



BIODUJŲ VALYMO EFEKTYVUMO TYRIMAI NAUDOJANT MIKRODUMBLIŲ *MONORAPHIDIUM GRIFFITHII* SUSPENSIJĄ

Živilė BINGELYTĖ¹, Alvydas ZAGORSKIS²

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva

El. paštas: ¹bingelzivilė@gmail.com; ²alvydas.zagorskis@vgtu.lt

Santrauka. Iškastinio kuro pakeitimas biodujomis žymiai sumažina teršalų, tokių kaip KD, SO₂, NO_x, bendras koncentracijas aplinkoje. Žaliosios energijos naudojimas ir atitinkamos infrastruktūros plėtra daro vis didesnę įtaką gerinant aplinkos oro kokybę. Biodujų valymo bei metanizacijos procesams pagerinti taikomi sirtingi metodai: cheminiai, fizikiniai, biologiniai. Pagrindiniai iškylantys sunkumai, taikant biologinius metodus, yra tinkamų mikroorganizmų suspensijų parinkimas ir optimalių sąlygų valymo įrenginiuose palaikymas.

Atliekant mokslinius tyrimus ir praktinėje veikloje naudojamos skirtingos kilmės ir struktūros mikrodumplių suspensijos biodujoms valyti. Gana aukštą biologinio valymo potencialą turi *Monoraphidium griffithii* kultūra, įprastai aptinkama gėlo vandens telkiniuose.

Biologinio valymo metu iš dujų absorbuojami pagrindiniai nepageidaujami komponentai – CO₂, H₂S, O₂, taigi atitinkamai padidėja CH₄ koncentracija – gryninamos biodujos. Vyksantys procesai paremti fotosinteze – esant šviesos šaltiniui bei teikiant reikalingas maistines medžiagas, mikrodumplių suspensija atlieka teršalų absorbento funkcijas.

Tyrimo metu įvertinta biodujų išėiga iš dviejų skirtingų substratų (nuotekų dumblo ir vištų mėšlo). Nustatyti pagrindiniai cheminiai ir fizikiniai parametrai: terpės pH, temperatūra, oksidacijos-redukcijos potencialas, elektrinis laidis, BDS₅. Įvertinus ir palyginus išsiskyrusių biodujų kiekius nustatyta, jog didesnė išėiga susidaro naudojant nuotekų dumblą, todėl šis substratas naudotas kitu etapu – įvertinant biodujų valymo efektyvumą naudojant *Monoraphidium griffithii* suspensiją. Šiuo etapu nevalytos biodujos praleistos per fotobioreaktorių, kuriame įdėta mikrodumplių suspensija. Prieš valymo procesus ir po jų nustatyti CH₄, CO₂, H₂S, O₂ koncentracijų pokyčiai biodujose. Remiantis tyrimo metu gautais rezultatais, pradinė metano koncentracija siekė 62 %, galutinė 69 %, pradinė anglies dioksido – 37 %, galutinė – 31 %.

Atlikus eksperimentinius tyrimus įvertinta *Monoraphidium griffithii* biodujų teršalų absorbcinė geba. Atlikus palyginamąją analizę, galima spręsti apie šios mikrodumplių kultūros praktinį panaudojimą biologiniuose valymo procesuose.

Reikšminiai žodžiai: metanas, biologinis valymas, mikrodumplių kultūra, biodujos, suspensija, fotobioreaktoriai.

Įvadas

Biologinių biodujų valymo metodų praktinis pritaikymas sparčiai plečiamas ir tobulinamas. Siekiant nustatyti jo pagrįstumą, atliekami moksliniai eksperimentai. Svarbius tyrimus šia tema yra atlikę Q. Zhao, M. Persson, R. Ramaraj, N. Dussadee, I. Rawat, R. Ranjith Kumar, T. Mutanda, F. Bux, P. A. Terry, W. Stone, M. Liu, F. Dong, W. Kang, S. Sun, H. Wei, W. Zhang, X. Nie, Y. Guo, T. Huang, Y. Liu, G. Mann, M. Schlegel, R. Schumann. Taigi remiantis mokslinių tyrimų išvadomis bei rezultatais galima analizuoti ir vertinti efektyviausius biologinio valymo metodus.

Išvalytų biodujų kokybei Europoje taikomi griežti reikalavimai, t. y. nepageidaujamų komponentų kiekis ben-droje masėje turi būti minimalus arba visiškai pašalintas.

Biodujų valymas naudojant mikrodumplių suspensijas ne visais atvejais užtikrina itin aukštą biodujų išvalymo efektyvumą, todėl svarbu tobulinti tokių sistemų konstrukcijas, optimizuoti terpių sąlygas, parinkti tinkamus mikrodumblis.

Gėlame vandenyje plačiai paplitę mikrodumbliai *Monoraphidium griffithii* yra priskiriami prie didelę absorbcinę teršalų gebą turinčių kultūrų.

Naudojant nevalytas biodujas kaip anglies dioksido šaltinį *Monoraphidium griffithii* gyvybinei veiklai, pasiekama dvejopa nauda:

- 1) išvalytose biodujose nelieta jokių kenksmingų sudedamųjų komponentų;
- 2) sumažinamos biomasės gamybos sąnaudos (Hendroko *et al.* 2013).



