

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**  
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte  
Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts

**Kristīne RUĢELE**

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**PIENRŪPNIECĪBAS ATLIKUMU ANAEROBĀ  
PĀRSTRĀDE UN RAŽOŠANAS ATKRITUMU  
KOMPOZĪTMATERIĀLU IZMANTOŠANA  
PROCESA UZLABOŠANAI**

**Promocijas darba kopsavilkums**

Zinātniskais vadītājs  
Asoc. Prof., Dr. sc. ing.

**J. VANAGS**

Konsultants

Prof., Dr. sc. ing. **T. JUHNA**

**Rīga 2015**

Ruģele K. Pienrūpniecības atlikumu anaerobā pārstrāde un ražošanas atkritumu kompozītmateriālu izmantošana procesa uzlabošanai. Promocijas darba kopsavilkums.- R.:RTU, 2015.-30 lpp.

Iespiests saskaņā ar VĶT institūta 2014.gada 5. jūnija lēmumu, protokols Nr.16-13/14.



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Cilvēkresursu piesaiste integrētas atjaunojamo energoresursu enerģijas ražošanas sistēmas izstrāde ».

Projekta nr. 2013/0014/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/026.

ISBN 978-9934-507-84-7

**PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU  
DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ  
UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 12. martā Rīgas Tehniskajā universitātē, Materiālzinātnes un Lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, Rīgā, 272. telpā plkst. 15.00.

**OFICIĀLIE RECENZENTI**

Profesors, Dr. habil. chem. Valdis Kampars  
Rīgas Tehniskā universitāte, Ķīmijas katedra

Asociētais profesors, Dr.Sc.ing. Kestutis Venslauskas  
Aleksandras Stulginskis universitāte, Enerģijas un Biotehnoloģiju  
inženierijas institūts, Lietuva

Vadošais pētnieks, Dr. biol. Olga Mutere  
Latvijas universitāte, Mikrobioloģijas un biotehnoloģijas institūts

**APSTIPRINĀJUMS**

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Kristīne Ruģele .....

Datums: .....

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, 3 nodaļas – literatūras apskatu, eksperimentālo daļu, rezultātus un izvērtējumu, secinājumus, literatūras sarakstu, 60 attēlus, 26 tabulas, kopā 120 lappusi. Literatūras sarakstā ir 110 avoti.

## PATEICĪBA

Izsaku sirsnīgu pateicību promocijas darba vadītājam – Dr.sc.ing. Jurim Vanagam un konsultantiem – Dr.sc.ing. Tālis Juhna un Ph.D. Peep Pitk.

Vēlos pateikties Dr.sc.ing. Līgai Bērziņai-Cimdiņai par sniegto atbalstu un padomiem un ievirzīšanu biotehnoloģiju jomā.

Paldies „materiālu komandai” – Dr.sc.ing Diānai Bajārei un Ģirtam Būmanim par ilgstošo sadarbību un nodrošināšanu ar materiāliem.

Paldies Ūdens pētījumu laboratorijas kolēģiem par atbalstu un palīdzību, īpaši, Lindai Mežulei par nenovērtējamo palīdzību mikrobioloģijā un FISH analīzēs, Kristīnai Tihomirovai par palīdzību ķīmijas jautājumos, Viktorijai Deņisovai, Alīnai Neščereckai, Brigitai Daļeckai, Jānim Rubulim un Jānim Neilandam.

Paldies Vispārējās Ķīmijas tehnoloģijas institūtam par atbalstu, īpaši Jānim un Dagnijai Ločiem, Dainai Vemperei, Lāsmai Mālniecei, Jānim Gintautam, Ingai Dušenkovai, Kristīnei Šalmai-Ancānei un Agnesei Pūrai.

Milzīgs paldies Vides Aizsardzības un Siltuma Sistēmu institūta vadībai par iespēju pilnvērtīgi pabeigt šo darbu projekta ietvaros un sadarbību.

Paldies studentu komandai – Laurai, Madarai, Pāvelam un Oskaram, par asistēšanu laboratorijas eksperimentos.

Paldies uzņēmumiem SIA Smiltenes piens, SIA Vecsiljāņi, SIA Rīgas Ūdens par izpalīdzēšanu ar izejvielām.

Izsaku pateicību Ērikam Skripstam par vienmēr esošo padomu.

Un vislielākais paldies manai ģimenei par atbalstu un pacietību!

## SATURS

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS .....	6
Ievads .....	6
Promocijas darba mērķis .....	7
Promocijas darbam izvirzītie uzdevumi .....	7
Darba zinātniskā nozīme un novitāte .....	7
Darba praktiskā nozīme .....	7
Darba aprobācija .....	7
LITERATŪRAS APSKATS .....	8
EKSPERIMENTU METODOLOĢIJA .....	10
Vienreizējās ielādes reaktoru eksperimenti .....	10
Nepārtrauktas darbības eksperimenta aprīkojums .....	11
Izmantotās metodes un analīzes .....	12
Izmantotie materiāli .....	12
Sārmainā materiāla modifikācijas un raksturošana .....	13
REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS .....	14
1. Nepārtraukta tipa fermentācija ar automātisko pH kontroli .....	14
2. Sārmainā materiāla raksturošana .....	16
3. Bioplēves imobilizācijas īpašības uz sārmainā materiāla .....	17
4. Dažādu SM modifikāciju ietekme uz anaerobās pārstrādes procesu .....	18
5. Dažādu SM sastāvu ietekme uz anaerobās pārstrādes procesu .....	21
6. Aktīvais sārma izskalošanas tests .....	23
7. Nepārtrauktā fermentācija ar alternatīvu pH sistēmu .....	23
SECINĀJUMI .....	26
PUBLIKĀCIJU SARAKSTS .....	29
ZINĀTNISKĀS KONFERENCES .....	30

## DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

### Ievads

Pasaulē ir jāsamazina siltumnīcas gāzu emisiju pieaugumi tuvāko gadu laikā, kā arī jāierobežo ikgadējā oglekļa emisija no 8 līdz 2 miljoniem tonnu, izveidojot līdzsvaru starp radīto un sorbēto oglekli pasaules dabīgajos oglekļa „sūkļos” – okeānos, mežos u.tml. Klimata izmaiņu virzienā atjaunojamā enerģija ir viens no svarīgākajiem risinājumiem, jo tā nodrošina oglekļa neitrālus avotus siltuma, elektrības un transporta degvielas iegūšanai. Biogāze ir viens no atjaunojamiem energoresursiem, kas paver plašas iespējas zema oglekļa ekonomikai. Biogāze var tikt ražota no dažādiem substrātiem, piemēram, no kūsmēsliem, kultūraugiem un industriāliem atkritumiem, tomēr dēļ pārtikas konkurences tieši industriālo atkritumu un notekūdeņu pārstrāde biogāzē ir viena no labākajām alternatīvām.

Dažādu rūpniecisko atkritumu ilgtspējīga izmantošana, lai iegūtu enerģiju un samazinātu vides piesārņojumu, mūsdienās ir ļoti plaši pētīts virziens. Piena pārstrādes daudzumi katru gadu pieaug. 458 368 T piena tika pārstrādāts Latvijā 2010. gadā un radītas 90 000 T sūkalu kā ražošanas blakusprodukts. Bieži sūkalas tiek izmantotas lauksaimniecības dzīvnieku piebarošanā vai tiek izlietas uz lauka, vai izmantotas kā piedeva substrātam esošajās biogāzes stacijās. Tomēr par spīti atkritumu apjoma samazināšanas iespējai un enerģijas ražošanai, piena atlikumu anaerobā pārstrāde nav plaši izplatīta esošajā piensaimniecību sektorā, pārsvarā dēļ ilgajiem hidrauliskās uzturēšanas laikiem (HUT) un zemās procesa stabilitātes.

Mūsdienās pieaug arī industriālo un būvniecības radīto atkritumu apjomi, tāpēc to atkārtota izmantošana ir kļuvusi tikpat aktuāla problēma. 2012. gadā vairāk kā 3760 T stikla šķiedras atkritumu un 100 T metālapstrādes atkritumu tika noglabāts Latvijā atkritumu poligonos. Vēlēšanās un iespēja reciklēt nebīstamus industriālos atkritumus samazina noglabāšanas izmaksas un taupa dabīgos resursus.

Promocijas darbs tika izstrādāts, lai apskatītu divas problēmas – atjaunojamās enerģijas ražošanu no pārtikas atlikumiem un būvniecības atkritumu izmantošanas iespējas biotehnoloģijās. Sūkalas ir problemātisks atlikums lielai daļai Latvijas piena ražotāju. Līdz ar to intereses pieaugums par sūkalu anaerobo pārstrādi ir risinājums, lai samazinātu kā vides piesārņojumu, tā iegūtu enerģiju, ko izmantot pašpatēriņam. Darbā tiek risināta problēma, kā automatisku pH regulēšanas sistēmu sūkalu anaerobajā pārstrādē aizstāt ar sārma izdalošu materiālu pielietošanu, kas iegūti no industriāliem atkritumiem.

**Promocijas darba mērķis** ir sūkalu anaerobās pārstrādes tehnoloģijas izstrāde, izmantojot sārmu izdalošus kompozītmateriālus un tehnoloģisko parametru ietekmes izvērtējums uz biogāzes ražību un ātrumu, izmantojot alternatīvu pH regulēšanas sistēmu.

#### **Promocijas darbam izvirzītie uzdevumi:**

- Izpētīt sūkalu anaerobās pārstrādes procesu ar automatiskām pH koriģēšanas metodēm un izvērtēt optimālākos darbības parametrus;
- Novērtēt kompozītmateriālu efektivitāti sūkalu anaerobajā pārstrādē un to ietekmi uz biogāzes ražību;
- Izvērtēt dažādu materiāla sastāvu un kompozīciju ietekmi uz sūkalu anaerobo pārstrādi;
- Izveidot tehnoloģisko aprakstu sārmainā materiāla praktiskam pielietojumam skābo sūkalu nepārtrauktā fermentācijā, izmantojot pretplūsmas reaktoru ar adaptētu sistēmu pH korekcijai.

