

## **GELEŽIES OKSIDŲ PAGRINDŲ SUDARYTO PRIEDO POVEIKIO DUMBLO PŪDYMO PROCESUI TYRIMAS**

Brigita Petrylaitė<sup>1</sup>, Regimantas Dauknys<sup>2</sup>

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

El. p.: <sup>1</sup>brigita.petrylaite@stud.vilniustech.lt; <sup>2</sup>regimantas.dauknys@vilniustech.lt

**Anotacija.** Plečiantis miesto nuotekų tinklams didėja valomų nuotekų kiekis, dėl šios priežasties didėja ir nuotekų valyklų apkrovos, susidaro didesni nuotekų dumblo kiekiai. Vienas iš sprendimo būdų intensyvinti dumblo pūdyimo procesą gali būti reagentų taikymas, kurio metu taip pat susidaro biodujos – atsinaujinančios energetikos šaltinis. Siekiant sumažinti pūdyimo metu susidarantį dumblo kiekį, padidinti susidarantių biodujų kiekį ir pagerinti jų kokybę, šiame tyrime buvo naudotas geležies oksido pagrindu sudarytas reagentas. Šio priedo naudojimas dumblui pūdyti 20 parų mezofilinėmis sąlygomis pagerino bepelenių sausųjų medžiagų suskaidymo efektyvumą 30 %, dvigubai paspartino pūdyimo proceso piką, be to, buvo pastebėtas biodujų kokybės pagerėjimas – vidutinė metano koncentracija padidėjo 8 %. Iš gautų rezultatų galima teigti, kad geležies pagrindu sudarytas reagentas turi teigiamą įtaką dumblo pūdyimo procesui.

**Reikšminiai žodžiai:** dumblas, anaerobinis stabilizavimas, biodujos, geležies oksidas, metanas.

### **Įvadas**

Dėl augančio gyventojų skaičiaus urbanizuotose 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 – intensyvinti nuotekų valymo ir dumblo apdorojimo procesus, kurie leistų sumažinti susidarantių dumblo kiekius bei leisti dumblą panaudoti kitose pramonės ar žemės ūkio šakose (Fytli & Zabaniotou, 2008).

Šiuo tyrimu siekiama išspręsti pūdyimo proceso intensyvinimo problemą, kurio metu būtų sumažinamas dumblo kiekis ir padidinama biodujų išeiga bei pagerinama jų kokybė.

Nors per pastarąjį dešimtmetį pūdyimo technologijos pradėtos taikyti plačiai, pūdyimo procesas vis dar trunka ilgai. Šio proceso metu tik dalis dumblė esančių organinių medžiagų yra suskaidomos į biodujas. Reagento, turinčio geležies oksido, įterpimas į dumblo pūdyimo grandį gali padidinti dumblo suskaidymo efektyvumą, biodujų susidarymą ir pagerinti biodujų kokybę, tačiau jo poveikis nėra ištirtas, todėl svarbu nustatyti reagento poveikį dumblo pūdyimo procesui. Tyrimo tikslas – įvertinti

reagento, turinčio geležies oksido, poveikį dumblo pūdyimo ir biodujų susidarymo procesams bei nustatyti optimalią reagento dozę.

Anaerobinis dumblo stabilizavimas yra dažniausiai pasaulyje taikoma dumblo tvarkymo technologija, tačiau žemas biologinis dumblo skaidymo efektyvumas (40–60 %) ir ilga dumblo pūdyimo trukmė (15–30 dienų) (Tyagi & Lo, 2011) yra pagrindiniai šio proceso trūkumai, kurie galėtų būti patobulinti naudojant įvairius dumblo pūdyimo procesą intensyvinančius veiksnius ar priedus, tokius kaip reagentai. Pasak Cheng et al. (2020), geležies junginių naudojimas gali sutrumpinti pūdyimo trukmę. Naudojant reagentus, turinčius geležies junginių (oksidų, hidroksidų), pagerinamas sausųjų bepelenių medžiagų skaidymo procesas nuo 23 % iki 54 % (Yang et al., 2018), tokiu būdu mažinant susidarantių dumblo kiekius. Dumblo pūdyimo metu susidaręs vanduo yra biogeninės taršos šaltinis, nes jame yra didelė fosforo junginių koncentracija, kuri skatina paviršinių vandens telkinių eutrofikaciją. Anot Kang et al. (2003), įterpiant geležies oksido daleles, fosforo pašalinimas iš dumblo vandens pagerėja nuo 15 % iki daugiau nei 60 %.