1 pav. *Monoraphidium griffithii* ląstelių struktūra
(šaltinis: Chlorococcales... 2016)

Fig. 1. *Monoraphidium griffithii* cell structure
(Chlorophyceae: Chlorococcales... 2016)

Eksperimentiniams tyrimams naudoti vienaląsčiai mikroorganizmai *Monoraphidium griffithii* – verpstės formos tiesūs arba lenkti mikrodumbliai, kurių abiejuose galuose yra ryškūs susmailėjimai. Ląstelių ilgis – 40–68 μm , plotis apie 2 μm (Chlorophyceae: Chlorococcales... 2016; Culture Collection... 2013). Šie mikrodumbliai aptinkami gėlo vandens telkiniuose. Ląstelių struktūros bendras vaizdas pateiktas 1 pav.

Pažymėtina, jog *Monoraphidium griffithii* vykdomos fotosintezės metu iš neorganinių medžiagų intensyviai sintetinami baltymai ir lipidai (Chisti 2008). Mikrodumbliai, naudodami saulės ar kito šviesos šaltinio energiją, anglies dioksidą absorbuoja apie 10 kartų efektyviau nei augalai (Ramaraj, Dussadee 2014). Verta pabrėžti, jog mikrodumblių kiekis dumblių ląstelėse lemia tolesnį galimą jų biomasės panaudojimą. Pavyzdžiui, šie mikrodumbliai yra viena iš šiuolaikinių alternatyvų biodyzelino, bioetanolio ir biodujų gamybai.

Dar viena svarbi *Monoraphidium griffithii* savybė – gebėjimas absorbuoti sunkiuosius metalus (Rawat *et al.* 2011). Be to, mikrodumbliai, naudodami saulės energiją, anglies dioksidą absorbuoja apie 10 kartų efektyviau nei augalai (Ramaraj, Dussadee 2014). Taip yra todėl, jog jie auga ir dauginasi žymiai greičiau nei augalai, be to, nereikia derlingos žemės ir vandens, taip pat nėra poreikio konkuruoti dėl saulės energijos.

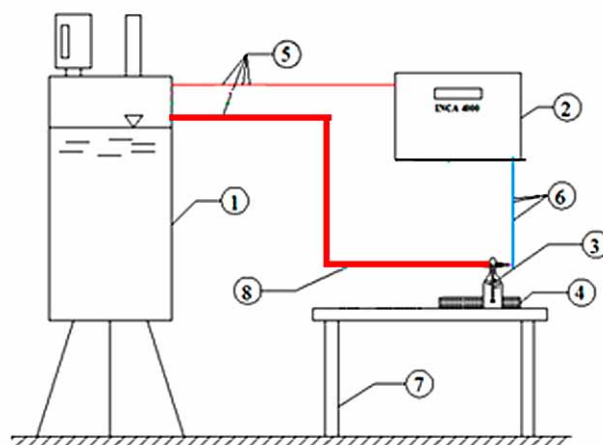
Po biologinių valymo procesų mikrodumblių kultūros (sukaupta šių organizmų biomasė) gali būti dar kartą efektyviai panaudojamos, t. y. tiekiamos kaip nauja pirminė žaliava į bioreaktorių arba naudojamos chemijos pramonėje – baltymų, vaistinių preparatų, augalų apsaugos priemonių, meliorantų gamyboje (Maier *et al.* 2015; Mann *et al.* 2009).

Mokslinio tyrimo tikslas – nustatyti biodujų, išsiskiriančių anaerobiškai perdirbant nuotekų dumblą ir vištų mėšlą, kiekybinę ir kokybinę sudėtį, joms valyti panaudojant mikrodumblių kultūros *Monoraphidium griffithii* suspensiją.

Metodika

Laboratorinio stendo konstrukcija ir veikimo principas

Eksperimentams tyrimams sukonstruotas laboratorinis stendas, kurio pagrindiniai elementai: 25 l talpos bioreaktorius su nuotekų dumblo substratu, dujų valymo kolba, šviesos šaltinis – fluorescencinė lempa bei dujų sudėties analizatorius INCA 4000. Tyrimui naudoto laboratorinio stendo schema pateikiama 2 pav.



2 pav. Laboratorinio tyrimo stendo principinė schema:
1 – bioreaktorius; 2 – dujų sudėties analizatorius INCA 4000;
3 – dujų valymo kolba su stiklo filtru (fotobioreaktorius);
4 – šviesos šaltinis (fluorescencinė lempa); 5 – nevalytų dujų įleidimas; 6 – valytų dujų išleidimas; 7 – laboratorinis stalas;
8 – dujų išleidimo anga

Fig. 2. Principal scheme of the lab test display: 1 – bioreactor;
2 – gas composition analyser INCA 4000; 3 – flask with glass filter for gas cleaning (photobioreactor); 4 – light source (fluorescence lamp); 5 – inlet of raw gas; 6 – outlet of cleaned gas; 7 – lab table; 8 – outlet vent for gas

Pažymėtina, jog siekiant sudaryti intensyvesnę biodujų išėigą, pasirinktas bioreaktorius su mechaninio maišymo sistema.

1. *Nuolatinio veikimo bioreaktorius.* Tyrimams naudojamo bioreaktoriaus naudingasis (užkraunamas) tūris sudaro 25 l (bendras tūris – 30 l).
2. *Biodujų valymo sistema.* Šią sistemą sudaro dujų praplovimo buteliukas su stiklo filtru ir specialia galvute. Pažymėtina, jog tyrimams naudotos 500 ml stiklinės kolbos galvutėje įmontuoti valomų dujų įleidimo ir išleidimo vamzdeliai su lanksčiomis žarnelėmis. Valymo kolbos (fotobioreaktoriaus) bendras vaizdas ir struktūra pateikta 3 pav.



3 pav. Dujų valymo sistema – fotobioreaktorius (autorės nuotrauka)

Fig. 3. Gas cleaning system – photobioreactor (author's picture)

Mikrodumblių kultūros *Monoraphidium griffithi* biomasės koncentracija valymo kolboje – 0,046 g/l.