#### **Darba zinātniskā nozīme un novitāte:**

- Pirmo reizi pētītas sārmainu kompozītmateriālu spējas paaugstināt vides pH biogāzes ieguves procesā no sūkalām;
- Pētījums par sārmainu kompozītmateriālu dažādu sastāvu un kompozīciju ietekmi uz biogāzes ražību un ātrumu.

#### **Darba praktiskā nozīme:**

Izstrādāta sūkalu anaerobās pārstrādes metode ar sārmainu kompozītmateriālu izmantošanas iespēju pH kontrolei nepārtrauktas darbības reaktorā.

**Darbā izvirzītā tēze:** Izmantojot sārmu izdalošu kompozītmateriālu, ir iespējams efektīgi veikt skābo sūkalu anaerobo pārstrādi, neizmantojot automatizētas pH koriģēšanas sistēmas, un iegūt augstu biogāzes ražību un kvalitāti, kā arī zemu hidrauliskā uzturēšanas laika vērtību.

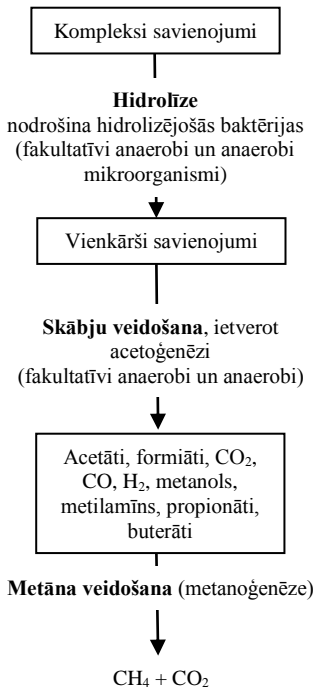
#### **Darba aprobācija:**

Par promocijas darba zinātniskiem sasniegumiem un galvenajiem rezultātiem ziņots 8 starptautiskās zinātniskās konferencēs, 9 pilna teksta zinātniskās publikācijās un 2 recenzētās konferenču tēzēs.

## LITERATŪRAS APSKATS

Pēdējos gados, saistībā ar pieaugošu pieprasījumu un naftas cenu kāpumu, ir ievērojami pieaugusi interese par atjaunojamiem energoresursiem.

Biogāze kā anaerobās pārstrādes produkts ir svarīgs tīrās enerģijas avots, jo tā piedāvā samazināt siltumnīcas gāzu emisijas, aizvietojojot fosilo degvielu mājāsaimniecību un ražošanas sektorā [1], [2]. Anaerobās pārstrādes process ietver organiskās masas pārstrādi, ko veic mikroorganismi vidē bez skābekļa klātbūtnes, kā rezultātā tiek veidota biogāze, kas pārsvarā satur oglekļa dioksīdu un metānu, un biomasa [3]. Biogāzes veidošana ir komplekss mikrobioloģisks process, kuru nodrošina savā starpā sadarbojošies dažāda tipa mikroorganismi. Parasti anaerobā pārstrādes procesa attīrošanai tiek izmantoti trīs posmi – hidrolīze, skābju veidošana un metanoģenēze (skat. 1. att.). Anaerobās pārstrādes process notiek efektīvi, ja visu trīs pārstrādes



Att. 1. Anaerobajā pārstrādē ietvertie posmi [4]

piesārņotājs piensaimniecībās ne radītā kopējā tilpuma apjoma

posmu ātrumi ir vienādi [4].

Pastāv liels skaits faktoru, kas ietekmē biogāzes ražošanas efektivitāti, piemēram, vides apstākļi – pH, temperatūra, dažādi inhibējoši parametri, augsta organiskā slodze u.t.t. Augsta gaistošās sausas ievade, procesa temperatūra un uzturēšanās laiks ir darbības parametri, kas atstāj būtisku efektu uz reaktora darbību [5].

Dažādi organiski bagāti atkritumi no pārtikas ražošanas var tikt izmantoti biogāzes ražošanā. Salīdzinot ar aerobo pārstrādi, anaerobie procesi ir vairāk piemēroti atkritumu pārstrādei ar augstu organisko saturu, kas nākuši no pārtikas ražošanas un lauksaimniecības sektora [6]. Kā piemērs šādiem atkritumiem, kas nāk no piena pārstrādes, ir sūkalas [7], kas tiek saražotas siera vai biezpiena iegūšanas procesa laikā. Tās veido līdz pat 80% no sākotnējā fermentējamā šķidrums tilpuma, un tajās paliek liela daļa no piena taukiem, mikroelementiem, sāļiem un vitamīniem [8].

Sūkalas tiek uzskatītas kā galvenais tikai dēļ augstā organiskā satura, bet arī dēļ [9]. Sūkalu likvidēšana ir svarīga vides



problēma, jo tām nokļūstot vidē, var tik radīts ūdeņu un augsnes piesārņojums. Līdz ar pieaugošajiem siera un biezpiena ražošanas apjomiem ir nepieciešamas alternatīvas blakusproduktu pārstrādes iespējas.

Sūkalas var tikt pārstrādātas dažādos veidos. Laktoze un sūkalu proteīni var tikt atdalīti un izmantoti kā produkti citiem mērķiem. Tomēr investēt iekārtu iegādē bieži neatmaksājas dēļ augstām procesa enerģijas izmaksām un sarežģītības. Līdz ar to sūkalas var tikt izmantotas kā enerģijas avots, jo to anaerobā pārstrāde risina divas problēmas – kā enerģijas atgūšanu, tā piesārņojuma samazinājumu [10]. Pēc Audic u.c. datiem [11], apmēram 90% no hidrolizētās organiskās masas tiek pārstrādāts biogāzē metanoģenēzes procesa laikā. Ir aprēķināts, ka no viena litra sūkalu var iegūt 45 L biogāzes, kas sastāv no 55% metāna un sagaidāmais ĶSP samazinājums ir aptuveni 80%. No katra sūkalu litra var saražot 20 L metāna, kas ir vienāds ar 200 Wh enerģijas [12].

Tomēr par spīti potenciāliem ieguvumiem, sūkalu anaerobā pārstrāde bieži vien ir aprēķināta sakarā ar esošajām procesa problēmām [13], jo tās ir raksturojamas ar augstu organisko saturu un zemu buferkapacitāti, kas pārstrādes procesa laikā ātri noved pie paskābināšanās procesiem, pazeminot biogāzes ražošanu [13–15]. Ir jānodrošina papildus pH paaugstināšanas iespēja, lai nodrošinātu procesa stabilitāti.

Tā kā sūkalas satur augstu proteīna un laktozes saturu, tās ir ļoti viegli biodegradējamas (~ 99%). Viegli pieejamā laktoze palielina pH uzturēšanas problēmas. Pašu sūkalu vidējais pH ir 3-6, kas nav piemērots metānveidojošo mikroorganismu augšanai [9].

Lai arī biogāzes ražošana tiek aktīvi pētīta jau vairākus gadu desmitus, vēl joprojām pastāv nepieciešamība pēc procesu stabilitātes optimizēšanas, augstākas metāna ražības un inhibīcijas novēršanas [16], [17].

### Darbā izmantotie saīsinājumi

BMP – bioķīmiskais metāna potenciāls,  $mL_{CH_4}/g_{GS}$  ;

FISH - fluorescentā *in situ* hibridizācija;

FOS – kopējās viegli gaistošās organiskās skābes, g/kg;

HUT – hidrauliskais uzturēšanās laiks reaktorā;

GS – saistošā sausna, g/kg vai %;

ĶSP – ķīmiskais skābekļa patēriņš, g/L;

OS – organiskā slodze,  $kg_{GS}/m^3/d$ ;

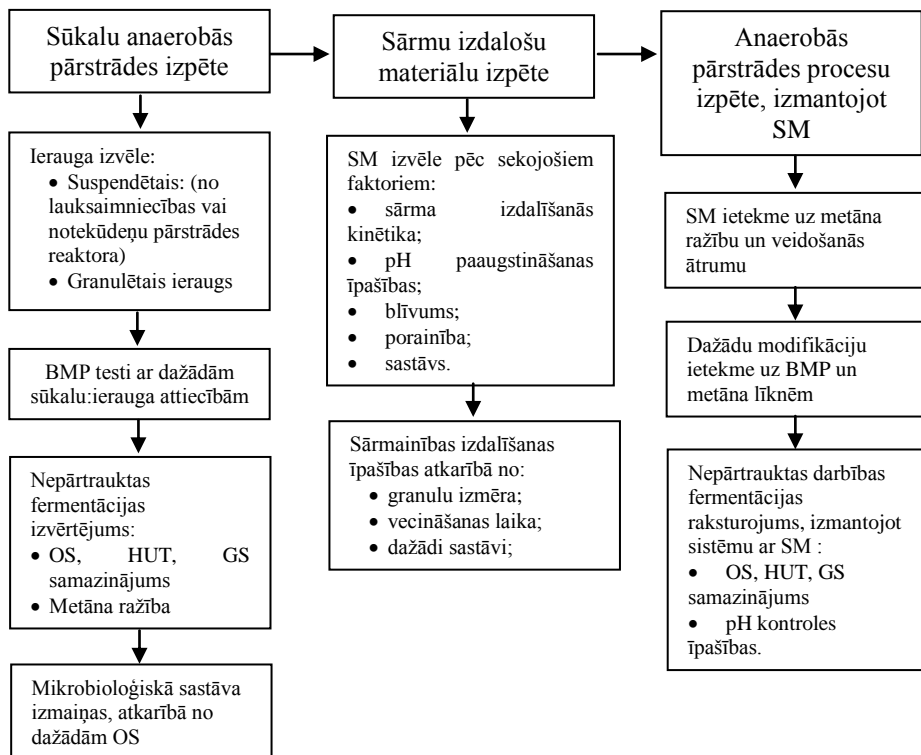
SEM – skenējošā elektronu mikroskopija;

SM – sārmainais kompozītmateriāls ar pH paaugstināšanas spējām;

TAC – kopējais neorganiskais ogleklis, sistēmas buferkapacitātes mērs;

## EKSPERIMENTU METODOLOĢIJA

Promocijas darba izstrādes shēma un noteikto parametru apkopojums parādīts 2. attēlā.



