

Zane Kušnere

NO ATKRITUMIEM VEIDOTU FILTRMATERIĀLU IZMANTOŠANA BIOMETANIZĀCIJĀ

Promocijas darbs



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Dabaszinātņu un tehnoloģiju fakultāte
Vides aizsardzības un siltuma sistēmu institūts

Zane Kušnere

Doktora studiju programmas "Vides inženierija" doktorante

NO ATKRITUMIEM VEIDOTU FILTRMATERIĀLU IZMANTOŠANA BIOMETANIZĀCIJĀ

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji:
asociētā profesore *Dr. sc. ing.*
DACE LAUKA

Ph. D.
KRIŠS SPALVIŅŠ

Rīga 2024

ANOTĀCIJA

“No atkritumiem veidotu filtrmateriālu izmantošana biometanizācijā” Z. Kušneres promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai Rīgas Tehniskajā universitātē.

Promocijas darba ievadā atspoguļota darba aktualitāte un novitāte, definēts pētījuma mērķis un hipotēze, kā arī sniegta informācija par pētījuma struktūru, metodiku un darba praktisko lietojumu.

Promocijas darba mērķis ir pārbaudīt no stikla atkritumiem un koksnes pelnu atkritumiem pagatavotu materiālu piemērotību biometanizācijas veikšanai apsmidzināmo biofiltru reaktoros, veicot eksperimentālo izpēti un datu analīzi.

Mērķa sasniegšanai bija jāīsteno vairāki uzdevumi.

- Izpētīt un noteikt svarīgākos parametrus, kas nosaka filtrmateriāla piemērotību biometānu ģenerējošo baktēriju imobilizēšanai.
- Izstrādāt koksnes pelnu filtrmateriālu, testēt un raksturot to kopā ar putu stiklu materiālu un citiem industrijā izmantojamiem filtrmateriāliem.
- Eksperimentāli novērtēt filtrmateriālu piemērotību *ex situ* biometanizācijai.
- Veikt stehiometriskos aprēķinus, lai novērtētu teorētisko biometāna iznākumu.
- Validēt eksperimentā iegūtos rezultātus, salīdzinot tos ar gāzu analīžu rezultātiem.
- Izpētīt mikroorganismu lomu biometanizācijas efektivitātē, izmantojot konkrētos filtrmateriālus.
- Veikt daudzkritēriju analīzi, lai izvēlētos ilgtspējīgākos filtrmateriālus biometanizācijai, ņemot vērā gan vides, gan ekonomiskos aspektus.

Pirmā nodaļa ietver literatūras apskatu, kurā analizētas industriālo atkritumu praktiskā lietojuma iespējas, biogāzes sektors un biogāzes uzlabošanas tehnoloģijas, īpaši izmantojot apsmidzināmos biofiltru reaktoros, izskaidrots enerģijas pārveides gāzē koncepts. Nodaļā apskatīti arī galvenie industrijā izmantojamie filtrmateriāli biometanizācijas kontekstā, kā arī analizētas to īpašības, kas ietekmē biometanizācijas efektivitāti.

Otrajā nodaļā aprakstītas darbā izmantotās metodes un materiāli, sākot no filtrmateriālu pagatavošanas un īpašību noteikšanas līdz dažādām mikrobioloģiskām metodēm laboratorijas testos ar mikroorganismiem. Nodaļā izklāstīta manometriskās metodes gaita biometanizācijas eksperimentiem, datu analīzei, matemātiskai modelēšanai un daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīzei filtrmateriāla izvēlē.

Trešajā nodaļā prezentēti un analizēti darba rezultāti, aprakstīta diskusija par to, kas izriet no veiktajiem pētījumiem un eksperimentiem, salīdzināti un analizēti iegūtie dati. Nodaļas sākumā prezentēti dati par koksnes pelnu filtra izgatavošanu un filtrmateriālu īpašībām. Tālāk, analizējot eksperimentos iegūtos datus, aplūkota vulkanizētu pelnu materiāla un putu stikla materiāla piemērotība biometanizācijai *ex situ* apsmidzināmo bioreaktoru kontekstā, validēti šie rezultāti. Nodaļas noslēgumā sniegts apskats, kā dažādi kritēriji ietekmē filtrmateriāla izvēli biometanizācijai.

Promocijas darba beigās prezentēti secinājumi, kas ir definēti, pamatojoties uz pētījuma datiem un analīzi. Pētījuma rezultāti salīdzināti ar darba hipotēzi, sniedzot secinājumus, kas formulēti pēc veiktajiem darba uzdevumiem.

Promocijas darbs iz uzrakstīts latviešu valodā. Satur ievadu, trīs nodaļās un secinājumus, 40 attēlus, 10 tabulas, 19 vienādojumus, četri pielikumi, kopā 111 lappuses. Literatūras saraksta ir 145 nosaukumi.

ANOTATION

"Biomethanation through the Application of Waste-Derived Filter Materials" Z. Kušnere's doctoral thesis for the degree of Doctor of Science (Ph. D.). Riga Technical University, 2024.

The introduction of the Thesis reflects the topicality and novelty of the Thesis, defines the aim of the research, proposes a hypothesis, as well as provides information on the research structure, methodology and practical application of the Thesis.

The aim of this work is to test the suitability of materials made from waste glass and waste wood ash for biomethanation in biotrickling filter reactors through experimental investigation and data analysis.

Objectives to be achieved:

- To investigate and identify the most important parameters determining the suitability of filter material for immobilising biomethane-generating bacteria.
- Develop, test and characterise a wood ash filter material in combination with a foamed glass material and other industrial filter materials.
- Experimentally assess the suitability of filter materials for *ex-situ* biomethanation.
- Perform stoichiometric calculations to estimate the theoretical yield of biomethane.
- Validate the results of the experiment against the results of the gas analysis.
- To investigate the role of microorganisms in the efficiency of biomethanation using specific filter materials.
- Perform a multi-criteria analysis to select the most sustainable filter materials for biomethanation, taking into account both environmental and economic aspects.

In the first chapter, the literature review analyses the practical applications of industrial waste, the biogas sector and biogas upgrading technologies, in particular the use of biotrickling filter reactors, and explains the concept of power-to-gas. The main filter materials used in industry are also discussed in the context of biomethanation and their properties affecting the efficiency of biomethanation are analysed.

Chapter 2 describes the methods and materials used in the research, ranging from the preparation and characterisation of filter materials to various microbiological methods in laboratory tests with microorganisms. The manometric method is presented for biomethanation experiments, data analysis, mathematical modelling and multi-criteria decision analysis for filter material selection.

Chapter 3 presents and analyses the results of the work, discusses the implications of the studies and experiments, and compares and analyses the data. At the beginning, data on the manufacture of the wood ash filter and the characteristics of the filter materials are presented. The suitability of vulcanised film material and foamed glass material for biomethanation in the context of *ex-situ* biotrickling filter reactors are then discussed by analysing the data obtained from the experiments. This is followed by a review of how different criteria influence the choice of filter material for biomethanation.

Finally, the conclusions reached on the basis of the data and analysis are presented. The results are compared with the hypothesis, and conclusions are drawn from the work carried out.

The thesis is written in Latvian. It contains an introduction, three chapters and conclusions, 40 appendices, 10 tables, 19 equations, four annexes, total 111 pages. The list of references includes 145 titles.

PATEICĪBAS

Vēlos izteikt sirsnīgu pateicību cilvēkiem, kas palīdzēja šī darba tapšanā. Paldies katram, kas piedalījies šajā procesā ar vērtīgu padomu, atbalstu, objektīvu kritiku un vienkārši uzklausīšanu.

Paldies darba vadītājam, Krišam Spalviņam par atbalstu, daudzajām diskusijām, uzmundrinājumiem un visbeidzot par to, ka aicināja iestāties doktorantūrā. Paldies darba vadītājai Dacei Laukai par idejām, atbalstu darba tapšanā un nemitīgiem uzmundrinājumiem publikāciju sagatavošanā un promocijas darba rakstīšanas laikā.

Liels paldies institūta direktorei Dagnijai Blumbergai par motivāciju darba izstrādē un palīdzību risinājumu meklēšanā, kad tas bija nepieciešams.

Paldies Vides aizsardzības un siltuma sistēmu institūta kolēģiem un pasniedzējiem par sniegtajam zināšanām un atbalstu. Sirsnīgs paldies visai Biosistēmas laboratorijas komandai!

Paldies Līgai Sniegai, Kristai Laktukai un Ilzei Vamžai par atbalstu.

Vēlos pateikties savai ģimenei, draugiem un zemessardzes biedriem, kas vienmēr ir gatavi atbalstīt un uzklausīt.

SATURS

IEVADS	12
Aktualitāte	12
Darba mērķis un uzdevumi.....	13
Hipotēze.....	14
Darba zinātniskā novitāte	14
Darba praktiskā nozīme.....	14
Darba aprobācija.....	15
Darba struktūra un apraksts.....	17
1. Literatūras apskats	19
Atkritumi enerģētikas nozarē un ražošanas industrijā.....	19
Biogāze un biometāns	20
Enerģijas pārveide gāzē.....	26
Uzlabotas biogāzes izmantošanas iespējas	29
Apsmidzinamo biofiltru reaktori	31
Hidrogenotrofā metanoģenēze	33
Biometanizācijai pielietojamo filtrmateriālu raksturojums	35
Filtrmateriāli <i>ex situ</i> biometanizācijai	40
Keramikas materiāli	41
Plastmasas materiāli	41
Vulkaniskie materiāli	42
Augsnes materiāli	42
Organiskie materiāli	43
Pelnu un putu stikla filtrmateriāli.....	43
Filtrmateriālu testēšana <i>ex-situ</i> biometanizācijai	47
2. Izmantotā metodika.....	48
Koksnes pelnu materiāla ražošanas eksperimenti	48
Filtrmateriālu izvēle biometanizācijas eksperimentiem	50
FiltrMateriālu īpašību noteikšana.....	52
Biometanizācijas eksperimenti.....	54
Izmantotie mikroorganismi	55
Anaerobās barotnes mirkoorganismiem.....	55
Baktēriju mikroskopešana	57
BMP tests	58
Manometriskais tests	59
Matemātiskā modelēšana - Teorētiska metāna noteikšana.....	62
CH ₄ mērījumi ar gāzu hromatogrāfiju.....	63
Daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīze.....	64
Kritēriju sviri	65
TOPSIS	66
Jūtīguma analīze	67

3. Rezultāti un diskusija.....	69
Pelnu filtrmateriāla sagatavošana.....	69
Fizikālķīmiskais filtrmateriālu raksturojums.....	73
Biometanizācijas testa rezultāti.....	76
Biometāna potenciāls.....	76
Maksimālais saražotā metāna īpatnējais tilpums dažādiem filtrmaterialiem manometriskajā testā.....	78
Biometanizācija paaugstinātā pH vidē ar monokultūrām un biogāzes digestātu.....	81
<i>Methanobacterium alcaliphilum</i> celmi.....	83
Rezultātu validācija.....	84
Daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīzes rezultāti.....	89
Kritēriju svāri.....	89
TOPSIS rezultāti.....	89
Kritēriju jutīguma analīze.....	90
4. Secinājumi.....	96
Izmantotā literatūra.....	98
5. Pielikumi.....	108

Attēlu saraksts

1. ATT. PROMOCIJAS DARBA STRUKTŪRA.....	18
1.1. ATT. POWER TO GAS KONCEPTS.....	27
1.2. ATT. ORGANISKO VIELU NOĀRDIŠANĀS REAKCIJAS BIOGĀZES RAŽOŠANAS IEKĀRTĀ.....	34
2.1. ATT. PELNU PARAUGU SAGATAVOŠANA CEPŠANAI.....	49
2.2. ATT. FILTRMATERIĀLA PARAUGU CEPŠANAS TEMPERATŪRAS LĪKNE.....	50
2.3. ATT. DARBĀ IZMANTOTIE FILTRMATERIĀLI.....	52
2.4. ATT. FILTRMATERIĀLA ŪDENS AIZTURĒŠANAS SPĒJU TESTI.....	53
2.5. ATT. DARBĀ IZMANTOTIE BIOREAKTORI.....	54
2.6. ATT. MONOKULTŪRU PAVAIROŠANA.....	56
2.7. ATT. OKSIDĒŠANĀS-REDUCĒŠANĀS INDIKATORA RESAZURĪNA REDUCĒŠANĀS.....	56
2.8. ATT. METANOĢENĀS BAKTĒRIJAS.....	58
2.9. ATT. BIOMETĀNA POTENCIALA TESTS.....	59
2.10. ATT. MANOMETRISKAIS TESTS.....	60
2.11. ATT. SPIEDIENA RĀDĪJUMU NOLASĪŠANA.....	61
2.12. ATT. GĀZU PARAUGU SAVĀKŠANA NOSLĒGTĀS ŠĶIRCĒS.....	64
2.13. ATT. DAUDZKIRTĒRIJU LĒMUMU PIENĒMŠANAS ANALĪZES DARBA ALGORITMS.....	65
2.14. ATT. TOPSIS METODES DARBA GAITA.....	66
3.1. ATT. DAŽĀDA SASTĀVA PELNU GRANULU KUŠANAS RAKSTURS PIE DAŽĀDĀM TEMPERATŪRĀM.....	71
3.2. ATT. VULKANIZĒTU KOKSNES ŠKELDAS PELNU MATERIĀLA LODĪTES.....	73
3.3. ATT. VIDĒJAIS METĀNA RAŽOŠANAS APJOMS UN STANDARTNOVIRZE.....	76
3.4. ATT. SPIEDIENA KRITUMS BIOREAKTOROS 100 ML BIOREAKTOROS 24 H LAIKĀ.....	80
3.5. ATT. APRĒĶINĀTAIS KUMULATĪVAIS SARAŽOTĀ BIOMETĀNA DAUDZUMS 100 ML BIOREAKTOROS 24 H LAIKĀ.....	80
3.6. ATT. SPIEDIENA KRITUMS BIOREAKTOROS 250 ML BIOREAKTOROS AR DIGESTĀTU.....	82
3.7. ATT. APRĒĶINĀTAIS SARAŽOTĀ CH ₄ ĪPATNĒJAIS TILPUMS 250 ML REAKTOROS AR DIGESTĀTU.....	83
3.8. ATT. APRĒĶINĀTAIS SARAŽOTĀ CH ₄ ĪPATNĒJAIS TILPUMS 250 ML REAKTOROS AR DIGESTĀTU.....	84
3.9. ATT. GĀZU PARAUGU ĶĪMISKAIS SASTĀVS PARAUGOS, KUR IZMANTOTS BIOGĀZES DIGESTĀTS.....	85
3.10. ATT. GĀZU SASTĀVS PARAUGIEM, KURIEM IZMANTOTA MIKROORGANISMU MONOKULTŪRA.....	86
3.11. ATT. ATTIECĪBA STARP APRĒĶINĀTO CH ₄ DAUDZUMU UN NOTEIKTO CH ₄ DAUDZUMU PARAUGIEM, KURIEM IZMANTOTS DIGESTĀTS.....	87
3.12. ATT. ATTIECĪBA STARP APRĒĶINĀTO CH ₄ DAUDZUMU UN NOTEIKTO CH ₄ DAUDZUMU PARAUGIEM, KURIEM IZMANTOTAS MONOKULTŪRAS.....	87
3.13. ATT. TOPSIS ANALĪZES REZULTĀTI.....	90
3.14. ATT. C1 – REZULTĀTU IZMAIŅAS, MAINOT BIOMETĀNA IZNĀKUMA SVARU NO 0,1 LĪDZ 0,9 PA 0,1.....	91
3.15. ATT. C2 - REZULTĀTU IZMAIŅAS, MAINOT ŪDENS AIZTURES SVARU NO 0,1 LĪDZ 0,9.....	91
3.16. ATT. C3 - REZULTĀTU IZMAIŅAS, MAINOT IZEJVIELU IZMAKSU SVĒRUMU NO 0,1 LĪDZ 0,9.....	92
3.17. ATT. C4 - REZULTĀTU IZMAIŅAS, MAINOT MATERIĀLA PIEJAMĪBAS SVARU NO 0,1 LĪDZ 0,9.....	92
3.18. ATT. C5 - REZULTĀTU IZMAIŅAS, MAINOT MATERIĀLA RAŽOŠANAI NEPIECIEŠAMĀS ENERĢIJAS SVARU NO 0,1 UZ 0,9.....	92
3.19. ATT. C6 - REZULTĀTU IZMAIŅAS, MAINOT MATERIĀLA AVOTA SVARU NO 0,1 UZ 0,9.....	93
3.20. ATT. C7 - REZULTĀTU IZMAIŅAS, MAINOT pH VĒRTĪBU NO 0,1 LĪDZ 0,9.....	93
3.21. ATT. C8 - REZULTĀTU IZMAIŅAS, MAINOT ĀRĒJĀS PORAINĪBAS SVARU NO 0,1 UZ 0,9.....	94
3.22. ATT. C9 - REZULTĀTU IZMAIŅAS, MAINOT MASAS BLĪVUMU NO 0,1 UZ 0,9.....	94
3.23. ATT. C10 - REZULTĀTU IZMAIŅAS, MAINOT ĪPATNĒJĀS VIRSMAS LAUKUMA SVARU NO 0,1 UZ 0,9.....	94

TABULU SARAKSTS

1.1. TABULA FILTRMATERIĀLI BIOMETANIZĀCIJAI	40
2.1. TABULA DAUDZKRITĒRIJU ANALĪZES KRITĒRIJI MATERIĀLU IZMANTOŠANAI BIOMETANIZĀCIJĀ	65
3.1. TABULA ĶĪMISKAIS SASTĀVS KOKSNES PELNU PARAUGIEM	69
3.2. TABULA ĶĪMISKAIS SASTĀVS SALMU PARAUGIEM	70
3.3. TABULA PARAUGU SASTĀVA PROPORCIJAS UN CEPŠANAS TEMPERATŪRAS.....	72
3.4. TABULA PELNU IZEJVIELU PRIEKŠAPSTRĀDES PROCESU IETEKME UZ MATERIĀLU	72
3.5. TABULA FILTRMATERIĀLU FIZIKĀĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS.....	73
3.6. TABULA MAKSIMĀLAIS SARAŽOTĀIS CH ₄ DAUDZUMS 27 DIENU LAIKĀ AR BMP METODI	77
3.7. TABULA KRITĒRIJU SVARI	89
3.8. TABULA JŪTĪBAS ANALĪZES REZULTĀTI.....	94

Apzīmejumi

VAM – vulkanizētu pelnu materiāls
EC – māla keramzīts
GF – putu stikls
BMP – biometāna potenciāla tests
CA – sijāu pelnu materiāls
FA – sijātu homogenizētu pelnu materiāls
PUF – poliurītēna putas
*MCD*A – daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīze
TOPSIS – priekšrocību secības pēc līdzības ideālajam risinājumam metode
PtoG – Power to Gas
 M_s - sauso daļiņu masa (kg)
 V_t - daļiņu kopējais tilpums (m^3)
 a – īpatnejais virsmas laukums, $m^2 \cdot m^{-3}$
 ρ_b - tilpuma blīvums, $kg \cdot m^{-3}$
 $d_{1,i}, d_{2,i}, d_{3,i}$ – i-tās daļiņas perpendikulārais diametrs, m
 M_{tot} – 30 filtrmateriāla daļiņu masa, kg
 n_{std} – standartilised gas volume, mol
 V_M – mole volume of ideal gas, $L \cdot mol^{-1}$
 n_{CH_4} – metāna gāzes daudzums, mol
 V_{CH_4} – metāna molu tilpums, $L \cdot mol^{-1}$
 n_j – saražotie gāzes moli, mol
 P_j – izmērītais spiediens, bar
 V – reaktora tilpums, L
 R – ideālas gāzes konstante, $L \cdot bar \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 T – temperatūra, K
 ε_{ex} – ārejā porainība, %
 V_w – ūdens tilpums, L
 V_v – trauka tilpums, L
 r_{ai} – normalizētā vērtība
 x_{ai} – indikatora vērtība
 i – kritērijs
 a – alternatīvw – katra atlikušā kritērija svērums
 w_0 – jutīguma analīzes kritērija svars
 C_a – relatīvā tuvuma koeficients
 d_a^+ – attālums līdz pozitīvajam ideālajam risinājumam
 d_a^- – attālums līdz negatīvajam ideālajam risinājumam
 v_i^+ – pozitīva ideālā vērtība
 v_i^- – negatīva ideāla vērtība
 v_{ai} – svērtā vērtība

IEVADS

Aktualitāte

Enerģētiskā autonomija pēdējā laikā ir kļuvusi par vienu no Eiropas Savienības svarīgākajiem stratēģiskajiem mērķiem. Lai līdz 2050. gadam panāktu klimatneitralitāti, Eiropas Komisijas *RePowerEU* plāna mērķis ir paātrināt atjaunojamo enerģijas avotu ieviešanu Eiropas Savienībā [1]. Šai iniciatīvai ir potenciāls ietekmēt biogāzes nozari. Tās mērķis ir paplašināt ES emisijas kvotu tirdzniecības sistēmu, nosakot minimālo oglekļa cenu un samazinot bezmaksas kvotu skaitu [2]. Šo politikas izmaiņu rezultātā biogāzes nozare varētu gūt ievērojamu labumu, jo tā kļūs pievilcīgāka un konkurētspējīgāka, spējot apmierināt ES enerģijas vajadzības tīrākā un ilgtspējīgākā veidā.

Veicot anaerobo fermentāciju, organiskie atkritumi un biomasas tiek pārvērsti biogāzē - ilgtspējīgā enerģijas avotā. Bioproduktiem ir izšķiroša nozīme aprites ekonomikas veicināšanā, jo tie efektīvi pārveido organiskos atkritumus videi draudzīgā un atjaunojamā enerģijā, tādējādi līdz minimumam samazinot atkritumu daudzumu, kas nonāk atkritumu poligonos. Turklāt biogāzes izmantošana var sekmēt arī darbavietu radīšanu un veicināt ekonomisko attīstību lauku apvidos, kuros ir pietiekami daudz organisko atkritumu un biomasas resursu. Biogāzes izmantošana var veicināt arī Eiropas Savienības enerģijas avotu dažādošanu un mazināt atkarību no importētā fosilā kurināmā, tādējādi uzlabojot energoapgādes drošību un stabilitāti. Tādējādi pastāvīga biogāzes nozares izaugsme Eiropas Savienībā ir būtiska, lai sasniegtu klimata neitralitātes mērķus, veicinātu ilgtspējīgu attīstību un garantētu videi draudzīgāku nākotni nākamajām paaudzēm. *RePowerEU* plānā ierosinātie emisiju tirdzniecības sistēmas grozījumi, piemēram, minimālās oglekļa cenas ieviešana, var ievērojami veicināt biogāzes nozares izaugsmi, padarot uzlabotu biogāzi par vēl pievilcīgāku un ekonomiski izdevīgāku alternatīvu tradicionālajiem fosilajiem enerģijas avotiem.

Efektīva metode, kā uzlabot biogāzes pārstrādes ražotņu ekonomisko lietderību, ir uzlabot biogāzes kvalitāti, lai tā atbilstu standartiem, kas nepieciešami tās ievadīšanai dabasgāzes tīklā. Šo uzlaboto biogāzi pēc tam var izmantot kā transportlīdzekļu degvielu vai kā izejvielu rūpnieciskiem mērķiem. Biogāzes uzlabošana ir oglekļa dioksīda likvidēšanas un gāzes enerģētiskā satūra palielināšanas process.

Vēsturiski biogāzes kvalitātes uzlabošanai parasti izmantoja fizikāli ķīmiskas metodes, kas prasa ievērojamu enerģijas daudzumu un rada lielus izdevumus. Tāpēc biotehnoloģijās balstītu uzlabošanas metožu izmantošana piedāvā iespēju ievērojami samazināt gan enerģijas patēriņu, gan izmaksas, kas saistītas ar biogāzes uzlabošanu. Par daudzsološu biogāzes uzlabošanas metodi plaši atzīta apsmidzināmo biofiltru reaktoru izmantošana biometanizācijai [3], [4], [5]. Filtrmateriāls šajos reaktoros ir izšķirošs, lai radītu piemērotu vidi mikroorganismu vairošanās un augšanas procesam, tādējādi maksimāli palielinot metanoģenēzes efektivitāti. Ir pētīti dažādu sastāvu un paaudžu materiāli, lai uzlabotu biometanizācijas efektivitāti, taču nepieciešami izdevīgāki un efektīvāki risinājumi [6]. Izmantojot ilgtspējīgus materiālus šai tehnoloģijai, ir iespējams palielināt metanoģenēzes efektivitāti, vienlaikus mazinot ietekmi uz

vidi. Paredzams, ka, turpinot pētniecību un izstrādi, drīzumā būs pieejamas ekonomiskākas un videi draudzīgākas filtrmateriālu alternatīvas.

Viena no alternatīvām iespējām ietver atkritumu izmantošanu, lai izveidotu filtrēšanas materiālus. Ņemot vērā ievērojamo cieta atkritumu uzkrāšanos un dabas resursu izsīkšanu, rūpniecisko blakusproduktu un atkritumu otrreizēja pārstrāde ir kļuvusi par būtisku atkritumu apsaimniekošanas elementu nākotnē. Pasaulē 2018. gadā saražotais stikla atkritumu daudzums sasniedza aptuveni 130 miljonus tonnu, un 80 % no šī daudzuma nonāk atkritumu poligonos [7].

Atkritumu poligonos tiek noglabāta arī ievērojama daļa koksnes pelnu atkritumu [8]. Lai palielinātu šo atkritumu materiālu atkārtotas ekonomiskas iekļaušanas iespējas aprītē, ir svarīgi pēc iespējas vairāk izpētīt to pārstrādes un izmantošanas iespējas. Iesaistīšanās atkritumu pārstrādē un atkārtotā izmantošanā veicina aprites ekonomikas izveidi, ko raksturo materiālu un resursu efektīva un atkritumu samazināšana līdz minimumam. Šis ir viens no Eiropas Zaļā kursa pamataspektiem, [9] un tam ir būtiska nozīme ilgtspējīgākas sabiedrības veicināšanā, mazinot ietekmi uz vidi un optimizējot resursu izmantošanu.

Pētījumi ar filtrmateriāliem, kas izgatavoti no pelnu un stikla atkritumiem, ļauj apzināt jaunus atkritumu izmantošanas veidus un palīdz noteikt precīzas īpašības, kas nepieciešamas, lai šos materiālus varētu efektīvi izmantot biometanizācijas procesos. Pētnieki var noteikt vispiemērotākos filtrēšanas materiālus biometanizācijai, veicot eksperimentus, lai atklātu iespējas, kurām ir efektīvākai izmantošanai nepieciešamās īpašības. Šie pētījumi ne tikai palīdz atkritumu apsaimniekošanā, bet arī veicina ilgtspējīgu un efektīvu enerģijas ražošanas tehnoloģiju attīstību, kā arī nodrošina zināšanu un pieredzes nodošanu, veicinot tehnisko progresu un uzņēmumu paplašināšanos.

Darba mērķis un uzdevumi

Darba mērķis ir pārbaudīt no stikla atkritumiem un koksnes pelnu atkritumiem pagatavotu materiālu piemērotību biometanizācijas veikšanai apsmidzināmo biofiltru reaktoros, veicot eksperimentālo izpēti un datu analīzi.

Mērķa sasniegšanai bija jāīsteno vairāki uzdevumi.

1. Izpētīt un noteikt svarīgākos parametrus, kas nosaka filtrmateriāla piemērotību biometānu ģenerējošo baktēriju imobilizēšanai.
2. Izstrādāt koksnes pelnu filtrmateriālu, testēt un raksturot to kopā ar putu stiklu materiālu un citiem industrijā izmantojamiem filtrmateriāliem.
3. Eksperimentāli novērtēt filtrmateriālu piemērotību *ex situ* biometanizācijai.
4. Veikt stehiometriskos aprēķinus, lai novērtētu teorētisko biometāna iznākumu.
5. Validēt eksperimentā iegūtos rezultātus, salīdzinot tos ar gāzu analīžu rezultātiem.
6. Izpētīt mikroorganismu lomu biometanizācijas efektivitātē, izmantojot konkrētos filtrmateriālus.
7. Veikt daudzkritēriju analīzi, lai izvēlētos ilgtspējīgākos filtrmateriālus biometanizācijai, ņemot vērā gan vides, gan ekonomiskos aspektus.

Hipotēze

No stikla atkritumiem un koksnes pelnu atkritumiem pagatavoti filtrmateriāli ir piemēroti biometanizācijas veikšanai apsmidzināmo biofiltru reaktoros, un to izmantošana var nodrošināt efektīvu biometāna ražošanu, kas ir salīdzināma vai ir labāka par tradicionāli izmantotajiem filtrmateriāliem.

Darba zinātniskā novitāte

Apsmidzināmo biofiltru reaktoru tehnoloģiskās sistēmas kā perspektīvas bioloģiskās biogāzes uzlabošanas mūsdienās tiek intensīvi pētītas, lai noteiktu optimālākos parametrus efektīvai biometanācijai. Viens no būtiskākajiem parametriem, kas ietekmē sistēmas efektivitāti, ir katalizatoru atbalstam izmantotais filtrmateriāls. Lai gan ir pētīti dažādi organiski un neorganiski materiāli, literatūrā nav informācijas par pelnu agregātu izmantošanu pilienvēda bioreaktoros. Šajā pētījumā pirmo reizi tiek apskatīts pelnu filtrmateriālu un putu stikla materiāla izmantošanas potenciāls apsmidzināmo biofiltru reaktoros.

- Pētījumā iegūtie rezultāti varētu paplašināt zināšanas par biometanācijas procesiem un veicināt turpmākus pētījumus šajā jomā, kas savukārt varētu radīt jaunas inovācijas un uzlabojumus biogāzes ražošanas tehnoloģijās.
- Tiek testēti un raksturoti jauni ilgtspējīgi filtrmateriāli, kas pagatavoti no stikla un koksnes pelnu atkritumiem.
- Putu stikla un pelnu filtrmateriāla izmantošanas potenciāls apsmidzināmajiem bioreaktoriem.
- *Methanobacterium alcaliphilum* mikroorganismu lomas izpēte biometanizācijas efektivitātē.
- Izstrādāta daudzkritēriju analīzes metodoloģija, lai izvēlētos ilgtspējīgākos filtrmateriālus biometanācijai.

Darba praktiskā nozīme

- Izstrādāti un raksturoti jauni filtrmateriāli no industriāliem atkritumiem, kas veicina resursu atkārtotu izmantošanu un atkritumu samazināšanu.
- Uzlaboto biogāzi ar augstu metāna saturu var tieši pievienot dabasgāzes tīklam, veicinot enerģētisko neatkarību un atjaunojamo enerģijas avotu izmantošanu.
- Pētītā tehnoloģija piedāvā alternatīvu tradicionālajām biogāzes uzlabošanas metodēm, izmantojot bioloģisko metanizāciju.
- Pētījumā iegūtie rezultāti veicina jaunas inovācijas un uzlabojumus biogāzes ražošanas tehnoloģijās.

Promocijas darbā veiktie pētījumi sniedz ne tikai datus, bet arī jaunas atziņas, kā arī nodrošina zināšanu un pieredzes nodošanu, veicinot tehnisko progresu un uzņēmumu paplašināšanos.

Darba aprobācija

Zinātniskās konferences, kurās prezentēti promocijas darba rezultāti

1. Kusnere, Z., Spalvins, K., Blumberga, D., Veidenbergs I., Biogas upgrading by biomethanation - review of various packing materials for biotrickling filters: The conference of Biosystems Engineering, **BSE 2021**, May 5–7, Tartu, Estonia (participated Online with poster presentation).
2. Kusnere, Z., Spalvins, K., Testing new packing materials for trickling biofilters used for biomethanation: The conference of Environmental and Climate Technologies, **CONNECT 2021**, May 12–14, Riga, Latvia (participated Online with poster presentation).
3. Kusnere, Z., Spalvins, K., Bataitis M., Wood ash filter material characterization as a carrier material for ex-situ biomethanation of biogas in biotrickling filter reactors. **CONNECT 2022**, May 11–13, Latvia (poster presentation).
4. Kusnere, Z., Rupeika, D., Spalvins, K., Turning Trash into Treasure: The use of Vulcanized Ash Filters for Renewable Energy. The conference of Environmental and Climate Technologies, **CONNECT 2023**, May 10–12 (oral presentation).
5. Kusnere, Z., Lauka, D., Spalvins, K., Multi criteria Analysis of Wood Waste Ash and Glass Foam: Toward Sustainable Material Selection for Biomethanation. The conference of Biosystems Engineering, **BSE 2024**, May 8–10, Tartu, Estonia (poster presentation).
6. Kusnere, Z., Laipniece, L., Lauka, D., Spalvins, K., pH-Optimized Biomethane Production: Evaluating Carrier Materials, The conference of Environmental and Climate Technologies, **CONNECT 2024**, May 15–17, Riga Latvia (poster presentation).

Zinātniskās publikācijas, kurās atspoguļoti promocijas darba rezultāti

1. Kusnere, Z., Spalvins, K., Blumberga, D., Veidenbergs I., Packing materials for biotrickling filters used in biogas upgrading – biomethanation. *Agronomy Research*, 19 (S1), 819–833, 2021, <https://doi.org/10.15159/AR.21.082>.
2. Kusnere, Z., Spalvins, K., Bataitis M., Wood Ash Filter Material Characterization as a Carrier Material for Ex-Situ Biomethanation of Biogas in Biotrickling Filter Reactors., *Environmental and Climate Technologies* 27 (1), pp. 92–102, 2022, <https://doi.org/10.2478/rtuect-2023-0008>.
3. Kusnere, Z., Rupeika, D., Spalvins, K., Mika, T., Turning Trash into Treasure: The use of Vulcanized Ash Filters for Renewable Energy., *Environmental and Climate Technologies* 27 (1), pp. 1049–1060, 2023, <https://doi.org/10.2478/rtuect-2023-0076>.
4. Kusnere, Z., Lauka, D., Spalvins, K., Multi criteria Analysis of Wood Waste Ash and Glass Foam: Toward Sustainable Material Selection for Biomethanation. *Agronomy Research*, 2024, <https://doi.org/10.15159/AR.24.056>.
5. Kusnere, Z., Laipniece, L., Lauka, D., Spalvins, K., pH-Optimized Biomethane Production: Evaluating Carrier Materials, melnraksts.

Citas zinātniskās publikācijas

1. Waste Cooking Oil as Substrate for Single Cell Protein Production by Yeast *Yarrowia Lipolytica*. Spalviņš, K., Geiba, Z., Kusnere, Z., Blumberga, D. *Environmental and Climate Technologies*, 2020, Vol. 24, No. 3, pp. 457–469.
2. Optimization of Yeast Cultivation Factors for Improved SCP Production. Raita, S., Kusnere, Z., Spalvins, K., Blumberga, D. *Environmental and Climate Technologies* 26(1), pp. 848–861, 2022.
3. Sustaining a Mars Colony through Integration of Single-Cell Oil in Biological Life Support Systems Spalvins, K., Kusnere, Z., Raita, S. *Environmental and Climate Technologies* 27 (1), pp. 339–367, 2023.
4. Microbial Carotenoids Production: Strains, Conditions, and Yield Affecting Factors Raita, S., Feldmane, L., Kusnere, Z., Spalvins, K., Kuzmika, I., Berzina, I., Mika, T. *Environmental and Climate Technologies* 27 (1), pp. 1027–1048, 2023.
5. Herbicide-Based Selection of Mutants for Improved Single Cell Protein Synthesis: Amino-acid Inhibitor Application, Mutagenesis Procedures and Applicable Microbial Strains. Kusnere, Z., Raita, S., Berzina, I., Kalnins, M., Kuzmika, I., Spalvins, K. *Agronomy Research*, 2024.

Darba struktūra un apraksts

Promocijas darbā ir ievads un trīs galvenās nodaļas:

- literatūras apskats;
- metodoloģija;
- rezultāti un diskusija.

Promocijas darba ievadā atspoguļota darba aktualitāte un novitāte, definēts pētījuma mērķis un hipotēze, kā arī sniegta informācija par pētījuma struktūru, metodiku un darba praktisko lietojumu.

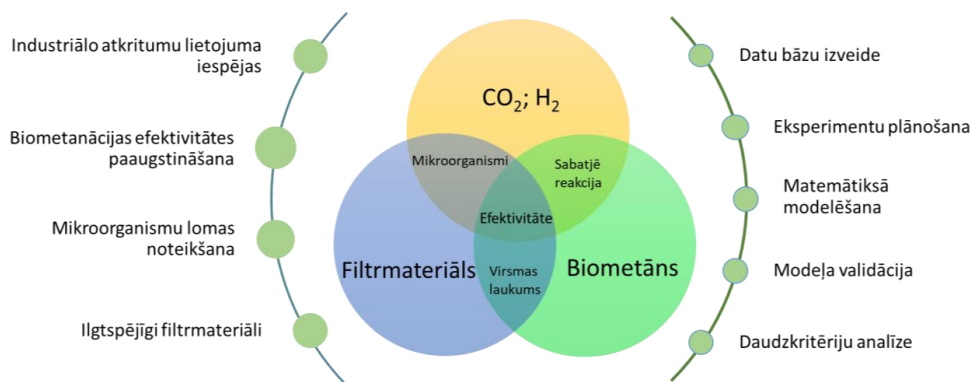
Pirmā nodaļa ietver literatūras apskatu, kurā analizētas industriālo atkritumu praktiskā lietojuma iespējas, biogāzes sektors un biogāzes uzlabošanas tehnoloģijas, īpaši izmantojot apsmidzināmos biofiltru reaktorus, izskaidrots enerģijas uz gāze koncepts. Nodaļā apskatīti arī galvenie industrijā izmantotie filtrmateriāli biometanizācijas kontekstā, kā arī analizētas to īpašības, kas ietekmē biometanizācijas efektivitāti.

Otrajā nodaļā aprakstītas darbā izmantotās metodes un materiāli, sākot no filtrmateriālu pagatavošanas un īpašību noteikšanas līdz dažādām mikrobioloģiskām metodēm laboratorijas testos ar mikroorganismiem. Nodaļā izklāstīta manometriskās metodes gaita biometanizācijas eksperimentiem, datu analīzei, matemātiskai modelēšanai un daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīzei filtrmateriāla izvēlē.

Trešajā nodaļā prezentēti un analizēti darba rezultāti, aprakstīta diskusija par to, kas izriet no veiktajiem pētījumiem un eksperimentiem, salīdzināti un analizēti iegūtie dati. Nodaļas sākumā prezentēti dati par koksnes pelnu filtra izgatavošanu un filtrmateriālu īpašībām. Tālāk, analizējot eksperimentos iegūtos datus, aplūkota vulkanizētu pelnu materiāla un putu stikla materiāla piemērotība biometanizācijai *ex situ* apsmidzināmo bioreaktoru kontekstā, validēti šie rezultāti. Nodaļas noslēgumā sniegts apskats, kā dažādi kritēriji ietekmē filtrmateriāla izvēli biometanizācijai.

Promocijas darba beigās prezentēti secinājumi, kas ir definēti, pamatojoties uz pētījuma datiem un analīzi. Pētījuma rezultāti salīdzināti ar darba hipotēzi, sniedzot secinājumus, kas formulēti pēc veiktajiem darba uzdevumiem.

Izpētes jautājumi



1. att. Promocijas darba struktūra.

Promocijas darbā aplūkoti vairāki jautājumi, kas saistīti ar pētīto biometanizācijas tehnoloģiju. Darbā pētītās tehnoloģijas procesa galvenie parametri redzami 1. attēla centrā, un tie būtiski ietekmē biometanizācijas efektivitāti. Apsmidzināmā biofiltra reaktorā atrodas filtrmateriāls, uz kura virsmas laukuma tiek imobilizēti metanogēnie mikroorganismi. Reaktorā pievadot ogļskābo gāzi un ūdeņraža gāzi, notiek Sabatjē (*Sabotier*) reakcija, kurā mikroorganismi veic katalizatora lomu. Šīs reakcijas rezultātā rodas galaprodukts biometāns.

Promocijas darba gaitā pētīti vairāki jautājumi, kas saistīti ar biometanizācijas tehnoloģiju:

- industriālo atkritumu lietojuma iespējas;
- biometanizācijas efektivitātes paaugstināšana;
- mikroorganismu nozīmes noteikšana;
- ilgtspējīgu filtrmateriālu izvēle.

Promocijas darba izmantotas vairākas metodes: datu bāzu izveide; eksperimentālā plānošana, izpēte un matemātiskā modelēšana; modeļa validācija; daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīze.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Atkritumi enerģētikas nozarē un ražošanas industrijā

Enerģētikas nozare ir viens no lielākajiem industriālo atkritumu ražotājiem. Enerģētikas nozare rada ievērojamus atkritumu apjomus, kas ietver biomasas pelnus, stikla un metāla atkritumus, kā arī izlietotu kodoldegvielu un citus radioaktīvus materiālus. Šo atkritumu pārvaldība kļūst arvien nozīmīgāka, ņemot vērā Eiropas Savienības mērķus samazināt oglekļa emisijas un virzīties uz ilgtspējīgu enerģijas ražošanu. Enerģētikas atkritumi, kas rodas no biomasas dedzināšanas, veido lielu daļu no kopējā atkritumu apjoma. Koksnes pelni, kas ir galvenais šāda veida atkritumu veids, satur vērtīgas minerālvielas, piemēram, kalciju, kāliju un magniju, kas potenciāli varētu tikt izmantoti lauksaimniecībā vai rūpnieciskos procesos. Tomēr šo pelnu sārmainība un smago metālu klātbūtne rada izaicinājumus to plašākai izmantošanai, un nepieciešami papildu attīrīšanas un stabilizācijas procesi. Šie pelni lielākoties nonāk atkritumu poligonos, taču to sastāvā esošie minerāli un mikroelementi padara tos par potenciāli vērtīgu resursu [10], kas varētu tikt izmantots dažādos rūpnieciskajos procesos, piemēram, filtrmateriālu ražošanā biometalizācijas reaktoriem. Šo pelnu izmantošana rūpnieciskajos procesos ne tikai samazinātu vajadzību pēc neapstrādātiem materiāliem, bet arī veicinātu ilgtspējīgāku pieeju atkritumu apsaimniekošanai. Pētniecība un attīstība, meklējot efektīvus veidus, kā iegūt un izmantot vērtīgos minerālus no šiem pelniem, varētu radīt ievērojamus ieguvumus videi un ekonomikai.

Fosilā kurināmā dedzināšanas rezultātā, īpaši ogļu izmantošanā, rodas milzīgi pelnu apjomi, kas bieži vien satur toksiskas vielas, piemēram, arsēnu un svīnu, kas ierobežo to atkārtotas izmantošanas iespējas [11]. Stikla ražošanas industrija rada ievērojamu daudzumu stikla atkritumu, kas ietver gan defektus ražošanas procesā, gan atgriezumus no stikla izstrādājumu veidošanas, kā arī materiālus, kas nav piemēroti turpmākai apstrādei. Eiropā stikla atkritumu daudzums var sasniegt aptuveni 10-30% no kopējās stikla ražošanas. Pasaulē kopumā tiek saražoti aptuveni 130 miljoni tonnu stikla atkritumu gadā, no kuriem ievērojama daļa netiek pārstrādāta un nonāk atkritumu poligonos [12]. Arī stikla atkritumi, kas rodas no saules paneļu un energoefektīvo būvmateriālu ražošanas, ir grūti pārstrādājami, un liela daļa no tiem nonāk atkritumu poligonos. Stikla atkritumi ir vēl viens nozīmīgs industriālo atkritumu veids, kas līdz šim bieži vien ir ticis uzskatīts par nederīgu resursu, galvenokārt tā sarežģītās pārstrādes dēļ. Tomēr pēdējā laikā ir pieaugusi interese par stikla atkritumu izmantošanu dažādos rūpnieciskos procesos [13]. Tomēr stikla atkritumi, piemēram, putu stikls, varētu tikt izmantoti kā filtrmateriāli biometalizācijas reaktoros, jo tām piemīt labas fizikālķīmiskās īpašības, kas veicina mikroorganismu augšanu un stabilizāciju, kas ir būtiski metanoģenēzes procesā. Šī inovatīvā stikla atkritumu izmantošana ne tikai palīdz samazināt atkritumu daudzumu, bet arī nodrošina ilgtspējīgu risinājumu rūpniecisko procesu uzlabošanai.

Rūpnieciskie atkritumi, piemēram, metālapstrādes blakusprodukti, cementa rūpniecības atkritumi un keramikas rūpniecības pārpalikumi, var tikt pārstrādāti un izmantoti, lai radītu jaunus filtrmateriālus. Šo materiālu atkārtota izmantošana ne tikai samazina atkritumu apjomu, bet arī mazinātu nepieciešamību pēc jaunu izejvielu ieguves, veicinot ilgtspējīgu attīstību un

resursu taupīšanu. Šādi izmantojot rūpnieciskos atkritumus, uzņēmumi var samazināt ietekmi uz vidi un samazināt ražošanas izmaksas. Modernas un efektīvas atkritumu apsaimniekošanas sistēmas piedāvā iespēju uzlabot pilsētvidi vietējā mērogā, vienlaikus radot vērtību no atkritumu materiāliem un to blakusproduktiem [14]. Šī inovatīvā pieeja uzsver, cik svarīgi ir pāriet uz aprites ekonomikas modeli ilgtspējīgākai nākotnei.