3. Šviesos šaltinis – fluorescencinė lempa. Kaip minėta, šviesos šaltinis yra reikalingas fotosintezei palaikyti. Šiuo atveju pasirinkta fluorescencinė lempa, tolygiai apšviečianti mikrodumblių suspensiją.

4. Dujų sudėties analizatorius INCA 4000. Analizatoriumi nustatyta išsiskyrusių biodujų sudėtis dviem etapais, t. y. prieš valymą mikrodumbliais ir po jo.

Biodujų valymo sistemos veikimo principas: iš substrato išsiskyrusios nevalytos dujos nukreipiamos į dujų analizatorių ir nustatomos biodujų komponentų (CH_4 , CO_2 , H_2S , O_2) koncentracijos prieš valymą. Kitas išsiskyrusių biodujų srautas pirmiausiai praleidžiamas per fotobioreaktoriuje (stiklinėje kolboje) esančią mikrodumblių suspensiją ir tuomet dujų analizatoriuje nustatoma sudėtis po valymo proceso. Lyginant gautus rezultatus nustatomas valymo mikrodumbliais efektyvumas. Tyrimo trukmė – 35 paros.

Pradinės substrato charakteristikos

Eksperimentiniams tyrimams analizuoti du substratai – nuotekų dumblas ir vištų mėšlas. Bandymai atlikti su skirtingais substratais siekiant išsiaiškinti, kuris iš jų turi aukštesnį biodujų išeigos potencialą ir kaip nuo terpės sąlygų priklauso išsiskyrusių biodujų kiekis, sudėtis bei savybės. Pagrindiniai substratų cheminiai ir fizikiniai parametrai, kurių įtaka biodujų išeigai įvertinta eksperimentinio tyrimo metu: terpės pH, temperatūra, biocheminis deguonies su naudojimas per 5 paros, oksidacijos-redukcijos potencialas, amoniakinis azoto kiekis, anglies ir azoto santykis C:N.

Remiantis 2009 m. užsienio mokslininkų M. Kuglarz ir B. Mrowiec atliktais tyrimais, biodujų išeigą žymiai padidina inokuliantų įterpimas į substratą. Inokuliantai – tai bakterijų, dažniausiai pieno rūgščių produkuojančių, mišinys,

pagreitinantis ir pagerinantis silosuojamos masės fermentacijos procesus ir mažinantis mitybinių medžiagų nuostolius (Kuglarz, Mrowiec 2009). Be to, tokiu būdu optimizuojamas anglies ir azoto santykis.

Svarbu išskirti dar vieną svarbų veiksni – amoniakinio azoto kiekį, kuris susidaro skylant baltymams. Nuo šios medžiagos priklauso bendra biodujų išeiga. Skirtinguose literatūros šaltiniuose nurodomos gana plačios šios medžiagos kiekio išsiskyrimo ribos, t. y. 1,7–14 g $\text{N-NH}_3/\text{dm}^3$ (Chen *et al.* 2008).

Dar vienas svarbus veiksnys – organinės dalies kiekis substrate. Iki tam tikros ribos padidinus organinių medžiagų kiekį, žymiai padidėja lengvai skaidomų medžiagų, tokių kaip riebalai ir baltymai, kiekiai (Buraczewski 1989; Hartmann, Ahring 2005).

Eksperimento metu tirtų substratų sudėtis pateikiama 1 lentelėje.

1 lentelė. Tiriamųjų substratų sudėtis

Table 1. Composition of investigative substrate

Žaliava	Žaliavos kiekis bioreaktoriuje
Nuotekų dumblas	2,7 kg
Vištų mėšlas	1,25 kg

Pradinės bioreaktorių ir juose įdėtų substratų charakteristikos pateikiamos 2 lentelėje.

2 lentelė. Pradinės bioreaktorių ir substratų charakteristikos

Table 2. Initial characteristics of bioreactors and substrates

Parametras	Substrato žaliava	
	Nuotekų dumblas	Vištų mėšlas
Organinės medžiagos dalis (VS) %	10,07	39,85
Bioreaktoriaus organinė apkrova, g VS/l	10,07	79,90

Pagrindiniai substratų žaliavų cheminiai ir fizikiniai parametrai pateikiami 3 lentelėje.

3 lentelė. Pradiniai nuotekų dumblo ir vištų mėšlo fizikiniai, cheminiai parametrai

Table 3. Initial physical, chemical parameters of sludge and chicken manure

pH	Temp., °C	Konduktyvumas, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Oksidacijos-redukcijos potencialas, mV
<i>Substrato žaliava – nuotekų dumblas</i>			
6,92	16,6	975	-210
<i>Substrato žaliava – vištų mėšlas</i>			
6,23	23,7	13470	-32,6

Iš 3 lentelės duomenų matyti, jog substrate, kurio žaliava vištų mėšlas, susidaro rūgštesnė terpė, turinti tiesioginės įtakos bendrai biodujų išeigai (biodujų išeiga mažėja).

Naudoti prietaisai ir taikyti metodai

Pagrindinės substratų fizikinės ir cheminės charakteristikos, t. y. temperatūra, terpės pH, elektrinis laidis bei oksidacijos-redukcijos potencialas, nustatytos naudojant nešiojamuosius daugiafunkčius aplinkos parametrų nustatymo prietaisus. Nustatymo ribos: pH nuo 4 iki 19,99; oksidacijos-redukcijos potencialas (ORP) nuo 600 mV iki 2000 mV; temperatūra nuo 20 °C iki 120 °C.

