

## (12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2025 018**

(22) Paraiškos padavimo data: **2025-10-10**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2026-04-27**

(71) Pareiškėjas:

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

(72) Išradėjas:

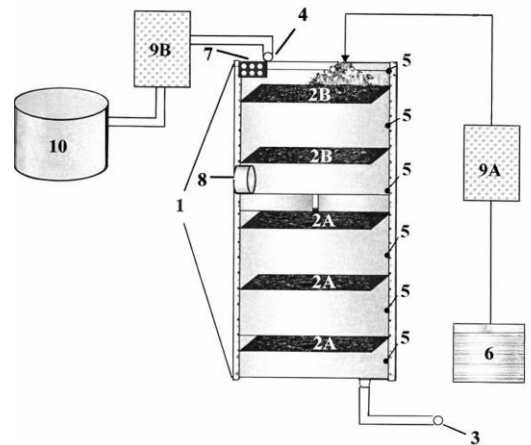
**Kamyab MOHAMMADI, LT  
Rasa VAIŠKŪNAITĖ, LT**

(54) Pavadinimas:

**Modifikuotų biofiltro įkrovų, gautų iš nuotekų dumblo ir betono atliekų, taikymas vandenilio sulfido ( $H_2S$ ) šalinimui iš biodujų**

(57) Referatas:

Inovatyvi biofiltracijos sistema sukurta efektyviam vandenilio sulfido ( $H_2S$ ) šalinimui iš biodujų, siekiant užtikrinti jų saugų panaudojimą, apsaugoti įrangą nuo korozijos ir mažinti taršą. Sistema sudaryta iš vertikalaus cilindrinio biofiltro, užpildyto modifikuotomis medžiagomis: pirolizuotu ir KOH apdorotu nuotekų dumbliu (NB) bei porėtu lengvuju betonu (CLC), impregnuotu  $FeCO_3$ . Šių nešiklių derinys leidžia veikti trims  $H_2S$  šalinimo mechanizms: adsorbcijai NB paviršiuje, katalitinei oksidacijai CLC sluoksniuose ir biologinei oksidacijai, kurią vykdo *Pseudomonas spp.* ir *Thiobacillus spp.* Integruota automatinė drėkinimo ir maistinių medžiagų sistema palaiko 40–60 % drėgmę ir pH 6,0–7,0. Eksperimentai parodė iki 92 %  $H_2S$  šalinimo efektyvumą esant 0,2 L/min srautui ir 500–2000 ppm koncentracijai. Fluorescencinė mikroskopija patvirtino bioplėvelių formavimąsi, o modifikuotos medžiagos pailgino filtro tarnavimo laiką 35 %. Sistema pasižymi tvarumu, ekonomišku ir regeneravimo galimybe.



Pav. 1

## TECHNIKOS SRITIS

Išradimas priklauso biodujų valymo technologijų sričiai, ypač biofiltravimo įrenginiams, skirtiems vandenilio sulfido ( $H_2S$ ) šalinimui iš biodujų, siekiant užtikrinti jų saugų naudojimą energetinėse ir pramoninėse sistemose.

## TECHNIKOS LYGIS

Biofiltrų įkrovų taikymas yra išsamiai aprašytas Europos patente EP 3046657 A1, paskelbtame 2015 m. kovo 5 d. Šiame patente atskleidžiama biofiltracijos sistema, skirta vandenilio sulfido ( $H_2S$ ) šalinimui, kurioje naudojami keli bioplėvelės sluoksniai ir užtikrinamas nuolatinis cheminių medžiagų tiekimas. Pagrindinis šio analogo trūkumas – priklausomybė nuo cheminių reagentų bei sudėtinga sistemos priežiūra, dėl ko padidėja eksploataavimo sąnaudos ir sumažėja jos tinkamumas nedidelės apimties, decentralizuotoms biodujų valymo sistemoms, naudojamoms, pavyzdžiui, individualiuose ūkiuose ar smulkiose įmonėse. Biofiltro įkrovų taikymas aprašytas Lietuvos patente LT 6555 B, paskelbtame 2018 m. Šiame išradime dėmesys skiriamas bioskaidžių atliekų paruošimui anaerobiniam skaidymui, siekiant padidinti metano išeią. Antrojo analogo trūkumas – nors technologija prisideda prie efektyvesnio biomasės panaudojimo, ji nesprendžia sieros vandenilio ( $H_2S$ ) šalinimo iš biodujų klausimo. Dėl to biodujos, gautos po tokio apdorojimo, išlieka užterštos  $H_2S$ , kuris yra korozinis ir toksiškas, sukelia įrangos pažeidimus, mažina metano kokybę bei apsunkina tolimesnį biodujų panaudojimą energetinėse sistemose. Todėl šis sprendimas nėra tinkamas galutiniam biodujų valymui ar energiniam panaudojimui.