Būtisks izaicinājums ir arī atkritumu pārvaldība. Šie pārpalikumi rodas, kad enerģijas ražošana pārsniedz pieprasījumu, piemēram, vēja enerģija naktī vai saules enerģija dienas laikā, un, ja šī enerģija netiek efektīvi uzkrāta vai izmantota, tā tiek uzskatīta par atkritumiem. Efektīva enerģijas pārpalikumu pārvaldība, izmantojot uzkrāšanas tehnoloģijas, ir būtiska, lai nodrošinātu ilgtspējīgu enerģijas sistēmu un maksimāli izmantotu pieejamos resursus. Eiropas Savienības (ES) vides tiesību aktu mērķis ir veicināt pāreju uz aprites ekonomiku. Tomēr ES regulējumā, kas ietver ne tikai vides, bet arī ekonomiskos, sociālos un demogrāfiskos aspektus, bieži sastopams ierobežojums ir tas, ka, nosakot kopīgus mērķus, netiek ņemtas vērā atsevišķu dalībvalstu unikālās īpatnības [13]. Šā darba mērķis ir izpētīt ES atkritumu apsaimniekošanas noteikumu ietekmi uz aprites ekonomikas mērķu sasniegšanu, ņemot vērā valstu līmeņa sociālekonomiskās un demogrāfiskās īpatnības. Eiropas Savienības politika arvien vairāk koncentrējas uz atkritumu samazināšanu un resursu atkārtotu izmantošanu, kas tiek atspoguļots arī enerģētikas atkritumu pārvaldības stratēģijās. ES regulas un vadlīnijas veicina atkritumu pārstrādi un ilgtspējīgu materiālu izmantošanu, kas palīdz samazināt poligonu izmantošanu un uzlabot resursu efektivitāti. Ilgtspējīgas stratēģijas ir trešais būtiskais komponents enerģētikas atkritumu pārvaldībā. Šīs stratēģijas ietver resursu efektivitātes palielināšanu, atkritumu samazināšanu un atkārtotas izmantošanas veicināšanu. Eiropas Savienības ilgtspējīgas attīstības plāni, piemēram, Eiropas Zaļais kurss [9], tiecas panākt aprites ekonomikas principu ieviešanu, kur atkritumi tiek uztverti kā resursi, kas jāizmanto atkārtoti, nevis jāizmet. Šāda pieeja ne tikai samazina negatīvo ietekmi uz vidi, bet arī veicina jaunu, ilgtspējīgu biznesa modeļu attīstību un nodrošina ekonomiskos ieguvumus. Pārejot uz aprites ekonomiku, dažāda nozares var samazināt savu ietekmi uz vidi un veicināt ilgtspējīgāku nākotni. Turklāt ilgtspējīgu stratēģiju ieviešana var palīdzēt ietaupīt izmaksas un uzlabot konkurētspēju globālajā tirgū.

Biogāze un biometāns

Pēdējā laikā energoefektivitāte ir kļuvusi par vienu no galvenajiem stratēģiskajiem mērķiem Eiropas Savienībā. Eiropas Komisija ar savu jauno iniciatīvu RePowerEU plāno paātrināt atjaunojamo enerģijas avotu ieviešanu visā Eiropas Savienībā, lai līdz 2050. gadam sasniegtu klimatneitralitāti [1]. Šim plānam ir potenciāls būtiski ietekmēt biogāzes nozari, jo tas paredz paplašināt ES emisijas kvotu tirdzniecības sistēmu, ieviešot minimālo oglekļa cenu un samazinot bezmaksas kvotu skaitu. Šīs izmaiņas varētu būtiski novērst šķēršļus biogāzes efektīvai izmantošanai [2]. Biogāze, kas tiek iegūta, anaerobās fermentācijas procesā pārstrādājot organiskos atkritumus un biomasu, ir ilgtspējīgs enerģijas avots. Tomēr, lai to varētu ievadīt dabasgāzes tīklā vai izmantot kā transporta degvielu, ir nepieciešami kvalitātes uzlabojumi, kas ietver oglekļa dioksīda noņemšanu un gāzes enerģētiskā satura palielināšanu.

Biogāzes uzlabošanas process ietver oglekļa dioksīda ekstrakciju un gāzes enerģētiskā satura palielināšanu.

Biogāzes ražošana ir būtisks process dažādu atkritumu apsaimniekošanā, kas spēlē nozīmīgu lomu lauksaimniecības ilgtspējā. Mūsdienu saimniecības saskaras ar ievērojamiem izaicinājumiem, nodrošinot savu darbību bez biogāzes staciju izmantošanas. Šo staciju neesamība var radīt būtiskas negatīvas sekas vietējai sabiedrībai, tai skaitā, problēmas, kas saistītas ar nepatīkamām smakām un vietējās ekosistēmas traucējumiem. Biogāzes ražošana ir viens no tehnoloģiskajiem risinājumiem lauksaimniecībā, kas ļauj ne tikai efektīvi pārstrādāt atkritumus, bet arī radīt siltumenerģiju un elektrību. Turklāt biogāzes ražošanas blakusprodukts – digestāts – kalpo kā augstvērtīgs augsnes mēslojums, kas ir ilgtspējīgāka alternatīva fosilajiem mēslošanas līdzekļiem. Biogāzes ražošana ir būtisks elements aprites ekonomikā. Plūsmas, kas agrāk tika uzskatītas par atkritumiem no rūpniecības, ūdenssaimniecības un lauksaimniecības procesiem, var tikt novirzītas uz biogāzes pārstrādes iekārtām, kur tās tiek pārveidotas par atjaunojamu enerģiju, barības vielām bagātu organisko mēslojumu un jaunām materiāl vielām. Aprites ekonomikas ieviešana, kas balstās uz atjaunošanu un resursu atgūšanu, būs galvenais priekšnosacījums ES virzībai uz oglekļa neitralitāti nākotnē. Lauksaimniecības atlikumu pārveide par pievienotās vērtības produktiem palīdz samazināt emisijas, palielina lauksaimnieku ienākumus un veicina lauku kopienu aktīvu līdzdalību klimata pārmaiņu mazināšanā [15].

Ar biometāna palīdzību Latvijai ir potenciāls aizstāt aptuveni 15 procentus šobrīd patērētās dabasgāzes [16]. Šobrīd valstī biogāzes ražošana, kas balstās uz anaerobo fermentāciju (AD), jau apmierina paredzamo ilgtspējīgas biogāzes ražošanas potenciālu. Lai gan iespējas piegādāt biometānu transporta nozarei ir ierobežotas, dažas no šīm iespējām nodrošina esošais saspīestās dabasgāzes (CNG) uzpildes staciju tīkls [16]. Būtu nepieciešamas atbalsta programmas lopkopības, gaļas un piena rūpniecībai, lai samazinātu tās oglekļa dioksīda emisijas un kopējās lauksaimniecības radītās siltumnīcefekta gāzu (SEG) emisijas. Tas būtu nepieciešams, lai pilnībā izmantotu biometāna ietekmi uz pāreju uz videi nekaitīgāku ekonomiku. Augsti attīstīts dabasgāzes tīkls ir Latvijas priekšrocība. Šis tīkls ļauj efektīvi integrēt biometānu tīklā ar nosacījumu, ka daudzas nelielas AD ražotnes ir koncentrētas ap vienu biometāna attīrīšanas iekārtu. Turklāt biogāzes koģenerācijas elektrostaciju pārveidi biometāna ražošanai var veikt vai nu kā atsevišķus pārstrādes punktus, vai kā grupas ar centralizētām pārstrādes iekārtām, kas atrodas tuvu dabasgāzes cauruļvadiem vai rūpnieciskās izmantošanas vietām. Ņemot vērā izejvielu īpašības, biometāna ražošanas savienošana ar rūpniecisko notekūdeņu attīrīšanas iekārtām var radīt sinerģiju. To varētu panākt, izveidojot īsas piegādes ķēdes, kas ietver biogēno oglekļa dioksīdu un biometāna izmantošanu smagajā transportā vai rūpniecībā. Turklāt digestāta kā reģionāla barības vielu avota izmantošana var uzlabot biometāna ražošanas ilgtspēju [16].

Līdz 2023. gada aprīlim Eiropā darbojās 1322 biometāna ražošanas iekārtas. Salīdzinot šīs 299 jaunās iekārtas ar 2021. gada datiem, to skaits ir pieaudzis par aptuveni trīsdesmit procentiem. Eiropā biometānu ražojošo iekārtu skaits gadu gaitā ir nepārtraukti audzis, un gada izdevumā 483 iekārtas, 2020. gadā - 729 iekārtas, bet 2021. gadā - 1023 iekārtas sasniedza

augstāko punktu. No visa iekārtu skaita Eiropas Biogāzes asociācija (EBA) identificēja 1174 iekārtas, un šīs iekārtas tika attēlotas jaunākajā kartē [17].

Biogāzes sastāvs

Biogāzes būtiskās sastāvdaļas CH_4 un CO_2 tiek uzskatītas par biogāzes piesārņotājiem. Turklāt biogāzes sastāvā ir citi dažādi piesārņotāji. Sērūdeņraža (H_2S) saturs ir no 0,005 līdz 2 %, amonjaka (NH_3) saturs ir mazāks par 1 %, slāpekļa (N_2) saturs ir no 0-2 % līdz 0-4 %, ūdeņraža (H_2) saturs ir no 0-4 %, ūdens tvaiku (H_2O) saturs ir no 5 līdz 10 %, gaistošo organisko savienojumu saturs ir no 0 līdz 0-0,6 %, oglekļa monoksīda (CO) - no 0-0,02 % līdz 1 %, siloksānu - no 0-0,02 % līdz 1 %, skābekļa (O_2) - no 0-1 % [18]. Dažādu gāzu esamību biogāzē, kā arī šo gāzu attiecību nosaka dažādi apstākļi. Viens no faktoriem, kas nosaka sērūdeņraža (H_2S) klātbūtni, ir izmantotais substrāts un tajā esošo olbaltumvielu daudzums. Vēl viens faktors var būt temperatūra bioreaktorā, kas veicina gaistošo organisko savienojumu iztvaikošanu no digestāta. Turklāt anaerobās fermentācijas procesā rodas gāzes, kuru klātbūtne gala produktā nav vēlam, piemēram, amonjaks un ūdeņradis [19].

Ir vairāki faktori, kas veicina to, ka biogāzes sastāvā veidojas konkrētas sastāvdaļas. Oglekļa dioksīds, kas var veidot līdz pat piecdesmit procentiem biogāzes, ir viens no galvenajiem komponentiem, kas veicina biogāzes enerģētiskās vērtības samazināšanos. Anaerobās fermentācijas procesā rodas oglekļa dioksīds, kas darbojas kā elektronu akceptors organismiem, kuri rada metānu. Temperatūra, spiediens un reaktorā esošā šķidrums tilpums ietekmē oglekļa dioksīda daudzumu biogāzē. Temperatūrai paaugstinoties, ūdenī izšķīdušā oglekļa dioksīda daudzums samazinās, tāpēc biogāzē ir lielāks oglekļa dioksīda daudzums, un otrādi. No otras puses, palielinoties spiedienam un šķidrums saturam, samazinās oglekļa dioksīda daudzums biogāzē [20]. Šie faktori biogāzes ražošanā ir rūpīgi jākontrolē, lai optimizētu metāna saturu un vispārējo procesa efektivitāti. Turklāt šo parametru uzraudzība un regulēšana var palīdzēt nodrošināt pastāvīgāku un uzticamāku biogāzes ieguvu.

Kad ārā gaisa temperatūra pazeminās, tas var veicināt cauruļu un savienojumu aizsalšanu. Kā arī, ūdens tvaiku klātbūtne biogāzē var veicināt citu vielu šķīdību. Turklāt tas var veicināt korozīvo savienojumu veidošanos. Ūdens daudzums, kas atrodas biogāzē, ir atkarīgs no izmantotā substrāta mitruma satura, kā arī no reaktora uzstādīšanas temperatūras un spiediena apstākļiem [18].

Sērūdeņraža klātbūtne biogāzē izraisa tērauda iekārtu un cauruļu koroziju. Sērūdeņradis ir kaitīgs metanogēnajiem mikroorganismiem un toksisks savienojums, kuru ieelpojot 0,5 % sērūdeņraža saturošu gaisu, mazāk nekā stundas laikā var iestāties nāve [18]. Nepilnīgas sērūdeņraža sadegšanas rezultātā rodas sēra dioksīda un sēra trioksīda emisijas. Šīs emisijas, nonākot atmosfērā, savienojas ar ūdens tvaikiem, veidojot sērskābi, var izraisīt tā dēvēto skābo lietu. Sērūdeņraža (H_2S) daudzumu biogāzē nosaka substrāta konsistence un proteīnu saturs substrātā. Substrātā, kas galvenokārt ir ciets, H_2S saturs būs mazāks nekā substrātā, kas galvenokārt ir šķidrums [20]. Sakarā ar to, ka tas adsorbējas neatgriezeniski, sērūdeņradi nevar noņemt adsorbcijas procesā [3]. Saskaņā ar Latvijas likumdošanu, dabasgāzes pārvades un sadales sistēmā sērūdeņraža koncentrācija biogāzes ievadīšanai un transportēšanai nedrīkst pārsniegt 7 mg/m^3 . Valsts noteiktais maksimālais sērūdeņraža daudzums, kas var būt biometānā, mēdz atšķirties, piemēram, attiecībā uz Vāciju nav atļauts pārsniegt 5 mg/m^3 robežu.

Sadedzinot biogāzi, siloksāni veido nogulsnes, kas oksidējas, veidojot silīcija dioksīdu (SiO_2). Šīm nogulsnēm piemīt gan siltumizolējošas, gan abrazīvas īpašības. Tās koģenerācijas stacijās var radīt bojājumus gāzturbīnām, samazināt dzinēju kalpošanas laiku un efektivitāti, kā arī izraisīt cita veida dzinēju bojājumus [18]. Nav pilnīgas skaidrības par siloksānu izcelsmi biogāzē. To iespējamā izcelsme ir no substrāta, kas izmantots biogāzes ražošanā, pret putošanās līdzekļi vai citi avoti. Visbiežāk tie atrodami bioreaktoros, kuros kā substrātu izmanto notekūdeņu dūņas. Norma, kas noteikta Eiropas Savienībā siloksānu saturam biogāzē ir $> 0,5$ ppm, ko var panākt attīrot biogāzi no ūdens biogāzes priekš attīrīšanas procesā [21].

Amonjaks, kas ir biogāzes sastāvā, ir toksisks savienojums anaerobajām baktērijām. Tas reaģē ar ūdeni, veidojot spēcīgas skābes, kas var veicināt biogāzes iekārtu koroziju. Sadegšanas laikā no amonjaka rodas NO_x emisijas [18]. Tā kā amonjaks ir gāze, kas šķīst ūdenī, tā koncentrāciju var samazināt biogāzes priekšapstrādes laikā, atdalot ūdeni no biogāzes [21]. To var panākt, izmantojot tādus procesus kā kondensācija vai absorbcija. Samazinot amonjaka saturu biogāzē, var samazināt tās sadedzināšanas kopējo ietekmi uz vidi.

Skābekli bioreaktorā var ievadīt ar substrātu vai sēra savienojumu sadalīšanās procesā. Skābekļa koncentrācija biogāzē parasti ir aptuveni 0,5 % no tilpuma, kas nav pietiekami augsta, lai radītu problēmas dabasgāzes sadales tīklā. Tomēr paaugstināts skābekļa līmenis dabasgāzes pārvades tīklā var radīt sarežģījumus, jo īpaši, ja izmanto pazemes gāzes uzglabāšanas sistēmas. Tāpēc ES šādām situācijām ir noteikusi maksimāli pieļaujamo koncentrāciju 10 ppm, kā norādīts EN 16723-1 [21].

Gaistošie organiskie savienojumi var radīt vairākas problēmas, tostarp iekšdedzes dzinēju bojājumus, toksicitātes riskus un negatīvu ietekmi uz vidi. Halogēnie ogļūdeņraži, kas sadedzināšanas procesā nonāk saskarē ar ūdeni, var veidot skābes, piemēram, fluorūdeņražskābi (HF) un sālsskābi (HCl). Šāds paskābināšanās process var izraisīt iekārtu paātrinātu nolietošanos un veicināt korozijas attīstību uz dažādiem materiāliem un katalītiskajām virsmām, tādējādi būtiski saīsinot to kalpošanas laiku un palielinot uzturēšanas izmaksas [18].

Cietās daļiņas, to abrazīvo īpašību dēļ, var nopietni sabojāt turbīnas, izraisot mehānisku nodilumu un samazinot to efektivitāti. Ja šīs daļiņas uzkrājas gāzes uzglabāšanas tvertnēs vai kompresoros, tās var radīt aizsprostojumus, kas traucē gāzes plūsmu un palielina iekārtu uzturēšanas nepieciešamību. Turklāt mazās cietās daļiņas darbojas kā kondensācijas kodoli, uz kuriem var veidoties ūdens pilieni. Šis kondensāts var vēl vairāk pasliktināt iekārtu darbību, veicinot koroziju un radot papildu izaicinājumus gāzes uzglabāšanas un transportēšanas sistēmās [18].

Lai paplašinātu biogāzes izmantošanas iespējas, ir nepieciešams veikt tās attīrīšanu, kas ir būtisks solis biogāzes kvalitātes uzlabošanā. Sākotnējā posmā biogāze tiek žāvēta, no tās atdalot ūdens tvaikus. Pēc tam seko biogāzes attīrīšana, kuras laikā tiek noņemti sērūdeņradis un citi nevēlami piemaisījumi. Šis attīrīšanas process ne tikai uzlabo biogāzes tīrību. Attiecībā uz tehnoloģijām, kas tiek izmantotas biogāzes un uzlabošanai, pastāv divas galvenās pieejas: fizikāli ķīmiskās un bioloģiskās metodes, Biogāzes uzlabošana palielina tās enerģētisko vērtību, kā to parāda samazinātais sadegšanas siltums. Šīs tehnoloģijas nodrošina dažādus veidus, kā efektīvi attīrīt un uzlabot biogāzi, padarot to piemērotu plašākam pielietojumam un paaugstinot tās enerģētisko potenciālu [3], [18].

Biogāzes uzlabošana

Biometāns ir augstas kvalitātes metāns, kas iegūts, attīrot biogāzi. Tā metāna sastāvs ir vismaz 95 % un pēc uzlabošanas to iespējams izmantot kā dabasgāzes aizstājēju. Metāna saturs neapstrādātā biogāzē parasti ir no 50 % līdz 70 %, savukārt oglekļa dioksīda saturs ir no 30 % līdz 50 % [22], [23]. Biogāzi, kas ir uzlabota, lai tajā būtu līdz pat 95 % metāna, var tieši ievadīt dabasgāzes sistēmā [23], [24]. Biogāzes uzlabošanas metodes ir būtiskas, lai padarītu biogāzi par dzīvotspējīgu enerģijas avotu ar augstāku metāna saturu un samazinātu piesārņojošo vielu klātbūtni. Šo metožu mērķis ir palielināt biogāzes enerģētisko vērtību un atbilstību dažādiem pielietojuma veidiem.

Fizikālā absorbcija ir viena no visbiežāk izmantotajām metodēm, kuras pamatā ir atšķirīgā gāzu šķīdība ūdenī vai citos šķīdinātājos. Šīs tehnoloģijas ietvaros biogāze tiek ievadīta skruberī, kur ūdens vai cits šķīdinātājs izšķīdina CO₂, kamēr metāns, kas ir mazāk šķīstošs, tiek novadīts tālāk [3]. Lai gan šī metode ir vienkārša un salīdzinoši lēta, tās trūkums ir augsts ūdens patēriņš, kas var radīt papildu ekspluatācijas izmaksas, un nepieciešamība pēc ūdens attīrīšanas pēc absorbcijas procesa [25].

Ķīmiskā absorbcija piedāvā augstāku selektivitāti salīdzinājumā ar fizikālo metodi, ļaujot iegūt metānu ar augstāku tīrības pakāpi, izmantojot amīnu vai citus sārmu šķīdumus, lai saistītu CO₂ un H₂S. Lai gan šī metode ir efektīvāka un prasa mazāku šķīdinātāju daudzumu, tai ir arī trūkumi, piemēram, nepieciešamība pēc augstākas temperatūras šķīdinātāju attīrīšanai [25] un augstākas izmaksas, jo izmantotie šķīdinātāji ir dārgāki un bieži vien toksiski [3].

Adsorbcija balstās uz gāzu adsorbciju uz cietiem materiāliem ar lielu virsmas laukumu, piemēram, aktivēto ogli vai zeolītu. Šī metode ir energoefektīva un droša, taču tai ir nepieciešama biogāzes priekšattīrīšana no ūdens un sērūdeņraža, lai izvairītos no neatgriezeniskas adsorbcijas. Viena no metodes ierobežojumiem ir līdz pat 4 % metāna zudumi [3], [26].

Membrānu atdalīšana ir viena no izplatītākajām metodē ES biogāzes uzlabošanai [27], izmantojot daļēji caurlaidīgas membrānas, kas atdala vielas atkarībā no to caurlaidības īpašībām. Šīs tehnoloģijas ir vienkāršas un kompakti uzstādāmas, ar zemām ekspluatācijas izmaksām, taču tām ir augstas investīciju izmaksas, un biogāzi pirms apstrādes nepieciešams attīrīt no ūdens un H₂S [18].

Kriogēnā atdalīšana balstās uz biogāzes komponentu sašķīdināšanu vai sacietēšanu zemās temperatūrās vai augstā spiedienā. Šī metode nodrošina ļoti augstu biometāna tīrību un CO₂ atgūšanu ar augstu tīrības pakāpi, tomēr tai ir nepieciešamas lielas investīcijas un darbības izmaksas, kā arī iepriekšēja biogāzes priekšattīrīšana [26].

Bioloģiskās metodes

Bioloģiskās metodes piedāvā ilgtspējīgu pieeju biogāzes uzlabošanai, izmantojot mikroorganismus, kas spēj pārvērst CO₂ citos biometānā. Šobrīd pārsvarā vēl tikai pētniecības procesā pieejamas ir vairākas biogāzes bioloģiskās uzlabošanas tehnoloģijas, kuras var iedalīt *in-situ*, *ex-situ* un hibrīdajās tehnoloģijās [3], [28]. Šīs metodes var būt *in situ*, kur biogāzes ražošana un uzlabošana notiek vienā reaktorā, vai *ex situ*, kur atsevišķi aprīkojumi tiek uzstādīti jau esošām biogāzes ražotnēm. Hibrīdas tehnoloģijas apvieno abu pieeju priekšrocības.

Bioloģiskās metodes var būt ekonomiski izdevīgas un videi draudzīgas, īpaši, ja ūdeņradis, kas nepieciešams uzlabošanas procesam, tiek iegūts no atjaunojamiem energoresursiem.

Ex-situ tehnoloģiju priekšrocība ir tā, ka biogāzes uzlabošanas iekārtas ir iespējams integrēt jau esošajās biogāzes ražotnēs. Šādā *ex-situ* reaktorā ir iespējams arī pievienot ieejošās gāzes plūsmai papildu CO₂, kas iegūts un atdalīts citos rūpnieciskos procesos [18]. Turklāt *ex situ* reaktoros var pielāgot dažādas darbības stratēģijas, piemēram, uzstādot H₂ difūzeri, kas ievērojami palielina gāzes un šķidrums masas pārnese efektivitāti, vai piepildot reaktorus ar īpašiem filtrmateriāliem, kas imobilizē mikroorganismus un nodrošina tiešu bioloģiskā katalizatora saskari ar gāzi [29]. *Ex situ* reaktoriem raksturīga lielāka efektivitāte un stabilitāte, lai gan ir nepieciešams ilgāks laiks, lai mikroorganismi pielāgotos un nostabilizētos [18], [29].

Svarīgākais bioloģisko biogāzes uzlabošanas tehnoloģiju ieguvums ir tas, ka CO₂ netiek vienkārši atdalīts vai absorbēts, bet gan pārvērsts enerģiju saturošos vai augstas pievienotās vērtības produktos, veicinot ilgtspējīgu un bioloģisko aprites ekonomiku. Tas ir īpaši efektīvi, ja biogāzes uzlabošanas procesā izmantotais ūdeņradis ir iegūts no atjaunojamiem energoresursiem.

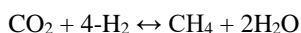
Tradicionālais biogāzes attīršanas process ietver fizikāli ķīmisko paņēmieni izmantošanu, kas var būt gan energoietilpīgi, gan dārgi. Tāpēc jaunu biotehnoloģiju metožu ieviešana sola ievērojami samazināt gan enerģijas patēriņu, gan izdevumus, kas saistīti ar biogāzes attīršanu [30]. Biometanizācija (bioloģiskā metāna uzlabošana) ir ļoti daudzsoļa metode biogāzes kvalitātes uzlabošanai. Tā ietver mikroorganismu izmantošanu ūdeņražā un oglekļa dioksīda pārvēršanai metānā [31]. Šī metode piedāvā videi draudzīgu organiskās biomasas pārstrādes iespēju. Tā var apmierināt steidzamo pieprasījumu pēc enerģētiskās neatkarības, un to var ieviest enerģijas pārvēršanas gāzēs sistēmās kā atjaunojamās enerģijas uzkrāšanas tehnoloģiju [32], [33]. Lai līdz minimumam samazinātu biogāzes ražošanas izmaksas, ir nepieciešams, lai tehnoloģijas sasniegtu optimālu efektivitāti, vienlaikus patērējot pēc iespējas mazāk enerģijas biogāzes pārstrādes procesā. Par ļoti daudzsoļu biometanizācijas tehnoloģiju ir atzīti *ex situ* apsmidzināmo biofiltru reaktori [3], [34]. Šajos reaktoros esošais filtrmateriāls ir būtisks, lai radītu labvēlīgu vidi mikroorganismu attīstībai un palielinātu metanoģenēzes efektivitāti. Tiek pētītas dažādas materiālu paaudzes un sastāvi, tomēr ir vajadzīgi turpmāki ekoloģiski un ekonomiski efektīvi risinājumi [35]. Jaunās biogāzes uzlabošanas tehnoloģijas, kas šobrīd tiek pētītas un atrodas izmēģinājumu fāzē, liecina par potenciālu nākotnes ilgtspējīgas enerģijas ražošanā. Lai gan pastāv pierādītas un plaši izmantotas tehnoloģijas, pašreizējie centieni ir vērsti uz tehnisko un ekonomisko izaicinājumu risināšanu, uzsverot inovatīvu risinājumu nepieciešamību šajā jomā. Bioloģiskā biogāzes uzlabošana, kas sola lielāku metāna iznākumu, zemākas enerģijas prasības un izvairīšanos no dārgu ķīmisku vielu izmantošanas, ir nozīmīgs faktors šajā kontekstā [36].

Enerģijas pārveide gāzē

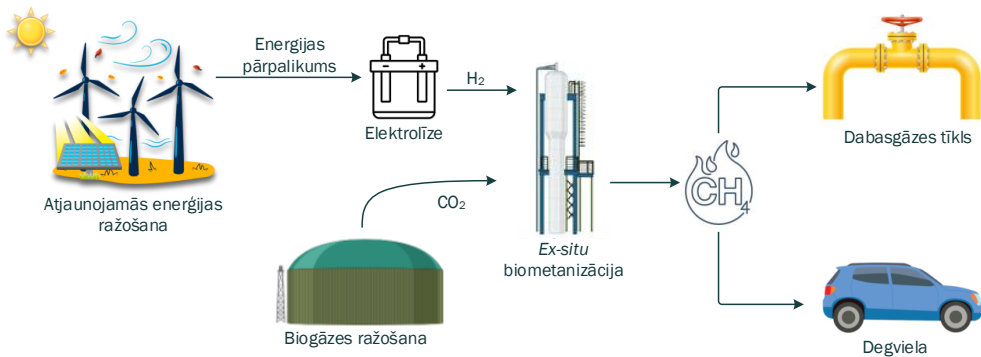
Bioloģiskās biogāzes attīrīšanas tehnoloģijas galvenā priekšrocība ir oglekļa dioksīda pārveidošana vērtīgos produktos, kas tiek veikta ar saudzīgu efektīvu ekspluatāciju. Šis process ievērojami veicina ilgtspējīgas bioekonomikas un aprites ekonomikas attīstību [3]. Bioloģiskā metanizācija, kas bieži tiek dēvēta arī par biometanizāciju, ir perspektīva tehnoloģija biogāzes kvalitātes uzlabošanai. Šajā procesā hidrogenotrofie mikroorganismi izmanto oglekļa dioksīdu no biogāzes un papildu ūdeņradi, lai ražotu biometānu. Tomēr jāņem vērā, ka šis uzlabotais biogāzes process prasa ievērojamu enerģijas patēriņu, jo kā izejviela tiek izmantots ūdeņradis [37].

Lai nodrošinātu šīs pieejas ilgtspējību, procesā izmantotajam ūdeņradim ir jābūt iegūtam no atjaunojamiem avotiem. Ūdeņradi var ražot ar elektrolīzes palīdzību, izmantojot elektroenerģiju, kas iegūta no saules vai vēja enerģijas pārpalikuma, kas tiek ražots ārpus maksimālā pieprasījuma periodiem [37], [38]. Biometāna ražošanas izmaksas šajā sistēmā ir atkarīgas no biometanizācijas procesā izmantotā ūdeņraža izmaksām [39]. Ja ir pieejams atjaunojamās enerģijas pārpalikums, to var izmantot biogāzes uzlabošanai, padarot biometanizāciju par enerģijas uzkrāšanas veidu [40]. Šo pieeju pazīst kā "*Power to Gas*" koncepciju jeb enerģijas pārveide gāzē koncepts (*PtoG*) [41]. Eiropā darbojas vairākas demonstrācijas iekārtas, lai pierādītu šīs tehnoloģijas dzīvotspēju, un prognozē, ka katalītiskā metanizācija būs ļoti perspektīva biogāzes iekārtām tuvākajā nākotnē [36].

Metanogēno mikroorganismu izmantošana bioloģiskajā ūdeņraža metanizācijā var tikt realizēta divos dažādos veidos. Viens veids ir *in situ* sistēma [42], kurā biometanizācijas process norit anaerobā fermentatora tvertnē, kur organiskie materiāli piemērotos apstākļos tiek pārvērsti biogāzē [43]. Otrais veids ir *ex situ* sistēma, kurai biometanizācijas procesam tiek izmantots atsevišķs, ārpus fermentatora esošs reaktors [44]. Biometanizācijas procesā galvenā ķīmiskā reakcija ir pazīstama kā Sabatjē reakcija:



Šajā reakcijā molekulārais ūdeņradis un oglekļa dioksīds tiek pārveidoti par metānu. Oglekļa dioksīds šajā procesā darbojas kā izejmateriāls, kas tiek izmantots metāna veidošanā. Tādā veidā biogāzi, kas sākotnēji satur 30-50 % oglekļa dioksīda, var pārveidot par biometānu. Metanogēni ir mikroorganismi, kas spēj vielmaiņas procesā pārvērst ūdeņradi par metānu darbojas kā katalizatori šajā reakcijā. Šos mikroorganismus, kas ir atbildīgi par šo reakciju, sauc par hidrogenotrofiem metanogēniem, un tie galvenokārt sastopami anaerobā vidē [45]. 1.1 attēlā ir attēlota *PtoG* koncepcijas shēma, kurā izmanto *ex-situ* bioreaktora sistēmu.



1.1. att. Enerģijas pārveide gāzē.

Ex-situ biometanizāciju var veikt, pielietojot dažādus reaktoru veidus, piemēram, apsmidzināmo biofiltru reaktorus [4], [46], nepārtraukti maisāmos tvertnes reaktorus [47], fiksēta slāņa reaktorus [48], bioplēves “*plug-flow*” reaktorus [49] un citus bioreaktoru tipus [50], [51]. *Ex situ* tehnoloģijām ir daudz priekšrocību. *Ex situ* sistēmas tehnoloģiskie risinājumi piedāvā daudzas priekšrocības. Rūpniecisko oglekļa dioksīdu var viegli no ārpusē ievadīt *ex-situ* reaktorā biometanizācijas laikā, lai atbalstītu hidrogenotrofisko metanoģenēzi. Tehnoloģiskie risinājumi nodrošina CO₂ izmantošanu biogāzes attīrīšanā, kur tas tiek pārveidots par biometānu. Tomēr ārējās bioreaktoru sistēmās kā substrātus var izmantot tikai tādas gāzes kā H₂ un CO₂, kas fermentācijas procesā kalpo kā enerģijas avotu [52].

Lai maksimāli palielinātu gāzu un šķidrumu mijiedarbības laiku un veicinātu bioplēves izplatību, ir būtiski nodrošināt efektīvas gāzu difūzijas sistēmas un pielāgotus biofiltru izkārtojuma. Bioplēves veidošanās veicināšana var uzlabot metāna ražošanas efektivitāti [53]. Apsmidzināmo biofiltru reaktoru izmantošana metanizācijā ir daudzsolīgs biotehnoloģijas pielietojums. Šajā procesā hidrogenotrofie metanoģēni tiek imobilizēti uz reaktorā izmantotā materiāla [5]. Mikroorganismu imobilizācija var uzlabot substrāta pārveides efektivitāti, samazināt aiztures laiku un minimizēt mikrobioloģiskā piesārņojuma risku. Salīdzinot ar maisīšanas reaktoriem, šādi mikroorganismi ir izturīgāki pret bīdes spriegumiem un var tikt pārstrādāti, tādējādi samazinot ar procesu saistītās izmaksas [54]. Bez imobilizācijas mikroorganismi ir pakļauti izskalošanās riskam, kas var izraisīt procesa nestabilitāti un samazinātu biometāna ražošanu [55]. Reaktorā esošo filtrmateriālu īpašībām un to ietekmei uz apsmidzināmo biofiltru reaktoru sistēmu ir būtiska loma biometanizācijas procesa optimizēšanā [54]. Materiālu dažādās īpašības var palīdzēt konfigurēt apsmidzināmo biofiltru reaktorus, lai nodrošinātu optimālus apstākļus, kas piemēroti biometanizācijas procesam.

Enerģijas pārveide gāzē (*PtoG*) tehnoloģija ir metode, kura tiek ražota gāzveida degviela izmantojot elektrolīzes procesus, un kurā tiek izmantota atjaunojamā vai pārpalikusi elektroenerģija, lai ar elektrolīzes procesu ražotu gāzveida degvielu. Parasti *PtoG* sistēmās iegūst ūdeņradi, tomēr pastāv arī sistēmas, kurās, izmantojot koelektrolīzi vai cietā oksīda degvielas elementus (SOFC), tieši tiek ražota sintēzes gāze vai metāns [56]. Iegūto ūdeņradi

var izmantot kā enerģijas nesēju (*Power-to-Hydrogen*) vai arī pielietot divpakāpju un trīspakāpju sistēmās, lai ražotu vai uzlabotu dažādas ķīmiskās vielas un enerģētiskās gāze.

PtoG koncepts tika ieviests pirmo reizi 1994. gadā Japānā, pateicoties Koji Hashimoto pētījumiem, kurus veicināja problēmas, kas saistītas ar elektroenerģijas transportēšanu lielos attālumos, tādējādi veicinot jaunu enerģijas nesēju attīstību [57]. Sākotnējais *PtoG* koncepts paredzēja metāna ražošanu, izmantojot elektrolīzi un Sabatjē reakciju, lai nodrošinātu atjaunīgās elektroenerģijas izplatīšanu, neizmantojot jaunu infrastruktūru vai alternatīvas sadedzināšanas iekārtas. 2009. gadā *PtoG* tika attīstīts kā risinājums atjaunīgās enerģijas pārpalikuma uzkrāšanai un uzglabāšanai gāzveida degvielas veidā. Atjaunīgās enerģijas ražošana ir pakļauta svārstībām un nenoteiktībai, radot nesakritības starp pieprasījumu un piedāvājumu, kas var apgrūtināt infrastruktūru un ietekmēt tīkla drošību un stabilitāti. Pašreizējās enerģijas uzglabāšanas sistēmas nespēj nodrošināt pietiekamu jaudu, turklāt elektroenerģijas uzglabāšanas izmaksas ir augstas [28], [57].

Enerģētikas sektorā ūdeņradis darbojas kā enerģijas pārnēsējs, kas pārvieto enerģiju no viena punkta uz citu, nevis tiešs enerģijas avots. To var iegūt dažādos veidos, atkarībā no nepieciešamā ūdeņraža apjoma, tīrības līmeņa, pieejamajiem resursiem un izmaksām. Pašlaik lielākā daļa ūdeņraža tiek ražota no dabasgāzes, izmantojot tvaika reformēšanas procesu, kurā niķeļa katalizatora klātbūtnē metāna molekulas tiek sadalītas, veidojot oglekļa monoksīdu un ūdeņradi endotermiskas reakcijas ceļā. Smagāku ogļūdeņražu sadalīšanai tiek izmantota daļēji oksidācija, kurā degvielas un gaisa maisījums tiek daļēji sadedzināts, iegūstot sintēzes gāzi. Cietos fosilos kurināmos var pārstrādāt gazifikācijas procesā, bet šķidros - pirolīzes procesā. Visi šie procesi šķeļ ogļūdeņražu saites, radot ūdeņradi ar noteiktu koncentrāciju un tīrības pakāpi, tomēr ūdeņraža ražošana no neatjaunojamiem resursiem veicina papildu oglekļa emisijas [58].

Ūdeņradi var iegūt ar elektrolīzes palīdzību, kurā elektriskā strāva sadala ūdens molekulas, veidojot hidroksīdjonus (OH⁻) pie katoda un ūdeņraža jonus (H⁺) pie anoda. Lai gan šī metode pašlaik ir enerģijas ziņā maz efektīva, attīstoties elektrolīzes tehnoloģijām, iespējams ievērojami uzlabot tās efektivitāti. Ūdens sadalīšanu var veikt arī termokīmiski (termolīzes procesā), sasniedzot ļoti augstu temperatūru (aptuveni 3000 °C), ko var iegūt kodolenerģijas ražošanas procesā vai saules elektrostacijās. Pats elektrolīzes process nerada oglekļa emisijas, taču tās var rasties atkarībā no izmantotās elektroenerģijas avota, piemēram, ja elektrība tiek ražota, dedzinot degslānekli Igaunijā, vai arī hidroelektrostacijās Latvijā. Bioūdeņradi var iegūt arī bioloģisko procesu rezultātā, piemēram, biofotolīzē, kur Saules gaisma un ūdens tiek izmantoti ūdeņraža iegūšanai, iesaistot zaļās aļģes un cianobaktērijas. Anaerobās baktērijas tiek izmantotas bezskābekļa fermentācijas procesos, lai iegūtu ūdeņradi [58].

Ūdeņradi var uzglabāt kā augsta spiediena gāzi, kriogēnu (zemas temperatūras) šķidrums vai cietā veidā, izmantojot metālu hidrīdus. Uzglabāšanas laikā, īpaši temperatūras svārstību gadījumā, daļa šķidrā ūdeņraža var iztvaikot, tāpēc ir nepieciešamas labi izolētas tvertnes. Ilgstošai uzglabāšanai var izmantot pazemes gāzes krātuves. Ūdeņraža transportēšanai nepieciešamās enerģijas apjoms ir svarīgs faktors, lai izvērtētu, kādā formā ražošana ir visefektīvākā. Transportējot ūdeņradi lielos attālumos, izdevīgāk to ir sašķidrināt. Ūdeņraža transportēšanas principi ir līdzīgi dabasgāzes un benzīna pārvadāšanai un uzglabāšanai,

izmantojot gāzes balonus, cisternas un tvertnes ar dubultām sienām un izolācijas pildījumu. Ņemot vērā ūdeņraža gāzes zemo blīvumu, tā transportēšanai pa caurulēm nepieciešama lielāka enerģija salīdzinājumā ar dabasgāzes transportu [58].

Tiek pētītas dažādas H₂ uzglabāšanas iespējas, no kurām daudzas koncentrējas uz vietēji ražotā ūdeņraža pārveidi atpakaļ elektroenerģijā, taču daži projekti ietver arī ūdeņraža sajaukšanu ar dabasgāzi. Šī risinājuma pievilcību nosaka vairāki apsvērumi par dabasgāzes tīkla potenciālu nodrošināt ilgtermiņa un liela mēroga enerģijas uzglabāšanas jaudas. Piemēram, ievadot tīklā 1 % no gada laikā saražotā ūdeņraža, uzkrātā elektroenerģija atsevišķās valstīs var pārsniegt 10 % no kopējā vēja un saules enerģijas ražošanas apjoma, kas ir būtisks solis, lai mazinātu lielo vēja parku ražošanas nestabilitāti [59].

Lai enerģiju pārvērstu gāzē, ir nepieciešams oglekļa avots, piemēram, CO vai CO₂. Literatūrā plaši apskatītas oglekļa dioksīda uztveršanas un uzglabāšanas tehnoloģijas [60]. Šīs tehnoloģijas var būtiski ietekmēt klimatu tikai tad, ja oglekļa uztveršana notiek no lieliem stacionāriem CO₂ avotiem, piemēram, elektrostacijām, naftas pārstrādes rūpnīcām, kā arī dzelzs, tērauda un cementa rūpnīcām. Rūpniecībā radītais CO₂ ir viens no lielākajiem stacionāriem CO₂ avotiem pasaulē. Lai izmantotu šo rūpniecības procesā radīto CO₂ biometanizācijā, būtu nepieciešama CO₂ uztveršana un attīrīšana no sēra piemaisījumiem. Tomēr CO₂ uztveršana šajās rūpnīcās samazina to energoefektivitāti un būtiski palielina izmaksas.

Līdz ar to *PtoG* sistēmām nepieciešami mazāki oglekļa avoti – biogāzes ražotnes, kas, lai arī ir salīdzinoši nelieli oglekļa avoti, var uzglabāt vairākus megavatus enerģijas, izmantojot *PtoG* procesa algoritmu. Biogāzi var iepilūdināt biometanizācijas reaktorā pēc piemaisījumu noņemšanas, vai arī var izmantot CO₂, kas atdalīts biogāzes fizikāli ķīmiskajā attīrīšanas procesā. Galvenās biogāzes priekšrocības kā *PtoG* ķēdes sastāvdaļai ir zemas gāzes attīrīšanas izmaksas un iespēja izmantot metanizācijas procesā radīto siltumu un elektrolīzes radīto skābekli. Papildus oglekļa avots varētu būt biomasas gazifikācija. Laikā, kad nav pieejams lieks elektroenerģijas daudzums, metanizācija var tikt veikta tikai ar sintēzes gāzi, kas ievērojami palielina metanizācijas reaktora pilnas slodzes stundas. Tomēr, tā kā pašlaik pastāv tikai dažas biomasas gazifikācijas iekārtas, šī procesa ķēde vēl nav plaši pieejama kā oglekļa avots lielākajā daļā valstu. Relatīvi tīras CO₂ plūsmas rodas dažādos rūpnieciskos un degvielas ražošanas procesos, taču daži no šiem avotiem ir saistīti ar fosilā kurināmā izmantošanu, piemēram, dabasgāzes pārstrāde, gazifikācija, ogļu sašķīdināšana, etanola ražošana un etilēnoksīda ražošana. Šādu tīru CO₂ avotu pieejamība ir atkarīga no katras valsts specifikas [33].

UZLABOTAS BIOGĀZES IZMANTOŠANAS IESPĒJAS

Tehniski uzlabotai biogāzei ir daudzveidīgas izmantošanas iespējas, tomēr praktiskie biometāna izmantošanas risinājumi ir cieši saistīti ar vietējiem apstākļiem, piemēram, gāzes pārvades infrastruktūras attīstības līmeni reģionā. Līdz šim biogāzes uzlabošana nav kļuvusi par izdevīgu biznesa modeli, jo biogāzes uzlabošanas izmaksas ir lielākas, nekā dabasgāzes tirgus cena, kas bieži ir bieži bijusi zemāka, Tas radījusi nepieciešamību pēc subsīdiju iesaistes šīs tehnoloģijas attīstībā. Piemēram, Vācijā aptuveni 85 % no saražotā biometāna tiek izmantoti

koģenerācijas stacijās, jo vietējā likumdošana paredz subsīdijas, kas padara biogāzes uzlabošanu ekonomiski pievilcīgu un konkurētspējīgu [2]. Biometāna izmantošana koģenerācijā ir videi draudzīgāka alternatīva salīdzinājumā ar dabasgāzi, jo tā ļauj izlīdzināt elektroenerģijas pieprasījumu un nodrošināt stabilu enerģijas piegādi, ņemot vērā vēja un saules enerģijas ražošanas svārstības. Tomēr, lai biometāna izmantošana koģenerācijas procesā būtu efektīva, ir būtiski, lai koģenerācijas stacija atrastos tuvu teritorijai, kur nepieciešama siltumapgāde, jo tas nodrošina optimālu enerģijas izmantošanu un samazina transportēšanas izmaksas [2].

Teritorijās, kurās ir labi attīstīta gāzes pārvades infrastruktūra, pastāv iespēja ievadīt uzlabotu biogāzi tieši gāzes tīklā. Biometāns, kad tas ir pievienots gāzes tīklam, praktiski nodrošina tādas pašas izmantošanas iespējas kā dabasgāze. Tomēr jāuzsver, ka biometāns ir atjaunojams resurss, un tā izmantošana var būt ne tikai videi draudzīgāka, bet arī ekonomiski izdevīgāka, īpaši ņemot vērā siltumnīcefekta gāzu (SEG) emisiju samazinājumu, kas saistīts ar biometāna ražošanu un patēriņu. Šādā veidā biometāns var piedāvāt ilgtermiņa ieguvumus gan vides, gan ekonomiskajā kontekstā, veicinot ilgtspējīgu enerģijas izmantošanu. Lai biometāns varētu tikt pārvadīts pa gāzes tīklu, tam ir jāatbilst iepriekš noteiktiem gāzes standartiem attiecībā uz spiedienu, sastāvu un enerģētisko vērtību, kurus iespējams regulēt gāzes padeves stacijās. Dažkārt var rasties situācija, kurā nepieciešams pievienot propānu, lai paaugstinātu biometāna enerģētisko vērtību. Šāds solis var samazināt siltumnīcefekta gāzu ietaupījumus un vienlaikus palielināt biometāna izmantošanas izmaksas [61]. Tādēļ ir būtiski ņemt vērā biometāna paredzēto izmantošanas veidu, izvēloties piemērotāko biogāzes uzlabošanas metodi.

Tīklā pievadīto biometānu var efektīvi izmantot siltumapgādes nodrošināšanai, piedāvājot vairākas priekšrocības: 1) iespēju izmantot biometānu neatkarīgi no tā ražošanas vietas un laika, tādējādi palielinot tā izmantošanas efektivitāti un ilgtspējību; 2) esošo gāzes katlu un siltuma sistēmu pielietojumu; 3) iespēju izmantot esošo infrastruktūru. Nākotnes attīstības scenāriji liecina, ka biometāna izmantošana siltumapgādē varētu būt ekonomiski izdevīgāka nekā siltumapgādes sektora elektrifikācija. Tomēr, ņemot vērā, ka biomasa var tikt izmantota arī citu nozaru vajadzībām, piemēram, augstas pievienotās vērtības produktu ražošanā, kas varētu nodrošināt lielāku peļņu, siltumapgādei bieži tiek ieteikts izmantot siltumsūkņus [2].