Biodujų kokybinė sudėtis nustatyta analizatoriumi INCA 4000. Biodujų sudėties nustatymo ribos: deguonis – 0–25 % (paklaida – ±1 %), sieros vandenilis – 0–100 ppm (paklaida – ±5 %), metanas – 0–100 % (paklaida – ±1 %), anglies dioksidas – 0–100 (paklaida – ±1 %). Įrenginio optimalios darbo sąlygos: aplinkos temperatūra nuo –5 °C iki +40 °C, santykinis drėgnis iki 95 %.

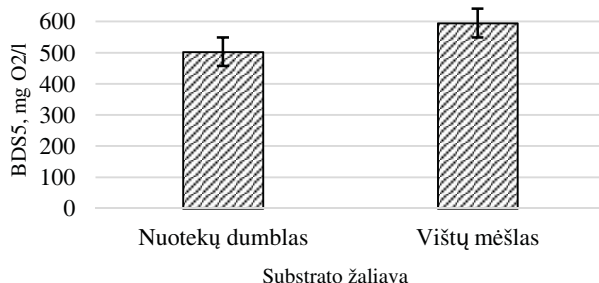
Gauti rezultatai ir jų analizė

Eksperimentinio tyrimo metu nustatyti substratų cheminiai ir fizikiniai parametrai: elektrinis laidis, oksidacijos-redukcijos potencialas, biocheminis deguonies sunaudojimas per 5 paras. Oksidacijos-redukcijos potencialas apibūdina substrato pajėgumą atiduoti arba prisijungti elektronus. Pažymėtina, jog substrato iš vištų mėšlo oksidacijos-redukcijos potencialas yra žymiai didesnis nei nuotekų dumblo, o tai vėlgi daro tiesioginę įtaką susidarant rūgštesnei terpei (Chisti 2007).

Siekiant nustatyti BDS₅, iš paruoštų substratų paimti 300 ml tūrio mėginiai. Kadangi biocheminis deguonies sunaudojimas nusako deguonies kiekį, būtina biocheminiam lengvai skylančių organinių teršalų oksidavimui per 5 paras atlikti, pagal gautus rezultatus galima padaryti išvadą, kuriame iš tiriamųjų mėginių susidaro didesnis deguonies poreikis oksidacijos procesams.

BDS₅ verčių palyginimas, atliekant tyrimus su skirtingos sudėties substratais, pateiktas 4 pav.

Iš 4 pav. duomenų matyti, jog kai pirminė substrato žaliava – vištų mėšlas, BDS₅ yra 1,2 karto didesnis nei naudojant nuotekų dumblą. Vadinasi, organiniams teršalams oksiduoti reikalingas didesnis deguonies kiekis nei naudojant nuotekų dumblą.



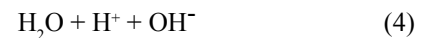
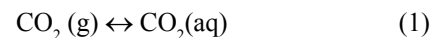
4 pav. Substratų BDS₅ verčių palyginimas

Fig. 4. Value compare of BOD5 substrate

Eksperimentinio tyrimo metu nustačius mikrodumblų biomasės prieaugį po 35 parų, naudojant dujų analizatorių įvertinti ir pagrindinių biodujų komponentų koncentracijų pokyčiai bendros dujų sudėties atžvilgiu. Šių komponentų (CH₄, CO₂, O₂, H₂S) koncentracijų kaita, valyti naudojant *Monoraphidium griffithii* mikrodumblus, pateikta 5–8 pav.

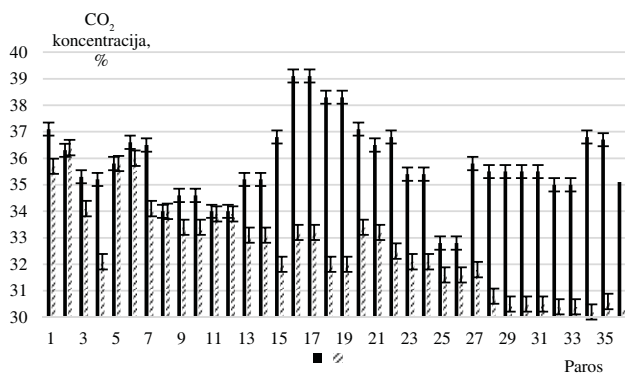
Biodujų valymas mikrodumblų suspensijomis paremtas dujinių komponentų disocijacija biologiniuose tirpaluose bei mikrodumblų savybe absorbuoti CO₂ jiems prieinama forma (Rosenberg *et al.* 2008).

CO₂ išsiskaido į vandenilio jonus H⁺, vandenilio karbonatus (bikarbonatus) HCO₃⁻ ir atitinkamai į karbonatų jonus CO₃²⁻. Vyksta cheminės reakcijos:



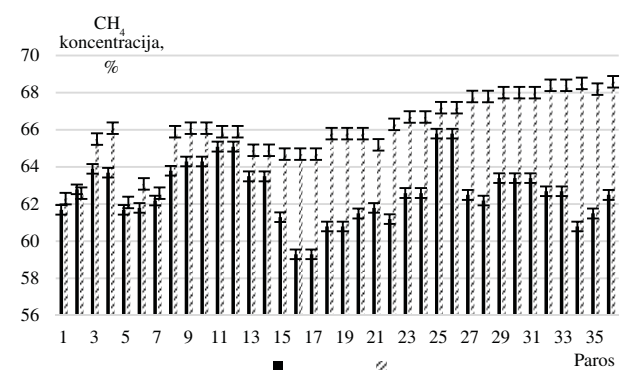
Vandeniniame tirpale esančius bikarbonatus kaip anglies šaltinį eukariotiniai mikrodumbliai naudoja gyvybinės veiklos procesams vykdyti (Spalding 2008; Jansson, Northen 2010). Kai tirpalo pH yra intervale 6,4–10,3, vandeniniame tirpale dominuoja (>50 %) būtent bikarbonatai – nedujinė CO₂ forma. Iš matavimo rezultatų matyti, jog tirpalo rūgštingumas patenka į nurodytą pH verčių intervalą.