Biofiltro įkrovų taikymas aprašytas Lietuvos patente LT 5612 B, paskelbtame 2006 m., kuriame nagrinėjamas ekologinių technologijų taikymas maisto pramonėje ir aptariamoms biodujų priemonėms. Trečiojo analogo trūkumas – nors jame apibūdinamos bendros biodujų sudėties gerinimo priemonės, tačiau nenumatytas specializuotas technologinis sprendimas efektyviam  $H_2S$  šalinimui. Dėl šios priežasties tokia sistema negali užtikrinti stabilios, ilgalaikės ir ekonomiškai pagrįstos  $H_2S$  redukcijos, ypač kai biodujos turi didesnes sieros junginių koncentracijas. Be to, technologija neapima bioplėvelės formavimosi ir biologinės oksidacijos procesų valdymo, kurie yra būtini norint pasiekti aukštą  $H_2S$  šalinimo efektyvumą.

## IŠRADIMO ESMĖ

Išradimas susijęs su biodujų valymo sistemomis, ypač su biofiltru, kuriame naudojamos modifikuotos įkrovos, gautos iš pirolizės būdu ( $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje) apdoroto nuotekų dumblo (NB) ir  $FeCO_3$  impregnuotų porėtojo lengvojo betono (CLC) atliekų, skirtų sieros vandenilio ( $H_2S$ ) šalinimui iš biodujų.

Išradimo esmė yra ta, kad šios įkrovos pasižymi padidintu specifiniu paviršiaus plotu, gerai išvystyta porų struktūra ir pagerintomis adsorbcinėmis bei katalizinėmis savybėmis, užtikrinančiomis efektyvią  $H_2S$  adsorbciją ir oksidaciją.

Naudojant KOH aktyvuotą nuotekų dumblą, gaunama medžiaga su mikro- ir mezoporine struktūra, palankia mikroorganizmų kolonizacijai ir bioplėvelės formavimuisi.  $FeCO_3$  impregnuotas CLC suteikia sistemai papildomas katalizines savybes, kurios sustiprina  $H_2S$  oksidacijos procesus ir skatina elementinės sieros bei sulfatų susidarymą. Abi įkrovos gaminamos iš atliekinių žaliavų, todėl pasižymi tvarumu ir mažesnėmis sąnaudomis, palyginti su tradicine aktyvuota anglimi (specifinis paviršiaus plotas  $800\text{--}1200\text{ m}^2/\text{g}$ ).

Išradimas taip pat apima biologinį įkrovų suaktyvinimą, naudojant sierą oksiduojančias bakterijas (SOB), kurios prisitvirtina prie modifikuotų paviršių ir sudaro bioplėveles, dalyvaujančias  $H_2S$  biologinėje oksidacijoje. Įkrovų struktūra ir paviršiaus cheminės savybės užtikrina stabilų mikroorganizmų kolonizavimą, aukštą metabolinį aktyvumą ir ilgalaikį sistemos veikimą be dažno įkrovų regeneravimo poreikio.

Biofiltras su kombinuota NB ir CLC įkrovų konfigūracija pasižymi sinergetiniu adsorbicijos, katalizės ir biologinės oksidacijos poveikiu, leidžiančiu pasiekti aukštą  $H_2S$  šalinimo efektyvumą esant biodujų srautams nuo 0,2 iki 1,0 L/min ir  $H_2S$  koncentracijoms nuo 500 iki 2000 ppm. Biofiltras pavaizduotas Pav. 1. Sistemos hidraulinio laikymo trukmė (EBRT) gali svyruoti nuo 30 iki 120 s, išlaikant  $H_2S$  šalinimo efektyvumą didesnę kaip 90 %.