Biometāns var tikt efektīvi izmantots transporta nozarē, kalpojot kā degviela gan vieglajiem, gan smagajiem transportlīdzekļiem, piedāvājot zemu emisiju alternatīvu tradicionālajām fosilajām degvielām, piemēram, dīzeļdegvielai un benzīnam. Biometāns var tikt saspiests un uzglabāts līdzīgi kā saspiestā dabasgāze (CNG) vai sašķidrinātā dabasgāze (LNG). Tā integrēšana transporta nozarē ir salīdzinoši vienkārša, jo iespējams izmantot jau esošo dabasgāzes uzpildes infrastruktūru. CNG un LNG uzpildes stacijas var bez būtiskām izmaiņām tikt pielāgotas biometāna izplatīšanai, kas ļauj samazināt nepieciešamību pēc lieliem ieguldījumiem jaunā infrastruktūrā. Šāda pieeja jau tiek veiksmīgi izmantota vairākās Eiropas valstīs, piemēram, Vācijā, Čehijā, Zviedrijā, Itālijā, un Nīderlandē [2], [62]. Biometāna izmantošanu transporta sektorā var būtiski veicināt labvēlīgai noskaņota politikas vide, piemēram, nodokļu atvieglojumi un subsīdijas un nodokļu atvieglojumi, kas paredzēti atjaunīgās degvielas izmantošanai. Tāpat biometāna loma transportā būs atkarīga no saspiestās

dabasgāzes (CNG) transportlīdzekļu izplatības un tehnoloģiskās attīstības, kas radīs nepieciešamo infrastruktūru un pieprasījumu pēc šī veida degvielas [63].

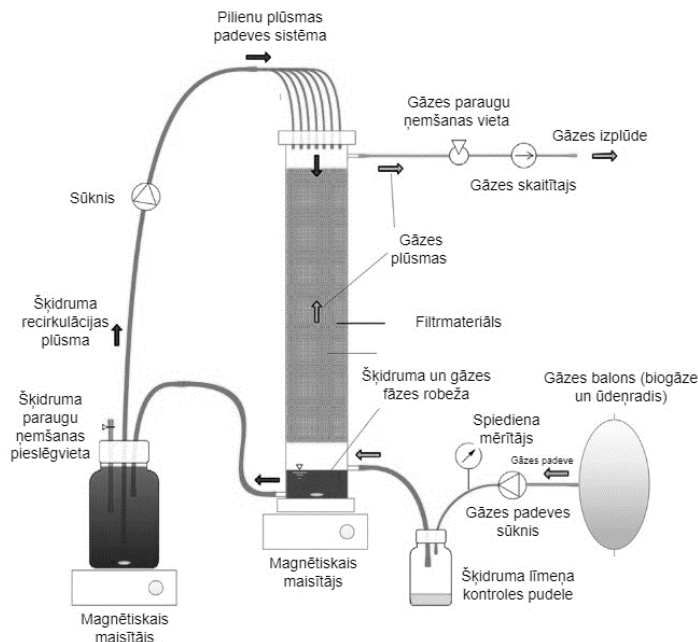
Fizikālķīmiskās biogāzes uzlabošanas metodes sniedz arī netiešus ieguvumus, piemēram, iespēju izmantot atdalīto CO₂ citos rūpnieciskos procesos. Parasti šis atdalītais CO₂ tiek izlaists atmosfērā, taču tā atkārtota izmantošana palīdz samazināt siltumnīcefekta gāzu emisijas un fosilā CO₂ ražošanu. CO₂ var izmantot sausā ledus ražošanai, kas ir svarīgs resurss pārtikas, ķīmijas un farmācijas nozarēs. Turklāt to var izmantot arī kosmētikas, augstvērtīgu ķīmikāliju un vaska ražošanā, kā arī sintētiskās degvielas ražošanā. Uzlabotu biogāzi var izmantot ūdeņraža ražošanai, izmantojot tvaika pārveidošanas tehnoloģiju, kurā ogļūdeņraži un ūdens tiek pārvērsti ūdeņradī un oglekļa monoksīdā [2].

Biometāna izmantošanas rentabilitāte nākotnē varētu pieaugt, ja palielināsies dabasgāzes cenas, tiks paaugstinātas CO₂ emisiju cenas vai tiks ieviesta "zaļās" gāzes sertifikācijas sistēma [2]. Veicot tehniski ekonomisko analīzi, kurā tika novērtēta Dānijas biometanizācijas staciju ekonomiskā dzīvotspēja un ilgtspējība, tika secināts, ka būtisks faktors, kas ietekmē rentabilitāti, ir ūdeņraža cena. Inovāciju ieviešana un globālu stratēģiju izstrāde, kas samazinātu ūdeņraža ražošanas izmaksas, varētu padarīt ūdeņradi ekonomiski izdevīgāku, tādējādi uzlabojot arī biometanizācijas rentabilitāti [64].

APSMIDZINAMO BIOFILTRU REAKTORI

Pamatojoties uz neseniem pētījumiem par *ex-situ* biometanizācijas tehnoloģiju izstrādi [4], [34], apsmidzināmie biofiltru reaktori ir izrādījušies īpaši efektīvi biometanizācijas procesā. Viens no būtiskākajiem aspektiem, kas padara apsmidzināmos biofiltrus efektīvus, ir to spēja nodrošināt plašu virsmas laukumu bioplēves veidošanai. Tas veicina lielāku metāna ražošanas efektivitāti salīdzinājumā ar citiem reaktoru veidiem [65].

Šāda veida reaktors izmanto speciālu filtmateriālu, kas kalpo kā atbalsts bioplēves veidošanai un uzlabo gāzes pārvēršanu šķidrumā, veicinot stabilu un efektīvu substrāta pārvēršanu. Pateicoties lielajam biofiltra virsmas laukumam, iespējams uzturēt zemu gāzes un šķidruma plūsmas ātrumu, kas ir kritisks efektīvai CH₄ ražošanai. Recirkulējot fermentācijas šķidrumu, var nodrošināt ilgstošu un produktīvu metanizācijas procesu. Burkhardt et.al. veiktā pētījumā pierādīja, ka veiksmīga ūdeņraža un oglekļa dioksīda biometanizācija apsmidzināmo biofiltru reaktorā ir sasniedzama, izmantojot anaerobās notekūdeņu dūņas kā inokulātu, apstiprinot šī reaktora dizaina potenciālu [46].



1.2. att. Apsmidzināmo biofiltru reaktora shematisks attēlojums [66].

Apsmidzināmo biofiltru reaktoru izmantošana biometanizācijā, kur galvenais enerģijas avots ir ūdeņradis, ir plaši pētīta dažādos eksperimentālos apstākļos. Pētījumos ar trīskāršā slāņa reaktoriem ir izdevies panākt ļoti augstu biometāna tīrību, kas galaproduktā pārsniedz 98 % [4]. Šāda veida reaktori ir izmantoti arī sintēzes biometanizācijas procesos, kur tie uzrādīja ne tikai augstu produktivitāti, bet arī ievērojamu efektivitāti konversijas procesos, pārvēršot ūdeņradi un oglekļa dioksīdu par biometānu. Šīs tehnoloģijas piedāvā daudzsoļus risinājumus ilgtspējīgai enerģijas ražošanai, īpaši ņemot vērā augsto biometāna tīrības līmeni un efektīvu resursu izmantošanu [67]. Tiek veikti padziļināti pētījumi, lai identificētu optimālos parametrus biometanizācijas procesu maksimizēšanai. Šie pētījumi ietver eksperimentus ar dažādiem plūsmas ātrumiem, pH līmeņiem, spiediena apstākļiem un gāzes-šķidruma masas pārnese efektivitāti. Turklāt tiek testēts reakcijas ilgums un analizētas dažādas reaktora konfigurācijas, lai noteiktu, kura no tām nodrošina visaugstāko metāna ražošanas efektivitāti [24], [51], [66], [68].

Šī tehnoloģija ir kļuvusi par vienu no inovatīvākajām pieejām biogāzes uzlabošanā, izceļoties ar ievērojamu enerģijas patēriņa samazinājumu. Apsmidzināmo biofiltru reaktori efektīvi novērš nepieciešamību pēc šķidrās fāzes maisīšanas un disperģēšanas, tā vietā enerģiju izmantojot, lai pārvietotu fermentācijas šķidrumu uz filtra reaktora augšdaļu, kur tas tiek vienmērīgi izkliedēts virs pildījuma materiāla [47]. Šis filtrs sastāv no īpaša iepakojuma materiāla un hidrogenotrofiem metanogēniem, mikroorganismiem, kas būtiski ietekmē metāna ražošanu. Filtrmateriālu īpašībām ir kritiska loma, jo tās nodrošina nepieciešamo atbalstu bioplēves veidošanai, kas veicina baktēriju augšanu. Piemērota filtrmateriāla izvēle

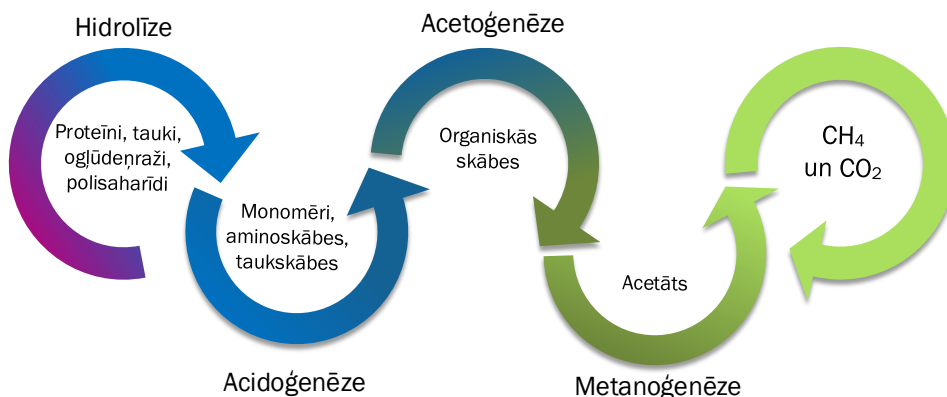
apsmidzināmā biofiltra reaktoram ir būtisks projektēšanas elements, kas būtiski ietekmē hidrogenotrofo metanoģēnu bioplēves attīstību [69]. Tomēr šāda materiāla testēšana apsmidzināmā biofiltra reaktorā, kas darbojas nepārtraukti, prasa ievērojamus laika un resursu ieguldījumus [65].

Apsmidzināmo biofiltru reaktorā filtrmateriāla galvenais uzdevums ir veicināt mikroorganismu un substrāta efektīvu mijiedarbību, tādējādi nodrošinot augstu metāna ražošanas koncentrāciju [69], [70]. Lai veicinātu mikroorganismu pieķeršanos, biofiltrus tiek palielināts iepakojuma materiāla virsmas laukums, kas ievērojami paātrina metanizācijas procesu. Imobilizējot mikroorganismus uz iepakojuma materiāla, tiek stabilizēts vides pH, novēršot mikroorganismu zudumus un pagarinot to darbības laiku, kas nodrošina nepārtrauktu un efektīvu metanizācijas procesu [54].

HIDROGENOTROFĀ METANOĢENĒZE

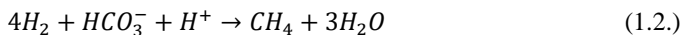
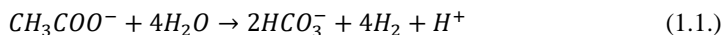
Metanoģenēze ir biogāzes ražošanas procesa pēdējais posms, kurā tiek ražots metāns un oglekļa dioksīds. 1.3. attēlā ir parādīti visi anaerobajā fermentācijā notiekošie procesi, kas ir hidrolīze, acidoģenēze, acetoģenēze un metanoģenēze. Pēdējā posmā anaerobās fermentācijas ceļā iegūtās organiskās skābes, alkoholi un citi savienojumi tiek sadalīti CO_2 , H_2 un etiķskābē anaerobās oksidācijas rezultātā. Ir ļoti svarīgi uzturēt zemu ūdeņraža parciālspliedienu, lai nodrošinātu efektīvu propionāta noārdīšanos, ko veic propionātu oksidējošie mikroorganismi. Šie mikroorganismi nevar iegūt nepieciešamo enerģiju augšanai, ja ūdeņraža spiediens ir pārāk augsts. Parastā anaerobās fermentācijas iekārtā ūdeņraža parciālspliediens tiek uzturēts zemā līmenī, jo saražotais ūdeņradis tiek nekavējoties patērēts metanoģēno arheju darbības rezultātā, un šie mikroorganismi spēj labi augt arī pie paaugstināta spiediena. Tādēļ, izvēloties *in-situ* reaktora konfigurāciju, ir svarīgi nodrošināt, lai viss ievadītais ūdeņradis tiktu pārvērsts metānā, jo nepietiekama ūdeņraža pārveide var izjaukt reaktora līdzsvaru un pat apturēt tā darbību [25], [28]. Bioloģiskā metanizācija izmanto Sabatjē reakciju, ko katalizē specifiski *Methanothermobacter* ģints arheji, kas spēj pārvērst H_2 un CO_2 par CH_4 , radot ūdeni kā blakusproduktu. Lai gan bioloģiskā metanizācija ir videi draudzīga, baktēriju un aļģu fermentācijas izmantošana CO_2 noņemšanai ir viens no videi draudzīgākajiem procesiem, taču bioloģiskie procesi ir sarežģīti. Mikroaļģu izmantošana var vienlaikus kalpot gan notekūdeņu attīrīšanai, gan biogāzes uzlabošanai, padarot šo pieeju īpaši videi draudzīgu.

Anaerobās oksidācijas procesā iegūtās vielas tiek izmantotas metāna ražojošo organismu darbībā. Atkarībā no tā, kāds savienojums tiek izmantots kā izejmateriāls metāna ražošanai — ūdeņradis vai acetāts — metanoģenēzi var iedalīt hidrogenotrofajā vai acetoklastiskajā metanoģenēzē.

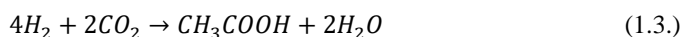


1.3. att. Organisko vielu noārdīšanās reakcijas biogāzes ražošanas iekārtā.

Acetāts acetoklastiskās metanoģenēzes procesā var tikt tieši sadalīts CH₄ un CO₂ molekulās, bet tas var arī vispirms tikt pārveidots H₂ un CO₂ sintropiskas acetāta oksidācijas ceļā (vienādojums 1.1.), un tikai pēc tam pārvērsts par metānu (vienādojums 1.2.) [28].

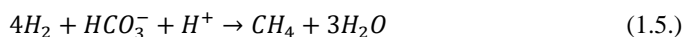


Var norisināties arī pretējs process, kurā ūdeņradis tiek oksidēts ar CO₂, veidojot etiķskābi (vienādojums 1.3.), kas tālāk tiek sadalīta metānā un oglekļa dioksīdā (vienādojums 1.4.) [3]



Acetātus šķeļošie metanoģēnie mikroorganismi parasti nodrošina aptuveni 70% no visa biogāzes ražošanas procesā iegūtā metāna [28]. Tomēr, ja reaktorā tiek pievienots ūdeņradis no ārējiem avotiem, mainās ūdeņraža parciāls spiediens, radot ievērojamas koncentrācijas izmaiņas, kuras acetoklastiskajiem metanoģēniem ir grūti pārvarēt. Šīs izmaiņas rada priekšrocības hidrogenotrofajiem metanoģēniem, kas tādējādi iegūst iespēju dominēt kā galvenie biokatalizatori reaktorā [3], [28], [36].

Hidrogenotrofā metanoģenēze ir process, kurā oglekļa dioksīds tiek tieši pārvērsts metānā, izmantojot ūdeņradi kā elektronu avotu (vienādojums 1.5.). Šajā procesā oglekļa dioksīds ūdens vidē ir izšķīdis un atrodas bikarbonāta jonu formā [28].



Lai gan H_2 parasti kalpo kā galvenais elektronu donors metanoģenēzē, daudzi hidrogenotrofi metanoģeni spēj izmantot arī citus vielmaiņas ceļus, piemēram, formiātu, etanolu vai dažus sekundāros spirtus kā alternatīvus elektronu donorus [71]. Šīs reakcijas ir eksotermiskas, un atbrīvotā enerģija tiek izmantota mikroorganismu augšanai un pavairošanai. Sabatjē reakcija, kas notiek augstā temperatūrā un katalizatora klātbūtnē, var panākt līdzīgu metāna sintēzi arī bez mikroorganismu līdzdalības. Tomēr pētījumi liecina, ka biometanizācijai, kas izmanto mikroorganismus, ir vairākas priekšrocības salīdzinājumā ar ķīmisko metodi - reakcija notiek daudz zemākā temperatūrā un tai ir augstāka izturība pret biogāzē esošajiem piemaisījumiem [4], [72].

Lielākā daļa hidrogenotrofo metanoģēnu pieder pie *Methanopyrales*, *Methanomicrobiales*, *Methanococcales*, *Methanocellales* un *Methanobacteriales* kārtām. Zinātniskajos pētījumos parasti tiek izmantots *Methanococcus maripaludis* kā modelorganisms, jo tas piedāvā vairākas būtiskas priekšrocības salīdzinājumā ar citiem mikroorganismiem. Šis mezofīlais un fakultatīvi autotrofiskais mikroorganisms izceļas ar augstu augšanas ātrumu, sasniedzot dubultošanās laiku aptuveni 2 stundās, padarot to īpaši piemērotu dažādiem pētījumiem [71].

Bioreaktoros, kuros filtrmateriāli tiek testēti biogāzes uzlabošanai, bieži tiek atrasti *Methanothermobacter* sugas pārstāvji [73]. Šie arheji, kas ir obligāti anaerobi, darbojas visefektīvāk, kad pH līmenis ir diapazonā no 6,8 līdz 7,2. Turklāt, to vielmaiņa ir visproduktīvākā mezofīlās temperatūrās (ap 37 °C) un termofīlās temperatūrās (ap 55 °C) [72].

Lai nodrošinātu metanoģēniem optimālus augšanas apstākļus, nepieciešams ievērot divus būtiskus nosacījumus: ļoti zemu skābekļa parciālspiedienu un zemu reducēšanās-oksidēšanās potenciālu (0,33 V). Tāpēc barotnes pagatavošanas laikā ir būtiski veikt tās reducēšanu. Šo reducēšanu nodrošina trīs galvenie procesi: pirmkārt, barotnes vārīšana palīdz atbrīvoties no izšķīdušā skābekļa; otrkārt, barotnes turēšana anaerobā gāzes vidē novērš atkārtotu piesātināšanos ar skābekli; treškārt, reducētāja un reducēšanās-oksidēšanās indikatora pievienošana ne tikai palīdz uzturēt zemu reducēšanās-oksidēšanās potenciālu, bet arī ļauj uzraudzīt barotnes oksidatīvo stāvokli [71].

BIOMETANIZĀCIJAI PIELIETOJAMO FILTRMATERIĀLU RAKSTUROJUMS

Apsmidzināmo biofiltra reaktoru filtrmateriālus bieži iedala trīs kategorijās: organiskie, neorganiskie un kombinētie materiāli. Agrīnās apsmidzināmo biofiltru sistēmās parasti tika izmantoti organiskie materiāli, piemēram, augsne, kūdra un koksnes šķelda. Neorganiskie materiāli, piemēram, lava un perlīts, parasti tiek iegūti no dabiskiem avotiem un piedāvā labas virsmas īpašības, lai gan to forma var būt nevienmērīga, kas var ietekmēt to izmantošanu kā pildījuma materiālu [69].

Laika gaitā ir izstrādāti un pielietoti vairāki sintētiski neorganiskie pildmateriāli, kas tiek izmantoti apsmidzināmajos biofiltru reaktoros un citās līdzīgās sistēmās. Šie pildmateriāli ietver dažādus materiālus, piemēram, gumijas daļiņas, keramiku, poliuretāna putas (*PUF*), plastmasas “*Pall*” un “*Rasching*” gredzenus, caurspīdīgu polivinilhlorīdu (*PVC*), un citas līdzīgas vielas [74].

Sintētiskie filtrmateriāli bieži izceļas ar paaugstinātu porainību un lielāku virsmas laukumu, kas veicina efektīvāku mikroorganismu darbību. Šiem materiāliem parasti ir gludāka virsma, precīzi definēta forma un augsta izturība, kas kopā rada optimālus apstākļus mikrobiem. Paplašinātais virsmas laukums sintētiskajos materiālos palielina apsmidzināmo biofiltru reaktoru efektivitāti. Turklāt lielākajai daļai neorganisko materiālu ir vienmērīgs izmērs un struktūra, kas nodrošina labāku gāzes plūsmu un samazina materiālu sablīvēšanās risku.

Sintētiskajiem filtrmateriāliem bieži ir augsta porainība un ievērojami palielināts virsmas laukums, kas veicina optimālu mikroorganismu darbību. Šiem materiāliem raksturīga gluda virsma, precīzi noteikta forma un lielāka izturība, kas rada labvēlīgus apstākļus bioplēves veidošanai un stabilai mikroorganismu pieķeršanai. Paplašinātais virsmas laukums nodrošina efektīvāku biofiltru darbību, uzlabojot biogāzes pārveidi. Turklāt sintezētie neorganiskie materiāli piedāvā priekšrocības, piemēram, vienmērīgu izmēru un viendabīgu struktūru, kas uzlabo gāzes plūsmas kontroli un samazina sablīvēšanās risku filtra iekšpusē [75]. Jauktie materiāli ir kompozīti, kas apvieno organiskos un neorganiskos iepakojuma materiālus, lai maksimāli izmantotu abu materiālu īpašības.

Biometanizācijai izmantoto pildījuma materiālu izvēle ir būtiska, lai efektīvi noturētu hidrogenotrofu metanogēnus uz to virsmas. Lai nodrošinātu gan efektīvu gāzu aizturēšanu, gan optimālu gāzu plūsmas ātrumu, ir svarīgi rūpīgi pielāgot kontakta laiku starp ievadītajiem gāzes burbuļiem un šķidro inokulātu. Apsmidzināmo biofiltru reaktorus var pildīt gan ar nejauši izvēlētiem filtrmateriāliem, gan ar strukturētiem materiāliem, kas ir speciāli izstrādāti šim nolūkam.

Kā norāda [54], filtrmateriāla piemērotība biometānu ražojošo baktēriju imobilizēšanai apsmidzināmo biofiltru reaktoros ir atkarīga no tā spējas atbilst vairākiem parametriem:

- Pietiekami liels virsmas laukums.
- Atbilstošs reaktoram daļiņu izmērs.
- Mehāniskā izturība.
- Augsta izturība pret ķīmisko un termisko noārdīšanos.
- Drošs materiāls biometānu ražojošo baktēriju augšanai un darbībai.
- Spēja izturēt saspiešanos.
- Izturība pret aizsērēšanu.
- Izturīgs, rentabls.

Šie parametri ir būtiski apsmidzināmo biofiltru reaktoru sistēmu darbībai. Iekšā esošajiem materiāliem jāatbilst konkrētiem kritērijiem, piemēram, radīt optimālus apstākļus metanogēnu aktivitātei, nodrošināt piemērotu virsmas laukumu mikroorganismu augšanai un darbībai, būt atbilstoša daļiņu izmēra, kā arī izturēt saspiešanu un samazināt pārmērīgu spiediena kritumu. Daļiņu izmērs ir īpaši svarīgs, lai mazinātu spiediena zudumus un nodrošinātu vienmērīgu gāzes plūsmu caur iepakojuma materiālu [76]. Spiediena kritums attiecas uz spiediena starpību starp ieejas un izejas punktiem biofiltra reaktorā. Šis parametrs ir būtisks sistēmas efektivitātei, jo tas tieši ietekmē enerģijas patēriņu, kas nepieciešams gāzu caurplūdei caur reaktoru. Materiāliem jābūt pietiekami izturīgiem pret aizsērēšanu un jānodrošina vienmērīga plūsma bioreaktora

iekšienē. Šo prasību izpilde ir atkarīga no vairākiem fizikāli ķīmiskiem faktoriem, piemēram, porainības, tilpuma blīvuma, īpatnējā virsmas laukuma, ūdens aiztures spējas un citiem būtiskiem parametriem.

Uz filtrmateriāla virsmas mikroorganismiem jābūt vienmērīgi izkliedētiem, nodrošinot, ka gāzes plūsmai nav šķēršļu. Izvēlētajiem materiāliem, kas tiek izmantoti mikroorganismu adhēzijai, jābūt netoksiskiem attiecībā pret hidrogenotrofiem metanogēniem un vienlaikus, lai nodrošinātu to ilgstošu lietošanu un atkārtotu izmantojamību, ir jābūt ķīmiski un termiski stabiliem. Materiālu pieejamība un ilgtspēja ir būtiski faktori, kas jāņem vērā, projektējot šādu reaktoru sistēmu un izvēloties piemērotus filtrmateriālus.

ĪPATNĒJAIS VIRSMAS LAUKUMS

Īpatnējais virsmas laukums ir būtisks faktors, izvēloties filtrmateriālus, ko izmanto metanizācijas procesos reaktoros. Palielināts virsmas laukums veicina efektīvāku bioplēves attīstību un paātrina metāna ražošanas procesu. Apsmidzināmo biofiltru reaktoros izmantotie filtrmateriāli ir izstrādāti tā, lai nodrošinātu maksimālu virsmas laukumu, kas veicina mikroorganismu efektīvu pieķeršanos un augšanu.

Filtrmateriālu izmantošana biometanizācijas procesos ir stratēģija, kas vērsta uz efektīvāku gāzes-šķidruma masas pārnesei. Tilpuma masas pārnese koeficients (kLa) kalpo kā rādītājs, kas nosaka sistēmas efektivitāti konkrētu gāzu difūzijas veicināšanā šķidrumā. Šo koeficientu un reaktora veikspēju var pielāgot, mainot dažādus parametrus, piemēram, ūdeņraža difūzijas metodes, gāzu recirkulāciju un sajaukšanas procesus. Šie parametri tiek rūpīgi izvērtēti biogāzes uzlabošanas sistēmās, lai optimizētu metanizācijas procesu [25], [30], [77], [78]. Filtrmateriālu pārbaude nepārtrauktas darbības apsmidzināmo biofiltru reaktoros var prasīt ievērojamu laiku un resursu ieguldījumu.

Gāzes un šķidruma kontakta laiks bieži vien nav pietiekams, lai pilnībā absorbētu visu ievadīto ūdeņradi. Lai efektīvi risinātu šo problēmu, bieži tiek izmantota gāzveida vielu recirkulācija [45]. Atsevišķi reaktoru dizaini ļauj ietekmēt gāzes un šķidruma mijiedarbības ilgumu. Difuzora veidu un burbuļu izmēru reaktorā var mainīt, regulējot poru izmērus. Šīs izmaiņas var arī ietekmēt burbuļu pacelšanās ātrumu [53]. Lai pagarinātu gāzes un šķidruma saskares laiku, var izmantot filtrmateriālu ar lielāku virsmas laukumu, kas veicina ūdeņraža burbuļu sadalīšanos mazākos fragmentos. Šis palielinātais virsmas laukums uzlabo gāzes-šķidruma masas pārnese ātrumu, tādējādi padarot procesu efektīvāku.

Gāzes un šķidruma kontakta periodu var pagarināt, izmantojot iepakojuma materiālu ar lielāku virsmas laukumu, kā rezultātā ūdeņraža gāzes burbuļi sadalās mazākos. Līdz ar to lielāks virsmas laukums palielina gāzes-šķidruma masas pārnese ātrumu. Bassani et al. (2016) pētījumā tika veikts eksperiments, kurā filtrmateriālu biometanizācijai nomainīja uz tādu, kam ir lielāks virsmas laukums. Izmēģinājumos, kuros ūdeņradis tika iesmidzināts kamerā, keramikas skrāpējošie gredzeni tika aizstāti ar alumīnija oksīda keramikas sūkli ar lielāku virsmas laukumu. Šis uzlabojums ļāva efektīvi izmantot 67 % no ievadītā ūdeņraža, un metāna saturs, kas iegūts ar keramikas sūkli, bija lielāks nekā ar keramikas gredzeniem. Turklāt H_2 koncentrācija izplūdes gāzēs samazinājās, norādot, ka hidrogenotrofās baktērijas to efektīvi izmantoja [52].

Virsmas laukums ir būtisks faktors, kas ietekmē biometanizācijas procesa efektivitāti. Katram materiālam ir nozīmīga loma, jo tā virsmas struktūra var ievērojami ietekmēt mikrobu aktivitāti. Izmantojot filtrmateriālus ar krokotām vai teksturētām virsmām, var palielināt pieejamo virsmas laukumu mikroorganismiem, kas savukārt var veicināt metāna ražošanas pieaugumu. Tādēļ, lai maksimāli uzlabotu biogāzes ražošanas efektivitāti un iznākumu, ir būtiski rūpīgi izvērtēt un ņemt vērā materiālu virsmas īpašības.

DAĻIŅU IZMĒRS UN PORAINĪBA

Filtrmateriāla daļiņu izmērs var ievērojami atšķirties, un tas būtiski ietekmē tādas materiāla īpašības kā virsmas laukums, kas pieejams bioplēves veidošanai un gāzes plūsmas pretestība. Mazākas daļiņas nodrošina lielāku īpatnējo virsmas laukumu, kas ir būtisks efektīvai gāzesšķidrums masas pārnesei, taču tās arī palielina gāzu plūsmas pretestību, kas savukārt palielina gāzes sūkņa darbības izmaksas enerģijas patēriņa ziņā. No otras puses, lielākas daļiņas atvieglo gāzu plūsmu, taču samazina pieejamo virsmu mikroorganismu darbībai [76]. Tāpēc, lai nodrošinātu vienmērīgu gāzu sadalījumu un izvairītos no pārmērīga spiediena krituma, ir svarīgi izvēlēties optimālu daļiņu izmēru.

Porainība ir svarīgs faktors, kas veicina mikroorganismu pieķeršanos, jo tā palielina pieejamo virsmas laukumu uz materiāla. Sintezēti neorganiskie materiāli, kas tiek izmantoti kā iepakojuma materiāli, bieži var nodrošināt lielāku porainību un plašāku virsmas laukumu. Lai palielinātu filtrmateriālu porainību, bieži tiek izmantotas dažādas putojošas vielas [79]. Tomēr jāņem vērā, ka pārāk mazas poras var aizsērēt, kas samazina porainības efektivitāti metanizācijas procesā. Porainā materiālu struktūra nodrošina aizsargātu un labvēlīgu vidi mikroorganismiem, jo tas pasargājot mikroorganismus no hidrauliskās bīdes sprieguma [80], [81]. Bioplēve veidojas gan uz poraino materiālu virsmām, gan pašās porās materiāla iekšā. Tomēr, lai izvairītos no problēmām, piemēram, metabolītu uzkrāšanās porās un barības vielu pieejamības ierobežojuma pārmērīgi piepildītās porās, efektīva var būt materiālu izmantošana ar lielākām porām [51].

Pētījumi rāda, ka baktēriju efektīva udeņraža izmantošana ir cieši saistīta ar gāzu difūzijas procesu. Veiktspējas uzlabojumi liecina, ka gan poru lielums, gan filtrmateriāla porainības pakāpe spēlē nozīmīgu lomu udeņraža izmantošanas efektivitātes paaugstināšanā [54], [82], [83], [84].

Pētījumi liecina, ka udeņraža efektīva izmantošana baktērijās ir atkarīga no gāzu difūzijas. Veiktspējas uzlabojumi liecina, ka poru lielumam un iepakojuma materiāla porainībai ir būtiska ietekme uz udeņraža efektīvu izmantošanu [54], [82], [83], [84]. Vairākiem filtrmateriāliem ir raksturīga augsta porainība un liels īpatnējais virsmas laukums. 2015. gadā Liu un viņa kolēģi veica pētījumu, kurā izmantoja keramikas seglus kā nejauši izvēlētu iepakojuma materiālu. Pētījumā tika konstatēts, ka šo seglu virsmai piemīt vislielākā porainība, salīdzinot ar citiem materiāliem, tomēr to kopējais īpatnējais virsmas laukums bija salīdzinoši neliels. Vēlākā seglu virsmas analīze atklāja, ka uz materiāla virsmas pastāv arī daudz mazākas poras, kas netika ņemtas vērā, kad piegādātājs norādīja sākotnējo īpatnējā virsmas laukuma vērtību [84].

Filtrmateriāla porainība un daļiņu izmērs ir kritiski elementi, kas ietekmē mikroorganismu augšanu. Lai gan baktēriju šūnām parasti nav tādu pašu augšanas ierobežojumu kā zīdītāju šūnām, pārāk liels poru izmērs var novest pie nevienmērīgas šķidrums daļiņu sadales reaktorā esošajos filtros [67]. Samazinot palīgmateriāla daļiņu izmēru, proporcionāli palielinās pieejamā virsmas laukums, kas ir būtisks mikroorganismu augšanai. Tomēr ir būtiski atrast optimālu līdzsvaru starp virsmas laukumu un daļiņu izmēru, jo tas tieši ietekmē mikrobu augšanas efektivitāti un kalpo kā atbalsts aizturēšanas stratēģijā [51].

MEHANISKĀS ĪPAŠĪBAS

Filtrmateriāla būtiska īpašība ir tā mehāniskā izturība. Tas attiecas uz materiāla spēju izturēt pieliktu slodzi, neradot plastiskus deformācijas vai bojājumus. Materiāla mehāniskā pretestība ir atkarīga no dažādiem fizikāliem faktoriem, piemēram, tā hidrofobitātes, blīvuma, virsmas lādiņa un raupjuma. Šie faktori arī ietekmē mikroorganismu šūnu spēju pieķerties un noturēties uz materiāla virsmas [51], [85].

Blīvums ir viena no materiālu īpašībām, ko viegli izmērīt un analizēt, pētot dažādus filtrmateriālus. Lielākajai daļai izmantoto filtrmateriālu blīvums ir zināms vai viegli nosakāms, piemērojot tādas metodes kā mērīšana ar graduētu cilindru vai izmantojot analītiskus aprēķinus [86]. Parasti organiskajiem materiāliem blīvums ir zemāks nekā neorganiskajiem. Bioplēvei, kas veidojas uz filtrmateriāla virsmas, ir jābūt piemērotai konkrētajiem apstākļiem un ar pietiekami lielu šūnu blīvumu [87]. Filtrmateriāliem jābūt izturīgiem pret fermentācijas procesā radītiem blakusproduktiem. Materiāla sablīvēšanās un ūdens uzkrāšanās tajā var tikt netieši novērtēta, izmērot spiediena kritumu, kas ir būtisks faktors bioreaktora ekspluatācijas izmaksās [76]. Sablīvējies filtrmateriāls reaktorā var palielināt filtra bīdes spēku un samazināt gāzes plūsmu, kā rezultātā var samazināties reaktorā gāzes un šķidrums masas pārnese un palielināties spiediena kritums.

Ir svarīgi ņemt vērā arī citas apsmidzināmo bioreaktoru filtrmateriālu īpašības, piemēram, to spēju nodrošināt optimālu vidi mikroorganismu augšanai. Šī vide var būt atkarīga no materiālu ūdens aizturēšanas spējas, barības vielu satura, kas var būt gan neorganiskas, gan ar augstu organisko vielu saturu. Visi šie parametri ir būtiski, lai uzturētu augstāku mikroorganismu produktivitāti, kas ir imobilizēti uz iepakojuma materiāla virsmas apsmidzināmo biofiltru reaktorā. Jaunu materiālu testēšana, kas varētu uzlabot metāna saturu galaproduktā, ir svarīga, taču šādu testu veikšana darbojošos bioreaktoros ir laikietilpīga un dārga. Ashraf et al. veiktie eksperimenti mazā mērogā demonstrēja, kā iepakojuma materiālu var testēt biometanizācijai *ex-situ*, izmantojot laboratorijas pudeles kā nelielus reaktorus un testējot biometāna ražošanu dažādās konfigurācijās. Šādas laboratorijas metodes var palīdzēt prognozēt metāna ražošanu un kopējo gāzes sastāvu reaktorā [65].

Filtrmateriāli *ex situ* biometanizācijai

Parasti eksperimentālos apsmidzināmo biofiltru reaktoros tiek izmantoti viegli pieejami neorganiskie filtrmateriāli, kas iepriekš pierādījuši savu efektivitāti rūpnieciskos apstākļos. Šādi materiāli ietver keramiku, silīcija dioksīdu, plastmasas un polipropilēnu materiālus, kuri ir pieejami dažādās formās. Literatūrā minētie materiāli, kas var kalpot kā iepakojuma materiāli bioreaktoros, ir apkopoti 1.1. tabulā.

1.1. tabula

Filtrmateriāli biometanizācijai							
Materiāls	Īpatnējais virsmas laukums (m ² /m ³)	Porainība/ Poru izmērs (%) / (μm)	Blīvums (kg/m ³)	Daļiņu izmērs (mm)	Paredzamā ilgmūžība (gadi)	Izmaksas (€)	Atsauces
Keramika (<i>Rashing</i> gredzeni), keramikas segli	338	75/-	94	-	10	€€€	[52], [65], [69], [88], [89], [90]
Keramikas bumbiņas	504	-	-	80-110	10	€€€	[91], [92]
Silīcija keramikas - sūklis	-	79.9/100	-	-	-	-	[52]
Stikla caurulītes	111	-	-	-	10	€€€	[91]
Polipropilēna iepakojuma gredzeni, segli	313	91/-	-	-	15	€€	[4], [88], [89]
Putu putupolistirols - plastmasas matricas materiāls	600	-	-	-	15	€€	[31]
Poliuretāna putas	600	97/20-30	35	-	15	€€	[5], [65], [87], [93]
Polipropilēns HD Q-PACO	430	88/4	-	-	-	€€	[87]
Lantec HD Q-PAC®	650	87.8/-	120	-	15	-	[94]
Lavas iezis	458	57/80-160	96	8-16	15	€€	[84]
Leca, māla granulas	372	91/-	25	80-100	5	€	[65], [84], [88], [92]
Perlīts	3.2	40	30-150	4	-	€	[48], [93]
Porcelīts	-	35	85	4	15	€€	[93]
Vermikulīts	30	70	172	0.1-4	15	€	[48], [95]
Celuloze	383	98	2	-	1-2	€	[84]
Koka skaidas	532	58	21	-	1-2	€	[84], [96]
Liellopu kaulu porcelīts	300	35	81	-	1-2	€	[93]
Zivju kauli	-	33	78	-	1-2	€	[30], [76]

Dažos avotos ir pieejami detalizēti dati par šo materiālu īpašībām, bet citos gadījumos tiek minēti tikai materiālu nosaukumi, nesniedzot papildu informāciju. Lai iegūtu precīzāku priekšstatu, informācija par šo materiālu īpašībām ir apkopota no vairākiem avotiem, nodrošinot vidējo vērtību pārskatu.

KERAMIKAS MATERIĀLI

Biogāzes nozarē bieži tiek izcelti keramikas materiāli, pateicoties to dažādajām formām un īpašībām. Keramiskie iepakojuma materiāli izceļas ar izcilu izturību pret skābēm un augstu temperatūru, padarot tos ideāli piemērotus reaktoru sistēmām, kas izmanto termofilās baktērijas [97]. Šie materiāli ir izturīgi pret organisko šķīdinātāju koroziju, nodrošinot ilgāku biometāna ražošanas ciklu bez nepieciešamības bieži nomainīt pildvielas. Keramiskie pildmateriāli ir pieejami plašā formu un izmēru diapazonā, piedāvājot ievērojamu virsmas laukumu, kas bieži svārstās no 300 līdz 500 m²/m³. Turklāt to porainība ir īpaši augsta, sasniedzot pat 79,7 %.

Biometanizācijas pētījumos keramikas pildmateriālu izmantošana ir bijusi bieži sastopama, un vairāki pētnieki ir veiksmīgi izmantojuši šos materiālus savos eksperimentos. Piemēram, 1988. gadā tika veikti eksperimenti ar termofilu reaktoru, izmantojot 2-3 mm lielas keramikas daļiņas. Šajos eksperimentos biometanizācijas efektivitāte sasniedza 80%, un biometāna tilpumkoncentrācija tika mērīta 5,2 l/h [92]. Nesenākos testos apsmidzināmo biofiltru reaktoros kā filtrmateriālu izmantoja ievērojami lielākas keramikas granulas, kuru izmērs bija 4-5 mm [98]. Tomēr, ņemot vērā atšķirīgos reaktora uzstādījumus un fermentācijas parametrus, biometāna ražošanas ātrumu salīdzināšana starp šiem pētījumiem nav iespējama.

Keramiskais materiāls tiek izmantots arī kā difuzors apsmidzināmo biofiltru reaktoros. Daglioglu et al. (2020) pierādīja, ka mazas atveres difuzorā veicina efektīvāku gāzes plūsmu un burbuļu sadalīšanos, kas palielina gāzes un šķidrums mijiedarbības ilgumu ar bieoplēvi, uzlabojot metanizācijas procesu [99].

PLASTMASAS MATERIĀLI

Pēdējos gados biometanizācijas pētījumos arvien biežāk tiek izmantoti no plastmasas veidoti filtrmateriāli. Šie materiāli, piemēram, plastmasas segli, gredzeni un citi polipropilēna izstrādājumi, izceļas ar augstu karstumizturību un ķīmisko izturību, kas nodrošina ievērojami ilgāku kalpošanas laiku, salīdzinot ar organiskajiem materiāliem [76]. Plastmasas materiāli ir viegli pieejami un to izmaksas ir pieņemamas, kas ļauj tos ražot dažādos izmēros un konfigurācijās. Lai gan plastmasas materiāli var būt dārgāki nekā organiskie iepakojuma materiāli, to augstā izturība attaisno lielākas izmaksas. Apsmidzināmo biofiltru reaktoros šie materiāli var tikt izmantoti 10 līdz 15 gadus, nodrošinot ilgstošu un efektīvu darbību [76]. Poliuretāna iepakojuma materiāliem piemīt īpaši liels īpatnējais virsmas laukums, kas var sasniegt 650 m²/m³. Turklāt šo materiālu porainība ir ļoti augsta, svārstoties no 85% līdz 97%, kas nodrošina optimālus apstākļus mikroorganismu augšanai un biometanizācijas procesam [76], [100].

Daudzos pētījumos ir analizēta plastmasas materiālu izmantošanu biometanizācijas procesos, piemēram, Cheng et al. (2010), Hernandez et al. (2013), Lee et al. (2013) un Sieborg et al. (2020) darbos [6], [34], [79], [85], [96]. Apsmidzināmo biofiltru reaktoros biometāna

sintēzei bieži izmanto poliuretāna putas (*PUF*) kā filtrmateriālu, kā tas aprakstīts vairākos pētījumos, tostarp Fortuny et al. (2008), Sakuma et al. (2006), Sieborg et al. (2020) un Zabranska & Pokorna (2018) [34], [45], [87], [93]. Lai gan metāna konversijas rādītāji šajos pētījumos uzrāda augstu efektivitāti, tie nav tieši salīdzināmi dažādu fermentācijas konfigurāciju dēļ. Ashraf et al. 2020. gada eksperimentā, kurā tika izmantoti identiski laboratorijas sērijevīda reaktori, lai novērtētu dažādu filtrmateriālu efektivitāti biometanizācijā, atklājās, ka poliuretāna putas (*PUF*) nodrošināja visaugstāko metāna ražošanas potenciālu, salīdzinot ar klijas granulām un plastmasas rasēšanas gredzeniem. Šīm putuplasta formām ir ārkārtīgi augsta porainība, sasniedzot 97 %, un ievērojams virsmas laukums, kas var sasniegt līdz pat 600 m²/m³, nodrošinot optimālus apstākļus metanizācijas procesiem [65].

Daglioglul et al. (2020) savā pētījumā izmantoja poliuretāna putas apsmidzināmo biofiltru reaktorus, ievērojot līdzīgu H₂/CO₂ attiecību 4:1, līdzīgi, kā tika izmantots Ashraf et al. (2020) eksperimentālajos darbos. Rezultāti parādīja augstu metāna koncentrāciju produktā, kas variēja no 80 % līdz 89 % [31], [94]. Palielinot cirkulācijas ātrumu, uzlabojās ūdeņraža patēriņš, kā rezultātā pieauga metāna ražošanas apjoms. Augsta cirkulācijas ātruma dēļ biomasa palika reaktorā, un sistēmas stabilitāti nodrošināja poliuretāna putu imobilizācijas materiāls. Citā eksperimentā tika izmantots plastmasas materiāls kubiskā formā ar 4 cm x 4 cm režģa perforācijām, kur iepakojuma materiāla brīvā frakcija sasniedza 87,8 % [101]. Tomēr viens no galvenajiem plastmasas materiālu trūkumiem ir to ietekme uz vidi.

VULKANISKIE MATERIĀLI

Biometanizācijas procesā bieži tiek izmantoti vulkāniskās izcelsmes materiāli, piemēram, perlīts, vermikulīts un zeolīts. Šie materiāli ir īpaši piemēroti šai funkcijai, jo tie ir mehāniski un termiski izturīgi, nav toksiski, kā arī nodrošina izturību pret dažādiem organiskajiem šķīdinātājiem kā arī fermentācijas blakusproduktiem. Šo materiālu daudzpusīgums ļauj tos izmantot dažādos nolūkos, tostarp kā filtrēšanas materiālus biotehnoloģijās. Piemēram, perlīts ir plaši izmantots biotehnoloģiskajos procesos, un 2007. gadā, tika pierādīts, ka tas efektīvi veicina baktēriju un fermentu imobilizāciju [102]. Citos pētījumos, kur izmantoja vermikulītu un perlītu kā filtrmateriālus fiksētā slāņa reaktorā, tika veiksmīgi kultivēti termofīlie metanogēni biometāna ražošanai. Pilnīga ūdeņraža pārveide tika panākta, kad barības šķidrums tika atkārtoti cirkulēts reaktorā. Tikai aptuveni 3 % no kopējās reaktora jaudas tika recirkulēta kā šķidrā barība [45]. Hidrogenotrofiskā biometanizācija tika veikta, izmantojot dažādus reaktoru veidus, tostarp fiksētā slāņa un apsmidzināmo biofiltru reaktorus, kur kā materiāli tika izmantoti vulkāniskie materiāli, piemēram, zeolīts, vermikulīts un perlīts [76]. Vulkanisko materiālu izmaksas ir līdzīgas keramisko materiālu izmaksām, padarot tos par pievilcīgu alternatīvu biometanizācijas procesā.

AUGSNES MATERIĀLI

Biometanizācijas procesā kā filtrmateriālus var izmantot arī augsnes materiālus, kas parasti sastāv no māla granulām. Māla granulas ir vieglas un tām ir peldspējas īpašības, kas ļauj tām palielināties, kad tās nonāk saskarē ar šķidrumu. Tika veikti pētījumi, lai novērtētu no mala veidotu materiālu piemērotību biometanizācijai ārpus tradicionālās vidēs (*ex situ*), kā to [65],

[84]. Tomēr netika pieejami precīzi dati par izmantoto materiālu virsmas laukumu un porainību. Pētījumos tika konstatēts, ka metāna ražošana, izmantojot no māla veidotu materiālu, bija aptuveni par 40 % zemāka nekā izmantojot plastmasas gredzenus un par 50 % zemāka nekā izmantojot poliuretāna putas kā filtrmateriālus. Lai gan māla granulas ir vieglas un nesablīvējas, tās ir ekonomiskāka alternatīva salīdzinājumā ar keramikas vai plastmasas materiāliem. Tomēr tās nav tik izturīgas kā vulkāniskie, plastmasas vai keramikas materiāli, kas ierobežo to ilgtspējību un efektivitāti ilgtermiņā.

