A. and Graham, D. W. (2018). A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems. *Frontiers in Environmental Science*, 6(8).

Chen, X. Y., Ramirez, A. A., Vinh, H. duc and Rodrigue, D. (2015). Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. *RSC Advances*, 5(31), 24399–24448.

Cheng, J., Zhu, C., Zhu, J., Jing, X., Kong, F. and Zhang, C. (2020). Effects of waste rusted iron shavings on enhancing anaerobic digestion of food wastes and municipal sludge. *Journal of Cleaner Production*, 242.

Dauknys, R. (2011). *Nuotekų valymas*. Mokomoji knyga. Vilnius: Technika.

Deublein D., Steinhauser, A. (2011). Biogas from waste and renewable resources: an introduction. John Wiley & Sons.

- Dhir, R. K., Ghataora, G. S. and Lynn, C. J. (2017). *Sustainable Construction Materials: Sewage Sludge Ash*. Woodhead Publishing.
- Dokulilová, T., Vítěz, T., Chovanec, J., Rous, R., Vítězová, M. and Kushkevych, I. (2018). Primary and Activated Sludge Biogas Production: Effect of Temperature. *Acta Univ. Agric. Silvic. Mendelianae Brun*, 66, 23–28.
- Eme, L. and Doolittle, W. F. (2015). Archaea. *Current Biology*, 25(19), R851–R855.
- Eskicioglu, C., Prorot, A., Marin, J., Droste, R. L. and Kennedy, K. J. (2008). Synergetic pretreatment of sewage sludge by microwave irradiation in presence of H₂O₂ for enhanced anaerobic digestion. *Water Research*, 42(18), 4674–4682.
- Fenchel, T., King G. M. and Blackburn, T. H. (2012). Bacterial Metabolism. *Bacterial Biogeochemistry (Third Edition)*, 1–34.
- Filer, J., Ding, H. H. and Chang, S. (2019). Biochemical Methane Potential (BMP) Assay Method for Anaerobic Digestion Research. *Water*, 11(5), 921.
- Fytli, D. and Zabaniotou, A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(1), 116–140.
- Gebreeyessus, G. D. and Jenicek, P. (2016). Thermophilic versus Mesophilic Anaerobic Digestion of Sewage Sludge: A Comparative Review. *Bioengineering*, 3(2), 15.
- Gerardi, M. H. (2007). ORP Management in Wastewater as an Indicator of Process Efficiency. *Interstate Water Report*. Prieiga per internetą: <https://www.ySI.com/File%20Library/Documents/Application%20Notes/A567-ORP-Management-in-Wastewater-as-an-Indicator-of-Process-Efficiency.pdf>
- Hellstedt, C., Starberg, K., Olsson, L. E., Hellström, D., Jonsson, L. and Mossakowska, A. (2009). Increased Biogas Production at the Henriksdal WWTP. Stockholm: Vatten.
- Henze, M., Harremoes, P., Jansen, J. La C. and Arvin, E. (1995). *Wastewater treatment*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg.
- Higgins, P. (2013). ORP Management in Wastewater as an Indicator of Process Efficiency. *YSI Inc, 1008 A567-01*.
- Hospido, A., Moreira, M. T., Martín, M., Rigola, M. and Feijoo, G. (2005). Environmental Evaluation of Different Treatment Processes for Sludge from Urban Wastewater Treatments: Anaerobic Digestion versus Thermal Processes. *Int J LCA*, 10(5), 336–345.
- Yang, Y., Zhang, Y., Li, Y., Zhao, H. and Peng, H. (2018). Nitrogen removal during anaerobic digestion of wasted activated sludge under supplementing Fe(III) compounds. *Chemical Engineering Journal*, 332, 711–716.

Ibrahim, S. H. and Abdulaziz, M. (2016). The Effect of Different Zero-Valent Iron Sources on Biogas Production from Waste Sludge Anaerobic Digestion. *Research journal of biotechnology*, 2(8), 59–67.

Ignace, A. C., Fidèle, S., Dimon, B., Franck, Y., Lyde, T. A. S., Daouda, M., Eni, A. C. (2016). Biogas Recovery from Sewage Sludge during Anaerobic Digestion Process: Effect of Iron powder on Methane yield. *International Research Journal of Environment Sciences*, 5(1):1–7.

Inniss, E. C. (2005). Use of Redox Potentials in Wastewater Treatment. *Water Encyclopedia*.

Jain, S., Jain, Sh., Wolf, I. T., Lee, J. and Tong, Y. W. (2015). A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 142–154.

