

(21) Paraiškos numeris: **2017 513** (51) Int. Cl. (2018.01): **C05F 3/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2017-05-15**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2018-07-25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, LT

(72) Išradėjas:

**Pranas BALTRĖNAS, LT
Edita BALTRĖNAITĖ, LT
Vitalij KOLODYNSKIJ, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Gediminas PRANEVIČIUS, Advokatų profesinė bendrija IP FORMA, Užupio g.30, LT-01203 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Bioskaidžių atliekų paruošimo anaerobiniam skaidymui būdas

(57) Referatas:

Išradimas skirtas bioskaidžių atliekų (biojėkrovos) paruošimo anaerobiniam skaidymui bioreaktoriuje būdui, siekiant padidinti biodujų kokybę ir sumažinti teršalų - anglies dioksido CO₂ ir vandenilio sulfido H₂S - koncentracijas. Biojėkrovos paruošimo būdą sudaro trys pagrindiniai etapai: 1) bioanglies gamyba; 2) bioanglies smulkinimas iki 1,0 - 3,0 mm dispersiškumo; 3) biojėkrovos gamyba, t.y bioanglies maišymas su biomase santykiu 1:10. Gaminant bioanglį iš pušies ir/arba eglės, deginimo krosnyje nustatoma 750 °C temperatūra. Nustatyta, kad esant minėtai temperatūrai, pagamintos bioanglies mikroporų skersmuo siekia 10-30 μm. Dėl to metanogeninėms bakterijoms yra sudaromos palankesnės sąlygos kolonijoms sudaryti. Bioanglies taikymas biojėkrovos gamybos procese padidina CH₄ koncentraciją iki 7,9 %, dėl adsorbinių savybių sumažina CO₂ ir H₂S koncentracijas iki 4 % ir 0 ppm atitinkamai.

BIOSKAIDŽIŲ ATLIEKŲ PARUOŠIMO ANAEROBINIAM SKAIDYMO BŪDAS

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas skirtas bioįkrovos paruošimo būdai, konkrečiai – bioskaidžių atliekų paruošimui anaerobinio skaidymo procesui bioreaktoriuje, siekiant padidinti biodujų kokybę.

TECHNIKOS LYGIS

Organinių medžiagų irimas gamtoje yra nuolatinis natūralus procesas. Jis paprastai užbaigia biologinių subjektų egzistavimo ciklą, kai sudėtingi organiniai junginiai skaidosi į elementarius, prieinamus tolimesniam naudojimui. Šio proceso galutinis produktas – biodujos. Biomasės energija, kuri yra pagaminta iš organinių žaliavų, vykstant anaerobiniam procesui, gali būti naudojama įvairiems energijos poreikiams, pavyzdžiui, šildymui, maisto gaminimui ir elektros energijos gamybai. Ši technologija yra pripažinta kaip perspektyvi alternatyva, sprendžiant energijos ir aplinkos apsaugos klausimus. Be to, biodujų technologijos yra veiksmingas būdas atsikratyti gyvulių mėšlo, žemės ūkio ir kitų atliekų. Dabartiniu laiku visame pasaulyje organinės atliekos vis dažniau naudojamos energijos generavimui. Įrodyta, kad biodujų gamyba ir naudojimas galėtų konkuruoti su šilumos gamyba, deginant kitą kurą, garo energija ir etanolio gamyba pagal efektyvumą, išlaidas gamybai, poveikį aplinkai. Priklausomai nuo metano koncentracijos viename biodujų kubiniame metre, galima gauti 20-25 MJ šiluminės energijos, kuri yra lygi energijai, gautai sudeginus 0,6-0,8 l benzino arba 1,3-1,7 kg medienos. Biodujų gamybai gali būti naudojamos įvairios žaliavos: gyvulių mėšlas, augalų liekanos, žemės ūkio atliekos ir nuotekų dumblas.

Metano gamybos procesui užtikrinti naudojami specialūs rezervuarai – bioreaktoriai. Bioreaktoriai yra pagrindinis biodujų jėgainės įrenginys, kuriame nuolat ar periodiškai vyksta biomasės hidrolizės, fermentacijos bei metano gamybos procesas. Šiuolaikinių biodujų gamybos technologijų užduotis – padidinti biodujų kokybę ir išeigą, taikant bioreaktorių modifikacijas ir naudojant įvairius bioįkrovos priedus.