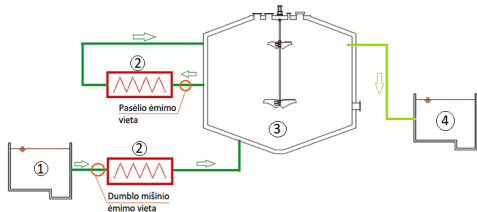
Dumblo pūdyimo metu susidaranti dujos yra vienas iš alternatyviosios energijos šaltinių, o efektyvesnė

biodujų gavyba ir jų kokybės gerinimas leidžia įgyvendinti šiuolaikinės žiedinės ekonomikos principus. Tačiau ne visos pūdymo metu susidariusios dujos yra tinkamos kaip energijos šaltinis be papildomo biodujų filtravimo ar biodujų kokybės gerinimo. Pagrindiniai biodujų kokybės rodikliai yra metano ( $\text{CH}_4$ ) ir nemalonaus kvapo, nuodingo ir pūdymo procesą lėtinančio sieros vandenilio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) koncentracijos. Pasak Ignace et al. (2016), geležies miltelių įterpimas padidina metano dujų išsiskyrimą iki 43,5 %, be to, anot Cheng et al. (2020), sumažina sieros vandenilio koncentraciją iki trijų kartų.

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

## Metodika

Siekiant įvertinti geležies oksido poveikį dumblo kiekio mažinimui, biodujų kokybės gerinimui ir išsiskyrusių biodujų kiekio didinimui dumblo pūdymo metu, naudotas Šilutės miesto nuotekų valyklos pirminio ir perteklinio dumblo mišinys bei pūdytas dumblas kaip pasėlis. Šilutės miesto nuotekų valyklos dumblo apdorojimo sistema ir mėginių tyrimui ėmimo vietos pateiktos 1 paveiksle.

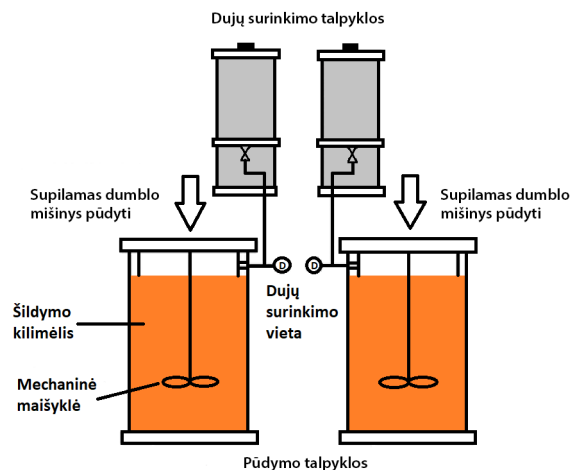


1 paveikslas. Supaprastinta Šilutės miesto dumblo apdorojimo technologinė schema: 1 – dumblo mišinio rezervuaras; 2 – šilumokaitis; 3 – pūdytuvas; 4 – pūdyto dumblo rezervuaras

Laboratoriniai tyrimai buvo atlikti VILNIUS TECH Vandentvarkos laboratorijoje 2021 m. vasarį – 2021 m. lapkritį. Šiuo tikslu naudotas anaerobinio pūdymo modelis „W8 Armfield Ltd“ (Didžioji Britanija).

