

**KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS**

Jūrų technikos fakultetas

Technologinių procesų katedra

Vaida Juciūtė

**MAŽŲ NUOTEKŲ VALYMO ĮRENGINIŲ DUMBLO TVARKYMAS  
UOSTO TERITORIJOJE**

Jūrų aplinkos inžinerijos studijų programos  
magistrantės diplominis projektas

Klaipėda, 2013

## TURINYS

<b>ANOTACIJA .....</b>	<b>3</b>
<b>ĮVADAS.....</b>	<b>4</b>
<b>I. LITERATŪROS APŽVALGA.....</b>	<b>6</b>
1.1. Nuotekos susidarančios laivuose .....	6
1.2. Mažųjų nuotekų valyklų valymo technologijos .....	8
1.3. Dumblo tvarkymo metodai.....	10
1.4. Aerobinis dumblo stabilizavimas .....	11
1.5. Fosforo ir azoto šalinimo iš nuotekų būdai .....	13
1.6. Nuotekų valymo ir dumblo tvarkymo procesų ir duomenų modeliavimas.....	18
<b>II. TYRIMO METODAI .....</b>	<b>20</b>
2.1. Objekto aprašymas.....	20
2.2. Eksperimento aprašymas.....	22
2.3. Ortofosfatų koncentracijos nustatymo metodika.....	22
2.4. Bendrojo fosforo koncentracijos nustatymas .....	23
2.5. Amonio azoto koncentracijos nustatymas dumblo nuotekose .....	24
2.6. Nitritų koncentracijos nustatymas dumblo nuotekose .....	24
2.7. Nitratų koncentracijos nustatymas dumblo nuotekose .....	25
2.8. Bendrojo azoto koncentracijos nustatymas dumblo nuotekose.....	25
2.9. Organinės anglies koncentracijos nustatymas dumble .....	25
2.10. Organinės anglies koncentracijos nustatymas dumblo nuotekose.....	26
2.11. Dumblo koncentracijos nustatymo metodika .....	27
2.12. Duomenų analizė MATLAB programa .....	27
<b>III. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....</b>	<b>28</b>
3.1. Perteklinio dumblo biodegradacijos eksperimentinių duomenų analizė .....	28
3.2. Analizės duomenų statistinis modeliavimas .....	34
3.3. Organinių ir biogeninių medžiagų santykinumas dumblo nuotekose.....	38
3.4. Nuotekų dumblo tvarkymas uosto teritorijoje.....	39
<b>IŠVADOS .....</b>	<b>41</b>
<b>LITERATŪRA.....</b>	<b>42</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>47</b>
<b>PRIEDAI.....</b>	<b>48</b>

## ANOTACIJA

Pagrindinė Baltijos jūros eutrofikacijos priežastis yra nuotekos: pritekėjimas iš užterštų upių, tiesioginis nuotekų išleidimas iš laivų ir kt. Šiame darbe buvo analizuojami mažieji nuotekų valymo įrenginiai su aerobiniu dumblo tvarkymo reaktoriais, kurie gali būti pritaikyti uosto teritorijoje juodiesiems ir pilkiesiems vandenims iš laivų valyti. Eksperimentas laboratoriniame aerobinio dumblo stabilizatoriaus stende buvo vykdomas dviem tyrimo etapais nagrinėjant pradinės dumblo koncentracijos įtaką biodegradacijos procesui. Buvo matuojamas terpės pH rodiklis, ištirpusio deguonies koncentracija, bei atlikti fosforo ir azoto junginių, bendrosios ir neorganinės anglies tyrimai vandenyje, bendrosios ir neorganinės anglies tyrimai dumble. Remiantis tyrimų duomenimis buvo nustatytos priklausomybės ir ryšiai tarp ištirtų komponentų, kurių pagalba bus galima sumodeliuoti automatizuotą, ekonomišką ir efektyvią nuotekų valymo ir dumblo tvarkymo sistemą.

Darbe buvo išanalizuotas 71 literatūrinis šaltinis.

## IVADAS

Eutrofikacija yra didelė problema Baltijos jūroje, kai maistinių medžiagų koncentracijos padidėjimas skatina dumblių augimą, kuris išbalansuoja natūralios ekosistemos veikimą. Šis disbalansas pastebimas kaip organinės masės padidėjimas, jos sedimentacija į jūros dugną ir deguonies suvartojimo padidėjimas jūros dugne. Visa tai turi įtakos deguonies trūkumui, taip pat dugno organizmų, žuvų žuvimui. Pagrindinė Baltijos jūros eutrofikacijos priežastis yra pernelyg didelė azoto ir fosforo apkrova.

Griežtesni reikalavimai išleidžiamoms nuotekoms yra vienas iš etapų jūrų aplinkos apsaugai nuo taršos iš laivų ir kovai su pagrindine gamtine problema – eutrofikacija. HELCOM jūrinės grupės pasiūlymas uždrausti visų nuotekų išleidimą iš keleivinių laivų Baltijos jūroje buvo priimtas Tarptautinės jūrų organizacijos 2011 m. liepos 15d. Baltijos jūra buvo įtraukta kaip speciali zona pagal MARPOL IV priedą, kur nuotekų išleidimas bus draudžiamas naujiems keleiviniams laivams nuo 2016 m., o eksploatuojamiems nuo 2018 m. Nuotekų priėmimo įrenginių uoste modernizavimo pastangos, dėl kurių susitarė pakrantės šalys ir kurį skatina HELCOM šalių bendradarbiavimo platforma, turėtų būti baigtos ne vėliau kaip iki 2015 m.

Laivo eksploatacijos metu susiformuoja keturių tipų vandenys, kurie yra išleidžiami į atvirą jūrą arba yra valomi specialiuose įrenginiuose. Mažai užteršti arba neužteršti balastiniai vandenys, naudojami tik laivo stabilizavimui, kuriuos leidžiama išleisti į jūrą, jeigu naftos kiekis neviršija 15ppm. Lijaliniai vandenys susidaro mechaninėse laivo zonose, kuriose vanduo užteršiamas tirpikliais, metalų druskomis, nafta ir kt. Tiesioginis šių vandenų išleidimas yra draudžiamas pagal MARPOL 73/78 konvenciją. Juodieji ir pilkieji vandenys - tai būtinės nuotekos, kuriose gausu fosforo ir azoto junginių, organinių medžiagų, bakterijų ir kt. Norint išleisti šias nuotekas į gamtinę aplinką yra privalomas biologinis nuotekų valymas.

Vandens, užteršto azotu ir fosforu, valymo efektyvumas mažuose nuotekų valymo įrenginiuose yra ribotas. Biologinio nuotekų, užterštų fosforo junginiais, valymo rezultatas – perteklinis dumbblas su dideliu fosforo kiekiu.

Po nuotekų valymo susidaręs dumbblas prieš galutinį pašalinimą turi būti stabilizuotas, sumažinant organikos, patogenų kiekį ir kvapų problemas. Plačiausiai naudojami stabilizavimo metodai yra aerobinis arba anaerobinis apdorojimas. Anaerobinis skaidymas yra universalus dumblo stabilizavimo metodas didžiuosiuose nuotekų valymo įrenginiuose, kadangi galima išgauti didelius metano kiekius. Aerobinis skaidymas labiau tinkamas mažuose ar vidutinio dydžio nuotekų valymo įrenginiuose, kuriuose anaerobinis procesas yra neekonomiškas.

Dumblo biodegradacijos metu skaidantis dumblo dribsniams ir irstant ląstelėms, didelis kiekis azoto, fosforo ir organinių perteklinio dumblo komponentų ištirpsta vandenyje, todėl reikia stebėti

procesų kitimus per laiką, nustatyti tinkamiausias sąlygas dumblo stabilizacijos procesui ir ištirti dumblo nuotekų sudėtį biodegradacijos pabaigoje.

**Darbo tikslas:** Įvertinti mažuose nuotekų valymo įrenginiuose susidariusio perteklinio dumblo aerobinės biodegradacijos pritaikymo galimybes uosto teritorijoje ir pasiūlyti išleidžiamų dumblo nuotekų tvarkymą.

**Darbo uždaviniai:**

1. Ištirti maistinių medžiagų suvartojimo ir atpalaidavimo procesus perteklinio dumblo aerobinės biodegradacijos metu;
2. Nustatyti dumblo koncentracijos įtaką aerobiniame stabilizatoriuje vykstantiems procesams;
3. Nustatyti veiksnius, kurie turėjo didžiausią reikšmę koncentracijų kitimui, ir ištirti šių kintamųjų tarpusavio koreliaciją MATLAB programa;
4. Apskaičiuoti organinės anglies, azoto ir fosforo koncentracijų santykį dumblo vandenyje, pasibaigus dumblo biodegradacijos procesui;
5. Pasiūlyti nuotekų dumblo tvarkymo galimybes uosto teritorijoje.

## I. LITERATŪROS APŽVALGA

### 1.1. Nuotekos susidarančios laivuose

Tarša iš laivų apima emisijas į orą, balastinius vandenius, nuotekas, pavojingas ir kietas atliekas. Yra paskaičiuota, kad vidutiniame kruiziniame laive susidaro apie 50 tonų nuotekų (juodojo vandens) per dieną. Laivuose atliekų srautai yra reguliuojami atsižvelgiant į MARPOL 73/78 I-VI priedus, kurie reglamentuoja taršos kontrolę ir laivuose susidarančių atliekų šalinimą, bei draudžia jas šalinti tam tikrose specialiose srityse. Atliekų skirstymas: naftos, pavojingos atliekos, nuotekos (pilkieji ir juodieji vandenys), kietos atliekos ir oro tarša (Butt 2007).

MARPOL IV priedas reglamentuoja nuotekas iš laivų. Juodiesiems vandenims priskiriamos nuotekos iš tualetų ir iš medicinos kabinetų laivuose. Kruizinių laivų vienam keleiviui tenka 20–40 litrų juodųjų vandenų per dieną. MARPOL IV priedas leidžia išleisti šias nuotekas atviroje jūroje, bet tik išvalytos nuotekos gali būti išleistos tarp 12 - 4 jūrmylių nuo kranto, draudžiama išleisti per 4 jūrmyles nuo kranto. Valytos nuotekos pagal TJO (Tarptautinę jūrų organizaciją) turi atitikti tokius standartus: koliforminių bakterijų skaičius 100 CFU/100 ml, skendinčių kietųjų dalelių 35 mg/l, BDS<sub>5</sub> – 25 mg/l. Pilkųjų ir juodųjų vandenų dezinfekavimas turi būti vykdoma prieš išleidimą tarp 3–12 jūrmylių nuo kranto (Butt 2007; Guilbaud *et al.* 2010).

Papildomi juodųjų vandenų išleidimo apribojimai gali būti taikomi atskirų šalių teritoriniuose vandenyse. Laivuose pilkiesiems vandenims priskiriamos nuotekos iš kriauklių, vonios, skalbimo mašinų ir virtuvės. Šiose nuotekose yra įvairių teršalų kaip, pavyzdžiui, bakterijų, skendinčių medžiagų (SM), metalų, ploviklių, aliejaus ir riebalų, maisto dalelių, plaukų, pūkelių ir kt. Pilkųjų vandenų daugiausia susidaro kruiziniuose laivuose, kuriuose šių vandenų srautas yra didžiausias, aptinkamos įvairios teršalų formos (kietos, biologiškai skaidžios, biologiškai neskaidžios) ir koncentracijos. Išleidžiamos į jūrą nuotekos privalo atitikti nustatytiems TJO reikalavimams, todėl nuotekų valymui yra taikomi šie metodai: cheminis ir mechaninis valymas, aktyvinta oksidacija, atvirkštinės osmozės filtracija, valymas bioreaktoriuje/filtracija. Šių nuotekų kiekis kruiziniuose laivuose siekia 120–300 l keleiviui per dieną. Pagal MARPOL konvenciją, tokių nuotekų išleidimams nėra jokių apribojimų, nors jų sudėtyje gali būti azoto, fosforo, bakterijų. Europos sąjungos ir kai kurios kitos šalys riboja šių nuotekų išleidimą (Butt 2007; Guilbaud *et al.* 2012).

Lijaliniai vandenys yra sudėtinis įvairių junginių mišinys iš mechaninių laivo zonų. Vanduo šiose zonose užteršiamas tirpikliais, sintetinėmis paviršiaus veikliosiomis medžiagomis (SPVM), metalų druskomis, nafta ir kt. Tiesioginis šių vandenų išleidimas yra draudžiamas pagal MARPOL 73/78 konvenciją, kurioje nustatyti standartai išleidžiamiems lijaliniais vandenims, kai naftos koncentracija juose yra mažesnė kaip 15 ppm – tai yra maksimali leidžiama koncentracija

išleidimui į jūrą. Visi laivai, kurių tonažas viršija 400 bruto tonų yra įpareigoti TJO stebėti ir kontroliuoti lijalinių vandenių išleidimą. Siekiant, kad šių atliekų išleidimo riba nebūtų viršijama, lijalinių vandenių valymas yra privalomas visų tipų laivuose. Juose gali būti integruota nuotekų valymo sistema, paremta membraninėmis technologijomis ir skirta visoms laive susidarančioms nuotekoms – juodiesiems, pilkiesiems ir lijaliniams vandenims (Sun *et al.* 2009).

Visi ES uostai privalo suteikti įvairių atliekų susidarančių laivuose priėmimo paslaugas, kai šis laivas normaliai naudojasi uostu. Turi būti priimamos naftuotos, cheminės atliekos, nuotekos (nenagrinėjami juodieji ir pilkieji vandenys, kurie pagal MARPOL IV priedą gali būti išleidžiami tiesiogiai į jūrą) ir šiukšlės. Nuotekos iš cheminių skyrių yra nukreipiamos į uosto nuotekų valymo įrenginius. Tai yra mažieji nuotekų valymo įrenginiai, kurie apima fizinio, cheminio ir biologinio valymo procesus. Valymas vyksta trimis lygiais: pirminis, antrinis ir tretinis valymas. Pirminio valymo metu kietosios skendinčios dalelės yra atskiriamos iš bendro nuotekų srauto. Po to ištirpusios organinės kilmės medžiagos palaipsniui yra absorbuojamos mikroorganizmų, sujungiant į kietą fazę – dumblo dribsnius. Galiausiai yra atskiriami dumblo dribsniai, išvalytas vanduo yra dezinfekuojamas (tretinis valymas). Lijaliniai vandenys yra išvalomi naftos atskirtuvuose, iš kurių valytas vanduo nukreipiamas į tretinį valymą. Po tretinio valymo atskirtas dumblas šalinamas sąvartynuose, o dezinfekuotas vanduo išleidžiamas į jūrą (Zuin *et al.* 2009).

Baltijos jūroje didelė problema yra eutrofikacija, kai įvairūs maistinių medžiagų koncentracijos padidėjimai skatina dumblių augimą. Tai turi įtakos deguonies trūkumui ir nuolatiniam maistinių medžiagų apkrovimui, taip pat jūros organizmų žuvimui. Pagrindinė Baltijos jūros eutrofikacijos priežastis yra pernelyg didelė azoto ir fosforo apkrova, patenkanti į jūrą iš sausumos šaltinių. Apie 75% azoto ir apie 95% fosforo į Baltijos jūrą patenka iš upių ar kaip tiesioginis vandens išmetimas. Apie 25% azoto fiksuojama iš atmosferos (Helcom 2007).

Miesto zonos yra svarbūs maistingųjų medžiagų šaltiniai ir siekiant įgyvendinti HELCOM rekomendacijas reikia toliau mažinti išleidžiamą šių medžiagų kiekį (fosforo ir azoto) nuotekų valymo įrenginiuose. Kitos priemonės – iš esmės atnaujinti nuotekų valymo sistemą – tai labai prisidėtų prie redukcinio šių medžiagų potencialo. Bendras mažinimo potencialas neprijungtiems namų ūkiams yra sunkiau įvertinamas, nes nėra išsamios informacijos apie vietos ypatybes ir valymo metodus. Apie 21 mln. žmonių gyvena namuose, kurie nėra prijungti prie nuotekų valymo sistemos ir iš kurių daugelis nepasiekia atitinkamo valymo efektyvumo. Numatomas mažinimo potencialas šioje srityje yra nuo 1000–3000 tonų fosforo per metus ir palyginti mažiau azoto (Helsinki Commission 2011).

HELCOM jūrinės grupės pasiūlymas uždrausti visų nuotekų išleidimą iš keleivinių laivų Baltijos jūroje buvo priimtas Tarptautinės jūrų organizacijos 2011 m. liepos 15d. Baltijos jūra yra įtraukta kaip speciali zona pagal MARPOL IV priedą, kur bet koks nuotekų išleidimas iš keleivinių

laivų į Baltijos jūrą yra draudžiamas, išskyrus atvejus, kai laivas naudoja patvirtintus nuotekų valymo įrenginius, kuriais galima pakankamai sumažinti maistinių medžiagų (pagrindė fosforo ir azoto) kiekį. Kitu atveju laivas privalo nevalytas nuotekas priduoti į uosto valymo įrenginius. Tiek nauji, tiek jau eksploatuojami keleiviniai laivai plaukiojantys Baltijos jūros specialioje zonoje privalės laikytis nuotekų išleidimo taisyklių, kurių įgyvendinimui skiriamas laikas ne vėliau kaip iki 2016 m. naujiems keleiviniams ir iki 2018 m. eksploatuojamiems laivams. Be to, nuotekų priėmimo įrenginiai uostuose iš keleivinių laivų turi būti tinkami ir, jeigu reikia, atnaujinti. Nuotekų priėmimo įrenginių uoste modernizavimo pastangos, dėl kurių susitarė pakrantės šalys ir kurį skatina HELCOM šalių bendradarbiavimo platforma, turėtų būti baigtos ne vėliau kaip iki 2015 m. (Baltic Marine Environment Protection Commission 2012; Helsinki Commission 2011).

Maži laivai su įrengtais tualetais turi laikytis nuotekų išleidimo taisyklių pagal MARPOL 73/78 IV priedą. Mažiems iki 2000 m. sausio 1d. Baltijos jūros šalyse pastatytiems laivams yra taikoma išimtis, jeigu tualetu nuotekoms saugojimo sistemų įrengimas šiuose laivuose yra techniškai sunkus arba yra didelė įrengimo kaina, palyginus su laivo verte (Baltic Marine Environment Protection Commission 2012).

## **1.2. Mažųjų nuotekų valyklų valymo technologijos**

Nuotekos valomos taikant įvairias nuotekų valymo technologijas, atsižvelgiant į reikalingą išvalymo laipsnį ir išvalyto vandens panaudojimo galimybes. Gali būti naudojami fiziniai, cheminiai ar biologiniai valymo būdai. Dažniausiai taikoma šių būdų kombinacija. Taikant fizines valymo operacijas yra atskiriamos kietosios medžiagos nuo skysčių, susidaro kietos atliekos. Cheminės medžiagos ištirpusius teršalus transformuoja tokia forma, kuri lengvai atskiriama iš nuotekų. Šiomis cheminėmis operacijomis substancijos nusodinamos arba išskiriamos iš tirpalo, vyksta koaguliacija, flokuliacija ir kt. Naudojant biologinį valymą, panaudojant veiklųjį dumblą, pašalinamos ištirpusios organinės medžiagos (Daukšas 2004; Matuzevičius 1998).

Mechaniniais valymo metodais galima nusodinti 60% visų skendinčių dalelių. Šie įrenginiai išdėstomi tam tikra tvarka: pirmausia įrengiamos grotos, sietai stambioms priemaišoms šalinti, vėliau naudojami įrenginiai mineralinės kilmės priemaišoms sulaukyti – tai įvairių tipų smėliagaudės, hidrociklonai. Pabaigoje iš nuotekų atskiriamos smulkios skendinčios dalelės įvairių tipų nusodintuvais, kuriais taip pat pašalinamos ir išplaukiančios medžiagos – riebalai, tepalai, naftos produktai. Pirminiais nusodintuvais pašalinamos organinės ir neorganinės medžiagos, vykstant sedimentacijos ir flotacijos procesams. Sumažinama apie 25-50% BDS, 50-70% SM, 65% riebalų ir tepalų. Dalis organinio azoto ir fosforo, sunkiųjų metalų yra taip pat pašalinama pirminio

nusodinimo metu, tačiau koloidinės ir ištirpusios dalelės nėra paveikiamos (Sonune and Ghate 2004; Skaisgirienė 2002).

Po tinkamo pirminio valymo nuotekos apdorojamos biologiniu būdu, kur organinės medžiagos biodegradoja dalyvaujant mikroorganizmams. Biologiniam valymui azoto ir fosforo koncentracijos santykiu 5:1 yra rekomenduojamos biomasės augimo sąlygoms sudaryti. Biologiniai įrenginiai kaip anaerobiniai dumblo reaktoriai, anaerobiniai filtrai, ir anaerobiniai dujinimo reaktoriai gali pašalinti 80–90% organinių medžiagų, taip pat – vykstant šiems procesams, išgaunamos biodujos. Aerobiniai įrenginiai – biologiniai tvenkiniai, veiklusis dumblas – taip pat yra tinkami organinėms medžiagoms šalinti. Vykstant anaerobinį valymą, iš organinių teršalų gaunamos dujos – metanas ir anglies dioksidas - ir mažas kiekis dumblo. Anaerobinio valymo privalumai – sumažinama BDS koncentracija, metano dujos panaudojamos kuro gamybai (Chowdhury *et al.* 2010; Hammer 2001).

Biologiniu būdu, veikiant mikroorganizmams, yra suskaidomos skendinčios, koloidinės ir ištirpusios organinės medžiagos. Pramoninės nuotekos, kuriose yra tik maža dalis arba visiškai nėra organinių medžiagų, biologiškai nevalomos. Biologiniam valymui įtakos turi pH, SPVM, toksiškų ir mikroorganizmams būtinų maisto medžiagų buvimas nuotekose, taip pat svarbu, kad teršalų koncentracija neviršytų leistinų normų. Gamtinės nuotekų valymo sąlygos yra biologiniuose tvenkiniuose, laistymo ir filtravimo laukuose, tačiau jos turi daug trūkumų. Pirmiausia, valant šiomis sąlygomis, reikalingos didelės teritorijos su tinkamu gruntu. Išvalymo efektui įtakos turi nutekamųjų vandenų temperatūros, sudėties pasikeitimai. Atsižvelgiant į visus trūkumus, buvo sukurtos dirbtinės sąlygos – valymas biofiltrais ir aerotankuose (Droste 1997; Khan *et al.* 2011).

Biologiniuose filtruose naudojama filtruojanti medžiaga, pro kurią leidžiamos valomos nuotekos. Ant filtruojančios medžiagos paviršiaus susidaro biologinė plėvelė, kurioje gausu įvairių mikroorganizmų. Vykstant filtracijai, iš valomo vandens akyta medžiaga adsorbuoja, o mikroorganizmai mineralizuoja neištirpusias koloidines ir ištirpusias organines medžiagas. Procesas vyksta aerobinėmis sąlygomis, deguonį mikroorganizmai gauna iš oro, cirkuliuojančio filtruojančios medžiagos sluoksniuose. Aerotankuose nuotekos yra aeruojamos kartu su veikliuoju dumblu – taip nuotekos ir veiklusis dumblas yra nuolatos maišomas, tirpinamas biocheminiams procesams reikalingas deguonis. Iš aerotankų dumblo mišinys patenka į antrinius nusodintuvus, kur vyksta dumblo atskyrimas nuo vandens. Dalis veikliojo dumblo grąžinamas į aerotankus, siekiant palaikyti reikiamą jo koncentraciją. Perteklinė dalis kartu su cirkuliaciniu dumblu apdorojama dumblo apdorojimo ir sausinimo įrenginiuose. Nuotekos iš antrinių nusodintuvų išteka į kontaktinius rezervuarus arba tiesiogiai į vandens telkinius po dezinfekavimo (Daukšas 2004).

Nuotekoms valyti, kaip alternatyvi gravitacinio nusodinimo priemonė biologiniame procese, yra naudojama filtracija. Taip pat naudojama po antrinio valymo kietų medžiagų likučiams,

bakterijoms ir virusams pašalinti. Šis metodas dažniausiai naudojamas kartu su biologinio valymo procesu. Membraniniame bioreaktoriuje derinami du procesai: organinių medžiagų mineralizacija veikliuotu dumbliu ir membraninis atskyrimas. Tokiu būdu nuotekų kokybė tampa nepriklausoma nuo nusėdančios biomasės charakteristikų. Bioreaktoriuje panaudojus neorganinius koagulantus – aliuminio arba geležies chloridą – pašalinami didesni kiekiai fosfatų. Koagulantai taip pat turi įtakos membranos pralaidumui, nes koagulantų paveiktos smulkios dalelės sukimba į didesnius dribsnius, kurie yra geriau sulaikomi membranos (Song *et al.* 2008).

### 1.3. Dumblo tvarkymo metodai

Perteklinis dumblas gali būti transformuotas į vertingą trąšą, tačiau dažnai dumblas yra užterštas sunkiaisiais metalais, mikroorganizmais, toksinėmis ir įvairiomis organinėmis medžiagomis, todėl dalis dumblo šalinama į sąvartynus. Nuotekų valymo įrenginiuose susidaręs dumblas susideda iš reikšmingo kiekio organinių ir kitų maistinių medžiagų, jo kaloringumas ~10,5MJ/kg, o tai reiškia, kad jis gali būti panaudotas energijos gamybai. Dumblas gali būti apdorojamas cheminiais, aerobiniais ir anaerobiniais metodais. Tvarkymui naudojamos tokios technologijos: stabilizacija kalkėmis, kompostavimas, terminis džiovinimas, džiovinimas saulėje, gravitacinis tankinimas, anaerobinis fermentavimas, cheminis kondicionavimas ir mechaninis sausinimas. Po nukalkinimo žymiai pagerėja dumblo savybės. Padidėjus pH dumblas tampa biologiškai inertiškas, bekvapis, be to galutinis produktas turi panašias charakteristikas kaip komposto. Kompostavimas yra natūralus procesas, kurio metu sumažinamas biodegraduojančių atliekų kiekis. Terminis džiovinimas yra efektyvus metodas, kurio metu gaunamos stabilios medžiagos su geresnėmis charakteristikomis. Šio metodo trūkumai: naudojamas kuras ir išsiskiria šiltnamio efektą sukeliančios dujos, daugiausia CO<sub>2</sub> (Kalderis *et al.* 2010, Wang *et al.* 2011).

Pirminiuose nusodintuvuose susidaręs dumblas turi 94-98% drėgmės, todėl norėdami jį utilizuoti, privalome sumažinti vandens kiekį jame. Antriniuose nusodintuvuose valomos nuotekos po aerotankų ir juose atskiriamas veiklusis dumblas, kurio drėgmė siekia 99,2-99,7%, o papildomai panaudojus biofiltrus drėgmės kiekis sumažėja iki 96-96,5%. Dumblo tankintuvais sutankinamas dumblas nuo 1 iki 2% kietųjų medžiagų, o tuo pačiu sumažinamas per pusę dumblo tūris. Tankinimui naudojamas perteklinis veiklusis dumblas, kadangi dalis veikliojo dumblo gražinama į aerotankus. Pagal konstrukciją dumblas gali būti tankinamas vertikaliuose tankintuvuose ir radialiniuose. Sumažinus dumblo tūrį, jį galima tiekti į metano tankus vygdant anaerobinį pūdymą, arba galima apdoroti ir sausinti kitais metodais. Kartu su sutankintu dumbliu yra apdorojamas ir dumblas iš pirminių nusodintuvų (Daukšas 2004).

Dumblo pūdymas yra populiariausias dumblo, kuris susidaro nuotekų valymo įrenginiuose, tvarkymo būdas. Pagrindinė dumblo sausosios medžiagos dalis yra organinės medžiagos (60-75%). Anaerobinio pūdymo metu metano tankuose iš šio dumblo gaunamas geresnės kokybės dumblas ir dujos, kurios gali būti panaudotos kuro gamyboje. Pūdymas vykdomas mezofiliniu būdu, kai palaikoma 27-35°C temperatūra ir dalyvauja mezofilinės bakterijos, ir termofiliniu būdu, palaikant 53°C temperatūrą, procese dalyvauja termofilinės bakterijos. Dauguma metano tankų, esančių Europoje, veikia mezofilinėmis sąlygomis. Metano tanke dumblas siurbliais ir ežektoriais yra maišomas, šildomas iki reikalingos temperatūros ir papildomas periodiškai kas parą naujais dumblo kiekiais. Dumblo pūdymo procesas labai priklauso nuo dumblo kokybės, ypač nuo sudėties, priklausomai nuo to kiek dumble yra baltymų, polisacharidų, lipidų. Organinių medžiagų pašalinimo efektyvumas svyruoja nuo 25 – 60% vykstant mezofiliniam procesui, o dumblą išlaikant apie 20 dienų (Dūmas *et al.* 2010; Gavala *et.al.* 2003).