ORGANISKIE MATERIĀLI

Bioreaktoru pildīšanai ar organiskajiem materiāliem, piemēram, koksnes šķeldas, celuloze, dzīvnieku un zivju kauli, ir mazāk populāra izvēle. Šie materiāli ir bagāti ar barības vielām, kas var izraisīt to priekšlaicīgu sadalīšanos fermentācijas reaktoros. Dažādiem organiskajiem materiāliem mēdz būt atšķirīgs virsmas laukums un porainība, kas ietekmē to efektivitāti biometanizācijā. Izmantojot organiskos resursus biogāzes uzlabošanā, varētu būt ilgtspējīgāka pieeja, it īpaši, ja ņem vērā citas pieejamās iespējas. Ja saimniecība pati ražo biogāzi un izmanto organiskos komponentus kā filtrmateriālus biometanizācijā, biogāzes uzlabošanas procesu var efektīvi integrēt vienā sistēmā. Šie materiāli ir lētākie salīdzinājumā ar citiem filtrmateriāliem, kas tiek izmantoti bioreaktoros [76].

PELNU UN PUTU STIKLA FILTRMATERIĀLI

Ņemot vērā dabas resursu straujo izzūkšanu un pieaugošās cieta atkritumu uzkrāšanās problēmas, rūpniecisko atkritumu un blakusproduktu efektīva pārstrāde un atkārtota izmantošana ir kļuvusi par vienu no galvenajiem nākotnes atkritumu apsaimniekošanas virzieniem. Šī pieeja ne tikai palīdz mazināt atkritumu radīto slogu uz vidi, bet arī sniedz iespēju maksimāli izmantot pieejamos resursus, pārvēršot tos vērtīgos otrreizējos izejmateriālos. Pārstrāde un resursu atkārtota izmantošana ir svarīgi ilgtspējīgas attīstības elementi, kas palīdz saglabāt ekosistēmu līdzsvaru un samazināt atkarību no jaunām izejvielām. Turklāt, rūpniecisko atkritumu pārstrāde var kļūt par pamatu inovatīvu tehnoloģiju izstrādei un jaunam biznesa modeļu attīstībai, radot ekonomiskus ieguvumus un veicinot aprites ekonomikas attīstību, kurā materiālu dzīves cikls tiek ievērojami pagarināts. Piemēram, 2018. gadā pasaulē tika radīti aptuveni 130 miljoni tonnu stikla atkritumu, taču apmēram 80 % no šī apjoma tika noglabāti atkritumu poligonos, nevis pārstrādāti vai atkārtoti izmantoti [7]. Līdzīgi arī pelnu atkritumi, kas rodas dažādos rūpnieciskos procesos, galvenokārt tiek apglabāti poligonos, radot papildu slogu videi un zaudējot potenciālu izmantot šos materiālus kā vērtīgus resursus [8]. Šāda prakse ne tikai veicina poligonu piepildīšanos, bet arī ignorē iespējas, kas paveras, attīstot inovatīvas pārstrādes metodes, lai šos materiālus atgrieztu ekonomikas aprītē, samazinot to negatīvo ietekmi uz vidi un vienlaikus radot jaunas ekonomiskās iespējas.

Putu stikla ražošana ir viens no efektīvākajiem stikla pārstrādes veidiem, kas piedāvā daudzsoļas iespējas, lai atkārtoti izmantotu stikla atkritumus [7]. Putu stikls ir viegls un porains materiāls, kas veidojas, kad stikla daļiņas tiek pakļautas augstām temperatūrām, kā rezultātā stikls kūst un veidojas poraina cieta viela. Šo procesu noslēgumā materiāls tiek strauji atdzesēts, iesprostojojot gāzes burbuļus stikla iekšienē, kas piešķir materiālam putām līdzīgu

struktūru. Putu stiklam ir vairākas labas īpašības, kas šo materiālu padara par vērtīgu materiālu plašam pielietojumu klāstam. Tās ir ļoti vieglas, un tām piemīt augsta porainība, kas pārsniedz 60 %. Papildus tam, putu stikls ir netoksiskas, ķīmiski inertas, un tām ir augstas spiedes stiprības vērtības (0,4-8,9 MPa). Tāpat tās nodrošina izcilas siltumizolācijas īpašības ($\sim 0,1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), kā arī ir izturīgas pret ūdeni un uguni [7]. Šīs īpašības padara putu stikla materiālu ļoti daudzpusīgu un piemērotu izmantošanai dažādās nozarēs, tostarp naftas un ķīmijas rūpniecībā, ceļu būvniecībā, enerģētikā, kalnrūpniecībā un mineraloģijā, filtrācijas un medicīnas ierīču ražošanā, piemēram, bioaktīvās stikla keramikas izstrādē, ko izmanto kaulaudu reģenerācijai [103], [104].

Atkarībā no putu stikla pielietojuma mērķa, to ražošanas process var ievērojami atšķirties. Rūpnieciski putu stiklu parasti ražo, rūdot izkausētu stiklu, kurā poras veidojas no iesprostotiem CO₂ vai tvaika gaisa burbuļiem. Tomēr ar jaunākām, inovatīvākām metodēm iespējams pazemināt stikla kausēšanas temperatūru, kas padara ražošanas procesu ilgtspējīgāku un videi draudzīgāku. Šīs metodes arī ļauj veidot putu stiklu ar gan slēgtām, gan atvērtām porām, kas paplašina materiāla pielietojuma iespējas. Piemēram, slēgtas poras nodrošina izcilu siltumizolāciju, savukārt atvērtas poras nodrošina labāku skaņas izolāciju, kas padara putu piemērotas dažādiem lietojumiem.

Viena no inovatīvākajām putu stikla izmantošanas iespējām ir to pielietojums kā katalizatora atbalsta materiāls. Šajā gadījumā katalizatora atbalsts ne tikai uzlabo katalizatora efektivitāti, bet arī paaugstina gala produkta pievienoto vērtību. Putu stiklu var ražot no dažādiem stikla atkritumiem, rūpīgi ņemot vērā stikla ķīmisko sastāvu. Svarīgi ir kontrolēt oglekļa, sārnu un ķīmiski saistīto oksīdu saturu, jo tie ir būtiski poru veidošanās procesā putu stiklā. Lai uzlabotu putu veidošanos, stabilitāti un mehānisko izturību, putu stikla ražošanā var pievienot arī dažādas piedevas, piemēram, kvēpus, izdedžus un minerālvati. Šo piedevu izmantošana ļauj optimizēt putu stikla īpašības, padarot tās piemērotas vēl plašākam pielietojumu spektram dažādās nozarēs [103].

Koksnes pelnu atkritumu apsaimniekošanas izaicinājumi ir cieši saistīti ar to veidu. Biomasas dedzināšanas procesā apkures katlos veidojas divi galvenie pelnu veidi. Pirmais veids ir kvēpi, kas sastāv no sīkām cietām daļiņām, kas tiek izvadītas ar dūmgāzēm un tiek savāktas, izmantojot tādas iekārtas kā skruberi, maisveida filtri vai elektrostatiskie filtri. Otrs veids ir smagie pelni, kas ir relatīvi blīvi un nosēžas katla apakšā. Kvēpu un smago pelnu attiecība var svārstīties no 3:1 līdz 2:1, atkarībā no izmantotā kurināmā veida, katla tipa un tā efektivitātes.

Lielākoties pelni tiek sajaukti un apglabāti poligonos. Pašreizējie un nākotnes ierobežojumi atkritumu apglabāšanai poligonos rada nepieciešamību meklēt alternatīvus pelnu izmantošanas veidus. Ir atzīts, ka pelni var būt noderīgi dažādās nozarēs, piemēram, būvniecībā, kur tos izmanto cementa un betona ražošanā un ceļu būvē, kā arī lauksaimniecībā, kur pelni tiek izmantoti augsnes uzlabošanai un kalķošanai [8]. Šāda veida atkārtota pelnu izmantošana ne tikai samazina to apglabāšanas apjomu, bet arī dod pozitīvu ieguldījumu ilgtspējīgā resursu pārvaldībā.

Saistībā ar biogāzes uzlabošanu, pelnu filtri ir pētīti kā izmaksu ziņā efektīvs un vienkāršs alternatīvs risinājums tradicionālajām fizikālķīmiskajām biogāzes uzlabošanas metodēm, īpaši piemērots mazjaudas biogāzes ražošanas stacijām. Šādās stacijās, kur tradicionālās biogāzes uzlabošanas iekārtas bieži prasa ievērojamus finansiālus ieguldījumus, pelnu filtri piedāvā

praktisku un ekonomisku iespēju, vienlaikus saglabājot efektivitāti biogāzes kvalitātes uzlabošanā [105], [106]. Sākotnējā pētījumā, ko veica Mostbauer et al. (2014), tika izpēta sadzīves cieta atkritumu sadedzināšanas procesā iegūto pelnu izmantošana filtru materiālu izgatavošanai, lai uzlabotu biogāzes vai atkritumu poligona gāzes kvalitāti. Filtru darbības mehānisms balstās uz CO₂ saistīšanu, izmantojot kalcija oksīdu (CaO), kas rezultātā veido CaCO₃. Papildus CO₂ attīrīšanai pelnu filtri ir efektīvi arī sērūdeņraža (H₂S) izvadīšanā, jo tas reaģē ar sārnu metāliem, veidojot sulfīdus. Pētījumā tika secināts, ka šāds pelnu filtrs spēj saistīt no 11 līdz 26 gramiem CO₂ uz kilogramu pelnu, sasniedzot optimālu rezultātu pie biogāzes plūsmas 3,7 N m³/h uz tonnu pelnu [105].

Fernández-Delgado Juárez et al. (2018) veiktajā pētījumā tika izmantoti koksnes pelni, lai palielinātu kalcija oksīda saturu pelnos, tādējādi uzlabojot to spēju saistīt CO₂ [106]. Šie koksnes pelnu filtri spēja piesaistīt 35 līdz 135 gramus CO₂ uz kilogramu pelnu. Lai gan koksnes pelnu filtri demonstrēja ievērojami lielāku CO₂ saistīšanas efektivitāti, tie tomēr nav uzskatāmi par ekonomiski izdevīgu risinājumu. Tas galvenokārt ir tādēļ, ka pēc šo filtru izmantošanas biogāzes attīrīšanai un uzlabošanai, tos nevar efektīvi pārstrādāt būvmateriālu ražošanai vai pielietot lauksaimniecības zemju uzlabošanā, kā sākotnēji bija plānots. Turklāt CO₂ un sēra savienojumu saistīšana ar pelniem pazemina vides pH līmeni, kas, lai gan samazina dažu smago metālu šķīdību, var arī atbrīvot citus nevēlamus elementus, piemēram, magniju un sulfātus, kas var radīt papildu izaicinājumus turpmākai pelnu izmantošanai [106].

Papildus iepriekš minētajiem sadzīves cieta atkritumu un koksnes (piemēram, šķeldas, mizas, granulu) pelniem, filtru izgatavošanai var izmantot arī lauksaimniecības kultūru, piemēram, salmu un niedru pelnus. Salmu izmantošanas problēma ir saistīta ar to, ka salmu pelni mēdz izkust salīdzinoši zemā temperatūrā, radot aizsērējumus iekārtās un traucējot to darbību. Šī īpašība var radīt tehniskas problēmas, tāpēc šādu pelnu izmantošana prasa rūpīgāku filtrēšanas sistēmas plānošanu un pielāgošanu, lai novērstu potenciālos darbības traucējumus un nodrošinātu efektīvu filtrācijas procesu. Tomēr, ja šīs problēmas tiek risinātas, salmu un niedru pelni varētu kļūt par vērtīgu resursu, kas tiek izmantots biogāzes attīrīšanā, tādējādi paplašinot materiālu izmantošanas iespējas un veicinot ilgtspējīgāku pieeju atkritumu apsaimniekošanā [107].

Iepriekšējos pētījumos pelnu filtru izgatavošanā netika pielietoti īpaši pelnu apstrādes paņēmieni – pelni tika vienkārši samitrināti un izvietoti konteinerā, caur kuru plūda neattīrīta biogāze. Tomēr, lai radītu filtrmateriālu, kas veicinātu bioplēves veidošanos un uzlabotu filtra efektivitāti, ir nepieciešams veikt mākslīgo agregātu veidošanu. Šāds process ļauj palielināt materiāla īpatnējo virsmas laukumu un porainību, tādējādi uzlabojot biogāzes attīrīšanas efektivitāti un veicinot bioplēves attīstību. Šāda pieeja ne tikai uzlabo filtru darbību, bet arī ļauj efektīvāk izmantot pelnus, pārveidojot tos par vērtīgu resursu biogāzes attīrīšanas procesos, tādējādi veicinot ilgtspējīgāku un resursus saglabājošu pieeju atkritumu apsaimniekošanā.

Aglomerācija ir plaši atzīta metode, ko izmanto, lai no pulverveida minerālu izejvielām izveidotu granulas vai lodītes. Šī procesa veikšanai var izmantot gan termiskos, gan mehāniskos paņēmienus. Ja nepieciešams ražot lielu daudzumu granulu, termiskās granulēšanas enerģijas izmaksas var būt ievērojami augstas. Mehāniskās aglomerācijas metodes ietver presēšanas aglomerāciju, ekstrūziju un uzkrāšanās aglomerāciju. Presēšanas aglomerācija, kas tiek veikta

ar rullīšu presēm, vai ekstrūzija, kas tiek veikta ar perforētām rullīšu presēm, ir izplatītas un pārbaudītas tehnoloģijas, tomēr tās nav piemērotas apaļu granulu ražošanai un ātri nolietojas, ja tiek izmantotas pulverveida izejvielas. Savukārt lodītes, kas tiek ražotas ar disku granulēšanas iekārtām, granulēšanas cilindriem un maisītājiem, ir izturīgākas un nodrošina iespēju iegūt vairāk vai mazāk sfēriskas formas granulas. Uzkrāšanās aglomerācija bieži vien ir efektīvāka, jo tā izmanto saistvielas, kas ļauj materiālam uzkrāties uz sīkākām daļiņām, izveidojot lielākas daļiņas. Šī metode ļauj sasniegt stabilākus un izturīgākus rezultātus, kā arī nodrošina labāku kontroles iespēju pār granulu vai lodīšu gala formu un izmēru. Papildus tam, uzkrāšanās aglomerācija var tikt pielāgota dažādiem materiāliem un specifiskiem lietojumiem, kas padara to par daudzpusīgu un efektīvu risinājumu granulu un lodīšu ražošanā dažādās rūpniecības nozarēs [108].

Granulu ražošanai bieži izmanto diska granulētājus, kas ir cilindriskas formas konteineri ar slīpu novietojumu, kuri rotē ap savu asi. Šajos granulētājos smalks materiāls tiek pievienots un virzās pa disku tā rotācijas virzienā. Kad materiāls sasniedz noteiktu augstumu, gravitācijas spēka ietekmē tas nokrīt atpakaļ diska apakšējā daļā, kur tas atkal nonāk rotācijas kustībā. Šī nepārtrauktā materiāla cirkulācija diskā rada vidi, kurā granulas var veidoties un augt, saistoties ar papildus pievienotajām daļiņām un šķidrums. Šķidrums, kas nepieciešams granulu veidošanai un to saistīšanai, tiek precīzi izsmidzināts diskā caur speciālām sprauslām. Granulu veidošanās procesā smalkās daļiņas pakāpeniski salīp kopā un veido stabilas, sfēriskas granulas, kuru izmērs pieaug ar katru rotācijas ciklu. Granulēšanas procesa laikā diska slīpums un rotācijas ātrums tiek pielāgots, lai kontrolētu granulu lielumu un formu, kas ir būtiski, lai nodrošinātu gala produkta kvalitāti. Šī metode ļauj efektīvi un vienmērīgi veidot granulas, kas ir piemērotas dažādiem rūpniecības mērķiem, sākot no būvniecības materiāliem līdz ķīmiskajiem produktiem, tādējādi nodrošinot plašas pielietošanas iespējas dažādās nozarēs [108].

Diska apakšdaļā pieķērušos materiālu procesa laikā atgriez ar skrāpētāja palīdzību, lai tas turpinātu granulu veidošanas ciklu. Granulu lielumu iespējams pielāgot, regulējot vairākus parametrus, piemēram, diska slīpuma leņķi, rotācijas ātrumu, diska diametru un malas augstumu. Šo parametru korekcijas ļauj kontrolēt granulu izmērus, kas var svārstīties no 1 mm līdz 30 mm. Palielinoties granulu izmēram, tās arvien vairāk tuvinās diska virsmai, līdz sasniedzot noteiktu izmēru, granulas tiek pārvietotas pāri diska malai, izvadot tās no procesa. Disku granulētāji parasti darbojas nepārtraukti, un lai nodrošinātu gala produkta viendabību un stabilu kvalitāti, granulēšanas process ir pastāvīgi jāuzrauga. Šī uzraudzība ir būtiska, jo pat nelielas svārstības cieto vielu vai šķidrums pievienošanā var ievērojami ietekmēt visu granulēšanas procesu, radot nevienmērīgu granulu kvalitāti [108]. Pēc granulēšanas procesa iegūtās lodītes var tālāk apstrādāt atbilstoši vajadzībām – sakausēt augstā temperatūrā, apstrādāt autoklāvā vai vienkārši ļaut tām sacietēt istabas temperatūrā, lai nodrošinātu vēlamās īpašības gala produktam [109]. Šis granulēšanas process ir plaši pielietojams dažādās rūpniecības nozarēs, kur nepieciešama precīza un kvalitatīva granulu ražošana.

Lai uzlabotu agregātu mehānisko izturību, tos vislabāk karsēt, izraisot pelnu kušanu dažādu ķīmisko un fizikālo procesu rezultātā. Šo procesu raksturo ar standartu *EN ISO 21404:2020*, kas nosaka konkrēta substrāta pelnu pakāpenisku karsēšanu vienmērīgā ātrumā un nepārtraukti

novērošanu. Pelnu kušana tiek vērtēta pēc temperatūrām, pie kurām notiek noteiktas paraugu formas izmaiņas, tostarp sarukšana, deformācija, puslodes veidošanās un turpmāka sarukšana. Šie rādītāji ir būtiski, lai nodrošinātu agregātu optimālu mehānisko izturību dažādos ražošanas un būvniecības procesos [110].

Pelnu kušanas īpašības lielā mērā ir atkarīgas no to ķīmiskā sastāva. Galvenie elementi, kas veido cietās biomasas pelnus, ietver silīciju, alumīniju, dzelzi, kalciju, magniju, mangānu, nātriju, kāliju, fosforu, sēru un hlora [111]. Šo elementu daudzums pelnos var ievērojami atšķirties atkarībā no izmantotās biomasas veida, tās augšanas apstākļiem un sadedzināšanas tehnoloģijas. Parauga kušanas temperatūra būs zemāka, ja tajā ir augsts kālija un hlora (vai sārnu metālu oksīdu un hlorīdu) saturs. Savukārt lielāks kalcija un magnija daudzums veicina kušanas temperatūras paaugstināšanos.

FILTRMATERIĀLU TESTĒŠANA *EX-SITU* BIOMETANIZĀCIJAI

Filtru materiālu testēšanas galvenais mērķis ir novērtēt, cik labi izvēlētais materiāls atbalsta bioplēves un hidrogenotrofo metanogēnu veidošanos, kā arī novērtēt bioreaktora efektivitāti oglekļa dioksīda un ūdeņraža pārveidē metānā un gāzes aiztures laiku. Lai noteiktu saražotā metāna daudzumu, izmanto bioķīmisko metāna potenciālu (BMP), kas ir svarīgs rādītājs biogāzes ražošanas iekārtu projektēšanā un pārvaldībā. BMP var noteikt, veicot laboratorijas testus vai stehiometriskus aprēķinus, tomēr standarta metodoloģijas trūkums rada rezultātu mainīgumu starp dažādām laboratorijām.

Lai gan BMP noteikšanai nav vienota standarta, izstrādātas vadlīnijas manuālajām metodēm, kas balstās uz tilpuma, spiediena un gravimetrijas principiem. Laboratorijā substrāta paraugs tiek ievietots stikla pudelē kopā ar mikroorganismu kultūru, un veic biogāzes mērījumus. Tilpuma metodē mēra biogāzes tilpumu un sastāvu, spiediena metodē – biogāzes spiedienu, bet gravimetriskajā metodē – masas izmaiņas. Automatizētas metodes, piemēram, AMPTS II ierīce, ļauj precīzi kontrolēt reaktora vidi un sekot gāzu konversācijas kinētikai, tomēr manuālās metodes bieži sniedz precīzākus rezultātus [112].

2. IZMANTOTĀ METODIKA

PELNU PARAGU ĶĪMISKO ELEMENTU ANALĪZE

Paraugu sagatavošanai tika izmantoti pelni, kas radušies salmu un šķeldas sadedzināšanas procesā. Salmu pelni tika iegūti Rīgas Tehniskās universitātes Vides monitoringa laboratorijā, veicot salmu sadedzināšanu, savukārt šķeldas pelni bija smagie ārdū pelni, kas tika savākti no AS “Jūrmalas siltums” katlumājas. Pelnu paraugu ķīmisko elementu sastāva analīzei tika izmantoti starptautiski akreditētās laboratorijas “Virisma”, kas specializējas atkritumu un degvielas pētniecībā un testēšanā, pakalpojumi. Šī laboratorija ir akreditēta saskaņā ar *ISO/IEC 17025* standartu, kas nodrošina augstu analīžu precizitāti un uzticamību. Analīzei tika sagatavoti trīs paraugi – koksnes šķeldas pelni, kviešu salmu pelni un šķeldas pelni, kas iegūti no siltumenerģijas ražotāja “Jūrmalas siltums”. Analīzes laikā tika noteikts pelnu mitruma saturs, oksīdu sastāvs un dažādu ķīmisko elementu koncentrācija sausajā materiālā, ieskaitot smago metālu saturu. Visi testi tika veikti atbilstoši starptautiski atzītām metodēm un standartiem, tostarp *ISO/TS 16996:2015*, *LVS EN 15309:2007*, *ISO/TS 16996:2015* un *LVS EN ISO 16968:2015*.

PELNU KUŠANAS TEMPERATŪRAS TESTS

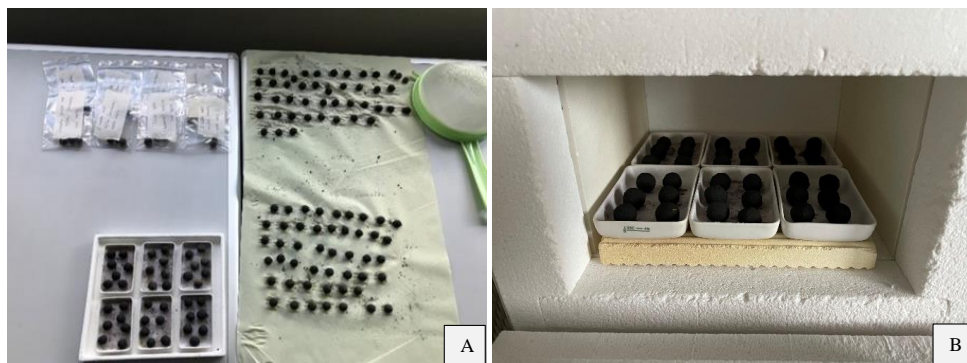
Lai izpētītu korelāciju starp pelnu ķīmisko sastāvu un to kušanas temperatūru, tika veikta virkne eksperimentu laboratorijas apstākļos. Šie eksperimenti tika īstenoti ar mērķi izprast, kā pelnu ķīmiskās īpašības ietekmē filtra materiālu izgatavošanas procesu, kurā izmanto augstu temperatūru, lai vulkanizētu koksni vai salmus [113]. Pelnu paraugi, tostarp koksnes šķeldas un kviešu salmu pelni, tika izmantoti kušanas temperatūras noteikšanai, izmantojot *Carbolite CAF G5* mufelkrāsni.

Testēšanas notika, izmantojot standarta *EN ISO 21404:2020* metodoloģiju. Metode ietvēra pelnu paraugu granulēšanu un to ievietošanu krāsnī, kurā pakāpeniski tika paaugstināta temperatūru līdz brīdim, kad tika novērota pelnu granulas deformācija. Deformācijas sākuma temperatūra tika fiksēta, lai gan precīzu deformācijas brīdi ir sarežģīti noteikt, tādēļ iegūtā kušanas temperatūra tiek izteikta kā temperatūras diapazonu.

Koksnes pelnu materiāla ražošanas eksperimenti

Pirms turpmākas apstrādes pelni tika izsijāti caur 2 mm sietu, lai atdalītu lielākas daļiņas un piemaisījumus. Pēc sijāšanas pelni tika samalti, izmantojot laboratorijas dzirnaviņas, lai nodrošinātu viendabīgu daļiņu izmēru. Pēc malšanas pelni tika precīzi nosvērti, izmantojot *KERN 572* laboratorijas svarus, lai nodrošinātu atbilstošu parauga masas proporciju. Nosvērtais pelnu paraugs tika sajaukts traukā ar ūdeni, līdz tika iegūta viendabīga masa, no kuras manuāli tika izveidotas lodītes. Izveidotās lodītes tika atstātas istabas temperatūrā žāvēties līdz cepšanas procesam. Pēc tam lodītes tika izvietotas tīģeļos pa 6–8 vienībām katrā un 3,5 stundas ceptas mufelkrāsnī *Nabertherm LT 5/13* (2.1. attēls). Lai nodrošinātu vienmērīgu temperatūras plūsmu, tīģeļi tika izkārtoti vienmērīgi pa cepšanas pannu, kas ievietota mufelkrāsnī tā, lai pēc

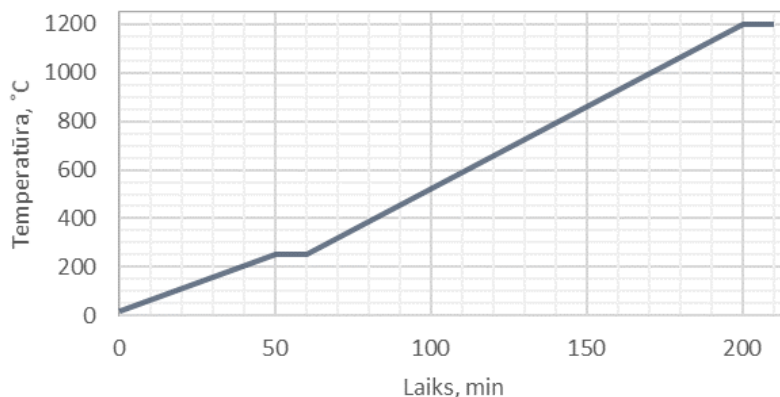
iespējas mazāk ietekmētu krāsns siltumizolācijas materiālu. Šādā veidā sagatavotie materiālu paraugi tika izmantoti turpmākajos eksperimentos.



2.1. att. Pelnu paraugu sagatavošana cepšanai: A) - žāvēšanas process un B) - cepšanas process mufelkrāsnī

Ņemot vērā to, ka salmu sadedzināšana bieži vien izraisa dūmeņu un iekārtu aizsērēšanos, jo salmu sadedzināšanas pelniem ir tendence kūst pie salīdzinoši zemām temperatūrām, salmi bieži tiek utilizēti citos veidos, un to pieejamība rūpnieciskai izmantošanai var būt ierobežota. Tomēr filtrmateriālu ražošanas procesā šī zemā kušanas temperatūra var būt priekšrocība, jo tā samazina nepieciešamo cepšanas temperatūru un līdz ar to arī enerģijas patēriņu. Tādējādi šī pētījuma mērķis bija noteikt optimālu salmu un šķeldas pelnu proporciju, kas ļautu pagatavot izturīgu un efektīvu filtrmateriālu, izmantojot iespējami zemāku cepšanas temperatūru.

Lai noteiktu aptuveno temperatūru testu veikšanai, tika veikti vairāki sākotnējie testi, tostarp kušanas temperatūras noteikšana, kā arī paraugu mitruma un ķīmiskā sastāva analīze, kas tika veikta atkritumproduktu un kurināmā izpētes un testēšanas laboratorijā "Virsmā". Eksperimentā tika sagatavoti šķeldas un salmu pelnu paraugi dažādās proporcijās – 100 : 0, 80 : 20 un 50 : 50. Tika testēta dažāda maksimālā cepšana temperatūra, lai novērtētu pelnu sakušanas īpašības, un visos cepšanas posmos tika izmantota precīza temperatūras programma, kas attēlota 2.2. attēla grafikā. Pētījuma gaitā tika atklāts, ka, izmantojot 100 % šķeldas pelnus, pie relatīvi zemām temperatūrām ir iespējams iegūt biometalizācijas eksperimentiem piemērotus filtrmateriāla paraugus. Šī atziņa lika izvēlēties šķeldas pelnus turpmākai priekšapstrādes procesu novērtēšanai un detalizētākai analīzei.



2.2. att. Filtrmateriāla paraugu cepšanas temperatūras līkne.

Pelnu sastāva analīzes ļāva turpmākajos testos pieņemt aptuvenas šķeldas un salmu pelnu proporcijas. Plānojot pelnu filtrēšanas materiālu ražošanu lielos apjomos, ir svarīgi ņemt vērā, ka pelnu sastāvs var ievērojami atšķirties atkarībā no biomasas veida, tās augšanas apstākļiem un sadedzināšanas metodes. Tāpēc, lai nodrošinātu ražošanas procesa efektivitāti un produkta kvalitāti, ir nepieciešams veikt pelnu sastāva analīzi un/vai kušanas testus pirms katras pelnu partijas izmantošanas.

FILTRMATERIĀLU IZVĒLE BIOMETANIZĀCIJAS EKSPERIMENTIEM

Promocijas darbā biometanizācijas eksperimenta testiem tika izvēlēti divi filtrmateriāli, kas izgatavoti no industriālajiem atkritumiem – koksnes šķeldas pelniem un stikla atkritumiem. Eksperimenta mērķis bija pārbaudīt šo filtrmateriālu piemērotību biometanizācijai, kurā tas veiktu metanogēno mikroorganismu sūnu imobilizāciju. Apakšpelni, kas paliek katlumājās pēc šķeldas sadedzināšanas, bieži vien tiek uzskatīti par atkritumu materiāliem, ja tiem nav plašas lietojuma iespējas [8], tāpēc šāda veida pētījumi var sniegt iespēju valorizēt tādus atkritumu materiālus. Tāpēc šāda veida pētījumi var sniegt iespēju valorizēt šādus atkritumu materiālus. Ņemot vērā to, ka filtrmateriāliem bioreaktorā jānodrošina gāzes-šķidrums pārneši starp vielām [52], [114], materiālam ir nepieciešams liels virsmas laukums, kas to nodrošinātu. Pelnu pārstrāde agregātos palielina materiāla virsmas laukumu.

Tā kā stikls ir inerts, no tā neizdalās nekādi bīstami savienojumi, kas varētu kaitēt bioreaktora mikroorganismiem. Filtra materiālus, kas sastāv no stikla, vai tā veidota materiāla var izgatavot dažādās formās un izmēros, lai pielāgotos dažādām bioreaktoru konfigurācijām. Turklāt materiālam piemītošās īpašības atvieglo procesu vizuālo novērošanu, kas prasa nepārtrauktu uzraudzību, tādējādi sniedzot ievērojamu materiāla priekšrocību. Neraugoties uz to, ka materiāls ir pakļauts ekstrēmām temperatūrām, mehāniskai slodzei, spiediena svārstībām un ķīmiskām reakcijām ar dažādām vielām, tas spēj saglabāt savu strukturālo integritāti un funkcionalitāti. Iepriekšējos pētījumos izpētes nolūkos ir izmantoti stikla gredzeni, lodītes [73] un stikls [91]. Putu stikla materiāls ir viela, kas izgatavota no pārstrādāta stikla, un tās

ražošanas process ir līdzīgs kā šķeldas pelnu filtra materiālam [115]. Šis materiāls ir izrādījies ļoti universāls un pielāgojams, padarot to par vērtīgu priekšrocību dažādās nozarēs. Turklāt tā ilgtspējīgs ražošanas process atbilst mūsdienīgām vides tendencēm, padarot to par pievilcīgu risinājumu uzņēmumiem, kas vēlas samazināt oglekļa dioksīda emisijas nospiedumu.

Keramzīts ir neorganisks materiāls, kas sastāv no māla minerāliem. Tā galvenais pielietojums ir dārzkopībā, kur to izmanto kā drenāžas un siltumizolācijas materiālu. Keramzīts ir komerciāli plaši pieejams un ekonomiski izdevīgs. Līdzīgi keramzītam, putu stikls tiek ražots no pārstrādāta stikla materiāla, un pēdējos gados ir pieaugusi interese par to ražošanu un izmantošanu. Putu stikls ir īpaši pieprasīts, pateicoties tā īpašībām, piemēram, lielam virsmas laukumam, augstai caurlaidībai (ja poras ir savstarpēji saistītas), zemam blīvumam, zelai īpatnējai siltumvadītspējai, augstai siltuma un skaņas izolācijai, kā arī augstai ķīmiskajai izturībai. Turklāt putu stikls ir ugunsizturīgs un izturīgs pret ūdens un tvaiku iedarbību [116]. Poliuretāna putas, kas ir organisks materiāls, tiek izmantotas dažādos pielietojumos, tostarp izolācijai, iepakojšanai, polsterēšanai un citos. Tas ir izturīgs un daudzfunkcionāls materiāls.

Savā darbā Kaul [73] izveidoja datu bāzi, kas sastāvēja no 100 materiāliem, un iedalīja tos trīs dažādās grupās, pamatojoties uz to konkrēto virsmas laukumu un citām frakcijām, kas atšķiras pēc sienīņu kapilaritātes. Pelnu materiāls, māla keramzīts un putu stikls ir klasificēti kā 1. paaudzes materiāli, tāpēc tie tika izvēlēti kā salīdzināmas iespējas. Keramzīts, piemēram, *Leca*®, ir rentabls un viegli pieejams dabīgs materiāls, kam ir daudzveidīgs pielietojums dārzkopībā un ko arvien vairāk izmanto būvniecībā [117]. Poliuretāna putas tika izvēlētas salīdzināšanai ar atšķirīgas izcelsmes un kvalitātes materiāliem. Poliuretāna putas (*PUF*) ir mākslīga viela, kas iegūta no fosilā kurināmā, ir gan rentabla, gan tai raksturīga augsta porainība, kas nodrošina ievērojamu virsmas laukumu [76], [100]. Poliuretāna putu un māla keramzīta, kas abi ir plaši pētīti un izmantoti līdzīgos lietojumos, izmantošanas priekšrocība ir tā, ka šajā darbā ir pieejams lielāks datu kopums salīdzinošajai analīzei. To izcelsme ir dažāda – viens ir dabīgs materiāls, otrs – sintētisks materiāls, kam ir fosilas izcelsmes izejvielas. Datu pieejamība par poliuretāna putām un māla keramzītu ļauj vispusīgāk novērtēt to darbību dažādos lietojumos. Šī salīdzinošā analīze var sniegt vērtīgu ieskatu par katra materiāla stiprajām un vājajām pusēm, palīdzot lēmumu pieņemšanas procesā turpmākajos pētījumos [35], [96], [117], [118].



2.3. att. Darbā izmantotie filtrmateriāli.

PUF - Poliuretāna putas, *EC* - māla keramzīts, vulkanizēts pelnu materiāls (*FA* - sijātu un maltu pelnu lodītes un *CA* - sijātu un pelnu lodītes pelnu), *GF* - putu stikls.

2.3. attēlā redzami materiālu agregāti, kas tika testēti un izmantoti biometanizācijas eksperimentos – poliuretāna putas (*PUF*), māla keramzīts (*EC*), divu dažāda veida vulkanizētu pelnu materiāli (*VAM*) – sijātu un maltu pelnu lodītes (*FA*), sijātu un nemaltu pelnu lodītes (*CA*) – un putu stikls (*GF*).

FILTRMATERIĀLU ĪPAŠĪBU NOTEIKŠANA

Visiem filtrmateriālu paraugiem tika noteikti vairāki būtiski fizikāli un ķīmiski parametri, tostarp blīvums, ūdens aiztures spēja, ārējā porainība un pH līmenis, kā arī īpatnējais virsmas laukums. Sausās masas blīvums (2.1. vienādojums) *EC* un *VAM* materiālam tika aprēķināts kā sausā materiāla masas (svara) attiecība pret mitrā materiāla kopējo tilpumu. 2 L vārglāze līdz malām tika piepildīta ar filtrmateriālu, un tad materiāls tika nosvērts.

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_t}, \quad (2.1.)$$

kur

M_s - sauso daļiņu masa, kg;

V_t - daļiņu kopējais tilpums, m^3 .

Materiāla īpatnējā virsmas laukuma (m^2/m^3) noteikšanai tika izmantota metode, kuras pamatā ir 30 filtrējošā materiāla daļiņu trīs perpendikulāro diametru mērījumi. Ar bīdes mērinstrumentu tika izmērīti diametri $d_{1,i}$, $d_{2,i}$, $d_{3,i}$ bumbiņām, no kurām katrai bija trīs dažādu filtrmateriāla granulas. Pēc tam izmērītie dati tika izmantoti, lai aprēķinātu īpatnējo virsmas

laukumu (2.2. vienādojums) [6] un vidējo daļiņu blīvumu (2.3. vienādojums), pieņemot, ka daļiņu forma ir elipsoīda forma. Aprēķini tika veikti, izmantojot vienādojumu (2.1.) [119], kas ir īpaši piemērots šāda veida materiālu raksturošanai.

$$a = \rho_b \cdot \frac{\sum_1^{30} \left(\frac{4\pi \cdot \left((d_{1,i}^{1,6} \cdot d_{2,i}^{1,6}) + (d_{1,i}^{1,6} \cdot d_{3,i}^{1,6}) + (d_{2,i}^{1,6} \cdot d_{3,i}^{1,6}) \right)}{3} \right)^{\frac{1}{1,6}}}{M_{tot}}, \quad (2.2.)$$

$$\rho_p = \frac{\sum_1^{10} \left(\frac{1}{6} \pi d_{1,i} d_{2,i} d_{3,i} \right)}{M_{tot}}, \quad (2.3.)$$

kur

a – īpatnējais virsmas laukums, $m^2 \cdot m^{-3}$;

ρ_b – tilpuma blīvums, $kg \cdot m^{-3}$;

$d_{1,i}, d_{2,i}, d_{3,i}$ – i -tās daļiņas perpendikulārais diametrs, m;

M_{tot} – 30 filtrmateriāla daļiņu masa, kg.

Filtrmateriāla ūdens aizturēšanas spēja (%) tika noteikta, izmantojot 100 ml seruma pudeles, pielāgojot tās biometanizācijas eksperimentiem (2.4. attēls). Šī parametra mērīšana ir būtiska, jo tā norāda, vai reaktors spēj saglabāt pietiekamu mitruma līmeni, kas nepieciešams mikroorganismu augšanai un attīstībai, tādējādi nodrošinot metanoģenēzes procesa efektivitāti. Seruma pudeles tika piepildītas ar filtrējošo materiālu un ūdeni, lai materiāls būtu pilnībā pārklāts ar šķidrumu. Pēc stundu ilgas iedarbības, kuras laikā filtrējošais materiāls kļuva vienmērīgi mitrs, ūdens tika izlaists. Izlaistā ūdens daudzums tika mērīts pēc 1 minūtes, 10 minūtēm un 30 minūtēm, un, pamatojoties uz šiem mērījumiem, tika aprēķināta vidējā ūdens aizturēšanas spēja.



2.4. att. Filtrmateriāla ūdens aizturēšanas spēju testi.

Materiāla pH tika noteikts, mērot ūdens pH līmeni, kurā filtrējošais materiāls bija mērcēts vienu stundu. Šis mērījums ir būtisks, lai novērtētu filtrmateriāla ietekmi uz mikroorganismu

dzīvotspēju un metanoģenēzes procesu, jo optimāls pH līmenis ir būtisks veiksmīgai biometanizācijai.

Filtrmateriāla ārējā porainība (%) ir vēl viens nozīmīgs parametrs, kas norāda, cik liela daļa no filtrējošā materiāla tiks aktīvi iesaistīta biometanizācijas procesā. Bioplēve, kas veidojas uz materiāla poru virsmām, var aizsprostot poras, tādējādi samazinot materiāla efektivitāti. Lai noteiktu ārējo porainību, tika izmantoti iepriekš samitrināti filtrmateriāli. Vispirms materiāls tika iemērīts ūdenī, un pēc tam tika mērīts gaisa daudzums, kas izspiedies no 500 ml mērglāzes, kurā iepriekš atradās ūdeni absorbējošais filtrmateriāls. Materiāls tika ievietots mērglāzē un mērcēts ūdenī 10 minūtes. Pēc mērcēšanas mērglāzei tika piestiprināts siets, un tā tika apgāzta uz 10 minūtēm, lai ļautu ūdenim pilnībā notecēt no materiāla. Ārējā porainība tika aprēķināta, dalot ūdens tilpumu, kas var tikt pievienots samitrinātajam filtrējošajam materiālam, ar trauka kopējo tilpumu, izmantojot 2.4. vienādojumu [6].

$$\varepsilon_{ex} = \frac{V_w}{V_v}, \quad (2.4.)$$

kur

ε_{ex} – ārējā porainība, %;

V_w – ūdens tilpums, L;

V_v – trauka tilpums, L.

Biometanizācijas eksperimenti

Eksperimentos tika izmantoti dažādi filtrēšanas materiāli: poliuretāna putas (*PUF*); māla keramzīts (*EC*); divu dažādu veidu vulkanizētu pelnu materiāli (*VAM*) – sijātu un homogenizētu pelnu lodītes (*FA*) un sijātu pelnu lodītes (*CA*) – un putu stikls (*GF*). Kā bioreaktori atsevišķos eksperimentos tika izmantotas 100 mL un 250 mL laboratorijas stikla pudeles. Katram parauga tipam testos tika sagatavoti trīs atkārtojumu bioreaktori, lai vēlāk tiktu veikta statistikas datu analīze. Turklāt tika izveidoti arī kontroles bioreaktori bez materiāliem, lai novērotu, vai filtrmateriālu izmantošana, salīdzinot ar reaktoru bez materiāla, palielina biometanizācijas efektivitāti.



2.5. att. Darbā izmantotie bioreaktori (no kreisās puses 250 ml un 100 ml).

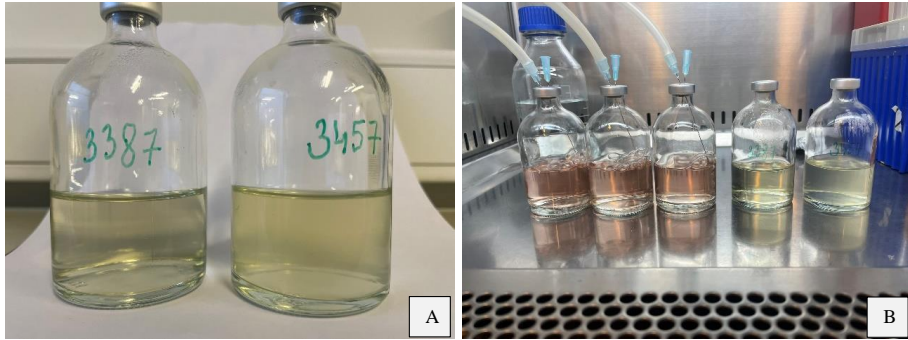
IZMANTOTIE MIKROORGANISMI

Digestāts satur daudz metanogēno mikroorganismu, kas ir būtiski biometanizācijas procesam. Šie mikroorganismi veic galveno lomu organisko materiālu pārveidošanā metānā, kas ir galvenā biogāzes sastāvdaļa. Digestāts nodrošina stabilu mikrobiālo kopieni, kas ir pielāgota anaerobiem apstākļiem un spēj efektīvi veikt metanogēnēzi. Turklāt digestāts ir blakusprodukts no esošām biogāzes ražošanas iekārtām, padarot to par viegli pieejamu un rentablu inokulāta avotu. Tas arī atspoguļo reālos apstākļus, kuros biometanizācijas process norisinās komerciālās iekārtās [120]. Eksperimentos tika izmantots inokulāts, kas iegūts no SIA "Agro Iecava" biogāzes ražošanas stacijas digestāta. Pēc digestāta savākšanas tas tika inkubēts 37 °C temperatūrā septiņas dienas, katru dienu noņemot lieko saražoto gāzi. Šī gāzes noņemšana bija nepieciešama, lai atbrīvotu digestātu no bioloģiski noārdāmajiem organisko vielu atlikumiem, kas tajā vēl atradās [121]. Pēc tam, kad digestāts tika atgāzēts, tas tika izsijāts caur sietu, lai atbrīvotos no frakcijām, kas lielākas par 2 mm. Digestāta sausnes saturs (*TS*) tika noteikts, to žāvējot 105 °C temperatūrā *Ecocell* žāvēskapī 24 stundas un nosakot masas izmaiņas pirms un pēc žāvēšanas.

Lai palielinātu biometāna koncentrāciju galaproduktā, līdz ar biogāzes digestātu kā inokulātu tika novērtēti arī divi *Methanobacterium alcaliphilum* celmi. No Leibniza institūta *DSMZ* (Vācija) kolekcijas pasūtītie celmi - alkalifīlie metanogēni ir izolēti no ezeru nogulumiem Ēģiptē - *Wadi el Natrun* reģionā. Tie bija H₂ oksidējoši, CO₂ reducējoši, metanogēni, kas tika iegūti no ezeriem ar zemu izšķīdušo sāļu koncentrāciju un pH līmeni no 8 līdz 10 [122], [123]. *Methanobacterium alcaliphilum* celmi ir monokultūras, kas tika atlasītas, ņemot vērā to spēju attīstīties sārmainā vidē. Metanogēni ir daudzveidīgi obligāti anaerobi mikroorganismi, kas plaši sastopami dažādās skābekļa trūkuma vidēs, piemēram, pārmitrās augsnēs, nogulsnēs, notekūdeņu dūņu fermentieros, kā arī dažu dzīvnieku gremošanas traktā. Visi līdz šim identificētie metanogēni izceļas ar augstu jutīgumu pret skābekļa klātbūtni. Šiem organismiem raksturīga spēja reducēt vienoglekļa molekulas, tostarp oglekļa dioksīdu (CO₂), metanolu, formiātu un N-metilgrupas, pārvēršot tās metānā (CH₄).