Viena iš pagrindinių biodujų gamybos problemų – biodujų energetinių rodiklių gerinimas. Tai apima metano CH_4 koncentracijos padidinimą, anglies dioksido CO_2 ir

vandenilio sulfido H_2S koncentracijų mažinimą. Metano koncentracija tiesiogiai charakterizuoja biodujų kokybę, anglies dioksidas – šiltnamio efekto dujos, kurių emisijos turi būti mažinamos, o vandenilio sulfidas – agresyvios dujos, ardančios biodujų gamybos sistemos vamzdynus ir kitas metalines konstrukcijas.

Pateikiamo išradimo prototipas yra paukščio mėšlo paruošimo būdas anaerobiniam skaidymui (Rusijos Federacijos patentas Nr. 2515038). Prototipe aprašytas bioįkrovos paruošimo būdas apima kelias stadijas:

- 1) Biomasės smulkinimas;
- 2) Bioįkrovos drėgnio užtikrinimas (ne daugiau kaip 91 %);
- 3) Bioįkrovos temperatūros padidinimas (ne daugiau kaip 64 °C);
- 4) C:N:P santykio optimizavimas (25:1:1). Optimizavimas vyksta, teikiant į bioįkrovą tam tikrą susmulkintą pjuvenų arba šiaudų kiekį;
- 5) Aktyvaus anaerobinio dumblo teikimas į bioįkrova, siekiant optimizuoti mikroflorą, aktyvuoti mikroorganizmų simbiozę bei užtikrinti bioįkrovos pH tarp 7,0-8,5.

Aprašytas prototipas turi tą trūkumą, kad jame nieko neminima apie bioįkrovos paruošimo būdus, skirtus į aplinką išmetamų anglies dioksido CO_2 ir vandenilio sulfido H_2S koncentracijų mažinimui, taip tausojant aplinką.

IŠRADIMO ESMĖ

Išradimo tikslas – sukurti bioįkrovos su mažesniu organinės masės kiekiu paruošimo būdą, kad būtų galima išgauti aukštesnės kokybės biodujas, naudojant bioreaktorių, ir sumažinti CO_2 bei H_2S koncentracijas. Šiai problemai išspręsti taikomas specifinis bioįkrovos priedas – bioanglis.

Bioįkrovos paruošimo būdas suteikia galimybę optimizuoti biodujų gamybos procesą. Pagal šį išradimą bioįkrovai pagaminti naudojamos bioskaidžios atliekos, pvz., nuotekų dumblas, ir specifinis priedas – bioanglis. Bioangliai pagaminti naudojama pirminė žaliava – mediena. Nustatyta, kad bioanglis, pagaminta iš spygliuočių, pasižymi geresnėmis adsorbcinėmis savybėmis dėl porėtos struktūros (iki 80 %), todėl šiame išradime naudojama eglės ir/arba pušies mediena.

Bioanglis pagaminama degimo krosnyje, esant 750 °C temperatūrai. Gaunama medžio anglis, kurios mikroporų skersmenys siekia 10-30 µm. Smulkesnių mikroporų sienelių storai siekė 2-3 µm, didesnių mikroporų – 0,5-1,0 µm.

Metagoneninės bakterijos, t.y. bakterijos, gaminančios metaną, būna 3 rūšių:

- 1) pirmos rūšies atstovai turi išlenktų arba tiesių lazdelių formas. Jų dydis siekia iki 307 µm. Šių bakterijų kolonijos suformuoja „siūlą“, dauguma iš jų – nejudančios;
- 2) antros rūšies atstovai turi sferines ląsteles, kurių dydis – 0,5-10 µm. Ląstelės gali būti pavienios, gali išsidėstyti poromis arba kolonijose. Būna ir judančių, ir nejudančių formų;
- 3) trečios rūšies atstovai – nejudančios bakterijos, turinčios sferos formas, paprastai jų dydis siekia 1,5-2,5 µm. Dažniausiai išdėstyti kolonijose. Visų trijų rūšių metanogeninių bakterijų vaizdai pateikti 1 pav.