2.att. Eksperimentālas daļas shēma

### Vienreizējās ielādes reaktoru eksperimenti

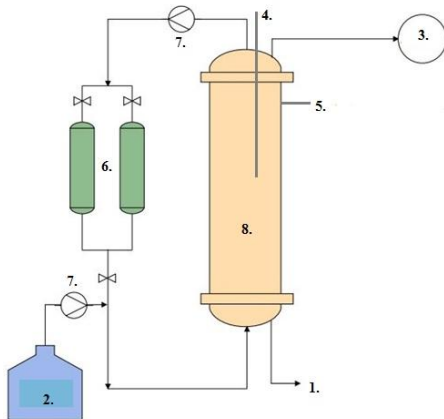
Eksperimenti tika nodrošināti mezofīlos apstākļos (37 °C) 100 ml seruma pudelēs, nodrošinot maksimālo ielādes tilpumu 70 ml. Tika pārbaudītas divas sūkalu koncentrācijas 10 un 15 tilp.%.

SM tika pievienots reaktoros eksperimenta sākumā, nepielietojot bez citas pH paaugstināšanas darbības. Pievienotā materiāla attiecība tika noteikta kā g SM pret ievadīto sūkalu gaistošās sausnas masas vienību, kas sastādīja 0.2-2.0 g/g. Substrāta un ierauga masas attiecība tika noteikta robežās 0.2-0.4.

Sūkalas tika izmantotas bez iepriekšējas apstrādes vai proteīna atdalīšanas. Eksperimenta laikā saražotā metāna daudzums tika noteikts katras 12 stundas ar šļirci palīdzību, kas pildītas ar 3M NaOH šķīdumu. Rezultāti tika iegūti no trīs paralēliem paraugiem un vidējais eksperimenta ilgums variēja no 20-30 dienām.

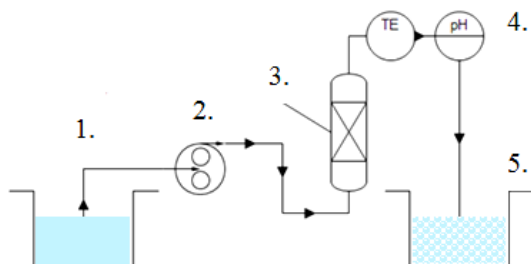
### Nepārtrauktas darbības eksperimenta aprīkojums

Nepārtraukta tipa fermentācijas tika veikta, izmantojot 6.2 L stikla reaktoru (EDF-5.3\_1, Rīga, Latvija), ar darba tilpumu 4 L. Reaktors aprīkots ar magnētisko maisītāju, temperatūras (Pt-100) un pH (Ingold, Toledo 405-DPAS SC K8S/325) sensoriem. Automātiskā piebarošana tika veikta, izmantojot peristaltisko pumpi (LongerPump, BT100-2J, Baoding, Hebei, China), kas darbojās nepārtrauktas piebarošanas režīmā. CH<sub>4</sub> un CO<sub>2</sub> koncentrācijas nepārtraukti tika analizētas ar infrasarkanā analizatoru (Bluesens, Vācija). Automātiskā pH kontrole tika nodrošināta pie  $7.2 \pm 0.2$ , izmantojot 12% NaOH šķīdumu. Temperatūra tika uzturēta  $37.0 \pm 0.2$  °C. Substrāta piebarošana tika nodrošināta atkarībā no dažādām organiskām slodzēm. Digestāta paraugi (GS, KS, FOS/TAC) tika analizēti divreiz dienā. Nepārtrauktas darbības reaktors tika uzlabots, pievienojot papildus sistēmu eksperimentos ar pH kontroli, izmantojot sārma izdalošus materiālus.



Att. 3. Shēma nepārtrauktas darbības reaktoram ar papildus sistēmu pH kontrolei ar SM. 1. Dūņu novade; 2. Tvertne sūkalām; 3. Infrasarkanie analizatori CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> mērīšanai, kam seko gāzes kvantificēšanas sistēma ar ūdens izspiešanas metodi; 4. pH-metrs un temperatūras sensors; 5. Izeja paraugiem; 6. Filtri ar SM pildījumu (tilpums – 400 ml); 7. Peristaltiskais pumpis; 8. Reaktors ar darba tilpumu 4.5 L.

Sistēma aktīvai sārma izskalošanas dinamikas noteikšanai no SM ir parādīta attēlā 4.



Att. 4. Aktīvā sārma izskalošanas testēšanas sistēma: 1. Destilēta ūdens tvertne; 2. Peristaltiskais pumpis; 3. Filtrs ar SM; 4. Temperatūras un pH sensors; 5. Trauks ar sārmaino šķīdumu, ko izmanto analīzēm.

### Izmantotās metodes un analīzes

Kopējā sausna (KS) tika noteikta, paraugu žāvējot 105 °C 24 stundas. Gaistošā sausne (GS) un pelni tika noteikti, izturot paraugu 550 °C 150 minūtes. Ķīmiskais skābekļa patēriņš (ĶSP) tika analizēts, izmantojot Hach Lange kviešu testu. Sarzotais metāns tika analizēts ar šļirču metodi, kas saturēja 3M NaOH šķīdumu. pH tika mērīts ar pH-metru Lutron pH-208. Sārmainā materiāla (SM) sārma izdalīšanās kapacitāte tika mērīta, izmantojot titrēšanas metodi ar 0.1 M HCl un destilēta ūdens šķīdumu, kurā diennakti tika noturēts SM paraugs.

BET metode (QuadraSorb, ASV) tika izmantota, lai noteiktu SM virsma laukumu un porainību. Materiāla sastāvs tika noteikts, izmantojot rentgenstaru difraktometriju (XRD)(Rigaku Ultima, Japāna) un elektronu skenējošo mikroskopiju (Tescan Mira/Lmu, Čehija). Elementu analīze tika veikta, izmantojot enerģijas dispersīvo spektroskopiju (EDS).

Mikrobioloģiskās analīzes tika veiktas, izmantojot fluorescentās *in situ* hidridizācijas (FISH) un DAPI metodi. Tika izmantotas divas specifiskās proves *Eubacteria* (Eibaktēriju) un *Archaea* (Arhaju) skaita noteikšanai. Fluorescentā mikroskopija tika izmantota šūnu kvantificēšanai.

### Izmantotie materiāli

Sūkalās no biezpiena ražošanas tika piegādātas no uzņēmuma „Smiltenes Piens”. Iegūtie paraugi tika ievākti 5L traukos un uzglabāti ledusskapī pie 4°C maksimāli divas nedēļas, lai nepieļautu sūkalu sastāva izmaiņas. Vidējais eksperimentiem izmantoto sūkalu sastāvs sekojošs: KS – 5.8-6.2%, GS – 5.2-5.8%, pH – 4.5-5.2, ĶSP - 65.8-85.9 g O<sub>2</sub>/L.

Kā ieraugs tika izmantotas anaerobās granulas, iegūtas no papīra ražotnes anaerobās notekūdeņu pārstrādes iekārtas Tartu, Igaunijā. Pirms

eksperimenta ieraugs tika noturēts piecas dienas 37 °C, lai samazinātu ieraugā esošās organiskās daļas ietekmi uz eksperimenta rezultātiem. Vidējais anaerobo granulu sastāvs sekojošs: 22.3% KS, 13.7% GS un 8.6% pelni.

### **Sārmainā materiāla modifikācijas un raksturošana**

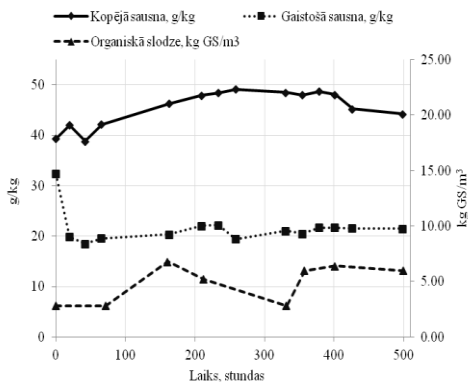
Sārmainās materiāls sastāv no alumīnija metālapstrādes atlikumiem, silikātu stikla atkritumiem, kalcinētiem kaolīna māliem. Eksperimentam ar dažādām materiāla modifikācijām tika izmantots sārmainais materiāls ar oksīdu attiecībām:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  - 1.8, un  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  - 3.8. Divas granulu frakcijas 2-4 mm un 4-5.6 tika izmantotas pētījumam. Sārmainajam materiālam piemīt sekojošas īpašības: blīvums:  $570 \text{ kg/m}^3$ , atvērtā porainība 35-38%, kopējā porainība 81-84%. Izmantotas divas materiālu modifikācijas, kas atšķiras pēc materiāla izturēšanas apstākļiem pēc pagatavošanas. Eksperimentam izmantots svaigi pagatavots materiāls – CMN vai 6 mēnešus nostāvētināts materiāls CMA. Eksperimentam izmantota materiāla piedeva 0.6 g uz g GS. Divi materiālu sastāva izmantoti pētījumā – ar (AMS1) un bez (AMS0) stikla piedevas. Eksperimentā izmantotas granulas ar izmēru 2-4 mm. AMS1 satur nātrija silikāta stiklu, iegūtu stikla šķiedras ražotnē, materiāla sastāvu raksturo sekojošas attiecības:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  1.7,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  3.3 un  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5. AMS0 nesatur stiklu un to raksturo sekojošas attiecības:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  0.9,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  3.5 and  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2. Tika izmantotas sekojošas pievienotā materiāla attiecības pret gramu pievienotā substrāta GS: 0.2, 0.5, 1.0 un 2.0 g. AMS1 satur lielāku  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  daudzumu, kas materiālu titrēšanas līkņu ieguves laikā parādīja aktīvāku sārma izdalīšanās daudzumu, nekā AMS0 gadījumā.

# REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

Promocijas darba eksperimentālajā daļā pa etapiem parādīta problēmas risināšana, kas vērsta uz sārma izdalošu materiālu izmantošanas iespēju pētīšanu sūkļu anaerobajā pārstrādē, noskaidrojot efektīvākās materiāla piedevas un sastāvus, attiecībā pret biogāzes ražošanas parametriem.

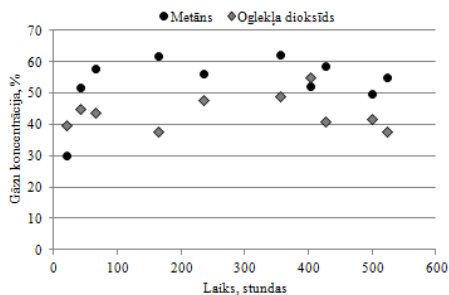
## 1. Nepārtraukta tipa fermentācija ar automātisko pH kontroli

Eksperimenta mērķis bija izpētīt skābo sūkļu anaerobās fermentācijas efektivitāti, atkarībā no organiskās slodzes izmaiņām un tām sekojošām mikroorganismu izmaiņām.



Att. 5. Kopējās un gaistošās sausnas analīzes attiecībā pret ievadīto OS.

metanogēnu RNS apgabalu. Visus pārējos mikroorganismus jeb „īstās baktērijas” detektēt un analizēt ar eibaktēriju zondi. FISH metode ir ērti pielietojama anaerobo procesu analīzei, jo tā neprasa papildus organismu kultivēšanu.



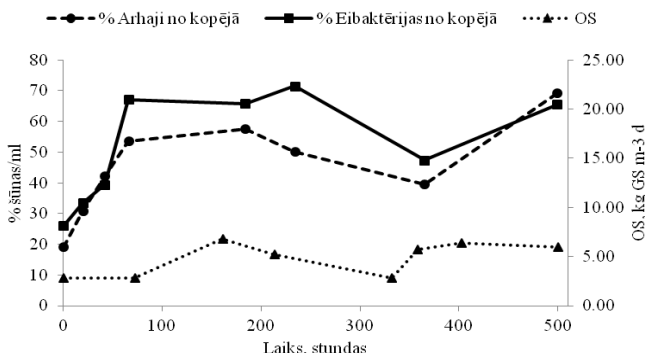
Att. 6. Metāna un oglekļa dioksīda koncentrācijas liknes (tilp.%) biogāzē

Tā kā vairumu mikroorganismu var iedalīt divās grupās, tika izmantotas divas provēs: eibaktēriju (*Eubacteria*) un arhaju (*Archaea*) jeb metanogēno mikroorganismu. Tātad jau pēc nosaukuma var secināt, ka visus metanogēnos organismus, kas atbildīgi par metāna ražošanu, ir iespējams detektēt un kvantificēt, izmantojot vienu zondi, kas piesaistās un iekrāso specifisku

Sākotnēji pirmajā periodā ar nelielu piebarošanas intensitāti organiskā slodze (OS) sastādīja 2.8 kg VS m<sup>-3</sup> d. Tad pakāpeniski to paaugstināja līdz 6.8 kg VS m<sup>-3</sup> d. Paaugstinot OS, ievērojami pieauga gaistošo organisko skābju daudzums līdz 18 g/kg, kas liecina par metanogēnu nespēju pietiekami ātri pārstrādāt hidrolīzes un acidoģenēzes procesu laikā

radušos produktus [18]. Ja skābju daudzums uzkrājas pārāk lielās koncentrācijās, var sākties metanogēnu inhibīcijas procesi, ko galvenokārt ietekmē to lēnāki vairošanās ātrumi, salīdzinot ar acetogēnajām baktērijām [19]. Lai nepieļautu procesa skābju izraisītu inhibīciju, organiskā slodze tika pazemināta līdz 3.0 GS m<sup>-3</sup> d. Lai pilnībā izpētītu substrāta pārbarošanas ietekmi, pēdējā režīmā OS tika paaugstināts līdz 6.2 kg GS m<sup>-3</sup> d.

*In situ* hibridizācijas analīzes parādīja, ka ieraugs sākotnēji satur 45% metanogēnu, attiecībā pret kopējo mikroorganismu skaitu, un kopumā tika kvantificēts vairāk kā 5\*10<sup>9</sup> šūnu uz ierauga ml. Pēc eksperimenta sākuma un sūkļu pievadīšanas, metanogēnu skaits ievērojami pieauga jau pirmajās divdesmit stundās un divās dienās sasniedza 1.3\*10<sup>10</sup> šūnu/ml (skat. 7. att.). Visaugstākais metanogēnu īpatsvars (55.9%) uzrādās 45 stundas pēc fermentācijas sākuma. Strauja OS palielināšana līdz 6.8 GS/m<sup>3</sup> d noved pie kopējās šūnu koncentrācijas samazināšanās, kas, pirmkārt, izskaidrojams ar digestāta atjaukšanos un baktēriju nespēju savairoties pietiekamā ātrumā. Taču, samazinot slodzi līdz 4.9 GS/m<sup>3</sup> d, metanogēnu daudzums atkal pieaug.



Att. 7. *Archaea* (arhaju) un *Eubacteria* (eibaktēriju) attiecības reaktorā pārstrādes laikā.

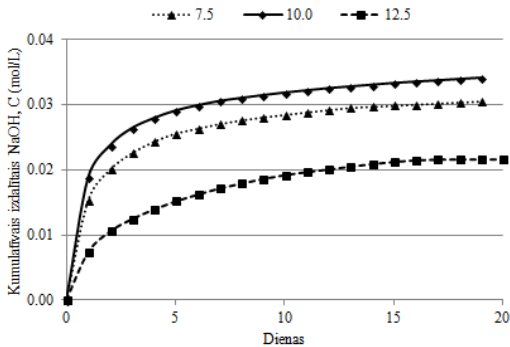
Vidējā biogāzes ražība eksperimenta laikā bija 348.7 L/kg GS (0.56 L/L<sub>reaktors</sub> d), ar vidējo metāna koncentrāciju 52%. Iegūtā metāna ražība bija 176–278 L/kg GS. Visaugstākais metāna procentuālais saturs 63.2% tika sasniegts, paaugstinot OS no 2.8 līdz 6.0 GS/m<sup>3</sup> d. Tomēr ar visaugstāko OS nebija iespējams sasniegt augstāku metāna ražību, kas izskaidrojams ar iespējamu amonija vai taukskābju inhibīciju. Vidējais hidrauliskais uzturēšanās laiks reaktorā bija 8-10 dienas.

Pētījums pierādīja, ka ir iespējama nepastrādātu sūkļu anaerobā pārstrāde, izmantojot automātisko pH regulēšanu robežās 7.2±0.2 nepārtraukta tipa iekārtā mezofilos temperatūras apstākļos. Tika ievērota sakarība, ka

pieaugot biogāzes ražībai, ir novērojams stabils metanogēnu īpatsvars, attiecībā pret kopējo mikroorganismu skaitu.

## 2. Sārmainā materiāla raksturošana

Lai noteiktu sārma izdalīšanās dinamiku un pielietojumu skābo sūkalu anaerobajā pārstrādē, tika veikts titrēšanas eksperiments, izmantojot SM ar dažādiem sastāviem (SM 12.5, 10.0, 7.5), kas atšķiras pēc sārmainās



Att. 8. Kumulatīvā izdalītā sārma daudzumi dažādiem SM – 7.5, 10.0, 12.5.

izejvielas īpatsvara sākuma sastāvā. Visātrākā sārma izdalīšanās ir vērojama materiālam SM10.0, savukārt ievērojami zemāka – SM 12.5, kas varētu būt izskaidrojams ar lielāka sārma daudzuma atrašanos slēgtajās porās, kas palēnina tā izšķīšanu ūdenī.

Pēc kumulatīvā sārma izdalīšanās grafika var secināt, ka visaktīvākā sārma izdalīšana notiek pirmajās divās dienās – SM 7.5 izdala 73.6% sārma attiecībā pret kopējo izdalīto sārma pirmajās desmit dienās, SM 10 – 74.5%, savukārt SM 12.5 – 54.8%, izlīdzinoties sārma izdalīšanās kinētikai no trešās līdz desmitajai dienai visiem materiāliem. Paralēli titrēšanas līkņu uzņemšanai, tika mērītas arī ūdens pH izmaiņas, kas parāda, ka stabila pH līmeņa paaugstināšana notiek līdz pat 25. dienai (skat. 9. att.). Visaugstākā pH vērtība tika sasniegta otrajā dienā – 11.5, bet 20.-tajā dienā pH vērtība vēl joprojām sasniedz pH 10.0.