ANAEROBĀS BAROTNES MIRKOORGANISMIEM

Metanogēni, kas spēj augt tikai ar H₂/CO₂ kā substrātu, tiek audzēti barotnēs, kas ir sagatavotas ar H₂/CO₂ gāzu maisījumu bezskābekļa vidē. Flakoniem, kuros audzē šos celmus, tiek uzturēts spiediens no 0,5 līdz 1 bāram, pievienojot 80 % H₂ un 20 % CO₂ gāzu maisījumu. Lai nodrošinātu optimālus augšanas apstākļus, šiem celmiem regulāri tiek piegādāts svaigs gāzu maisījums, kas novērš spiediena samazināšanos H₂/CO₂ patēriņa rezultātā un atvieglo mikroorganismu izveidotā CH₄ izvadišanu.



2.6. att. Monokultūru pavairošana.

A) mikroorganismi 100 ml bioreaktoros; B) anaerobās barotnes pagatavošana – barotnes skalošana ar H₂ un CO₂ gāzu maisījumu (barotnes reducēšana).

Baktērijām tika izmantotas anaerobās pavairošanas metodes, kas nozīmē, ka arī barotnes pagatavošanas procesā ir nepieciešams ievērot dažus svarīgus aspektus, lai metanogēniem mikroorganismiem nodrošinātu augšanai piemērotus apstākļus. Viens no tiem ir zems oksidēšanās-reducēšanās potenciāls (0,33 V), otrs – zems skābekļa parciālspiediens. Lai to panāktu, barotne pagatavošanas laikā jāreducē, ko iespējams veikt trīs veidos. Pirmais no tiem ir vārīšana, kas palīdz atbrīvoties no barotnē izšķīdušā skābekļa. Nākamais nosacījums ir barotnes turēšana anaerobas gāzes vidē (skatīt 2.6. B attēlu), kas neļauj barotnei atkārtoti piesātināties ar skābekli. Visbeidzot, barotnei pievienojot reducētāju un oksidēšanās-reducēšanās indikatoru, ir iespējams reducēt barotni un vienlaikus novērot barotnes oksidatīvo stāvokli. [71] Pētījumā izmantotajām barotnēm tika pievienots oksidēšanās-reducēšanās indikators - resazurīns, kas oksidētā vidē barotnei dod rozā nokrāsu, bet, reducējot barotni, rozā krāsa pazūd, un barotne iegūst dzeltenīgu nokrāsu, kas veidojas no tajā izšķīdinātiem minerāliem, sāļiem un vitamīniem (2. pielikums). Resazurīns ir visbiežāk izmantotais oksidēšanās-reducēšanās indikators, jo tas parasti nav toksisks mikroorganismiem un ir efektīvs ļoti zemā koncentrācijā - 0,5 līdz 1 mg/l [124]. Šīs vielas krāsa sākotnēji ir tumši zilā krāsā. Kas ir resazurīna neaktīvā formā, un tai ir nepieciešams neatgriezenisks reducēšanas process, lai pārvērstos resorufinā. Resorufīns pie neitrālam vides pH vērtībām parādās rozā krāsā (2.7. attēls).



2.7. att. oksidēšanās-reducēšanās indikatora resazurīna reducēšanās [125].

Lai sagatavotu *Methanobacterium alcaliphilum* mikroorganismus eksperimentam, nepieciešams sekot ražotāja noteiktajām instrukcijām [124], [126]. Barotne metanogēnām monokultūrām tika pagatavota no iepriekš sagatavotiem šķīdumiem – A, B un C, kuru sastāvs ir atrodams 2. pielikumā. Sākumā tika izšķīdinātas A šķīduma sastāvdaļas (izņemot cisteīnu),

šķīdums uzkaršēts līdz vārīšanās temperatūrai un pēc tam atdzesēts līdz istabas temperatūrai. Kad šķīdums tika atdzesēts, tika pievienots cisteīns un, pielāgots šķīduma pH līdz 7,0. Sagatavotā barotne tika dozēta pa reaktoru pudelītēm, papildot aptuveni 30 % no to tilpuma, un pēc tam veikta šķīduma sterilizācija autoklāvā. Atsevišķi autoklāvā tika sterilizēts B šķīdums. Atsevišķi tika pagatavots C šķīdums. Pabeidzot barotnes sagatavošanu, tika pievienots atbilstošs daudzums B un C šķīdumu, un, noregulēts pilnās barotnes pH līdz 8,3–8,4. Pēc tam, kad barotnes pagatavotas un ir salietas pa reaktoriem, tie tiek skaloti ar sterilu H₂/CO₂ gāzu maisījumu, līdz barotnes ir reducētas pirms mikroorganismu pievienošanas. Pēc tam, kad barotnes reducētas, tiek pievienoti mikroorganismi un sterils H₂/CO₂ gāzu maisījums līdz 1,5 bar spiedienam.

Savukārt eksperimentos ar biogāzes digestātu kā inokulātu tika izmantota pamata anaeroba barotne, Barotne tika sagatavota saskaņā ar Angelidaki et al. [121] metodiku un saturēja mikroorganismiem nepieciešamos makroelementus, mikroelementus un vitamīnus. Anaerobās pamata barotnes sastāvs ir norādīts 3. pielikumā. Lai sagatavotu barotni, 975 ml destilēta ūdens tika pievienoti 10 ml izejas šķīduma (A), 2 ml izejas šķīduma (B), 1 ml izejas šķīduma (C), 1 ml izejas šķīduma (D) un 1 ml izejas šķīduma (E). Papildus barotnei tika pievienots 0,5 g cisteīna hidrohlorīda un 2,6 g NaHCO₃, kas izšķīdināts 10 ml ūdens, lai stabilizētu pH līmeni. Pēc tam barotne tika skalota ar slāpekli un sterilizēta autoklāvā. Pēc sterilizēšanas autoklāvā H₂/CO₂ oksidēšanās-reducēšanās indikators pārveidojās rozā krāsā, kas liecināja par veiksmīgu barotnes skābekļa reducēšanos, pēc tam barotne tika skalota ar H₂/CO₂ gāzu maisījumu pirms mikroorganismu pievienošanas.

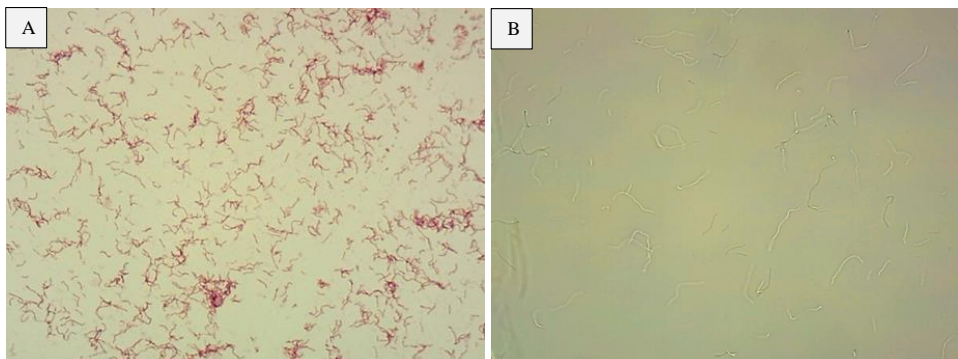
BAKTĒRIJU MIKROSKOPEŠANA

Baktēriju šūnu mikroskopēšana tiek veikta, lai monitorētu augošās mikroorganismu kolonijas. Baktēriju krāsošana tiek veikta, lai uzlabotu to redzamību mikroskopā un atvieglotu identificēšanu un izpēti.

Metanogēno baktēriju krāsošanai tika izmantots “Gram Kit” krāsas un procedūra pēc šādiem soļiem:

1. Ar pipeti tika uzpilināts un izsmērēts 15 µL parauga uz stikliņa. Paraugs tika atstāts, līdz pilnībā izžuva un nofiksēts virs liesmas.
2. Paraugs tika apstrādāts ar kristāl violeto krāsvielu un noturēts tajā 1 min. Tad stikliņš tika skalots ar sterilu ūdeni.
3. Paraugs tika skalots ar joda šķīdumu un noturēts 1 min, tad skalots ar sterilu ūdeni.
4. Paraugs tika skalots ar atkrāsotāju līdz brīdim, kad krāsas paliekas nebija redzamas, tad atkal skalots ar ūdeni.
5. Paraugs tika apstrādāts ar safranīnu un noturēts 1 min, tad skalots ar ūdeni un atstāts istabas temperatūrā līdz paraugs uz stikliņa ir pilnībā izžuvis.
6. Uz parauga stikliņa uzpilināta imersijas eļļa, uzlikts segstikliņš.

Šāds paraugs ir gatavs mikroskopēšanai un rezultātā ir redzamas iekrāsotas baktērijas (2.8. att.).



2.8. att. Metanogēnās baktērijas

A) 200x palielinājumā, krāsotas baktēriju šūnas; B) 400x palielinājumā nekrāsotas baktēriju šūnas.

Metanogēnās baktērijas ir neliela izmēra un caurspīdīgas kā redzams 2.8. B attēlā, tāpēc, lai tās skaidri redzētu un izšķirtu to struktūras, ir nepieciešama krāsošana. Šādi apstrādātus paraugus ir vieglāk monitorēt eksperimenta gaitā, kad ir nepieciešams novērtēt baktēriju kultūras augšanas attīstību pēc to pavairošanas.

BMP TESTS

Lai noskaidrotu filtrmateriālu piemērotību hidrogenatrofo mikroorganismu bioplēves attīstībai, viens no galvenajiem veidiem ir to testēšana laboratorijas apstākļos. Bioplēves attīstība raksturo to, cik ātri mikroorganismi spētu saražot metānu, jeb efektivitāte, ar kādu bioreaktors spēj veikt oglekļa dioksīda un ūdeņraža konversiju, un laiks, cik ilgi gāzei ir atļauts atrasties reaktorā [30], [65], [127]. Veicot filtrmateriālu testēšanu, viens no galvenajiem mērķiem ir noteikt, vai attiecīgais materiāls ir vai nav piemērots bioplēves un hidrogenotrofā metanogēna attīstībai.

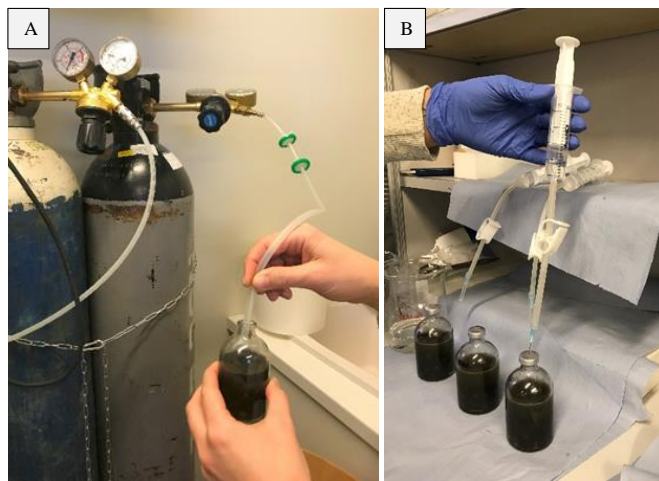
Parauga bioķīmiskais metāna potenciāls (BMP) ir maksimālais CH_4 daudzums, ko var iegūt no noteikta substrāta. Izgūtā CH_4 daudzuma aprēķināšanai izmanto metodi, kas balstās substrāta piemērotības un kvalitātes testos, kas norāda parauga BMP. BMP pētījumi ir viens no izplatītākajiem lietojumiem, ko izmanto arī biogāzes ražošanas iekārtu projektēšanā un pārvaldībā, bioreaktoru iekārtu efektivitātes novērtēšanā, dažādu substrātu kvalitātes novērtēšanā un anaerobās fermentācijas procesu līdzsvara uzturēšanā. Ņemot vērā šo faktu, BMP testus var izmantot arī biogāzes ražošanas un apstrādes procedūru efektivitātes novērtēšanai.

Stehiometriskie aprēķini un laboratoriskie testi ir vienlīdz piemērotas metodes BMP testēšanā. Taču, lai stehiometriskos aprēķinus būtu iespējams veikt, ir nepieciešama visaptveroša informācija par substrātu, kā arī zināšanas par reakcijām, kas notiek substrāta sadalīšanās laikā.

BMP testa veikšanai 100 ml tilpuma reaktori (seruma pudeles) tika piepildīti ar vienāda tilpuma filtrējošiem materiāliem – 50 ml, 1 ml NaHCO_3 bufera šķīduma, 0,386 g substrāta (vīna darītavas rauga atlikumi) un 30 ml ūdens. Tad reaktoros tika pievienots inokulāts (20 ml). Kā inokulāts tika izmantots biogāzes digestāts. Slāpeklis tika ievadīts reaktoros 5 minūtes, tos

izskalojot no skābekļa (2.9. A attēls). Pēc tam reaktori tika hermētiski noslēgti ar gumijas aizbāžņiem un nostiprināti ar alumīnija vāciņiem. Inkubatorā, kurā tika ievietoti reaktori, tika uzturēta stabila temperatūra - 37 °C.

Izmantojot 20 mL šļirces, silikona caurules, adatas un kņagus, no reaktoriem tika savākta iegūtā biogāze. CO₂ izšķīdināšanai tika izmantots 3 M NaOH šķīdums, katrā šļircē iepildot 5 mL. Šļirce tika pievienota pie adatas otrā gala ar silikona caurulīti, kas aprīkota ar kņagi. Adata tika ievadīta reaktoros caur gumijas korķīti, pēc tam tika atvērts aizspiedošais kņagis, tādējādi reaktorā esošai gāzei iekļūstot šļircē un paceļot tās virzuli. Kad virzuļa kustība apstājās, tika konstatēts, ka visa gāze ir pilnībā izvadīta no reaktora. Pēc tam tika izmērīts un dokumentēts gāzes tilpums un adata tika izņemta no reaktora. Pudeles viegli tika samaisītas un ievietotas atpakaļ inkubatorā.



2.9. att. Biometāna potenciāla tests.

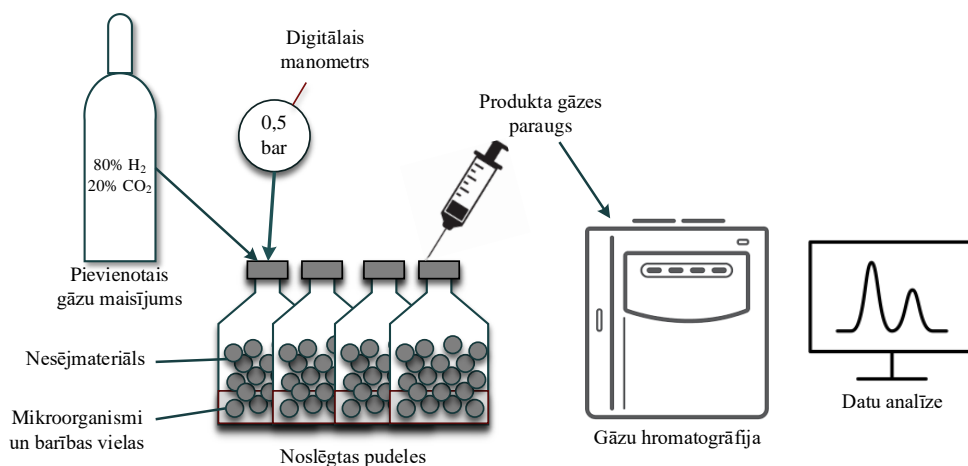
A) reaktora skalošana ar slāpekli; B) mērījumu veikšana.

Biometāna ražošanas mērījumi tika veikti ar noteiktiem intervāliem. Sākotnēji mērījumi tika veikti katru dienu, bet vēlāk - retāk, piemēram, reizi nedēļā. Lai mazinātu nenoteiktību, kas rodas temperatūras izmaiņu dēļ, pudeles pēc iespējas īsāku laiku tika turētas ārpus inkubatora, kā arī katra mērījuma laikā tika nodrošināta vienāda laika izmantošana. Vienā mērījumu reizē tika izņemti trīs reaktori ar viena veida paraugiem, un katrā mērījumu reizē tika saglabāta paraugu ņemšanas secība.

MANOMETRISKAIS TESTS

Manometriskajā testā reaktori tika piepildīti ar 100 ml mitra filtrējošā materiāla, 1 ml inokulāta un 15 ml pamata anaerobās barotnes. Barotne tika sagatavota atbilstoši [18] metodikai un ietvēra mikroorganismiem nepieciešamos makroelementus, mikroelementus un vitamīnus, kas ir būtiski to metabolisma uzturēšanai. Mikroorganismu metabolisma nodrošināšanai reaktoros tika izmantots gāzu maisījums, kas sastāvēja no CO₂ un H₂ attiecībā 1 : 4. Seruma pudeles tika hermētiski aizvērtas, izmantojot gumijas aizbāžņus, kas tika nostiprināti ar alumīnija vāciņiem.

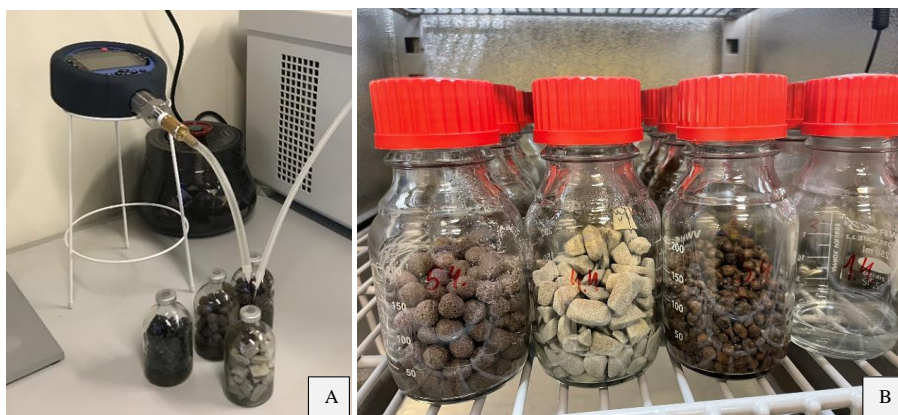
Lai nodrošinātu eksperimenta datu precizitāti, katram filtrējošā materiāla tipam tika sagatavoti trīs atkārtējumi, savukārt pieci kontroles reaktori tika sagatavoti pēc tādas pašas procedūras, bet bez materiāla pievienošanas. Lai koriģētu spiediena kritumu, ko varētu izraisīt gāzes noplūde reaktoru caurduršanas laikā, tika izmantoti papildu kontroles reaktori bez inokulāta. Pēc reaktoru noslēgšanas caur gumijas aizbāžņiem tika ievadītas adatas, lai iepildītu gāzu maisījumu līdz aptuveni 1,5 bāru absolūtajam spiedienam. Spiediena mērīšanai tika izmantots *Additel 672* manometrs, kas ar adatu caur gumijas korķi tika savienots ar reaktoru (2.10. att.). Pēc sagatavošanas seruma pudeles tika ievietotas inkubatorā, uzturot tajā nemainīgu temperatūru – 37 °C, un tās tika novietotas otrādi. Mērījumi tika veikti katru dienu, nosakot saražotā biometāna tilpumu BMP testā un reģistrējot spiediena kritumu manometriskajā testā. Šādi mērījumi nodrošina precīzus datus par biometanizācijas procesu un palīdz noteikt filtrmateriāla piemērotību konkrētajam procesam.



2.10. att. Manometriskais tests. Seruma pudeļu pildīšana ar gāzes CO₂ un H₂ maisījumu un paraugu analīze.

Seruma pudelēs caur gumijas vāciņu tika ievietotas adatas, kas mērinstrumentiem pievienotas ar silikona caurulītēm. Silikona caurulītes savieno seruma pudelē ievietotās mērinstrumentu adatas ar manometru un CO₂ un H₂ gāzu maisījumu. CO₂ un H₂ gāzu maisījumu maisījums tika ievadīts līdz aptuveni 1,5 bāru absolūtajam spiedienam. Pēc inkubācijas 37 °C temperatūrā tika veikti periodiski spiediena mērījumi ar digitālo manometru. Testa beigās ar šļircēm tika savākti gāzu paraugi, kas pēc tam tika izmantoti gāzu sastāva analizēs ar gāzu hromatogrāfu, un tika veikta datu analīze.

Seruma pudelēs caur gumijas vāciņiem tika ievietotas mērinstrumentu adatas, kas ar silikona caurulītēm savieno ar manometru un CO₂ un H₂ gāzu maisījuma avotu (2.11. A attēls). Gāzu maisījums, kas sastāv no CO₂ un H₂, tika ievadīts pudelēs, līdz tika sasniegts aptuveni 1,5 bāru absolūtais spiediens.



2.11. att. Spiediena rādījumu nolasīšana (a), Bioreaktori inkubatorā (b).

A - Silikona caurulītes savieno seruma pudelē ievietotās mērinstrumentu adatas ar manometru un CO₂ un H₂ gāzu maisījumu. B - Pudelītes ar filtrmateriālu, barotni, mikroorganismiem un gāzu maisījumu liek inkubēties 37 °C temperatūrā.

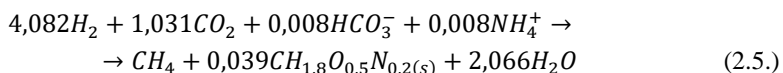
Manometriskais tests sastāv no diviem darbības posmiem: pirmais posms – bagātināšana; otrais posms – testēšana. Gan pirmajā gan otrajā posmā regulāri tika veikti spiediena mērījumi, kas uzrādīja spiediena samazināšanās ātruma tendenci, kas savukārt liecina par CH₄ ražošanas ātrumu reaktoros. Izmantojot spiediena krituma ātrumu, kas liecina par hidrogenotrofiskās metanoģenēzes reakcijas gaitu, ir iespējams veikt dažādu filtrmateriālu CH₄ ražošanas potenciāla salīdzināšanu [65].

Pirmajā posmā notiek mikroorganismu bagātināšanās un bioplēves veidošanās uz filtrmateriāla virsmas. Šīs fāzes mērķis ir izveidot un bagātināt metanoģēno mikroorganismu bioplēvi uz filtrmateriāla jeb pavairot tos pēc iespējas vairāk. Šajā posmā spiediena mērījumi tika veikti reizi dienā, izmantojot digitālo manometru, mērījumus turpinot līdz brīdim, kad spiediena rādījumi ir nemainīgi divas dienas pēc kārtas. Šī spiediena vērtība tika reģistrēta kā minimālais spiediens. Pēc tam pudeles atkārtoti tika piepildītas ar CO₂ un H₂ gāzu maisījumu līdz aptuveni 1,5 bāru absolūtajam spiedienam un ievietotas atpakaļ inkubatorā. Mērījumi tika turpināti katru dienu, un pudeles atkārtoti piepildītas ar gāzu maisījumu, līdz spiediena kritums 24 stundu laikā atkārtoti sasniedza minimālo vērtību. Šajā brīdī tika uzskatīts, ka bioplēve uz filtrmateriāla ir pilnībā izveidojusies un stabilizējusies, tādējādi noslēdzot pirmo posmu.

Otrajā posmā seruma pudeles atkārtoti tika piepildītas ar CO₂ un H₂ gāzu maisījumu līdz aptuveni 1,5 bāru absolūtajam spiedienam un atkal ievietotas inkubatorā (2.11. B att.). Šajā posmā mērījumi tika veikti biežāk, piemēram, ik pēc vienas vai divām stundām, lai precīzi novērotu metanoģenēzes procesa dinamiku īsāka laikā. Mērījumi tika veikti dažādos laika intervālos, piemēram, 1 stundu, 2 stundas, 3 stundas, 5 stundas, 7 stundas, 10 stundu un 24 stundas pēc gāzes maisījuma ievadīšanas, lai detalizēti izpētītu biometāna ražošanas procesu.

MATEMĀTISKĀ MODELĒŠANA - TEORĒTISKA METĀNA NOTEIKŠANA

Ashraf, Triolo un Yde [65] nesēn veikto pētījumu rezultātā radīta iepriekš aprakstītā manometriskā metode dažādu filtrēšanas materiālu salīdzināšanai laboratorijas apstākļos, kas ir gan vienkārši lietojama, gan ekonomiski pieejama metode. Turklāt, izmantojot šo metodi, ir iespējams lietot līdzīgus palīgmateriālus, kādi tika izmantoti BMP eksperimentos. Metodes vienkāršība un rentabilitāte padara to ideāli piemērotu filtrmaterālu efektivitātes salīdzināšanai *ex situ* biometanizācijā. Izmantojot šo metodi, var iegūt hidrogenotrofās metanoģenēzes ātruma manometrisko novērtējumu. Lai noteiktu saražotā metāna daudzumu, tika veikts stehiometriskais aprēķins saskaņā ar jau zināmo metabolisko reakciju. Hidrogenotrofisko metanoģēnu bagātināšanās pakāpe bioreaktoros nosaka saražotā metāna daudzumu. Pēc Sabatjē reakcijas vienādojuma ir zināms, ka bagātināti metanoģenīe mikroorganismi spēj radīt 0,2445 molu metāna uz vienu molu ūdeņraža (2.5. vienādojums).



Radušos metāna daudzumu var noteikt, izmantojot šo stehiometrisko vienādojumu kopā ar ideālas gāzes likumu. Pieņemot, ka radītais ūdens paliek šķidrā veidā bioplēvē, reakcijas rezultātā reaktorā samazinās 4,113 molu kopējā gāzes daudzuma (1,031 mol CO₂ + 4,082 mol H₂ - 1 mol CH₄). Ir paredzama skaidra korelācija starp šo samazinājumu un vienlaikus kopējā spiediena samazināšanos bioreaktorā. Tāpēc ir iespējams aprēķināt hidrogenotrofiskās metanoģenēzes dinamiku, periodiski uzraugot spiediena krituma ātrumu reaktorā. Veiktie spiediena mērījumu dati tika izmantoti teorētiskā metāna daudzuma noteikšanā.

Pirms datu standartizācijas un aprārdes tika veikts rūpīgs datu tīrīšanas process, kura laikā tika identificēti un novērsti trūkstošie dati, ekstrēmās vērtības un dubļējumi, kā arī veikta nepieciešamās mērvienību un datu formātu pārveidošanas. Pēc datu sakārtošanas un attīrīšanas tie tika standartizēti, lai nodrošinātu precīzu rezultātu salīdzināmību – izmērītais gāzes spiediens tika pielāgots atbilstoši temperatūrai, gāzes tilpumam un ūdens tvaika spiedienam, izmantojot [128] vadlīnijās norādīto 2.6. vienādojumu:

$$V_{std} = V_{meas} \cdot \frac{(p_{meas} - p_{H_2O})}{101,325 \text{ kPa}} \cdot \frac{273,15 \text{ K}}{(T_{meas} + 273,15 \text{ K})}, \quad (2.6.)$$

kur

p_{meas} – izmērītais gāzes spiediens, kPa;

T_{meas} – gāzes temperatūra tilpuma noteikšanas laikā, °C;

p_{H_2O} – ūdens tvaika parciālais spiediens, kPa;

273,15 K – temperatūra (0°C);

101,325 kPa – standarts spiediens (1 atm);

V_{std} – standartizēts gāzes tilpums, NmL.

Spiediena mērījumi tika veikti, sākot ar manometriskā spiediena noteikšanu, kas pēc tam tika pārvērts absolūtā spiediena vērtībās, pieskaitot katrā mērījumu punktā nolasīto apkārtējā spiediena vērtību izmērītajam spiedienam. Lai korekti novērtētu gāzes zudumus, kas var rasties

reaktoru caurduršanas rezultātā, tika mērīts spiediena kritums kontroles reaktors, un šī spiediena korekcija tika iekļauta aprēķinātajās absolūtā spiediena vērtībās. Saražotā metāna daudzums tika aprēķināts, izmantojot ideālās gāzes likumu un stehiometrisko 2.5. vienādojumu, kas raksturo hidrogenotrofiskā metanogēna metabolismu un ir balstīts eksperimentālos datos [20]. Šis vienādojums precizē metāna iznākumu attiecībā uz izmantoto ūdeņraža molfrakcijas vienību.

Pēc tam kopējais saražotās gāzes molu daudzums tika aprēķināts, izmantojot 2.7. vienādojumu.

$$n_j = \frac{P_j V}{RT}, \quad (2.7.)$$

kur

n_j – saražotie gāzes moli, mol;

P_j – izmērītais spiediens, bar;

V – reaktora tilpums, L;

R – ideālas gāzes konstante, L·bar·K⁻¹·mol⁻¹;

T – temperatūra, K.

Aprēķinātais molu daudzums tika standartizēts atbilstoši normāliem apstākļiem (1 atm spiediens, 0 °C temperatūra), un tika noteikts saražotā metāna molu skaits (2.8. vienādojums), kā arī saražotā metāna tilpums (2.9. vienādojums).

$$n_{CH_4} = \frac{n_{j, std} - n_{j-1, std}}{4,113}, \quad (2.8.)$$

$$V_{CH_4} = n_{CH_4} \cdot V_M, \quad (2.9.)$$

kur

n_{CH_4} – metāna gāzes daudzums, mol;

n_{std} – standartizētas gāzes daudzums, mol;

V_M – ideālas gāzes moltilpums, L·mol⁻¹;

V_{CH_4} – metāna molu tilpums, L·mol⁻¹.

CH₄ MĒRĪJUMI AR GĀZU HROMATOGRĀFIJU

Eksperimenta pēdējā mērījuma laikā gāzu paraugi no bioreaktoriem tika savākti, izmantojot šļirci, un pēc tam tās hermētiski noslēgtas ar aizspiedējiem, lai novērstu jebkādu gāzu noplūdi pirms analīžu veikšanas. Iegūtie gāzu paraugi tika analizēti, izmantojot gāzu hromatogrāfu Shimadzu Nexis GC-2030 (2.12. att.).

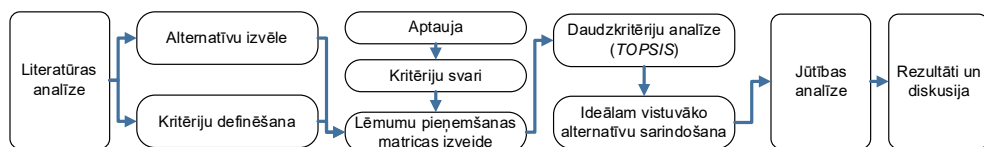


2.12. att. Gazu paraugu savākšana noslēgtās šļircēs (a) un paraugu testēšana gāzu hromatogrāfā Shimadzu Nexis GC-2030 (b).

Tas aprīkots ar divām paralēlām analīzes līnijām, kā arī liesmas jonizācijas detektoru (*FID*) un siltumvadītspējas detektoru (*TCD*). Ogļūdeņražu savienojumu analīzei tika izmantota *Restek Rt-Q-Bond* kolonna (30 m, 0,53 mm iekšējais diametrs, 20 μ m plēves biezums) kopā ar *FID* detektoru, kas nodrošina augstu jutīgumu un precizitāti ogļūdeņražu noteikšanā. Lai analizētu H_2 , N_2 , CO , CH_4 un CO_2 , tika izmantots *TCD* detektors, kas bija savienots ar trīs kolonnu sistēmu. Šī sistēma ietvēra izmēru izslēgšanas priekškolonnu (*Restek Porapak Q 80/100*), izmēru izslēgšanas kolonnu (*Restek Porapak Q 80/100*) un molekulārā sieta kolonnu (*Restek Molsieve 5A 60/80*). Šāda sarežģīta kolonnveida sistēma nodrošina efektīvu un precīzu dažādu gāzu komponentu atdalīšanu un kvantitatīvu noteikšanu, ļaujot iegūt detalizētus datus par gāzu sastāvu.

Daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīze

Pēc veiktajiem eksperimentiem un iegūtajiem datiem tika veikta daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīze. Daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīze balstās literatūras analīzē, aptverot gan vēsturiskos, gan aktuālos aspektus un jauniegūtos filtrmaterialu parametrus, kā arī biometanizācijas eksperimentu datus. Analīzē izmantotais algoritms iekļauts 2.13. attēlā, kurā redzams, ka turpmākajos posmos tiek veikta materiālu (alternatīvu) atlase, kas ietver vulkanizētu koksnes pelnu materiālu, putu stikla materiālu no stikla atkritumiem un citas alternatīvas, izvēloties tās, pamatojoties uz kritērijiem, kas noteikti literatūrā [100], [129], [130]. Vērtēšanas kritēriju definēšana veikta, ievērojot sistemātisku literatūras analīzi. Šajā pētījumā tiek izmantota priekšrocību secības pēc līdzības ideālajam risinājumam (*TOPSIS*) metode. Papildus tiek veikta jutīguma analīze, lai nostiprinātu rezultātu ticamību.



2.13. att. Daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīzes darba algoritms.

Izvēlētie kritēriji tika sadalīti četrās kategorijās: vides aspekti; ekonomiskie aspekti; tehnoloģiskie aspekti; veiktspējas aspekti. Visi kritēriji ir kvantitatīvi, un attiecīgie dati tika iegūti no literatūras avotiem un veiktiem pētījumiem. Kritēriji, kas tika izmantoti biometanizācijas materiālu lietojuma daudzkritēriju analīzei, apkopoti 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Daudzkritēriju analīzes kritēriji materiālu izmantošanai biometanizācijā

Kritēriju kategorija	Kritēriji
Vides aspekti	Materiāla ražošanai nepieciešamā enerģija °C Materiāla izcelsme (fosilie vai nē) 0–1 punkti
Ekonomiskie aspekti	Izejvielu izmaksas EUR m ⁻³ Materiāla pieejamība, Mt/gadā
Tehniskie aspekti	Materiāla pH Ārējā porainība % Tilpuma blīvums kg m ⁻³ Īpatnējais virsmas laukums m ² m ⁻³
Veiktspējas aspekti	Vidējais biometāna iznākums NmL L _{materiāla} ⁻¹ Ūdens aizture %

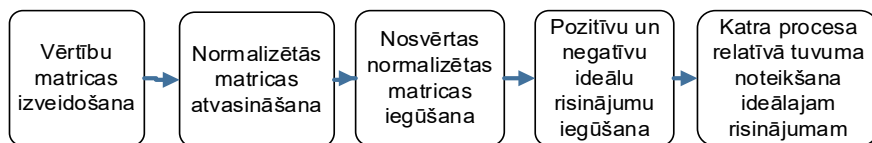
Vides aspekti ietver filtrmateriālu izcelsmi, to ražošanai nepieciešamo enerģijas daudzumu. Ekonomiskie aspekti koncentrējas uz izmaksām, kas saistītas ar materiālu iegūvi un pieejamību. Tehniskie aspekti novērtē dažādus parametrus, kas var ietekmēt saderību ar esošo infrastruktūru, un darbības vienkāršību. Veiktspējas aspekti aptver, piemēram, metāna ieguves efektivitāti.

KRITĒRIJU SVARI

Daudzkritēriju matricas materiālu svērumi tika noteikti, izmantojot ekspertu novērtējumu. Šim nolūkam tika atlasīti speciālisti ar plašām zināšanām bioloģijas, vides inženierijas, biotehnoloģijas, ķīmijas, kā arī civilās, rūpnieciskās un mašīnbūves jomās. Kopumā aptaujā piedalījās 30 eksperti, no kuriem 11 bija doktora grāds, 15 – maģistra grāds un četriem – bakalaura grāds. Aptauja tika veikta, izmantojot *Google* veidlapas platformu. Katra kritērija svērumi tika noteikti, izmantojot anketēšanas metodi, kurā dalībniekiem tika lūgts novērtēt katru kritēriju skalā no 1 līdz 5. Pēc tam katram kritērijam piešķirto vērtējumu summa tika dalīta ar visu kritēriju kopējo vērtējumu summu, nodrošinot, ka visu kritēriju svērumu summa ir vienāda ar 1. Šāda pieeja radīja normētu pamatu salīdzinājumiem un lēmumu pieņemšanai, garantējot kritēriju objektīvu novērtēšanu.

TOPSIS

Priekšrocību līdzības ideālajai situācijai (*TOPSIS*) metode [131] ko var izmantot, lai atrastu optimālo risinājumu, kas ir visciešāk saistīts ar vēlamu izvēli. Izmantojot *TOPSIS* metodi, šī pieeja izmanto iepriekš noteikto kritēriju skaitliskās vērtības. *TOPSIS* analīzi veido piecu procesu secība, kas tiek veikti cits pēc cita. Šo darba algoritmu var izmantot, lai noteiktu risinājumu, kas ir vislīdzīgākais ideālajam risinājumam (2.14. att.).



2.14. att. *TOPSIS* metodes darba gaita.

Sākotnējie soļi ietver vērtību matricas izveidi. Tai ir izvēlēts kritēriju kopums. Tiklīdz vērtību matrica ir iegūta, tiek izveidota normalizēta matrica, dalot katru vērtību ar visu attiecīgo kritēriju saistīto kvadrātsakņu summu. Tas tiek veikts, izmantojot 2.10 vienādojumu.

$$r_{ai} = \frac{x_{ai}}{\sqrt{\sum_{a=1}^n x_{ai}^2}}, \quad (2.10.)$$

kur

r_{ai} – normalizētā vērtība;

x_{ai} – indikatora vērtība;

i – kritērijs;

a – alternatīva.

Tālāk normalizētās matricas vērtības tiek izmantotas, konstruējot svērtu normalizēto matricu. Lai iegūtu svērtās normalizētās matricas vērtības, katru normalizēto vērtību reizina ar svara vērtību, tādējādi iegūstot vēlamos rezultātus. Ir obligāti nepieciešams, lai kopējā svēruma vērtība būtu konsekventa visos kritērijos. *TOPSIS* daudzkritēriju analīzes normalizēšanas pieejā katram kritērijam tiek piešķirts svars.

Kad normētā svērtā matrica ir iegūta, tiek noteikti risinājumi, kas tiek uzskatīti par ideāliem un ideāliem pretējā virzienā. Lai to paveiktu, no iepriekš iegūtajām normalizētajām svērtajām vērtībām tiek iegūtas maksimālās un minimālās vērtības. Lielākā skaitliskā vērtība no svērtās normalizētās matricas tika uzskatīta par pozitīvo ideālo vērtību. Minimālā skaitliskā vērtība tika uzskatīta par negatīvo ideālo vērtību. Pamatojoties uz to, mazākā svērtā normētā vērtība tika uzskatīta par pozitīvo ideālo vērtību, savukārt maksimālā svērtā pozitīvā vērtība tika uzskatīta par negatīvo ideālo vērtību.

Pēc tam tiek aprēķināts attālums starp katras alternatīvas skaitlisko vērtību un ideālo risinājumu, kas ir pozitīvs, un ideālo risinājumu, kas ir negatīvs. Lai noteiktu attālumu līdz ideālajam risinājumam, kas ir pozitīvs, tika izmantots 2.11. vienādojums, savukārt, lai noteiktu attālumu līdz ideālajam risinājumam, kas ir negatīvs, tika izmantots 2.12. vienādojums.

$$d_a^+ = \sqrt{\sum (v_i^+ - v_{ai})^2}, \quad (2.11.)$$

$$d_a^- = \sqrt{\sum (v_i^- - v_{ai})^2}, \quad (2.12.)$$

kur

d_a^+ – attālums līdz pozitīvajam ideālajam risinājumam;

d_a^- – attālums līdz negatīvajam ideālajam risinājumam;

v_i^+ – pozitīva ideālā vērtība;

v_i^- – negatīva ideālā vērtība;

v_{ai} – svērtā vērtība.

Lai aprēķinātu relatīvā tuvuma koeficientu, pamatojoties uz attālumiem, kas iegūti no pozitīvajām un negatīvajām vērtībām, tika izmantots 2.13. vienādojums.

$$C_a = \frac{d_a^-}{d_a^+ + d_a^-}, \quad (2.13.)$$

kur

C_a – relatīvā tuvuma koeficients.

Relatīvā tuvuma koeficienta vērtība var būt no nulles līdz vienībai, un lielāka vērtība liecina par labvēlīgāku alternatīvu, ko varētu uzskatīt par ilgtspējīgāku. Pēc tam iegūtās vērtības tiek izmantotas, lai noteiktu gan pozitīvās, gan negatīvās ideālās vērtības, kas pēc tam tiek piemērotas, lai iegūtu relatīvā tuvuma koeficientu. Šis process tiek atkārtots, līdz vērtības ir pilnībā raksturotas. Relatīvā tuvuma koeficienta ilustrācija sniegta grafika veidā, lai rezultātu pārbaudi padarītu vienkāršāku. Pēc tam rezultāti tiek salīdzināti, lai izlemtu, kura alternatīva ir videi draudzīgāka.

JUTĪGUMA ANALĪZE

Pēc *TOPSIS* daudzkritēriju analīzes tika veikta jutīguma analīze, lai pārlicinātos par kritēriju stabilitāti. Jutīguma analīze parāda, cik lielā mērā *TOPSIS* katras alternatīvas sniegums mainās, reaģējot uz kritērija svara svārstībām. Lai parādītu katras alternatīvas relatīvās tuvības koeficientu, mainoties svērumam, katram kritērijam tika izveidota matrica. Saskaņā ar prasībām visu kritēriju kopējam svērumam jābūt vienādam ar 1. Tas nozīmē, ka, mainot viena kritērija svērumu, atlikusī svēruma vērtība tiks vienmērīgi sadalīta starp deviņiem kritērijiem, kas joprojām ir spēkā. Katra kritērija svērtā vērtība pakāpeniski palielinājās no 0,1 līdz 0,9 par 0,1 vienību. Lai noteiktu atlikušo kritēriju svērto vērtību, tika izmantots 2.14. vienādojums. Šajā vienādojumā katra kritērija vērtība tika atņemta no 1 un tad dalīta ar 10, kas bija kopējais kritēriju skaits. Tādējādi atlikusī svērtā vērtība tika vienādi sadalīta starp visiem kritērijiem.

$$w = \frac{1-w_0}{10} \quad (2.14.)$$

kur

w – katra atlikušā kritērija svērumam,

w_0 – jutīguma analīzes kritērija svars.

Pēc jutīguma analīzes pabeigšanas, izmantojot katra kritērija atjaunināto matricu, tiek izveidotas grafiku līknes. Šo grafiku mērķis ir ilustrēt, kā mainās alternatīvu rezultātu secība

kritēriju svaru izmaiņu rezultātā. Saskaņā ar jutīguma analīzes secinājumiem vispiemērotākajam rezultātam ir vislielākais augšupvērsto līkņu skaits, un tas pozitīvi reaģē uz kritēriju izmaiņām. Lai iegūtu rezultātu, no iegūto lejupvērsto līkņu skaita katram variantam tika atņemts augšupvērsto līkņu skaits katram variantam.

3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

Pelnu filtrmateriāla sagatavošana

Promocijas darbā biometanizācijas eksperimenta testiem tika izvēlēti divi filtrmateriāli, kas izgatavoti no industriāliem atkritumiem – filtrmateriāls no koksnes šķeldas pelniem un filtrmateriāls no stikla atkritumiem. Filtrmateriāls no stikla atkritumiem – putu stikls – un materiāli salīdzināšanai bija jau nodrošināti, taču bija nepieciešams izstrādāt vulkanizētu pelnu materiālu. Paraugu sagatavošanai tika izmantoti pelni, kas radušies salmu un šķeldas sadedzināšanas procesā. Lai izpētītu korelāciju starp pelnu ķīmisko sastāvu un to kušanas temperatūru, tika veikta virkne eksperimentu laboratorijas apstākļos.

Tika analizēti trīs dažādu pelnu paraugu ķīmiskais sastāvs: laboratorijā iegūti koksnes šķeldas pelni (Koksnes šķelda L), koksnes šķeldas pelni no uzņēmuma "Jūrmalas Siltums" (Koksnes šķelda J.S.), kuru rezultāti ir attēloti 3.1. tabulā, un laboratorijā iegūti kviešu salmu pelni (Salmu pelni L), kuru rezultāti ir attēloti 3.2. tabulā. Literatūras pārskats norāda, ka šķeldas pelnu mitruma saturs var būtiski atšķirties, svārstoties no 0 % līdz pat 32,7 %. Šādas lielas svārstības galvenokārt ir atkarīgas no pelnu savākšanas metodes [132]. Abi laboratorijā analizētie koksnes šķeldas pelnu paraugi iekļaujas norādītajā mitruma diapazonā (13 %). Daži no šķeldas pelnu ķīmiskajiem parametriem ir salīdzināmi ar literatūrā pieejamajiem datiem, kuru minimālās un maksimālās vērtības ir apkopotas 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Ķīmiskais sastāvs koksnes pelnu paraugiem

Parametrs	Koksnes šķelda [133]	Koksnes šķelda (L)	Koksnes šķelda (J.S.)
CaO	15-56 %	19,96 %	31,83 %
MGO	1.4-10 %	5,1 %	4,51 %
K₂O	2.3-12 %	4,41 %	6,55 %
P₂O₅	0.9-5.2 %	1,71 %	2,26 %
Na	970-8000 mg/kg	457 mg/kg	611 mg/kg
As	5-27	0.9	1,6
Sv	2-260	10	20
Cd	0,2-4,8	0.3	17
Cu	5,8-150	55	79
Ni	18-78	15	8
Hg	0,1	<0,1	<0,1
Tl	0,2-0,8	<0,1	<0,1
Zn	26-900	338	900
Fe	5000-26083	9887	6199
Co	4,1-28	4	<1
Mn	1000-40000	4454	5838

Pelnu paraugu sastāva analīzes rezultāti norādīja, ka koksnes šķeldas pelnos dominē kalcijs (Ca) ar 32% un silīcijs (Si) ar 15% daudzumu, kā arī tika konstatētas relatīvi augstas kālija (K)

6% un magnija (Mg) 4% koncentrācijas. Savukārt salmu pelnu paraugos dominējošie elementi bija silīcijs (Si) ar 36%, kālijs (K) ar 13% un kalcijs (Ca) ar 7% (sk. 1. pielikumu). Salīdzinot ar literatūras avotos atrodamiem datiem, koksnes paraugu analīžu parametriem 10-11 no 16 parametriem ir līdzīgi, jeb ietilpst norādītajā diapazonā. Tomēr parametri, kuru vērtības abos pelnu paraugos neatbilst, ir Na, As, Ni, Tl un Co. "Jūrmalas Siltums" pelnu paraugos Cd vērtība pārsniedz literatūrā minēto maksimālo vērtību vairāk nekā trīs reizes un ir aptuveni 56 reizes lielāka nekā laboratorijā iegūtajiem šķeldas pelniem. Zinātniskajā literatūrā minēts, ka koksnes pelnos Cd saturs var sasniegt līdz pat 30 mg/kg, un šo koncentrāciju var ietekmēt tādi faktori kā koku suga, augšanas apstākļi, koku izmērs un vecums ciršanas brīdī, kā arī ciršanas metode, izmantotais papildu kurināmais, kā arī sadedzināšanas tehnoloģija [134]. Analizējot abu šķeldas pelnu paraugu sastāvu, var secināt, ka "Jūrmalas Siltuma" šķeldas pelniem ir varētu būt augstāka kušanas temperatūra nekā laboratorijas šķeldas pelniem, kas ir saistīts ar augstāku SiO₂ un CaO koncentrāciju tajos.