Dauguma bakterijų yra nejudančios, todėl bioanglies taikymas įkrovoje pagerins jų kolonijų susidarymo sąlygas ir dėl savo adsorbicinių savybių sumažins teršalų koncentracijas jų susidarymo etape.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ ARAŠYMAS

Toliau išradimas bus aprašytas išsamiai su nuoroda į pridedamus paveikslus, kuriuose:

2 pav. yra bioanglies, pagamintos iš pušies, SEM nuotrauka;

3 pav. pateikta anglies monoksido koncentracijos priklausomybė nuo eksperimento dienų skaičiaus, naudojant nuotekų dumblo įkrovą be priedo ir su bioanglies priedu;

4 pav. pateikta metano koncentracijos priklausomybė nuo eksperimento dienų skaičiaus, naudojant nuotekų dumblo įkrovą be priedo ir su bioanglies priedu.

5 pav. pateikta vandenilio sulfido koncentracijos priklausomybė nuo eksperimento dienų skaičiaus, naudojant nuotekų dumblo įkrovą be priedo ir su bioanglies priedu;

6 pav. pateikta vandenilio metano koncentracijos priklausomybė nuo eksperimento dienų skaičiaus, naudojant nuotekų dumblo įkrovą be priedo ir su bioanglies priedu.

IŠSAMUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Bioįkrovos paruošimo pagal šį išradimą būdą sudaro trys etapai: 1) bioanglies gamyba, sudeginant eglės ir/arba pušies medieną 750 °C temperatūroje; 2) gautos bioanglies smulkinimas iki 1,0 - 3,0 mm dispersiškumo; 3) bioįkrovos gamyba, t.y. susmulkintos bioanglies maišymas su biomase santykiu 1:10.

Bioįkrovos paruošimo būdas

Bioangliai pagaminti naudojama eglės ir/arba pušies mediena. Bioanglis pagaminama degimo krosnyje, esant 750 °C temperatūrai. Deginant medieną 750 °C temperatūroje, susidaro bioanglis, kurios mikroporų skersmenys siekia 10-30 µm. Smulkesnių mikroporų sienelių storiai siekė 2,0-3,0 µm, didesnių mikroporų – 0,5-1,0 µm. Tokios struktūros bioanglis gali sudaryti palankias sąlygas nejudančioms metanogeninėms bakterijoms sudaryti kolonijas, todėl mikroporose gali daugintis 1) rūšies 0,5-10 µm dydžio ir 2) rūšies 1,5-2,5 µm dydžio mikroorganizmai, o mikroorganizmai, kurių dydis iki 307 µm, formuojasi ant bioanglies dalelių vingiuotų paviršių. Bioanglies, pagamintos iš pušies, SEM nuotrauka pateikta 1 pav.

Bioanglis smulkinama iki 1,0-3,0 mm dalelių dispersiškumo ir sumaišoma su nuotekų dumblo įkrova santykiu 1:10. Bioanglis susmulkinama iki 1,0-3,0 mm dispersiškumo tam, kad būtų gauta tolygi ir taki sumaišytos su nuotekų dumblo bioįkrovos masė, tinkama pumpavimui siurbliais į bioreaktorių.

Paruoštos naudojimui bioįkrovos parametrų nustatymas

Paruoštos bioįkrovos mėginys džiovinamas 100–105 °C temperatūroje apie 2–3 h. Tokiu būdu iš mėginio pašalinamas vanduo ir gaunama sausa masė.

$$m_s = m_0 - m_{H_2O} \quad (1)$$

čia:

m_s – mėginio sausa masė, g.;

m_0 – mėginio masė prieš džiovinimą, g.;

m_{H_2O} – pašalinto iš mėginio vandens masė, g.

Deginant sausą masę apie 2–3 h, esant 750 °C temperatūrai, ir pasvėrus sudegintą mėginio masę, nustatomas sausos masės neorganinių dalelių kiekis ir apskaičiuojamas organinių dalelių (organinės masės) kiekis (m_{org}):

$$m_{org} = m_s - m_{sn} \quad (2)$$

čia:

m_{org} – mėginio sausos masės organinių dalelių kiekis, g.;

m_s – mėginio sausa masė, g.;

m_{sn} – mėginio sausos masės neorganinių dalelių kiekis, g.

Žinant mėginio masę prieš deginimą ir po deginimo, nustatoma sudegusių organinių dalelių dalis nuo pradinės mėginio masės (prieš džiovinimą):

$$m = \frac{m_{org}}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

čia:

m – mėginio organinių dalelių dalis nuo bendros mėginio masės prieš džiovinimą, %;

m_{org} – mėginio sausos masės organinių dalelių kiekis, g.;

m_0 – mėginio masė prieš džiovinimą, g.