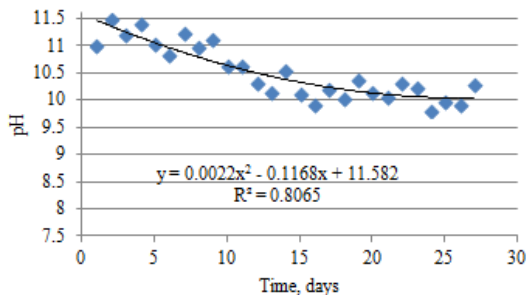


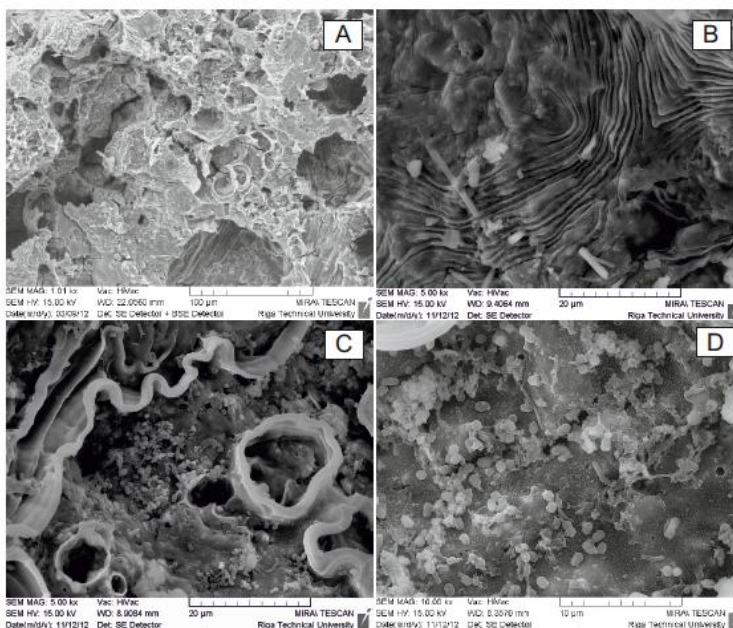
Fig. 9. pH vērtības ūdens šķīdumam pēc diennakti iemērcēta SM 10.0.



SM piemīt augsta porainība (kopējā porainība 81-84%) un zems blīvums, kas veicina sārma izšķīšanu fermentācijas šķīdumā. Tā kā materiāla porainību un blīvumu ir iespējams regulēt sagatavošanas etapā, izmantojot dažādas sārmainības izejvielu, tad var tik pagatavoti materiāli ar dažādu sārma izdalīšanās pakāpi, kas var tik pielāgoti nepieciešamajiem mērķiem. Ilgstošiem procesiem ar augstāku sākotnējo sārma izdalīšanās spēju ir ieteicams izmantot materiālu SM 12.5, taču īslaicīgiem procesiem ir ieteicams izmantot SM 10 un 7.5. Materiāls nodrošina pH paaugstināšanas spēju pasīvā sistēmā līdz pat 20. dienai.

### 3. Bioplēves imobilizācijas īpašības uz sārmainā materiāla

Anaerobās pārstrādes procesa laikā tika novērtēta SM sastāva un virsmas īpašību maiņa. Sārmainajam materiālam piemīt ļoti amorfa struktūra. Virsma tika analizēta pirms un pēc sūkalu pārstrādes procesa vienreizējā tipa reaktorā (skat. 10. att.)

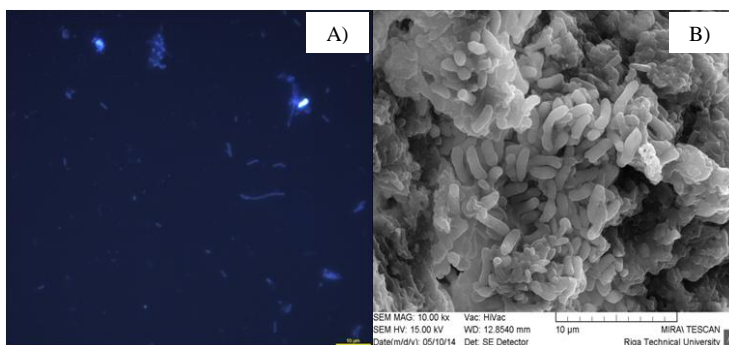


10. att. SEM SM mikrostrukturā attēli pirms a) un b), pēc sūkalu anaerobā pārstrādes procesa c) un d). Fotografijas uzņemtas 1000 (a), 5000 (b,c), 10 000 (d) reižu palielinājumā.

SM virsma ir ļoti poraina, tai raksturīgs plašs spektrs ar dažāda izmēra porām. EDS rezultāti parāda, ka galvenie materiālu raksturojošie elementi ir

Al, Si, Na un O, kas nevar radīt negatīvu ietekmi uz mikroorganismu augšanu. Uz materiāla virsmas novērojami arī atsevišķi NaOH kristāli. SEM analīze parāda, ka pēc fermentācijas šie kristāli izzūd; pēc materiāla izņemšanas no reaktoriem ir novērojama izveidojusies mikrobioloģiskā bioplēve. Mikroorganismu imobilizācijas uz virsmas veicina procesa aktivitātes uzlabošanu [20]. Aplūkojot skenējošās elektronu mikroskopijas bildes pirms un pēc kultivēšanas eksperimenta 30 dienu garumā, var redzēt, ka eksperimenta beigās ir izveidojusies bioplēve, kas sastāv galvenokārt no kokoidālas formas mikroorganismiem ar izmēru 0.6 μm un garenveida formas mikroorganismus 2 μm garumā. Turklāt, pieaugot mikroorganismu blīvumam uz virsmas, pieaug ko-metabolisma iespēja un udeņraža un protonu apmaiņas iespēja starp sugām, kas turpmāk var veicināt mikrokoloniju augšanu [21]. Pie tam SM satur mikroelementus, piemēram, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, dažādās koncentrācijās, kas var vēl vairāk palielināt mikrobioloģisko aktivitāti [22].

Lai salīdzinātu mikrobioloģisko dažādību starp sākotnējo ieraugu un bioplēvi uz SM, tika veikta analīze arī granulētājam ieraugam. Epifluorescentajā mikroskopā uzrādās liela mikroorganismu dažādība. Šūnu izmēri ir no 0.2 līdz pāris mikrometriem, ieskaitot kokus, nūjiņveida baktērijas, kokobacilus u.c. Pēc FISH analīzēm, 42% no kopējo šūnu pieder Achaea domēnam.



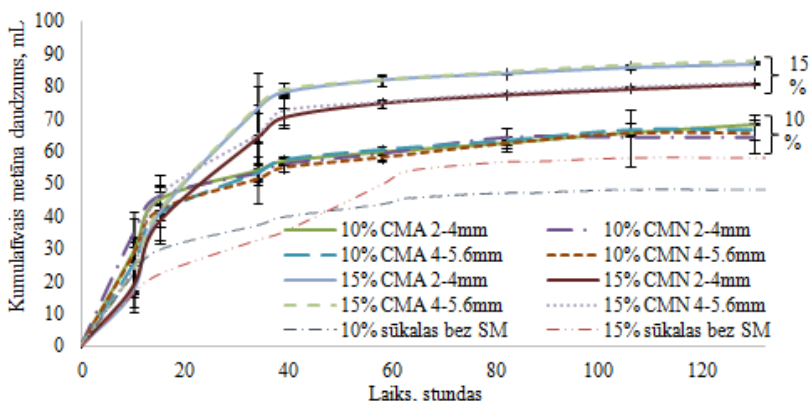
11. att. Granulētā ierauga paraugi epifluorescentajā (A) un elektronu skenējošajā mikroskopā (B).

#### 4. Dažādu SM modifikāciju ietekme uz anaerobās pārstrādes procesu

Eksperimentā tika pētīta granulu frakciju un granulu vecināšanas procesa ietekme uz anaerobās pārstrādes procesu. Eksperiments pamatojas uz to, ka NaOH mitruma ietekmē karbonizējas, reaģējot ar gaisā esošo CO<sub>2</sub>. Tāpēc

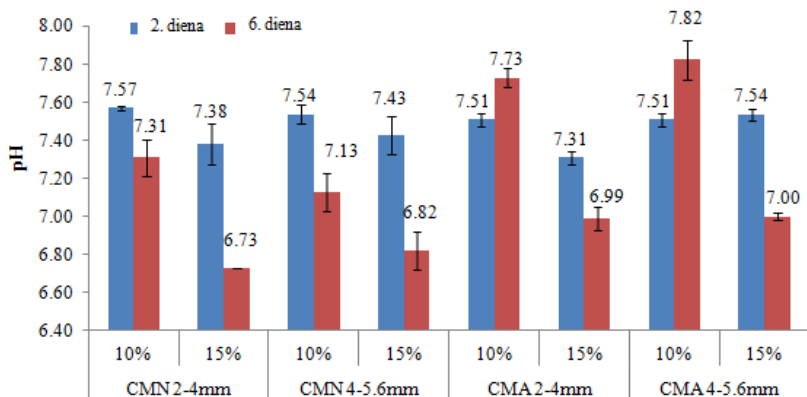
tika izmantots svaigi pagatavots kompozītmateriāls (CMN) un 6 mēnešus novecināts (CMA). Vecināšana tika veikta standartapstākļos ( $T_{vid} = 20^{\circ}\text{C}$ , relatīvais mitrums – 30%). Izmantotas divas granulū frakcijas – 2-4 mm un 4-5.6 mm. Eksperimentā tika izmantotas sūkalas ar sekojošu sastāvu: TS - 6.2%, GS - 5.4%, KŠP – 58.8 g  $\text{O}_2/\text{L}$ , laktozes saturs – 4.6%.