Po dumblo pūdymo aerobinėmis ar anaerobinėmis sąlygomis yra vykdomas dumblo džiovinimas. Džiovinimo procesas gali būti vykdomas specialiose aikštelėse, tačiau joms reikalingi dideli papildomi žemės sklypai ir džiovinimo procesas vyksta labai ilgai, todėl šis būdas yra naudojamas nedidelio našumo nuotekų valyklose. Kaip alternatyva nuotekų dumblo sausinimui gali būti naudojami mechaninio sausavimo įrenginiai, iš kurių labiausiai paplitę dumblo presai bei centrifugos. Gautas nusaustas dumblas gali būti panaudotas kaip trąša, jeigu jis nėra užterštas patogeniniais mikroorganizmais, nes dumble gausu organinių medžiagų, azoto, fosforo, kalio, kalcio ir kitų augalų augimui reikalingų elementų (Aplinkos projektų... 2006).

Galutinis perteklinio dumblo tvarkymas apima naudojimą kaip trąšas, išvežimą į sąvartynus ir deginimą, tačiau tai yra su aplinkos apsauga susiję aspektai, kadangi nėra tinkamų vietų sąvartynų įrengimui ar deginimui tankiai apgyvendintose teritorijose. Sprendžiant šias problemas yra taikomos dvi metodikos: metodai po nuotekų apdorojimo – naudojami perteklinio dumblo kiekiams mažinti ir metodai naudojami pačiame nuotekų valymo procese mažinant perteklinio dumblo susidarymą, ilginant aeraciją ir kt. (Yang *et al.* 2011).

#### **1.4. Aerobinis dumblo stabilizavimas**

Po nuotekų valymo susidaręs dumblas prieš galutinį pašalinimą turi būti stabilizuotas, sumažinant organikos, patogenų kiekį ir kvapų problemas. Plačiausiai naudojami stabilizavimo metodai yra aerobinis arba anaerobinis apdorojimas. Anaerobinis skaidymas yra pripažintas pasauliniu mastu kaip seniausias ir svarbiausias procesas dumblo stabilizavimui. Jis yra universalus didžiuosiuose nuotekų valymo įrenginiuose, kadangi galima išgauti didelius metano kiekius. Aerobinis skaidymas labiau tinkamas mažuose ar vidutinio dydžio nuotekų valymo įrenginiuose,

kuriuose anaerobinis procesas yra neekonomiškas. Autoterminis termofilinis aerobinis skaidymas yra vertingas aerobinis procesas, kuris gali pagaminti aukštos kokybės biologines medžiagas iš plataus spektro organinio dumblo, tokio kaip kiaulių mėšlo, perteklinio dumblo, maisto atliekų. Ši sistema pasiekia termofilinį skaidymą išsiskyrus gausiam kiekiui šilumos, kuri gaunama mikrobinių organinių medžiagų irimo dumblo metu. Vykstant šiam procesui greitai suardoma biomasė, reikalingas trumpas dumblo išlaikymo laikas sistemoje, pasiekiamas efektyvesnis patogenų nukenksminimas negu vykstant anaerobiniam skaidymui. Procesu metu sumažinamas dumblo kiekis suardant lakias kietąsias medžiagas, galutinis stabilizuotas produktas yra tinkamas šalinimui ar pakartotiniam naudojimui, o lakiųjų kietų medžiagų pašalinimo efektyvumas priklauso nuo temperatūros reaktoriuje ir dumblo išlaikymo laiko (Liu *et al.* 2012; Song *et al.* 2010).

Veikliajame dumblo yra 11% azoto ir apie 5% fosforo. Natūraliai vykstant veikliojo dumblo irimo procesams, padidėja šių komponentų išskyrimas, dėl kurio privalo būti vykdomas papildomas nuotekų valymas. Biologiniame dviejų lygių termofiliniame – mezofiliniame (60°C) antrinio dumblo tvarkymo procese stebimas kietųjų medžiagų sumažėjimas 35-40% ir fosforo išskyrimas nuo 10% iki 20% (Carrere *et al.* 2010).

Nuotekų dumblas yra svarbus maistinių medžiagų šaltinis augalams, todėl siekiant panaudoti stabilizuotą dumblą (žemės ūkiui ar tiesiog šalinti į sąvartynus) reikia nustatyti ir dumblo savybes, ir stabilizavimo laipsnį. Peleningumas yra bendros organinės medžiagos dumblo kiekio rodiklis. Jo pasikeitimas dumblo stabilizavimo procese gali būti naudojamas vertinant dumblo stabilizacijos laipsnį. Aerobinė stabilizacija yra organinių dumblo dalių oksidacija ir irimas veikiant mikroorganizmams ir tiekiant į sistemą deguonį. Aerobinėmis sąlygomis į dumblo sudėtį įeinanti organinė frakcija yra oksiduojama iki anglies dioksido ir vandens, o azoto dalis oksiduojama iki amonio ir nitratų. Amonio oksidaciją vykdo nitrifikuojantys mikroorganizmai, susidaro nitratai. Prie tinkamų temperatūrų yra pastebimas nitratų koncentracijos padidėjimas, kurį lemia mineralinio azoto iš pūvančio dumblo nitrifikacijos procesas. Nitritų kiekio padidėjimas stabilizacijos procese nėra pastebimas, kadangi vyksta visiškas nitrifikacijos procesas iki nitratų. Dumblo stabilizacijos metu vyksta fosforo atpalaidavimas, kuris gali būti didesnis už fosforo įsisavinimą formuojantis naujai biomasei (Cokgor *et al.* 2011; Smidt and Parravicini 2009; Tas 2010).

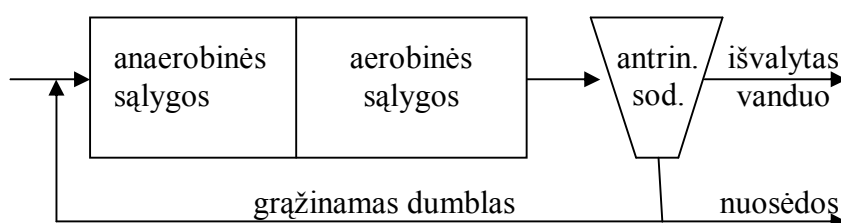
Apdorojant dumblą elektrocheminiu būdu suskaidomos makromolekulės į mažesnes molekules, kurias lengviau toliau apdoroti aerobiniu būdu. Lakiųjų, skendinčių dalelių ir tirpių medžiagų ChDS po paruošiamojo elektrocheminio apdorojimo didėja, didinant elektrolizės trukmę, elektros energiją ar įdėjus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tačiau didėjant dumblo koncentracijai sumažėja dumblo kiekio mažinimo efektyvumas. Dumblo ląstelės yra suardomos paruošiamojo elektrocheminio apdorojimo metu, o ląstelinės medžiagos transformuojamos tokia forma, kuri lengvai įsisavinama aerobinių mikroorganizmų (Song *et al.* 2010).

Aerobinio pūdyimo metu organinės medžiagos yra skaidomos mikroorganizmų į pūdytuvą tiekiant orą. Šio proceso trukmė priklauso nuo temperatūros. Pavyzdžiui, palaikant 20°C temperatūrą, dumblas pūdytuve laikomas 8 dienas (Aplinkos projektų... 2006).

### 1.5. Fosforo ir azoto šalinimo iš nuotekų būdai

Fosforas nuotekose randamas 3 formose: kaip ortofosfatas, polifosfatas ir fosforas organiniuose junginiuose. Ortofosfatų koncentracija turi būti kontroliuojama prieš šalinant nuotekas į vandens telkinius, kadangi ortofosfatai gali sukelti telkinio eutrofikaciją. Natrio fosfatas ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), natrio vandenilio fosfatas ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), natrio divandenilio fosfatas ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) ir amonio vandenilio fosfatas ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) sukelia dumblių žydėjimą ir tvarkant nuotekas į šių junginių koncentracijas reikia atsižvelgti (Sincero *et al.* 2003; Watanabe *et al.* 2000).

Fosforo pašalinimas iš nuotekų yra įmanomas sujungiant fosfatus į kietą fazę, kuri gali būti atskiriama iš vandens. Tokie procesai apima cheminį nusodinimą ir biologinį fosfatų pašalinimą. Abu metodai gali pasiekti 80-90% fosforo pašalinimo. Cheminiu būdu fosforas nusodinamas geležies ar aliuminio druskomis. Naudojant šias išorines priemaišas susiformuoja cheminis dumblas, kuris daro neigiamą poveikį aplinkai, todėl plačiau naudojami biologiniai fosforo šalinimo metodai (Arundel 2000; Karakani *et al.* 2005).



1 pav. Fosforo pašalinimo iš valomo vandens schema

Nuotekų valymui labiau tinkamas yra procesas, kuris maksimaliai biologiniu būdu pašalina fosforą. Šis procesas susideda iš dviejų lygių – pirmas yra anaerobinis, antras aerobinis. Nuotekos išlaikomos 0,5-1val. anaerobinėje zonoje prieš joms patenkant į aerotankus, o biomasė (veiklusis dumblas) yra cikliška laikoma tarp anaerobinių ir aerobinių sąlygų (1 pav.). Šio modelio darbas skatina fosforą akumuliuojančių organizmų kaupimąsi. Įsisavinimas yra didesnis nei normalus bakterinis fosforo fiksavimas. Biomasėje fosforo kiekis padidėja nuo 2%, pasiekiamo įprastoje aeruojamoje sistemoje, iki 6% biologinėje fosforo šalinimo sistemoje. Procesui taip pat nereikia cheminių medžiagų, susidaro mažiau perteklinio dumblo ir tai yra gera alternatyva cheminio fosforo šalinimui iš nuotekų. Remiantis empiriniais medžiagų apykaitos modeliais yra nustatyta, kad

maksimalus fosforo biologinis šalinimas yra susijęs su sintezės procesu ir ląstelėje esančių fosfatų polimerų ir anglies naudojimu (Beržinskienė 1999; Chen *et al.* 2005; Tao *et al.* 2007).

Azotas buitinėse ir pramoninėse nuotekose randamas amoniako ( $\text{NH}_4^+$ ) ir nitratų ( $\text{NO}_3^-$ ) pavidalu. Iš biologinių azoto šalinimo metodų pirmenybė teikiama fizikiniais - cheminiams metodams, tokiems kaip jonų mainai, adsorbicija ir cheminis valymas, kadangi jie yra pigesni ir reikalingi mažesni energijos kiekiai. Tradicinis azoto biologinis šalinimas iš nuotekų apima nitrifikacijos – denitrifikacijos procesus. Nitrifikacija yra aerobinis, autotrofinis procesas, naudojamas amonio konversijai į nitritus, dalyvaujant *Nitrosomonas* rūšies atstovams pirmajame etape, vėliau nitritai yra konvertuojami į nitratus, veikiant *Nitrobacter* rūšiai. Nitrifikuojančių organizmų frakcija veikliajame dumble didėja, didėjant N/ChDS santykiui nuotekose. Denitrifikacija – anoksinis, heterotrofinis procesas, kurio metu nitratai konvertuojami į azoto dujas, dalyvaujant denitrifikuojantiems organizmams, kuriems reikalingas išorinis anglies šaltinis biosintezės vykdymui ir energijos generacijai (Dincer and Kargi 2000; Viridis *et al.* 2010; Zhang *et al.* 2012).

Labiausiai paplitęs biologinis maistinių medžiagų šalinimo būdas, kai azotas pašalinamas dviejų pakopų valymo sistema – aerobine, vykdant nitrifikaciją, ir anoksine, kuri skirta denitrifikacijos procesams, - o maksimalus fosforo pašalinimas pasiekiamas keičiant anaerobines – aerobines sąlygas. Norint kuo efektyviau iš nuotekų pašalinti fosforą, reikia palaikyti reikiama anglies kiekį anaerobinėse sąlygose, tokiu būdu suteikiant pranašumą polifosfatus kaupiantiems mikroorganizmams prieš kitus heterotrofinius organizmus. Įrodyta, kad organinės anglies ir fosforo santykis turi įtakos mikroorganizmų bendruomenėje. Mažas ChDS/P santykis (10-20) nuotekose labiau skatina polifosfatus kaupiančių mikroorganizmų augimą, negu glikogeną kaupiančiųjų, o didesnis santykis (>50) bus palankesnis glikogeną kaupiantiems mikroorganizmams. Nustatyta, kad denitrifikacija ir fosforo šalinimas gali būti vykdomas vienu metu procese dalyvaujant denitrifikuojantiems fosforą kaupiantiems organizmams, kurie naudoja nitratą ir/arba nitritą kaip elektronų akceptorių fosforo šalinimui vietoj deguonies (Jia *et al.* 2013; Viridis *et al.* 2010).

Biologinio nuotekų valymo metu veikliojo dumblo procesai yra svarbiausi biotechnologiniai procesai. Dauguma sistemų, sukurtų biologiniam fosforo šalinimui paprastai nepavyksta ir dėl to reikia naudoti cheminį nusodinimą, kad ištekantis vanduo atitiktų standartus. Veikliajame dumble nėra išskirta kuri nors specifinė bakterijų rūšis, kuri biologiškai šalintų fosfatus. Taip gali būti dėl to, kad fosfatų šalinimas yra bendras visoms bakterijoms, ir kaip energijos šaltinis ir statybinė medžiaga. Nustatyta, kad biologiniam fosforo šalinimui turi įtakos ir difuzijos gradientas bei EPS (ekstraląsteliniai eksopolimerai) esantys veikliojo dumblo dribsniuose. Šie polimerai yra sudaryti iš cukraus, amino rūgščių. Jie pasižymi teršalų biosorbicija ir fosforo akumuliacija (Cloete *et al.* 2001).

Vienas iš biologinio fosforo šalinimo metodų yra valymas nuoseklaus maišymo reaktoriuje, kuris susideda iš 5 fazių: papildymo, reakcijos, nusėdimo, filtravimo ir neutralios. Pirmiausia nuotekos patenka į ikireakcinę zoną, kurioje vystosi reikalingi mikroorganizmai. Po 20 min. nuotekos patenka į pagrindinę reakcijos zoną, į kurią difuzeriais tiekiamas oras ir vyksta masės maišymas. Nusėdimo fazės metu formuojasi tirštas dumblo sluoksnis. Šis sluoksnis yra toks tankus, kad jo nesuardo įleidžiamos nuotekos. Kol nuotekos praeina šį lygmenį, mikroorganizmai visiškai suardo organines medžiagas, esančias nuotekose. Filtravimo fazėje gryna plūduriuojanti masė atskiriama filtravimo mechanizmais. Fosforo pašalinimo efektyvumas tokia įrenginyje siekia 55,9%, kai įprastoje veikliojo dumblo sistemoje maksimaliai galima pašalinti 10-20% (Karakani *et al.*, 2005).

Fosforo frakcija nuotekų dumble yra labai svarbus parametras, kadangi ne visas fosforas, esantis nuotekose ar dumble, yra panaudojamas mikroorganizmų. Tipiniame biologiniame fosforo šalinimo procese, dumblas atpalaiduoja polifosfatą anaerobinėje fazėje ir kaupia fosfatą kaip tarpląstelinį polifosfatą aerobiniame procese, tokiu būdu pašalinant fosforą iš skystos fazės nuotekų valymo įrenginiuose. Anaerobinėmis sąlygomis vyksta polifosfato hidrolizė, dėl kurios bakterijų ląstelės atpalaiduoja fosfatą, taip pat atsilaisvina energija, reikalinga organinių medžiagų pasisavinimui, anglies substratų sudarymui, pavyzdžiui acto ir propiono rūgštys paimtos ir vėliau saugomos kaip PHA (polihidroksialkanai). Aerobinėmis sąlygomis prieš tai sukauptą anglis gali būti panaudota biomasės augimui ir poli fosforo formavimui. Procesui pavykus aerobinis fosfatų įsisavinimas yra didesnis nei anaerobinis fosfatų išskyrimas. Galutinis tokio proceso rezultatas: iš valomo vandens pašalinamas fosforas ir organinės medžiagos, bet susidaro dumblas, turintis didelį kiekį fosfatų (Casey 1997; Chen *et al.* 2005; Xie *et al.* 2011).

Remiantis biologinio fosforo šalinimo modeliu, fosfatų įsisavinimas aerobinėje zonoje yra tiesiogiai susijęs su fosfatų atpalaidavimu anaerobinėje zonoje, kai palaikoma 15-20 °C temperatūra. Laiko periodais, kai į sistemą yra tiekiamos nuotekos su mažu ChDS, anaerobinėje fazėje fosfatų atpalaidavimas nevyksta ir tai turi įtakos mažesniai fosfatų įsisavinimui aerobinėje zonoje. 10°C temperatūroje aerobinis fosfatų įsisavinimas mažiau priklauso nuo fosfatų atpalaidavimo anaerobinėje zonoje, o 5°C temperatūroje nepastebima jokia koreliacija tarp šių zonų. Fosfatų atpalaidavimas mažėja mažėjant temperatūrai nuo 20°C iki 5°C, tokiu pačiu principu nustatyta, kad fosforo atpalaidavimas didėja keičiantis temperatūrai nuo 4°C iki 37°C (Mulkerrins *et al.* 2004).

Grupė bakterijų tokių kaip *Acinetobacter*, *Pseudomonas* ir *Candidatus accumulibacter* yra fosfatus akumuliuojančių organizmų atstovai. Jie lakiąsias riebalines rūgštis anaerobinėmis sąlygomis konvertuoja į poli-β-hidoksialkanus. Šios reakcijos metu išsiskiria energija, kuri

sumažina energijos poreikį naujų medžiagų sintezei. Aerobiškai fosfatus akumuliuojantys organizmai oksiduoja poli- $\beta$ -hidoksialkanus, gaunama energija, reikalinga jų augimui, glikogeno pripildymui ir fosforo panaudojimui. Mikrobinės biomasės įsisavintam fosforo kiekiui nežymiai turi įtakos temperatūra. Nustatyta, kad temperatūrai kintant nuo 5 iki 20°C didesnis įsisavinimas pasiekiamas mažesnėse temperatūrose (Grady *et al.* 1999; Liu *et al.* 2005; Oehmen *et al.* 2007).

Veikliajame dumble aptinkamos trys fosforo formos: biologinis fosforas, fosfatai ir poli fosforas. Biologinis fosforas yra reikalingas mikroorganizmų augimui ir medžiagų apykaitai. Nuotekose esant  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ir  $Fe^{3+}$  metalų jonams fosfatai gali sudaryti nuosėdas:  $MgHPO_4$ ,  $MgNH_4PO_4$ ,  $Ca_5(PO_4)_3OH$ ,  $FePO_4$ . Nuosėdos susidaro tik palaikant atitinkamas sąlygas:  $pH > 7.5$ , turi būti pakankama metalų jonų koncentracija. Fosforas gali būti sėkmingai pašalinamas maišomajame reaktoriuje su vienapakopiu deguoniniu procesu be poli- $\beta$ -hidoksialkanų akumuliacijos, kuris gali būti panadotas kaip energijos šaltinis fosforo šalinimui. Šiuo metodu daugiausia fosforo buvo pašalinta poli fosforo formoje (Wang *et al.* 2008).

Organinių medžiagų fermentinė hidrolizė yra pirmasis žingsnis nuotekų valymo procesuose. Veikliajame dumble vykstanti organinių medžiagų fermentinė hidrolizė aerobinėmis sąlygomis yra daug efektyvesnė negu anaerobinėmis sąlygomis ar esant mažai deguonies. Didelė dalis bendrojo fosforo, esančio nuotekose, yra organinių medžiagų sudedamasis elementas. Veikliajame dumble esantys hidrolizės fermentai yra svarbūs efektyviam fosforo šalinimui nuotekų valymo sistemoje. Fosfatazė yra unikalus hidrolizės fermentas, kuris turi įtakos orto-fosfato išskyrimui iš organinių medžiagų sudėties. Fosfatazė egzistuoja dviejose formose: kaip rūgštinė arba šarminė fosfomonoesterazė arba fosfodiesterazė. Tiek šarminė, tiek rūgštinė fosfatazė yra randama vandens ekosistemose ir nutekamųjų vandenų dumble. Tam tikros cheminės medžiagos ir atitinkama jų koncentracija gali turėti įtakos šarminės fosfatazės aktyvumui ir kinetinėms savybėms. Nustatyta, kad  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ir  $Ag^+$  jonai fermento aktyvumą veikia neigiamai, kiti metalo jonai ( $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$  ir kt.) skatina fermento aktyvumą (Xie *et al.* 2010).

Vis daugiau dėmesio sulaukia fosforo šalinimas panaudojant atliekas ar šalutinius produktus kaip originalius adsorbentus. Perteklinis dumblas iš nuotekų valymo įrenginių, kuriuose naudojamos aliuminio druskos kaip svarbiausias koaguliantas, gali būti mažai kainuojantis adsorbentas fosforo šalinimui. Aliuminio dumblas susideda iš koloidinio aliuminio hidroksido ir jis turi didelį aktyvų paviršiaus plotą ir lengviau adsorbuoja anijonus nei atitinkamos kristalinės mineralo formos. Dumble esant aliuminio pertekliui, adsorbcijos metu pasiekiamas didelis fosforo pašalinimo efektyvumas. Reakcija vyksta tol, kol yra pilnai užpildomas aktyvusis paviršius (Babatunde *et al.* 2010).

Nuotekų dumblas gali būti dujojimuojamas, palaikant  $>374^\circ C$  ir 22.1 MPa slėgį, kurio metu atliekama organinių medžiagų hidrolizė, pirolizė ir kitos reakcijos. Šių reakcijų produktas –

vandeniliu prisotintos dujos. Nustatyta, kad perteklinio dumblo dujofikavimo procese didelė dalis fosforo atskiriama į nuosėdas. Bendrojo fosforo, esančio kietojoje fazėje padidėja 95,2% - 96,6%, didinant reakcijos temperatūrą nuo 400°C iki 500°C, o bendrojo fosforo koncentracija padidėja nuo 14,1 iki 20 mg P/g. Organinis fosforas šio proceso metu beveik visiškai konvertuojamas į neorganinį. Organinio fosforo konversijos efektyvumas 98%, kai dumblo išbuvimo trukmė 5 min ir įrodyta, kad reakcijos aukštoje temperatūroje yra palankios organinio fosforo konversijai (Berg *et al.* 2005; Zhu *et al.* 2011).

Normaliomis sąlygomis fosforas yra kaupiamas nuosėdose, tačiau keičiantis vandens sąlygoms dalis nuosėdinio fosforo patenka į vandenį per grįžtamuosius procesus, tokius kaip jonų mainai ir molekulinė difuzija. Galutinis mitybos lygmuo vandens telkiniuose priklausys nuo adsorbcijos – atpalaidavimo balanso. Stabilizavimo tvenkiniuose nuosėdinis fosforas yra jautrus aplinkos poveikiui (ypač pH ir  $E_h$ ). Silpname šarme (pH 7-8) pasiekama maksimali adsorbcija ir minimalus atpalaidavimas, o tai yra optimalus pH fosforo kaupimui. Rūgštinis pH (pH 5) nėra palankus fosforo adsorbcijai nuosėdose. pH turi reikšmingą poveikį skirtingų fosforo frakcijų rišlumui. Fe-P ir Al-P frakcijos yra geriausiai surišamos, kai pH keičiasi nuo 7 iki 8. Kai pH keičiasi nuo 5 iki 9 padidėja Ca-P surišimo galimybė (Peng *et al.*, 2007).

Dumblo sudėtyje yra priemaišų, tokių kaip sunkieji metalai ir patogenai, kurie kelia riziką tiesiogiai perdirbti perteklinį dumblą. Norint gauti saugius produktus ir išskirti iš dumblo fosfatus yra naudojamas nusodinimas ar kristalizacija. Biologinis fosfatų išskyrimas iš dumblo, veikiant polifosfatą kaupiantiems organizmams, yra įprastas reiškinys veikliojo dumblo procesuose, palaikant anaerobines-aerobines sąlygas. Biologiniam metodui būdingas nestabilumas, todėl dažnai naudojamas dumblo skaidymas terminiu būdu, ozonavimu ir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mikrobangų apdorojimu. Šie būdai gali būti alternatyva fosforo išskyrimui iš perteklinio dumblo (Park *et al.* 2011; Tao *et al.* 2007).

*Terminis apdorojimas.* Naudojant terminį apdorojimą ir esant 50-70°C pasiekiamas efektyviausias fosforo atpalaidavimas, tačiau tik per pirmą apdorojimo valandą, o vėliau laipsniškai mažėja. Atpalaiduotas fosforas yra nusodinamas CaCl<sub>2</sub>, susidarant kalcio fosfatui. Šiluma, reikalinga terminiam apdorojimui, gali būti kompensuojama, panaudojant išsiskyrusias surinktas dujas iš medžiagų ardymo srities (Takiguchi *et al.* 2007; Takiguchi *et al.* 2004).

Dumblo apdorojimo procesuose, ypač vykstant anaerobiniam medžiagų skaidymui, poli fosforo hidrolizei, didėja ortofosfato koncentracija sistemoje. Reaktoriuje taip pat didėja amonio, kalio ir magnio jonų koncentracija. Fosforo nuosėdos dumblo sistemoje turi įtakos ištirpusio fosforo koncentracijai grąžinamojo tirpalo sraute, kuris gali sumažinti fosforo biologinio šalinimo efektyvumą. Siekiant užtikrinti sėkmingą maistinių medžiagų, esančių nuotekose, suardymą, recirkuliaciniai tirpalai, kurie grąžinami į nuotekų valymo sistemą, turi būti papildomai valomi.

Fosforo regeneravimas, vykstant amonio-magnio fosfato kristalizacijai, yra viena iš technologijų, skirtų dumblo tirpalams valyti. Susidaręs produktas – amonio-magnio fosfatas ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) – yra vertinga lėtai yrantis trąša, naudojama žemės ūkyje, taigi gaunama ir ekonominė nauda. Reaktoriuje galima sumažinti fosforo nuosėdų kiekį, sutankinant pirminio ir fosforo biologinio šalinimo dumblo mišinį, o vykstant kristalizacijai bus panaudota apie 68% tirpaus sistemos fosforo (Marti *et al.* 2008; Tong and Chen 2009).

## 1.6. Nuotekų valymo ir dumblo tvarkymo procesų ir duomenų modeliavimas

Siekiant optimizuoti nuotekų valymo įrenginių konstrukciją ir toliau ją tirti bei tobulinti patogų susidaryti matematinį simuliacijos modelį, kuris yra naudingas įrankis procesų įvertinimui. Šio modelio vystymui pirmiausia yra nustatinėjama procesų kinetika ir sudaromi kinetiniai modeliai nuotekų valymo sistemai. Modelių vertinime yra neįmanoma atsižvelgti į įvairius skirtinguose modeliuose aprašomus aspektus, todėl iš visų aspektų yra nagrinėjami tik pagrindiniai. Yra pasiūlyti pagrindiniai matematiniai - kinetiniai modeliai organinės medžiagos ir azoto šalinimo procesui, kurie gali prognozuoti deguonies suvartojimą, dumblo susidarymą, nitrifikacijos ir denitrifikacijos procesus veikliojo dumblo sistemose, o taip pat ChDS ir azoto pašalinimą iš nuotekų. Modeliai apima dviejų rūšių mikroorganizmų augimo ir žūties procesus, t. y. ir heterotrofinių, ir autotrofinių nitrifikuojančių organizmų, o taip pat įvertina lėtai biodegraduojančių organinių medžiagų hidrolizę (Hu 2003).

Aerobinės dumblo stabilizacijos metu išmatuoti duomenys, kaip deguonies suvartojimas, gali būti analizuojami panaudojant modeliavimo studijas, taikant modifikuotą veikliojo dumblo modelį Nr. 3 (ASM3). ASM3 modelis yra paremtas prielaida, kad substratas prieš panaudojimą augimui yra kaupiamas kaip vidinis polimeras. Šis modelis aprašo tirpių medžiagų (acetato) šalinimą dumblo stabilizacijos proceso metu ir susideda iš penkių komponentų: ištirpusio deguonies, lengvai tirpstančių medžiagų, biomasėje sukaupto acetato, veikliosios biomasės ir kietųjų mikrobinių produktų. Modelis aprašo šiuos mikrobiologinius procesus: mikroorganizmų augimą, naudojant lengvai skaidomą substratą, maistmedžiagų kaupimą ląstelėse, mikroorganizmų augimą, naudojant ląstelėse sukauptus produktus, ir biomasės skilimą (Cokgor *et al.* 2012; Tas 2010).

Chemometrinis modeliavimas, ypač multi-way (N-way) metodai, yra taikomi visame pasaulyje kaip modeliavimo įrankiai įvairiose mokslo srityse. Duomenų masyvai, kurie susideda iš informacijos apie įvairių kintamųjų koncentracijas (surinktas skirtingomis sąlygomis ir esant įvairiems ėminių ėmimo laikotarpiams), yra išdėstomi lentelėse, duomenų matricose ir yra vadinami multi-way arba daugiamodėmis duomenų matricomis. Multi-way duomenų modeliavimas pateikia aiškia ir išsamia rezultatų interpretaciją. Šio modelio kalibracija atliekama vykdant lygiagrečių

faktorių (PARAFAC) analizės ir multi-way dalinių mažiausių kvadratų (N-PLS) regresijos metodus (Singh *et al.* 2009).