Nustatyta, kad nuotekų dumblo įkrovos be priedų organinės masės dalis siekia 11,0 %, o nuotekų dumblo įkrovos su 10 % pagal masę bioanglies priedu – 10,2 %. Organinės masės dalies rodiklis parodo kiek procentų organinių medžiagų, iš kurių gaminamos biodujos, yra bioįkrovoje. Siekiant nustatyti naudingą bioreaktoriaus tūrį, t.y. organinių dalelių kiekį viename bioįkrovos litre (g VS/l), taikomas organinės apkrovos rodiklis.

Atliekant tyrimus buvo nuspręsta ištirti sekančias bioįkrovas (bioreaktoriaus tūris siekė 200 l):

- 1) Įkrova Nr. 1 (nuotekų dumblo įkrova be bioanglies priedo): organinė apkrova – 11,0 g VS/l.;

2) Įkrova Nr. 2 (nuotekų dumblo įkrova su 10 % bioanglies priedu): organinė apkrova – 10,2 g VS/l.

Atliekant eksperimentinius tyrimus buvo nustatyta optimali temperatūra bioreaktoriuje – 35 °C (mezofilinis režimas). Pažymėtina, kad dėl ypatingai mažo biodujų kiekio, gauto iš įkrovos su bioanglies priedu per pirmas 2 savaites nuo eksperimento pradžios, nebuvo įmanoma nustatyti biodujų komponentų koncentracijų. Todėl rezultatuose analizuojami duomenis, gauti, praėjus 14 parų nuo eksperimento pradžios.

2 pav. pateikta anglies dioksido (CO₂) koncentracijos priklausomybė nuo eksperimento dienų skaičiaus, naudojant nuotekų dumblo įkrovą be priedo ir su bioanglies priedu. Įkrovos Nr. 1 (be priedo) organinė apkrova – 11,0 g VS/l; įkrovos Nr. 2 (su 10 % bioanglies priedu) organinė apkrova – 10,2 g VS/l.

Atlikus eksperimentinius tyrimus nustatyta, kad CO₂ koncentracija biodujose, gautose iš įkrovos su 10 % pagal masę bioanglies priedu, yra mažesnė negu biodujose, gautose iš įkrovos be priedo. Skirtumas siekia 3,0-4,0 %. Teigtina, kad vykstant anaerobiniams procesams ir susidarant anglies monoksidui CO₂, bioanglis dalinai sugeria šias dujas.

3 pav. pateikta metano (CH₄) koncentracijos iš įvairių įkrovų priklausomybė nuo eksperimento dienų skaičiaus. Įkrovos Nr. 1 (be priedo) organinė apkrova – 11,0 g VS/l; įkrovos Nr. 2 (su 10 % bioanglies priedu) organinė apkrova – 10,2 g VS/l.

Analizuojant rezultatus nustatyta, kad vidutinė metano CH₄ koncentracija biodujose, gautose iš įkrovos su 10 % bioanglies priedu, yra 7,9 % didesnė negu biodujose, gautose iš įkrovos be bioanglies priedo (atitinkamai 73,1 % ir 65,7 %). Dėl bioanglies savybių sugerti dalį CO₂ ir H₂S susidaro metanogeninėms bakterijoms ir jų kolonijoms palankesnė aplinka, todėl biodujų kokybė, t.y. metano koncentracija didėja.

4 pav. pateikta vandenilio sulfido (H₂S) koncentracijos iš įvairių įkrovų priklausomybė nuo eksperimento dienų skaičiaus. Įkrovos Nr. 1 (be priedo) organinė apkrova – 11,0 g VS/l; įkrovos Nr. 2 (su 10 % bioanglies priedu) organinė apkrova – 10,2 g VS/l.