Bikarbonatus į savo ląsteles efektyviai absorbuoja mikrodumbliai – šios medžiagos patenka į citoplazmą ir chloroplastus (Spalding 2008). Chloroplastuose bikarbonatai transformuojami į CO₂, kuris pasisavinamas specifinio chloroplasto geno ir fotosintezės enzimo – ribuliozės bifosfato karboksilazės / oksigenazės (Rubisko genas). Tačiau dėl fiksacijos Rubisko vandeniniame tirpale su anglies dioksidu konkuruoja deguonis, ypač esant didesnei jo koncentracijai ir aukštesnei temperatūrai. Tokiomis sąlygomis Rubisko fermentas sunkiai atskiria O₂ nuo CO₂ ir dažniau fiksuoja pirmąjį vietoj antrojo. Kai Rubisko fermentas pritraukia deguonies atomus, vyksta oksigenazė, susidaro organinės rūgštys, kurios metabolizuojamos į amino rūgštį – gliciną. Tarpusavyje jungdamosios glicino rūgštys suformuoja kitą amino rūgštį – seriną, darantį įtaką CO₂ nuostoliams. Toks anglies praradimas ir tolesnių procesų pokyčiai gali žymiai sumažinti fotosintezės efektyvumą – esant intensyvesniam apšviestumui vyksta fotorespiracija ir fotosintezės išeiga mažėja, efektyvumas gali sumažėti iki 30–40 % (Zhu *et al.* 2008). Siekiant sumažinti O₂ fiksaciją su Rubisko fermentu, reikalinga aktyvi tirpale esančių bikarbonatų absorbcija į mikrodumblus. Tokiu atveju padidėja CO₂ koncentracija jų ląstelėse ir slopinama fotorespiracija – fotosintezė vyksta intensyviau (Badger, Price 1994). Esant efektyvesnei



5 pav. CO₂ koncentracijų pokyčiai, kai biodujoms valyti naudojama *Monoraphidium griffithi* kultūra

Fig. 5. Concentration changes of CO₂ when *Monoraphidium griffithi* culture for biogas cleaning is used



6 pav. CH₄ koncentracija biodujose, kai joms valyti naudojama *Monoraphidium griffithi* kultūros suspensija

Fig. 6. Biogas concentration of CH₄ when *Monoraphidium griffithi* culture's suspension for biogas cleaning is used

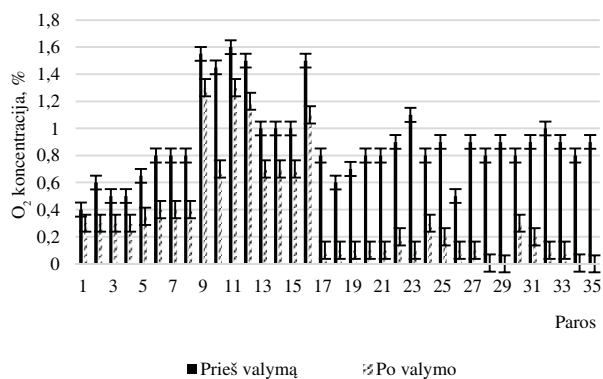
fotosintezei, sparčiau auga ir mikrodumblių biomasė, t. y. 1 g biomasės priaugis susidaro pasisavinant 1,6–2 g CO₂. Įvertinus šiuos procesus, tyrimo metu gauti CO₂ koncentracijų pokyčiai pateikti 5 pav.

Remiantis 5 pav. duomenimis matyti, jog prieš valymą viso tyrimo metu CO₂ koncentracija kito netolygiai, t. y. per pirmąsias 10 dienų ji kito nežymiai, tačiau penktioliktą dieną susidarė ryškus koncentracijos šuolis, po kurio CO₂ koncentracija išliko aukšta iki pat tyrimo pabaigos.

O valant biodujas, CO₂ koncentracija tolygiai mažėjo. Pradinė koncentracija prieš valymą siekė 37 %, o po 35 parų valymo – 31 %. Matyti, jog viso tyrimo metu valymo efektyvumas nemažėjo.

6 pav. pateikiami metano koncentracijų pokyčiai prieš biologinį valymą ir po jo.

Iš 6 pav. duomenų matyti, jog nevalant biodujų metano koncentracija yra nepastovi, t. y. ryškūs koncentracijų šuoliai. Metanizacijos procesai nevyksta, nesusidaro stabilus koncentracijos augimas. Lyginant koncentracijas pirmąją ir paskutinę tyrimo dienomis matyti, jog ji lieka praktiškai tokia pati ~60 % bendro biodujų kiekio.



7 pav. O₂ koncentracija biodujose, kai joms valyti naudojama *Monoraphidium griffithi* kultūros suspensija

Fig. 7. Biogas concentration of O₂ when *Monoraphidium griffithi* culture's suspension for biogas cleaning is used

O praleidžiant biodujas per *Monoraphidium griffithi* suspensiją, biodujos gryninamos gana intensyviai. Pradinė koncentracija prieš valymą siekia 62 %, galutinė po valymo – apie 69 %.