Izmantojot 10 un 15% sūkalu piedevu un sārmaino materiālu ar koncentrāciju 0.6 g/g GS, kumulatīvajos biometāna grafikos var redzēt, ka materiāla piedeva būtiski ietekmē kā biogāzes ražošanas ātrumu, tā arī daudzumu. Ja reaktoros bez SM piedevas jau pirmajā dienā ir novērojama biometāna ražošanas aktivitātes samazināšanās, tad ar materiālu metāna ražošana norit ļoti aktīvi jau pašā sākumā, panākot 80-92% substrāta pārstrādi pirmajās trīs dienās (skat. 12. att.). Rezultātā redzams, ka, izmantojot svaigi pagatavotas granulās (CMN) pie lielākās sūkalu koncentrācijas – 15%, kopējais metāna daudzums ir lielāks līdz pat 8%.



12. att. Kumulatīvā metāna līkne ar 10 un 15% sūkalām, svaigu (CMN) un vecinātu (CMA) SM piedevu un izmantojot divas frakcijas: 2-4 un 4-5.6 mm.

Lai pārliecinātos par sārmainā materiāla spējām paaugstināt pH, tika veikts paralēls tests, kurā laikā tika noteikta pH vērtība otrajā un sestajā eksperimenta dienā. pH ietekmē divi faktori – papildus  $\text{OH}^-$  joni kā pH regulēšanas gadījumā un substrāta pilnīga pārstrāde, jo fermentācijas beigās skābo savienojumu daudzums, kas radies anaerobās fermentācijas metabolisma procesa laikā, ir pārstrādājies biogāzē, dabiski paaugstinot vides pH.



13. att. Substrāta pH vērtības otrajā un sestajā dienā.

Apskatot bioķīmiskā metāna potenciāla tabulu 1. redzams, ka BMP vērtība reaktoros ar SM ir ievērojami lielāka. Tikko pagatavotām granulām ir lielāka ietekme reaktoros ar augstāku sūkulu koncentrāciju, savukārt ar mazāku sūkulu koncentrāciju lielāka ietekme ir novēcinātām granulām, kas varētu būt skaidrojams ar mazāku nepieciešamību pēc aktīvākās sārma pievienošanas.

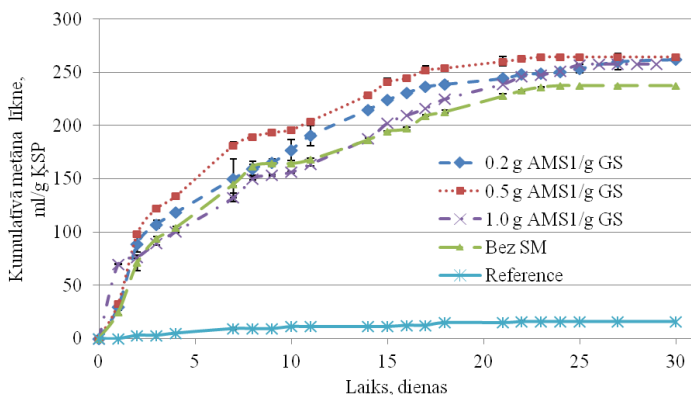
Tabula 1. Bioķīmiskā metāna potenciāla vērtības ar dažādiem SM

SM tips	Substrāts un SM izmērs	BMP, [mL CH <sub>4</sub> /g ŪSP]
CMN	15% sūkulas + 4-5.6 mm	199.2 ± 7.7
	15% sūkulas + 2-4 mm	196.5 ± 6.6
	10% sūkulas + 4-5.6 mm	239.8 ± 16.2
	10% sūkulas + 2-4 mm	232.4 ± 6.0
CMA	15% sūkulas + 4-5.6 mm	184.1 ± 0.7
	15% sūkulas + 2-4 mm	183.3 ± 5.1
	10% sūkulas + 4-5.6 mm	306.1 ± 6.6
	10% sūkulas +2-4 mm	298.9 ±4.8
Bez SM	10 % sūkulas	122.3± 6.8
Bez SM	15 % sūkulas	104.5 ± 1.8

## 5. Dažādu SM sastāvu ietekme uz anaerobās pārstrādes procesu

Tika izpētīta divu SM sastāvu ietekme ar (AMS1) un bez (AMS0) stikla piedevas, izmantojot frakciju ar izmēru 2-4 mm. AMS1 satur nātrija silikātu stiklu no stikla šķidrās pārstrādes atkritumiem ar kopējo maisījuma attiecību sekojošu:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  1.7,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  3.3 un  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5. AMS0 (bez stikla atkritumiem) satur sekojošas attiecības:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  0.9,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  3.5 un  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  0.2.

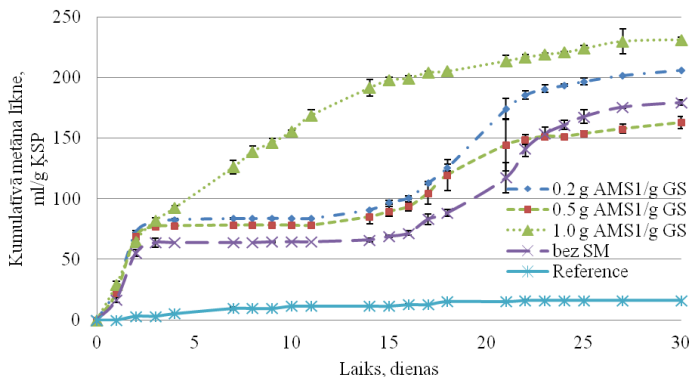
AMS1 satur augstāku  $\text{SiO}_2$  un  $\text{Na}_2\text{O}$  attiecību, ja salīdzina ar AMS0, tāpēc ar šo materiālu tiek sasniegta arī augstāka sārma izdalīšanās spēja. Tika analizēta arī pH uzturēšanas spēja un sākotnējā periodā AMS1 spēja paaugstināt pH līmeni destilētā ūdenī līdz 11.6. Taču līdz ar eksperimenta beigām pēc 25 dienām pH vairs netika paaugstināts.



14. att. Kumulatīvās metāna līknes, izmantojot sūkalu piedevu 10% un 0.2, 0.5, 1.0 g AMS1/g GS.

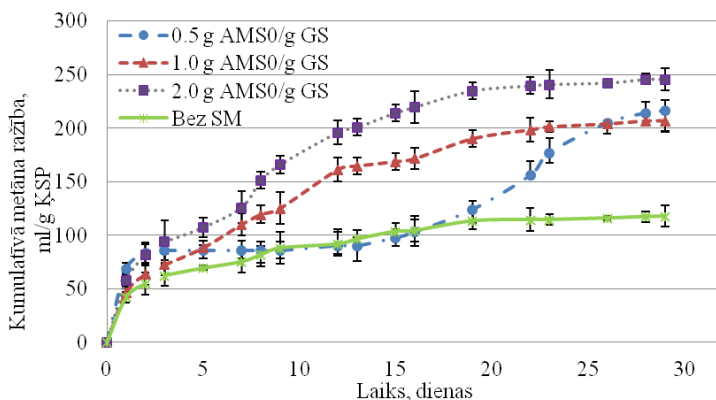
Apskatot kumulatīvās saražotā metāna līknes attēlā 14. ir redzams, ka reaktoros ar 10% sūkalu koncentrāciju un materiāla piedevu 0.5 g AMS1/g GS, metāna ražošanas kinētika ir nedaudz augstāka, tomēr būtiska atšķirība nav vērojama. Visas trīs izmantotās SM piedevas 0.2, 0.5 un 1.0 g AMS1/g GS uzrāda līdzīgu metāna ražību, bet tā ir līdz 11% augstāka, ja salīdzina paraugus bez materiāla piedevas.

15. attēlā redzams, ka ar AMS1 piedevu visstraujākā metāna ražošana ir novērojama ar piedevu 1.0 g/g VS, kamēr pārējos reaktoros no 3. līdz 15. dienai ir novērojama inhibīcija. Eksperimenta beigās tika novērotas sekojošas BMP vērtības: 206 ml/g ĶSP ar 0.2 g AMS1/g VS, 163 ml/g ĶSP ar 0.5 g AMS1/g VS, 231 ml/g ĶSP ar 1.0 g AMS1/g VS un 177 ml/g ĶSP reaktors bez materiāla piedevas.



15. att. Kumulatīvās metāna līknes, izmantojot un sūkalu piedevu 15% un 0.2, 0.5, 1.0 g AMS1/g GS.

Kumulatīvās metāna līknes ar AMS0 ir dotas attēlā 16. Pievienotais SM daudzums tika palielināts, ņemot vērā titrēšanās līknēs parādīto zemāku sārma izdalīšanās spēju. Rezultāti rāda, ka ļoti straujš saražotā metāna tilpums vērojams pirmajās dienās visos reaktoros, taču ar materiālu piedevu tika saražots 17-52% vairāk, nekā bez AMS0. Eksperimenta beigās visvairāk metāna tika iegūts reaktoros ar 2.0 g AMS0 (242 ml/g KSP), kas ir augstākās rādītājs, nekā ar AMS1 piedevu.



16. att. Kumulatīvās metāna līknes, izmantojot 15% sūkalas un 0.2, 0.5, 1.0 g AMS0/g GS.

SM piedeva paaugstina BMP vērtību ar 10% sūkalu koncentrāciju līdz 10%, ja salīdzina rezultātus bez piedevas. Visaugstākā potenciāla vērtība (264.6

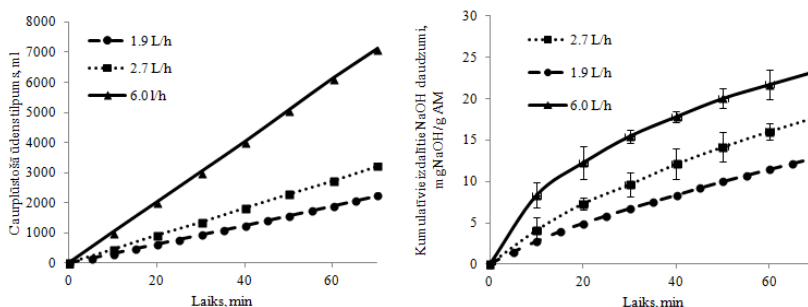
mL CH<sub>4</sub>/g ĶSP) tika novērota reaktoros ar 0.5 g AMS1/g GS. Visausgtākā BMP vērtība (231.2 mL CH<sub>4</sub>/g ĶSP) ar 15% sūkalām tika novērota reaktoros ar 1.0 g AMS1/g GS. BMP vērtība palelinājās līdz 37.1% ar AMS0 piedevu. Tika novērots, ka, kaut arī ar AMS0 piedevu reaktoros ir par 6% augstākas vērtības, tomēr dēļ acīmredzamajiem nestabilajiem procesiem turpmākiem pētījumiem izvēlēts AMS1.