Anaerobiniuose reaktoriuose paprastai palaikoma 15–30 parų hidraulinė išbuvimo trukmė. Tam, kad anaerobinis skaidymas vyktų efektyviai, turi būti palaikomos mezofilinės sąlygos (Alepu et al., 2016). Pasirinkta dažniausiai taikoma dumblo išbuvimo trukmė pūdymo procese – 20 parų, taip pat palaikoma 37 °C temperatūra. Tyrimo stendo principinė schema pateikta 2 paveiksle.

Šis modelis yra sukomplektuotas iš dviejų lygiagrečiai įrengtų anaerobinių reaktorių, kurių darbinis tūris yra 4,6 l. Reaktoriuose pastovi temperatūra palaikoma dviem elektriniais kilimėliais. Dumblas palaikytas skendinčiosios būsenos dviem mechaninėmis maišyklėmis, kurios veikė apie 100 apsukų per minutę greičiu. Pūdymo metu



2 paveikslas. Tyrimui naudoto stendo principinė schema

susidariusios dujos kauptos atskiruose, prie kiekvieno iš reaktorių prijungtuose 2000 ml kalibruotuose induose, prie kurių kiekvieną dieną buvo prijungiamas „GasData“ serijos „GFM 410“ dujų sudėties analizatorius išsiskyrusių biodujų sudėčiai ir kokybei nustatyti.

Tyrimui naudoti abu reaktoriai, kurie veikė kaip vienalaipsniai anaerobiniai reaktoriai: pirmajame reaktoriuje pūdytas pirminio ir perteklinio dumblo mišinys, o antrajame reaktoriuje į pūdomo dumblo mišinį įterptas gamintojo SWISSBIOGAS geležies oksido pagrindu sudarytas reagentas „Tango“ (3 pav.). Šis reagentas yra juodos spalvos, vandenyje netirpūs, bekvapiai milteliai, kurių tankis – 5,24 g/cm<sup>3</sup>. Reagento sudėtis: daugiau nei 70 % geležies oksidų, ir kitų metalų oksidų, kurių reagento sudėtyje yra ne daugiau nei po 1 %.

Tyrimas atliktas su keturiomis reagento dozėmis: 0,05 g/g SM/20 d., 0,1 g/g SM/20 d., 0,15 g/g SM/20 d. ir 0,35 g/g SM/20 d.

Palyginus rezultatus, gautus su skirtingomis reagento dozėmis, parenkama optimali reagento dozė, kurią naudojant gautas geriausias rezultatus. Parinkus tinkamą reagento dozę, tyrimas kartojamas dar kelis kartus, norint iširti, ar reagentas laikui bėgant nepraranda savybių.



3 paveikslas. Tyrimui naudotas reagentas „Tango“

Tirtas dumblas maišytas su pūdytu dumblu kaip pašėliu, santykiu 5:1 pagal bepelenes sausąsias medžiagas tam, kad pūdymo procesas prasidėtų nedelsiant. Pašėlio kiekis apskaičiuotas pagal (1) formulę:

$$V_P = \frac{BSM_T \times 4,6}{5 \times BSM_P + BSM_T}, l, \quad (1)$$

čia  $BSM_T$  – dumblo prieš pūdyimą bepelenių sausųjų medžiagų koncentracija, g BSM/l;  $BSM_P$  – pūdyto dumblo bepelenių sausųjų medžiagų koncentracija, gBSM/l; 4,6 – reaktoriaus tūris, l; 5 – santykis tarp dumblo  $BSM$  prieš pūdyimą ir po jo.

Prieš užpildant anaerobinius reaktorių nustatytos sausosios medžiagos ( $SM$ ) ir bepelėnės sausosios medžiagos ( $BSM$ ) gautame dumblo ir pašėlio mišinyje, cheminis deguonies suvartojimas ( $ChDS$ ), fosfatų fosforas ( $PO_4 - P$ ) ir amonio azotas ( $NO_3 - N$ ) dumblo mišinio vandenyje.