Salīdzinot koksnes pelnu paraugus savā starpā, ir redzams, ka "Jūrmalas Siltuma" koksnes šķeldas pelniem ir augstākas vērtības 28 no 37 parametriem salīdzinājumā ar laboratorijā iegūtajiem koksnes šķeldas pelniem. Tas var norādīt uz to, ka pelnos no katlu mājas ir iespējama lielāka piemaisījumu klātbūtne šķeldas sastāvā. Turpretī laboratorijas apstākļos iegūtiem koksnes šķeldas pelniem augstākas vērtības tika novērotas šādiem parametriem: Fe, Co, Ni, Sn un Sb. No šī var secināt, ka dažādās vietās iegūtiem pelnu paraugiem, kas radušies sadedzinot koksnes šķeldu, var būt ievērojami atšķirīgs sastāvs. Tas jāņem vērā tādu materiālu ražošanā, kuru izejvielas ir radušās no biomasas, šajā gadījumā koksnes pelni – tie var būtiski atšķirties pēc sastāva un tas līdz ar to ietekmē tālākus procesus ar šo izejvielu.

3.2. tabula

Ķīmiskais sastāvs salmu paraugiem

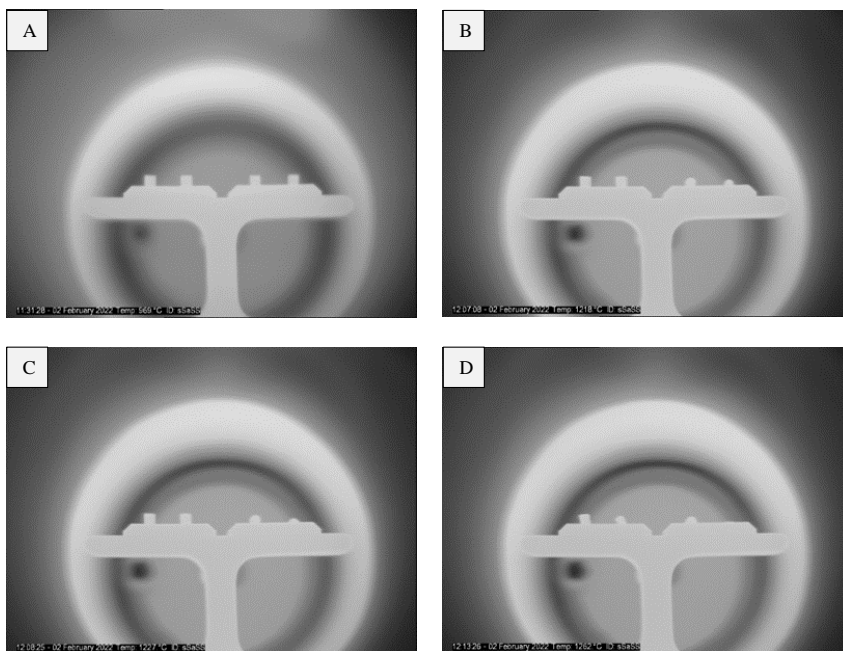
Parametrs	Salmu pelni [135], [136]	Salmu pelni (L)
SiO ₂	39,63 %	35,82 %
Al ₂ O ₃	24,11 %	1,61 %
Fe ₂ O ₃	6,2 %	1,24 %
MgO	3,5 %	2,92 %
K ₂ O	2,09 %	12,56 %
Na ₂ O	0,049 %	0,12 %
Al	240 mg/kg	8502 mg/kg
Ca	1720	47365
Fe	240	8689
Mg	620	17589
Mn	40	350
P	700	8874
K	10440	104229
Si	34090	167431

Analizējot salmu paraugu analīžu rezultātus un salīdzinot ar zinātniskajā literatūrā pieejamiem datiem, redzams, ka no 14 parametru vērtībām, sešas vērtības atšķiras vismaz 10 reizes (3.2. tabula).

Šie rezultāti arī līdzīgi kā koksnes šķeldas pelnu gadījumā parāda, ka pelnu parametru vērtības var ievērojami svārstīties, un tās var arī ietekmēt kādi no kviešu salmu apstrādes posmiem. Protams, jāņem vērā, pielietotie testēšanas standarti ķīmiskā sastāva analīžu veikšanai.

Pelnu paraugu ķīmiskā sastāva analīžu dati ļāva noteikt aptuvenās šķeldas un salmu pelnu proporcijas turpmākajiem testiem vulkanizētu pelnu filtrmateriāla sagatavošanā. Pietiekami augstais kālija saturs šķeldas pelnos liecināja, ka šķeldas pelniem vajadzētu būt dominējošiem parauga sastāvā, jo kālijs veicina pelnu kušanu zemākā temperatūrā. Pelnu kušanas tests tika veikts, lai noteiktu zemāko pelnu paraugu cepšanas temperatūras diapazonu jeb iespējami zemāko vulkanizētu pelnu materiāla ražošanas temperatūru.

Pelnu kušanas tests atklāja, ka salmu pelnu deformācijas temperatūra ir robežās no 1100 līdz 1150°C, savukārt šķeldas pelnu deformācijas temperatūra sākas vēlāk starp 1210 un 1270°C. (3.1. att.).



3.1. att. Dažāda sastāva pelnu granulu kušanas raksturs pie dažādām temperatūrām.
A) 969°C B) 1218°C C) 1210°C D) 1262°C. Šķeldas – salmu pelnu granulas ar koncentrācijām -
100 : 0, 80 : 20, 50 : 50 un 0 : 100 (no kreisās).

Balstoties uz kušanas testa rezultātiem, dažādu proporciju koksnes – salmu pelnu paraugi tika veidoti un testēti temperatūru diapazonā no 1200 °C līdz 1250 °C. Tika novērots, ka pie relatīvi zemas temperatūras 1210–1220 °C no 100 % šķeldas sadedzināšanas pelniem ir iespējams iegūt piemērotus filtrmateriāla paraugus, kas nesabrūk un saglabā formu, tāpēc turpmākajiem testiem tika izmantoti agregāti, kas gatavoti no šķeldas pelniem, neizmantojot salmu pelnus (3.3. tabula). Šāds lēmums tika pieņemts, jo rūpnieciski vienas izejvielas pelnus, kas plašāk pieejami varētu būt vieglāk pārstrādāt filtrmateriālā, jo tas neprasītu papildus

izejvielu piejaukšanu, kā arī salmu pelni kā atkritumi ir mazāk pieejami, nekā koksnes šķeldas pelni.

3.3. tabula

Paraugu sastāva proporcijas un cepšanas temperatūras

Temperatūra, °C	Šķeldas – salmu masas attiecība, %		
	100 : 0	80 : 20	50 : 50
1200	Nav sakusuši	Nav sakusuši	Piekusuši pie tīģeļa
1210	Stingrs materiāls, bet var saspīest	Sarāvušies	-
1220	Stingrāks materiāls, nekā pie 1210, bet mazāk porains	Deformējušies	-
1250	Piekusuši pie tīģeļa, bet saglabā formu	Daļēji izkusuši	-

Tika salīdzināti arī priekšapstrādes procesi vulkanizēta pelnu materiāla pagatavošanā. Pirmajā variantā pelni kā izejvielas tika izsijāti caur 2 mm sietu un samalti, lai tie būtu homogēnā malkā frakcijā. Otrajā variantā bija pielietota tikai sijāšana, bez homogenizēšanas un trešajā variantā netika pielietota neviena no priekšapstrādes metodēm. Laboratorijā pielietotie priekšapstrādes procesi un iegūtie rezultāti apkopoti 3.4. tabulā. Priekšapstrādes ietekmes novērtējums tika veikts veicot vizuālu apskati un mehāniski saspiežot materiālu paraugus. Balsoties uz rezultātiem, turpmākajiem biometalizācijas eksperimentiem tika izvēlēts materiāls ar vienu vai diviem priekšapstrādes procesiem, kas pagatavoti 1220 °C. Vulkanizētu pelnu filtrmateriāls, kas nav pagatavots no neapstrādāta pelnu izejmateriāla, turpmāk filtrmateriāla testēšanai netika izmantots.

3.4. tabula

Pelnu izejvielu priekšapstrādes procesu ietekme uz materiālu

Temperatūra, °C	Priekšapstrādes process		
	Sijāšana un homogenizēšana	Sijāšana	Bez priekšapstrādes
1210	Porainas, stingras lodītes, bet var saspīest ar rokām	Apaļas, porainas lodītes	Raupjas, nelīdzenas un drūpošas lodītes
1220	Stingrāks materiāls, nekā pie 1210, bet mazāk porains	Raupjas lodītes, kas nedaudz piekusušas pie tīģeļa	Raupjas, nelīdzenas un drūpošas lodītes

Ražojot vulkanizētu pelnu filtrmateriālu rūpnieciskos apjomos, jāņem vērā, ka pelnu sastāvs var mainīties atkarībā no koksnes biomasas veida, koksnes augšanas apstākļiem un arī koksnes šķeldas sadedzināšanas metodēm, kā liecina dažādi ķīmisko analīžu rezultāti pelnu paraugiem. Tāpēc pirms katras pelnu partijas izmantošanas rūpnieciskā ražošanā būtu jāveic pelnu sastāva analīzes un/vai kušanas tests.



3.2. att. Vulkanizētu koksnes šķeldas pelnu materiāla lodītes, kas pagatavotas no homogēniem sijātiem pelniem 1220 °C.

Šajos pētījumos no pelniem pagatavota filtrmateriālam tika izvēlēta nelielu lodīšu forma (3.2. att.). Tas saistīts ar to, ka salīdzināšanai izvēlētie materiālu agregāti ir līdzīga izmēra un, piemēram, māla keramzīts, arī ir elipsoidālas formas, turklāt šāda izmēra materiālu ir iespējams ievietot mazākā tilpuma reaktors, kas tiek izmantoti biometanizācijas eksperimentos sākot ar 100 ml tilpuma bioreaktoriem.

Fizikālķīmiskais filtrmateriālu raksturojums

Filtrmateriālu paraugu fizikālķīmisko īpašību veikto testu rezultāti apkopoti 3.5. tabulā. No aprēķinātajiem vislielāko īpatnējo virsmas laukumu uzrāda māla keramzīts (*EC*), vismazāko – no nesmalcinātiem pelniem veidots filtrmateriāls (*CA*).

3.5. tabula

Filtrmateriālu fizikālķīmiskās īpašības

Filtrmateriāls	Īpatnējais virsmas laukums, m ² /m ³	Tilpuma blīvums, kg/m ³	Ūdens aiztures spēja, %	Ārējā porainība, %	pH
<i>FA</i> smalcināti pelni	120,9	607,5	31,3	51	10,7
<i>CA</i> nesmalcināti pelni	107,4	460,8	33,7	52	11,8
<i>EC</i> keramzīts	242,5	292,8	11,8	50	7,6
<i>GF</i> putu stikls	200,9	175,2	13,8	55	7,2
<i>PUF</i> poliuretāna putas	350,4	12,2	9,6	79	7,0

No aprēķinātajiem rezultātiem vislielāko īpatnējo virsmas laukumu uzrāda *EC*, vismazāko – *CA*. Lai arī, aprēķinot īpatnējo virsmas laukumu, tiek ņemta vērā ārējā porainība, ir jāņem vērā arī vispārējā materiāla porainība vai virsmas raupjums, jo tas tomēr var radīt būtisku

ietekmi uz aprēķinu rezultātu, jo iekšējās poras vai jebkurš cits virsmas nelīdzenums un raupjums var veidot papildu laukumu, kur mikroorganismiem ir iespējams akumulēties. Tādā gadījumā tiek palielināts mikroorganismu kontakta laukums ar gāzi, kas pieejama bioreaktorā, un tas nodrošinātu efektīvāku metāna ražošanas procesu. Salīdzinot īpatnējo virsmas laukumu materiāliem, kas jau tiek izmantoti apsmidzināmo biofiltru reaktoru testos, šajā pētījumā jaunizveidotajiem abu vulkanizētu pelnu filtrmateriāliem (*VAM*) tas ir optimāls, bet ne pietiekami konkurētspējīgs. Taču pārējo testēto filtrmateriālu virsmas laukums ir līdzīgs, piemēram, *EC* un poliuretāna putām (*PUF*) tas var svārstīties no 250 m²/m³ līdz 580 m²/m³ [35], [73].

Viens no veidiem, kā uzlabot filtrmateriālu virsmas laukumu, ir porainības un poru lieluma palielināšana. Koksnes pelnu paraugus vulkanizējot, poru veidošanos veicina CO₂ un citu gāzu atbrīvošanās, palielinot materiāla porainību un poru lielumu. Veidojot porainus materiālus, to porainību ir iespējams palielināt, materiālam pievienojot putojošos līdzekļus. Tādi var būt sintētiski vai dabīgas izcelsmes virsmaktīvas vielas. To uzdevums ir samazināt materiāla virsmas spraigumu vai vielas, kas tiek atbrīvotas ķīmisko reakciju ceļā [137]. Tas, protams, paver jaunus testēšanas mērogus, jo veicot šādas izejvielu piejaukšanas, ir jāņem vērā putojošā līdzekļa koncentrācijas un veidi kopā ar temperatūras kombināciju. No tā ir atkarīga poru forma, to izvietojums materiālā, līdz ar ko arī filtrmateriāla īpašības, kas no tā izriet, piemēram, īpatnējais virsmas laukums. Tādēļ ir svarīgi izpētīt dažādu līdzekļu koncentrācijas ietekmi uz poru veidošanās procesu materiāla kušanas laikā.

Putu līdzekļi, kas satur oglekļa savienojumus, piemēram, karbonātus, grafitu, silīcija karbīdu, kvēpus, bieži tiek izmantoti putu stikla materiāla ražošanā siltumizolācijas mērķiem. Šie putojošie līdzekļi veido vienmērīgi izkliedētas mazas poras materiālā. Tādu materiālu ražošanā, kas ir nepieciešami izmantošanai skaņas izolācijā, tiek lietoti tādi putojošie līdzekļi, kas sarauj atsevišķu poru sienīgas, jo gāzes tiek izdalītas vairāk un straujāk. Tas izveido materiāla iekšpusē dobumu, labirintiem līdzīgu sistēmu [116]. Biometanizācijas reaktoros liela nozīme ir arī filtrmateriāla poru lielumam. Pietiekami lielas poras materiālā kalpo kā patvērums metanogēnajiem mikroorganismiem, tādējādi pasargājot tos no maisīšanas laikā radītās plūsmas vai bēdzes spēku ietekmes. Taču pārāk mazas poras bioplēves augšanas laikā var aizdambēties ar mikroorganismiem, turpretī pārāk lielas poras var samazināt filtrmateriāla blīvumu, tādējādi samazinot tā mehānisko izturību [100], [138].

Vēl viena no metodēm, kā uzlabot virsmas laukumu, ir izstrādāt mazāka izmēra vai diametra materiāla paraugus. Tomēr ir svarīgi ievērot piesardzību, jo pārāk maza izmēra daļiņas var radīt pretestību gāzes plūsmai, kas var rezultēties spiediena kritumā bioreaktorā. Līdz ar to rodas lielāks enerģijas patēriņš, jo ir nepieciešams vairāk darbināt gāzes sūkni reaktorā [76].

Četriem no materiāliem (*GF*, *EC*, *FA* un *CA*) un tā pēc Kaul et al. atbilst pirmās paaudzes filtrmateriālu iedalījumam [73]. Filtrmateriāla ārējā porainība raksturo atvērumu, poru klātbūtni uz materiāla virsmas. Šī īpašība attiecas uz poru sadalījumu un daudzumu, kas lokalizēts tieši materiāla virsmas slānī, nevis tā iekšējā struktūrā. Ārējā porainība ir būtiska, jo tā var ietekmēt filtrmateriāla mijiedarbību ar apkārtējo vidi, tostarp gāzu vai šķidrums adsorbciju. Tā ir filtrmateriāla tukšā frakcija, pa kuru var plūst gāze reaktorā. Jo lielāka vieta gāzes plūsmai reaktorā, jo mazāka ir pretestība šai plūsmai un tās iespējamais izraisītais

spiediena kritums reaktorā. Porainība ietekmē arī šķidrumu plūsmu, ne tikai gāzu plūsmu apsmidzināmo biofiltru reaktoros.

No testētajiem materiāliem lielākais tilpuma blīvums novērojams *VAM*, salīdzinot ar pārējiem filtrmateriāliem. Filtrmateriālu blīvumu galvenokārt nosaka tā sastāvs, jo neorganiski materiāli bieži vien ir blīvāki nekā organiski materiāli [83], [139]. Blīvums lielā mērā ir atkarīgs arī no daļiņu formas, kas pelnu lodītēm ir apaļa. Tādas formas materiāla agregāti mēdz izkārtoties traukā vienmērīgāk nekā neregulāras formas filtrmateriāla daļiņas [140]. Abu pelnu filtru materiālu – gan *CA*, gan *FA* – blīvums liecina par mazāku poru lielumu un zemāku porainību nekā citiem materiāliem, taču tas liecina arī par materiāla lielāku mehānisko izturību. Tas liecina arī par to, ka filtrmateriāli ekspluatācijas laikā nesablīvēsies un nesamazinās gāzes konversācijai nepieciešamo virsmas laukumu. Šajā gadījumā filtrmateriāliem, kuriem ir lielāks tilpuma blīvums, nav nepieciešama materiāla nostiprināšana reaktoros, jo filtrmateriāla blīvumam jābūt pietiekami lielam, lai tas reaktorā nepeldētu pa šķidruma virsu [51].

Starp testētajiem filtrmateriāliem lielākā ūdens aiztures spēja piemīt *CA* un *FA*, kam seko *GF*, *EC* un *PUF*. Ūdens aiztures spējai uz metanizācijas efektivitāti bioreaktorā var būt gan pozitīva, gan negatīva ietekme. Lielas ūdens aizturēšanas spējas priekšrocība ir tā, ka tā ļauj reaktorā ievietot lielāku kopējo šķidruma daudzumu, kas savukārt palielina kopējo šūnu skaitu, kas atrodas bioplēvē. Tas savukārt nodrošina lielāku metāna ražošanas ātrumu. Materiāliem, kuriem ir lielāka spēja saglabāt šķidrumu, ir nepieciešams mazāks šķidruma daudzums, kas samazina sūkņa darbināšanai nepieciešamo enerģijas daudzumu. Trūkumiem lielākai ūdens aiztures spējai ir spiediena kritums, ko rada plūsmas pretestība, un pārmērīga biomasas uzkrāšanās, kas ar to saistīta.

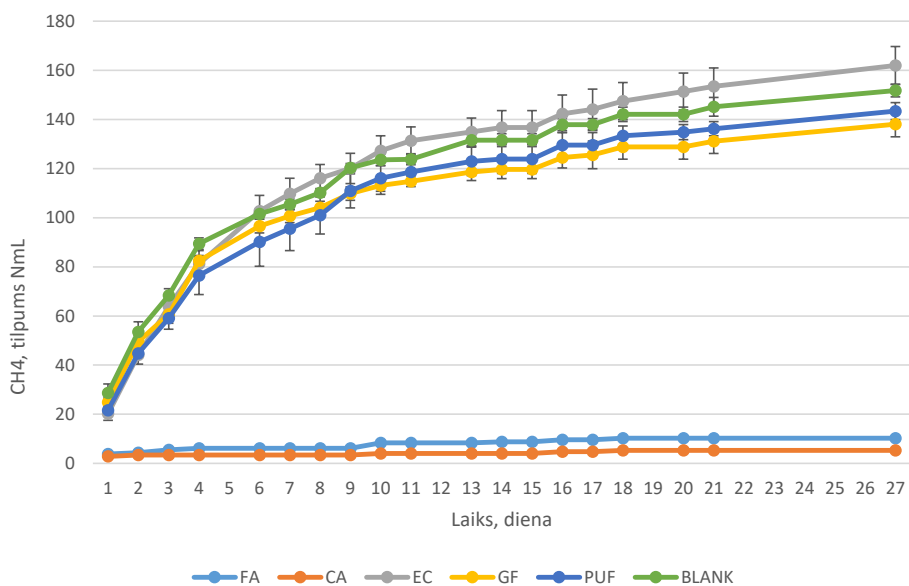
Būtiska filtrmateriālu īpašība ir tā ietekme uz vides pH reaktorā. *CA* un *FA* uzrāda ievērojami lielāko vides pH salīdzinot ar pārējiem filtrmateriāliem, kuru pH ir tuvu neitrālam. Vides pH var būtiski ietekmēt metanogēno mikroorganismu dzīvotspēju un aktivitāti bioreaktorā. Mikroorganismi spēj vairoties un saglabāt savu vielmaiņas aktivitāti nemainīgu, ja tie tiek pakļauti īpašām pH vērtībām, kas tiem ir ideāli piemērotas. Turklāt filtrmateriāla pH var ietekmēt nelabvēlīgu vai inhibējošo savienojumu klātbūtni bioreaktorā, kā arī šo vielu daudzumu. Pastāv situācijas, kad noteikts pH diapazons var samazināt noteiktu piesārņotāju toksicitāti, veicinot adsorbēšanu uz materiāla to transformāciju. Nelabvēlīgs pH diapazons var vai nu palielināt nevēlamu savienojumu izdalīšanos, vai kavēt mikroorganismu aktivitāti, kas galu galā noved pie bioreaktora darbības samazināšanās [69], [96].

Biometanizācijas testa rezultāti

BIOMETĀNA POTENCIĀLS

Parauga biokīmiskais metāna potenciāls (BMP) ir maksimālais CH₄ daudzums, ko var iegūt no noteikta substrāta. Noņemta CH₄ daudzuma aprēķināšanai izmanto metodi, kas balstās substrāta piemērotības un kvalitātes testos, kas norāda parauga BMP. Pētījumā veiktā BPM eksperimentā visiem reaktoriem tika izmantots identisks daudzums tā paša substrāta un inokulāts no biogāzes digestāta, līdz ar to atšķirās tikai reaktorā ievietoto filtrmateriālu veids. Tas dod iespēju salīdzināt un redzēt, vai ir iespējams izgūt lielāku metāna daudzumu no reaktoriem atkarībā no pievienotā filtrmateriāla. BMP testēšana ir izplatīta un apgūta metode, kas indikatīvi var norādīt labākos biometanizācijas risinājumus.

BMP eksperimentā saražotā metāna daudzuma vērtības bija savstarpēji līdzīgas trim filtru materiāliem – *EC*, *GF* un *PUF* (3.3. att.). Šīs vērtības tika standartizētas normālos apstākļos, 1 atm spiedienā un 273,15 K temperatūrā. Redzams, ka kontroles reaktori “*BLANK*”, kuros vispār nebija ievietots filtrmateriāls, rada līdzīgu rezultātu, kas būtiski neatšķiras no *EC*, *GF* un *PUF* filtrmateriāliem. Tikai reaktoriem ar pelnu filtrmateriāliem – *CA* un *FA* – rezultāti būtiski atšķirās, tie praktiski gandrīz neuzrādīja saražoto metāna daudzumu, ko parāda arī 2.1. attēla grafikā redzamās līknes.



3.3.att. Vidējais metāna ražošanas apjoms un standartnovirze pieciem dažādiem materiālu paraugiem un kontrolei.

FA – sijātu un homogenizētu pelnu lodītes; *CA* – sijātu pelnu lodītes; *EC* – māla keramzīts; *GF* – putu stikls; *PUF* – poliuretāna putas; *BLANK* – kontrole.

BMP testa rezultāti parādīja, ka reaktori, kuros kā filtrmateriāls izmantots māla keramzīts, rada vislielāko metāna daudzumu. Māla keramzīts, salīdzinot ar pārējiem filtrmateriāliem, izcēlās ar lielāko īpatnējo virsmas laukumu un vienu no zemākajām ūdens aiztures spējām, taču vismazāko ārējo porainību. Vislielākais metāna apjoms tika iegūts no reaktoriem ar keramzīta filtrmateriālu (3.6. tabula). Fizikālķīmiskajos testos keramzīts uzrādīja vislielāko īpatnējo virsmas laukumu, vienu no zemākajām ūdens saistīšanas spējām un vismazāko ārējo porainību. Šie testa rezultāti liecina, ka keramzīta lielais īpatnējais virsmas laukums varētu būt veicinājis lielāku metāna veidošanos. Pārējiem filtrmateriāliem maksimālais saražotais CH₄ daudzums samazinās šādā secībā: *EC* > *BLANK* > *PUF* > *GF* > *FA* > *CA*.

3.6. tabula

Maksimālais saražotais CH₄ daudzums 27 dienu laikā ar BMP metodi

Filtrmateriāls	NmL
<i>EC</i> - māla keramzīts	162,0 ± 6,1
<i>BLANK</i> - kontrole bez materiāla	151,8 ± 2,6
<i>PUF</i> - poliuretāna putas	143,4 ± 5,3
<i>GF</i> - putu stikls	138,1 ± 3,5
<i>FA</i> - sijātu homogenizētu pelnu lodītes	10,2 ± 0,5
<i>CA</i> - sijātu pelnu lodītes	5,3 ± 0,3

Ja salīdzina filtrmateriālu fizikālķīmiskos parametrus, tad var novērot, ka starp pirmajiem trīs materiāliem ar lielāko maksimālo saražoto CH₄ daudzumu, tiešu sakarību ar parametriem nevar novērot.

Starp pirmajiem trīs materiāliem (izņemot kontroles reaktorus) nevar novērot tiešu sakarību ar fizikālķīmiskajiem parametriem. Sakarā ar to, ka BMP tests tika izstrādāts tieši substrātu kvalitātes kontrolei, to var izmantot, lai ātri un viegli noteiktu, vai substrāts ir vai nav pieņemams noteiktai mikroorganismu kultūrai, kā arī, lai noteiktu, vai substrāts spēj vai nespēj ražot CH₄. Substrāts šajos reaktoros tiek sadalīts mazākās organiskās molekulās, līdz mikroorganismu vielmaiņas procesos rodas metāns. BMP tests ir vērtīgs instruments dažādu substrātu potenciālās metāna ražošanas novērtēšanai anaerobās fermentācijas procesos, un tas var palīdzēt optimizēt biogāzes ražošanu un uzlabot kopējo procesa efektivitāti [121].

Filtrmateriālu izmantošanas mērķis *ex situ* biometanizācijā ir maksimāli palielināt bioplēves saskares apjomu ar substrātu, nodrošinot plašu virsmas laukumu, kas nodrošina maksimālu gāzu-šķidrums pārnesei. Tā ir tilpuma masas plūsma, kas ir atbildīga par masas pārnesei noteikšanu šāda veida reaktoros [51]. Šāda tipa reaktorā laboratorijas apstākļos šķidrums un gāzu plūsma tajos tika nodrošināta manuāli, jo reaktori ir hermētiski noslēgti, un tiek apmaiņoti pirms mērījumu nolasišanas. Maisīšanas intensitāte varētu būt viens no faktoriem, kas ietekmē rezultātus, jo intensitāte netika noteikta. Tā kā kontroles reaktoros bez filtrmateriāla bija augstāki metāna iznākumi, nekā reaktoros ar putu stiklu un poliuretāna putām, var secināt, ka BMP testa ietvaros uzstādītajos reaktoros filtrmateriāli neietekmē metāna ražošanas efektivitāti. Taču ir redzams, ka divi materiāli, kuriem ir visaugstākais pH, salīdzinot ar pārējiem materiāliem, uzrādīja būtiski atšķirīgus rezultātus. Sārmaina vide varēja ietekmēt digēstātā

esošo metanogēno mikroorganismu dzīvotspēju un augšanu, tā kā to augšanas pH optimālās robežas ir vidēji no 6,8 līdz 7,2 [72]. Ņemot vērā augsto pH, mikroorganismi pie šādiem apstākļiem nevarētu veiksmīgi katalizēt metāna ražošanu. Tāda gadījumā, kur izmanto filtrmateriālus, kas paaugstina vides pH, būtu nepieciešams izvēlēties tādas mikroorganismu kultūras, kas pielāgojas sārmainai videi [141], [142]. papildināt

Pastāv arī iespēja filtrmateriālu sagatavošanas procesā iekļaut papildu pirmapstrādes procedūru, kuras rezultātā samazinātos pelnu materiāla pH. Šāda papildus metode potenciāli varētu palielināt filtrmateriāla efektivitāti un uzlabot kopējo biometanizācijas efektivitāti. Pelnus ir iespējams samitrināt un pēc tam atstāt dabiskajā atmosfērā divus līdz trīs mēnešus, ļaujot tiem reaģēt ar atmosfērā esošo oglekļa dioksīdu. Kad pelni tiek pakļauti atmosfēras iedarbībai, tajos notiek reakcija ar oglekļa dioksīdu, kā rezultātā veidojas nešķīstoši oksīdi un karbonāti. Šīs reakcijas rezultātā pelnu pH galu galā samazinās no 11,5 līdz 8,5 % [143]. Šī ir viena no rentablākajām metodēm pelnu pH samazināšanā. Alternatīvi pelnus var sajaukt ar vājas skābes šķīdumu, lai paātrinātu pH pielāgošanas procesu. Šai metodei var būt nepieciešams mazāk laika salīdzinājumā ar dabisko iedarbību, un to varētu labāk kontrolēt. Piemēram, Francijā smagos pelnus glabā vismaz četrus mēnešus, lai tie nobriestu un stabilizētos, pirms tos izmanto kā grants aizvietotāju ceļu būvniecībā. Šis process samazina pelnu pH no 11,5 līdz 8,5 [8], [143]. Samazinot pelnu pH, tie kļūst stabilāki un mazāk reaģēt spējīgi, ja tos sajauc ar citiem izejmateriāliem. pH līmenim pazeminoties, palielinās kalcija, magnija, mangāna, kā arī bora, kadmija, kobalta, vara, niķeļa, stroncija un cinka šķīdība. Pētījumos tika secināts, ka apstrādātu koksnes pelnu izmantošana var efektīvi ierobežot smago metālu izskalošanos un stabilizēt augsnes pH līmeni. Šie rezultāti liecina, ka apstrādātu koksnes pelnu integrēšana lauksaimniecības praksē varētu būt ilgtspējīgs risinājums ūdens piesārņojuma novēršanai un augsnes veselības saglabāšanai. Lai gan daudzu elementu koncentrācija ūdenī palielinājās, samazinoties pH līmenim (pH zem 4), tā tomēr nepārsniedza pieļaujamās piesārņojošo vielu daudzuma robežvērtības [144]. Ar šādu metodi apstrādātu pelnu iekļaušana lauksaimniecības praksē varētu būt ilgtspējīgs risinājums augsnes veselības uzturēšanai un piesārņojuma novēršanai.

MAKSIMĀLAIS SARAŽOTĀ METĀNA ĪPATNĒJAIS TILPUMS DAŽĀDIEM FILTRMATERIĀLIEM MANOMETRISKAJĀ TESTĀ

Pirmais posms. Bioplēves attīstība

Pēc eksperimenta sagatavošanas sākās testa pirmā daļa, kad reaktorā sākās bioplēves augšana un attīstība. Bioplēvi uzskata par nobriedušu, ja spiediena kritums vai saražotā metāna daudzums vienas dienas laikā sasniedz maksimumu. Eksperimentā katram filtrmateriālam maksimālais spiediena kritums sākotnēji tika sasniegts atšķirīgās dienās. Keramzīts to sasniedza ceturtajā dienā, savukārt stikls un poliuretāna putas – septītajā. dienā. Šie rezultāti ir svarīgi arī tāpēc, ka tie norāda, cik ātra būtu bioreaktora sagatavošana, līdz tas sasniedz maksimālo efektivitāti. Vēlāk, kad reaktori tika atkārtoti piepildīti ar gāzi, maksimālā spiediena krituma ātrums *EC*, *GF* un *PUF* kļuva vienāds, un pēc 18 dienām bija iespējams sākt testa otro posmu.

EK kontroles pudelēs bija vērojams spiediena kritums, kas, izņemot citus faktoros, varētu būt saistīts ar gāzu šķīdību šķīdumā vai materiāla pārmērīgu sablīvēšanos. Gāzu šķīdība

šķidrums ir atkarīga no daudziem un dažādiem apstākļiem – temperatūras, spiediena, gāzu polaritātes un molekulmasas, šķidrumsa sāļuma, pH, maisīšanas ietekmes un pieejamā šķidrumsa virsmas laukuma. No ievadītajām gāzēm CO₂ ir daudz augstāka šķīdība ūdenī [28]. Inkubācijas temperatūra, spiediens, izmantotās gāzes un maisīšana visos reaktoros bija vienāda. Atšķirības nevarēja rasties pat tad, ja šķidrumsa sāļumu būtu ietekmējis paplašinātās māla keramzīta granulas, jo CO₂ šķīdība samazinās, palielinoties sāļumam. Galvenā ietekme uz šķīdību šādā gadījumā būtu pH un virsmas laukumam. Fizikāli ķīmiskie testi parādīja, ka keramzītam ir vislielākais virsmas laukums, kas nozīmē lielāku pieejamo ūdens virsmas laukumu, kurā izšķīdināt CO₂, samazinot gāzes molu skaitu reaktorā un tādējādi arī spiedienu. Līdzīgu secinājumu izdarīja arī [5], kur radās atšķirības starp aprēķināto un gāzu hromatogrāfijā izmērīto CH₄ saturu gāzē, kas liecina, ka turpmākajos pētījumos būtu jāizvērtē pH ietekme uz pievadīto gāzu šķīdību. Eksperimenta beigās tika izmērīts šķidrumsa pH, kas parādīja, ka vide māla keramzīta kontroles reaktoros patiešām bija skābāka (5,41) nekā citos reaktoros (8,27), kas liecina par lielāku izšķīdušā CO₂ daudzumu. Materiāla sablīvēšanās varēja izraisīt arī turpmāku spiediena kritumu. Materiāla sablīvēšanās samazina tukšo telpu apjomu, caur kuru var plūst šķidrums un gāze, tādējādi palielinot plūsmas pretestību un izraisot spiediena kritumu reaktorā. Šo faktoru būtu iespējams noteikt tikai nepārtrauktas darbības reaktoros, nosakot spiedienu ieplūstošajā un izplūstošajā plūsmā. Materiāla sablīvēšanās ietekmē arī enerģijas daudzumu, kas nepieciešams plūsmas uzturēšanai reaktorā [76].

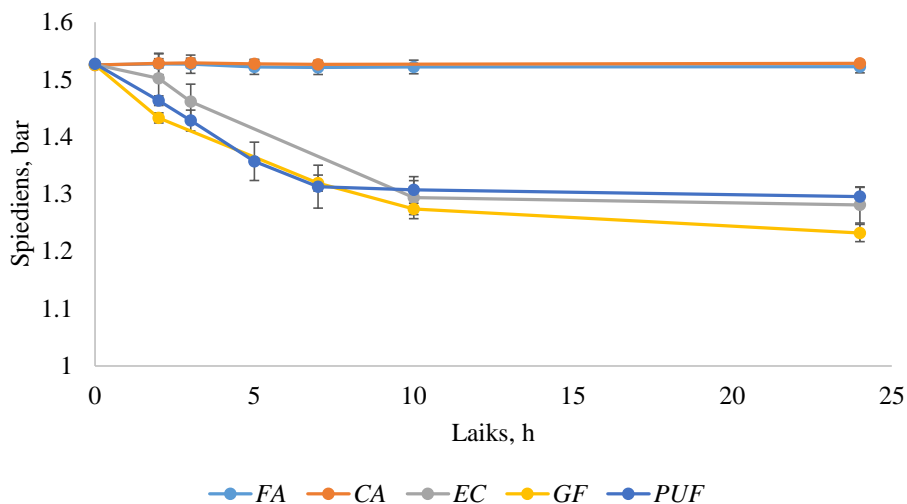
Otrais posms. Testēšana

Pēc maksimālā spiediena krituma sasniegšanas reaktoros 24 h laikā tika iesākts eksperimenta otrais posms. Spiediena kritums tika mērīts biežāk – ik pēc pāris stundām diennaktī. Pēdējais mērījums tika veikts 24 h pēc otrā posma sākuma.

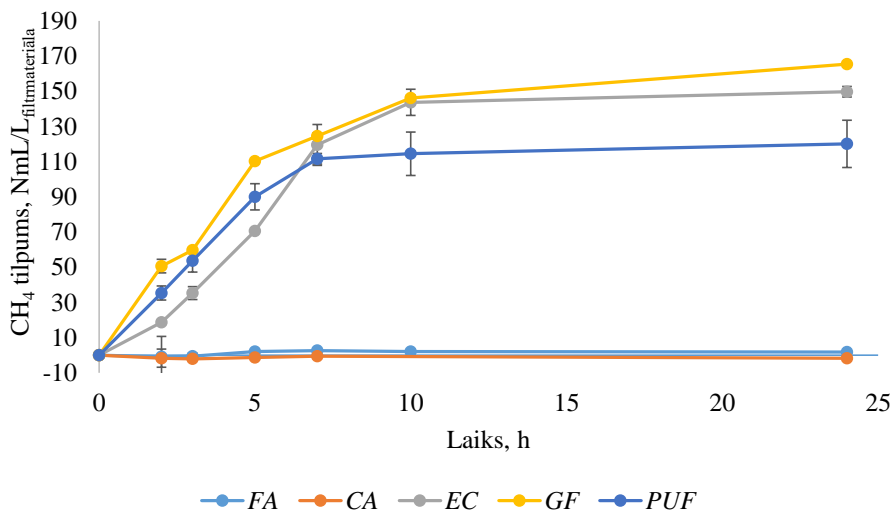
Šajā eksperimenta posmā iegūtās spiediena krituma izmaiņas redzamas 3.4. attēlā, kur parādīts spiediena krituma profils. Jau pēc spiediena krituma profilā var redzēt, kuros bioreaktoros metaģenēze notiek aktīvāk. Pēc Sabatjē stehiometriskā vienādojuma tika aprēķināts īpatnējais saražotais metāna daudzums reaktoros, kas redzamas 3.5. attēlā. Salīdzinot lielāko saražotā metāna daudzumu otrā posma beigās vai minimālo spiedienu, kas sasniegts 24 stundas pēc gāzes ievadīšanas, ir iespējams analizēt katra filtra materiāla kopējo metāna ražošanas potenciālu.

Pēc aprēķiniem manometriskajā testā visvairāk metāna tika saražots bioreaktoros ar putu stikla filtrmateriālu, vismazāk – bioreaktoros ar vulkanizētu pelnu filtrmateriāliem.

Maksimālais saražotā metāna daudzums, salīdzinot filtrēšanas materiālus, samazinājās šādā secībā: $GF > EC > PUF > FA > CA$.



3.4. att. Spiediena kritums 100 ml bioreaktoros 24 h laikā.
 FA – sijātu un homogenizētu pelnu lodītes; CA – sijātu pelnu lodītes; EC – māla keramzīts;
 GF – putu stikls; PUF – poliuretāna putas.



3.5. att. Aprēķinātais kumulatīvais saražotā biometāna daudzums 100 ml bioreaktoros 24 h laikā.
 FA – sijātu un homogenizētu pelnu lodītes; CA – sijātu pelnu lodītes; EC – māla keramzīts;
 GF – putu stikls; PUF – poliuretāna putas.

Manometriskā testa rezultāti atbilst izmantoto materiālu ūdens aizturēšanas spējai, izņemot materiālus, kas tika veidoti no koksnes pelniem – *CA* un *FA*. Saskaņā ar iepriekš izdarīto secinājumu iemesls, kāpēc reaktoros, kuros izmantoti vulkanizētu pelnu materiāli, metāns neveidojās tādā pašā apjomā kā BMP testā, ir materiāla ķīmisko īpašību ietekme uz tajos esošo mikroorganismu populāciju. Fakts, ka ūdens aizturēšanas spēja, šķiet, korelē ar manometriskā testa rezultātiem, sniedz izskaidrojumu tam, kāpēc BMP testā tika iegūti atšķirīgi rezultāti. Turpretī BMP testā izmantotajos reaktoros bija ciets substrāts, bet manometriskajā testā izmantotajos reaktoros kā substrāts tika izmantota gāze. Ūdens daudzumu, kas paliek uz filtrējošā materiāla pēc plūsmas apturēšanas, nosaka ūdens aiztures spēja. Tā rezultātā veidojas virsma, kas nodrošina masas pānesi starp gāzi un šķidrumu. Tā kā BMP testos filtrmateriāls bija iegremdēts, gāzes un šķidruma saskares virsmu veidoja tikai augšējais šķidruma slānis, kas palika reaktora augšā. Manometriskā testa rezultātā šķidruma un gāzes saskarsmes virsma bija ievērojami lielāka, kas varētu būt iemesls augstākam metanoģenēzes aktivitātes līmenim, salīdzinot ar BMP testu. Šī atšķirība starp saskares virsmu, iespējams, ir galvenais faktors, kas veicināja dažādus abu testu rezultātus, norādot, ka filtrmateriāla struktūra un saskares apstākļi būtiski ietekmē mikroorganismu aktivitāti un gāzu apmaiņu.

Līdzīgā pētījumā [65] bioreaktoros ar poliuretāna iesaiņojumu bija visproduktīvākais metāna iznākums, savukārt ar māla materiāliem pildītajos bioreaktoros tika saražots vismazāk metāna. Tomēr nav iespējams secināt atšķirību iemeslus, jo nav zināmas otra pētījuma materiālu fizikāli ķīmiskās īpašības. Manometriskā metode ir piemērotāka filtrmateriālu testēšanai apsmidzināmo reaktoru biometanizācijas kontekstā, jo tajā kā substrāts tiek izmantota gāze, kas atbilst tehnoloģijai. Salīdzinoši, filtrmateriāla klātbūtne būtiski neietekmēja metanoģenēzes efektivitāti BMP testā, jo kontroles bioreaktoros bez filtrmateriāla bija līdzīgi metāna iznākumi.

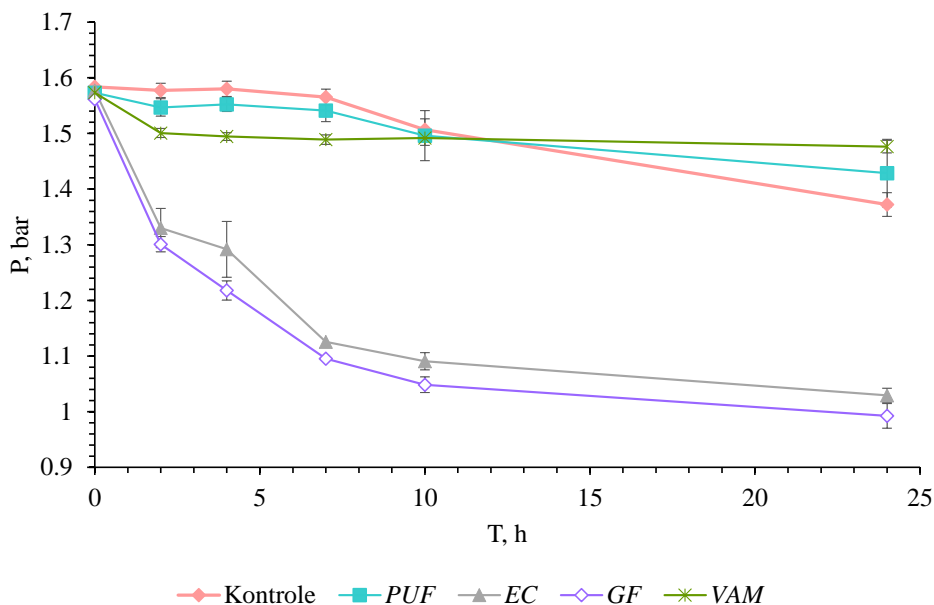
Biometanizācija paaugstinātā pH vidē ar monokultūrām un biogāzes digestātu

Pēc sākotnējiem biometanizācijas manometriskajiem testiem tika pieņemts lēmums atkārtoti pārbaudīt filtrmateriālus, šoreiz īpašu uzmanību pievēršot mikroorganismu nozīmei biometanizācijas efektivitātē un izmantojot lielākus bioreaktorus, lai samazinātu mērījumu kļūdu gumijas korķīšu caurduršanas brīdī. Eksperiments tika sadalīts divās daļās. Pirmajā daļā kā inokulāts tika izmantots biogāzes digestāts, jo tas satur dažādas mikroorganismu sugas, kas ir iesaistītas visos četros anaerobās fermentācijas posmos un arī citos zinātnieku pētījumos bieži vien tiek izmantots biogāzes digestāts [65], [68], [90], [120], [145]. Digestāta mikroorganismu daudzveidība palielina to spēju pielāgoties dažādiem apstākļiem, jo tie jau ir pielāgojušies biogāzes ražošanas procesā. Otrajā eksperimenta daļā tika izmantotas *Methanobacterium* sp. monokultūras, kas iepriekš tika pavairotas striktā anaerobā vidē, izmantojot CO_2/H_2 gāzu maisījumu. *Methanobacterium alcaliphilum* celmi šādā kontekstā iepriekš nav pētīti. Šo mikroorganismu spēja augt, ja ir augsts pH līmenis, piedāvā potenciālu to izmantošanai biometanizācijas procesā ar vulkanizētu pelnu filtrmateriāliem, kas līdz šim eksperimentos neuzrādīja labus rezultātus ar digestātu. Digestātā esošie mikroorganismi var nodrošināt plašāku metabolo ceļu klāstu, kas savukārt var veicināt efektīvāku biogāzes ražošanu. Tajā pašā laikā

Methanobacterium sp. monokultūras izmantošana dod iespēju precīzāk kontrolēt fermentācijas procesu, ļaujot detalizētāk izvērtēt konkrētu mikroorganismu ietekmi uz biometanizācijas efektivitāti, īpaši kombinācijā ar dažādiem filtrmateriāliem. Šie rezultāti sniedz lielāku izpratni par mikroorganismu un filtrmateriālu nozīmi biometanizācijā. *Methanobacterium* sp. mikroorganismi izceļas ar spēju izturēt augstu pH līmeni un attīstīties pat ļoti sārmainos apstākļos [122]. Šajās baktēriju kopienās dominē hidrogenotrofā metanoģenēze, kas kļūst par galveno metanoģenēzes veidu, kad pH vērtības pārsniedz 9. Šie mikroorganismi ne tikai spēj pielāgoties ievērojami augstam pH līmenim, bet arī spēj ilgu laiku izdzīvot tik sārmainā vidē [142]. Šādu monokultūru izmantošana pētījumā, kas iztur augstu pH, paplašina izpratni par potenciālajiem to lietojumiem biometanizācijas kontekstā, kā arī dažādās citās nozarēs.