Tabula 2. Parametri eksperimenta beigās

No	Sūkalu konc., m%	Materiāls	AM piedeva, g/g VS	pH	TS, %	VS, %	BMP, mL CH <sub>4</sub> /g ĶSP
1	15	AMS1	0.2	7.29±0.08	0.46±0.09	0.20±0.02	203.58
2			0.5	7.54±0.12	0.48±0.13	0.21±0.01	204.66
3			1.0	7.85±0.28	0.38±0.04	0.17±0.05	231.21
4		AMS0	0.5	7.14±0.02	0.58±0.06	0.23±0.07	219.15
5			1.0	7.32±0.08	0.55±0.11	0.22±0.06	209.63
6			2.0	7.48±0.19	0.48±0.12	0.18±0.07	245.49
7		Bez	0.0	6.65±0.21	1.24±0.14	0.79±0.08	179.23

## 6. Aktīvais sārma izskalošanas tests

Trīs dažādas plūsmas 1.9, 2.7 un 6.0 L/h ir izmantotas SM aktīvās izskalošanas testā. Attēlā 17. ir redzams, ka abas zemākās plūsmas nodrošina stabilu un vienmērīgu sārma izdalīšanos eksperimenta laikā, līdz ar to pierādot materiāla spēju tikt izmantojam nepārtrauktā sistēmā.

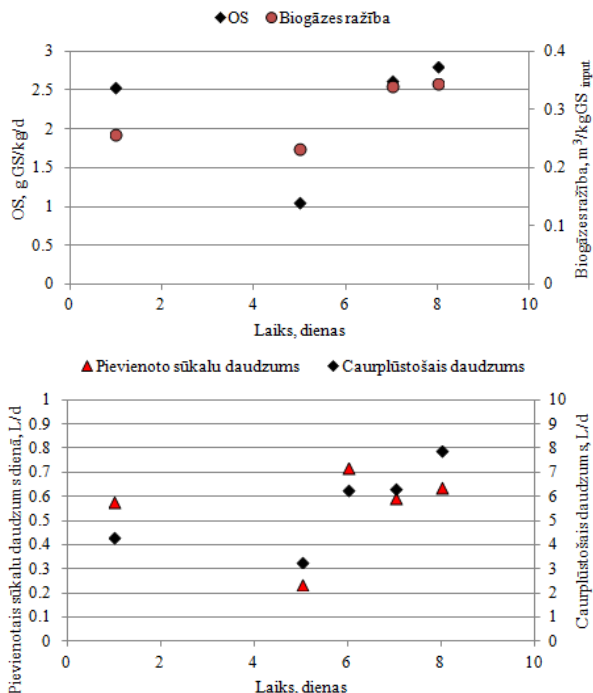


17. att. Caurplūstošā ūdens daudzums aktīvā izskalošanas sistēmā un izskalotie sārma kumulatīvie daudzumi.

## 7. Nepārtrauktā fermentācija ar alternatīvu pH sistēmu

Izmantotais materiāls ir izgatavots no atkritumiem, līdz ar to, kaut arī aktivizācijas reakcijas norisei ir nepieciešama sārma klātbūtne, kas tiek

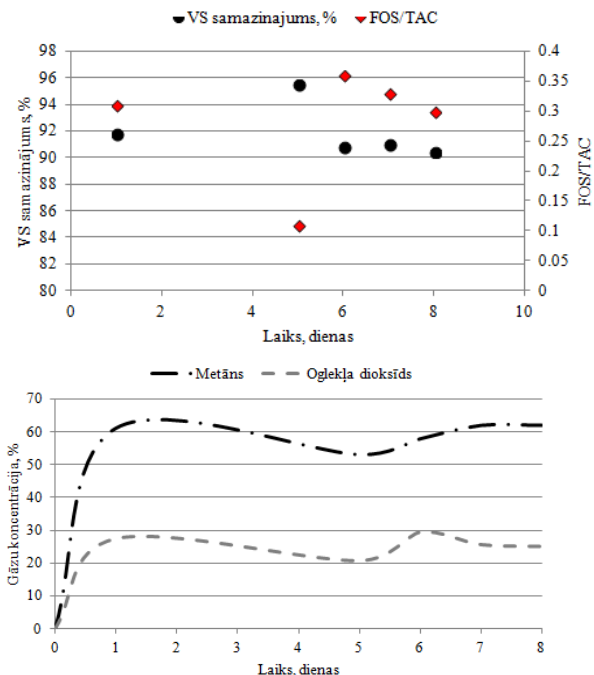
izmantota eksperimentos, un nedaudz paaugstināta temperatūra (80 °C), tomēr kopējās sistēmas izmaksas ir salīdzinoši zemas. SM pievienošana reaktora sistēmai pirms sūkulu anaerobās pārstrādes neprasa papildus pH regulāciju. Nepārtrauktās darbības sistēmā pH tika uzturēts robežās  $7.2 \pm 0.05$ .



18. att. Biogāzes ražība pie dažādām organiskām slodzēm un pievienoto sūkulu tilpums attiecībā pret ar SM pildīto filtru caurejošo digestāta tilpumu.

Sūkulu anaerobā pārstrāde, izmantojot SM materiālu pH kontrolei, uzrādīja sekojošus parametrus: HUT – 5-7 dienas, OS – 1.7-2.7 kg<sub>GS</sub>/kg/d, GS samazinājumu robežas 84-96%, biogāzes ražību 0.25-0.32 m³/kg<sub>GS</sub>/d. Vidējā sasniegtā metāna koncentrācija bija 64%.





19. att. FOS/TAC attiecība un GS samazinājums attiecībā pret vidējām gāzu koncentrācijām.

Nemainīga SM aktivitāte pie dotajām organiskajām slodzēm raksturīga septiņu dienu ilgumā. Vidējais caur filtru caurejošais digestāta tilpums ir 1 L/g GV/kg SM, kas atbilst sūkalu un caurplūstošā digestāta tilpuma attiecībai 1:10.

## SECINĀJUMI

1. Piena pārstrādes galvenā atkritumu plūsma – sūkalas, ir pieejams un daudzsološs substrāts biogāzes iegūšanai, jo satur augstu enerģētisko vērtību, ir viegli pārstrādājamas un pieejamas mikroorganismiem.
2. Izmantojot automatisko pH regulēšanas sistēmu nepārtrauktas darbības reaktorā ar maisītāju, ir iespējams uzturēt optimālu organisko slodzi  $2.8 \text{ kg}_{\text{GS}}/\text{m}^3/\text{d}$ , iegūt vidējo biogāzes ražību  $0.35 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{GS}}/\text{d}$  ar vidējo metāna saturu 52%.
3. Sārmu izdaloši materiāli no alumīnija un stikla pārstrādes atkritumiem var tikt izmantoti kā jauni progresīvi materiāli kā pH kontrolei, tā arī kā pamatnes mikroorganismu imobilizācijai anaerobos fermentācijas procesos.
4. Optimālā sārmainā materiāla koncentrācija ar sūkalu piedevu 10 % ir  $0.5 \text{ g}_{\text{SM}}/\text{g}_{\text{GS}}$ , ar sūkalu koncentrāciju 15% -  $1.0 \text{ g}_{\text{SM}}/\text{g}_{\text{GS}}$ , jo novērojama stabila un līdz pat 22% augstāka metāna ražība, salīdzinot eksperimentus bez SM piedevas.
5. Izvērtēta tehnoloģisko parametru ietekme uz materiāla sārma izdalīšanās dinamiku un pH paaugstināšanas spēju un iegūts, ka skābo sūkalu anaerobajā fermentācijā ieteicams izmantot 2-4 mm frakciju SM ar stikla piedevu un sastāvu  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  1.7,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  3.3 un  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5, izmantojot 1 kg SM piedevu uz  $0.03 \text{ m}^3$  reaktora tilpuma.
6. Izvērtēta materiāla spēja uzturēt pH robežās  $7.2 \pm 0.05$  nepārtraukta tipa fermentācijā un secināts, ka caurejošās digestāta plūsmas tilpums caur filtru, saturošu SM, ir  $3 \text{ L}/\text{g}_{\text{GS}}/\text{d}$  pie OS  $1.7\text{-}2.7 \text{ kg}_{\text{GS}}/\text{m}^3/\text{d}$  un vidējās biogāzes ražības  $0.25\text{-}0.32 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{GS}}/\text{d}$ , bet materiāla nomaiņa jāveic ik pēc septiņām dienām.