Tokiu būdu sistema užtikrina stabilų veikimą tiek esant trumpesniajam dujų kontakto laikui (30–40 s), tiek ilgiau trunkančio kontakto sąlygomis (90–120 s), taip pat ir padidintos  $H_2S$  apkrovos atvejais. Tai leidžia sumažinti eksploatacines bei priežiūros sąnaudas ir padidina sistemos patikimumą.

Išradimo techninis rezultatas – padidintas  $H_2S$  šalinimo efektyvumas (iki 96 %), pailgintas įkrovų tarnavimo laikas, sumažintas cheminių reagentų poreikis ir užtikrintas tvarus biodujų valymo procesas, atitinkantis žiedinės ekonomikos principus.

## BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Išradimui paaiškinti pateiktas brėžinys pav. 1, kuriame pavaizduotas biofiltro su modifikuotomis įkrovomis kolonos schematinis pjūvis:

1. Biofiltro korpusas – skaidraus plastiko vamzdis,  $\varnothing$  15 cm, aukštis 1 m, užsandarinta viršutiniu ir apatiniu jungiamaisiais žiedais.

2. Įkrovos sluoksniai – pakaitomis išdėstyti modifikuoto bioanglies (2A) (pirolizuoto nuotekų dumblo, NB) ir  $FeCO_3$  modifikuotų CLC atliekų (2B) sluoksniai; kiekvieno sluoksnio aukštis – apie 10 cm; iš viso 5 mikrobinės kolonizacijos sluoksniai, ant kurių įkrovų paviršių susiformavusi *Thiobacillus* spp. ir *Pseudomonas* spp. bioplėvelė, atliekanti  $H_2S$  oksidaciją.

3. Dujų įtekėjimo ortakis – įrengtas kolonos apačioje, užtikrina tolygų užterštų biodujų, kuriame  $H_2S$  koncentracija yra apie 500–2000 ppm, paskirstymą per visą įkrovą.

4. Dujų išleidimo ortakis – įrengtas kolonos viršuje, skirtas išvalytų biodujų surinkimui.

5. Mėginių paėmimo angos – penkios vertikaliai išdėstytos jungtys, leidžiančios paimti įkrovos mėginius skirtinguose kolonos aukščiuose cheminiams ir mikrobiologiniams tyrimams.

6. Maistinių medžiagų tiekimo sistema – automatinis maitinimo tirpalo ( $K_2HPO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ) siurblys, valdomas nuotoliniu būdu (Wi-Fi valdikliu), užtikrinantis tolygų drėgmės ir maistinių medžiagų paskirstymą.

7. Drėgmės jutiklis – automatiškai palaiko 40–60 % įkrovos drėgmės lygį biofiltro veikimo metu.

8. Rotametas – skirtas dujų srauto reguliavimui ir matavimui, kai debitas svyruoja nuo 0,2 iki 1,0 L/min.

9. SiurbLIAI – pirmasis (9A) skirtas užtikrinti, kad maistinių medžiagų tirpalas būtų tolygiai paskirstytas per visus įkrovos sluoksnius, o tai tiesiogiai veiktų sieros vandenilio ( $H_2S$ ) šalinimo efektyvumą, antrasis (9B) skirtas išvalytų biodujų ištraukimui iš biofiltro ir jų nukreipimui į dujų kaupimo rezervuarą.

10. Išvalytų biodujų kaupimo rezervuaras – skirtas surinkti ir laikinai kaupti iš biofiltro išleidžiamas išvalytas biodujas prieš jų perdavimą į panaudojimo sistemas (pvz., deginimo įrenginius, dujinius variklius ar biometano tiekimo tinklus). Rezervuaras užtikrina tolygų dujų srautą ir slėgio stabilumą sistemoje.

Išradimui paaiškinti pateiktas brėžinys pav. 2, kuriame pavaizduota biofiltro įkrovų paviršiaus struktūra SEM vaizde.