Reagento poreikis apskaičiuotas pagal Šilutės miesto faktinius dumblo pūdymo duomenis:  $H_2S$  koncentraciją dujose, ppm (milijoninės dalys) ir fosfatų fosforo koncentraciją dumblo vandenyje. Pagal gautus duomenis proporcingai įvertinta preliminarinė reagento dozė, kuri yra 0,35 g reagento/g  $SM$ .

20 parų trunkančio anaerobinio stabilizavimo metu stebėtas ir lygintas abiejuose reaktoriuose susidariusių biodujų kiekis bei nustatyti šie biodujų sudėties parametrai: metanas ( $CH_4$ ) ir sieros vandenilis ( $H_2S$ ).

Po pūdymo proceso nustatytos  $SM$  ir  $BSM$  kiekvieno reaktoriaus pūdytame dumblo,  $ChDS$ ,  $PO_4^{P-}$  ir  $NO_3^{N-}$  dumblo vandenyje.

Tyrimo metu rodiklių reikšmės nustatomos pagal 1 lentelėje pateiktas metodikas.

1 lentelė. Rodiklių nustatymo metodikos

Rodiklis	Nustatymo metodika
$SM$ , $BSM$	LST EN 15934:2012 „Dumblo apibūdinimas. Sausos masės nuostolių iškaitinant nustatymas“
Fosfatų fosforas	Spektrofotometras MERCK. Fosfatų ( $PO_4^{P-}$ ) testo rinkinys (paklaida 0,02 mg/l)
Biodujų kiekis	Kalibruotas 2,0 l indas
Biodujų sudėtis	Kalibruotas GAS DATA GFM410 dujų analizatorius (paklaida 0,05 %)

Siekiant įvertinti dumblo pūdymo efektyvumą, naudojant geležies pagrindų sudarytą reagentą, apskaičiuotas  $SM$ ,  $BSM$  sumažėjimas, biodujų susidarymo kiekio padidėjimas bei  $ChDS$  ir  $PO_4 - P$  koncentracijos pokytis po pūdymo dviejuose anaerobiniuose reaktoriuose, į vieną iš jų, t. y. pūdytuvą Nr. 2, įterpus reagentą.

Tiriamąjį parametro pokytis apskaičiuotas pagal (2) formulę:

$$X = \frac{X_{prieš} - X_{po}}{X_{prieš}} \times 100 \%, \quad (2)$$

čia  $X_{prieš}$  – tiriamojo parametro koncentracija prieš pūdyimą;  $X_{po}$  – iriamojo parametro koncentracija po 20 parų pūdymo.

Biodujų padidėjimas, įterpus reagentą, apskaičiuotas pagal (3) formulę:

$$Q_{dujų} = \frac{Q_{prieš} - Q_{po}}{Q_{prieš}} \times 100 \%, \quad (3)$$

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 (4) formulę:

$$R_{dujų} = \frac{Q_{dujų/d} - R_{dujų/d}}{\sum Q_{dujų}}, \quad (4)$$

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 (5) formulę.

$$D = \frac{\sum Q_{dujų}}{(BSM_{prieš} - BSM_{po})}, \frac{l}{g}, \quad (5)$$

čia  $\sum Q_{dujų}$  – pūdymo metu susidaręs biodujų kiekis, l;  $BSM_{prieš}$  – perteklinio dumblo mišinio bepelenių sausųjų medžiagų koncentracija prieš pūdyimą, g  $BSM/l$ ;  $BSM_{po}$  – pūdyto dumblo bepelenių sausųjų medžiagų koncentracija, g  $BSM/l$ .