## **Izmantotās literatūras saraksts**

- [1] N. Adu-Gyamfi, S. R. Ravella, and P. J. Hobbs, "Optimizing anaerobic digestion by selection of the immobilizing surface for enhanced methane production.," *Bioresource technology*, vol. 120, pp. 248–55, 2012.
- [2] S. Yadavika, T. R. Sreekrishnan, S. Kohli, and V. Rana, "Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques--a review.," *Bioresource technology*, vol. 95, no. 1, pp. 1–10, 2004.
- [3] G. Chen, Z. Zheng, S. Yang, C. Fang, X. Zou, and Y. Luo, "Experimental co-digestion of corn stalk and vermicompost to improve biogas production.," *Waste management*, vol. 30, no. 10, pp. 1834–40, 2010.
- [4] M. H. Gerardi, *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley & Sons, Inc, 2003, p. 188.
- [5] T. Forster-Carneiro, M. Pérez, and L. I. Romero, "Anaerobic digestion of municipal solid wastes: dry thermophilic performance.," *Bioresource technology*, vol. 99, no. 17, pp. 8180–4, 2008.
- [6] B. Demirel, O. Yenigun, and T. T. Onay, "Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review," *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 8, pp. 2583–2595, 2005.
- [7] T. H. Ergüder, U. Tezel, E. Güven, and G. N. Demirer, "Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors.," *Waste management*, vol. 21, no. 7, pp. 643–50, 2001.
- [8] M. Ferchichi, E. Crabbe, G.-H. Gil, W. Hintz, and A. Almadidy, "Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey," *Journal of biotechnology*, vol. 120, no. 4, pp. 402–9, 2005.
- [9] F. Carvalho, A. R. Prazeres, and J. Rivas, "Cheese whey wastewater: Characterization and treatment," *The Science of the total environment*, vol. 445–446, pp. 385–96, 2013.
- [10] P. Patel, C. Patel, and D. Madamwar, "Anaerobic Upflow Fixed-Film Bioreactor for Biomethanation of Salty Cheese Whey," *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 76, no. 3, pp. 193–202, 1999.
- [11] J. L. . Audic, B. . Chaufer, and G. Daufin, "Non-food applications of milk components and dairy co-products: A review," *Lait*, pp. 417–438, 2003.
- [12] M. S. Switzenbaum and S. C. Danskin, "Anaerobic expanded bed treatment of whey," *Agricultural Wastes*, vol. 4, no. 6, pp. 411–426, 1982.
- [13] F. Malaspina, L. Stante, C. M. Cellamare, and A. Tilche, "Cheese whey and cheese factory wastewater treatment with a biological anaerobic—Aerobic process.," *Water Science Technology*, vol. 32, pp. 59–72, 1995.

- [14] A. E. Ghaly, “A comparative study of anaerobic digestion of whey and dairy manure in a two-stage reactor,” *Bioresource technology*, vol. 58, no. 1, pp. 61–72, 1996.
- [15] A. Saddoud, I. Hassaïri, and S. Sayadi, “Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey,” *Bioresource technology*, vol. 98, no. 11, pp. 2102–8, Aug. 2007.
- [16] A. J. Ward, P. J. Hobbs, P. J. Holliman, and D. L. Jones, “Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources,” *Bioresource technology*, vol. 99, pp. 7928–7940, 2008.
- [17] J. Mumme, F. Srocke, K. Heeg, and M. Werner, “Use of biochars in anaerobic digestion,” *Bioresource Technology*, vol. 164, pp. 189–197, 2014.
- [18] A. E. Ghaly, D. R. Ramkumar, S. S. Sadaka, J. D. Rochon, P. O. Box, and C. B. J. R. April, “Effect of reseeded and pH control on the performance of a two-stage mesophilic anaerobic digester operating on acid cheese whey,” no. 5, 2000.
- [19] S. Göblös, P. Portörő, D. Bordás, M. Kálmán, and I. Kiss, “Comparison of the effectivities of two-phase and single-phase anaerobic sequencing batch reactors during dairy wastewater treatment,” *Renewable Energy*, vol. 33, no. 5, pp. 960–965, 2008.
- [20] W. D. Murray and L. van der Berg, “Effect of Support Material on the Development of Microbial Fixed Films Converting Acetic Acid to Methane” *Journal of Applied Bacteriology*, vol. 51, no. 2, pp. 257–265, 1981.
- [21] S. Montalvo, L. Guerrero, R. Borja, E. Sánchez, Z. Milán, I. Cortés, and M. Angeles de la la Rubia, “Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review,” *Applied Clay Science*, vol. 58, pp. 125–133, Apr. 2012.
- [22] S. Weiss, M. Tauber, W. Somitsch, R. Meincke, H. Müller, G. Berg, and G. M. Guebitz, “Enhancement of biogas production by addition of hemicellulolytic bacteria immobilised on activated zeolite,” *Water research*, vol. 44, no. 6, pp. 1970–80, Mar. 2010.

## PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

1. Ruģele, K., Būmanis, Ģ., Bajāre, D., Mežule, L., Pitk, P. Effect of glass additive in alkaline granules in anaerobic treatment of whey. *Proceedings: 5th International Symposium on Energy form Biomass and Waste*, 2014, pp. 1-9 (Scopus).
2. Ruģele, K., Mežule, L., Daļeckā, B., Larsona, S., Vanags, J., Rubulis, J. Application of Fluorescent in situ Hybridisation for Monitoring Methanogenic Archaea in Acid Whey Anaerobic Digestion. *Agronomy Research*, 2013, Vol.11, No.2, pp.373-380 (Scopus).
3. Ruģele, K., Būmanis, Ģ., Bajāre, D., Lakevičs, V., Rubulis, J. Alkaline Activated Material for pH Control in Biotechnologies. *Key Engineering Materials*, 2014, Vol.604, pp.223-226 (Scopus).
4. Ruģele, K., Būmanis, Ģ., Eriņa, L., Erdmane, D. Composite Material for Effective Cheese Whey Anaerobic Digestion. *Key Engineering Materials*, 2014, Vol.604, pp. 236-239 (Scopus).
5. Ruģele, K., Gavare, M., Grūbe, M., Tihomirova, K., Skripsts, Ē., Larsona, S., Rubulis, J. Characterization of Lactose Consumption during the Biogas Production from Acid Whey by FT-IR Spectroscopy. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2013, Vol. 77, pp.253-258.
6. Ruģele, K., Skripsts, Ē., Juhna, T., Larsona, S. Bioaugmentation to Improve Biogas Yield in Cheese Whey Anaerobic Digestion. In: *13th World Congress on Anaerobic Digestion : Proceedings*, Spain, 2013, pp.1-4.
7. Rugele, K., Skripsts, E., Mežule, L., Pitk, P., Bajare D., Juhna, T. Use of alkali-activated aluminosilicate material to enhance biogas production from acidic whey. *Open Biotechnology Journal*, 2014, pp. 1-9 (*akceptēts*).
8. Būmanis, Ģ., Ruģele, K., Kurpnieks, O., Bajāre, D. Effect of alkaline material granule size on ability of adjustment the buffer capacity. *Medžiagotyra*, 2015, pp. 1-5 (*akceptēts*).
9. Ruģele, K., Būmanis, Ģ., Mežule, L., Juhna, T., Bajāre, D. Application of industrial wastes in renewable energy production. *Agronomy research*, 2015, (*iesniegts*).

## Patenti

1. A method of anaerobic digestion of acidic whey in four-chamber system. E.Skripsts, K. Rugele, J. Rubulis, V. Dubrovskis. Nr. EP13198723.2, 2014 (*apstiprināts*).

2. Method of using alkali-activated non-cement binders for producing biogas from cheese whey. K. Rugele, E.Skripsts, D.Bajare, T. Juhna, S. Larsson. Nr. EP12199477.6, 2013 (*apstiprināts*).

## ZINĀTNISKĀS KONFERENCES

### **Dalība zinātniskajās konferencēs ar recenzētām konferenču tēzēm un mutiskiem referātiem:**

1. Ruģele, K., Būmanis, Ģ., Bajāre, D., Mežule, L., Pitk, P. Effect of glass additive in alkaline granules in anaerobic treatment of whey. *5th International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, Itālija, Venēcija, 17.-20. novembris, 2014.
2. Būmanis, Ģ., Rugele, K., Kurpnieks, O., Bajāre, D. Effect of Alkaline Material Granule Size on Ability of Adjustmrrnt the Buffer Capacity. *23rd International Baltic Conference "Materials Engineering 2014"*, Lietuva, Kaunas, 23.-24. oktobris, 2014.
3. Ruģele, K., Būmanis, Ģ., Bajāre, D., Lakevičs, V., Rubulis, J. Alkaline Granules for pH Control in Biotechnologies. *BALTMATTRIB 2013: 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology: Book of Abstracts*, Latvija, Rīga, 14.-15. novembris, 2013.
4. Ruģele, K., Skripsts, Ē., Juhna, T., Larsona, S. Bioaugmentation to Improve Biogas Yield in Cheese Whey Anaerobic Digestion. *13th World Congress on Anaerobic Digestion*, Spain, Santiago de Compostella, 25-28 June, 2013.
5. Ruģele, K., Gavare, M., Grūbe, M., Tihomirova, K., Skripsts, Ē., Larsona, S., Rubulis, J. Characterization of Lactose Consumption during the Biogas Production from Acid Whey by FT-IR Spectroscopy. *International Conference on Environmental, Biological, Ecological Sciences and Engineering (ICEBESE 2013)*, Netherlands, Amsterdam, 15-16 May, 2013.
6. Ruģele, K., Mežule, L., Daļeckā, B., Larsona, S., Vanags, J., Rubulis, J. Application of Fluorescent in situ Hybridisation for Monitoring Methanogenic Archaea in Acid Whey Anaerobic Digestion. *Biosystems Engineering 2013*, Tartu, Estonia, 11-12 May, 2013.
7. Ruģele, K., Larsona, S. Bioaugmentation of Acid Whey Anaerobic Digestion. *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Section: Material Science and Applied Chemistry*, Latvia, Riga, 11.-12. oktobris, 2012.
8. Ruģele, K., Larsona, S. Acid Whey Potential for Biogas Production. *17th International Scientific Conference "EcoBalt2012"*, Latvia, Riga, 18-19 October, 2012.