BIOGĀZES DIGESTĀTS

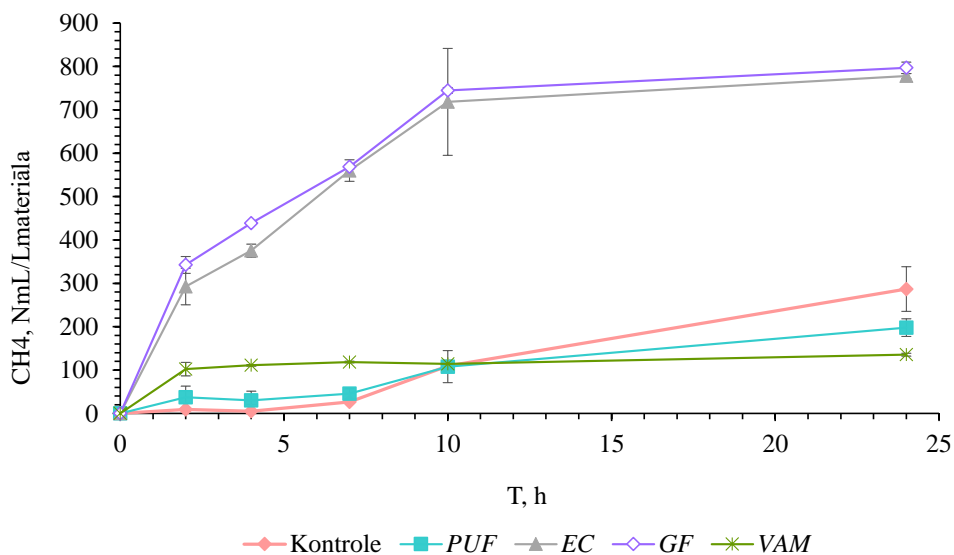
Šajā eksperimenta posmā iegūtās spiediena krituma izmaiņas redzamas 3.6. attēlā, kurā parādīts spiediena krituma profils. Jau pēc spiediena krituma profilā var redzēt, kuros bioreaktoros metanoģenēze notiek aktīvāk. Pēc Sabatjē stehiometriskā vienādojuma tika aprēķināts īpatnējais saražotais metāna daudzums reaktoros, kas redzams 3.7. attēlā. Rezultātos ar digestātu kā inokulātu redzams, ka bioreaktoros ievērojami labus rezultātus var novērot paraugos, kur kā filtrmateriāls tika izmantots putu stikls un mala keramzīts. Grafikā (3.6. att.) redzamas spiediena izmaiņas manometriskā testa otrajā fāzē, kur redzams, ka VAM neuzrāda lielu spiediena kritumu, līdzīgi kā iepriekšējos eksperimentos, kuros tika izmantoti pelnu filtri.



3.6. att. Spiediena kritums 250 ml bioreaktoros ar digestātu. Kontrolē - bez materiāla; PUF - poliuretāna putas; EC – keramzīts; GF – putu stikls; VAM - vulkanizēts pelnu materiāls.

Salīdzinot kontroles bioreaktorus, kas bija bez filtrmateriāla un ar *EC* un *GF* materiāliem, var secināt, ka to klātbūtnē spiediena kritums ir būtiski lielāks nekā kontroles bioreaktorus bez filtrmateriāla. Tas liecina, ka *EC* un *GF* būtiski veicina biometaziācijas efektivitāti *ex situ* apsmidzināmo biofiltru reaktorus.

Pēc stehiometriskajiem aprēķiniem tika aprēķināts kumulatīvais CH_4 daudzums bioreaktorus, un tas parāda, ka vislielāko tilpumu metāna izdevās iegūt bioreaktorus ar *GF* un *EC* materiāliem. To rezultāti eksperimenta beigās bija ļoti līdzīgi, atšķirās tikai pirmo stundu rezultāti, kur *EC* materiālam metanoģenēze notika nedaudz lēnākā gaitā nekā *GF* materiāla reaktorus (3.7. att.).



3.7. att. Aprēķinātais saražotā CH_4 īpatnējais tilpums 250 mL reaktorus ar digestātu.

Kontrolē – bez materiāla; *PUF* – poliuretāna putas; *EC* – keramzīts; *GF* – putu stikls; *VAM* – vulkanizēts pelnu materiāls. Kļūdas stabīni – standartnovirze. Maksimālais saražotā metāna daudzums samazinājās starp $GF > EC > Kontrolē > PUF > VAM$ filtrēšanas materiāliem.

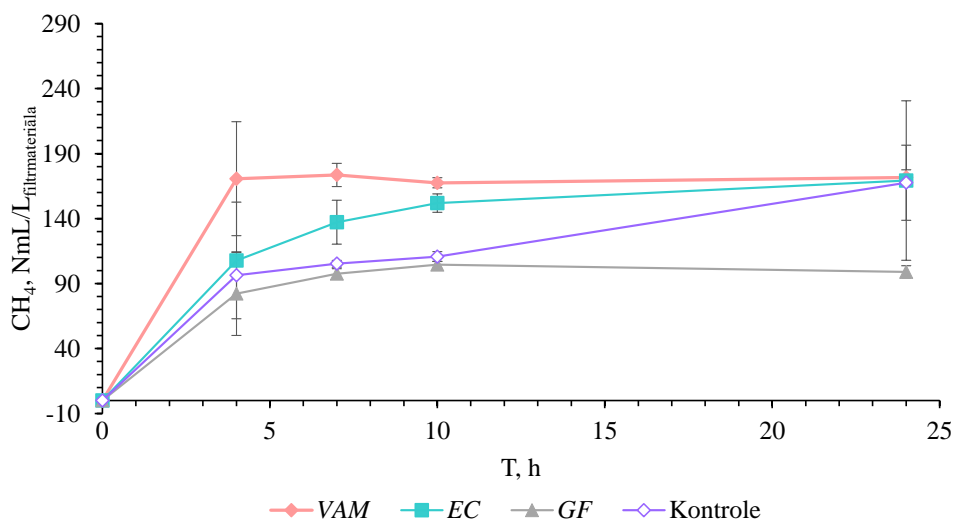
Nākamais augstākais biometāna saturs pēc aprēķiniem novērojams reaktorus bez filtrmateriāla. Tas gan bija trīs reizes mazāks nekā paraugos ar *EC* un *GF*. Zemākie aprēķinātā metāna rezultāti attiecīgi bija bioreaktorus, kuros tika izmantots *VAM* materiāls, līdzīgi kā līdz šim veiktajos eksperimentos. Tas izskaidrojams ar augsto vides pH reaktorus, kas traucē mikroorganismu attīstību tajos. Aprēķinātais kumulatīvais saražotā metāna daudzums reaktorus samazinājās starp $GF > EC > Kontrolē > PUF > VAM$ filtrmateriāliem.

METHANOBACTERIUM ALCALIPHILUM CELMI

Eksperimenta otrajā daļā tika izmantoti divi *Methanobacterium alcaliphilum* celmi ar domu, ka to spēja pielāgoties sārmainai videi sniegtu iespējas *VAM* filtrmateriāla izmantošanā biometanizācijā. Manometriskā testa pirmajā posmā, kur tiek veidota bioplēve un maksimāli

pavairoti mikroorganismi reaktors, jau tika secināts, ka rezultāti būs zemāki, jo piebarošanas posms noritēja 40 dienas, kas bija divas reizes ilgāk, nekā izmantojot biogāzes digestātu. Arī tad spiediena maksimālais kritums nebija tik liels kā ar digestātu. Tika pieņemts lēmums sākt otro posmu manometriskajā testā, lai varētu salīdzināt vismaz filtrmateriālu iedarbību uz metanoģenēzi, izmantojot *Methanobacterium alcaliphilum* celmus. Jau pirmajā fāzē bija lielas atšķirības starp digestātu un monokultūrām, tāpēc ir skaidrs, ka tie savstarpēji nekonkurē un digestāta izmantošana ir daudz efektīvāks risinājums.

Testa otrajā fāzē, kad sākās mērījumu veikšana 24 h ietvaros, redzams, ka līdzīgs spiediena kritums bija visos reaktoros, arī reaktoros bez materiāla, taču kopumā tas bija neliels. Pēc stehiometriskajiem aprēķiniem tika aprēķināts kumulatīvais CH₄ daudzums bioreaktoros, un tas parāda, ka vislielāko vidējo metāna daudzumu izdevās iegūt visos bioreaktoros ar *VAM*, *EC*, *GF* materiāliem un kontroles bioreaktoros (3.8. attēls).



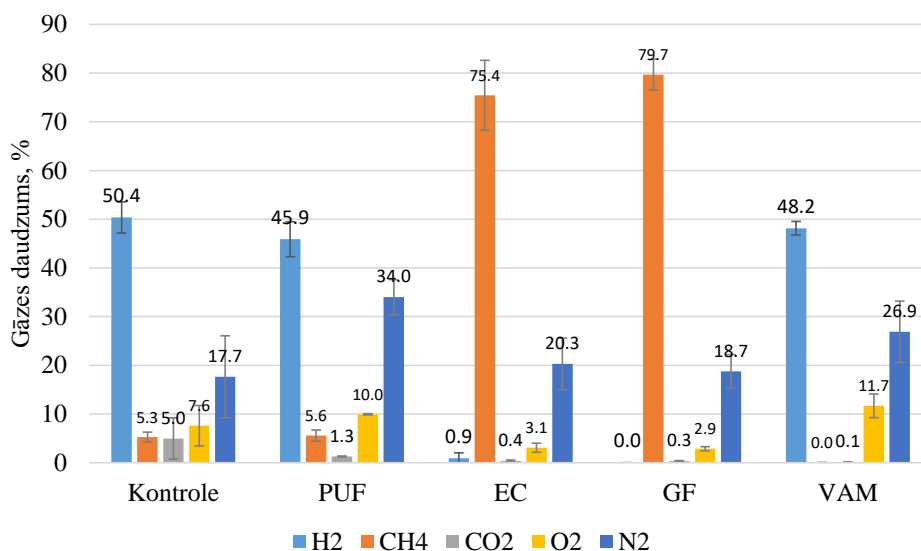
3.8. att. Aprēķinātais saražotā CH₄ īpatnējais tilpums 250 ml reaktoros ar digestātu. Kontrolē – bez materiāla; *EC* – keramzīts; *GF* – stikla putas; *VAM* – vulkanizēts pelnu materiāls.

Jāņem vērā, ka, jo mazāks saražotā metāna daudzums, jo lielāka ir iespējama mērījumu kļūda manometriskajā testā. Tas skaidrojams ar to, ka pie lielāka spiediena ir iespējama lielāka gāzes noplūde mērījumu veikšanas brīdī. Taču indikatīvi jau var redzēt, vai reakcija bioreaktorā aktīvi notiek, vai nenotiek.

Rezultātu validācija

Lai validētu manometriskā testa *ex situ* biometanizācijas eksperimentā aprēķinātos rezultātus, iegūtie galaprodukta gāzu paraugi tika testēti ar gāzu hromatogrāfu, lai noteiktu to ķīmisko sastāvu. Ar gāzu hromatogrāfa palīdzību ir iespējams analizēt H₂, N₂, CO, CH₄ un CO₂, sastāvu paraugos. Analīžu rezultāti no paraugiem, kuros kā inokulāts tika izmantots biogāzes

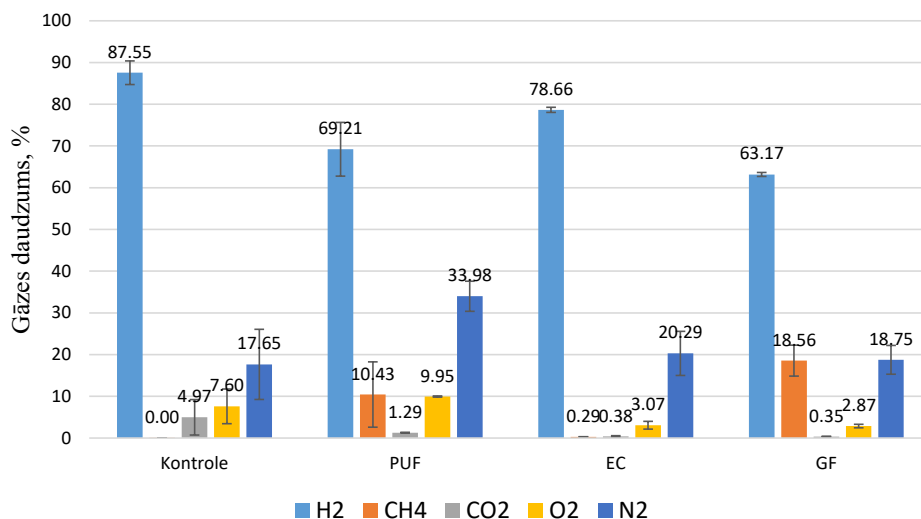
digestāts, lielākais metāna daudzums bija reaktoros ar *EC* un *GF* filtrmateriāliem. Pārējos reaktoros metāna daudzums bija zems, *VAM* reaktoros metāns gāzu paraugos netika konstatēts. Paraugos no reaktoriem ar putu stiklu bija vislielākais vidējais CH₄ daudzums – 79,7 %, nākamais lielākais vidējais CH₄ daudzums bija ar *EC* pildītos reaktoros – 75,4 %. Šajā eksperimentā netipiski zems CH₄ iznākums tika konstatēts *PUF* materiālam – 5,6 %, kas ir gandrīz tik pat, cik kontroles reaktoros bez filtrmateriāla – 5,3 % (3.9. att.). H₂ daudzums reaktoros ar lielāko CH₄ daudzumu ir viszemākais, kas liecina par to, ka mikroorganismi ir to izmantojuši. Paraugos, kuros bija zema CH₄ koncentrācija, bija ievērojams daudzums neizmantota H₂. Ja iepriekšējos eksperimentos *PUF* uzrādīja labākus rezultātus, tad šis iznākums varētu būt izņēmums. Mikroorganismu dzīvotspēju varēja ietekmēt augšanas apstākļi un barības vielu daudzums. Ja bioreaktorā mikroorganismi ir savairojušies lielā daudzumā, tad tiem ir nepieciešamas papildu barības vielas. Lai šo apstiprinātu, būtu nepieciešams veikt daudzus atkārtojumus konkrētu dienu skaitu, regulāru gāzu pievadi, regulāru barības vielu pievadi, lai noteiktā laikā konstatētu bioplēves attīstības dinamiku un maksimālo mikroorganismu augšanas pīķi reaktoros.



3.9. att. Gāzu paraugu ķīmiskais sastāvs paraugos, kuros izmantots biogāzes digestāts.

PUF – poliuretāna putas; *EC* – keramzīts; *GF* – stikla putas; *VAM* – vulkanizēts pelnu materiāls.

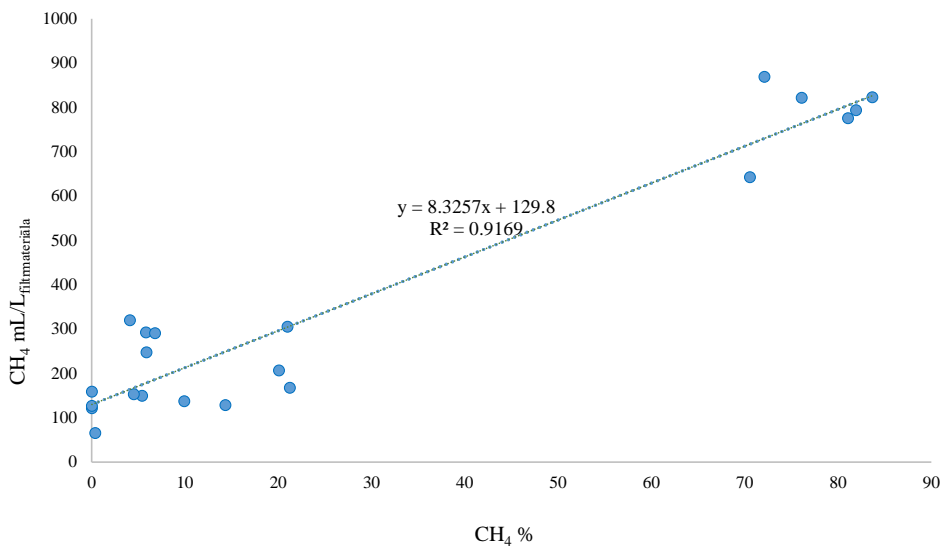
Gāzu analīžu rezultāti testā ar *Methanobacterium alcaliphilum* monokultūrām uzrādīja nelielu metāna klātbūtni (3.10. att.). Lielākais CH₄ daudzums bija *GF* materiālam – 18,56 %, otrs lielākais CH₄ daudzums bija *PUF* materiālam – 10,43 %, savukārt mazākais daudzums konstatēts reaktoros ar *EC* materiālu – 0,29 %. Kontrolē reaktors netika konstatēts CH₄. Pēc H₂ daudzuma paraugos var redzēt, ka gāzes nav izreaģējušas. CO₂ daudzums visos paraugos ir zems, kas liecina par to, ka tas varētu būt izšķīdis šķidrā barotnē.



3.10. att. Gāzu sastāvs paraugiem, kuros izmantota mikroorganismu monokultūra.
 PUF – poliuretāna putas; EC – keramzīts; GF – stikla putas; VAM – vulkanizēts pelnu materiāls.

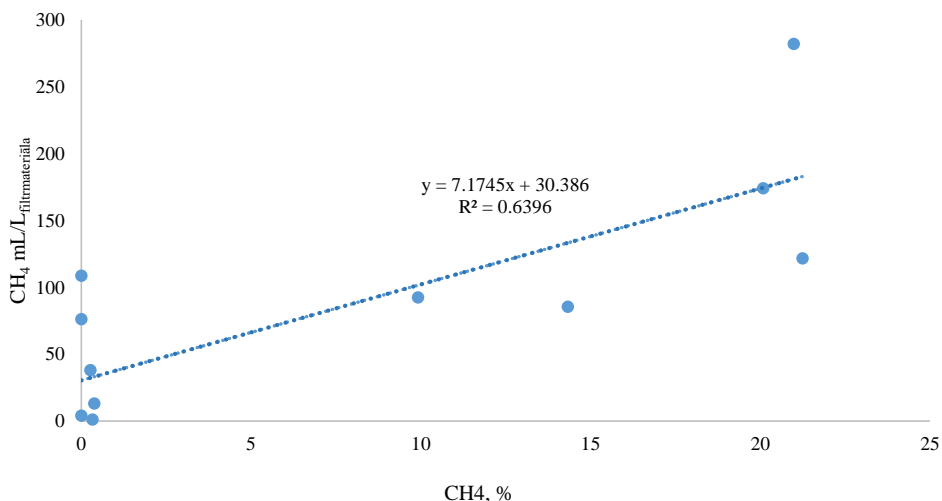
Salīdzinot gāzu sastāvu tikai šajā testā, var redzēt, ka ar *Methanobacterium alcaliphilum* monokultūrām inokulētos reaktoros ir notikusi efektīvāka metanoģenēze nekā kontroles reaktorā bez materiāla. Var secināt, ka *Methanobacterium alcaliphilum* monokultūrām filtrmateriālu izmantošana veicina metāna ražošanas efektivitāti.

Lai noteiktu saistību starp aprēķināto un analizēs noteikto CH₄ daudzumu eksperimentā, kurā kā inokulāts izmantots digestāts, pēc eksperimentiem un hromatogrāfijas tika veikta datu regresijas analīze. Analīzes rezultātā noteikta sakarība starp aprēķināto un noteikto CH₄ daudzumu paraugos. Pamatojoties uz regresijas analīzi, kuras rezultātā iegūts determinācijas koeficients 0,92, var secināt, ka starp aprēķināto un analizēs noteikto CH₄ daudzumu pastāv ļoti spēcīga lineāra sakarība. Tas nozīmē, ka aptuveni 92 % no metāna daudzuma (x) variācijas paraugos var izskaidrot ar aprēķināto CH₄ daudzumu (y). Aprēķinātais CH₄ daudzums precīzi prognozē faktiski noteikto metāna daudzumu, kas liecina par augstu modeļa uzticamību un atbilstību. Regresijas modelis parāda lineāru sakarību, kas liecina, ka tas labi atbilst novērotajiem datu punktiem. Atšķirība starp izmērītajiem un aprēķinātajiem datiem redzama 3.11. attēla grafikā.



3.11. att. Attiecība starp aprēķināto CH₄ daudzumu (ml/materiāla) un noteikto CH₄ daudzumu (%) paraugiem, kuriem izmantots digestāts.

Lai noteiktu saistību starp aprēķināto un analizēs noteikto CH₄ daudzumu eksperimentā, kurā kā inokulāts izmantotas monokultūras, pēc eksperimentiem un hromatogrāfijas arī tika veikta datu regresijas analīze. Kā redzams 3.12. attēlā, iegūta lineāra saistība, un determinācijas koeficients ir 0,64. Tas ir mazāks, salīdzinot ar datiem, kas iegūti eksperimentā ar digestātu.



3.12. att. Attiecība starp aprēķināto CH₄ daudzumu (ml/materiāla) un noteikto CH₄ daudzumu (%) paraugiem, kuriem izmantotas monokultūras.

Šādi rezultāti ir skaidrojami ar to, ka spiediena mērījumos iegūtās skaitliskās vērtības ir zemākas un neprecīzākas, jo iespējama lielāka mērījumu kļūda. Tas var būt izskaidrojams ar lielāku mērījumu neprecīzītāti, īpaši, ja paraugos bija mazāk metāna. Lai uzlabotu modeļa ticamību, būtu nepieciešams paplašināt datu kopu, uzlabot mērījumu precīzītāti un veikt papildu analīzes. Taču abos gadījumos – gan ar digestātu, gan monokultūrām – sakarība ir lineāra, kas apliecina modeļa ticamību un apstiprina to, ka manometriskais tests ir piemērots, lai noteiktu metanoģenēzes aktivitāti šāda tipa reaktoros, kas uzstādīti laboratorijas apstākļos. Tas paver plašākas iespējas veikt dažādus citus pētījumus līdzīgos apstākļos. Filtrmateriālu piemērotību ir iespējams testēt mazos bioreaktoros, neveicot lielus ieguldījumus rūpnieciskos testos biometāna ražotnēs.

Šo manometrisko eksperimentu dati nav tieši salīdzināmi ar potenciālu mēroga palielināšanu komerciālo biometāna ražošanas reaktoru gadījumā, taču tie sniedz vērtīgu indikāciju par filtrmateriāla ietekmi uz biometanizācijas efektivitāti noteiktos apstākļos. Tādēļ ir būtiski norādīt visus izmantotos palīgmateriālus, kas tiek lietoti bioreaktora konfigurācijā laboratorijas apstākļos. Šādi pētījumi ļauj veikt sākotnējo novērtējumu pirms mērogošanas pasākumiem rūpnieciskajā ražošanā. Turklāt šie rezultāti sniedz papildu informāciju, kas ir nepieciešama filtrmateriāla raksturošanai ne tikai biometanizācijas jomā, bet arī citās nozarēs, kur šāds materiāls varētu būt noderīgs. Šī informācija var palīdzēt pētniekiem un inženieriem pieņemt lēmumu par vispiemērotāko filtrmateriālu konkrētai bioreaktora konfigurācijai. Izpratne par to, kā dažādi materiāli ietekmē biometanizācijas efektivitāti, var palīdzēt nākotnē izstrādāt ilgtspējīgākus un rentablākus ražošanas procesus un materiālus.

Daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas analīzes rezultāti

KRITĒRIJU SVARI

Lai noteiktu katra kritērija svarus, kas atspoguļo katra izvēlēta kritērija relatīvo nozīmi pētījumā, tika veikta aptaujas rezultātu apkopošana un analīze. Rezultāti ir apkopoti un jūsu ērtībai attēloti 3.7. tabulā. Lai aprēķinātu katra kritērija svaru, tika izmantota anketa. Dalībniekiem tika lūgts novērtēt vairāku kritēriju nozīmīgumu, un rezultāti tika izmantoti, lai noteiktu katra kritērija svaru. Pēc tam vērtējumi tika normalizēti tā, lai visu kritēriju kopējais svars būtu vienāds ar 1. Tas tika darīts, lai garantētu, ka katrs kritērijs tiek atspoguļots kopējā vērtējumā proporcionāli tā svaram.

Lai aprēķinātu katra kritērija svarus, kas raksturo to relatīvo nozīmīgumu izpētē, tika apkopoti un analizēti anketas rezultāti. Šie rezultāti apkopoti 2.2. tabulā. Katra kritērija svars tika noteikts, izmantojot aptaujas metodi, kurā dalībniekiem tika lūgts novērtēt dažādu kritēriju nozīmīgumu. Pēc tam iegūtie novērtējumi tika normalizēti, lai visu kritēriju svaru summa būtu vienāda ar 1, tādējādi nodrošinot to, ka kopējā vērtējumā katrs kritērijs ir pārstāvēts proporcionāli.

3.7. tabula

Kritēriju svari

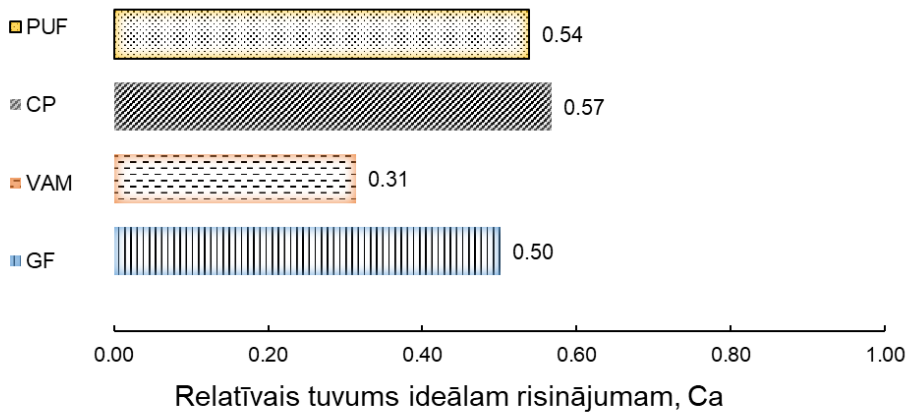
Kritērija numurs	Kritērijs	Mērvienība	Svars
C1	Vidējais biometāna iznākums	NmL L_{material}^{-1}	0,125
C2	Ūdens aizture	%	0,084
C3	Materiāla ražošanai nepieciešamā enerģija	°C	0,102
C4	Izejvielu izmaksas	EUR m^{-3}	0,112
C5	Materiāla pieejamība	t/gadā	0,101
C6	Materiāla izcelsme	punkti 0-1	0,091
C7	pH	0-14	0,099
C8	Ārējā porainība	%	0,099
C9	Tilpuma blīvums	kg m^{-3}	0,081
C10	Īpatnējais virsmas laukums	$m^2 m^{-3}$	0,105

Vidējai biometāna iznākuma vērtībai tika piešķirts visaugstākais svars – 0,125, tādējādi izceļot tās būtisko nozīmi materiāla kopējā iznākuma noteikšanā.

TOPSIS REZULTĀTI

TOPSIS daudzkritēriju analīzes aprēķinu rezultāti, kas veikti, lai novērtētu biometanizācijai paredzētos materiālus, ir redzami 3.13. attēlā.

Alternatīvas



3.13. att. *TOPSIS* analīzes rezultāti.

Relatīvās tuvības koeficients ir no nulles līdz vienai vienībai, un augstāka vērtība liecina par labvēlīgāku alternatīvu. *PUF* - poliuretāna putas; *CP* - keramzīta granulas; *VAM* - vulkanizēts pelnu materiāls; *GF* – putu stikls.

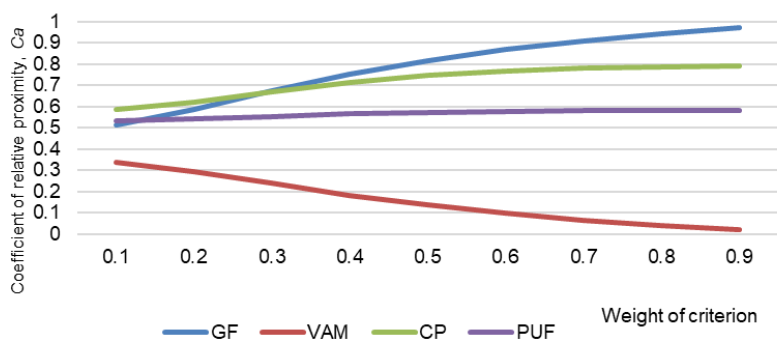
Ņemot vērā relatīvās tuvības koeficienta vērtības (3.13. att.), ir redzams, ka keramzīta paletes un poliuretāna putas atrodas vistuvāk ideālajam rezultātam. No visām analizētajām alternatīvām keramzīta paletēm tika aprēķināts koeficients 0,57, kas liecina par šī materiāla vislielāko piemērotību, izmantojot to kā filtrmateriālu biometanizācijas procesā, ņemot vērā pētījumā noteiktos kritērijus. Būtiski ir atzīmēt, ka relatīvās tuvības koeficienti ir līdzīgi arī diviem citiem materiāliem – poliuretāna putām un stikla putām. Poliuretāna putu vērtība atšķiras no keramzīta paletēm tikai par 0,03, savukārt stikla putas ir trešajā vietā ar koeficienta atšķirību 0,07, salīdzinot ar māla keramzīta granulām. Šie rezultāti liecina, ka visas trīs alternatīvas – māla keramzīta granulas, poliuretāna putas un stikla putu materiāls – ir tuvu ideālajam risinājumam, kas nozīmē, ka šie materiāli var demonstrēt labas īpašības kā biometanizācijas filtrmateriāls *ex situ* apstākļos. Tomēr jāatzīmē, ka stikla putu un māla keramzīta granulām iegūtās vērtības ir ļoti tuvas poliuretāna putu vērtībām, kas liecina, ka materiālu ilgtspējas novērtējuma hierarhija var mainīties, attīstoties šo materiālu ražošanas metodēm un tehnoloģijām.

KRITĒRIJU JUTĪGUMA ANALĪZE

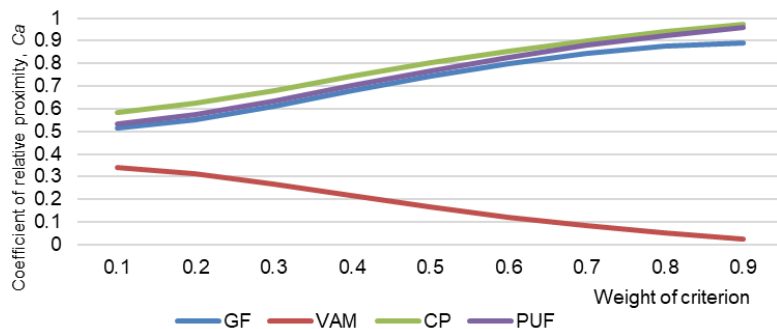
Lai nodrošinātu pētījuma secinājumu lielāku precizitāti, tika veikta visaptveroša jutīguma analīze, aptverot visus kritērijus katrā no izpētītajām aspektu kategorijām. Šī analīze sniedza iespēju precīzi novērtēt katra kritērija ietekmi uz pētījuma galarezultātiem. Izmantojot dažādus piešķirto svaru scenārijus, tika identificēti būtiskākie parametri, kas visvairāk ietekmēja iznākumu. Šāda rūpīga pieeja ievērojami uzlaboja secinājumu stabilitāti un ticamību, kā arī

padziļināja izpratni par iegūtajiem rezultātiem. Zemāk no 3.10 līdz 3.19. attēlos redzamas izmaiņas, kas rodas, mainoties kritēriju svaram, kā arī parādītas alternatīvas ar pozitīvām tendencēm. Apzinoties šo faktoru nozīmīgumu, iespējams efektīvāk pielāgot materiālus un to parametrus konkrētajam pielietojumam. Ja tiek palielinātas kritēriju vērtības, lai tuvinātos optimālajām vērtībām, rezultāti attiecīgi mainīsies.

Attēlos 3.14. un 3.15. redzamas filtrmateriālu veikspējas kritēriju svaru izmaiņas. Attēlā 3.14. redzama ietekme uz rezultātiem, mainoties biometāna ekstrakcijas kritērija svaram, savukārt attēlā 3.15. redzama ietekme, mainoties ūdens aizturēšanas kritērija svaram. Kaut arī relatīvās tuvuma koeficientu izmaiņas starp dažādām alternatīvām ir atšķirīgas, putu stikla gadījumā rezultāti norāda uz abu kritēriju pieaugumu, kas liecina, ka putu stikls varētu būt piemērota izvēle biometanizācijas procesiem.

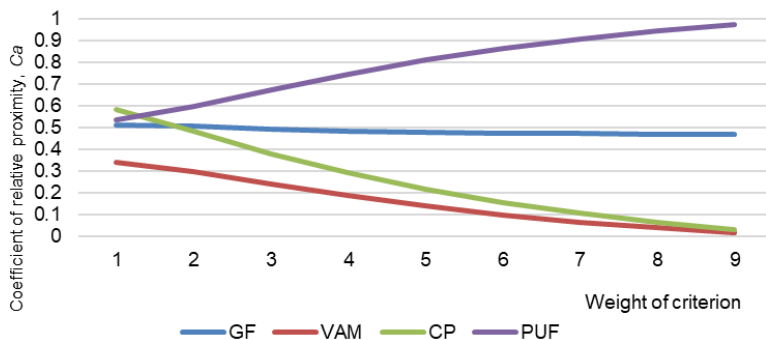


3.14. att. C1 – Rezultātu izmaiņas, mainot biometāna iznākuma svaru no 0,1 līdz 0,9.

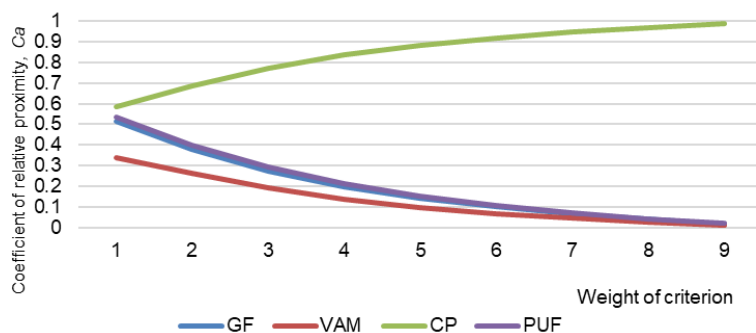


3.15. att. C2 - Rezultātu izmaiņas, mainot ūdens aiztures svaru no 0,1 līdz 0,9.

Palielinot izejvielu izmaksu kritērija svaru, keramzīta granulu koeficienta vērtība krasi samazinās (3.16. att.). Tomēr, palielinot materiāla pieejamības kritērija svaru, samazinās visu alternatīvu relatīvās tuvības koeficienti, izņemot keramzīta granulas (3.17. att.).

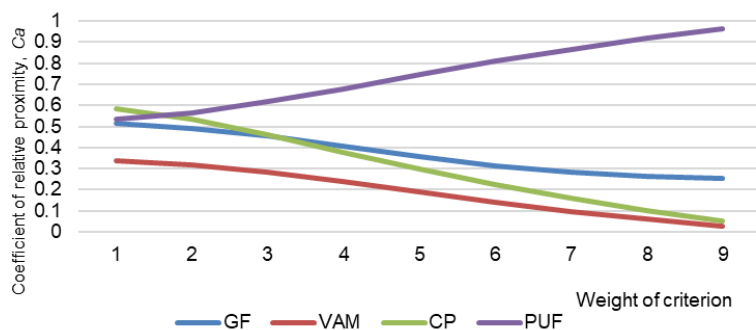


3.16. att. C3 - Rezultātu izmaiņas, mainot izejvielu izmaksu svērumu no 0,1 līdz 0,9.

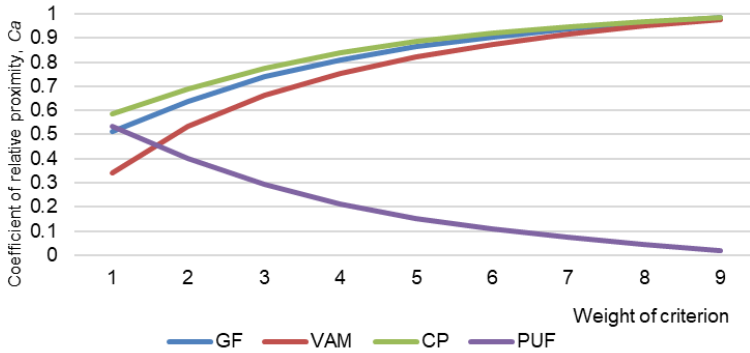


3.17. att. C4 - Rezultātu izmaiņas, mainot materiāla pieejamības svaru no 0,1 līdz 0,9.

Samazinot materiāla ražošanai nepieciešamās enerģijas svāra nozīmi materiāla ražošanā (3.18. att.), samazinās visu alternatīvu koeficientu vērtība, izņemot poliuretāna putas. Pretēji rezultāti rodas, ja tiek palielināts materiāla avota kritērija svārs (3.19. att.). Samazinās visu alternatīvu relatīvās tuvības koeficienti, izņemot poliuretāna putas.

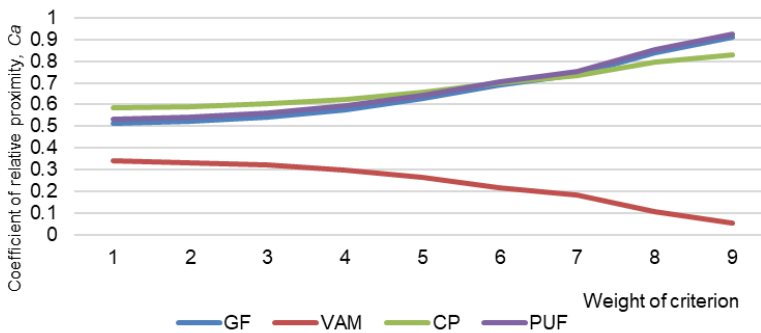


3.18. att. C5 - Rezultātu izmaiņas, mainot materiāla ražošanai nepieciešamās enerģijas svāru no 0,1 uz 0,9.

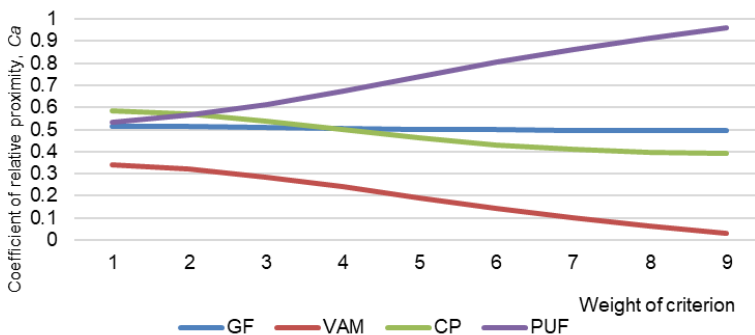


3.19. att. C6 - Rezultātu izmaiņas, mainot materiāla avota svaru no 0,1 uz 0,9.

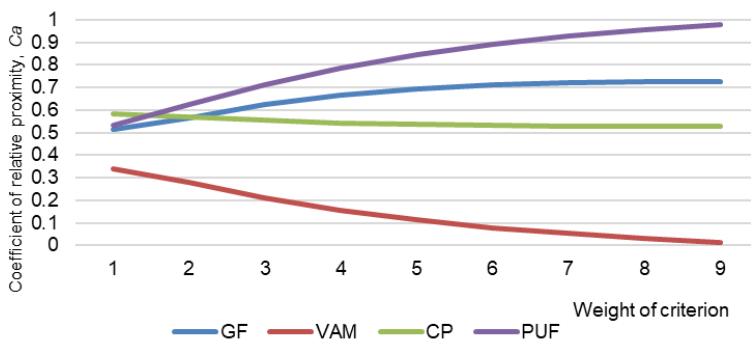
Attēlos 3.20 – 3.23. parādītas alternatīvu ranga izmaiņas, ja tiek mainīti dažādu tehnisko kritēriju svērumi. Palielinot pH vērtības, ārējās porainības, tilpummasas blīvuma un īpatnējās virsmas laukuma svarus, poliuretāna putu vērtība palielinās, savukārt vulkanizēto pelnu materiāla vērtība krasi samazinās visiem šiem kritērijiem. Šos tehniskos parametrus varētu uzlabot dažiem no izstrādes procesā esošajiem materiāliem.



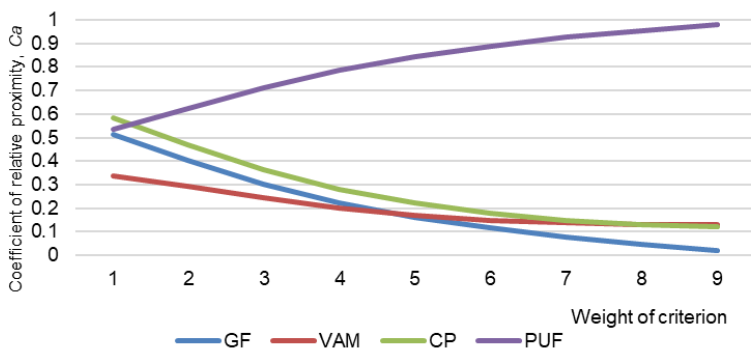
3.20. att. C7 - Rezultātu izmaiņas, mainot pH vērtību no 0,1 līdz 0,9.



3.21. att. C8 - Rezultātu izmaiņas, mainot ārējās porainības svaru no 0,1 uz 0,9.



3.22. att. C9 - Rezultātu izmaiņas, mainot masas blīvumu no 0,1 uz 0,9.



3.23. att. C10 - Rezultātu izmaiņas, mainot īpatnējās virsmas laukuma svaru no 0,1 uz 0,9.

Pamatojoties uz jutīguma analīzi, optimālais rezultāts uzrāda vislielāko augšupvērsto līkņu skaitu un demonstrē spēcīgu spēju pielāgoties kritēriju izmaiņām. Pozitīvo līkņu skaits katram variantam tika atņemts no negatīvo līkņu skaita 3.14. – 3.23. attēlos. Optimālajai izvēlei ir lielākais skaitliskais rezultāts. Šis skaitliskais rezultāts liecina, ka optimālā izvēle ir viselastīgākā un spēj ātri pielāgoties dažādiem kritērijiem piešķirto svaru izmaiņām.

3.8. tabula

Jūtības analīzes rezultāti

	Putu stikls	Vulkanizēts pelnu materiāls	Māla keramzīts	Poliuretāna putas
Augšupejošu līkņu skaits	4	1	4	8
Lejupejošu līkņu skaits	6	9	6	2
Starpība	-2	-8	-2	6

Juētīguma analīzes rezultāti (3.8. tab.) sniedz vērtīgu ieskatu par katra alternatīvā materiāla veiktspēju. Pamatojoties uz augšupvērsto līkņu skaitu, poliuretāna putas kļūst par labāko izvēli. Pēc tam seko stikla putas un keramzīta granulas, kas uzrāda daudzsološus rezultātus. Tomēr vulkanizēto pelnu materiāls, salīdzinot ar tām, ir sliktāks, liecinot, ka ir nepieciešami uzlabojumi tehniskajos un veiktspējas aspektos, lai to varētu uzskatīt par dzīvotspējīgu risinājumu.

Saskaņā ar relatīvās tuvības koeficienta vērtībām ir skaidrs, ka māla keramzīts un poliuretāna putas ir vislīdzīgākās ideālajam risinājumam. *CP* koeficients ir 0,57, kas padara to par vispiemērotāko filtrmateriālu biometalizācijai, pamatojoties uz norādītajiem kritērijiem. Atšķirība starp *PUF* un *CF* ir 0,03, bet *GF*, kas ierindojas trešajā vietā, atšķiras no *CP* par 0,07. No četriem izvēlētajiem variantiem *PUF* sniedz vislabvēlīgākos rezultātus jutīguma analīzē, parādot tā stabilu spēju pielāgoties kritēriju svaru izmaiņām. Arī *GF*, kas izgatavots no pārstrādāta stikla, uzrāda izcilu veiktspēju.

Vairākas nevēlamas īpašības un faktori kavē vulkanizētu koksnes pelnu kā filtrmateriāla izmantošanu biometalizācijas vajadzībām. Patlaban tas tiek pilnveidots, un to var uzlabot, lai tas labāk atbilstu biometalizācijas tehnoloģijas prasībām. Vulkanizēto koksnes pelnu materiālu ir iespējams atlasīt biometalizācijai, uzlabojot specifiskās vērtības. Piemēram, mainot pH vērtību, var uzlabot mikroorganismu augšanu un biometāna iegūvi. Pievienojot putojošās vielas, var mainīt porainību, palielinot īpatnējo virsmas laukumu. Tas uzlabo materiāla efektivitāti. Turpinot pētījumus un materiāla pilnveidi, vulkanizētam koksnes pelnu materiālam ir potenciāls kļūt arī par ļoti efektīvu un ilgtspējīgu risinājumu biometalizācijas procesos. Attīstot un pilnveidojot tādus inovatīvus materiālus kā vulkanizēti koksnes pelni un stikla putas, ir iespējams atkārtoti izmantot koksnes pelnu atkritumus un stikla atkritumus biometalizācijas vajadzībām.