Laboratorinių tyrimų metu gautus rezultatus lyginant su užsienio mokslininkų pateikiamomis eksperimentinėmis vertėmis, galima daryti išvadą, jog valymo efektyvumas labai stipriai priklauso nuo valymo įrenginių (šiuo atveju – fotobioreaktorių) konstrukcijos, sandarumo, sudarytos terpės savybių, tiekiamų biodujų srauto greičio bei sudėties. Remiantis Sirikulrat ir Koonaphapdeelert 2013 m. gautais rezultatais, galima daryti išvadą, jog, sudarius optimalias sąlygas, CH₄ koncentracija gali būti padidinama iki 17 %, o CO₂ sumažinama net iki 70 %, lyginant su pradinėmis koncentracijomis. Visgi verta pabrėžti, jog šiuo atveju eksperimentinis tyrimas buvo nuosekliai atliekamas 60 parų ir valymo efektyvumas nesumažėjo laikui bėgant.

Deguonies koncentracijų kaita biodujose prieš valymą ir po jo pateikta 7 pav.

Iš 7 pav. duomenų matyti, jog prieš valymą deguonies koncentracija išlieka gana stabili, t. y. 0,8 % (nevertinant 9–16 dienomis staigaus koncentracijų padidėjimo, kai ji išauga iki 1,6 %).

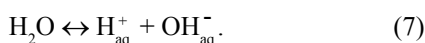
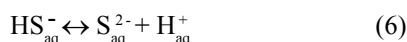
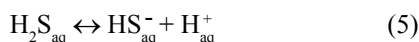
Pažymėtina, jog mikrodumbliai *Monoraphidium griffithii* žymiai sumažina O₂ koncentraciją – 35-ąją tyrimo dieną deguonies kiekis buvo minimalus.

Gautos vertės lyginant su 2009 m. mokslininkų Mann, Schlegel, Schumann gautais rezultatais matyti (kaip biologinis absorbentas naudoti tie patys mikrodumbliai), jog O₂ koncentracijos kitimo tendencijos skiriasi. Pagal šių mokslininkų 2009 m. rezultatus, gautus po 30 parų trukmės eksperimentinio tyrimo, deguonies koncentracija išaugo (iki 5 %). Taigi galima daryti prielaidą, jog pastaruoju atveju deguonis buvo intensyviai išskiriamas kaip fotosintezės produktas arba, kaip jau minėta, absorbuojamas Rubisko

geno vietoje CO₂. Padidėjus deguonies koncentracijai, atitinkamai sumažėja metano kiekis dėl oksidacijos procesų. Be to, deguonis žymiai mažina valomų biodujų bendrą kokybinę ir šiluminę vertę, o išsiskyręs azotas pasilieka biodujose kaip balastinė medžiaga (Hagen *et al.* 2001).

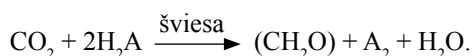
Net ir nedideli sieros vandenilio kiekiai, esantys biodujose, gali sukelti stiprią įrenginių paviršių koroziją. Dėl šios priežasties atliekant tyrimus stengiamasi palaikyti kuo pastovesnį slėgį bei temperatūrą (Patel *et al.* 2001).

Pažymėtina, jog H₂S labai gerai disocijuoja biologiniuose tirpaluose, vykstant cheminėms reakcijoms (Broderius, Smith 1977):



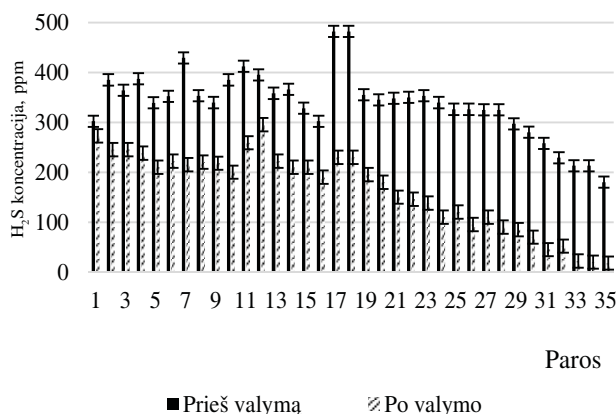
Iš cheminių reakcijų matyti, jog visų pirma H₂S iš molekulinės formos pereina į joninį pavidalą (HS⁻), disocijuoja vandens molekulės. Pažymėtina, jog, didėjant slėgiui, H₂S tirpumas didėja.

Mikrodumblių prisotintuose vandeniniuose tirpaluose, esant šviesos šaltiniui, vyksta dar vienas procesas – fotolizė, aprašoma bendra chemine išraiška:



Iš junginio 2H₂A (šiuo atveju sieros vandenilio H₂S) per oksidacijos procesus išskiriamas grynas elementas A₂ – siera S₂. Kadangi reakcija vyksta mikrodumblių chloroplastuose, pastarieji gali laisvai pasisavinti išsiskyrusią sierą, kartu išvalyti iš biodujų H₂S.

Pažymėtina, jog siera yra vienas iš pagrindinių komponentų, sudarančių mikrodumblių sienelės. Šis elementas įeina į daugelio funkcinių ir struktūrinių junginių sudėtį bei



8 pav. H₂S koncentracija biodujose, kai joms valyti naudojama *Monoraphidium griffithii* kultūros suspensija

Fig. 8. Biogas concentration of H₂S when *Monoraphidium griffithii* culture's suspension for biogas cleaning is used

yra itin svarbus baltymų sintezei ir aminorūgščių susidarymui (Giordano, Prioretti 2016).

8 pav. pateikta sieros vandenilio koncentracijos kaita prieš biologinį valymą ir po jo.