Lyginant H₂S koncentracijos tyrimų rezultatus matyti, kad H₂S kiekis biodujose, gautose iš įkrovos be bioanglies priedo, maksimaliai siekia 15 ppm eksperimento pradžioje. Šis reiškinys paaiškinamas tuo, kad H₂S susidaro baltymų pūdymo proceso

metu, dažniausiai eksperimento pradžioje, kai įkrovoje nėra pakankamo kiekio mikroorganizmų. Po adaptacinio periodo (1-14 parų) vandenilio sulfido kiekis mažėja. Analizuojant H_2S koncentracija biodujose, gautose iš įkrovos su 10 % bioanglies priedu, nustatyta, kad šių kenksmingų dujų koncentracija siekė 0 ppm. Teigiama, kad bioanglis sugeria dalį H_2S eksperimento pradžioje, tačiau vykdant šiuos tyrimus, eksperimento pradžioje (1-14 parų) nebuvo įmanoma nustatyti H_2S koncentraciją biodujose, gautose iš įkrovos su 10 % bioanglies priedu, dėl mažo biodujų kiekio, kurio neužteko biodujų analizatoriui INCA 4000.

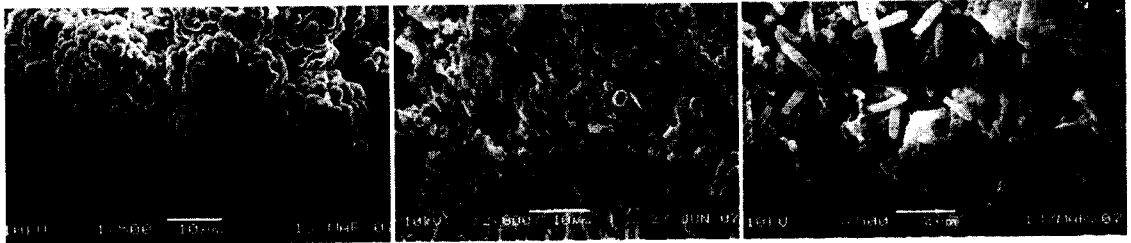
5 pav. pateikta vandenilio metano koncentracijos iš įvairių įkrovų priklausomybė nuo eksperimento dienų skaičiaus. Įkrovos Nr. 1 (be priedo) organinė apkrova – 11,0 g VS/l; įkrovos Nr. 2 (su 10 % bioanglies priedu) organinė apkrova – 10,2 g VS/l.

Atlikus biodujų išeigos tyrimus nustatyta, kad tyrimo pradžioje geresnis rezultatas (pagal biodujų kiekį, o ne pagal kokybę) gaunamas, naudojant įkrovą be bioanglies priedo. Suminis kiekis siekė 524,7 l. Taikant įkrovą su 10 % bioanglies priedu, tyrimo pradžioje procesas vyksta neefektyviai, bakterijos dauginasi ir adaptuojasi prie aplinkos. Bioanglis – porėta medžiaga, kurios dalelės naudojamos kaip pagrindas tam tikrų bakterijų rūšių kolonijoms sudaryti. Po 14 parų procesas stabilizuojasi ir biodujų kiekis staigiai didėja. Pažymėtina, kad suminis biodujų kiekis siekia 525,3 l. Galima padaryti išvadą, kad taikant nuotekų dumblo įkrovą su mažesne organine apkrova (10,2 g VS/l) ir maišant ją su bioanglies priedu, padidinama biodujų kokybė, bet biodujų išeiga, palyginus su tokia pat įkrova be bioanglies priedo, nesiskiria arba skirtumas yra paklaidų ribose.

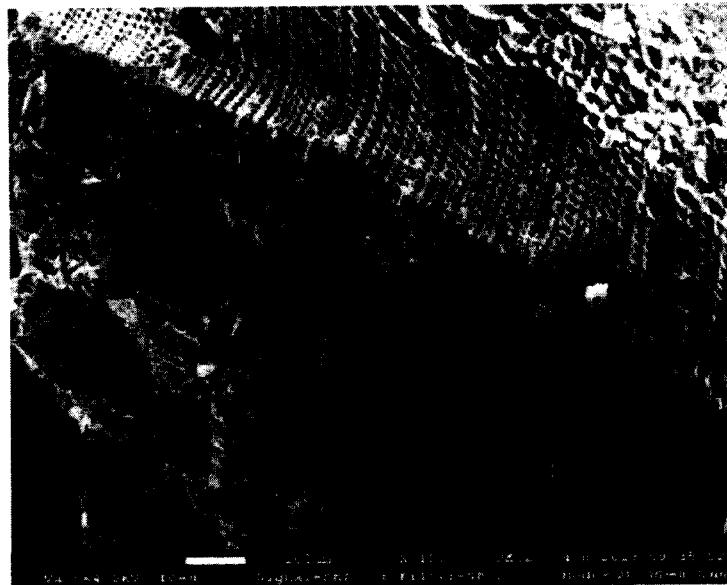
IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Bioskaidžių atliekų paruošimo anaerobiniam skaidymui bioreaktoriuje būdas, apimantis biomasės smulkinimą, drėgnio ir temperatūros sureguliovimą, besiskiriantis tuo, kad:

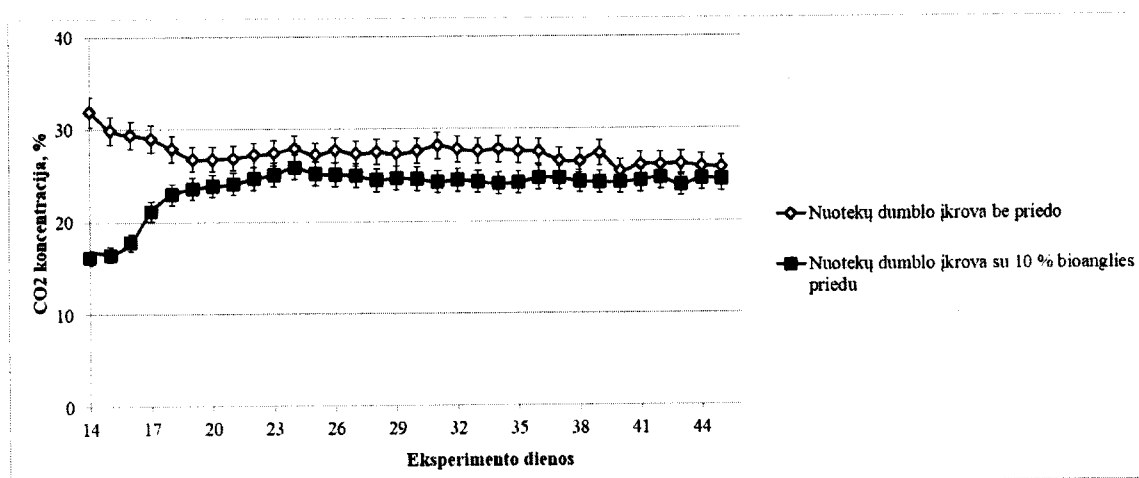
- sudegina eglės ir/arba pušies medieną 750°C temperatūroje, gaunant bioanglį, turinčią 10-30 µm skersmens mikroporas;
- susmulkina gautą bioanglį iki 1,0-3,0 mm dispersiškumo;
- sumaišo susmulkintą bioanglį su bioskaidžių atliekų mase santykiu 1:10.



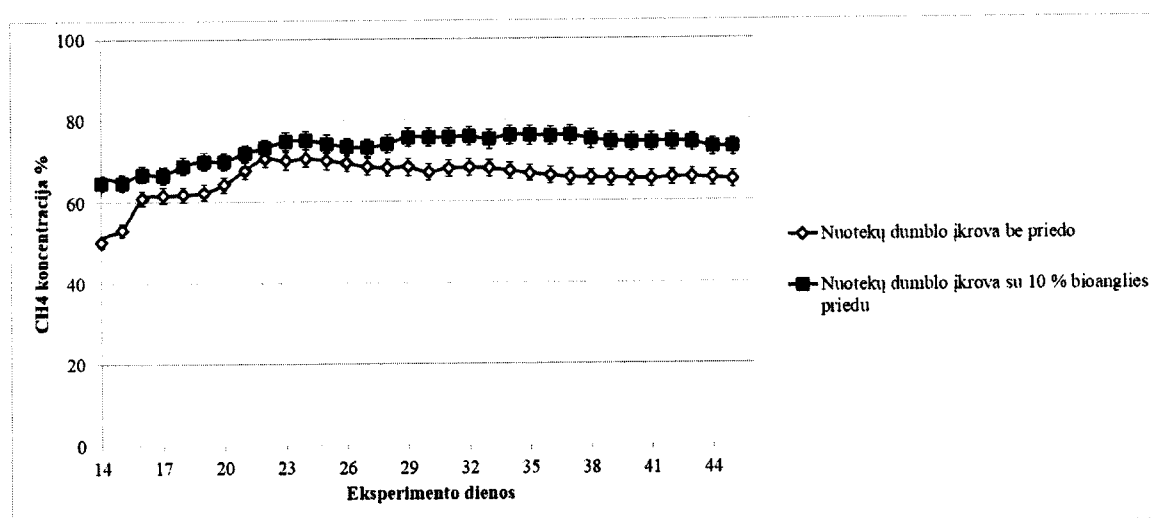
1 PAV.