Pagrindinė komponentų analizė (PCA) yra vienas iš metodų labiausiai taikomų duomenų struktūrų tyrime. Ja siekiama rasti ir paaiškinti paslėptus kompleksus ir nustatyti ryšius tarp duomenų rinkinio komponentų. Tai pasiekama analizuojant duomenų struktūrą sumažintame lygmenyje ir išlaikant didžiausią kintamumą. Tiksliau, porinių koreliacijų matrica tarp parametrų yra išskaidoma į vektorius, kurie yra rūšiuojami mažėjančia tvarka. Matematiškai PCA apima tris pagrindinius veiksmus: 1 – matavimų standartizaciją, siekiant užtikrinti, kad analizės metu jie turės lygias svorius kuriant naujus kintamuosius, kai vidurkis yra lygus nuliui, o standartinis nuokrypis lygus vienetui. 2 – kovariacijos matricos skaičiavimą, nustatant tikrines reikšmes ir atitinkamus tikrinius vektorius. 3 – komponentų pašalinimą, kai jie užima mažą variacijos dalį duomenų rinkinyje (Bouza-Deaño and Salas-Rodriguez 2013).

Viena iš patogiausių ir skaitiniams metodams plačiausiai naudojamų terpių yra MATLAB<sup>as</sup>. Matematiniais ir duomenų apdorojimo veiksmais vykdyti MATLAB<sup>as</sup> turi šių tipų funkcijas: matricų apdorojimas, polinomiali ir interpoliacija, Furjė analizė, duomenų analizė ir statistika, optimizacija ir skaitinis integravimas, paprastosios diferencialinės lygtys, dalinės diferencialinės lygtys, išsklaidytų matricų veiksmi. Statistinės analizės metodų ir modelių pagalba atliekama skaitinių duomenų rinkinių analizė, kuri leidžia padaryti išvadas apie esminius įvairių kintamųjų tarpusavio sąryšius. Gauti analizės rezultatai naudojami tiriamo proceso funkcionavimui apibūdinti. Statistinių modelių pagrindas matematinė tikimybių teorija, kurios pagalba pasiekama išvada apie duomenų tarpusavio sąryšį ir apibrėžiamas tų išvadų patikimumo laipsnis (Plukas *ir kt.* 2012).

Modeliavimo MATLAB<sup>o</sup> terpėje galimybes galima praplėsti įdiegiant specialią programinę įrangą. Nuotekų valymo procesams modeliuoti ir imituoti MATLAB<sup>o</sup> terpėje yra naudojama simuliacinio pobūdžio programinė įranga SIMBA. Remiantis modeliu, dinaminis laiko įtakos imitavimas komponentų koncentracijoms gali būti stebimas įvairaus tipo įrenginiuose. Kompiuterinės simuliacijos dėka galima tyrinėti procesus atsižvelgiant į įrenginio technologiją, struktūrą, darbo režimą. Skirtingų kombinacijų įrenginiai gali būti nagrinėjami esant įvairioms nuotekų apkrovoms, siekiant įvertinti tinkamiausią nuotekų valymo sistemą su didžiausiu nuotekų išvalymo efektyvumu nagrinėjamoje teritorijoje. Imitavimas yra labai vertingas įrankis, skirtas išplėstinei valdymo kontrolei vystyti, procesų stabilumui pasiekti ir sumažinti išlaidas (Olsson and Newell 1999; Marinaki and Papageorgiou 2005).

## II. TYRIMO METODAI

### 2.1. Objekto aprašymas

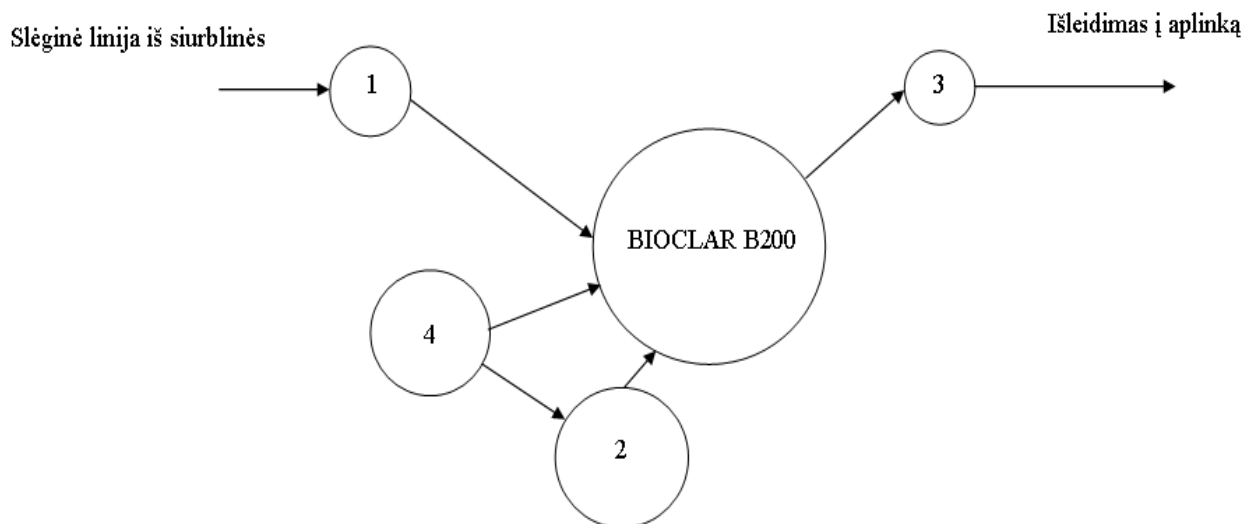
BIOCLAR valymo įrenginiai skirti individualių, daugiabučių, viešbučių ir kt. nuotekoms valyti, prieš išleidžiant jas į vandens telkinius ar lietaus nuotakyną. Ši valymo sistema yra pritaikyta vandens debitų svyravimams prieš biologinius valymo įrenginius įrengiant kompensuojamąjį/išlyginamąjį rezervuarą.

Valymo talpa – reaktorius suskirstytas į tris kameras:

- Neaeruojama kamera (anaerobinės fermentacijos ir denitrifikacijos zona);
- Aeracinė kamera (nitrifikacijos zona);
- Atskyrimo kamera

Nevalytos nuotekos įteka į neaeruojamos kameros pirmąją sekciją (2 pav.), kurioje esančios grotos sulaiko stambius nešmenis. Organiniai teršalai palaipsniui degraduoja, sunaudojami mikroorganizmų. Hidrodinaminės skysčio jėgos pagalba vyksta viso dumblo cirkuliacija neaeruojamoje kameroje ir veiklusis dumblas palaikomas skendinčioje būsenoje. Šioje kameroje vyksta anaerobinės fermentacijos ir denitrifikacijos procesai, kurių metu pašalinamos sunkiai degraduojančios medžiagos. Nitratai yra transformuojami į dujinį azotą, kuris pasišalina į atmosferą. Veikliojo dumblo ir nuotekų mišinys persipila per pertvaros viršų į aeracijos kamerą, kurioje dėl smulkių membraninio difuzoriaus pagalba susidariusių oro burbuliukų vyksta organinių medžiagų ir amoniakinio azoto oksidacija. Dėl pakankamai ilgo skaidymosi proceso vyksmo ir ilgo dumblo amžiaus, įvyksta dumblo aerobinė stabilizacija.

Veiklusis mišinys pro pratekamąjį kanalą iš aeracinės kameros nuleidžiamas į atskyrimo kamerą. Šioje zonoje vyksta veikliojo dumblo atskyrimas nuo išvalytų nuotekų. Veiklusis dumblas sulimpa į dribsnius, kurie veikiami gravitacijos jėgos krenta į kameros apačią. Atskirtas dumblas recirkuliaciniu siurbliu nuvedamas į neaeruojamos kameros antrąjį skyrių. Atskyrimo kameroje yra įmontuota ir mažo intensyvumo aeracinė sistema. Šios aeracines sistemos tikslas išskaidyti vandens paviršiuje susidarančius dumblo gabalėlius. Išvalytas vanduo išleidžiamas ištekamuoju vamzdžiu. Suslėgtas oras į sistemą tiekiamas vamzdžiais išeinančiais iš orapūtės 4 (2 pav.).



**2 pav.** Principinė nuotekų valyklos schema: 1 - srauto gesinimo-paskirstymo šulinys, 2 - perteklinio dumblo tvarkymo reaktorius, 3 - mėginių paėmimo šulinys, 4 - orapūtinė

Nuotekų dumbliui apdoroti įrengtas *perteklinio dumblo tvarkymo reaktorius 2* (2 pav.). Ant talpų dugno sumontuoti smulkiadispersiniai difuzoriai, kuriais tiekiamas oras pertekliniam dumbliui. Dumblas atiteka iš nitrifikacijos zonos.

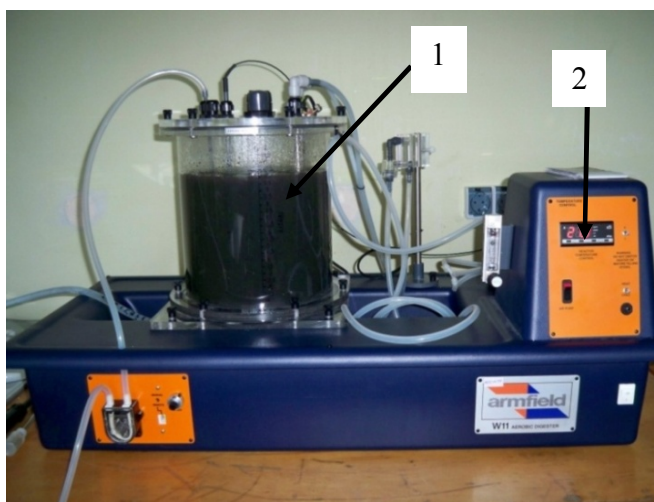
BIOCLAR nuotekų valymo įrenginių apkrovos parametrai priklauso nuo pasirinktos sistemos tipo, pagal kurį galimas sistemos apkrovimo debitas per dieną svyruoja nuo 0,6-0,9 m<sup>3</sup>/d iki 4,5-6 m<sup>3</sup>/d. Apkrovos parametrai pateikiami 1 lentelėje.

**1 lentelė.** BIOCLAR nuotekų valymo įrenginių pagrindiniai parametrai

Tipas	Diametras (skersmuo) [m]	Rezervuaro aukštis [m]	Reaktoriaus tūris [m <sup>3</sup> ]	Apkrovimas BDS <sub>5</sub> [g/d]	Apkrovos debitas [m <sup>3</sup> /d]
B6	1,34	1,55	1,78	240 - 360	<b>0,6 – 0,9</b>
B10	1,76	1,55	3,07	420 - 600	<b>1,0 – 1,5</b>
B15	1,76	2,30	4,77	660 - 900	<b>1,6 – 2,2</b>
B20	2,05	2,30	6,47	900 - 1200	<b>2,3 – 3,0</b>
B30	2,30	2,30	8,14	1200 - 1800	<b>3,0 – 4,5</b>
B40	2,60	2,30	10,41	1800 - 2400	<b>4, 5 – 6,0</b>

## 2.2. Eksperimento aprašymas

Dumblo ir nuotekų mišinys buvo paimtas iš Gindulių gyvenvietės mažų nuotekų valymo įrenginių. Klaipėdos universiteto, Jūrų technikos fakulteto laboratorijoje buvo vykdomas dumblo stabilizavimo procesas, dumblo ir nuotekų mišinys buvo supiltas į aerobinio dumblo biodegradatoriaus, kurio markė W 11, aeracinį rezervuarą 1 (3 pav.). Skydelyje 2 buvo nustatyta aeraciniame rezervuare palaikoma temperatūra ir aeracijos intensyvumas. Eksperimento metu buvo palaikoma pastovi 20°C temperatūra, 3 l/min oro srautas paduodamas iš apačios per 4 difuzorius, tokiu būdu palaikant dumblą skendinčioje būsenoje.



3 pav. Aerobinis dumblo stabilizatorius - W11

Aerobiniame stabilizatoriuje buvo pasirinktas periodinio veikimo režimas. Aeracija buvo vykdoma 18-20 valandų per parą, po to oro srautas išjungiamas ir dumblas sėdinamas.

Tyrimas buvo vykdomas 2 kartus po 12 parų. Paimtuose mėginiuose buvo nustatomas pH, ištirpusio deguonies koncentracija, bei atlikti fosforo junginių, bendrosios ir neorganinės anglies, bendrojo azoto tyrimai vandenyje, bendrosios ir neorganinės anglies tyrimai dumble. pH matavimai buvo atliekami pH metru, kurio markė Comark KM7000KIT 610-540, o ištirpęs deguonis matuojamas oksimetru Jenway 970.

## 2.3. Ortofosfatų koncentracijos nustatymo metodika

Ortofosfato jonai rūgščioje terpėje reaguoja su molibdato ir stibio jonais sudarydami stibio fosfomolibdato kompleksą. Šį kompleksą redukavus askorbo rūgštimi, susidaro intensyvios

mėlynos spalvos molibdeno kompleksas. Ortofosfato koncentracija buvo nustatyta pamatuojant šio komplekso absorbciją.

Pagal Lietuvos Respublikos normatyvino dokumento LAND 58-2003 metodiką buvo paruošti reagentai ir kalibracinės kreivės nustatymui reikalingi tirpalai. Kiekvieno tirpalo absorbcija buvo išmatuota UV-VIS spektrometru (4 pav.), esant 880 nm bangos ilgiui. Kalibracinė kreivė pateikta 1 priedo 1 paveiksle. Ji yra tinkama ir tiksli ( $R^2=0,998$ ) tolimesniam ortofosfatų koncentracijos nustatymui.



**4 pav.** UV-VIS spektrometras

Į 3 50 ml matavimo kolbutes pipete buvo įpilta 10 ml tiriamojo mėginio, praskiedžiama iki žymės ir įpilama 1 ml askorbo rūgšties tirpalo, 1 ml tiosulfato tirpalo. Viskas buvo sumaišyta ir leidžiama redukcijai vykti 10 min  $\pm$  1 min. Buvo įpilta rūgštinio molibdato II tirpalo ir gerai sumaišyta. UV-VIS spektrometru buvo išmatuota tirpalo absorbcija.

#### **2.4. Bendrojo fosforo koncentracijos nustatymas**

Sieros ir azoto rūgščių verdantis mišinys oksiduoja organines medžiagas, pervesdamas fosforą į ortofosfatus. Verdant mišinį mažėja azoto rūgšties kiekis dėl oksidacijos ir garavimo procesų. Todėl kyla virimo temperatūra ir likusios nesusioksidavusios organinės medžiagos reaguoja su sieros rūgštimi, dėl to mišinys gali suanglėti. Norint visiškai pabaigti oksidaciją, papildomai įpilami nedideli azoto rūgšties kiekiai. Oksidacijos pabaigoje anglėjimo procesas nebevyksta, skiriasi balti dūmai ir tirpalas tampa skaidrus. Toks tirpalas yra praskiedžiamas ir neutralizuojamas natrio šarmu ir naudojamas fosfatų analizei.

Pagal Lietuvos Respublikos normatyvino dokumento LAND 58-2003 metodiką buvo sudaryta kalibracinė kreivė bendrojo fosforo koncentracijos nustatymui, kuri pateikta 1 priedo 2 paveiksle.

Kalibracinių tirpalų absorbcija buvo nustatyta su UV-VIS spektrofotometru, esant bangos ilgiui 880 nm.

Į 30 ml nefiltruoto tiriamojo mėginio buvo įpilta 1 ml sieros rūgšties. Mėginio pH buvo sureguliuotas natrio šarmo tirpalu ir sieros rūgštimi (pH 3-10). Bendrojo fosforo koncentracijos nustatymui buvo naudojami 3 10 ml tiriamo vandens mėginiai. Atsargiai buvo įpilti 2 ml sieros rūgšties ir sukant sumaišyta. Buvo įdėta antismūginių granulių ir šildyta tol, kol pasirodė balti dūmai. Mišinį atvėsinus, atsargiai buvo įlašinta 0,5 ml azoto rūgšties ir šildyta tol, kol nustojo skirtis rudi dūmai. Ši procedūra buvo tęsiama tol, kol buvo gautas skaidrus, bespalvis tirpalas. Gautas tirpalas buvo atšaldytas ir, pastoviai maišant, buvo įpilta 10 ml vandens ir šildyta tol, kol pasirodė balti dūmai. Po to buvo įpilta 20 ml vandens. Šaldant ir maišant atsargiai buvo įpilta natrio hidroksido tirpalo siekiant sureguliuoti tirpalo pH tarp 3 ir 10 vienetų. Mišinys buvo atšaldytas ir perpiltas į 50 ml matavimo kolbutę. Į kiekvieną 50 ml kolbutę maišant buvo įpilta 1 ml askorbo rūgšties ir 2 ml rūgštinio molibdato I tirpalo. Tirpalas buvo skiedžiamas vandeniu iki žymės ir gerai sumaišytas. Tirpalo absorbcija buvo nustatyta su UV-VIS spektrofotometru.

## **2.5. Amonio azoto koncentracijos nustatymas dumblo nuotekose**

Šarminėje terpėje amonio jonams reaguojant su Neslerio reagentu, susidaro geltonai rudos spalvos gyvsidabrio amonio jodatas, tinkamas spektrometriniam matavimui (Unifikuoti nuotekų...1994).

Buvo sudaryta kalibracinė kreivė amonio jonų nustatymui, kuri pateikta 1 priedo 3 paveiksle. Paimtos tiriamos nuotekos buvo nufiltruotos vakuuminiu filtravimo įrenginiu. 40 ml tiriamojo vandens, buvo supilta į 50 ml kolbutę, įpilta 1 ml Segneto druskos, gerai išmaišyta, po to buvo įpilta 1 ml Neslerio reagento, atskiesta distiliuotu vandeniu iki žymės, vėl išmaišyta ir po 10 minučių išmatuotas absorbcijos intensyvumas spektrofotometru JENWAY 6300, esant bangos ilgiui  $\lambda=540$  nm. Absorbcijai matuoti buvo naudojamos 10 mm optinio sluoksnio storio kiuvetės.

## **2.6. Nitritų koncentracijos nustatymas dumblo nuotekose**

Analizuojamame mėginyje esantiems nitritams reaguojant su 4-aminobenzen-sulfonamido reagentu ir veikiant ortofosforo rūgščiai, kai tirpalo pH 1,9, susidaro diazonio druska, kuri su N-(1-naftil)-1,2-diaminoetandihidrochloridu (įeinančiu į 4-aminobenzensulfamido reagentą) sudaro dažiklį, nudažantį tirpalą rožine spalva (LAND 39-2000).

Nitritų koncentracijos nustatymui buvo sudaryta kalibracinė kreivė, kuri pateikta 1 priedo 4 paveiksle. Mėginiai buvo nufiltruoti vakuuminiu filtravimo įrenginiu. Į 50 ml matavimo kolbutę

pipete įlašinama 2 ml tiriamo vandens, įpilama 1 ml spalvoto reagento. Jis tuoj pat sumaišomas ir atskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki žymės. Tirpalo pH turi būti  $1,9 \pm 0,1$ . Praėjus 20 minučių, buvo išmatuota tirpalo absorbcija esant absorbcijos bangos ilgiui  $\lambda=400$  nm.

## **2.7. Nitratų koncentracijos nustatymas dumblo nuotekose**

Šarminėje terpėje nitratų jonams reaguojant su sulfosalicilo rūgštimi (ji susidaro į mėginį pridėjus natrio salicilato ir sieros rūgšties) susidaro geltonos spalvos junginys, kurio absorbcija pamatuojama spektrometru (LAND 65-2005).

Analizei alikti buvo sudaryta kalibracinė kreivė nitratų nustatymui dumblo nuotekose, kuri pateikta 1 priedo 5 paveiksle. Mėginiai buvo nufiltruoti vakuuminio filtravimo įrenginiu. Tada į mažą garinimo indelį pipete buvo įpilta 1 ml tiriamo vandens ir 9 ml distiliuoto vandens,  $1 \text{ ml} \pm 0,01$  ml natrio salicilato tirpalo, mišinys buvo gerai sumaišytas ir sausai išgarinatas. Atvėsus iki kambario temperatūros, buvo įlašinta  $1 \text{ ml} \pm 0,01$  ml sieros rūgšties ir ištirpintas sausas likutis. Mišinys buvo paliktas stovėti apie 10 min, po to kiekybiškai perpiltas į 50 ml matavimo kolbutę. Buvo įpilta  $10 \text{ ml} \pm 0,1$  ml analizuojamo vandens,  $7 \text{ ml} \pm 0,1$  ml natrio šarmo tirpalo  $C = 10 \text{ N}$ . Praskiedus iki žymės vandeniu palaikoma  $10 \text{ min.} \pm 2 \text{ min.}$  Po 10 min spektrometru JENWAY 6300. išmatuojama tirpalo absorbcija, esant  $\lambda=440$  nm bangos ilgiui.

## **2.8. Bendrojo azoto koncentracijos nustatymas dumblo nuotekose**

Nufiltruotos nuotekos buvo tiriamos azoto kiekio analizatoriumi Shimadzu TOC – VCSH, su papildomu TN įtaisu TNM, remiantis „oksiduojančio degimo – chemiliuminescencijos“ principais. Analizės metu buvo naudojama sudaryta kalibracinė kreivė, kuri pateikta 1 priedo 6 paveiksle.

Priklausomai nuo azoto kiekio tiriamose nuotekose aparatas siunčia elektrinius signalus, pagal kuriuos yra brėžiamas grafikas. Baigus nuotekų analizę, aparatas pateikia vidutinę bendro azoto koncentraciją nuotekose.

## **2.9. Organinės anglies koncentracijos nustatymas dumble**

Organinės anglies (OC) koncentracija dumble buvo nustatoma remiantis Europiniu standartu EN 13137:2001. Nustatymas buvo atliktas netiesioginiu metodu, iš bendrosios anglies (BA) ir neorganinės anglies (NC) verčių skirtumo.

Perteklinio dumblo mėginiuose bendrosios anglies ir neorganinės anglies matavimai atliekami su bendrosios organinės anglies analizatoriumi – TOC-VCSH/CSN (5 pav.).



**5 pav.** Bendrosios organinės anglies analizatorius TOC-VCSH/CSN

Šis prietaisas bendrąją ir neorganinę anglį nustato „Oksiduojančio deginimo-infraraudonųjų spindulių analizės“ metodu. Prieš atliekant matavimus šiuo prietaisu perteklinio dumblo mėginiai buvo perfiltruojami vakuuminio filtravimo įrenginiu ir išdžiovinami džiovintame spintoje 105°C temperatūroje 2 valandas. Siekiant gauti tikslius duomenis, prieš atliekant matavimus taip pat buvo sudaromos BC ir NC nustatymo kalibracinės kreivės, kurios pateiktos 1 priedo 7 ir 8 paveiksluose. Bendras anglies kiekis esantis išdžiovintame mėginyje yra paverčiamas į anglies dioksidą, deginant deguonies turinčių dujų srautu be anglies dioksido. Atliekant BC matavimus, pasvertas mėginys pincetu buvo dedamas į bendrosios anglies nustatymui skirtą deginimo kamerą, mėginys deginamas 900 °C temperatūroje. Atliekant NC matavimus, pasvertas mėginys pincetu buvo dedamas į neorganinės anglies nustatymui skirtą deginimo kamerą, į įdėtą mėginį įpurškiama 0,4 ml fosforo rūgšties (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ir mėginys deginamas 200 °C temperatūroje. Gautos BC ir NC koncentracijos automatiškai buvo fiksuojamos kompiuteryje.

## **2.10. Organinės anglies koncentracijos nustatymas dumblo nuotekose**

Plačiai naudojamas matavimo metodas, skirtas nustatyti bendrosios ir neorganinės anglies koncentraciją, vandenyje yra „Oksiduojančio deginimo - infraraudonųjų spindulių analizė“. Bendrosios ir neorganinės anglies koncentracijoms vandenyje nustatyti naudojamas TOC-VCSH prietaisas. Analizei atlikti buvo sudarytos kalibracinės kreivės, kurios pateiktos 1 priede.

Nuotekų analizė atliekama naudojantis sudarytomis kalibracinėmis kreivėmis. Priklausomai nuo anglies koncentracijos nuotekose aparatas siunčia elektrinius signalus, pagal kuriuos yra brėžiamas grafikas. Baigus nuotekų analizę, aparatas pateikia vidutinę bendrosios ir neorganinės anglies koncentraciją nuotekose, priklausomai nuo to, kokios anglies koncentracija buvo tiriama.

Organinės anglies koncentracija nuotekose apskaičiuojama iš bendrosios anglies koncentracijos atėmus neorganinės anglies koncentraciją.

### 2.11. Dumblo koncentracijos nustatymo metodika

Dumblo koncentracijos nustatymui buvo naudojamas 100 ml dumblo ir nuotekų mišinys, kuris buvo filtruojamas pro bepelenius filtrus. Filtrai su sulaikytu dumblo buvo džiovinami biuksuose 105°C temperatūroje 2 valandas. Iškaitinti biuksai buvo patalpinti į eksikatorių ir po 1 valandos sveriami. Dumblo masė apskaičiuota iš pasverto biukso su dumblo svorio atėmus biukso svorį ir panaudotų filtrų svorį. Dumblo koncentracija apskaičiuojama pagal 1 formulę:

$$C = m / V; \quad (1)$$

čia:  $C$  – dumblo koncentracija, g/l;

$m$  – išdžiovinto dumblo masė, g;

$V$  – paimto dumblo ir nuotekų mišinio tūris, l.

### 2.12. Duomenų analizė MATLAB programa

Tyrimų rezultatai buvo analizuojami programa MATLAB, kurios viena iš taikymo sričių yra statistinis modeliavimas. Statistinės analizės metu buvo naudojami abiejuose tyrimo etapuose surinkti duomenų (tyrimo rezultatų) rinkiniai.

Vienas iš pagrindinių MATLAB langų - *Workspace* buvo naudojamas MATLAB kintamųjų, kurie naudojami konkrečiu darbo momentu, peržiūrai ir darbui su jais. *Command window* lange buvo įvedamos naudojamos komandos ir atvaizduojami duomenys. Visų į komandų lange įvestų grafinių komandų rezultatai buvo pateikti atskirame grafiniame *Figure* lange.

Duomenys buvo atvaizduojami naudojantis komandomis *plot* ir *plot3*, buvo gauti dvimačiai ir trimačiai grafiniai vaizdai, kuriuose taškais žymimos išmatuotos koncentracijos. Kintamųjų priklausomybės buvo nagrinėjamos remiantis komanda *basic fitting*, grafikuose – linijomis – buvo sumodeliuotos priklausomybės tarp analizuojamų dydžių ir gautos šias priklausomybes aprašančios lygtys. Koreliacinis ryšys tarp nagrinėjamų dydžių buvo nustatytas komanda *corrcoef*, kurią naudojant buvo gautas koreliacinis koeficientas ir nustatytas ryšio stiprumas.

### III. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1. Perteklinio dumblo biodegradacijos eksperimentinių duomenų analizė

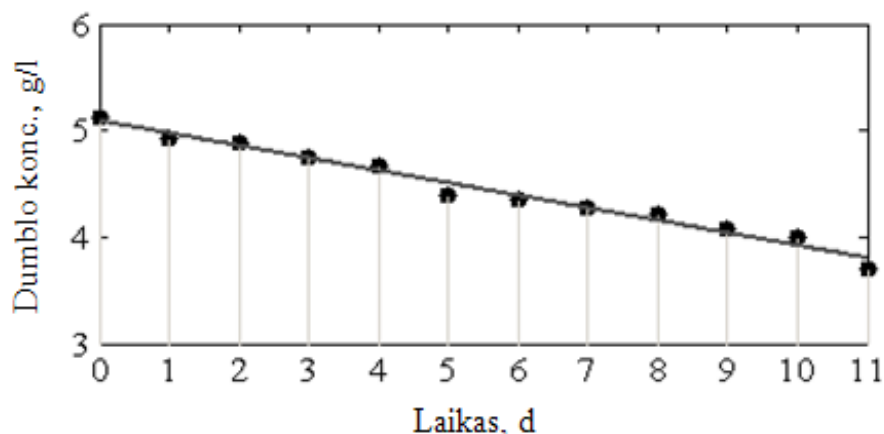
Aerobiniame stabilizatoriuje organinė dumblo frakcija buvo hidrolizuojama ir paverčiama į biodegraduojančias tirpias organines medžiagas. Skaidantis dumblo dribsniams ir irstant ląstelėms vyko fosforo ir azoto atpalaidavimas, kurių dalis buvo įsisavinta formuojantis naujai biomasei, o dalis azoto amonifikuojama iki amonio ir nitritų jonų.