1. Nemodifikuotų (A) ir modifikuotų (B) biofiltro įkrovų, gautų iš nuotekų dumblo, paviršiaus struktūra SEM vaizde ( $\times 300$ , mastelio juosta – 10  $\mu m$ ). Matomos mikro- ir mezoporos, sudarančios išsivysčiusį porų tinklą.

2. Nemodifikuotų (C) ir modifikuotų (D) biofiltro įkrovų, gautų iš betono atliekų, paviršiaus struktūra SEM vaizde ( $\times 300$ , mastelio juosta – 10  $\mu\text{m}$ ). Matomos mikroorganizmų sankaupos (*Pseudomonas spp.*, *Thiobacillus spp.*) ir susiformavusi bioplėvelė.

## IŠRADIMO ĮGYVENDINIMO APRAŠYMAS

Šis išradimas priklauso biodujų valymo technologijų sričiai, konkrečiai – sieros vandenilio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) šalinimo sistemoms, naudojančioms modifikuotas įkrovas ir mikrobiologinius procesus.

Didėjant bioskaidžių atliekų kiekiui ir plečiantis atsinaujinančios energijos gamybai, didėja ir biodujų gamybos apimtys tiek pramoniniuose, tiek decentralizuotuose įrenginiuose.

Biodujos paprastai sudarytos iš metano ( $\text{CH}_4$ ), anglies dioksido ( $\text{CO}_2$ ) ir įvairių teršalų, tarp kurių sieros vandenilis ( $\text{H}_2\text{S}$ ) yra vienas iš pagrindinių nepageidaujamų komponentų. Šis junginys yra toksinis, korozinis ir mažina metano energetinę vertę, todėl jo pašalinimas yra būtinas siekiant saugaus biodujų panaudojimo.

Esamos  $\text{H}_2\text{S}$  šalinimo technologijos dažniausiai pagrįstos cheminėmis arba fizinėmis filtracijos sistemomis, kurios reikalauja brangių reagentų, sukelia eksploatacinių atliekų susidarymą ir yra ribotai tinkamos mažesnės apimtys biodujų įrenginiams.

Tuo tarpu biologiniai metodai pasižymi aukštu aplinkosauginiu potencialu, tačiau jų efektyvumas ir stabilumas labai priklauso nuo įkrovos medžiagų savybių bei mikroorganizmų kolonizacijos sąlygų. Todėl išlieka poreikis sukurti patikimą, ekonomišką ir tvarią biodujų valymo sistemą, pagrįstą optimizuotu biologiniu procesu ir ilgaamžėmis, iš atliekinių žaliavų gautomis įkrovomis.

Siūlomas išradimas sprendžia šią problemą, pasiūlydamas biofiltrą su modifikuotomis įkrovomis, pagamintomis iš pirolizuoto nuotekų dumblo (NB) ir  $\text{FeCO}_3$  impregnuotų lengvojo betono (CLC) atliekų, kurios užtikrina aukštą  $\text{H}_2\text{S}$  šalinimo efektyvumą ir stabilų mikrobinės kolonizacijos procesą. Ši daugiasluoksnė biofiltracijos sistema sukuria sinergetinį adsorbcijos, katalizės ir biologinės oksidacijos poveikį, leidžiantį ilgalaikį, efektyvų ir ekonomiškai pagrįstą biodujų valymą, kartu įgyvendinant žiedinės ekonomikos principus, nes įkrovoms gaminti naudojamos atliekos kaip antrinės žaliavos.

## MODIFIKUOTŲ ĮKROVŲ VEIKIMO PRINCIPAS BIOFILTRE

Biofiltras sudarytas iš vertikalios kolonos, užpildytos modifikuotomis įkrovomis, gautomis iš pirolizuoto nuotekų dumblo (NB) ir  $\text{FeCO}_3$  impregnuotų lengvojo betono (CLC) atliekų, išdėstytų pakaitiniais sluoksniais. Į biofiltrą per dujų įtekėjimo ortakį tiekiamas užterštų biodujų srautas, kuriame  $\text{H}_2\text{S}$  koncentracija apie 500–2000 ppm. Dujų srautas tolygiai pasiskirsto per visus įkrovos sluoksnius, kuriuose vyksta adsorbciniai, kataliziniai ir biologiniai procesai.