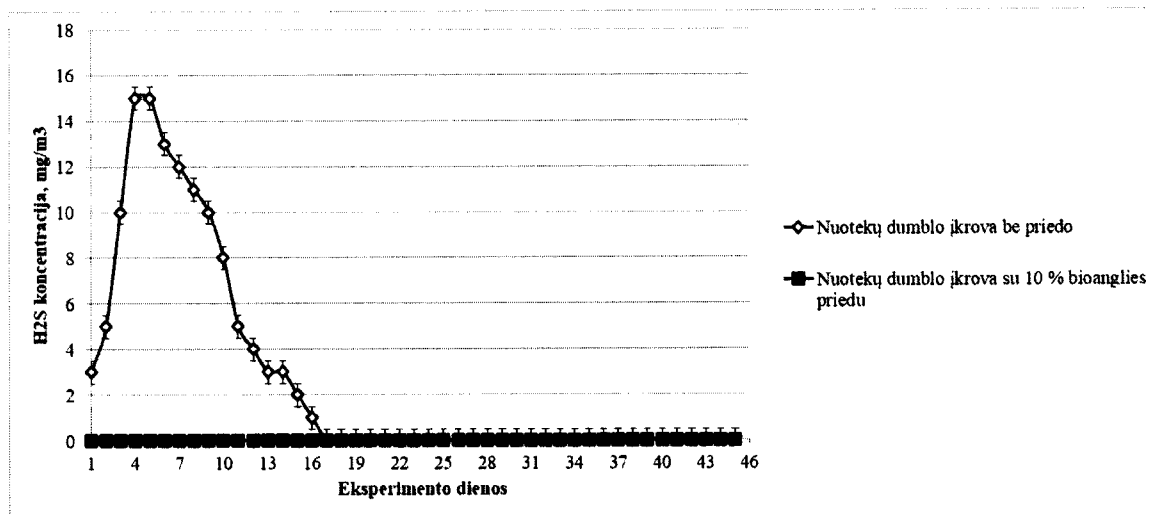
2 PAV.



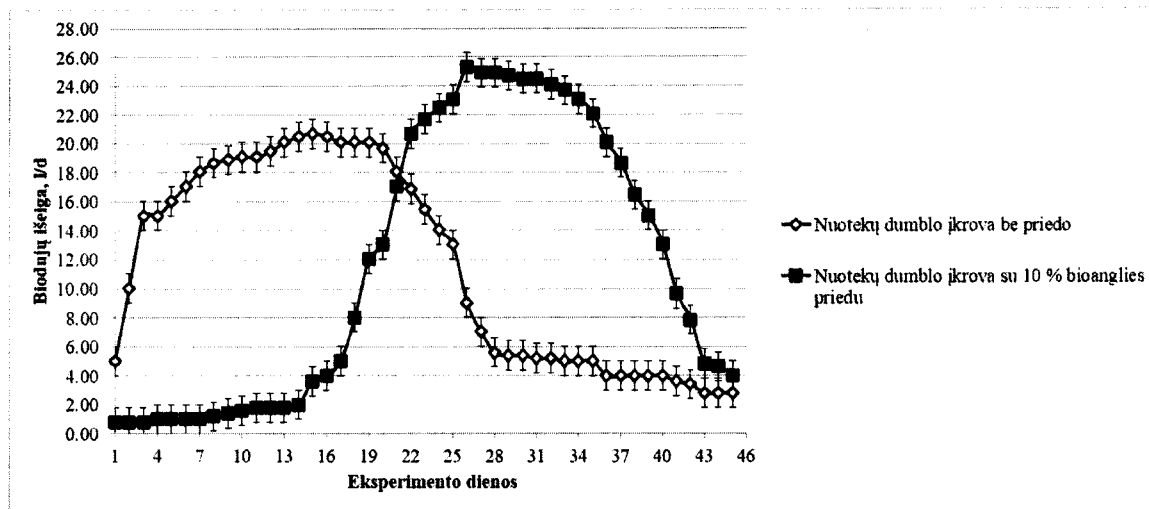
3 PAV.



4 PAV.



5 PAV.



6 PAV.