Eksperimento metu gauti rezultatai, pateikti 2 priede, buvo analizuojami MATLAB programa. Aerobinės dumblo biodegradacijos metu buvo analizuojamas dumblo koncentracijos mažėjimas, kurį aprašėme tiesine lygtimi:

$$C_d = -0,12t + 5,1 \quad (2)$$

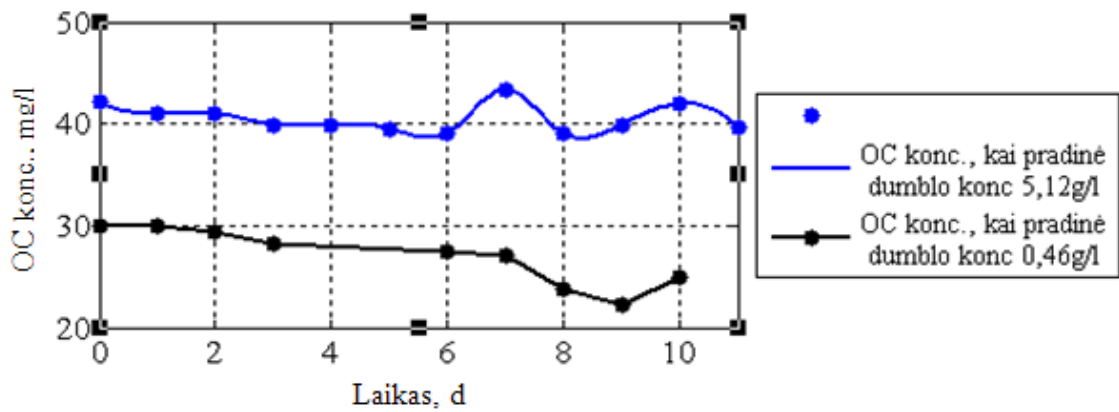
čia  $t$  – laikas paromis (d), o  $C_d$  – dumblo koncentracija (g/l).

Dumblo koncentracijos kitimai aerobiniame stabilizatoriuje pavaizduoti 6 paveiksle.



6 pav. Dumblo koncentracijos kitimai biodegradacijos metu

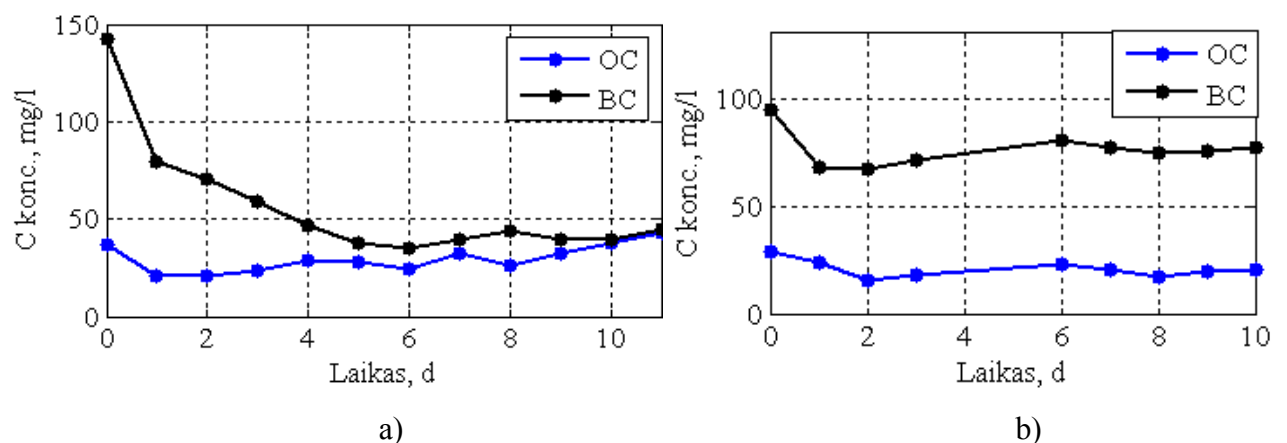
Tirpios organinės medžiagos oksiduojamos į anglies dioksidą, vandenį ir paverčiamos į aktyvią biomasę heterotrofinių bakterijų veiklos dėka. Organinės anglies kitimas dumble pavaizduotas 7 paveiksle.



7 pav. Organinės anglies koncentracijos kitimas dumble biodegradacijos metu

Pirmajame tyrimų etape, kai pradinė dumblo koncentracija 0,46 g/l, buvo nustatyta mažesnė organinės anglies koncentracija dumble negu esant 5,12 g/l dumblo koncentracijai (7 pav.). Tam turėjo įtakos lauko oro temperatūra prieš mėginio ėmimą. Pirmajame tyrimo etape vidutinė dviejų dienų prieš ėmimą temperatūra buvo  $-1^{\circ}\text{C}$ , antrajame tyrimų etape -  $+7^{\circ}\text{C}$ , todėl, esant didesnei temperatūrai mikroorganizmai nuotekų valymo procese buvo sukaukę daugiau organinių medžiagų. Biodegraduojant dumblui iki 7 dienos vyksta intensyvus biogeninių medžiagų skaidymas. 10 – tąją tyrimų dieną abiejuose tyrimų etapuose ištirtas organinės anglies dumble padidėjimas, todėl, galima teigti, kad nuo 10 paros suintensyvėja mikroorganizmų augimo procesas ir mikroorganizmai ląstelių augimui suvartoja ištirpusias organines medžiagas.

Dumblo nuotekose buvo nustatyti bendrosios ir organinės anglies koncentracijų kitimai dumblo biodegradacijos metu, kurie pavaizduoti 8 paveiksle.



8 pav. Bendrosios ir organinės anglies koncentracijų kitimas per laiką: a) pradinė perteklinio dumblo koncentracija 5,12 g/l; b) pradinė perteklinio dumblo koncentracija 0,46 g/l

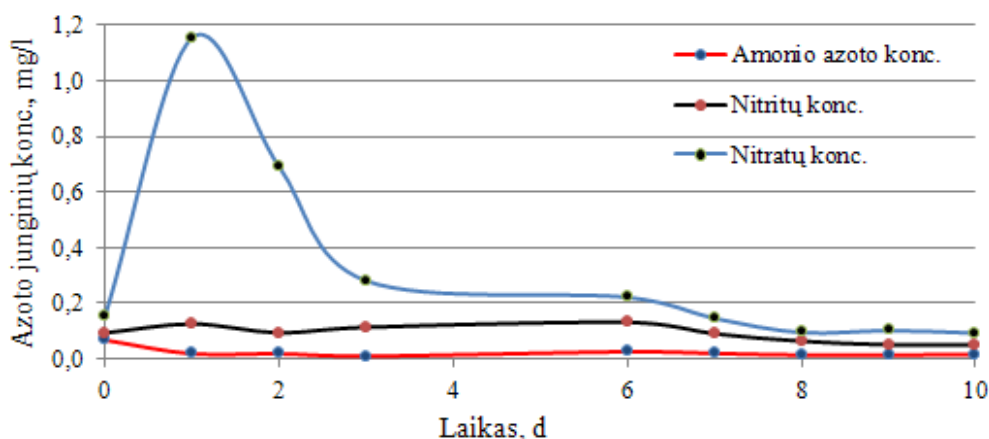
Pirmosiomis tyrimų dienomis pastebimas staigus bendrosios ir organinės anglies mažėjimas dumblo vandenyje, kadangi, vykstant adaptaciniam laikotarpiui prie laboratorinių sąlygų,

mikroorganizmai suvartojo daugiau maistinių medžiagų nei įprastai (8 pav. a) ir b)). Esant mažesnei pradinei biodegraduojančio dumblo koncentracijai anglies kiekis dumblo vandenyje nuo antros paros nežymiai didėja (8 pav. b)), tai lemia dumblo ląstelių mineralizacijos procesai. Gyvybingumo praradimo priežastis yra ta, kad negyva organinė biomasė ir kietųjų dalelių buvimas sumažina gyvybingų bakterijų skaičių kietųjų medžiagų masės vienetui. Biomasės praradimas, irimas, atsiranda dėl to, kad priaugusios biomasės kiekis, kuris susiformavo iš tirpaus substrato, yra mažesnis už kiekį, suskaidyto irimo metu.

Antrajame tyrimų etape, kuriame buvo vykdoma perteklinio dumblo biodegradacija, kai pradinė dumblo koncentracija 5,12 g/l, bendrosios anglies koncentracija dumblo nuotekose mažėja iki 6 paros. Šiam procesui turėjo įtakos naujos biomasės formavimasis, kai mikroorganizmai maitinasi perteklinio dumblo mineralizacijos proceso metu ištirpusiomis maistinėmis medžiagomis, o taip pat dalis anglies buvo oksiduota iki CO<sub>2</sub>. Po 6 paros pastebimas nežymus organinės ir bendrosios anglies koncentracijos padidėjimas dumblo nuotekose, kadangi prasideda mikroorganizmų žuvimo fazė, kai jų žūva daugiau negu priauga.

Aktyvi biomasė gali žūti ar tapti neaktyvia. Visa biomasė gali patirti irimą, tačiau skirtingu greičiu įvairioms rūšims, susidarant tirpioms ir kietoms organinėms medžiagoms. Kietosios organinės medžiagos yra hidrolizuojamos į tirpias organines medžiagas, kurios gali būti panaudotos naujos aktyvios biomasės augimui.

Aerobiniame perteklinio dumblo stabilizatoriuje ištirtas amonio azoto, nitritų ir nitratų koncentracijų kitimas biodegradacijos metu dumblo nuotekose pavaizduotas 9 paveiksle.

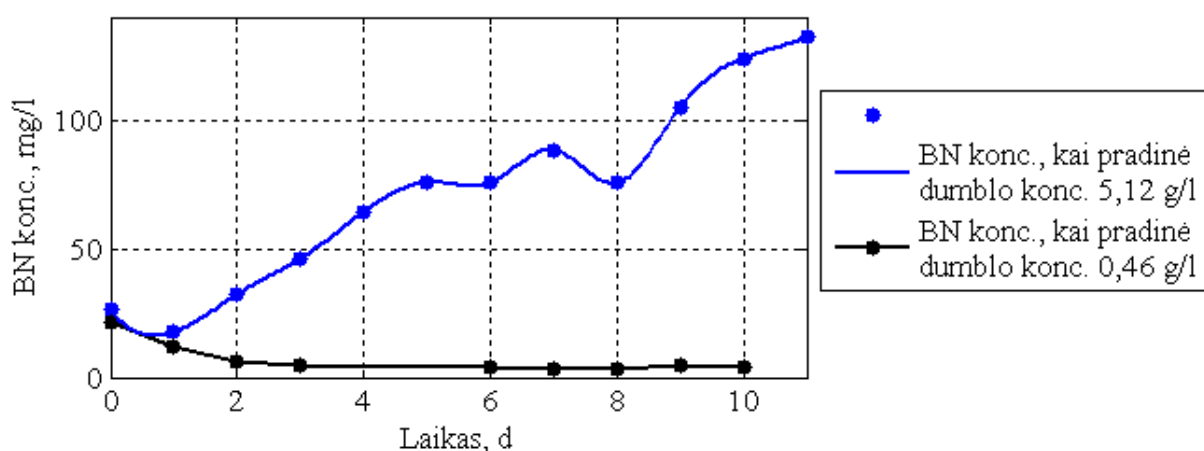


**9 pav.** Amonio azoto, nitritų ir nitratų konc. kitimas dumblo nuotekose

Mineralizuojantis dumblui, amonio azoto ir nitritų koncentracija nuotekose keitėsi nežymiai, pastebima mažėjimo tendencija. Amonio azoto sumažėjo nuo 0,068 iki 0,019 mg/l, o nitritų – nuo 0,094 iki 0,05 mg/l. Mažėjimas vyko dėl nitrifikacijos proceso iki nitratų, o taip pat dalį šių junginių

panaudojo mikroorganizmai augimo procesui. Kai dumblo biodegradacijos procesas (organinių junginių amonifikacija) vyksta sparčiau nei naujos biomasės formavimasis yra fiksuojami nedideli amonio azoto ir nitritų koncentracijos padidėjimai. Adaptaciniu periodu (2 tyrimų dienos) nitratų kiekis po pirmos dienos padidėja nuo 0,154 iki 1,154 mg/l, tuo metu vyko staigi organinių medžiagų amonifikacija iki amonio azoto, o palaikant intensyvią aeraciją nitrifikacijos metu buvo oksiduojama iki nitratų. Stabilizatoriuje esant nedideliame azoto kiekiui, jis yra suvartojamas mikroorganizmų augimui, todėl azoto junginių dumblo nuotekose mažėja.

Atliekant aerobinės biodegradacijos tyrimą paimtuose mėginiuose buvo analizuojami bendrojo azoto koncentracijų kitimai per laiką, kurie pateikiami 10 paveiksle.



**10 pav.** Bendrojo azoto koncentracijų kitimai dumblo nuotekose

Pirmajame tyrimų etape, kuriame buvo paimtas mažesnis pradinis dumblo kiekis, pastebimas bendrojo azoto koncentracijos mažėjimas (10 pav.), kadangi vandenyje ištirpusios maistinės medžiagos yra suvartojamos naujai besiformuojančių mikroorganizmų. Pūdam dumblą, kurio pradinė koncentracija stabilizatoriuje 5,12g/l vyrauja amonifikacijos, nitrifikacijos procesai, kurių metu į dumblo nuotekas patenka didesni kiekiai nitratų. 6 ir 8 dienomis dėl suaktyvėjusio mikroorganizmų augimo proceso pastebimas bendrojo azoto koncentracijos sumažėjimas. Tai patvirtina ir šiomis dienomis vykęs organinės anglies kiekio sumažėjimas (8 pav. a)).

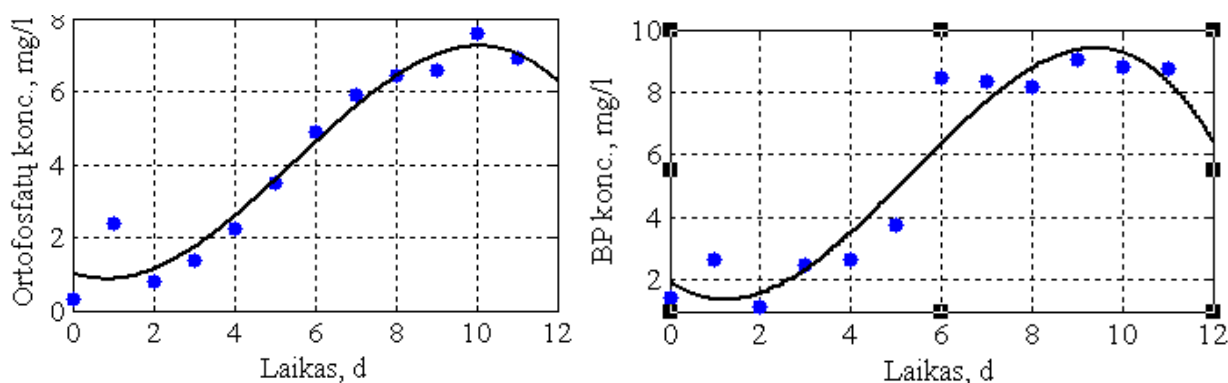
Tyrimo metu buvo nustatyti ortofosfatų ir bendrojo fosforo koncentracijų kitimai per laiką, kai pradinė dumblo koncentracija 5,12 g/l, kurie pavaizduoti 11 paveiksle. Pastebime, kad pirmosiomis mėginių tyrimo dienomis ortofosfatų koncentracija kito šuoliškai: pirmąją dieną padidėjo apie 7 kartus palyginus su išmatuota pradine ortofosfatų koncentracija atsivežtose dumblo nuotekose, o antrąją dieną sumažėjo 3 kartus. Šis dviejų dienų periodas laikomas pereinamuoju laikotarpiu, kurio metu vyko mikroorganizmų prisitaikymas prie nustatytų laboratorinių sąlygų. Laiko periode tarp 2-10 dienos pastebimas laipsniškas ortofosfatų koncentracijos didėjimas, dėl

dumblo biodegradacijos proceso. Šiuos ortofosfatų koncentracijos svyravimus aprašė trečiojo laipsnio lygtimi:

$$C_P(t) = -0,016t^3 + 0,27t^2 - 0,42t + 1 \quad (3)$$

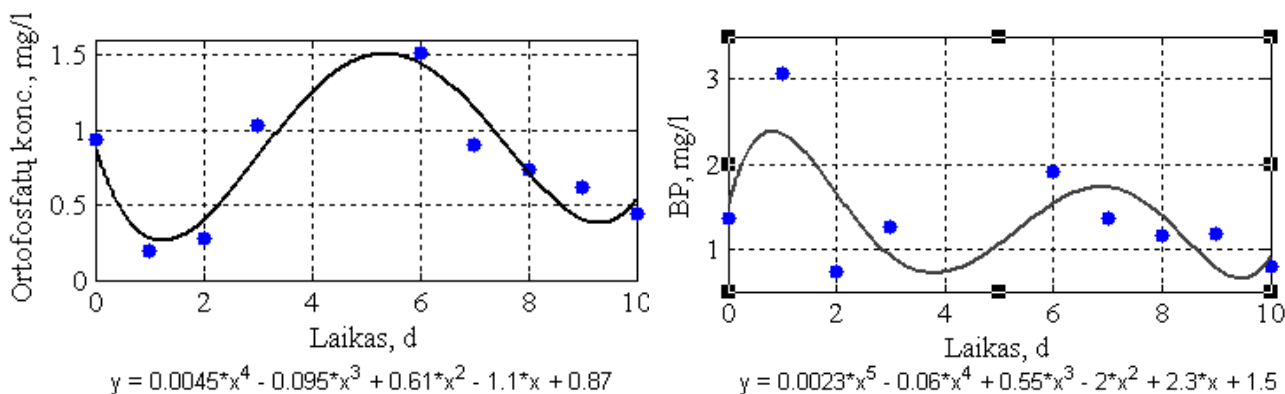
Bendrojo fosforo kitimus per laiką aprašė lygtimi:

$$C_{BP}(t) = -0,029t^3 + 0,46t^2 - 0,99t + 1,9 \quad (4)$$



**11 pav.** Ortofosfatų ir bendrojo fosforo koncentracijų kitimai (pradinė dumblo konc. 5,12 g/l)

Analizuodami ortofosfatų ir bendrojo fosforo kitimus per laiką, kai pradinė dumblo koncentracija buvo 0,46g/l (12 pav.), pastebime, kad dumblo dribsniai biodegraduoja 2 kartus greičiau (per 6 dienas) palyginus su irimo procesais, vykusiais su didesniu pradiniu perteklinio dumblo kiekiu (11 pav.). Dėl prasidėjusių biomasės augimo procesų 11 dienų laikotarpio fosfatų kitimai aprašomi aukštesnio laipsnio lygtimis (12 pav.), palyginus su (3) ir (4) lygtimis.



**12 pav.** Ortofosfatų ir bendrojo fosforo koncentracijų kitimai (pradinė dumblo konc. 0,46 g/l)

Per pirmas 2 dienas pastebimi bendrojo fosforo koncentracijos svyravimai (12 pav.), tai galėjo turėti įtakos adaptacija prie aukštesnės temperatūros (+20°C). Aukštesnėje temperatūroje suaktyvėjo neveiklaus dumblo mineralizacijos procesas ir po pirmos dienos pastebime bendrojo fosforo koncentracijos padidėjimą vandenyje nuo 1,36 iki 3,036 mg/l. Per antrą dieną, biodegradacijos proceso metu padaugėjus tirpių organinių medžiagų kiekiui vandenyje ir esant tinkamai temperatūrai (+20°C), susidarė palankios sąlygos mikroorganizmų augimui, dėl šios priežasties jie pradėjo intensyviai naudoti fosfatus ir įvyko bendrojo fosforo koncentracijos sumažėjimas nuo 3,036 iki 0,743 mg/l. Bendrojo fosforo kiekis pakito ir dėl hidrolizacijos proceso, kurio metu organinis fosforas virto į ortofosfatus. Pasibaigus adaptacijos periodui, nuo antros dienos bendrojo fosforo koncentracija vandenyje pastoviai didėjo.

Aerobinėmis sąlygomis mikrobinių ląstelių viduje sukaupti produktai (polihidroksialkanai) yra oksiduojami, o to rezultatas – padidėjęs fosforo įsisavinimas. Vandenyje esanti anglis yra panaudojama biomasės augimui ir polifosfatų formavimui.

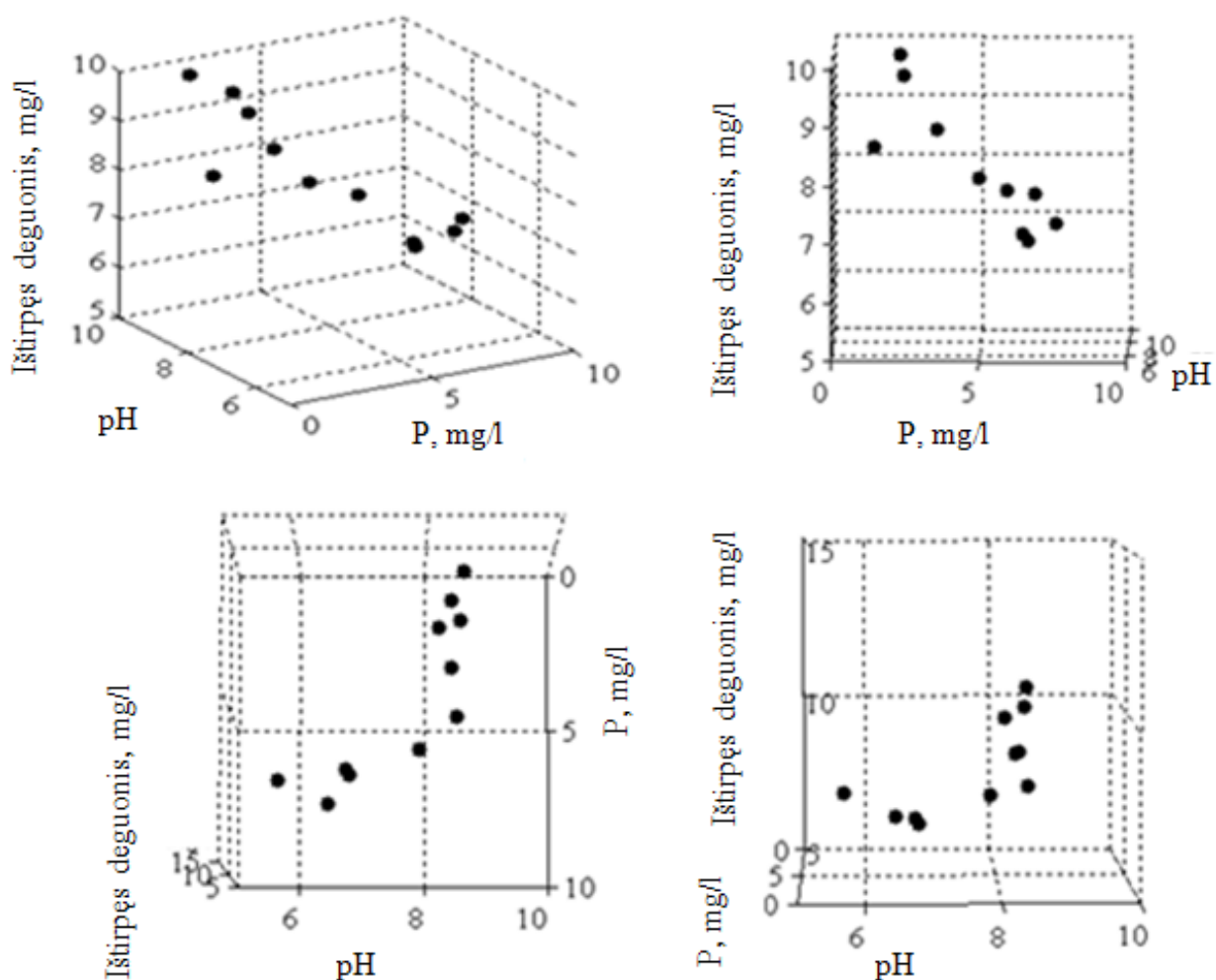
Ortofosfatų koncentracija po pirmos dienos sumažėjo nuo 0,927 iki 0,123 mg/l, kadangi paimtose nuotekose esant nedideliame kiekiui organinių medžiagų vyko fosforo įsisavinimas ir naujos biomasės formavimas. Antrą dieną iširtas nežymus ortofosfatų kiekio padidėjimas. Šis kiekis buvo atpalaiduotas neaktyvaus dumblo ląstelių irimo metu ir hidrolizuojantis po pirmos paros susidariusiam organiniam fosforui, tačiau padidėjimas yra nedidelis, kadangi dalį ortofosfatų įsisavino besiformuojantis naujas veiklusis dumblas. Kituose tyrimuose nuo 2 iki 6 paros ortofosfatų ir bendrojo fosforo koncentracija vandenyje pradėjo didėti (12 pav.). Kitimas įvyko dėl maistinių medžiagų trūkumo, antrąją dieną buvo nustatytas mažiausias organinės anglies kiekis per visą tyrimo laikotarpį – 15,58 mg/l (8 pav., b)).

Po 6 dienų aeracijos, pastebimas bendro fosforo ir ortofosfatų koncentracijos mažėjimas, rezultatai pateikiami 12 paveiksle. Po 6 dienas vykusio stabilizacijos proceso vandenyje padidėjo maistinių medžiagų kiekis, irimo metu buvo atpalaiduoti fosfatai ir azoto junginiai į tiriamą vandenį, aplinkos sąlygos taip pat buvo palankios mikroorganizmų augimui ir biomasės sudarymui. pH stabilizatoriuje kito nežymiai, visą tyrimo periodą buvo pastovi silpnai šarminė terpė, pH kito nuo 8,54 iki 8,76. Besiformuojantis naujas dumblas įsisavino fosforą kaip energijos šaltinį. Šio proceso padarinys bendrojo fosforo ir ortofosfatų koncentracijų mažėjimas dumblo nuotekose.

Veikliajame dumble nėra išskirta kuri nors specifinė bakterijų rūšis, kuri biologiškai šalintų fosfatus. Taip gali būti dėl to, kad fosfatų šalinimas yra bendras visoms bakterijoms, tiek kaip energijos šaltinis ir statybinė medžiaga.

### 3.2. Analizės duomenų statistinis modeliavimas

Vykstant aerobiniam dumblo biodegradacijos procesui, nagrinėjamų parametru koncentracijų kitimams turėjo įtakos daugelis veiksnių. Buvo nustatyti veiksniai turėję didžiausią reikšmę aerobiniame stabilizatoriuje vykusiems procesams ir kaip ištirti dydžiai koreliuojasi tarpusavyje.

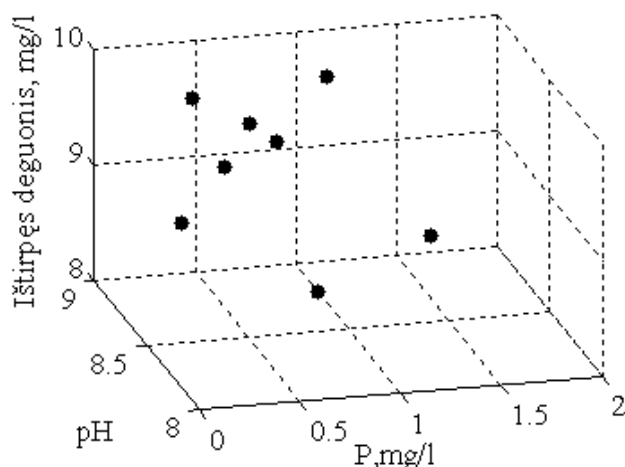


13 pav. Ortofosfatų koncentracijos priklausomybė nuo nuotekų pH ir ištirpusio deguonies konc. (pradinė dumblo konc. 5,12g/l)

Remiantis analizės duomenimis ir gautais koreliacijos koeficientais, kurie pateikti 3 priedo 4 ir 5 lentelėse, nustatyta, kad egzistuoja stiprus tiesinis ryšys tarp ortofosfatų koncentracijos ir ištirpusio deguonies kiekio. Deguonies koncentracijai vandenyje mažėjant, ortofosfatų koncentracija vandenyje didėja (13 pav.). Esant mažai deguonies sistemoje aerobiniai mikroorganizmai nustoja daugintis ir iš biodegraduojančio perteklinio dumblo išsiskyrę fosfatai kaupiasi dumblo nuotekose. Taip pat pastebima tiesinė priklausomybė tarp ortofosfatų

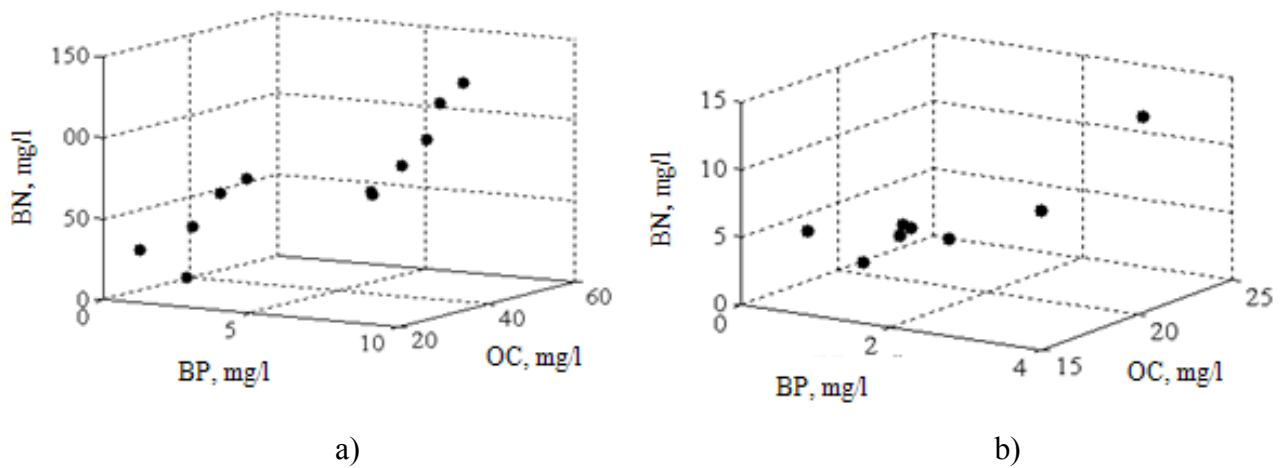
koncentracijos ir pH. Silpnai rūgštinėje terpėje ortofosfatų ištirta daugiau negu silpnai šarminėje terpėje. Remiantis literatūros šaltiniais (Mulkerrins *et al.* 2004; Peng *et al.* 2007) yra žinoma, kad silpname šarme ir esant tinkamai temperatūrai (20°C) mikroorganizmai suaktyvėja ir augimo procesui suvartoja vandenyje ištirpusias maistines medžiagas, tame tarpe ir ortofosfatus.