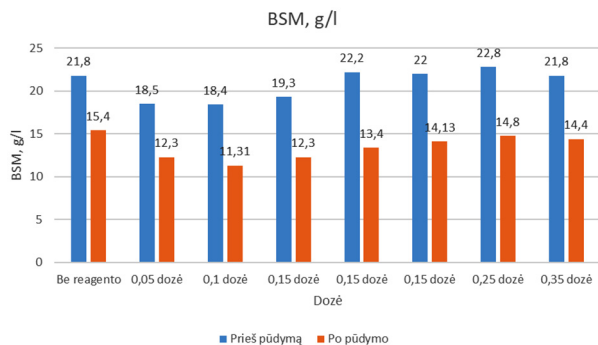
## Laboratorinių tyrimų rezultatai

Toliau pateikiami 20 parų dumblo pūdymo parametrų palyginimo rezultatai, pūdamą dumblą dviejuose anaerobiniuose reaktoriuose 37 °C temperatūroje ir į vieną iš reaktorių įterpus reagentą.

## Bepelenių sausųjų medžiagų suskaidymo efektyvumas

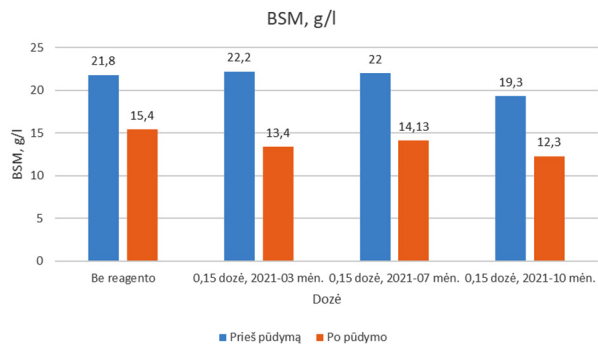
$BSM$  koncentracija, pūdamą dumblą be reagento, sumažėjo nuo 21,8 g/l iki 15,4 g/l, t.y.  $BSM$  koncentracija pūdytame dumblo sumažėjo 29,4 %. Pūdamą dumblą su reagentu ryškiausias pokytis pastebėtas pūdamą dumblą su doze 0,15 g/g  $SM/20$  d., kur  $BSM$  koncentracija sumažėjo nuo 22,2 g/l iki 13,4 g/l. Taigi šiuo atveju  $BSM$  koncentracija po pūdymo sumažėjo 39,6 %.  $BSM$  koncentracijos sumažėjimas pastebimas visuose tyrimo etapuose

su visomis dozėmis, bepelenių sausųjų medžiagų vidutiniškai sumažėjo 36 %. BSM suskaidymo efektyvumo rodikliai su skirtinga reagento doze pateikti 4 paveiksle.



4 paveikslas. Bepelenių sausųjų medžiagų suskaidymo efektyvumo rodikliai pūstant dumblą su skirtingomis dozėmis

Su reagento doze 0,15 g/g SM/20 d. buvo atlikti keli tyrimai kas 3–4 mėn. Pagal gautus tyrimo duomenis (5 pav.) galima pamatyti tendenciją, kad laikui bėgant reagentas daro vis mažesnę įtaką bepelenių sausųjų medžiagų suskaidymo efektyvumui. 2021 m. kovą atliktame tyrime BSM suskaidymas buvo 39,6 %, liepos mėnesį – 36,2 %, spalio mėnesį – 35,7 %.



5 paveikslas. Bepelenių sausųjų medžiagų suskaidymo efektyvumo rodikliai pūstant dumblą su 0,15 g/g SM/20 d. doze