Iš 8 pav. duomenų matyti, jog biodujoms valyti naudojant mikrodumblių suspensiją sieros vandenilis gali būti praktiškai pašalintas iš biodujų, t. y. fotolizės metu gauta siera pasisavinama gyvybiniais procesams, baltymų sintezei. Kaip minėta, pagrindinis H₂S neigiamas poveikis – biodujų apdorojimo įrenginių metalinių paviršių korozijos skatinimas. Remiantis mokslininkų duomenimis, dažniausiai šio nepageidaujamo komponento koncentracija išvalius biodujas nesiekia 3 ppm (Hagen *et al.* 2001).

Išvados

1. Eksperimentiškai įvertinti du skirtingi substratai (nuotekų dumblas ir vištų mėšlas). Nustatytos jų fizikinės, cheminės savybės, pagrindinės charakteristikos, darančios įtaką bendrai biodujų išeigai. Nustatyta, jog biodujų išeiga iš nuotekų dumblo yra didesnė nei iš vištų mėšlo. Pagrindinės priežastys: mažesnis amoniakinio azoto kiekis dumble (amoniakinio azoto perteklius slopina biodujų išsiskyrimą), tinkamesnis anglies ir azoto santykis, mažesnis terpės rūgštingumas. Pažymėtina, jog kai substrato žaliava – vištų mėšlas, susidaro 1,2 karto didesnis deguonies poreikis nei naudojant nuotekų dumblą.
2. Nevalytas biodujas praleidus per *Monoraphidium griffithii* suspensiją po 35 tyrimo parų nustatyta, jog CO₂ koncentracija sumažėjo nuo 37 % iki 31 %. Kiekvieną tyrimo dieną fiksuojant CO₂ koncentraciją prieš valymą matyti, jog ji kito netolygiai – išryškėjo staigūs šuoliai. Gautus rezultatus lyginant su užsienio mokslininkų pateikiamomis eksperimentinėmis vertėmis galima daryti išvadą, jog praktiškai turėtų būti pasiekiamas žymiai didesnis išvalymo efektyvumas – net iki 70 % sumažėti CO₂ koncentracija, lyginant su pradine. Pagrindinės priežastys – pakankams sistemos sandarumas ir konstrukcija, eksperimento trukmė, pastovių terpės sąlygų palaikymas, prietaisų jautrumas.
3. Leidžiant biodujas per *Monoraphidium griffithii* suspensiją nustatyti metano koncentracijos pokyčiai per 35 paras. CH₄ koncentracija tyrimo pradžioje siekė 62 %, po 35 parų – 69 %. Iš gautų rezultatų matyti, jog koncentracija augo gana tolygiai. Remiantis mokslininkų pateikiamais duomenimis, metano koncentracijos padidėjimas gali siekti iki 20 %. Eksperimentinio tyrimo metu gana nedaug padidėjo CH₄ koncentracija, tai galėjo įvykti dėl metano oksidacijos procesų.

4. O₂ koncentracijos kaita vertinama nevienareikšmiškai. Remiantis atlikto eksperimentinio tyrimo rezultatais matyti, jog koncentracija tyrimo pabaigoje nesiekia 0,2 %. *Monoraphidium griffithi* biomasės prieaugiui deguonis žymios įtakos nedaro, nes nėra reikalingas gyvybiniams procesams palaikyti. Be to, dėl fotosintezės deguonies koncentracija gali net padidėti. Šiuo atveju kokybinė ir šiluminė biodujų vertė iškart sumažėja. Vertinant H₂S, jo kiekis biodujose yra vienas iš mažiausių, lyginant su kitų komponentų koncentracijomis. Pradinė prieš valymą siekė 300–400 ppm, o galutinė – 20 ppm. Remiantis Hagen ir kitų mokslininkų pateikiamomis vertėmis, taikant biologinius valymo metodus sieros vandenilio koncentracija gali sumažėti iki 3 ppm. Taigi eksperimentinio tyrimo metu gautos vertės yra artimos ir pagrįstos.