Modeliuojant eksperimento duomenis, kai pradinė dumblo koncentracija 0,46 g/l, pastebime, kad biodegradacijos procesui mažiau įtakos turi pH ir ištirpęs deguonis (14 pav.).



**14 pav.** Ortofosfatų koncentracijos priklausomybė nuo nuotekų pH ir ištirpusio deguonies konc. (pradinė dumblo konc. 0,46g/l)

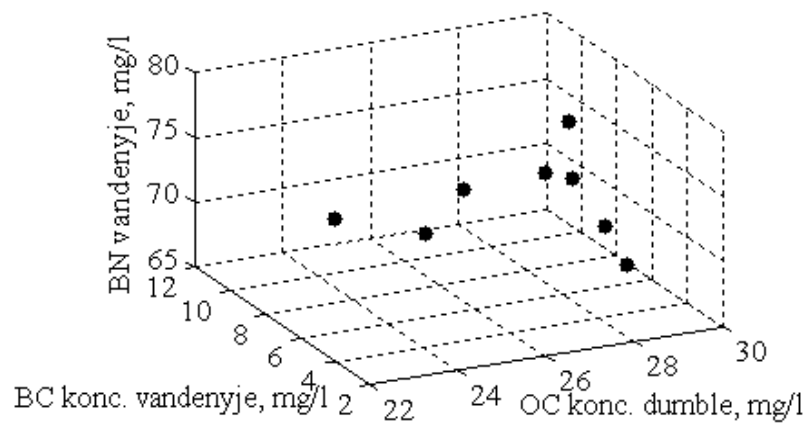
Aerobiniame stabilizatoriuje vykstantys procesai yra veikiami daugelio veiksnių vienu metu, todėl sunku atskirai įvertinti kiekvieno komponento daromą įtaką biologiniams procesams. Šiuo atveju stabilizuojamo perteklinio dumblo pradinė koncentracija nagrinėjama kaip pagrindinis veiksnys, atsižvelgiant į abiejuose tyrimų etapuose gautus duomenis ir analizuojamus koncentracijų kitimus per laiką priklausomai nuo pradinės perteklinio dumblo koncentracijos. 14 paveiksle pavaizduota ortofosfatų koncentracijos priklausomybė nuo ištirpusio deguonies ir pH, stabilizatoriuje pūdam mažesnį dumblo kiekį (0,46g/l). Pastebima, kad taškai – duomenys – yra labiau išsibarstę, o tai reiškia, kad tarp analizuojamų komponentų yra silpnesnis ryšys. Tai patvirtina ir apskaičiuoti koreliacijos koeficientai (tarp P ir pH – 0,683, tarp P ir ištirpusio deguonies – 0,433), šios reikšmės atitinka vidutinio stiprumo ryšį. Organinė perteklinio dumblo dalis yra suoksiduojama greičiau ir sunaudonata mažiau ištirpusio deguonies, kai dumblo koncentracija stabilizatoriuje yra mažesnė. Nekeičiant į talpą tiekiamo oro slėgio, ryšys tarp šių dydžių sumažėjo.



**15 pav.** Bendrojo azoto, bendrojo fosforo ir organinės anglies koncentracijų tarpusavio koreliacija: a) kai pradinė perteklinio dumblo konc. 5,12g/l; b) kai pradinė perteklinio dumblo konc. 0,46g/l

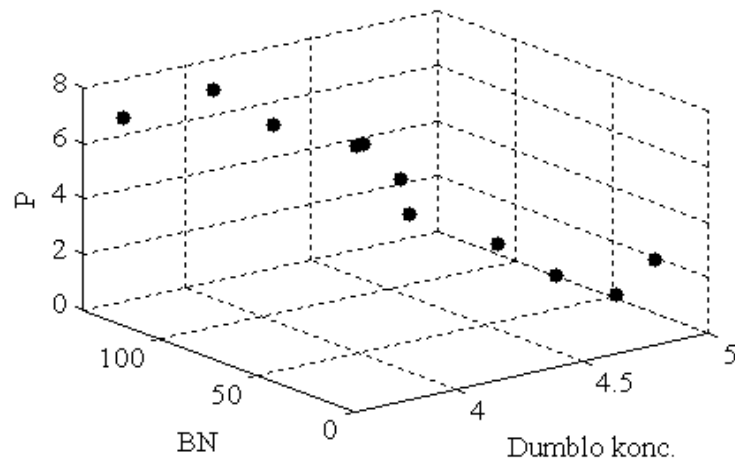
Remiantis koreliacijos koeficientais egzistuoja labai stiprus ryšys tarp bendrojo azoto ir organinės anglies koncentracijos (koreliacijos koeficientas 0,9313), stiprus ryšys tarp bendrojo fosforo (BP) su bendrojo azoto (BN) (0,8296) ir su organinės anglies (OC) (0,6675) vandenyje koncentracijomis, kai biodegraduojančio dumblo kiekis yra 5,12g/l (15 pav. a)). Vykstant perteklinio dumblo mineralizacijai, didelė dalis BP, BN ir OC ištirpsta vandenyje, o taip pat dalis jų suvartojama naujų mikroorganizmų augimui, todėl tarp šių koncentracijų pastebima stipri koreliacija. Dalis BN ir OC yra suoksiduojama iki dujinių formų, todėl atskirai tarp šių komponentų pastebimas stipresnis ryšys (0,9313). Analizuojant tų pačių koncentracijų tarpusavio koreliaciją, kai biodegradavo mažesnis dumblo kiekis (15 pav. b)), pastebima, kad išliko stiprus ryšys tarp BP su BN (0,7963) ir OC (0,7972). BN koncentracija esant mažesniai dumblo kiekiui mažėjo sparčiau negu OC kiekis vandenyje, kadangi dumblo biodegradacijos pradžioje esant nedideliui pradiniam bendrojo azoto kiekiui, didelė jo dalis buvo absorbuota formuojantis naujiems mikroorganizmams. Ryšys tarp BN ir OC sumažėjo, koreliacijos koeficientas 0,4811 žymi vidutinio stiprumo ryšį.

Dumblo koncentracijos įtaka pastebima ir nagrinėjant BN ir BC vandenyje bei OC dumblo koncentracijų tarpusavio koreliaciją. Naudojantis apskaičiuotais koreliacijos koeficientais (3 priedo 5 lentelė) nustatėme, kad esant didesnei dumblo koncentracijai nėra jokio pastebimo ryšio arba ryšys yra labai silpnas tarp paminėtų komponentų. Vidutinio stiprumo ryšys (koreliacijos koeficientai 3 priedo 4 lentelė) pastebimas nagrinėjant duomenis, kur pradinė dumblo koncentracija buvo 0,46 g/l (16 pav.).



**16 pav.** Bendrojo azoto, bendrosios anglies vandenyje ir organinės anglies dumble koncentracijų tarpusavio koreliacija, kai pradinė perteklinio dumblo konc. 0,46 g/l

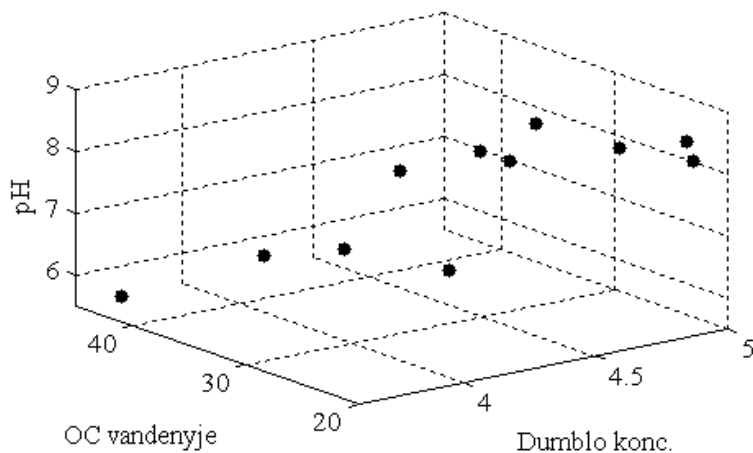
Matome, kad bendrojo azoto ir bendrosios anglies koncentracijai vandenyje mažėjant, didėja organinės anglies kiekis dumble. Ši koreliacija pastebima tik pirmajame tyrimų etape (pradinė dumblo konc. 0,46g/l), todėl, kad po 6 paros prasidėjo naujos biomasės formavimasis, kurio metu organinė anglis ir kitos maistinės medžiagos buvo kaupiamos dumble. Antrajame tyrimų etape pagrindė vyko dumblo biodegradacijos procesas, irstant dumblo ląstelėms organinė anglis suoksiduojama iki CO<sub>2</sub>, o bendrasis azotas kaupiasi dumblo vandenyje, todėl ryšys yra labai silpnas.



**17 pav.** Ortofosfatų, bendrojo azoto ir dumblo koncentracijos vandenyje tarpusavio koreliacija (pradinė perteklinio dumblo koncentracija 5,12 g/l)

Aerobiniame stabilizatoriuje mažėjant dumblo koncentracijai, pastebimas labai stiprus ryšys tarp dumblo koncentracijos – bendrojo azoto vandenyje (koreliacijos koeficientas -0,971) ir

ortofosfatų koncentracijos vandenyje (-0,926). Šis ryšys grafiškai pavaizduotas 17 paveiksle. Dumblui biodegruojant vandenyje kaupiasi azoto ir fosforo junginiai.



**18 pav.** Dumblo koncentracijos, organinės anglies vandenyje ir pH tarpusavio koreliacija (pradinė perteklinio dumblo koncentracija 5,12 g/l)

Analizuodami dumblo biodegradacijos proceso duomenis, pagal apskaičiuotus koreliacijos koeficientus nustatėme, kad egzistuoja stiprus ryšys tarp dumblo koncentracijos – organinės anglies (OC) vandenyje koncentracijos (-0,892) ir terpės pH (0,865). Ši priklausomybė pateikiama 18 paveiksle. Pastebima atvirkštinė priklausomybė tarp dumblo koncentracijos ir OC vandenyje, skaidantis dumblo dribsniams didžioji dalis OC ištirpsta vandenyje, dalis oksiduojama iki CO<sub>2</sub>.

Kuo aukštesnis terpės pH rodiklis, tuo sistemoje yra didesnė karbonatų koncentracija bei mažiau anglies dioksido išskiriama į atmosferą. pH labiausiai priklauso nuo H<sup>+</sup> jonų, kylančių iš angliarūgštės disociacijos ir hidroksilo jonų OH<sup>-</sup>, atsirandančių iš bikarbonatų hidrolizės, tarpusavio sąveikų. Sistemoje didėjant ištirpusių organinių medžiagų kiekiui mažėja terpės pH rodiklis.

### 3.3. Organinių ir biogeninių medžiagų santykinumas dumblo nuotekose

Tyrimo metu, pasibaigus dumblo biodegradacijos procesui, išleidžiamose iš stabilizatoriaus dumblo nuotekose buvo apskaičiuotas santykis tarp C:N:P, kuris esant 0,46 g/l dumblo koncentracijai buvo - 42:2:1. Šiuo atveju pastebime, kad fosforo koncentracija išleidžiamose nuotekose 2,5 karto viršija rekomenduojamas normas (100:5:1) palyginus su nustatyta azoto ir anglies koncentracija nuotekose. Remiantis literatūros šaltiniais (Chen *et al.* 2005; Cloete *et al.* 2001) buvo padaryta išvada, kad eutrofikaciją ribojantis biogenas yra fosforas. Per paskutinį XX a.

dešimtmetį vandens telkiniuose, turinčiuose azoto perteklių, eutrofikacijos procesai stabilizavosi, tačiau telkiniuose, kuriuose buvo nustatytas fosforo perteklius, šie procesai tęsiasi.

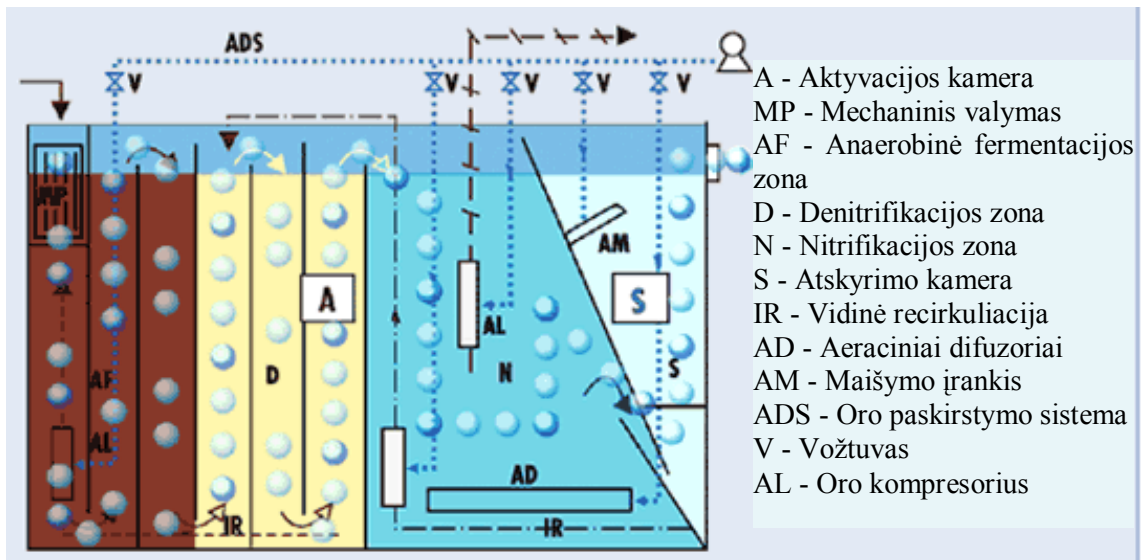
Antrajame tyrimų etape, kuriame dumblo koncentracija 5,12 g/l apskaičiuotas santykis buvo 5:15:1. Šiose nuotekose nustatyta per didelė azoto koncentracija, kuri 60 kartų didesnė palyginus su nustatyta anglies kiekio norma ir 3 kartus – palyginus su ištirtu fosforu. Taip pat pastebime, kad fosforo kiekis 20 kartų didesnis palyginus su nustatytu santykiu tarp anglies ir fosforo, kuris turėtų būti 100:1.

Pastebime, kad biodegradacijos pabaigoje abiejuose tyrimo etapuose buvo nustatytas per didelis kiekis maistinių medžiagų (azoto ir fosforo), kuris skatina atvirų telkinių, į kuriuos išleidžiamos nuotekos, eutrofikacijos procesus. Veikliajame dumble yra 11% azoto ir 5% fosforo. Natūraliai vykstant perteklinio dumblo irimo procesams padidėja šių komponentų išskyrimas, todėl iš aerobinio stabilizatoriaus nuotekos negali būti tiesiogiai išleidžiamos į Baltijos jūrą ar Kuršių marias. Dumblo nuotekas siūloma gražinti į nuotekų valymo sistemą.

### **3.4. Nuotekų dumblo tvarkymas uosto teritorijoje**

2011 m. liepos 15d. Tarptautinei jūrų organizacijai priėmus griežtesnius reikalavimus nuotekų išleidimui į Baltijos jūrą (specialioji zona pagal MARPOL IV priedą), iš laivų uždrausta išleisti ne tik lijalinius vandenį, bet ir juoduosius bei pilkuosius vandenį. Remiantis šiuo nutarimu uosto teritorijoje privalo būti numatyta ir modernizuota nuotekų priėmimo ir tvarkymo sistema.

Pagal 2012 metų Klaipėdos uosto atliekų tvarkymo planą nuotekas iš laivų surenka UAB „Baltijos bunkeravimo agentūra. Lijalinių vandenių tvarkymu užsiima AB „Klaipėdos nafta“. Didėjant juodųjų ir pilkųjų vandenių – laivuose susidarančių buitinių nuotekų, kuriose gausu fosforo ir azoto junginių, organinių medžiagų, bakterijų ir kt. - surinkimo poreikiui uosto teritorijoje būtų ekonomiškai naudoti mažuosius nuotekų valymo įrenginius, pvz., BIOCLAR technologijas, kuriose biologinis reaktorius (19 pav.) yra pagrindinis įrenginys nuotekų valymo procese. Aktyvacinėje kameroje *A* naudojant veikliojo dumblo mišinį pašalinamas azotas ir fosforas, o atskyrimo kameroje *S* veiklusis dumblas atskiriamas nuo išvalyto vandens. Esant nepastoviam nuotekų srautui iš laivų, prieš mažuosius valymo įrenginius turėtų būti įrengtas kompensuojamasis/ išlyginamasis rezervuaras.



19 pav. Biologinio nuotekų valymo reaktoriaus schema

Susidariusio dumblo tvarkymui šalia nuotekų valymo įrenginių galima būtų įrengti aerobinį perteklinio dumblo tvarkymo reaktorių.

Literatūriniuose šaltiniuose išnagrinėta, kad dumblo biodegradacijos efektyvumas priklauso nuo temperatūros ir dumblo išlaikymo laiko reaktoriuje. Remiantis aplinkos projektų valdymo agentūros duomenimis, palaikant 20°C temperatūrą, dumblas stabilizatoriuje turi būti laikomas 8 paras. Laboratorijoje buvo sudarytos palankios sąlygos dumblo biodegradacijos procesui: palaikoma pastovi 20°C temperatūra ir išlaikymo laikas – 12 parų, siekiant nustatyti kitus procesą paveikusius veiksnius. Išanalizuoti aerobiniame stabilizatoriuje vykstantys procesai parodė, kad procesų greičiui didelę įtaką turi pradinė patalpinto į stabilizatorių dumblo koncentracija, pH ir ištirpęs deguonis. Esant didesnėms dumblo koncentracijoms (5,12 g/l), 12 parų laikotarpio neužtenka, kad perteklinis dumblas būtų visiškai stabilizuotas.

Siūloma prieš projektuojant naujus įrenginius ar modernizuojant esamus, remiantis ištirtomis priklausomybėmis ir ryšiais tarp kintamųjų, sumodeliuoti efektyvią ir ekonomišką nuotekų valymo ir dumblo tvarkymo sistemą. Kaip viena iš alternatyvų būtų galima naudoti programą SIMBA, kuri skirta nuotekų valymo procesams modeliuoti ir imituoti MATLAB' o terpėje. Šios programos dėka galima nustatyti įrenginių parametrus prieš statant įrenginius, optimizuoti jau veikiančių įrenginių veikimą, bei gerinti valymo efektyvumą automatizuojant nuotekų ir dumblo tvarkymo įrenginius.

## IŠVADOS

1. Dumblo biodegradacijos metu į dumblo nuotekas atpalaiduojami azoto ir fosforo junginiai, organinė anglis oksiduojama iki CO<sub>2</sub>. Tyrimo eigoje palaikant optimalią temperatūrą (20°C) naujos biomasės formavimui, dalis vandenyje ištirpusių maistinių medžiagų yra sorbuojamos mikroorganizmų augimo procese. Sorbcijos procesai labiausiai pastebimi vykstant adaptacijai prie laboratorinių sąlygų.

2. Nustatyta, kad esant mažesnei dumblo koncentracijai (0,46g/l) aerobinė dumblo biodegradacija įvyko dvigubai greičiau palyginus su 5,12g/l dumblo koncentracija. Į aerobinį stabilizatorių patalpintas dumblo kiekis taip pat turėjo įtakos bendrojo azoto kitimams dumblo nuotekose: esant 0,46 g/l dumblo koncentracijai azoto junginių nuotekose sumažėjo nuo 21,26 mg/l iki 3,89, o skaidantis 5,12 g/l dumblo koncentracijai padidėjo nuo 26,38 iki 132,43 mg/l.

3. Buvo nustatyta, kad parametų koncentracijoms didžiausią reikšmę turi pradinė perteklinio dumblo koncentracija, didelę įtaką turi pH ir ištirpusio deguonies kiekis. Buvo nustatytas labai stiprus ryšys tarp organinės anglies ir bendrojo azoto vandenyje koncentracijų (koreliacijos koeficientas 0,913); stiprūs ryšiai tarp bendrojo fosforo - bendrojo azoto (0,83) ir tarp organinės anglies vandenyje koncentracijų.

4. Pasibaigus dumblo biodegradacijos procesui buvo apskaičiuotas santykis tarp C:N:P, kuris esant 0,46 g/l dumblo koncentracijai buvo - 42:2:1; 5,12 g/l – 5:15:1. Biodegradacijos pabaigoje abiejuose tyrimo etapuose buvo nustatytas per didelis kiekis maistinių medžiagų (ypač azoto ir fosforo), kuris skatina atvirų telkinių, į kuriuos išleidžiamos nuotekos, eutrofikacijos procesus.

5. Uosto teritorijoje nuotekų dumblą, susidariusį biologiškai valant pilkuosius ir juoduosius vandenį iš laivų, siūloma tvarkyti aerobiniame dumblo stabilizatoriuje, o dumblo nuotekas po biodegradacijos proceso grąžinti į nuotekų valymo įrenginius.

## LITERATŪRA

- AAM. 1994. *Unifikuoti nuotekų ir paviršinių vandenių kokybės tyrimų metodai: Amonio azoto koncentracijos nustatymas vandenyje Neslerio metodu*. Vilnius. 223 p.
- Aplinkos projektų valdymo agentūra. 2006. *Dumblo tvarkymo Lietuvoje investicinė programa*. Galimybių studija. II tomas. 159 p.
- Arundel, J. 2000. *Sewage and industrial effluent treatment*. Blackwell Science. 270 p.
- Babatunde, A.O.; Zhao, Y.Q. 2010. Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge. *Journal of hazardous materials*. 184: 746-752.
- Baltic marine environment protection commission. 2012. *Clean seas guide. The Baltic Sea area a MARPOL 73/78 special area. Information for mariners*. 15 p.
- Berg, U.; Donnert, D.; Ehbrecht, A. et al. 2005. “Active filtration” for the elimination and recovery of phosphorus from waste water. *Colloids and surfaces*. 265: 141–148.
- Beržinskienė, J. 1999. *Vandens mikrobiologija*. Vilniaus Gedimino technikos universitetas. Mokomoji knyga. 144 p.
- Bioclar, 2007 m. sausio 1d. *Nuotekų valymo įrenginių naudojimo ir priežiūros taisyklės*. 13 p.
- Bouza-Deaño, R.; Salas-Rodríguez, J. J. 2013. Distribution and spatial variability of sludges in a wastewater stabilization pond system without desludging for a long period of time. *Ecological engineering* 50: 5-12.
- Butt, N. 2007. The impact of cruise ship generated waste on home ports and ports of call: A study of Southampton. *Marine policy*. 31: 591 – 598.
- Casey, T. J. 1997. *Unit Treatment Processes in Water and Wastewater Engineering*. New York. 280p.
- Carrere, H.; Dumas, C.; Battimelli, A. et al. 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *Journal of hazardous materials*. 183: 1-15.
- Chen, Y.; Liu, Y.; Zhou, Q. et.al. 2005. Enhanced phosphorus biological removal from wastewater – effect of microorganism acclimatization with different ratios of short – chain fatty acids mixture. *Biochemical engineering journal*. 27: 24-32.
- Chowdhury, P.; Viraraghavan, T.; Srinivasan, A. 2010. Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. *Bioresource technology*. 101: 439-449.
- Cloete, T. E.; Oosthuizen, D. J. 2001. The role of extracellular exopolymers in the removal of phosphorus from activated sludge. *Elsevier science*. 35(15): 3595-3598.
- Cokgor, E. U.; Tas, D. O.; Zengin, G. E. et al. 2012. Effect of stabilization on biomass activity. *Biotechnology*. 157: 547-553.
- Daukšas, J. 2004. *Aplinkos apsaugos technologijos*. VŠĮ Šiaulių universiteto leidykla. 167 p.

- Dincer, A. R.; Kargi, F. 2000. Kinetics of sequential nitrification and denitrification processes. *Enzyme and microbial technology*. 27: 37-42.
- Droste Ronald, L. 1997. *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*. New York. 800p.
- Dumas, C.; Perez, S.; Paul, E. et al. 2010. Combined thermophilic aerobic process and conventional anaerobic digestion: Effect on sludge biodegradation and methane production. *Bioresource technology*. 101: 2629–2636.
- Gavala, H. N.; Yenal, U.; Skiadas, I. V. et.al. 2003. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water research*. 37: 4561-4572.
- Leslie Grady, C. P. Jr.; Daigger, G. T.; Lim, H. C. 1999. *Biological wastewater treatment*. New York: Marcel Dekker. 1076 p.
- Guilbaud, J.; Massé, A.; et all. 2012. Influence of operating conditions on direct nanofiltration of greywaters: Application to laundry water recycling aboard ships. *Resources, conservation and recycling*. 62: 64 -70.
- Guilbaud, J.; Massé, A.; et all. 2010. Laundry water recycling in ship by direct nanofiltration with tubular membranes. *Resources, conservation and recycling*. 55: 148 – 154.
- Hammer Mark, J.; Hammer Mark, J. Jr. 2001. *Water and wastewater technology*. Prentice Hall. 536 p.
- HELCOM Overview. 2007. Towards a baltic sea unaffected by eutrophication. HELCOM ministerial meeting. Krokow, Poland, 15 November 2007. 35 p.
- Helsinki Commission, Baltic Marine Environment Protection Commission. Activities 2011 Overview. *Baltic Sea Environment Proceedings No. 132*: 50 p.
- Hu,Z.; Wentzel, M. C.; Ekama, G. A. 2003. Modelling biological nutrient removal activated sludge systems – a review. *Water research*. 37: 3430-3444.
- Yang, S. S.; Guo, W. Q.; Zhou, X. J. et al. 2011. Optimization of operating parameters for sludge process reduction under alternating aerobic/oxygen-limited conditions by response surface methodology. *Bioresource technology*. 102: 9843–9851.
- Jis, W.; Liang, S.; Ngo, H. H. et. al. 2013. Effect of phosphorus load on nutrients removal and N<sub>2</sub>O emission during low-oxygen simultaneous nitrification and denitrification process. *Bioresource technology*. *In press*.
- Kalderis, D.; Aivalioti, M.; Gidaracos, E. 2010. Options for sustainable sewage sludge management in small wastewater treatment plants on islands: the case of Crete. *Desalination*. 260: 211-217.
- Karakani, F.; Mahvi, A. H. 2005. Wastewater phosphorus removal by intermittent cycle extended aeration system. *Biological sciences*. 8(2): 335-337.
- Khan, A. A.; Gaur, R. Z.; Tyagi, V.K. et al. 2011. Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: A review. *Resources, conservation and recycling*. 55: 1232-1251.