Pirmiausia  $\text{H}_2\text{S}$  adsorbuojamas ant pirolizuoto nuotekų dumblo paviršiaus, pasižymintio mikro- ir mezoporine struktūra, dideliu specifiniu paviršiaus plotu bei geru dujų molekulių difuzijos laidumu. Tuo pat metu  $\text{FeCO}_3$  impregnuotame CLC sluoksnyje vyksta cheminė  $\text{H}_2\text{S}$  oksidacija iki elementinės sieros ( $\text{S}^0$ ) ir sulfatų ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), kurią sustiprina geležies junginių katalizinis poveikis.

Ant įkrovų paviršių susiformuoja bioplėvelė, sudaryta iš *Thiobacillus spp.* ir *Pseudomonas spp.* bakterijų, vykdančių  $\text{H}_2\text{S}$  oksidaciją. Šių mikroorganizmų veikla palaikoma automatinė maistinių medžiagų tiekimo ir drėgmės reguliavimo sistema, kuri užtikrina 40–60 % įkrovos drėgmės lygį. Dujų srauto greitis ir kontaktinis laikas (EBRT 30–120 s) reguliuojamas rotometru, taip užtikrinant optimalias sąlygas biocheminiams procesams vykti.

Išvalytos biodujos filtre išleidžiamos per dujų išleidimo ortakį, o mėginių ėmimo angos leidžia periodiškai vertinti įkrovų sudėtį, bioplėvelės formavimąsi ir sistemos veikimo stabilumą.

Biofiltro veikimo principas pagrįstas sinergetiniu trijų procesų – adsorbcijos, katalizės ir biologinės oksidacijos – sąveikos efektu, kai fizikinis  $H_2S$  sulaikymas, cheminis oksidavimas ir mikrobinė transformacija vyksta vienu metu. Ši procesų integracija leidžia pasiekti ilgalaikį sistemos stabilumą, mažesnę įkrovų regeneracijos poreikį ir efektyvų  $H_2S$  šalinimą net esant  $H_2S$  koncentracijoms apie 500–1000 ppm.

Techninis rezultatas: Modifikuotos biofiltro įkrovos, pagamintos iš pirolizuoto nuotekų dumblo ir  $FeCO_3$  impregnuotų lengvojo betono atliekų, užtikrina aukštą sieros vandenilio ( $H_2S$ ) šalinimo iš biodujų efektyvumą, siekiantį iki 96 %, bei stabilų sistemos veikimą daugiau kaip 30 parų be įkrovų regeneracijos. Tokios įkrovos pasižymi padidintu specifiniu paviršiaus plotu, katalizinėmis savybėmis ir palankia mikroorganizmų kolonizacijai porine struktūra, todėl užtikrina sinergetinį adsorbcijos, katalizės ir biologinės oksidacijos poveikį.

Naudojant atliekų pagrindu sukurtas įkrovos, sumažinamos eksploatacinės bei priežiūros sąnaudos, o pati technologija atitinka žiedinės ekonomikos ir tvaraus išteklių naudojimo principus.

## IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

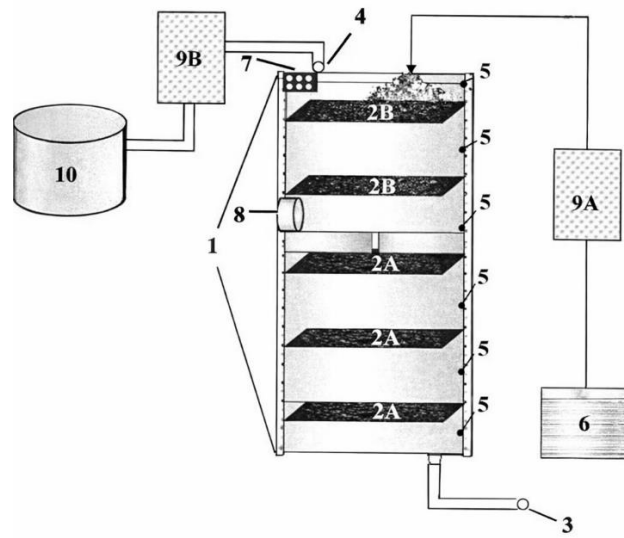
1. Biofilto įkrovos vandenilio sulfido  $H_2S$  šalinimui iš biodujų, sudaryta iš vertikalaus cilindrinio biofilto su įkrovomis, b e s i s k i r i a n č i o s t u o, kad įkrovos yra pagamintos iš pirolizės būdu  $600\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje ir KOH aktyvuoto nuotekų dumblo (NB) bei  $FeCO_3$  impregnuoto porėtojo lengvojo betono (CLC) atliekų, užtikrinančių  $H_2S$  adsorbciją, katalizinę oksidaciją ir biologinę oksidaciją.

2. Biofilto įkrovos pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n č i o s t u o, kad jų struktūra palaiko 40-60% drėgmės lygį ir optimalią 6,0-7,0 pH terpę, sudarančias palankias sąlygas mikroorganizmams neutralizuoti vandenilio sulfidą ( $H_2S$ ) iki nekenksmingų junginių.

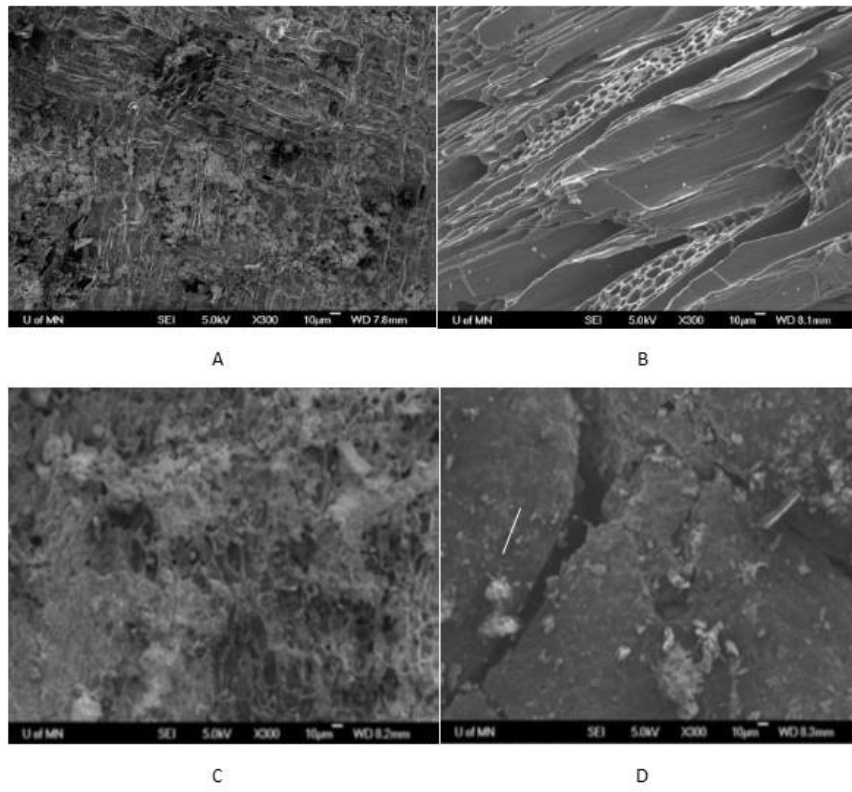
3. Biofilto įkrovos pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n č i o s t u o, kad ant jų paviršiaus formuojasi bioplėvelės, sudarytos iš *Pseudomonas spp.* ir *Thiobacillus spp.* mikroorganizmų.

4. Biofilto įkrovos pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n č i o s t u o, kad jų derinys iki 35% prailgina biofilto eksploatacijos laiką, palyginti su nemodifikuotomis įkrovomis.

5. Biofilto įkrovos pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n č i o s t u o, kad gali būti regeneruojamos, taip sumažinant eksploatacines sąnaudas ir neigiamą poveikį aplinkai.



Pav. 1



Pav. 2