Literatūra

- Badger, M.; Price, G. 1994. The role of carbonic anhydrase in photosynthesis, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 45: 369–392. <https://doi.org/10.1146/annurev.pp.45.060194.002101>
- Buraczewski, G. 1989. *Metane fermentation* [interaktyvus], [žiūrėta 2016 m. kovo 12 d.]. PWN, Warszawa. Prieiga per internetą: <http://www.fao.org/docrep/w7241e/w7241e0f.htm#TopOfPage>.
- Broderius, S. J.; Smith, L. L. 1977. Direct determination and calculation of aqueous hydrogen sulfide, *Analytical Chemistry* 49: 424–428. <https://doi.org/10.1021/ac50011a024>
- Chen, Y.; Cheng, J. J.; Creamer, K. S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion: a review, *Bioresource Technology* 99(10): 4044–4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Chisti, Y. 2007. Biodiesel from microalgae, *Biotechnol Advances* 25(3): 294–306. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.02.001>
- Chisti, Y. 2008. Response to Reijnders: do biofuels from microalgae beat biofuels from terrestrial plants?, *Trends in Biotechnology* 26: 351–352. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.04.002>
- Chlorophyceae: Chlorococcales. Monoraphidium griffithi* [interaktyvus]. 2016 [žiūrėta 2016 m. kovo 12 d.]. Prieiga per internetą: http://protist.i.hosei.ac.jp/pdb/images/chlorophyta/Monoraphidium/griffithii/griffithii_1c.html
- Culture Collection of Autotrophic Organisms. Monoraphidium griffithi* [interaktyvus]. 2013 [žiūrėta 2016 m. kovo 12 d.]. Prieiga per internetą: <http://ccala.butbn.cas.cz/cs/node/13503>
- Giordano, M.; Prioretti, L. 2016. Sulphur and Algae: metabolism, ecology and evolution, *Developments in Applied Phycology* 6: 185–209.
- Hagen, M.; Polman, E.; Jensen, J. K.; Myken, A.; Jonsson, O.; Dahl, A. 2001. *Adding gas from biomass to the gasgrid: Report SGC 118*. Malmo: Swedish Gas Center. 18 p.
- Hartmann, H.; Ahring, B. K. 2005. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: influence of co-digestion with manure, *Water Research* 39(8): 1543–1552. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.001>
- Hendroko, R.; Salafudin, Wahono, S. K.; Wahyudi, A.; Salundik, Praptiningsih, G. A.; Liwang, T. 2013. Preliminary studies on biological purification system: integrated biogas from small anaerobic digestion and natural microalgae, in *the 2nd Natural Pigments Conference for South East Asia (NP-SEA)*, July 12–13, 2013. Indonesia: R&D Center Universitas Ma Chung Malang.
- Jansson, C.; Northen, T. 2010. Calcifying cyanobacteria – the potential of biomineralization for carbon capture and storage, *Current Opinion in Biotechnology* 21: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2010.03.017>
- Kuglarz, M.; Mrowiec, B. 2009. Co-digestion of municipal bio-waste and sewage sludge for biogas production, *ResearchGate* 177–182.
- Maier, J. A.; Martinez, C.; Kasavajhala, K.; Wickstrom, L.; Hauser, K. E.; Simmerling, C. 2015. ff14SB: improving the accuracy of protein side chain and backbone parameters from ff99SB, *Journal of Chemical Theory and Computation* 11(8): 3696–3713 [interaktyvus], [žiūrėta 2016 m. kovo 12 d.]. Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jctc.5b00255>
- Mann, G.; Schlegel, M.; Schumann, R.; Sakalauskas, A. 2009. Biogas-conditioning with microalgae, *Agronomy Research* 7(1): 33–38.
- Patel, N. C.; Abovsky, V.; Watanasiri, S. 2001. Calculation of vapor-liquid equilibria for a 10-component system: comparison of EOS, EOS-GE and GE-Henry's law models, *Fluid Phase Equilibria* 185: 397–405. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00498-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00498-8)
- Ramaraj, R.; Dussadee, N. 2014. Biological purification processes for biogas using algae cultures: a review, *International Journal of Sustainable Green Energy* 4(1–1): 20, 27–29.
- Rawat, I.; Ranjith Kumar, R.; Mutanda, T.; Bux, F. 2011. Dual role of microalgae: phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production, *Applied Energy* 88(10): 3411–3424. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.11.025>
- Rosenberg, J. N.; Oyler, G. A.; Wilkinson, L.; Betenbaugh, M. J. 2008. A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution, *Current Opinion in Biotechnology* 19(5): 430–436. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2008.07.008>
- Sirikulrat, K.; Koonaphadeelert, S. 2013. Capture of Carbon Dioxide in Biogas by using *Chlorella sp.* in Photobioreactor, in *International Graduate Research Conference*, 20 December 2013. Chiang Mai University, Department of Environmental Engineering, 210–214.
- Spalding, M. 2008. Microalgal carbon-dioxide-concentrating mechanisms: Chlamydomonas inorganic carbon transporters, *Journal of Experimental Botany* 59: 1463–1473. <https://doi.org/10.1093/jxb/erm128>
- Zhu, X-G.; Long, S.; Ort, D. 2008. What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass?, *Current Opinion in Biotechnology* 19: 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2008.02.004>

RESEARCH OF BIOGAS PURIFICATION USING MICROALGAE *MONORAPHIDIUM GRIFFITHII* SUSPENSION

Ž. Bingelytė, A. Zagorskis

Abstract

Using biogas instead of fossil fuels decreases pollutants such as solid particles, sulphur dioxide, nitrogen oxides concentrations in the environment. Green energy and development of relevant infrastructure improves air quality considerably.

Chemical, physical, biological methods are used for biogas purification. The main difficulties using biological methods are selection of suitable microorganisms' suspensions and making optimal conditions in photobioreactor.

Different origin and structure microalgae suspensions are used applying biological treatment methods. *Monoraphidium griffithii*, which is widespread in fresh water, has relatively high potential. Microalgae' cultures absorb the main components of biogas – carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulphide (H₂S). Absorption processes are based on photosynthesis. Microalgae absorb specific components of biogas when there are suitable light source and nutrient solvent.

The main purposes of the research are to assess emission of biogas using different substrates (chicken manure and wastewater sludge). Also, it was measured main physical and chemical characteristics of both substrates: acidity, temperature, redox potential, conductivity, biochemical oxygen demand.

According results of the research, emission from wastewater sludge is greater than from chicken manure so sludge was chosen in the next stage of the research. The next stage – assessment of purification efficiency using *Monoraphidium griffithii* suspension. Raw biogas was supplied to photobioreactor (with microalgae suspension). Alterations of methane, carbon dioxide, oxygen, hydrogen sulphide concentrations were measured precisely. According to results concentration of methane in the beginning of the research was 62%, after 35 days – 69%. Meanwhile carbon dioxide – 37% and 31% by analogy.

Experimental research allows to assess *Monoraphidium griffithii* absorption capacity of ballast components. Results were compared to different scientists' results which were present in scientific journals and publications. Comparative analysis allows to assess practical possibilities to use *Monoraphidium griffithii* as biological treatment of raw biogas.

Keywords: methane, biological treatment, microalgae culture, biogas, suspension, photobioreactor.