- Klaipėdos valstybinio jūrų uosto direkcija. 2012. Klaipėdos uosto atliekų tvarkymo planas. Įsakymas Nr. V-350.
- Lietuvos Respublikos aplinkos ministras. 2006. LAND 78-2006. Bendrojo fosforo kiekio nustatymas dumblė. Įsakymas Nr. D1-214.
- Lietuvos Respublikos aplinkos ministras. 2003. LAND 58-2003. Vandens kokybė. Fosforo nustatymas. Spektrometrinis metodas, vartojant amonio molibdatą. Įsakymas Nr. 624.
- LAND 39-2000. Vandens kokybė. Nitrito kiekio nustatymas. Molekulinės absorbcijos spektrometrinis metodas. Patvirtinta Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2000 m. lapkričio 6d. įsakymu Nr. 485.
- LAND 65-2005. Vandens kokybė. Nitratų kiekio nustatymas. Spektrometrinis metodas, vartojant sulfosalicilo rūgštį. Patvirtinta Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2005 m. gegužės 5d. įsakymu Nr. D 1-232.
- Liu, Y.; Zhang, T.; Fang, H. H. P. 2005. Microbial community analysis and performance of a phosphate-removing activated sludge. *Bioresource technology*. 96: 1205–1214.
- Liu, S.; Zhu, N.; Li, L. Y. 2012. The one-stage autothermal thermophilic aerobic digestion for sewage sludge treatment: Stabilization process and mechanism. *Bioresource technology*. 104: 266–273.
- Marinaki, M.; Papageorgiou, M. 2005. *Optimal real-time control of sewer networks*. Springer. 161 p.
- Marti, N.; Ferrer, J.; Seco, A. et al. 2008. Optimisation of sludge line management to enhance phosphorus recovery in WWTP. *Water research*. 42: 4609-4618.
- Matuzevičius, A. 1998. *Nuotekų valymas aktyviuoju dumblu*. Vilnius: Technika. 80 p.
- Mulkerrins, D.; Dobson, A. D. W.; Colleran, E. 2004. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters. *Environment international*. 30: 249–259.
- Oehmen, A.; Lemos, P.\_C.; Carvalho, G. et al. 2007. Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. *Water research*. 41: 2271 – 2300.
- Olsson, G.; Newell, B. 1999. *Wastewater treatment systems: modeling diagnosis and control*. IWA Publishing. 742 p.
- Park, K. Y.; Lee, J. W.; Song, K. G. et al. 2011. Ozonolysate of excess sludge as a carbon source in an enhanced biological phosphorus removal for low strength wastewater. *Bioresource technology*. 102: 2462–2467.
- Peng, J.; Wang, B. et.al. 2007. Adsorption and release of phosphorus in surface sediment of a wastewater stabilization pond. *Ecological engineering*. 31: 92-97.
- Plukas, K.; Barauskas, R.; Gaidys, R. 2012. *Skaitiniai inžinerijos metodai MATLAB'o terpėje*. Kaunas: technologija. 397 p.

- Skaisgirienė, A. 2002. *Mechaninio nuotekų valymo įrenginiai*. Klaipėda: Klaipėdos universiteto leidykla. 20 p.
- Sincero, A. P.; Sincero, G. A. 2003. *Physical – chemical treatment of water and wastewater*. London. 832 p.
- Singh, K. P.; Basant, N.; Malik, A. et al. 2009. Multi-way modeling of wastewater data for performance evaluation of sewage treatment plant – A case study. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*. 95: 18-30.
- Smidt, E.; Parravicini, V. 2009. Effect of sewage sludge treatment and additional aerobic post-stabilization revealed by infrared spectroscopy and multivariate data analysis. *Bioresource technology*. 100: 1775–1780.
- Song, K. G.; Kim, Y.; Ahn, K. H. 2008. Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor. *Desalination*. 221: 467–474.
- Song, L. J.; Zhu, N. W. et. al. 2010. Enhancement of waste activated sludge aerobic digestion by electrochemical pre-treatment. *Water research*. 44: 4371-4378.
- Sonune, A.; Ghatge, R. 2004. Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*. 167: 55-63.
- Sun, Ch.; Leiknes, T. et all. 2009. The effect of bilge water on a Biofilm–MBR process in an integrated shipboard wastewater treatment system. *Desalination*. 236: 56 – 64.
- Takiguchi, N.; Kishino, M.; Kuroda, A. et al. 2004. A laboratory-scale test of anaerobic digestion and methane production after phosphorus recovery from waste activated sludge. *Bioscience and bioengineering*. 97(6): 365–368.
- Takiguchi, N.; Kishino, M.; Kuroda, A. et al. 2007. Effect of mineral elements on phosphorus release from heated sewage sludge. *Bioresource technology*. 98: 2533–2537.
- Tao, X.; Xia, H. 2007. Releasing characteristics of phosphorus and other substances during thermal treatment of excess sludge. *Environmental science*. 19: 1153-1158.
- Tas, D. O. 2010. Respirometric assessment of aerobic sludge stabilization. *Bioresource technology*. 101: 2592–2599.
- Tong, J.; Chen, Y. 2009. Recovery of nitrogen and phosphorus from alkaline fermentation liquid of waste activated sludge and application of the fermentation liquid to promote biological municipal wastewater treatment. *Water research*. 43: 2969 – 2976.
- Virdis, B.; Rabaey, K.; Rozendal, R. A. et. al. 2010. Simultaneous nitrification, denitrification and carbon removal in microbial fuel cells. *Water research*. 44: 2970-2980.
- Xie, C.; Lu, R. et al. 2010. Effects of ions and phosphates on alkaline phosphatase activity in aerobic activated sludge system. *Biosource technology*. 101: 3394-3399.
- Xie, C.; Zhao, J.; Tang, J. et al. 2011. The phosphorus fractions and alkaline phosphatase activities in sludge. *Bioresource technology*. 102: 2455–2461.

- Wang, D.; Li, X. et al. 2008. Biological phosphorus removal in sequencing batch reactor with single-stage oxic process. *Bioresource technology*. 99: 5466-5473.
- Wang, G.; Sui, J.; Shen, H. et al. 2011. Reduction of excess sludge production in sequencing batch reactor through incorporation of chlorine dioxide oxidation. *Hazardous materials*. 192: 93– 98.
- Watanabe, Y.; Tadano, T. et al. *Chemical water and wastewater treatment VI: proceedings of the 9<sup>th</sup> Gothenburg Symposium 2000, October 02-04, Istanbul, Turkey*. Berlin: Springer, 2000. 359 - 371 p.
- Zhang, Q. L.; Liu, Y.; Ai, L. L. et al. 2012. The characteristics of a novel heterotrophic nitrification – aerobic denitrification bacterium, *Bacillus methylotrophicus* strain L7. *Bioresource technology*. 108: 35-44.
- Zhu, W.; Xu, Z. R. et al. 2011. The behavior of phosphorus in sub- and super – critical water gasification of sewage sludge. *Chemical engineering journal*. 171: 190-196.
- Zuin, S.; Belac, E.; Marzi, B. 2009. Life cycle assessment of ship-generated waste management of Luka Koper. *Waste management*. 29: 3036 – 3046.

## SUMMARY

### SLUDGE MANAGEMENT FROM SMALL WASTEWATER TREATMENT PLANTS IN PORT TERRITORY

The main cause of the eutrophication in the Baltic Sea is sewage, which is directly discharged from ships, also enters the sea with a flow of polluted rivers, and so on. In this work we analyze the small wastewater treatment plants with aerobic sludge digestion reactor, which can be applied to the port area for cleaning black and gray water from ships.

During the sludge biodegradation process nitrogen and phosphorus compounds are relaxed to the sewage of sludge, organic carbon is oxidized to CO<sub>2</sub>. During the investigation we were maintaining the optimum temperature (20°C) for new biomass formation, so part of dissolved nutrients are sorbed on the growth of the microorganisms. Sorption processes are most noticeable during adaptation to laboratory conditions.

It was found that at lower sludge concentration (0.46 g/l) aerobic sludge biodegradation was twice as fast as compared to 5.12 g/l concentration of the primary sludge. Amount of the sludge, which was placed into the aerobic sludge stabilizer, also influenced the changes of total nitrogen in sewage of sludge: at 0.46 g /l sludge concentration - nitrogen compounds in the effluent decreased from 21.26 to 3.89 mg /l, and with 5.12 g/l sludge concentration - increased from 26.38 to 132.43 mg/l.

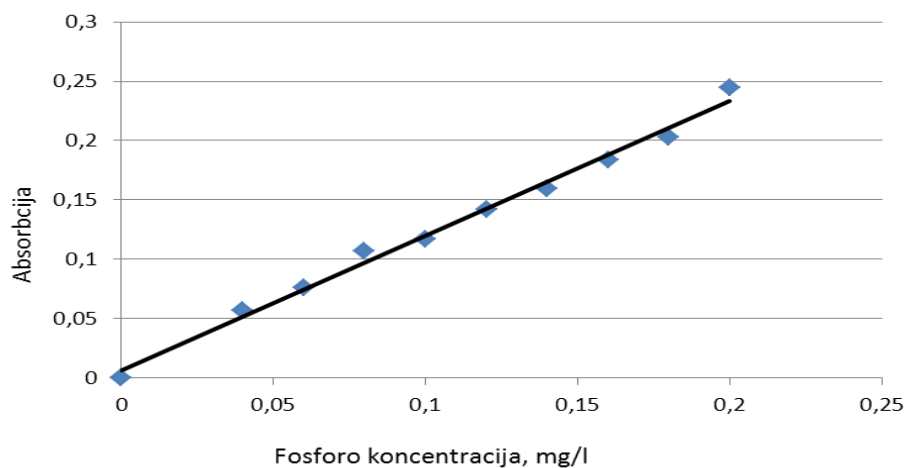
It was found that the most significant factor for concentration of the parameters is the primary concentration of excess sludge; it is also strongly influenced by pH and dissolved oxygen content. There is a very strong relationship between organic carbon and total nitrogen concentrations in sewage of sludge (correlation coefficient is 0.913), strong relationships are between total phosphorus - total nitrogen (0.83) and the concentrations of organic carbon in the sewage of sludge.

After the sludge biodegradation process there was calculated ratio between C: N: P in the sewage of sludge, which at the 0.46 g/l sludge concentration was - 42:2:1; at 5.12 g/l - 5:15:1. There was found too large amount of nutrients (particularly nitrogen and phosphorus) in both of study phases at the end of biodegradation, which promotes eutrophication processes, when it is discharged directly into an open water bodies.

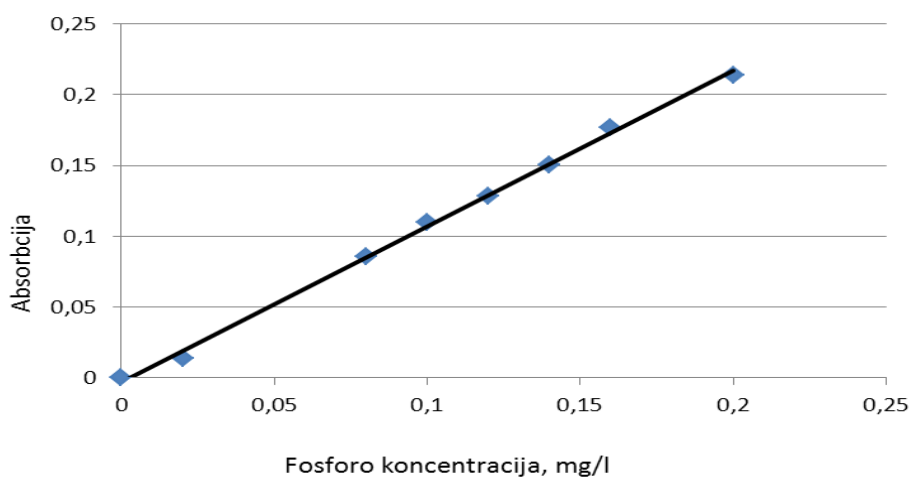
Sewage sludge, derived from the biological treatment of gray and black water from the ship, is proposed to be processed in an aerobic sludge stabilizer, and to return sewage of sludge from the biodegradation process to the wastewater treatment plant.

# **PRIEDAI**

## 1 priedas. Kalibracinės kreivės

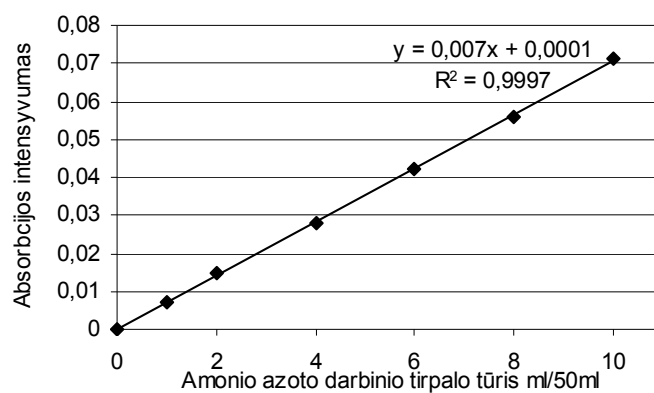


1 pav. Kalibracinė kreivė ortofosfatų koncentracijai nustatyti



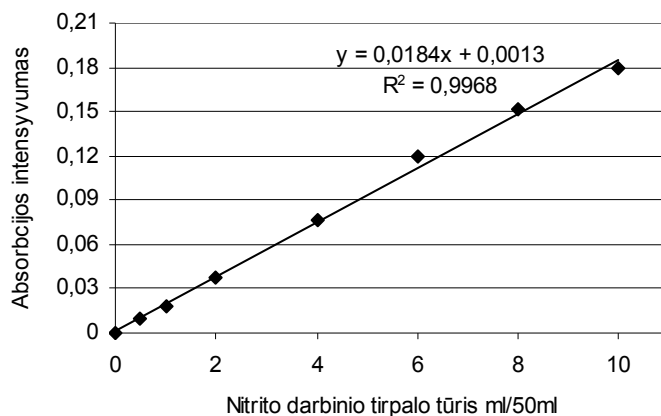
2 pav. Kalibracinė kreivė bendrojo fosforo koncentracijos nustatymui

Amonio azotas	
C, ml/50ml	A <sub>1</sub>
0	0
1	0,007
2	0,015
4	0,028
6	0,042
8	0,056
10	0,071



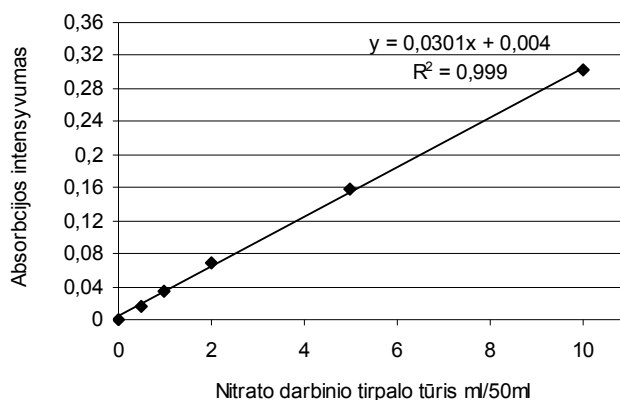
3 pav. Kalibracinė kreivė amonio azoto nustatymui

Nitritai	
C, ml/50ml	A <sub>1</sub>
0	0
0,5	0,01
1	0,018
2	0,037
4	0,076
6	0,119
8	0,151
10	0,179

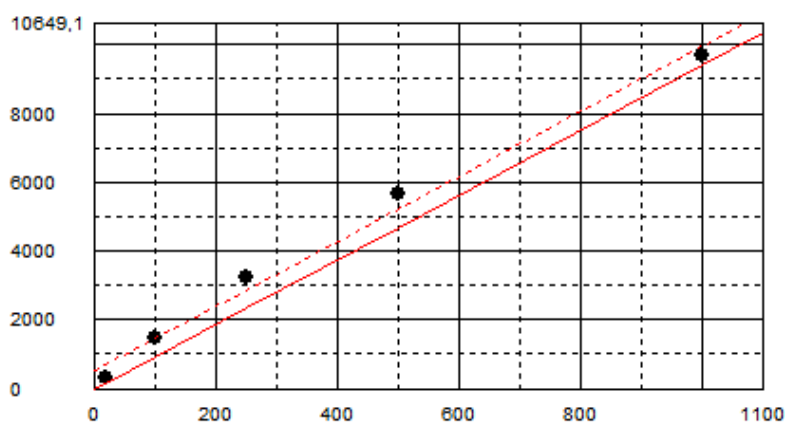


4 pav. Kalibracinė kreivė nitritų nustatymui

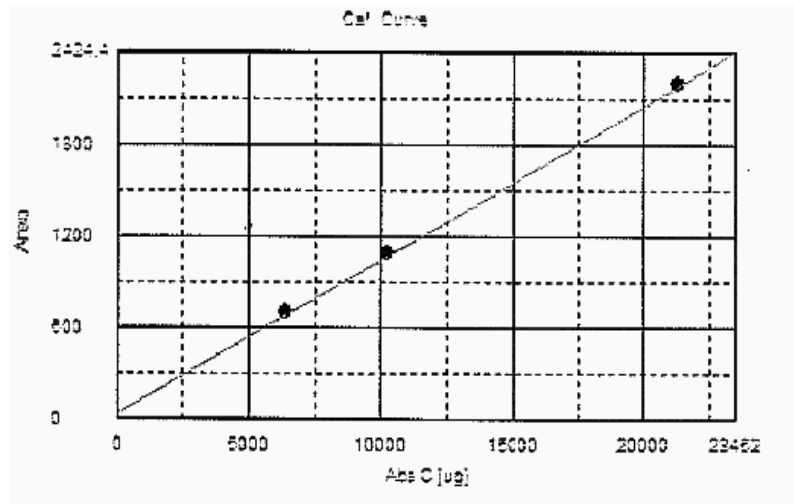
Nitratai	
C, ml/50ml	A <sub>1</sub>
0	0
0,5	0,017
1	0,035
2	0,068
5	0,159
10	0,302



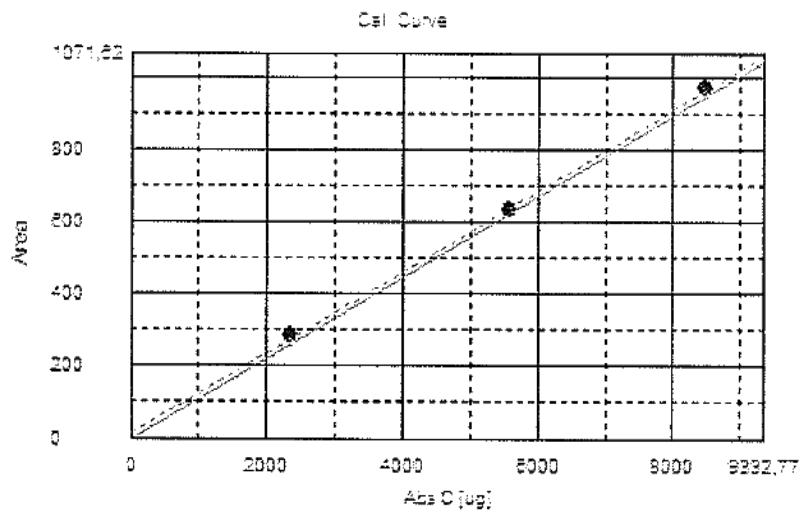
5 pav. Kalibracinė kreivė nitratų nustatymui



6 pav. Kalibracinė kreivė bendrojo azoto nustatymui



7 pav. Kalibracinė kreivė bendrosios anglies nustatymui



8 pav. Kalibracinė kreivė neorganinės anglies nustatymui

## 2 priedas. Tyrimų rezultatai

### 1 lentelė. 2012 m tyrimų rezultatai

Biodegradacijos laikas paromis	pH	Ištirpęs deguonis, mg/l	BP, mg/l	Ortofosfatų konc., mg/l	BN, mg/l	BC, mg/l	NC, mg/l	OC vandenyje, mg/l	OC dumble, mg/l
1	8,42	8,55	1,36	0,93	21,26	94,57	65,55	29,02	30,01
2	8,54	8,99	3,06	0,19	11,82	67,93	43,97	23,96	29,90
3	8,60	9,98	0,74	0,28	5,84	66,70	51,12	15,58	29,35
4	8,76	9,88	1,27	1,03	4,49	71,37	53,04	18,33	28,32
7	8,70	8,50	1,90	1,51	4,34	80,02	56,83	23,19	27,47
8	8,60	8,22	1,37	0,90	3,28	76,91	56,47	20,44	27,13
9	8,67	9,46	1,15	0,73	3,17	74,60	57,77	16,83	23,75
10	8,71	9,59	1,17	0,62	4,42	75,56	56,28	19,28	22,15
11	8,60	9,36	0,79	0,44	3,89	76,76	56,42	20,34	24,90

### 2 lentelė. 2012 m azoto junginių koncentracijos

Biodegradacijos laikas paromis	Amonio azoto konc., mg/l	Nitritų konc., mg/l	Nitratų konc., mg/l
1	0,068	0,094	0,154
2	0,019	0,126	1,154
3	0,019	0,094	0,692
4	0,010	0,114	0,281
7	0,026	0,132	0,222
8	0,020	0,091	0,146
9	0,014	0,064	0,095
10	0,014	0,051	0,102
11	0,016	0,05	0,093

### 3 lentelė. 2013 m tyrimų rezultatai

Biodegr. laikas paromis	pH	Ištirpęs deguonis, mg/l	Dumblo konc., g/l	BP, mg/l	Ortofosfatų konc., mg/l	BN, mg/l	BC, mg/l	NC, mg/l	OC vandenyje, mg/l	OC dumble, mg/l
1	7,00	0,21	5,12	1,41	0,31	26,38	142,30	105,80	36,50	42,11
2	8,20	9,54	4,92	2,64	2,37	17,55	79,52	58,27	21,25	40,97
3	8,58	10,33	4,88	1,15	0,80	32,44	70,36	49,51	20,85	40,99
4	8,40	8,28	4,75	2,47	1,36	46,30	59,23	35,49	23,74	39,89
5	8,53	9,85	4,66	2,66	2,23	64,32	46,42	17,39	29,03	39,87
6	8,40	8,60	4,40	3,74	3,50	75,81	37,45	9,75	27,70	39,50
7	8,50	7,76	4,36	8,45	4,89	75,73	34,75	10,44	24,31	39,07
8	7,90	7,60	4,28	8,32	5,88	88,33	39,17	6,97	32,20	43,36
9	6,75	6,99	4,21	8,16	6,44	75,47	44,32	18,12	26,20	39,01
10	6,80	6,86	4,08	9,07	6,60	105,09	39,57	7,06	32,51	39,89
11	6,46	7,20	3,99	8,83	7,58	124,00	39,89	2,52	37,37	41,93
12	5,68	7,80	3,70	8,75	6,91	132,43	45,18	1,84	43,34	39,63

### 3 priedas. Koreliacijos koeficientai

#### 4 lentelė. Koreliacijos koeficientai tarp komponentų 2012 metais

	BP	BN	P	OC <sub>v</sub>	pH	io	BC	OC <sub>d</sub>
Bendras fosforas (BP)	1							
Bendras azotas (BN)	0,796	1						
Ortofosfatai (P)	-0,021	-0,540	1					
Organinė anglis vandenyje (OC <sub>v</sub> )	0,797	0,481	0,212	1				
pH	-0,323	-0,555	0,683	-0,261	1			
Ištirpęs deguonis (io)	-0,463	0,007	-0,433	-0,707	0,289	1		
Bendroji anglis (BC)	-0,469	-0,653	0,705	0,323	0,358	-0,582	1	
Organinė anglis dumble (OC <sub>d</sub> )	0,458	0,590	-0,090	0,228	-0,374	-0,104	-0,569	1

**5 lentelė.** Koreliacijos koeficientai tarp komponentų 2013 metais

	BP	BN	P	OC <sub>v</sub>	pH	io	BC	OC <sub>d</sub>	dC
Bendras fosforas (BP)	1	0,830	0,964	0,671	-0,728	-0,899	-0,722	0,047	-0,884
Bendras azotas (BN)		1	0,876	0,913	-0,797	-0,726	-0,769	0,032	-0,971
Ortofosfatai (P)			1	0,760	-0,831	-0,870	-0,684	0,091	-0,926
Organinė anglis vandenyje (OC <sub>v</sub> )				1	-0,815	-0,530	-0,556	0,153	-0,892
pH					1	0,668	0,327	0,024	0,865
Ištirpęs deguonis (io)						1	0,687	0,045	0,786
Bendroji anglis (BC)							1	0,137	0,727
Organinė anglis dumble (OC <sub>d</sub> )								1	0,057
Dumblo konc. per laiką (dC)									1

**JAUNŲJŲ MOKSLININKŲ KONFERENCIJA  
„FUNDAMENTINIAI, TAIKOMIEJI TYRIMAI IR INOVACIJOS  
MOKSLŲ SANDŪROJE 2013“  
XVI konferencija**

**2013 m. gegužės 10 d.  
Klaipėda**

**Mokslinis komitetas**

Prof. dr. Dalia Ambrazaitienė  
doc. dr. Ingrida Borisenko  
Prof. dr. Inga Dailidienė  
Doc. dr. Vytautas Dubra  
Doc. dr. Rita Jankauskienė  
doc. dr. Loreta Kelpšaitė  
Dr. Jūratė Lesutienė  
Dr. Nerijus Nika  
Prof. dr. Olegas Ramašauskas

**Organizacinis komitetas**

prof. HP dr. Dalia Ambrazaitienė  
doc. dr. Rita Jankauskienė  
lekt. Antanas Kontautas  
Andrius Rimkus  
Aušrinė Bergaudienė  
Linda Šemeklienė  
ir

Klaipėdos universiteto Gamtos ir matematikos mokslų fakulteto studentų atstovybė,  
pirmininkė Rūta Ramonaitė

Gegužės 10 d.

**A sesija. GMMF 314 auditorija**

Pirmininkauja: doc. dr. Ingrida Borisenko, lekt. dr. Marija Kataržytė, lekt. Airina Salytė

10.00-10.15	Modesta Riaukaitė (KU), Platelių ežero dugno biotopų išskyrimas ir aprašymas remiantis povandeninės vaizdo medžiagos analize
10.15-10.30	Ieva Žalpytė, (KU), Pramonės miesto azoto oksidų sklaidos vertinimas
10.30-10.45	Albertas Dvirnas (KTU), Temperley-Lieb algebros Jones atvaizdavimas
10.45-11.00	Viktorija Songailaitė (KU), Raudondumblio purpurinės bangijos ( <i>Bangia atropurpurea</i> (Roth) C. Agardh) augimviečių nustatymas
11.00-11.15	Vaida Juciūtė (KU), Azoto ir fosforo tyrimai biodegraduojančio dumblo nuotekose
11.15-11.30	Airė Semaškaitė (KU), Fosforo formų dinamika Kuršių mariose
11.30-11.45	Benas Bakevičius (KU), Šnekamosios kalbos transliavimo į SQL užklausas algoritmas
12.00-13.00	Pertrauka

**B sesija. GMMF 315 auditorija**

Pirmininkauja: dr. Evelina Grinienė, Edvardas Valaitis, doc. dr. Loreta Kelpšaitė

10.00-10.15	Aidas Figoras (KU), Antropogeninės kilmės sekumos kitimo tendencijos 2011-2012 metais
10.15-10.30	Artūras Skabeikis (KU), Juodažiočio grundalo ( <i>Neogobius melanostomus</i> , Pallas 1814) mityba Baltijos jūros Lietuvos priekrantės Smiltynės zonoje
10.30-10.45	Gintautas Narvilas (KU), Juodažiotis grundalas ( <i>Neogobius melanostomus</i> ) maisto objektas plėšriosioms žuvims Baltijos jūros Lietuvos priekrantėje
10.45-11.00	Reda Strikaitytė (KU), Mėlynžnyplių krevečių ( <i>Palaemon elegans</i> Rathke, 1837) vaidmuo Pietrytinės Baltijos jūros nektobentosos bendrijoje
11.00-11.15	Toma Mingėlaitė (KU), Palydovinių infraraudonųjų duomenų pritaikymas apvelingų pietryčių Baltijos jūroje tyrimams bei jų poveikio Kuršių marių vandens temperatūrai vertinimui
11.15-11.30	Laura Gėrybaitė (KU), Upinių žuvų sankauptų ant upinių nėgių ( <i>Lampetra fluviatilis</i> ) lizdų priežastys Vakarų Lietuvos upėse.
12.00-13.00	Pertrauka

# AZOTO IR FOSFORO TYRIMAI BIODEGRADUOJANČIO DUMBLO NUOTEKOSE

V. Juciūtė, S. Mačėnaitė, vadovė A. Skaistgirienė

*Klaipėdos universitetas*

## Anotacija

Įtekančių į vandenynus ir jūras upių vanduo būna užterštas nutekamaisiais vandenimis ir juose ištirpusiomis cheminėmis medžiagomis. Viena iš pagrindinių problemų Baltijos jūroje yra eutrofikacija, kurią skatina pernelyg didelė azoto ir fosforo koncentracija. Stabilizuojant nuotekų dumblą, kuris yra vienas iš galutinių produktų kaupiantis azotą ir fosforą, biologiniais metodais jo ir kietos medžiagos kiekis mažėja. Skaidantis dumblo dribsniams, nemažas kiekis perteklinio dumblo komponentų ištirpsta vandenyje, tame tarpe azotas ir fosforas.

Šiame darbe buvo atlikti perteklinio dumblo, paimto iš mažųjų nuotekų valymo įrenginių, biodegradacijos tyrimai. Eksperimento metu dumblo stabilizatoriuje buvo palaikomas aerobinis režimas. Kiekvieną dieną buvo tiriama organinės anglies, bendrojo fosforo ir bendrojo azoto koncentracijų kitimai nuotekose.

Dumblo biodegradacijos pabaigoje buvo nustatytas anglies ir biogeninių medžiagų santykis išleidžiamose dumblo nuotekose.