Kang, S. K., Choo, K. H. and Lim K. H. (2003). Use of Iron Oxide Particles as Adsorbents to Enhance Phosphorus Removal from Secondary Wastewater Effluent. *Separation Science and Technology*, 38(15): 3853–3874.

Keating, C., Chin, J. P., Hughes, D., Manesiotis, P., Cysneiros, D., Mahony, T., Smith, C. J., McGrath, J. W. and O’Flaherty, V. (2016). Biological Phosphorus Removal During High-Rate, Low-Temperature, Anaerobic Digestion of Wastewater. *Frontiers in Microbiology*, 7(125).

Khan, I. U., Othman, M. H. D., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rezaei-DashtArzhandi, M. and Azelee, I. W. (2017). Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management*, 150, 277–294.

Khan, M. A., Patel, P. G., Ganesh, A. G., Rais, N., Faheem, S. M. and Khan, S. T. (2018). Assessing Methanogenic Archaeal Community in Full Scale Anaerobic Sludge Digester Systems in Dubai, United Arab Emirates. *The Open Microbiology Journal*, 12, 123–134.

Khandelwal, K. C. (1990). Biogas technology development and implementation strategies – Indian experience. *International Conference on Biogas Technologies and Implementation Strategies*, 10–15.

Kim, J., Park, Ch., Kim, T. H., Lee, M., Kim, S., Kim, S. W. and Lee, J. (2003). Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 95(3), 271–275.

Klinghoffer, N. B. and Castaldi, M. J. (2013). *Waste to Energy Conversion Technology*. Woodhead Publishing.

LAND 20-2005 „Nuotekų dumblo naudojimo tręšimui bei rekultivavimui reikalavimai“.

Lee, H. and Shoda, M. (2008). Stimulation of anaerobic digestion of thickened sewage sludge by iron-rich sludge produced by the fenton method. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 106, 107–110.

LST EN 12880:2002. „Dumblo apibūdinimas. Sausosios liekanos ir vandens kiekio nustatymas“.

LST EN 15934:2012. „Dumblo apibūdinimas. Sausos masės nuostolių iškaitinant nustatymas“.

LST EN ISO 5667 – 13. „Vandens kokybė. Mėginių ėmimas. 13 dalis. Nurodymai kaip imti dumblo mėginius (ISO 5667 – 1:2006)“ ir „Vandens kokybė. Mėginių ėmimas – 3 dalis: Nurodymai, kaip konservuoti ir tvarkyti vandens mėginius (ISO 5667 – 10:2011).“

LST EN ISO 6878:2004. „Vandens kokybė. Fosforo nustatymas. Spektrometrinis metodas, vartojant amonio molibdatą (ISO 6878:2004)“.

LST ISO 6060–2003. „Vandens kokybė. Cheminio deguonies suvartojimo nustatymas“.

Mamun, M. R. Al. (2015). Removal of Hydrogen Sulfide (H₂S) from Biogas Using Zero-Valent Iron. *Journal of Clean Energy Technologies*, 3, 428–432.

Masse, D. I. and Masse, L. (2001). The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, 76(2), 91–98.

Matuzevičius, B. (1996). *Dumblo apdirbimas*. Mokymo priemonė. Vilnius: Technika.

Moeller, L., Goersch, K., Neuhaus, J., Zehnsdorf, A. and Mueller, R. A. (2012). Comparative review of foam formation in biogas plants and ruminant bloat. *Energy, Sustainability and Society*, 2(12).

Monnet, F. (2003). *An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes. Final Report*. Remade Scotland.

Muralikrishna, I. V. and Manickam, V. (2017). Wastewater Treatment Technologies. *Environmental Management*, 12, 249–293.

Nagel, F. J., Tramper, J., Bakker, M. and Rinzema, A. (2001). Temperature control in a continuously mixed bioreactor for solid-state fermentation, *Biotechnology and Bioengineering*, 72(9), 219–230.

Nazari, L., Sarathy, S., Santoro, D., Ho, D., Ray, M. B. and Xu, C. (2018). *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*. Woodhead Publishing.

Nghiem, L. D., Manassa, P., Dawson, M. and Fitzgerald, S. K. (2014). Oxidation reduction potential as a parameter to regulate micro-oxygen injection into anaerobic digester for reducing hydrogen sulphide concentration in biogas. *Bioresource Technology*, 173, 443–447.

Ofverstrom, S. (2009). *Nuotekų dumblo apdorojimo anaerobiniu būdu tyrimai ir vertinimas*. Disertacinio darbo ataskaita. Vilnius.

Ofverstrom, S. (2014). *Nuotekų dumblo anaerobinio pūdyimo proceso gerinimo galimybės*. Vilnius: Technika.