## Biodujų susidarymo analizė

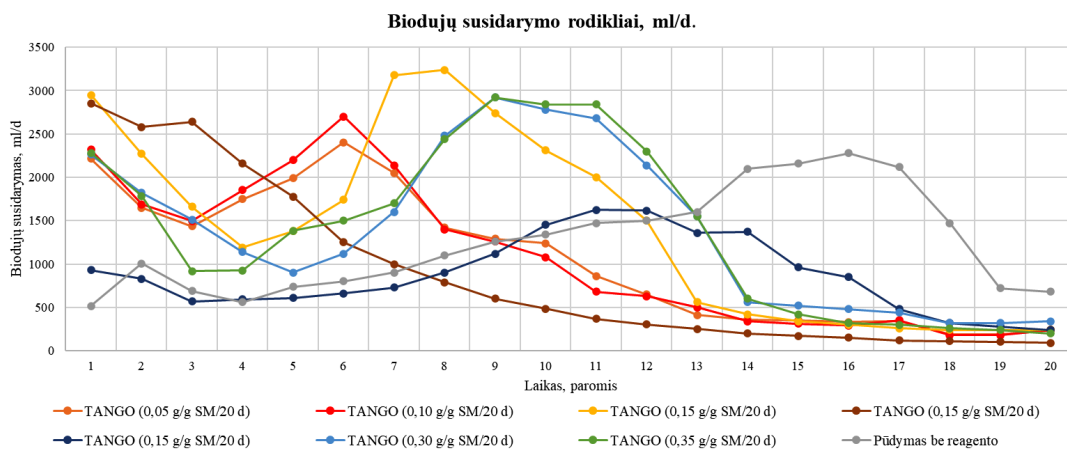
Pūstant dumblą talpykloje be reagento, bendras susidaręs dujų kiekis yra 22,95 l/20 d. Didžiausias dujų kiekis, susidaręs pūstant dumblą, įterpus reagentą yra 28,76 l/20 d. naudojant reagento dozę 0,15 g/g SM/ 20 d., tai yra 20 % daugiau, nei pūstant be reagento. Vidutinis biodujų kiekis, susidarantis pūstant dumblą su reagentu, sudarytu geležies oksido pagrindu, yra apie 25,0 l/20 d. Galima daryti prielaidą, kad didesniai biodujų išsiskyrimo kiekiui teigiamą įtaką turi didesnis BSM suskaidymo efektyvumas.

Iš gautų rezultatų galima daryti prielaidą, kad biodujų išėiga per 20 parų vidutiniškai padidėja apie 10 procentų, tačiau iš grafiko (6 pav.) galima matyti, kad, naudojant reagentą, pūdyimo procesas savo piką pasiekia anksčiau, nei pūstant dumblą be reagento. Pūstant dumblą su įterpta reagento doze 0,15 g/g SM/20 d., procesas savo piką pasiekė 8 dieną, kai susidaręs biodujų kiekis buvo 3,24 l, o pūstant dumblą be reagento, pikas buvo pasiektas tik 16 proceso dieną, kai susidarė 2,88 l dujų. Išanalizavus tyrimo duomenis, daroma išvada, kad reagento, sudaryto geležies oksidų pagrindu, įterpimas į dumblo pūdyimo procesą yra veiksminga priemonė paspartinti pūdyimo procesą du kartus ir padidinti biodujų išėigą 20 %.

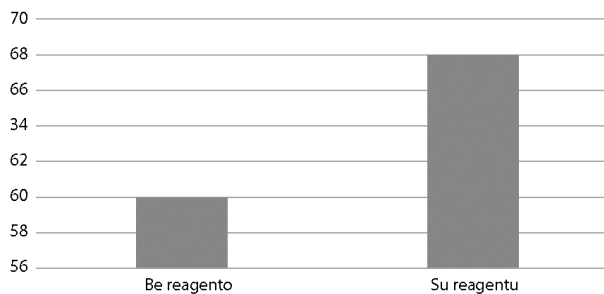
## Biodujų kokybės analizė

Pagrindinis biodujų kokybės rodiklis yra metano koncentracija (CH<sub>4</sub>, %) biodujose.