PAGRINDINIAI ŽODŽIAI: *perteklinis dumblas, biodegradacija, bendrasis fosforas, bendrasis azotas, bendroji organinė anglis, eutrofikacija.*

## Abstract

River water inlet into oceans and seas is contaminated with wastewater and dissolved chemical substances. One of the significant problems of the Baltic Sea is eutrophication caused by excess nitrogen and phosphorus concentration. Operating biological techniques in stabilization of wastewater sludge, which is one of the ultimate products accumulating nitrogen and phosphorus, decreased the amount of sludge and solid substances, moreover, while decomposing sludge, a considerable amount of excess sludge components dissolve in water.

During the experiment, a mix of sludge and wastewater from water treatment plants was taken and poured into an aerobic sludge stabilizer. Concentration changes of organic carbon, total phosphorus and total nitrogen in wastewater was examined daily.

The carbon and nutrients ratio of discharged sludge's wastewater was determined at the end of sludge biodegradation.

KEY WORDS: *excess sludge, biodegradation, total phosphorus, total nitrogen, total organic carbon, eutrophication,*

## Įvadas

Baltijos jūroje didelė problema yra eutrofikacija, kai įvairūs maistinių medžiagų koncentracijos padidėjimai skatina dumblių augimą. Tai turi įtakos deguonies trūkumui ir nuolatiniam maistinių medžiagų apkrovimui, kuris priveda prie didesnio augmenijos augimo, kuris nepageidautinai sutrikdo organizmų pusiausvyrą ir vandens kokybę [1,2,3]. Pagrindinė Baltijos jūros eutrofikacijos priežastis yra pernelyg didelė azoto ir fosforo apkrova. Apie 75% azoto ir apie 95% fosforo į Baltijos jūrą patenka iš upių ar kaip tiesioginis vandens išmetimas iš sausumos šaltinių [4].

Lietuvoje vis labiau ryškėja naujų gyvenamųjų kvartalų, pavienių sodybų, mažų miestelių ir kaimų nuotekų tvarkymas, valymo įrenginių renovacija ir statyba. Aplink Baltijos jūrą yra daugybė gyvenamųjų namų, kurie nėra prijungti prie nuotekų valymo sistemos ir iš kurių daugelis nepasiekia atitinkamo valymo efektyvumo [5].

Lyginant bendrus kiekius su mažuose valymo įrenginiuose susidarančiais nuotekų kiekiais, jie sukelia didesnę lokalinę įtaką aplinkai, kadangi dažniausiai teršiami maži nuotekų priimtuvai, kuriems ir mažas nuotekų kiekis daro didelę įtaką. Teršiami gruntiniai vandenys, kurie naudojami kaip geriamojo vandens šaltinis [6]. Nutekamieji vandenys, kurie yra neišvalyti, tampa žalingi aplinkai [7].

Šiandien biotechnologijos intensyviai vystomos ir taikomos nuotekų valymo įrenginiuose siekiant pagerinti aplinką, bei žmogaus ir gyvūnų sveikatą [8]. Biologiniai vandens valymo metodai pagrįsti mikroorganizmų gebėjimu skaidyti skendinčias, koloidines, ištirpusias organines medžiagas [9, 10].

Viena aktualiausių nuotekų valymo problemų yra valymo proceso eigoje susikaupęs perteklinis dumblas. Jo tvarkymas ir šalinimas šiuo metu kelia daug sunkumų nuotekų valymo įrenginiams, dėl ekonominių, aplinkosauginių ir reguliavimo veiksnių [11]. Nuotekų dumblas sukaupia didelį maistinių medžiagų (azoto, fosforo) kiekį [12, 13]. Natūraliai vykstant veikliojo dumblo irimo procesams, padidėja šių komponentų išskyrimas, dėl kurio privalo būti vykdomas papildomas nuotekų valymas [14].

Dumblo stabilizavimui yra naudojamas anaerobinis ir aerobinis skaidymas. Anaerobinis labiau tinkamas didžiuosiuose valymo įrenginiuose, nes išgaunami dideli metano kiekiai. Aerobinis skaidymas taikomas mažuose ar vidutinio dydžio nuotekų valymo įrenginiuose, kuriuose anaerobinis procesas yra neekonomiškas [15, 16]. Kai dumblas biologiniais metodais yra stabilizuojamas, jo ir kietos medžiagos kiekis sumažėja. Taip pat stabilizacijos procesas, priklausomai nuo parinktos apdorojimo technologijos, sumažina mikroorganizmų kiekį [17].

Naudojant biologinį valymą, tam tikrų medžiagų (polifosfatų, anglies) perteklius elementuose yra pašalinamas kaip dalis nuotekų dumblo [18]. Apdorotas dumblas biologiniais būdais, sumažina dumblo mikrobiologinį parazitologinį užterštumą [19]. Kaip mokslininkai, Pell ir Worman, pasakė: „Darnaus nuotekų valymo ateities iššūkis–sukurti metodus, kurie perdirbtų vertingus augalų maistinių medžiagų kiekius“.

Darbo tikslas – nustatyti organinės anglies, bendrojo azoto ir bendrojo fosforo santykį biodegraduojant pertekliniam dumblui aerobiniame stabilizatoriuje ir išleidžiant nuotekas į paviršinius vandenis.

## Tyrimo metodika

### Perteklinio dumblo biodegradacijos tyrimas

Dumblo ir nuotekų mišinys buvo paimtas iš Gindulių gyvenvietės mažųjų valymo įrenginių. Eksperimentas buvo atliekamas Klaipėdos universiteto, Jūrų technikos fakulteto laboratorijoje. Dumblo ir nuotekų mišinys buvo supiltas į aerobinio dumblo biodegradatoriaus aeracinį rezervuarą 1, skydelyje 2 buvo nustatyta aeraciniame rezervuare palaikoma temperatūra (20°C) ir maksimalus oro padavimo režimas (3 l/min.) (1 pav.). Eksperimento metu oras buvo paduodamas iš apačios, tokiu būdu palaikant dumblą pakibusioje būsenoje.



1 pav. Aerobinio dumblo stabilizavimo eksperimentinis stendas

Tyrimas buvo vykdomas dviem etapais po 12 parų. Kiekvieną dieną buvo fiksuojama pH, ištirpusio deguonies koncentracija, dumblo koncentracija, dumble buvo analizuojama bendrosios ir organinės anglies koncentracija. Dumblo nuotekose buvo tiriamos bendrojo azoto, bendrosios ir organinės anglies koncentracijos, bei buvo atliekami ortofosfatų ir bendrojo fosforo tyrimai. pH matavimai buvo atliekami pH metru Comark KM7000KIT 610-540, o ištirpęs deguonis matuojamas oksimetru Jenway 970. Bendrosios ir organinės anglies koncentracija dumble buvo nustatyta analizatoriumi SSM-5000A Shimadzu, o vandenyje - analizatoriumi TOC-V<sub>CSH</sub>. Ortofosfatų ir bendrojo fosforo koncentracija vandenyje buvo nustatyta UV-VIS spektrofotometru.

## Fizikinių cheminių parametru matavimai

Ekspirimentiniame darbe naudotos tyrimų metodikos ir jų aprašymas pateikiamas 1 lentelėje.

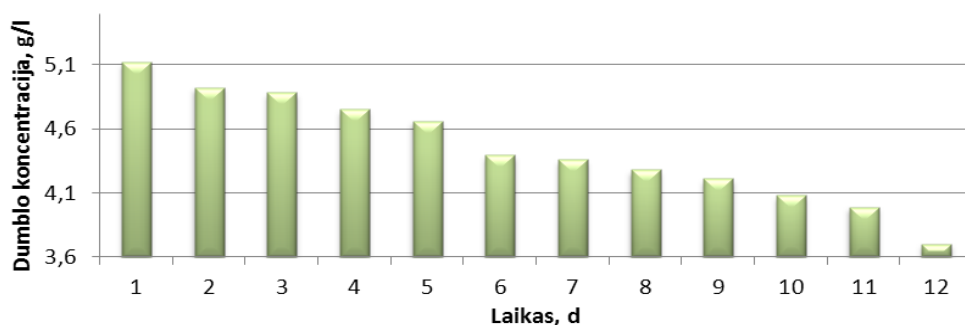
**1 lentelė.** Tyrimų metodikos

Dokumento pavadinimas [Nr. literatūroje]	Ekspirimento metu tirti parametrai	Metodo esmė
LAND 46-2007. Vandens kokybė. Skendinčių medžiagų nustatymas [20]	Dumblo konc. tyrimai	100 ml nuotekų ir dumblo mišinys buvo filtruojamas, nufiltruotas dumblas džiovinamas 105°C temperatūroje 2 val., sveriamas ir skaičiuojamas gautos sausos medžiagos kiekis 1l vandens.
LST EN13137:2001. Atliekų apibūdinimas. Bendrosios organinės anglies (BOA) nustatymas atliekose, dumble ir nuosėdose [21]	Bendrosios – neorganinės anglies konc. tyrimai dumble ir vandenyje, bendrojo azoto konc. tyrimai vandenyje	„Oksiduojančio deginimo – infraraudonųjų spindulių analizė“ – tai plačiai naudojamas TOC matavimo metodas. Sumontuotas papildomas įtaisas TN, gali išmatuoti ir bendrą azoto kiekį remiantis „oksiduojančio degimo – chemiliuminescencijos“ principais. Pagal standarte nurodytas metodikas buvo paruošti tirpalai, brėžiamos kalibracinės kreivės, pagal kurias buvo skaičiuojama bendrosios – organinės anglies ir bendrojo azoto koncentracijos (mg/l) vandenyje. Bendrosios ir neorganinės anglies koncentracijos tyrimas dumble. Drėgname mėginyje esanti gryna anglis degimo metu iš anglies dioksido pereina į laisvą anglies dioksidą. Laisvo anglies dioksido kiekis išmatuojamas infraraudonąja spektrometrija. Iš pradžių drėgname mėginyje esantys karbonatai yra pašalinami vykdant reakcijas su rūgštimi. Kitame, deginimo, etape išlaisvintas anglies dioksidas išmatuojamas viena iš netiesioginio būdo priemonių.
LAND 58-2003. Vandens kokybė. Fosforo nustatymas. Spektrometrinis metodas, vartojant amonio molibdatą [22]	Ortofosfatų ir bendrojo fosforo tyrimai vandenyje	Ortofosfato jonai rūgščioje terpėje reaguoja su molibdato ir stibio jonais sudarydami stibio fosfomolibdato kompleksą. Šį kompleksą redukavus askorbo rūgštimi, susidaro intensyvios mėlynos spalvos molibdeno kompleksas. Ortofosfato koncentracija buvo nustatoma pamatuojant šio komplekso absorbciją. Mineralizuojant persulfatu didelė dalis organinių fosforo junginių paverčiami ortofosfatais. Jei reikalingas stipresnis apdorėjimas, tada mineralizacijai naudojamos sieros ir azoto rūgštys. Oksidacija vartojant peroksodisulfatą nebus efektyvi, jei mėginyje yra daug organinių medžiagų, todėl bendrojo fosforo nustatymui vandenyje buvo naudojama azoto ir sieros rūgštis

## Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas.

Aerobinės stabilizacijos metu organinės medžiagos yra hidrolizuojamos ir paverčiamos į biodegraduojančias tirpias organines medžiagas, atpalaiduojant tokias maistingas medžiagas kaip azotas ir fosforas. Tada tirpios organinės medžiagos oksiduojamos iki anglies dioksido, vandens ir heterotrofinių bakterijų veiklos dėka susidaro aktyvi biomasė [23, 24].

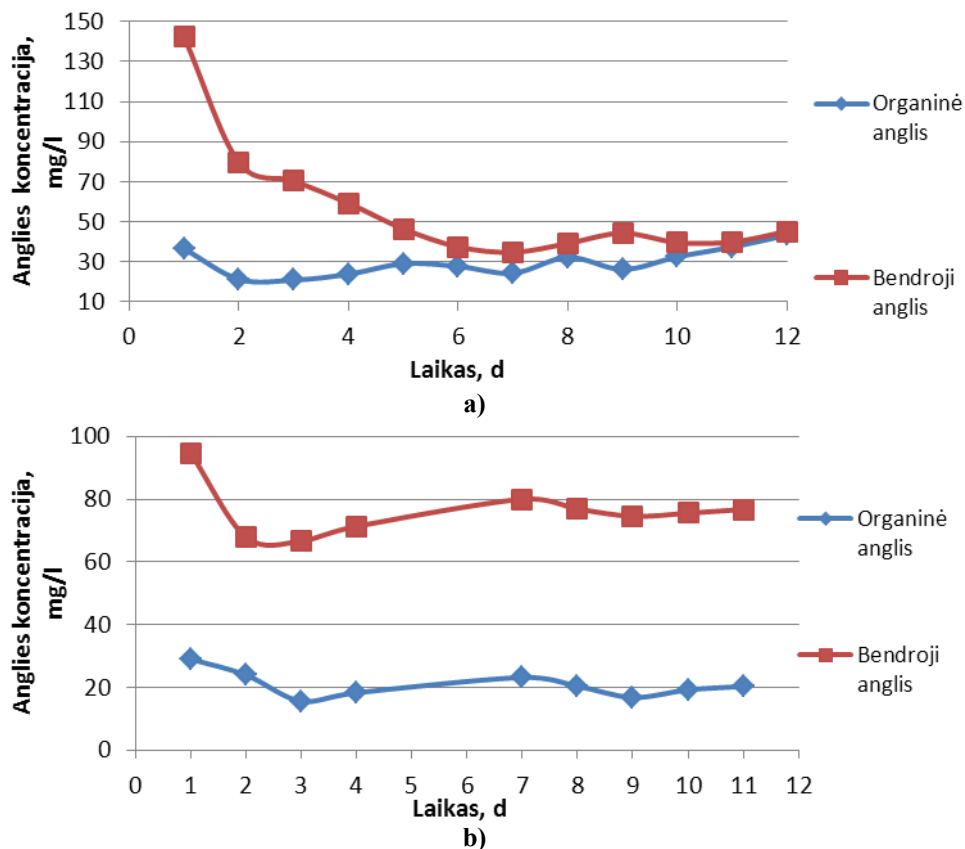
Aerobiniame stabilizatoriuje vykusio dumblo koncentracijos kitimo stulpelinė diagrama pateikta 2 paveiksle.



**2 pav.** Biodegraduojančio perteklinio dumblo koncentracijos kitimas

Buvo nustatyta, kad dumblo kiekis praėjus 12 parų sumažėjo 28%, kai pradinė dumblo koncentracija buvo 5,12 g/l. Dalelės sukimba viena su kita, taip greičiau nusėdamos ant dugno. Dumbliui biodeguojant vandenyje lieka smulkiadisversės dalelės, kurios sukelia vandens drumstumą.

Aerobiniame stabilizatoriuje, vykstant dumblo biodegradacijos procesui, mikroorganizmai žūsta negaudami reikalingų maistinių medžiagų. Pertekliniame dumble pradeda mažėti bendrosios ir organinės anglies koncentracijos. Koncentracijų vidurkiai pateikti 3 paveiksle.



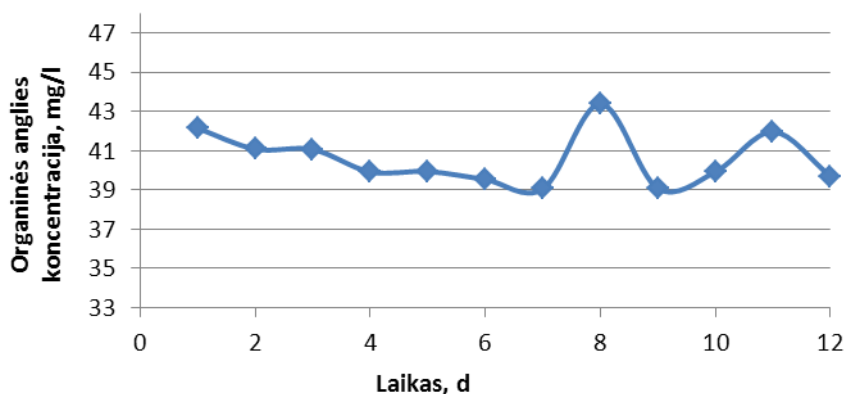
**3 pav.** Bendrosios ir organinės anglies koncentracijų kitimas dumblo nuotekose: **a)** kai perteklinio dumblo koncentracija 5,12 g/l. **b)** kai perteklinio dumblo koncentracija 0,46 g/l.

Bendrosios ir organinės anglies koncentracijų kitimas parodo palaipsniui vykstančią perteklinio dumblo biodegradaciją aerobiniame stabilizatoriuje. Vykstant dumblo mineralizacijos procesui nuo antros paros organinės anglies kiekis dumblo nuotekose pradeda didėti (3 pav. a), tai lemia perteklinio dumblo ląstelių irimas, dalis organinės anglies virsta anglies dvideginiu ir patenka į orą. Stebint, pirmosiomis dienomis staigų koncentracijos sumažėjimą (3 pav. a), galima teigti, jog tai pradinė I-oji fazė, kurioje mikroorganizmai prisitaiko prie naujos aplinkos taip suvartodami daugiau organinių medžiagų nei įprastai. Perteklinio dumblo mikroorganizmai negaudami maistinių medžiagų intensyviai naudoja likusias organines medžiagas esančias nuotekose. Po prisitaikymo prie laboratorinių sąlygų vyksta biodegradacijos procesai, t.y. amonifikacija - tiesioginis ląstelių irimas, kai ląstelių žūsta daugiau nei jų priauga. Mikroorganizmai naudoja suirusias dumblo ląsteles naujos biomasės formavimui. Dumblo kiekiui mažėjant, mikroorganizmai nebegauna pakankamai maisto medžiagų, todėl dumblo ląstelės biodegruuoja. Ir kaip matome 2 paveiksle dumblo koncentracija mažėja.

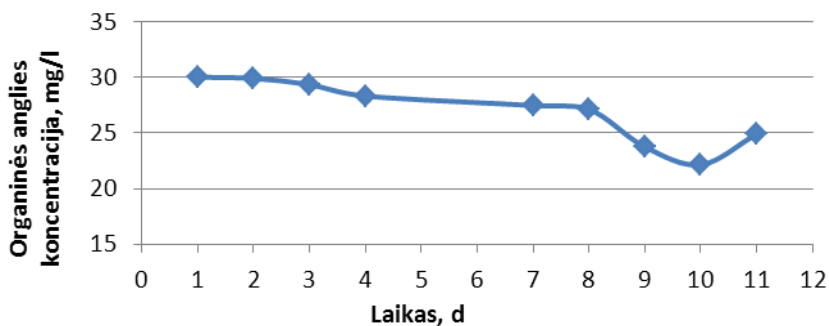
Pirmajame tyrimo etape, kuriame buvo naudojama mažesnė pradinė dumblo koncentracija (0,46 g/l), gauti bendrosios ir organinės anglies kiekių kitimai pateikti 3 paveikslo b grafike. Kaip matome, stabilizacijos proceso eigoje organinės anglies koncentracija kinta nežymiai palyginus su

kitimais, vykusiai 3 paveikslo a grafike, todėl galima teigti, jog esant mažesnei dumblo koncentracijai, dumbalui biodegraduojant, mikroorganizmai sunaudoja mažiau maistinių medžiagų.

Neorganinės anglies koncentracija dumble buvo aptinkama tik pirmąją tyrimo dieną (0,016 mg/l) (4 pav. a) Kitomis tyrimo dienomis neorganinės anglies visiškai nebuvo. Šviežiame dumble organinės anglies koncentracija buvo 42,16 mg/l (4 pav. a). Iki 7 tyrimo dienos, anglies kiekis dumble mažėjo, todėl, galima teigti, kad per aktyvią fazę mikroorganizmai sparčiausiai skaido bioskaidžias medžiagas. 8-ąją dieną koncentracija pasiekė maksimumą (43,40 mg/l), mikroorganizmams pritrūkus maistinių medžiagų, buvo pasisavintas didelis kiekis organinės anglies. Kietosios organinės medžiagos yra hidrolizuojamos į tirpias organines medžiagas, kurios gali būti panaudotos naujam aktyvios biomasės augimui. Gyvybingumo praradimo priežastis yra ta, kad negyva organinė biomasė ir kietųjų dalelių buvimas sumažina gyvybingų bakterijų skaičių kietųjų medžiagų masės vienetui. Toliau koncentracija sumažėjo iki 39,01 mg/l. Šis staigus anglies koncentracijos šuolis aiškiai matyti 4 paveiksle a.



a)



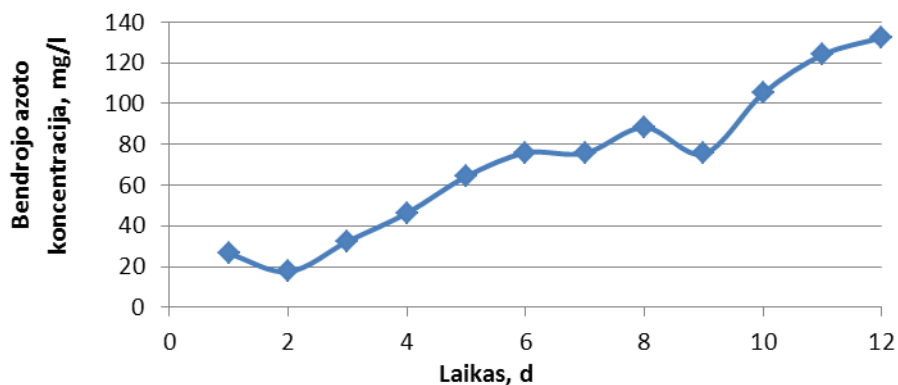
b)

**4 pav.** Organinės anglies koncentracija pertekliniame dumble: **a)** kai perteklinio dumblo koncentracija 5,12 g/l. **b)** kai perteklinio dumblo koncentracija 0,46 g/l.

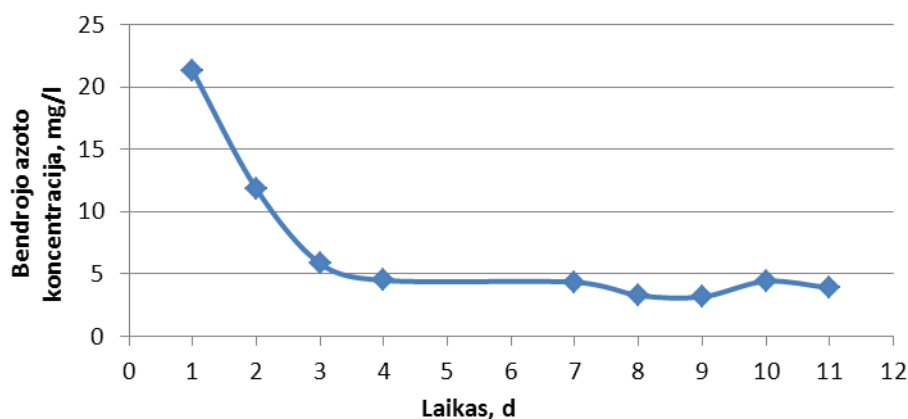
4 paveiksle, b grafike dėl mažesnės dumblo koncentracijos, pirmąją dieną organinės anglies koncentracija dumble mažesnė (30 mg/l) nei a grafike pateiktos pradinės anglies koncentracijos. Vėliau organinės anglies koncentracija mažėjo ir tai tik patvirtina, kad iki 7-8 dienos vyksta intensyvus biogeninių medžiagų skaidymas.

Per aerobinį pūdyimą irstančios medžiagos paverčiamos anglies dvideginiu, azoto junginiais ir vandeniu. Azoto junginiai pereina į nuotekas, prasideda amonifikacija, todėl bendrojo azoto koncentracija intensyviai didėja nuo 2 tyrimo dienos (5 pav. a). Tokie dideli azoto kiekiai žymiai viršija leistinas normas išleidžiamam vandeniui į atvirus telkinius, todėl iš aerobinio stabilizatoriaus išleidžiamo dumblo nuotekų srautas turi būti nukreipiamas į nuotekų valymo sistemą, kurioje yra įrengtos specialios zonos azoto šalinimui. Nuo aštuntos iki devintos dienos azoto kiekis sumažėjo dėl mikroorganizmų augimo proceso, kurį parodo ir sumažėjusi organinės anglies koncentracija dumblo nuotekose (3 pav. a.). Šalinant azotą ilgesnis nuotekų išbuvimo laikas aeracinėje zonoje yra

būtinai dėl lėto nitrifikuojančių bakterijų augimo. 5 paveiksle b grafike azoto koncentracija palaipsniui mažėja ir tai rodo, jog esant mažesnei dumblo koncentracijai, nitrifikuojančios bakterijos auga sparčiau. Bendrojo azoto koncentracijų kitimas parodytas 5 paveiksle.



a)



b)

**5 pav.** Bendrojo azoto koncentracijos kitimas dumblo vandenyje: **a)** kai perteklinio dumblo koncentracija 5,12 g/l. **b)** kai perteklinio dumblo koncentracija 0,46 g/l.

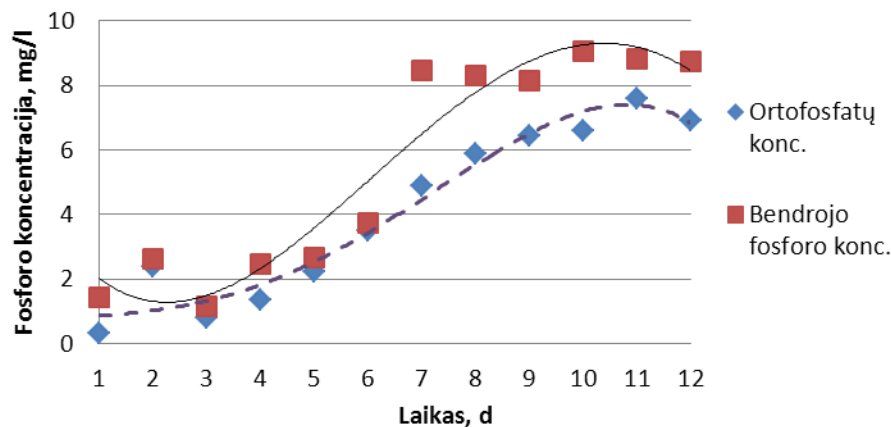
Tyrimo metu nustatyti ortofosfatų ir bendrojo fosforo koncentracijų kitimai per laiką dumblo nuotekose pavaizduoti 6 paveiksle. Pirmosiomis dienomis vyko mikroorganizmų adaptacija prie nustatytų laboratorinių sąlygų (20°C temperatūros, intensyvios aeracijos), todėl pastebimas šuoliškas koncentracijų kitimas (6 pav. a).

Mikroorganizmai, esant aukštesnėms temperatūroms, yra linkę kaupti fosforo junginius. Šį procesą pastebime 2–3 tyrimo dieną, kai ortofosfatų ir bendrojo fosforo kiekis sumažėjo (6 pav. a). Nuo temperatūros priklauso mikroorganizmų biocheminis aktyvumas. Temperatūra turi įtakos biomasės sudėčiai ir kiekiui, fermentacijų reakcijos greičiui. Bendrojo fosforo kiekis pakito ir dėl hidrolizacijos proceso, kurio metu organinis fosforas virto į ortofosfatą.

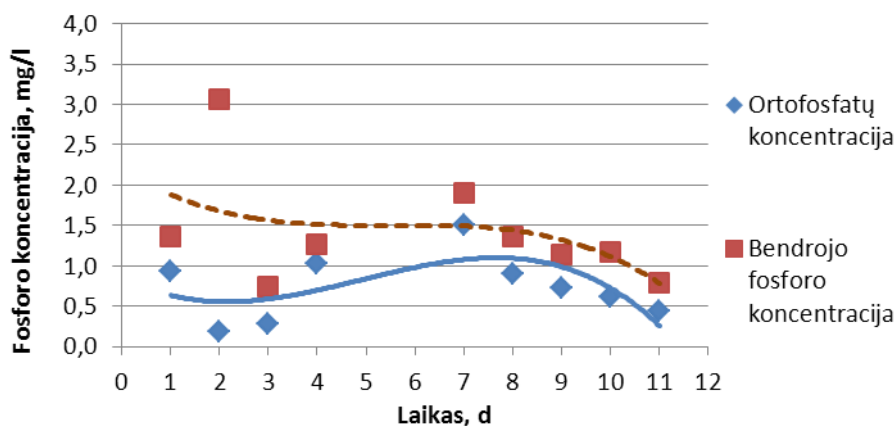
Vėliau pastebimas ortofosfatų kiekio didėjimas (6 pav. a). Šis kiekis buvo atpalaiduotas neaktyvaus dumblo ląstelių irimo metu ir hidrolizuojantis susidariusiam organiniam fosforui. Dalį ortofosfatų įsisavino mikroorganizmai kaip energijos šaltinį, vandenyje esanti anglis yra panaudojama biomasės augimui ir poli fosfatų formavimui [9]. 6 paveiksle, b grafike paskutinėmis tyrimo dienomis pastebimas bendrojo fosforo ir ortofosfatų kiekio mažėjimas, todėl galima teigti, jog perteklinio dumblo koncentracija turi įtakos biodegradacijos proceso greičiui ir fosforo koncentracijos mažėjimui.