Ofverstrom, S., Dauknys, R. ir Sapkaitė, I. (2011). The effect of iron salt on anaerobic digestion and phosphate release to sludge liquor / Geležies druskos įtaka anaerobinio dumblo pūdymo procesui ir fosfatų išsiskyrimui į dumblo vandenį. *Mokslas – Lietuvos Ateitis / Science – Future of Lithuania*, 3(5), 123–126.

Orzi, V., Scaglia, B., Lonati, S., Riva, C., Boccasile, G., Alborali, G. and Adani, F. (2015). The role of biological processes in reducing both odor impact and pathogen content during mesophilic anaerobic digestion. *The Science of the total environment*, 1(526), 116–26.

Rabinowitz, B., Neethling, J., Barnard, J., Bauer, R., Abraham, K. and Erdal, Z. (2011). Fermenters for biological phosphorus removal carbon augmentation. *Technical Report of the Water Environment Research Foundation*, Arlington, 21.

Schmidt, T., Harris, P. and McCabe, B. K. (2018). Process Monitoring and Control for an Anaerobic Covered Lagoon Treating Abattoir Wastewater. *Chemical Engineering & Technology*, 41(9).

Scragg, A. H. (2005). *Environmental Biotechnology* (2nd ed.) New York: Oxford University Press.

Shamuyarira, K. K. and Gumbo, J. R. (2014). Assessment of Heavy Metals in Municipal Sewage Sludge: A Case Study of Limpopo Province, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11(3), 2569–2579.

Shirai, T. et al. (2018). Valorizing waste iron powder in biogas production: Hydrogen sulfide control and process performances. *Journal of Environmental Management*, 208, 134–141.

Smith, J. A. and Carliell-Marquet, C. M. (2009). A novel laboratory method to determine the biogas potential of iron-dosed activated sludge. *Bioresource Technology*, 1767–1775.

Tchobanoglous, G., Stensel, H. D., Tsuchihashi, R. and Burton, F. (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. New York: McGraw-Hill Education.

Tyagi, V. K. and Lo, S. L. (2011). Application of physico-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an update review. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 215–242.

Tyagi, V. K. and Lo, S. L. (2013). Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 708–728.

Turovskiy, I. S. and Mathai, P. K. (2006). *Wastewater sludge processing*. John Wiley & Sons.

Vamvuka, D., Alexandrakis, S. and Galetakis, M. (2019). Combustion Performance of Sludge From a Wastewater Treatment Plant in Fluidized Bed. Factorial Modeling and Optimization of Emissions. *Frontiers in Energy Research*, 7(43).

van Lier, J. B., Mahmoud, N. and Zeeman, G. (2008). Anaerobic Wastewater Treatment. *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*, 415–457.

- Vesilind, P. A. (2003). *Wastewater Treatment Plant Design*. Water Environment Federation.
- Vongvichiankul, C., Deebao, J. and Khongnakorn, W. (2017). Relationship between pH, Oxidation Reduction Potential (ORP) and Biogas Production in Mesophilic Screw Anaerobic Digester. *Energy Procedia*, 138, 877–882.
- Wang, S., Ma, F., Ma, W., Wang, P., Zhao, G. and Lu, X. (2019). Influence of Temperature on Biogas Production Efficiency and Microbial Community in a Two-Phase Anaerobic Digestion System. *Water*, 11(1), 133.
- Werle, S. and Wilk, R. K. (2010). A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective. *Renewable Energy*, 35(9), 1914–1919.
- Wilkie, A. C. (2005). Anaerobic digestion: biology and benefits. *Dairy Manure Management: Treatment, Handling, and Community Relations*, 63–72.
- Zhang, H. J. (2010). *Sludge treatment to increase biogas production*. Trita-LWR Degree Project 10–20.
- Zhang, T., Yang, Y. and Pruden, A. (2015). Effect of temperature on removal of antibiotic resistance genes by anaerobic digestion of activated sludge revealed by metagenomic approach. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99, 7771–7779.
- Zhao, Q. and Liu, Y. (2019). Is anaerobic digestion a reliable barrier for deactivation of pathogens in biosludge? *Science of The Total Environment*, 668, 893–902.
- Zheng, W., Li, X. M., Wang, D. B., Yang, Q., Luo, K., Jing, Y. G. and Zeng, G. M. (2013). Removal and recovery of phosphorus during anaerobic digestion of excess sludge by the addition of waste iron scrap. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78(2), 303–312.
- Zuokaitė, E. (2011). *Kompostuojamo nuotekų dumblo tyrimai ir dujinių emisijų mažinimo būdai. Doktoro disertacija*. Vilnius: Technika.