4. SECINĀJUMI

1. Sākotnējā hipotēze, ka no pelnu un stikla atkritumiem pagatavotu filtrmateriālu izmantošanai biometanizācijas veikšanā pilienvēda bioreaktoros ir potenciāls, ir apstiprinājusies daļēji. Putu stikla materiāls ir piemērots filtrmateriāls biometanizācijai *ex situ* bioreaktoros, bet no pelnu atkritumiem veidots materiāls neuzrādīja labus rezultātus.
2. Pētījumi par biometanizācijas tehnoloģiju izstrādi liecina, ka būtiska nozīme ir piemērota filtrmateriāla izvēlei, jo tas tieši ietekmē mikroorganismu imobilizāciju un metanoģenēzes efektivitāti apsmidzināmo biofiltru reaktoros. Šajā pētījumā tika testēti tādi no atkritumiem iegūti materiāli kā putu stikls un vulkanizēts koksnes pelnu materiāls, kā arī salīdzināšanai pētīti tādi materiāli kā poliuretāna putas un māla keramzīta granulas, lai noteiktu to piemērotību biometanizācijai.
3. Pētījuma rezultāti parāda, ka stikla putas ir īpaši efektīvs filtrmateriāls, nodrošinot līdz pat 84 % CH₄ saturu galaproduktā, kas apliecina to potenciālu būt piemērotiem biometanizācijas tehnoloģijās.
4. Pelnu atkritumu pārstrāde saistīta ar to specifiskajām ķīmiskajām īpašībām. Lai gan pelnu agregāti uzrāda labus fizikālos parametrus, tie ir sārmaini un satur dažādus smagos metālus, kas, samazinot vides pH, var izskaloties un negatīvi ietekmēt dzīvos organismus. Tāpēc nav nostabilizējušies tālākie pelnu atkritumu pārstrādes tehnoloģijas un izmantošanas mērķi. Šajā pētījumā tika noskaidrots, ka pelnu filtrmateriāli pagaidām nav piemēroti arī metanoģenēzes nodrošināšanai.
5. Putu stiklu var uzskatīt par inovatīvu filtrmateriālu, ko var izmantot biometanizācijai. Turklāt stikla putām piemīt lieliskas īpašības, piemēram, augsta porainība, laba siltumizolācija un zems blīvums, kas padara tās par ideālu izvēli apsmidzināmo biofiltru filtru reaktoriem. Turklāt stikla putu inovatīvā kvalitāte uzsver iespēju radīt vērtību no citādi izmestiem resursiem, ievērojot aprites ekonomikas idejas. Tādējādi stikla putas, pateicoties to priekšrocībām un pozitīvajai ietekmei uz vidi, ir piemērots risinājums apsmidzināmo biofiltru reaktoriem. Atkritumu materiālu izmantošana biometanizācijā *ex situ*, kur tie kalpo kā nesējmateriāls, ne tikai uzlabo procesa vispārējo efektivitāti, bet arī veicina ilgtspējīgu praksi.
6. Veicot biogāzes digestāta inokulāta un *Methanobacterium alcaliphilum* celmu salīdzinājumu, tika konstatēts, ka biogāzes digestāta inokulāts saražo vairāk biometāna nekā *Methanobacterium alcaliphilum* celmi. Šie rezultāti liecina par nepieciešamību veikt turpmākus pētījumus par mikroorganismu kultūru sastāvu, īpaši lielākos reaktoros, kur mikroorganismu kopienas var ievērojami ietekmēt metanoģenēzes procesu.
7. Neatkarīgi no izmantotā inokulāta (digestāts vai mikroorganismu monokultūra) pelnu filtrmateriāli neuzrāda labus rezultātus metanoģenēzē. Mazākos reaktoros precizitāte samazinās gāzu noplūdes dēļ, kas apgrūtina precīzu gāzu sastāva noteikšanu un var ietekmēt eksperimentālos rezultātus.
8. Manometriskā metode ir piemērotāka filtrmateriālu testēšanai pilienvēda bioreaktoros, jo tajā par substrātu tiek izmantota gāze. Gāzes kā substrāta izmantošana ir svarīgs priekšnoteikums, jo viens no būtiskākajiem metanoģenēzes efektivitāti ietekmējošajiem

faktoriem ir gāzes-šķidrums masas pārneses spēja. Manometriskais tests, kas tika veikts ar regresijas analīzes palīdzību, salīdzinot ar gāzu hromatogrāfijas analīzi, precīzi kvantitatīvi noteica CH₄ veidošanās ātrumu, mērot biometāna ražošanu.

9. Eksperimentu skaitliskie rezultāti nav tieši salīdzināmi ar komerciālu biometāna ražošanas reaktoru potenciālu, tomēr tie sniedz vērtīgu informāciju par filtrmateriālu ietekmi uz biometanizācijas efektivitāti noteiktos apstākļos. Tādēļ ir būtiski detalizēti aprakstīt visus izmantotos palīgmateriālus un eksperimentālo konfigurāciju, lai nodrošinātu rezultātu atkārtojamību un mērogojamību rūpnieciskajā ražošanā.
10. Kā daļa no sistemātiskas lēmumu pieņemšanas pieejas šajā pētījumā tiek izmantota daudzkritēriju lēmumu analīze un priekšrocību secības metode pēc līdzības ideālajam risinājumam, lai noteiktu, kurš no izvēlētajiem materiāliem būtu labāks risinājums apsmidzinamo biofiltru reaktoriem, ko izmanto *ex situ* biometanizācijā.
11. Biometanizācijas procesu optimizācija var veicināt efektīvāku biogāzes ražošanu, īpaši izmantojot ilgspējīgus un pieejamus filtrmateriālus. Šo pētījumu rezultāti sniedz papildu informāciju, kas ir būtiska ne tikai biometanizācijas jomā, bet arī citās nozarēs, kurās šādi materiāli varētu būt noderīgi. Turklāt tie palīdzēs pētniekiem un inženieriem pieņemt informētus lēmumus par filtrmateriālu izvēli bioreaktoru konfigurācijā, lai optimizētu biometanizācijas procesu un veicinātu ilgspējīgāku ražošanas procesu izstrādi.

Izmantotā literatūra

- [1] 'REPowerEU: affordable, secure and sustainable energy for Europe'. Accessed: Sep. 06, 2023. [Online]. Available: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/repowereu-affordable-secure-and-sustainable-energy-europe_en
- [2] A. Mertins and T. Wawer, 'How to use biogas?: A systematic review of biogas utilization pathways and business models', *Bioresour. Bioprocess.*, vol. 9, no. 1, p. 59, Dec. 2022, doi: 10.1186/s40643-022-00545-z.
- [3] I. Angelidaki *et al.*, 'Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives', *Biotechnol Adv.* vol. 36, no. 2, pp. 452–466, 2018, doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.01.011.
- [4] L. Rachbauer, G. Voitl, G. Bochmann, and W. Fuchs, 'Biological biogas upgrading capacity of a hydrogenotrophic community in a trickle-bed reactor', *Applied Energy*, vol. 180, pp. 483–490, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.07.109.
- [5] M. T. Ashraf, M. U. Sieborg, L. Yde, C. Rhee, S. G. Shin, and J. M. Triolo, 'Biomethanation in a thermophilic biotrickling filter — pH control and lessons from long-term operation', *Bioresource Technology Reports*, vol. 11, p. 100525, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.biteb.2020.100525.
- [6] M. B. Jensen, S. Poulsen, B. Jensen, A. Feilberg, and M. V. W. Kofoed, 'Selecting carrier material for efficient biomethanation of industrial biogas-CO₂ in a trickle-bed reactor', *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 51, p. 101611, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101611.
- [7] A. A. M. El-Amir, M. A. A. Attia, T. Fend, and E. M. M. Ewais, 'Production of high-quality glass foam from soda lime glass waste using SiC-AlN foaming agent', *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 59, no. 4, pp. 444–452, Jul. 2022, doi: 10.1007/s43207-022-00208-x.
- [8] A. Elliott, T. Mahmood, and A. Kamal, 'Boiler ash utilization in the Canadian pulp and paper industry', *J Environ Manage*, vol. 319, p. 115728, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.115728.
- [9] C. Fetting, 'THE EUROPEAN GREEN DEAL', ESDN Office, Vienna, 2020.
- [10] E. Serafimova, M. Mladenov, I. Mihailova, and Y. Pelovski, 'STUDY ON THE CHARACTERISTICS OF WASTE WOOD ASH', 2011.
- [11] L. Bartoňová, 'Unburned carbon from coal combustion ash: An overview', *Fuel Processing Technology*, vol. 134, pp. 136–158, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.01.028.
- [12] T. Bristogianni and F. Oikonomopoulou, 'Glass up-casting: a review on the current challenges in glass recycling and a novel approach for recycling "as-is" glass waste into volumetric glass components', *Glass Struct Eng*, vol. 8, no. 2, pp. 255–302, Sep. 2023, doi: 10.1007/s40940-022-00206-9.
- [13] R. Taurino *et al.*, 'New composite materials based on glass waste', *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, no. 1, pp. 497–503, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.09.017.
- [14] D. Khatiwada, F. Golzar, B. Mainali, and A. A. Devendran, 'Circularity in the Management of Municipal Solid Waste – A Systematic Review', *Environmental and Climate Technologies*, vol. 25, no. 1, pp. 491–507, Jan. 2021, doi: 10.2478/rtuct-2021-0036.
- [15] L. Sever, 'Circular bioeconomy', European Biogas Association.[Online]. available: <https://www.europeanbiogas.eu/eba-policy/circular-bioeconomy/>. [Accessed: 07-June-2024].

- [16] S. Alberici, W. Grimme, and G. Toop, 'Feasibility of REPowerEU 2030 targets, production potentials in the Member States and outlook to 2050', © 2022 Guidehouse Netherlands B.V., 2022.
- [17] 'European Biomethane Map Infrastructure fo Biomethane Production 2023'. European Biogas Association (EBA), 2023.
- [18] M. R. Atelge *et al.*, 'A Critical Overview of the State-of-the-Art Methods for Biogas Purification and Utilization Processes', *Sustainability*, vol. 13, no. 20, p. 11515, Oct. 2021, doi: 10.3390/su132011515.
- [19] M. H. Gerardi, *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, 1st ed. Wiley-Interscience, 2003.
- [20] D. Deublein and A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewable Resources*, 1st ed. Wiley-VCH, 2008.
- [21] D. Wilken and F. Strippe, 'Biogas to biomethane - Flexible energy supply from biomass'. Fachverband Biogas e. V., Sep. 2017.
- [22] F. M. Baena-Moreno, M. Rodríguez-Galán, F. Vega, L. F. Vilches, and B. Navarrete, 'Review: recent advances in biogas purifying technologies', *International Journal of Green Energy*, vol. 16, no. 5, pp. 401–412, Apr. 2019, doi: 10.1080/15435075.2019.1572610.
- [23] J. Witte, A. Calbry-Muzyka, T. Wieseler, P. Hottinger, S. M. A. Biollaz, and T. J. Schildhauer, 'Demonstrating direct methanation of real biogas in a fluidised bed reactor', *Applied Energy*, vol. 240, pp. 359–371, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.01.230.
- [24] T. L. Dupnock and M. A. Deshusses, 'Biological Co-treatment of H₂S and reduction of CO₂ to methane in an anoxic biological trickling filter upgrading biogas', *Chemosphere*, vol. 256, p. 127078, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127078.
- [25] D. Rusmanis, R. O'Shea, D. M. Wall, and J. D. Murphy, 'Biological hydrogen methanation systems – an overview of design and efficiency', *Bioengineered*, vol. 10, no. 1, pp. 604–634, Jan. 2019, doi: 10.1080/21655979.2019.1684607.
- [26] S. Fu, I. Angelidaki, and Y. Zhang, 'In situ Biogas Upgrading by CO₂-to-CH₄ Bioconversion', *Trends in Biotechnology*, vol. 39, no. 4, pp. 336–347, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.tibtech.2020.08.006.
- [27] R. Iglesias *et al.*, 'Biogas from Anaerobic Digestion as an Energy Vector: Current Upgrading Development', *Energies*, vol. 14, no. 10, p. 2742, May 2021, doi: 10.3390/en14102742.
- [28] G. Benjaminsson, J. Benjaminsson, and R. B. Rudberg, 'Power to Gas – a Technical Review' SGC Report. 2013.
- [29] T. Antukh, I. Lee, S. Joo, and H. Kim, 'Hydrogenotrophs-Based Biological Biogas Upgrading Technologies', *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 10, p. 833482, Apr. 2022, doi: 10.3389/fbioe.2022.833482.
- [30] M. A. Voelklein, D. Rusmanis, and J. D. Murphy, 'Biological methanation: Strategies for in-situ and ex-situ upgrading in anaerobic digestion', *Applied Energy*, vol. 235, pp. 1061–1071, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.11.006.
- [31] K. Baransi-Karkaby, M. Hassanin, S. Muhsein, N. Massalha, and I. Sabbah, 'Innovative ex-situ biological biogas upgrading using immobilized biomethanation bioreactor (IBBR)', *Water Science and Technology*, vol. 81, no. 6, pp. 1319–1328, Mar. 2020, doi: 10.2166/wst.2020.234.
- [32] K. Ghaib and F.-Z. Ben-Fares, 'Power-to-Methane: A state-of-the-art review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 433–446, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.004.
- [33] M. Götz *et al.*, 'Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review', *Renewable Energy*, vol. 85, pp. 1371–1390, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.renene.2015.07.066.

- [34] M. U. Sieborg, B. D. Jønson, M. T. Ashraf, L. Yde, and J. M. Triolo, 'Biomethanation in a thermophilic biotrickling filter using cattle manure as nutrient media', *Bioresource Technology Reports*, vol. 9, p. 100391, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.biteb.2020.100391.
- [35] M. B. Jensen, S. Poulsen, B. Jensen, A. Feilberg, and M. V. W. Kofoed, 'Selecting carrier material for efficient biomethanation of industrial biogas-CO₂ in a trickle-bed reactor', *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 51, p. 101611, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101611.
- [36] A. Francisco López, T. Lago Rodríguez, S. Faraji Abdolmaleki, M. Galera Martínez, and P. M. Bello Bugallo, 'From Biogas to Biomethane: An In-Depth Review of Upgrading Technologies That Enhance Sustainability and Reduce Greenhouse Gas Emissions', *Applied Sciences*, vol. 14, no. 6, p. 2342, Mar. 2024, doi: 10.3390/app14062342.
- [37] M. Mehrpooya, B. Ghorbani, and A. Manizadeh, 'Cryogenic biogas upgrading process using solar energy (process integration, development, and energy analysis)', *Energy*, vol. 203, p. 117834, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117834.
- [38] N. Akhlaghi and G. Najafpour-Darzi, 'A comprehensive review on biological hydrogen production', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 43, pp. 22492–22512, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.182.
- [39] T. T. Q. Vo, D. M. Wall, D. Ring, K. Rajendran, and J. D. Murphy, 'Techno-economic analysis of biogas upgrading via amine scrubber, carbon capture and ex-situ methanation', *Applied Energy*, vol. 212, pp. 1191–1202, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.12.099.
- [40] J. De Vrieze *et al.*, 'The hydrogen gas bio-based economy and the production of renewable building block chemicals, food and energy', *New Biotechnology*, vol. 55, pp. 12–18, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.nbt.2019.09.004.
- [41] B. Bensmann, R. Hanke-Rauschenbach, I. K. Peña Arias, and K. Sundmacher, 'Energetic evaluation of high pressure PEM electrolyzer systems for intermediate storage of renewable energies', *Electrochimica Acta*, vol. 110, pp. 570–580, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.102.
- [42] G. Luo and I. Angelidaki, 'Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture', *Biotech & Bioengineering*, vol. 109, no. 11, pp. 2729–2736, Nov. 2012, doi: 10.1002/bit.24557.
- [43] J. B. Holm-Nielsen, T. Al Seadi, and P. Oleskowicz-Popiel, 'The future of anaerobic digestion and biogas utilization', *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 22, pp. 5478–5484, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.12.046.
- [44] B. Lecker, L. Illi, A. Lemmer, and H. Oechsner, 'Biological hydrogen methanation – A review', *Bioresource Technology*, vol. 245, pp. 1220–1228, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.176.
- [45] J. Zabranska and D. Pokorna, 'Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens', *Biotechnology Advances*, vol. 36, no. 3, pp. 707–720, May 2018, doi: 10.1016/j.biotechadv.2017.12.003.
- [46] M. Burkhardt, T. Koschack, and G. Busch, 'Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in an anaerobic three-phase system', *Bioresource Technology*, vol. 178, pp. 330–333, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.08.023.
- [47] M. Thema *et al.*, 'Biological CO₂-Methanation: An Approach to Standardization', *Energies*, vol. 12, no. 9, p. 1670, May 2019, doi: 10.3390/en12091670.
- [48] A. Alitalo, M. Niskanen, and E. Aura, 'Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in a fixed bed bioreactor', *Bioresource Technology*, vol. 196, pp. 600–605, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.021.
- [49] S. Savvas, J. Donnelly, T. Patterson, Z. S. Chong, and S. R. Esteves, 'Biological methanation of CO₂ in a novel biofilm plug-flow reactor: A high rate and low parasitic

- energy process', *Applied Energy*, vol. 202, pp. 238–247, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.134.
- [50] T. L. Dupnock and M. A. Deshusses, 'Detailed investigations of dissolved hydrogen and hydrogen mass transfer in a biotrickling filter for upgrading biogas', *Bioresource Technology*, vol. 290, p. 121780, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121780.
- [51] M. Germec, A. Demirci, and I. Turhan, 'Biofilm reactors for value-added products production: An in-depth review', *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 27, p. 101662, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.bcab.2020.101662.
- [52] I. Bassani, P. G. Kougiass, and I. Angelidaki, 'In-situ biogas upgrading in thermophilic granular UASB reactor: key factors affecting the hydrogen mass transfer rate', *Bioresource Technology*, vol. 221, pp. 485–491, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.09.083.
- [53] I. Bassani, P. G. Kougiass, L. Treu, H. Porté, S. Campanaro, and I. Angelidaki, 'Optimization of hydrogen dispersion in thermophilic up-flow reactors for ex situ biogas upgrading', *Bioresource Technology*, vol. 234, pp. 310–319, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.03.055.
- [54] P. T. Sekoai *et al.*, 'Microbial cell immobilization in biohydrogen production: a short overview', *Critical Reviews in Biotechnology*, vol. 38, no. 2, pp. 157–171, Feb. 2018, doi: 10.1080/07388551.2017.1312274.
- [55] Y. Kourkoutas, A. Bekatorou, I. M. Banat, R. Marchant, and A. A. Koutinas, 'Immobilization technologies and support materials suitable in alcohol beverages production: a review', *Food Microbiology*, vol. 21, no. 4, pp. 377–397, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.fm.2003.10.005.
- [56] M. B. Mogensen *et al.*, 'Reversible solid-oxide cells for clean and sustainable energy', *Clean Energy*, vol. 3, no. 3, pp. 175–201, Nov. 2019, doi: 10.1093/ce/zkz023.
- [57] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo, and S. Espatolero, 'Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 69, pp. 292–312, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.130.
- [58] R. Yukesh Kannah *et al.*, 'Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review', *Bioresource Technology*, vol. 319, p. 124175, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124175.
- [59] G. Guandalini, S. Campanari, and M. C. Romano, 'Power-to-gas plants and gas turbines for improved wind energy dispatchability: Energy and economic assessment', *Applied Energy*, vol. 147, pp. 117–130, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.02.055.
- [60] R. M. Cuéllar-Franca and A. Azapagic, 'Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts', *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 9, pp. 82–102, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2014.12.001.
- [61] P. Patrizio, S. Leduc, D. Chinese, E. Dotzauer, and F. Kraxner, 'Biomethane as transport fuel – A comparison with other biogas utilization pathways in northern Italy', *Applied Energy*, vol. 157, pp. 25–34, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.07.074.
- [62] Q. Sun, H. Li, J. Yan, L. Liu, Z. Yu, and X. Yu, 'Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51, pp. 521–532, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.06.029.
- [63] M. Banja, M. Jégard, V. Motola, and R. Sikkema, 'Support for biogas in the EU electricity sector – A comparative analysis', *Biomass and Bioenergy*, vol. 128, p. 105313, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105313.
- [64] N. Lawson, M. Alvarado-Morales, P. Tsapekos, and I. Angelidaki, 'Techno-Economic Assessment of Biological Biogas Upgrading Based on Danish Biogas Plants', *Energies*, vol. 14, no. 24, p. 8252, Dec. 2021, doi: 10.3390/en14248252.

- [65] M. T. Ashraf, J. M. Triolo, and L. Yde, 'ASSAY FOR TESTING PACKING MATERIALS FOR EX-SITU BIO-METHANATION', 2020.
- [66] H. Porté, P. G. Kougiyas, N. Alfaro, L. Treu, S. Campanaro, and I. Angelidaki, 'Process performance and microbial community structure in thermophilic trickling biofilter reactors for biogas upgrading', *Science of The Total Environment*, vol. 655, pp. 529–538, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.289.
- [67] A. Grimalt-Aleman, I. V. Skiadas, and H. N. Gavala, 'Syngas biomethanation: state-of-the-art review and perspectives', *Biofuels Bioprod Bioref*, vol. 12, no. 1, pp. 139–158, Jan. 2018, doi: 10.1002/bbb.1826.
- [68] B. Dahl Jønson *et al.*, 'Direct inoculation of a biotrickling filter for hydrogenotrophic methanogenesis', *Bioresource Technology*, vol. 318, p. 124098, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124098.
- [69] H. Wu, H. Yan, Y. Quan, H. Zhao, N. Jiang, and C. Yin, 'Recent progress and perspectives in biotrickling filters for VOCs and odorous gases treatment', *Journal of Environmental Management*, vol. 222, pp. 409–419, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.06.001.
- [70] K. Maegaard *et al.*, 'Biogas upgrading with hydrogenotrophic methanogenic biofilms', *Bioresource Technology*, vol. 287, p. 121422, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121422.
- [71] F. B. Sarmiento, J. A. Leigh, and W. B. Whitman, 'Genetic Systems for Hydrogenotrophic Methanogens', in *Methods in Enzymology*, vol. 494, Elsevier, 2011, pp. 43–73. doi: 10.1016/B978-0-12-385112-3.00003-2.
- [72] M. Burkhardt and G. Busch, 'Methanation of hydrogen and carbon dioxide', *Applied Energy*, vol. 111, pp. 74–79, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.080.
- [73] A. Kaul *et al.*, 'Combining a robust thermophilic methanogen and packing material with high liquid hold-up to optimize biological methanation in trickle-bed reactors', *Bioresource Technology*, vol. 345, p. 126524, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126524.
- [74] J. Park, E. A. Evans, and T. G. Ellis, 'Development of a Biofilter with Tire-Derived Rubber Particle Media for Hydrogen Sulfide Odor Removal', *Water Air Soil Pollut*, vol. 215, no. 1–4, pp. 145–153, Feb. 2011, doi: 10.1007/s11270-010-0466-1.
- [75] I. Ortiz, S. Revah, and R. Auria, 'Effects of packing material on the biofiltration of benzene, toluene and xylene vapours', *Environmental Technology*, vol. 24, no. 3, pp. 265–275, Mar. 2003, doi: 10.1080/09593330309385559.
- [76] A. D. Dorado, F. J. Lafuente, D. Gabriel, and X. Gamisans, 'A comparative study based on physical characteristics of suitable packing materials in biofiltration', *Environmental Technology*, vol. 31, no. 2, pp. 193–204, Feb. 2010, doi: 10.1080/09593330903426687.
- [77] I. Díaz, C. Pérez, N. Alfaro, and F. Fdz-Polanco, 'A feasibility study on the bioconversion of CO₂ and H₂ to biomethane by gas sparging through polymeric membranes', *Bioresource Technology*, vol. 185, pp. 246–253, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.02.114.
- [78] I. Díaz, F. Fdz-Polanco, B. Mutsvene, and M. Fdz-Polanco, 'Effect of operating pressure on direct biomethane production from carbon dioxide and exogenous hydrogen in the anaerobic digestion of sewage sludge', *Applied Energy*, vol. 280, p. 115915, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115915.
- [79] S. Lee, C. Li, A. J. Heber, J. Ni, and H. Huang, 'Biofiltration of a mixture of ethylene, ammonia, n-butanol, and acetone gases', *Bioresource Technology*, vol. 127, pp. 366–377, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.09.110.
- [80] K. L. Ho, A. L. Pometto, and P. N. Hinz, 'Optimization of L-(+)-lactic acid production by ring and disc plastic composite supports through repeated-batch biofilm fermentation',

- Appl Environ Microbiol*, vol. 63, no. 7, pp. 2533–2542, Jul. 1997, doi: 10.1128/aem.63.7.2533-2542.1997.
- [81] A. A. Massol-Deyá, J. Whallon, R. F. Hickey, and J. M. Tiedje, ‘Channel structures in aerobic biofilms of fixed-film reactors treating contaminated groundwater’, *Appl Environ Microbiol*, vol. 61, no. 2, pp. 769–777, Feb. 1995, doi: 10.1128/aem.61.2.769-777.1995.
- [82] L. Yang, X. Ge, C. Wan, F. Yu, and Y. Li, ‘Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 40, pp. 1133–1152, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.08.008.
- [83] K. Muffler, M. Lakatos, C. Schlegel, D. Strieth, S. Kuhne, and R. Ulber, ‘Application of Biofilm Bioreactors in White Biotechnology’, in *Productive Biofilms*, vol. 146, K. Muffler and R. Ulber, Eds., in *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, vol. 146, Cham: Springer International Publishing, 2014, pp. 123–161. doi: 10.1007/10_2013_267.
- [84] D. Liu, R. R. Andreasen, T. G. Poulsen, and A. Feilberg, ‘A comparative study of mass transfer coefficients of reduced volatile sulfur compounds for biotrickling filter packing materials’, *Chemical Engineering Journal*, vol. 260, pp. 209–221, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.08.070.
- [85] K.-C. Cheng, A. Demirci, and J. M. Catchmark, ‘Advances in biofilm reactors for production of value-added products’, *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 87, no. 2, pp. 445–456, Jun. 2010, doi: 10.1007/s00253-010-2622-3.
- [86] P. Haoran, L. Valérie, P. Etienne, and H. Gilles, ‘The influence of porous structure and biofilm on the hydrodynamics of two types of trickle filters’, *Chemical Engineering Journal*, vol. 231, pp. 163–171, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.06.115.
- [87] M. Fortuny *et al.*, ‘Biological sweetening of energy gases mimics in biotrickling filters’, *Chemosphere*, vol. 71, no. 1, pp. 10–17, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.10.072.
- [88] H. Jiang, F. Wu, Y. Wang, L. Feng, H. Zhou, and Y. Li, ‘Characteristics of in-situ hydrogen biomethanation at mesophilic and thermophilic temperatures’, *Bioresour Technol*, vol. 337, p. 125455, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125455.
- [89] J. Li *et al.*, ‘A strategy for the highly efficient production of docosaheptaenoic acid by *Aurantiochytrium limacinum* SR21 using glucose and glycerol as the mixed carbon sources’, *Bioresour Technol*, vol. 177, pp. 51–57, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.11.046.
- [90] P. G. Kougiass *et al.*, ‘Biological CO₂ fixation in up-flow reactors via exogenous H₂ addition’, *Journal of Biotechnology*, vol. 319, pp. 1–7, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jbiotec.2020.05.012.
- [91] S. T. Daglioglu, T. C. Ogut, G. Ozdemir, and N. Azbar, ‘Comparative Evaluation of Two Packing Materials (Glass Pipe and Ceramic Ball) for Hydrogenotrophic Biomethanation (BHM) of CO₂’, *Waste Biomass Valor*, vol. 12, no. 7, pp. 3717–3726, Jul. 2021, doi: 10.1007/s12649-020-01242-8.
- [92] S. Jee and N. Nishio, ‘*Methanobacterium thermoautotrophicum*’, *J. Ferment. Technol.*, vol. 66, no. 2, pp. 235–238, 1988.
- [93] T. Sakuma, T. Hattori, and M. A. Deshusses, ‘Comparison of Different Packing Materials for the Biofiltration of Air Toxics’, *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 56, no. 11, pp. 1567–1575, Nov. 2006, doi: 10.1080/10473289.2006.10464564.
- [94] S. T. Daglioglu, B. Karabey, G. Ozdemir, and N. Azbar, ‘CO₂ utilization via a novel anaerobic bioprocess configuration with simulated gas mixture and real stack gas samples’, *Environmental Technology*, vol. 40, no. 6, pp. 742–748, Mar. 2019, doi: 10.1080/09593330.2017.1406537.

- [95] V. Seguin, E. Courchesne, C. Gagnon'', and W. Skinner, 'Mineral weathering in the rhizosphere of forested soils' *Biochemistry of Trace Elements in The Rhizosphere*, 2005.
- [96] J. Hernández, J. Lafuente, Ó. J. Prado, and D. Gabriel, 'Startup and long-term performance of biotrickling filters packed with polyurethane foam and poplar wood chips treating a mixture of ethylmercaptan, H₂S, and NH₃', *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 63, no. 4, pp. 462–471, Apr. 2013, doi: 10.1080/10962247.2013.763305.
- [97] K. Jiangxi, Chemical Packagin. [Online]. Available: <http://www.kelley-chempacking.net/2-ceramic-random-packing.html>.
- [98] Y. Zhang, J. Liu, and J. Li, 'Comparison of four methods to solve clogging issues in a fungi-based bio-trickling filter', *Biochemical Engineering Journal*, vol. 153, p. 107401, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.bej.2019.107401.
- [99] S. T. Daglioglu, T. C. Ogut, G. Ozdemir, and N. Azbar, 'Comparative Evaluation of Two Packing Materials (Glass Pipe and Ceramic Ball) for Hydrogenotrophic Biomethanation (BHM) of CO₂', *Waste Biomass Valor*, vol. 12, no. 7, pp. 3717–3726, Jul. 2021, doi: 10.1007/s12649-020-01242-8.
- [100] Z. Kusnere, K. Spalvins, D. Blumberga, and I. Veidenbergs, 'Packing materials for biotrickling filters used in biogas upgrading – biomethanation', p. 436.2Kb, 2021, doi: 10.15159/AR.21.082.
- [101] R. G. Puhulwella, L. Beckers, F. Delvigne, A. S. Grigorescu, P. Thonart, and S. Hilgsmann, 'Mesophilic biohydrogen production by Clostridium butyricum CWBII009 in trickling biofilter reactor', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 30, pp. 16902–16913, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.08.087.
- [102] S.-F. Torabi, K. Khajeh, S. Ghasempur, N. Ghaemi, and S.-O. R. Siadat, 'Covalent attachment of cholesterol oxidase and horseradish peroxidase on perlite through silanization: Activity, stability and co-immobilization', *Journal of Biotechnology*, vol. 131, no. 2, pp. 111–120, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jbiotec.2007.04.015.
- [103] A. Siddika, A. Hajimohammadi, and V. Sahajwalla, 'Powder sintering and gel casting methods in making glass foam using waste glass: A review on parameters, performance, and challenges', *Ceramics International*, vol. 48, no. 2, pp. 1494–1511, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.066.
- [104] J. Zhang, B. Liu, and S. Zhang, 'A review of glass ceramic foams prepared from solid wastes: Processing, heavy-metal solidification and volatilization, applications', *Science of The Total Environment*, vol. 781, p. 146727, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146727.
- [105] P. Mostbauer, L. Lombardi, T. Olivieri, and S. Lenz, 'Pilot scale evaluation of the BABIU process – Upgrading of landfill gas or biogas with the use of MSWI bottom ash', *Waste Management*, vol. 34, no. 1, pp. 125–133, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2013.09.016.
- [106] M. Fernández-Delgado Juárez *et al.*, 'Biogas purification with biomass ash', *Waste Management*, vol. 71, pp. 224–232, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2017.09.043.
- [107] Olanders, 'Characterization of ashes from wood and straw', *Biomass and Bioenergy*, 1995.
- [108] M. Müller, 'When to use a mixer and when to use a disk pelletizer or pelletizing drum?' [Online]. Available: https://www.at-minerals.com/en/artikel/at_When_to_use_a_mixer_and_when_to_use_a_disk_pelletizer_or_pelletizing_drum_-3540849.html
- [109] P. Perumal and M. Ganesh, 'Experimental study on Cold Bonded Fly Ash Aggregates', *IJCSE*, 2011.

- [110] G. W. W. Wamelink, J. Y. Frissel, W. H. J. Krijnen, M. R. Verwoert, and P. W. Goedhart, 'Can Plants Grow on Mars and the Moon: A Growth Experiment on Mars and Moon Soil Simulants', *PLOS ONE*, vol. 9, no. 8, p. e103138, Aug. 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0103138.
- [111] S. Link, P. Yrjas, and L. Hupa, 'Ash melting behaviour of wheat straw blends with wood and reed', *Renewable Energy*, vol. 124, pp. 11–20, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.renene.2017.09.050.
- [112] C. Amodeo *et al.*, 'How Different Are Manometric, Gravimetric, and Automated Volumetric BMP Results?', *Water*, vol. 12, no. 6, p. 1839, Jun. 2020, doi: 10.3390/w12061839.
- [113] D. Lauka, D. Blumberga, and I. Muižniece, 'Materials fermentācijas stimulēšanai biogāzes ražošanas procesā (Materials for stimulating fermentation in the biogas production process Patent No.15161)', 15161
- [114] K. Onda, H. Takeuchi, and Y. Okumoto, 'MASS TRANSFER COEFFICIENTS BETWEEN GAS AND LIQUID PHASES IN PACKED COLUMNS', *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ*, vol. 1, no. 1, pp. 56–62, 1968, doi: 10.1252/jcej.1.56.
- [115] 'Green Gravels'. Accessed: Sep. 06, 2023. [Online]. Available: <https://gravels.ee/en/foam-glass-gravel/>
- [116] H. R. Fernandes, D. U. Tulyaganov, and J. M. F. Ferreira, 'Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents', *Ceramics International*, vol. 35, no. 1, pp. 229–235, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2007.10.019.
- [117] M. Zavarkó, A. R. Imre, G. Pörzse, and Z. Csedő, 'Past, Present and Near Future: An Overview of Closed, Running and Planned Biomethanation Facilities in Europe', *Energies*, vol. 14, no. 18, p. 5591, Sep. 2021, doi: 10.3390/en14185591.
- [118] M. U. Sieborg, M. B. Jensen, B. Jensen, and M. V. W. Kofoed, 'Effect of minimizing carrier irrigation on H₂ conversion in trickle bed reactors during ex situ biomethanation', *Bioresource Technology Reports*, vol. 16, p. 100876, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.biteb.2021.100876.
- [119] R. R. Andreasen, D. Liu, S. Ravn, A. Feilberg, and T. G. Poulsen, 'Air–water mass transfer of sparingly soluble odorous compounds in granular biofilter media', *Chemical Engineering Journal*, vol. 220, pp. 431–440, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.12.087.
- [120] C. Olivera, M. Laura Tondo, V. Girardi, M. Sol Herrero, C. Lucía Balaban, and L. Matías Salvatierra, 'High-performance diesel biodegradation using biogas digestate as microbial inoculum in lab-scale solid supported bioreactors', *Chemosphere*, vol. 352, p. 141384, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.chemosphere.2024.141384.
- [121] I. Angelidaki *et al.*, 'Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays', *Water Sci Technol*, vol. 59, no. 5, pp. 927–934, 2009, doi: 10.2166/wst.2009.040.
- [122] S. Worakit, D. R. Boone, R. A. Mah, M.-E. Abdel-Samie, and M. M. El-Halwagi, 'Methanobacterium alcaliphilum sp. nov., an H₂-Utilizing Methanogen That Grows at High pH Values', *International Journal of Systematic Bacteriology*, vol. 36, no. 3, pp. 380–382, Jul. 1986, doi: 10.1099/00207713-36-3-380.
- [123] D. R. Boone, S. Worakit, I. M. Mathrani, and R. A. Mah, 'Alkaliphilic methanogens from high-pH lake sediments', *Systematic and Applied Microbiology*, vol. 7, no. 2–3, pp. 230–234, May 1986, doi: 10.1016/S0723-2020(86)80011-X.
- [124] DSMZ, 'Cultivation of Anaerobes'. Leibniz-Institut DSMZ-Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH.
- [125] V. Waldow, 'Redox reactions involving resazurin, resorufin, and dihydroresorufin.' Wikimedia, 2019.

- [126] A. T. W. M. Hendriks, J. B. van Lier, and M. K. de Kreuk, 'Growth media in anaerobic fermentative processes: The underestimated potential of thermophilic fermentation and anaerobic digestion', *Biotechnology Advances*, vol. 36, no. 1, pp. 1–13, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.biotechadv.2017.08.004.
- [127] P. Ghofrani-Isfahani *et al.*, 'Ex-situ biogas upgrading in thermophilic trickle bed reactors packed with micro-porous packing materials', *Chemosphere*, vol. 296, p. 133987, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133987.
- [128] S. D. Hafner *et al.*, 'Calculation of Methane Production from Manometric Measurements', *Standard BMP Methods collection*, Document no. 202. Apr. 2020.
- [129] Z. Kusnere, K. Spalvins, and M. Bataitis, 'Wood Ash Filter Material Characterization as a Carrier Material for Ex-Situ Biomethanation of Biogas in Biotrickling Filter Reactors', *Environmental and Climate Technologies*, vol. 27, no. 1, pp. 92–102, Jan. 2023, doi: 10.2478/rtuct-2023-0008.
- [130] Z. Kusnere, D. Rupeika, K. Spalvins, and T. Mika, 'Turning Trash into Treasure: The Use of Vulcanized Ash Filters and Glass Waste for Renewable Energy', *Environmental and Climate Technologies*, vol. 27, no. 1, pp. 1049–1060, Jan. 2023, doi: 10.2478/rtuct-2023-0076.
- [131] A. Ishizaka and P. Nemery, *Multi-criteria Decision Analysis: Methods and Software*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2013. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-48318-9>
- [132] H. Bachmaier, D. Kuptz, and H. Hartmann, 'Wood Ashes from Grate-Fired Heat and Power Plants: Evaluation of Nutrient and Heavy Metal Contents', *Sustainability*, vol. 13, no. 10, p. 5482, May 2021, doi: 10.3390/su13105482.
- [133] H. Bachmaier, D. Kuptz, and H. Hartmann, 'Wood ashes from grate-fired heat and power plants: Evaluation of nutrient and heavy metal contents', *Sustainability (Switzerland)*, vol. 13, no. 10, 2021, doi: 10.3390/su13105482.
- [134] J. Pasanen, K. Louekari, and J. Malm, 'Used as Fertilizer in Forestry: Risks to the Environment and Human Health', MINISTRY OF AGRICULTURE AND FORESTRY, Helsinki 2001.
- [135] J. Ahmad *et al.*, 'A Step towards Sustainable Self-Compacting Concrete by Using Partial Substitution of Wheat Straw Ash and Bentonite Clay Instead of Cement', *Sustainability*, vol. 13, no. 2, p. 824, Jan. 2021, doi: 10.3390/su13020824.
- [136] N. Dedovic *et al.*, 'Efficiency of Small Scale Manually Fed Boilers —Mathematical Models', *Energies*, vol. 5, no. 5, pp. 1470–1489, May 2012, doi: 10.3390/en5051470.
- [137] N. P. Tran, T. N. Nguyen, T. D. Ngo, P. K. Le, and T. A. Le, 'Strategic progress in foam stabilisation towards high-performance foam concrete for building sustainability: A state-of-the-art review', *Journal of Cleaner Production*, vol. 375, p. 133939, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133939.
- [138] P. Sepulveda and J. G. P. Binner, 'Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers', *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 12, pp. 2059–2066, Oct. 1999, doi: 10.1016/S0955-2219(99)00024-2.
- [139] F. M. Carvalho, A. Azevedo, M. M. Ferreira, F. J. M. Mergulhão, and L. C. Gomes, 'Advances on Bacterial and Fungal Biofilms for the Production of Added-Value Compounds', *Biology*, vol. 11, no. 8, p. 1126, Jul. 2022, doi: 10.3390/biology11081126.
- [140] X. Chateau, 'Particle packing and the rheology of concrete', in *Understanding the Rheology of Concrete*, Elsevier, 2012, pp. 117–143. doi: 10.1533/9780857095282.2.117.
- [141] D. Lauka, L. Pastare, D. Blumberga, and F. Romagnoli, 'Preliminary Analysis of Anaerobic Digestion Process using *Cerathophyllum demersum* and Low Carbon Content Additives: A Batch Test Study', *Energy Procedia*, vol. 72, pp. 142–147, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.06.020.

- [142] R. M. Wormald, S. P. Rout, W. Mayes, H. Gomes, and P. N. Humphreys, 'Hydrogenotrophic Methanogenesis Under Alkaline Conditions', *Frontiers in Microbiology*, vol. 11, 2020, Accessed: Sep. 06, 2023. [Online]. Available: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2020.614227>
- [143] J. M. Chimenos, A. I. Fernández, R. Nadal, and F. Espiell, 'Short-term natural weathering of MSWI bottom ash', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 79, no. 3, pp. 287–299, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0304-3894(00)00270-3.
- [144] E. Rehl, K. Reimer, and P. Rutherford, 'pH-dependent release of elements from hardened and non-hardened wood ash.', *Waste Manag*, no. 1:138, pp. 140–147, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.wasman.2021.11.046.
- [145] C. K. Okoro-Shekwaga, A. B. Ross, and M. A. Camargo-Valero, 'Enhanced in-situ biomethanation of food waste by sequential inoculum acclimation: Energy efficiency and carbon savings analysis', *Waste Management*, vol. 130, pp. 12–22, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2021.04.053.

5. PIELIKUMI

1. pielikums

Pelnu kopējais mitrums un ķīmiskais sastāvs

Kopējais mitrums, %	Pelnu biomasa	
	Šķelda	Salmi
	1,3	1,8
Oksīdu saturs sausam materiālam, %		
Na ₂ O	0,08	0,12
MgO	4,51	2,92
Al ₂ O ₃	1,14	1,61
SiO ₂	15,44	35,82
P ₂ O ₅	2,26	2,03
K ₂ O	6,55	12,56
CaO	31,83	6,63
TiO ₂	0,09	0,14
MnO	0,75	0,05
Fe ₂ O ₃	0,89	1,24
ZnO	0,11	0,03
BaO	0,16	0,03
Ķīmisko elementu saturs sausam materiālam, mg/kg		
Nātrijs (Na)	611	875
Magnijs (Mg)	27192	17589
Alumīnijs (Al)	6011	8502
Silīcijs (Si)	72189	167431
Fosfors (P)	9883	8874
Kālijs (K)	54336	104229
Kalcijs (Ca)	227509	47365
Titāns (Ti)	566	827
Vanādijs (V)	13	13
Hroms (Cr)	69	39
Mangāns (Mn)	5838	350
Dzelzs (Fe)	6199	8689
Kobalts (Co)	≤1	≤1
Niķelis (Ni)	8	13
Varš (Cu)	79	29
Cinks (Zn)	900	230
Arsēns (As)	1,6	1,4
Kadmijijs (Cd)	17	0,4
Alva (Sn)	≤0,5	3,3
Antimons (Sb)	0,6	1,4
Bārijs (Ba)	1437	266
Dzīvsudrabs (Hg)	≤0,1	≤0,1

Tallijs (Tl)	≤0,1	≤0,1
Svins (Pb)	20	9

2. pielikums

Anaerobās barotnes sastāvs monokultūrām

Šķīdums A 792,00 ml

Šķīdums B 210,00 ml

Šķīdums C 10,00 ml

Izejas šķīdums	Ķīmiskā viela	Daudzums g (vai ml)
A	NH ₄ Cl	1
	K ₂ HPO ₄	0,4
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,1
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,1
	Na ₂ SeO ₃ x 5 H ₂ O (0.01% w/v)	2 ml
	Modified Wolin's mineral solution	10 ml
	Rauga ekstrakts	2
	Trypticase peptons	2
	Sodium resazurin (0.1% w/v)	0,5 ml
	L-Cysteine HCl x H ₂ O	0,5
	Dejonizēts ūdens	780 ml
B	Na ₂ CO ₃	0,5
	NaHCO ₃	10
	Dejonizēts ūdens	210 ml
C	Tris-HCl buffer (pH 8.4, 2 M)	10 ml
Modified Wolin's mineral solution	FeCl ₂ ·7H ₂ O	
	H ₃ BO ₃	0,1
	ZnSO ₄ x 7 H ₂ O	0,1
	CuSO ₄ x 5 H ₂ O	0,18
	MnSO ₄ x H ₂ O	0,01
	NaCl	0,5
	CaCl ₂ x 2 H ₂ O	0,1
	CoSO ₄ x 7 H ₂ O	0,18
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,01
	Na ₂ MoO ₄ x 2 H ₂ O	0,4
	Na ₂ WO ₄ x 2 H ₂ O	0,03
	Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	1000 ml
	dejonizēts ūdens	

Vispirms izšķīdina nitrilotriacetīkskābi un ar KOH pielāgo pH līdz 6,5, tad pievieno minerālvielas. Pielāgo galīgo pH līmeni līdz 7,0 ar KOH.

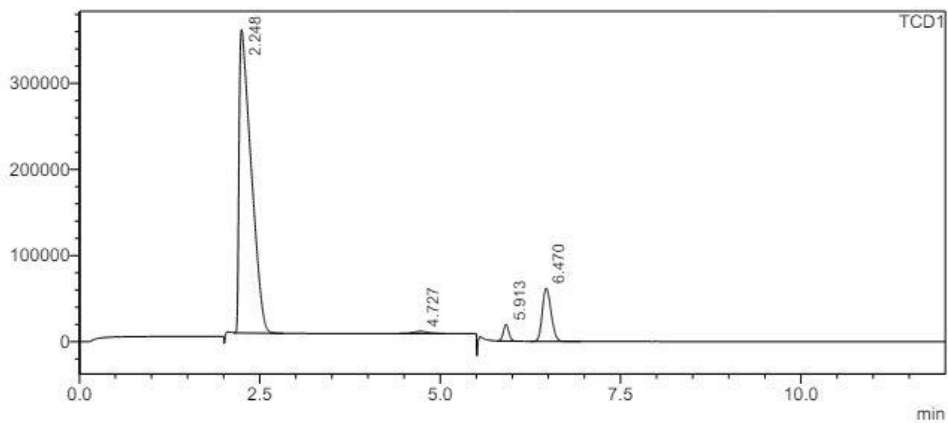
Pamata anaerobās barotnes sastāvs

Izejas šķīdums	Ķīmiskā viela	Koncentrācija, g/L
A	NH ₄ Cl	100
	NaCl	10
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	10
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	5
B	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	200
C	resazurīns	0,5
D	FeCl ₂ ·4H ₂ O	2
	H ₃ BO ₃	0,05
	ZnCl ₂	0,05
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,038
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,05
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0,05
	AlCl ₃	0,05
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0,05
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,092
	etilēndiamīntetraacetāts	0,5
koncentrēta HCl	1 mL	
Na ₂ SeO ₃ ·5H ₂ O	0,1	
		(mg/L)
E	biotīns	2
	folijskābe	2
	piridoksīnskābe	10
	riboflavīns	5
	tiamīna hidrochlorīds	5
	ciānkobalamīns	0,1
	nikotīnskābe	5
	P-aminobenzoskābe	5
liposkābe	5	
DL-pantotēnskābe	-	

Gāzu parauga analīžu rezultātu piemērs

<Chromatogram>

uV



<Peak Table>

TCD1

Peak#	Ret. Time	Area	Area%	Height	Name
1	2.248	4086093	86.142	352176	CH4
2	4.727	32242	0.680	2419	CO2
3	5.913	100934	2.128	19030	O2
4	6.470	524175	11.051	61915	N2
Total		4743443	100.000	435540	



Zane Kušnere dzimusi 1990. gadā Ludzā. Latvijas Universitātē ieguvusi dabaszinātņu bakalaura grādu bioloģijā (2013), Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) – maģistra grādu vides zinātnēs (2019), Viļņas Ģedimīna tehniskajā universitātē – maģistra grādu vides inženierzinātnēs (2019). Kopš 2020. gada ir RTU Vides aizsardzības un siltuma sistēmu institūta pētniece. Zinātniskās intereses saistītas blakusproduktu izmantošanu un biotehnoloģijām.