Remiantis tyrimo duomenimis, vidutinė metano koncentracija pūstant dumblą 20 parų be reagento buvo 60 %, o pūstant su reagentu 20 dienų vidurkis yra 68 % (7 pav.). Didžiausia metano koncentracija pūstant ir nenaudojant reagento buvo pasiekta 18 proceso dieną, ir tuomet nustatyta metano koncentracija buvo 78,5 %. Pūstant dumblą su reagentu, pikas pasiekiamas 11 parą, tuomet išmatuota metano koncentracija siekia 79,1 %. Iš



6 paveikslas. Biodujų susidarymo rodikliai, ml/d.



7 paveikslas. Vidutinė metano koncentracija pūdant dumblą su reagentu (dozė 0,15 g/g SM/ 20 d.) ir be reagento

gautų rezultatų galima daryti prielaidą, jog reagento įterpimas padidina bendrą metano koncentraciją biodujose.

### Išvados

1. BSM sumažėjimas pūdant dumblą su reagentu yra 37 %, todėl galima teigti, kad reagento, sudaryto geležies oksido pagrindu, įterpimas į pūdymo procesą daro teigiamą įtaką ir sumažina susidarantį dumblo kiekį, nes BSM suskaidymo efektyvumas padidėja 16,3 %.
2. Remiantis tyrimo duomenimis, galima daryti išvadą, jog reagento TANGO įterpimas paspartino dumblo pūdymo proceso piką, ir jis prasidėjo dvigubai greičiau (8 proceso parą), nei pūdant dumblą be reagento (16 proceso parą).
3. Tyrimo metu nustatyta, kad reagento įterpimas padidino vidutinę biodujų išėigą 9 % (nuo 22,95 l/20 d. iki 25,00 l/20 d.) dėl efektyvesnio BSM suskaidymo.
4. Tyrimo rezultatai rodo, jog, pūdant dumblą su reagentu, nustatyta vidutinė metano koncentracija biodujose yra 8 % didesnė (be reagento vidutinė metano koncentracija yra 60 %, o pūdant su reagentu – 68 %), lyginant su rezultatais, gautais pūdant dumblą be reagento.

### Literatūra

Alepu, O. E., Zifu, L., Harrison, O. I., Kalakodio, L., Wang, K., & Segun, G. A. (2016). Effect of hydraulic retention time on anaerobic digestion of Xiao Jiahe municipal sludge. *International Journal of Waste Resources*, 6, 3. <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000231>

Cheng, J., Zhu, C., Zhu, J., Jing, X., Kong, F., & Zhang, C. (2020). Effects of waste rusted iron shavings on enhancing anaerobic digestion of food wastes and municipal sludge. *Journal of Cleaner Production*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118195>

Fytli, D., & Zabaniotou A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(1), 116–140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.05.014>

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.

Kang, S. K., Choo, K. H., & 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. <https://doi.org/10.1081/SS-120024236>

Lietuvos standartizacijos departamentas. (2016). *Dumblas, apdorotos bioatliekos, dirvožemis ir atliekos. Sausųjų medžiagų kiekio skaičiavimas pagal nustatytą sausojo likučio arba vandens kiekį* (LST EN 15934:2012).

Tyagi, V. K., & 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*, 215–224. <https://doi.org/10.1007/s11157-011-9244-9>

### RESEARCH OF THE EFFECT OF IRON OXIDES-BASED ADDITIVE ON THE SLUDGE DIGESTION PROCESS

B. Petrylaitė, R. Dauknys

#### Summary

The urban wastewater network is expanding, mainly the amount of wastewater treated, which is still subject to wastewater loads, resulting in higher volumes of wastewater. One way to intensify the sludge digestion process is to use reagents that also produce biogas, a source of renewable energy. In order to reduce the amount of sludge generated during sludge digestion, to increase the amount of biogas produced and to improve its quality, an iron oxide-based reagent was used in this study. The application of this reagent in the digestion of sludge under 20-day mesophilic conditions improved the decomposition of BSM by 30%, doubled the peak of the digestion process, and an improvement in the quality of biogas was observed - the methane concentration increased by 8%. From the obtained results it can be stated that the iron-based reagent has a positive effect on the sludge digestion process.

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