Mažėjant dumblo koncentracijai aerobinėje zonoje, fosfatai yra išskiriami iš mikroorganizmų ląstelių taip patekdami į nuotekas. Dėl šios priežasties fosforo junginiai gali patekti į atvirus

vandens telkinius, kur kyla pavojus viršyti fosforo koncentracijų normas, taip sukeldami eutrofikacijos procesą atviruose vandens telkiniuose.



a)



b)

**6 pav.** Ortofosfatų ir bendrojo fosforo koncentracijos kitimas dumblo nuotekose: **a)** kai perteklinio dumblo koncentracija 5,12 g/l. **b)** kai perteklinio dumblo koncentracija 0,46 g/l.

Bendrojo azoto koncentracijos kitimas per laiką pavaizduotas 5 paveiksle. Tyrimo pradžioje buvo nustatytas C:N:P santykis dumblo vandenyje 101:19:1, kai pradinė dumblo koncentracija 5,12 g/l. Remiantis nustatytu santykiu, galime teigti, kad atsivežtame dumblo ir nuotekų mišinyje buvo pakankamas kiekis maisto medžiagų fosforo ir azoto kaupimui dumble. Šį procesą ir stebėjome per pirmąsias tyrimo paras, kai organinės anglies ir azoto kiekis nuotekų vandenyje mažėjo (3, 5 pav.). Stabilizacijos proceso metu, nuo 2 iki 7 paros, irstant dumblo ląstelėms į nuotekas pateko bendrojo azoto, organinės anglies ir fosforo junginių, irimo procesas buvo efektyvesnis už atsinaujinančio veikliojo dumblo procesą, todėl pastebime organinės anglies, ortofosfatų, bendrojo fosforo, bendrojo azoto koncentracijų padidėjimą dumblo vandenyje, o pertekliniame dumble anglies kiekis mažėjo.

Išleidžiamų nuotekų santykis tarp C:N:P = 100:5:1, reikalingas tam, kad vyktų eutrofikaciniai procesai atviruose telkiniuose. Paskutiniąją tyrimo dieną dumblo nuotekose buvo apskaičiuotas C:N:P santykis - 5:15:1. Pastebima, kad azoto kiekis dumblo nuotekose yra 3 kartus didesnis negu jo reikia mikroorganizmų augimui ir fosforo šalinimui iš nuotekų.

Po stabilizacijos proceso, dumblo nuotekos, kuriose yra viršijamos bendrojo azoto ir bendrojo fosforo leistinos normos, neturėtų būti išleidžiamos į atvirus telkinius. Dumbliams augti padeda

anglis, azotas ir fosforas, o padidėjęs dumblių augimas sukelia eutrofikaciją, vandens žydėjimą ir tuo pačiu sukelia rimtas aplinkosaugos problemas [25, 26].

### Išvados

1. Vykstant perteklinio dumblo stabilizacijai yra pastebimas nuoseklus dumblo koncentracijos mažėjimas. Dumblo kiekis pakito nuo 5,12 iki 3,7 g/l (28 %).

2. Ištirta fosforo koncentracija (8,75 mg/l) dumblo nuotekose po biodegradacijos viršija leistinas normas ir negali būti tiesiogiai išleidžiamos į atvirus telkinius. Siekiant išvengti Baltijos jūros eutrofikacijos, jos grąžinamos į nuotekų valymo sistemą.

3. Azoto ir fosforo santykis iš aerobinio stabilizatoriaus išleidžiamose nuotekose buvo N:P=15:1, todėl esant pakankamam anglies kiekiui nuotekų valymo įrenginiuose bus pasiekiamas efektyvus fosforo pašalinimas.

4. Vykdamas perteklinio dumblo biodegradaciją aerobiniame stabilizatoriuje per 12 parų bendrosios anglies kiekis dumblo nuotekose sumažėjo nuo 142,3 mg/l iki 45,18 mg/l.

5. Lyginant dumblo koncentracijos įtaką biodegradacijos procesui, pastebima, jog esant mažesnei dumblo koncentracijai biodegradacija vyksta greičiau, sunaudojant mažiau maistingų medžiagų.

### Literatūra

1. Venckus, Z. 2008. Aplinkos apsaugos politika ir teisė. VGTU Vilnius: Technika. 107 p.
2. Istvanovics, V. 2009. *Encyclopedia of Inland Waters. Eutrophication of Lakes and Reservoirs*. Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary. 157-165p.
3. Daukny, R. 2007. Azoto ir fosforo šalinimas iš nuotekų. Vilnius: Technika. 65 p.
4. HELCOM. 2007. *Towards a baltic sea unaffected by eutrophication*.
5. Helsinki Commission. 2011. Baltic Marine Environment Protection Commission. Baltic Sea Environment Proceedings No. 132
6. Sakalauskas, R. 1999. Mažų nuotekų kiekių kanalizavimo ir valymo problemos bei jų sprendimo galimybės. Iš tarptautinės konferencijos ir parodos „Mažos nuotekų valyklos“, įvykusios Anykščiuose 1999 m. gegžės 12-13 d., pranešimų medžiaga. Anykščiai, 8-10 p.
7. Baltrėnas, P.; Lygis, D.; Mierauskas, P. 1996. Aplinkos apsauga: Vadovėlis aukštųjų mokyklų studentams. Vilnius: Enciklopedija. 287 p.
8. Liužinas, R. 2011. Grunto valymo technologijos misija likviduoti aplinkos taršą, atkurti bioįvairovę. Best in Lithuania. 27 p.
9. Casey T. J. 1997. Unit Treatment Processes in Water and Wastewater Engineering. New York.
10. Jenkins, D.; Richard, M. G.; Daigger, G. T. 2004. *Manual on the Causes and Control of Activated Sludge Bulking, Foaming, and Other Solids Separation Problems. 3rd edition*. New York: Lewis publishers, 224. ISBN 1 – 84339 – 046, 9 p.
11. Wei, Y.; Houten, R.T.; Borger, A.; Eikelboom, D.; Fan, Y. 2003. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Research*. Volume 37, Issue 18, 4453-4467 p.
12. Stravinskienė, V. 2003. Bendroji ekologija: Vadovėlis aukštosioms mokykloms. Kaunas: Šviesa. 229 p.
13. David, H. F.; Bela, L.; Liptak, G. 2000. *Wastewater Treatment*. – London: Lewis Publishers, 477 p.
14. Carrere, H.; Dumas, C.; Battimelli, A. 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review. *Journal of hazardous materials*. Vol. 183, 1-15 p.
15. Song L. J. 2010. Enhancement of waste activated sludge aerobic digestion by electrochemical pre-treatment. *Water research*. 44, 4371-4378 p.
16. Liu S. 2012. The one-stage autothermal thermophilic aerobic digestion for sewage sludge treatment: Stabilization process and mechanism. *Bioresource technology*. 104, 266–273p.
17. *Investicinė programa dumblo tvarkymui Lietuvoje. 2006. Dumblo tvarkymo Lietuvoje investicinė programa. Galimybių studija. Nr. 2005/6/ND/P/LT [ineraktyvus]. Žiūrėta 2013 m. balandžio 3 d. Prieiga per internetą: < [http://www.taurage.lt/taurage/m/m\\_files/wfiles/file508.pdf](http://www.taurage.lt/taurage/m/m_files/wfiles/file508.pdf)>.*
18. Daukny R.; Matuzevičius A. 2000. Veiksnių, turinčių įtakos biologiniam fosforo šalinimui iš nuotekų, eksperimentiniai tyrimai. *Aplinkos inžinerija*.-Nr.3, 156-167 p.
19. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro 2006 m. rugsėjo 11 d. įsakymas Nr. D1-412 „Dėl nuotekų valymo įrenginių taikymo reglamento patvirtinimo“, Valstybės žinios 99-3852.
20. LAND 46-2007. Vandens kokybė. Skendinčių medžiagų nustatymas, Valstybės žinios 80-3284.
21. LST EN13137:2001. Atliekų apibūdinimas. Bendrosios organinės anglies (BOA) nustatymas atliekose, dumble ir nuosėdose
22. LAND 58-2003. Vandens kokybė. Fosforo nustatymas. Spektrometrinis metodas, vartojant amonio molibdatą. 2003. Įsakymas Nr. 624.
23. Grady C. P. Leslie. 1999. *Biological wastewater treatment*. New York: Marcel Dekker, 1092 p.
24. Metcalf, Eddy. 1991. *Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse (3<sup>rd</sup> ed.)* McGraw Hill, New York, USA. 920 p.
25. Song, K. G.; Cho, J.; Ahn, K. H. 2008. Effects of internal recycling time mode and hydraulic retention time on biological nitrogen and phosphorus removal in a sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor process. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 135- 142 p.
26. Rimeika, M; Kirjanova, A. 2011. Mažų nuotekų valymo įrenginių projektavimas: mokomoji knyga. Vilnius: Technika. 123 p.

# RESEARCH OF NITROGEN AND PHOSPHORUS AMOUNT IN EXCESS SLUDGE ON BIODEGRADATION PROCESS

V. Juciūtė, S. Mačėnaitė, leader dr. A. Skaisgiriėnė

## Summary

One of the essential problems in seas and oceans is eutrophication caused by considerable amounts of phosphorus and nitrogen entering the rivers from wastewater. The substances are accumulated by excess sludge composed in wastewater. Elimination of excess sludge causes numerous difficulties for wastewater treatment plants due to economical, environmental and adjustment factors. To reduce the emerged excess of sludge, aerobic stabilizers are used for excess sludge biodegradation. Decomposing excess sludge is converted into carbon dioxide, nitrogen gas and water. In this way, reduced impact is produced to the environment.

The aim of this work is to determine the proportion of organic carbon, total nitrogen and total phosphorus in the process of biodegradation of excess sludge in an aerobic stabilizer and draining waste into surface water.

The initial concentration of sludge the research was carried out with was 5.12 g/l. The decrease of sludge amount by 28% was determined in the process of stabilisation during 12-day period. On the last day of the research, the concentration of phosphorus (8.75 mg/l) in wastewater sludge exceeded the allowed rate and could not be drained directly into open waters. The proportion of total carbon, nitrogen and phosphorus in the wastewater from aerobic stabilizer was C: N: P =5:15:1. In the process of biodegradation of the excess sludge in aerobic stabilizer in 12 days the amount of total carbon in sludge decreased from 142.3 mg/l to 45.18 mg/l. Comparing the influence of sludge concentration on biodegradation process, it have been observed, that at lower concentrations of sludge, biodegradation is faster and uses less of nutrients.

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

TECHNOLOGIJOS MOKSLO DARBAI  
VAKARŲ LIETUVOJE  
VIII  
2012 m. gegužės mėn. 18 d.



<i>M. Kurmis, D. Dzemydienė, A. Andziulis.</i> Įvairialypių paslaugų teikimo automobilių komunikacijos tinklais analizė iš sistemos perspektyvos.....	230
<i>D. Martinkus, E. Saveljev, J. Tekutov, T. Eglynas, M. Jusis.</i> Skaitmeninių sistemų valdymo išmaniaisiais telefonais architektūros tyrimas.....	235
<i>L. Raudonius, O. Vasilecas, A. Šmaižys, A. Rima.</i> Simuliacijos įrankių atrankos kriterijų analizė ir tinkamumo verslo procesų optimizavimui įvertinimas.....	239
<i>K. Ruibys, A. Andziulis, M. Kurmis, Ž. Lukošius, E. Beržins, G. Gaigals.</i> Radijo teleskopo rt-16 variklių valdymo monitoringo posistemės, skirtos pozicionavimo sistemai, naudojant compactrio 9073 platformą kūrimas.....	245
<i>T. Šarpnickas, V. Bulbenkienė.</i> Manipulatoriaus išmaniosios valdymo sistemos kūrimas ir energetinių kaštų minimizavimas.....	249
<i>A. Vaitekūnas, A. Andziulis, K. Gerasimov, J. Vaupšas.</i> Roboto manipulatoriaus nuotolinio valdymo sistemos programinis prototipas.....	253
<i>D. Vaitiekus, T. Eglynas, R. Lamsargis, J. Vaupšas.</i> Intelektualiosios duomenų perdavimo sistemos taikymas krovimo manipulatoriaus modeliui.....	257
<i>K. Vyčas, V. Šimkus, T. Eglynas, D. Drungilas.</i> Trijų ašių manipulatoriaus modelio trajektorijos parinkimas taikant linijinį programavimą.....	262
<i>E. Abrutytė, A. Žukauskaitė, T. Paulauskienė.</i> Oro užterštumo azoto oksidais tyrimas Klaipėdos mieste pasyviųjų kaupiklių metodu.....	267
<i>V. Burškytė, O. Belous.</i> Klaipėdos jūrų uosto aplinkos apsaugos sistemos analizė.....	274
<i>R. Butkutė, A. Sinicyna, L. Kosychova.</i> Alternatyvaus kuro panaudojimo degaluose tyrimas.....	279
<i>V. Jakubauskaitė, J. Skierutė, A. Žukauskaitė.</i> Žaliavinės naftos sklaidos dirvožemyje tyrimas.....	284
<i>V. Juciūtė, A. Urbonaitė, A. Skaisgirienė.</i> Fosforo junginių perėjimo į nuotekas tyrimai aerobinio dumblo stabilizavimo procese.....	290
<i>M. Kontenytė, A. Lapinskienė.</i> Regeneruotos celiuliozės gavimo analizė biodujų gamybai.....	295
<i>V. Kvedaras, R. Gerasimčiuk, V. Zabukas.</i> Plieno įžotinimas išlydytų druskų terpėje.....	300
<i>V. Linartaitė, A. Skaisgirienė.</i> Amonifikacijos ir nitrifikacijos tyrimai biodegruojant pertekliniam dumbliui.....	304
<i>R. Lukauskaitė, A. Marcinkevičiūtė, A.V. Valiulis, O. Černašėjus.</i> Aliuminio lydinių dengimas aukštatemperatūriais lydiniais terminio purškimo būdu.....	309
<i>K. Mickuvienė, Ž. Kryževičius, E. Danielkutė, A. Žukauskaitė.</i> Naftos angliavandenilių sedimentaciniai tyrimai jūros vandenyje.....	315
<i>J. Paalksnytė, V. Jakubauskaitė, Ž. Kryževičius.</i> Šilumos perdavimo dirvožemyje tyrimas.....	320
<i>L. Petrauskaitė, O. Belous.</i> Dumblių panaudojimo perspektyva Lietuvoje.....	324
<i>L. Sabutytė, A. M. Lapinskienė, M. Šileika.</i> Mažų nuotekų valymo įrenginių valdymas kontroliuojant skirtingus parametrus.....	328
<i>K. Ubartaitė, A. Žukauskaitė, V. Girdvainis.</i> Nuotekų dumblo energetinio potencialo tyrimas.....	333
<i>J. Uzialo.</i> Meteorologinių sąlygų įtakos transporto priemonės rato sukibimo su danga parametrų analizė.....	338
<i>M. Zubrickaitė, D. Ambrazaitienė.</i> Hidroekosistemų tarša iš antropogeniškai paveiktų dirvožemių.....	343
<i>J. Kinderis, A. Brėškis, D. Kiškienė.</i> Biomasės kurui gaminti išteklių ir biokuro transportavimo kaštų analizė.....	348

# Fosforo junginių perėjimo į nuotekas tyrimai aerobinio dumblo stabilizavimo procese

V. Juciūtė, A. Urbonaitė, A. Skaisgirienė

Klaipėdos universitetas, Bijūnų g. 17, 91225, Klaipėda, Lietuva, el. paštas: [tpk.jtf@ku.lt](mailto:tpk.jtf@ku.lt)

## Anotacija

Biologiniame nuotekų, užterštų fosforo junginiais, valymo procese susidaro dumblas, turintis daug fosforo. Dumblo apdorojimo metu skaidosi dumblo dribsniai, nemažas kiekis azoto, fosforo ir organinių perteklinio dumblo komponentų ištirpsta vandenyje. Į vandens telkinį išleistas vanduo, kuriame yra susikaupęs fosforas ir jo junginiai, sukelia eutrofikaciją.

Eksperimento metu iš mažųjų nuotekų valymo įrenginių buvo paimtas dumblo ir nuotekų mišinys, kuris buvo supiltas į aerobinį dumblo stabilizatorių. Kiekvieną dieną buvo tiriami fosforo koncentracijos pokyčiai nuotekose. Buvo įvertinta laiko, pH, maistingųjų medžiagų kiekio įtaka bendrojo fosforo ir ortofosfatų koncentracijų kitimui dumblo nuotekose. Tyrimo metu buvo išskirti trys laiko periodai, kurių metu vyko adaptacijos, stabilizacijos ir veikliojo dumblo atsinaujinimo procesai. Aerobiniame dumblo stabilizatoriuje taip pat buvo tiriamas organinės anglies kiekis, siekiant pagrįsti fosforo junginių įsisavinimą dumble ir išskyrimą į nuotekas.

*Pagrindiniai žodžiai:* nuotekos, biologinis valymas, dumblo apdorojimas, fosforo junginiai, aerobinis stabilizavimas.

## Abstract

In biological treatment of wastewater, polluted by phosphorus compounds, sludge is produced with a high phosphorus concentration. During sludge treatment process, flakes of sludge decompose and significant high amount of nitrogen, phosphorus and organic components of the excess sludge dissolve in water. The bodies of water issued by treated water containing phosphorus and its compounds cause eutrophication.

During the experiment, sewage and sludge mixture was taken from small wastewater treatment plant and filled in the aerobic sludge stabilizer. Changes of phosphorus concentrations have been investigated in wastewater every day. There was evaluated the influence of time, pH, nutrients on total phosphorus and orthophosphates concentrations in sludge water. The study has identified three time periods during which the adaptation, sludge stabilization and recovery processes were observed. There was also determined organic carbon content in aerobic sludge stabilizer in order to justify uptake of phosphorus compounds in the sludge and release into wastewater.

*Key Words:* wastewater, biological treatment, sludge processing, phosphorus compounds, aerobic stabilization.

## Įvadas

Plačiai naudojant fosforo junginius pramonėje neišvengiamai dalis jų patenka į komunalinių ir industrinių nutekamųjų vandenų tinklus arba tiesiogiai į natūralius vandens telkinius [1, 2].

Gamtoje fosforas randamas junginiuose su deguonimi ir kitais elementais, sudarant fosfatus. Apie 80% fosfatų, pagamintų pasaulinėje pramonėje, yra panaudojama trąšų gamybai, mažiau kaip 5% panaudojama kaip priedas gyvūnų maistui. Fosfatai taip pat naudojami valymo priemonių gamyboje, kurių didelė dalis taip pat patenka į nuotekas [3, 4].

Nevisiškai išvalytas ar tiesiogiai iš pramonės į vandens telkinį išleistas vanduo, kuriame yra didelis ar nesubalansuotas biogeninių medžiagų (labiausiai azoto ir fosforo) kiekis, sukelia eutrofikaciją, kurios metu vyksta pernelyg intensyvus dumblių ir fotosintezę atliekančių vandens augalų augimas. Priimantis teršalus telkinys yra užteršiamas, žūva dalis vandens gyvūnijos ir yra netinkamas naudoti pramonėje ar buityje [5, 6].

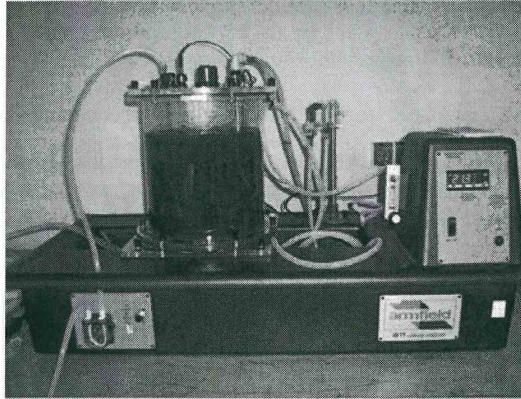
Vandens, užteršto azotu ir fosforu, valymo efektyvumas mažuose nuotekų valymo įrenginiuose yra ribotas. Biologinio nuotekų, užterštų fosforo junginiais, valymo rezultatas – perteklinis dumblas su dideliu fosforo kiekiu. Skaidantis dumblo dribsniams ir irstant ląstelėms, nemažas kiekis azoto, fosforo ir organinių perteklinio dumblo komponentų ištirpsta vandenyje [7].

Po nuotekų valymo susidaręs dumblas prieš galutinį pašalinimą turi būti stabilizuotas, sumažinant organikos, patogenų kiekį ir kvapų problemas. Plačiausiai naudojami stabilizavimo procesai yra aerobinis arba anaerobinis apdorojimas. Anaerobinis skaidymas yra pripažintas pasauliniu mastu kaip seniausias ir svarbiausias procesas dumblo stabilizavimui. Jis yra universalus didžiuosiuose nuotekų valymo įrenginiuose, kadangi galima išgauti didelius metano kiekius. Aerobinis skaidymas labiau tinkamas mažuose ar vidutinio dydžio nuotekų valymo įrenginiuose, kuriuose anaerobinis procesas yra neekonomiškas [8, 9].

Darbo tikslas: nustatyti bendrojo fosforo ir ortofosfatų koncentracijos kitimus nuotekose aerobinio dumblo stabilizavimo proceso metu.

### Tyrimų metodika

Dumblo ir nuotekų mišinys buvo paimtas iš Gindulių gyvenvietės mažųjų valymo įrenginių. Klaipėdos universiteto, Jūrų technikos fakulteto laboratorijoje buvo vykdomas dumblo stabilizavimo procesas, dumblo ir nuotekų mišinys buvo supiltas į aerobinio dumblo biodegradatoriaus aeracinį rezervuarą (1 pav.). Eksperimento metu buvo palaikoma pastovi 20°C temperatūra, aeracija paduodama iš apačios, tokiu būdu palaikant dumblą pakibusioje būsenoje.



1 pav. Aerobinis dumblo stabilizatorius

Tyrimas buvo vykdomas 10 parų. Kiekvieną dieną buvo fiksuojamos pH, ištirpusio deguonies koncentracijos, bei atlikti fosforo junginių tyrimai vandenyje pagal LAND 58-2003 metodiką. pH matavimai buvo atliekami pH metru, kurio markė Comark KM7000KIT 610-540, o ištirpęs deguonis fiksuojamas oksimetru Jenway 970. Organinės anglies koncentracija buvo nustatyta analizatoriumi SSM-5000A Shimadzu TOC-V<sub>CSH</sub>.

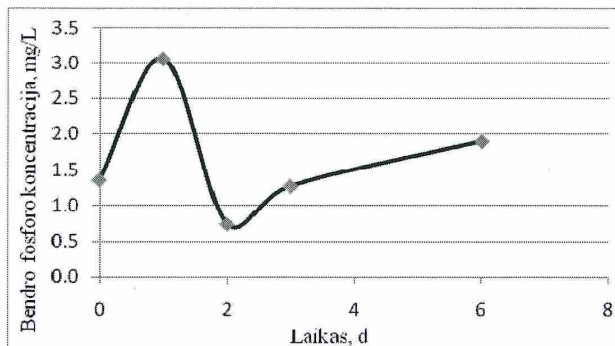
Ortofosfatų koncentracija vandenyje buvo nustatoma UV-VIS spektrofotometru W11. Ortofosfato jonai rūgščioje terpėje reaguoja su molibdato ir stibio jonais sudarydami stibio fosfomolibdato kompleksą. Šį kompleksą redukavus askorbo rūgštimi, susidaro intensyvios mėlynos spalvos molibdeno kompleksas. Ortofosfato koncentracija buvo nustatyta pamatuojant šio komplekso absorbciją, buvo naudojamas bangos ilgis 880nm [10].

Bendrojo fosforo kiekis vandenyje buvo nustatytas UV-VIS spektrofotometru W11. Mineralizuojant persulfatu didelė dalis organinių fosforo junginių paverčiami ortofosfatais. Jei reikalingas stipresnis apdorojimas, tada mineralizacijai naudojamos sieros ir azoto rūgštys. Oksidacija vartojant peroksodisulfatą nebus efektyvi, jei mėginyje yra daug organinių medžiagų, todėl bendrojo fosforo nustatymui vandenyje naudojome azoto ir sieros rūgštis [10].

### Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

Aerobinės stabilizacijos metu organinės medžiagos yra hidrolizuojamos ir paverčiamos į biodegraduojančias tirpias organines medžiagas, atpalaiduojant tokias maistingas medžiagas kaip amoniakas ir fosfatas. Tada tirpios organinės medžiagos paverčiamos į anglies dioksidą, vandenį ir aktyvią biomasę heterotrofinių bakterijų veiklos dėka [11].

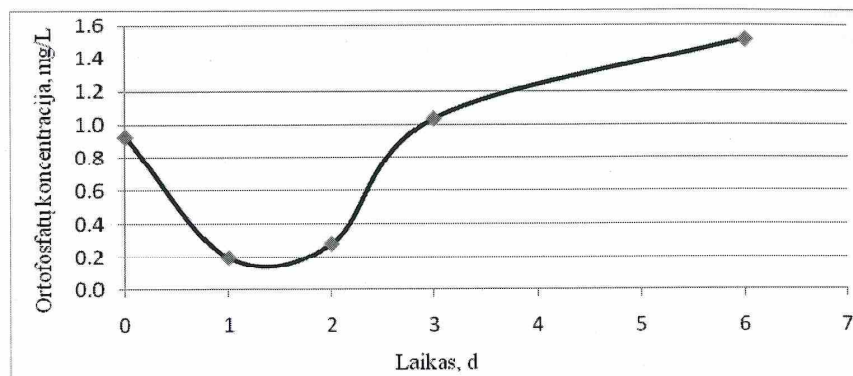
Pirmajame tyrimo etape, kuris tęsėsi 6 paras buvo gauti bendrojo fosforo ir ortofosfatų koncentracijų kitimai per laiką, kurie pateikti 2 ir 3 paveiksluose.



2 pav. Bendrojo fosforo koncentracijos kitimas per laiką dumblo nuotekose

Bendrojo fosforo koncentracijos kitimas vandenyje, vykstant aerobinei dumblo stabilizacijai, pavaizduotas 2 pav. Pastebime, kad per pirmas 2 dienas bendrojo fosforo koncentracija labai kito, tai galėjo turėti įtakos adaptacija prie aukštesnės temperatūros (+20°C). Aukštesnėje temperatūroje suaktyvėjo neveiklaus dumblo stabilizacijos procesas ir po pirmos dienos pastebime bendrojo fosforo koncentracijos padidėjimą vandenyje nuo 1,36 iki 3,036 mg/l. Per antrą dieną, stabilizacijos proceso metu padaugėjus tirpių organinių medžiagų kiekiui vandenyje ir esant tinkamai temperatūrai (+20°C), susidarė palankios sąlygos mikroorganizmų augimui, dėl šios priežasties po antros dienos įvyko staigus bendrojo fosforo koncentracijos sumažėjimas (nuo 3,036 iki 0,743 mg/l). Bendrojo fosforo kiekis pakito ir dėl hidrolizacijos proceso, kurio metu organinis fosforas virto į ortofosfatą (3 pav.). Pasibaigus adaptacijos periodui, nuo antros dienos bendrojo fosforo koncentracija vandenyje pastoviai didėjo.

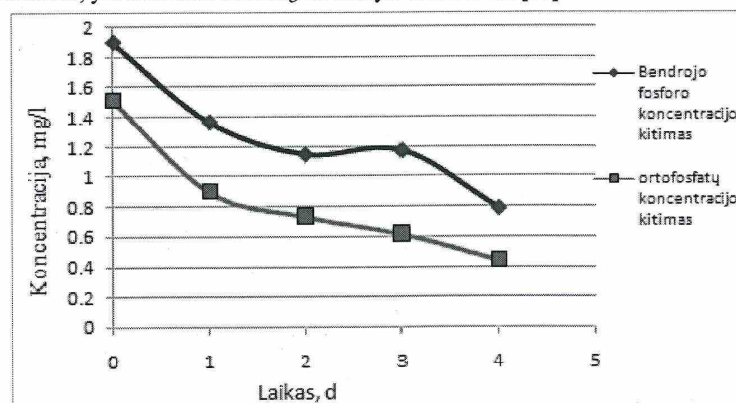
Aerobinėmis sąlygomis mikrobinių ląstelių viduje sukaupti produktai (polihidroksialkanai) yra oksiduojami, o to rezultatas – padidėjęs fosforo išsavinimas. Vandenyje esanti anglis yra panaudojama biomasės augimui ir polifosfatų formavimui [12].



3 pav. Ortofosfatų koncentracijos kitimas per laiką dumblo nuotekose

Ortofosfatų koncentracijos kitimas vandenyje, vykstant aerobinei dumblo stabilizacijai pavaizduotas 3 paveiksle. Po pirmos dienos ortofosfatų koncentracija sumažėjo nuo 0,927 iki 0,123 mg/l, kadangi paimtose nuotekose esant nedideliame kiekiui organinių medžiagų vyko fosforo išsavinimas ir naujos biomasės formavimas. Antrą dieną iširtas nežymus ortofosfatų kiekio padidėjimas. Šis kiekis buvo atpalaiduotas neaktyvaus dumblo ląstelių irimo metu ir hidrolizuojantis po pirmos paros susidariusiam organiniam fosforui, tačiau padidėjimas yra nedidelis, kadangi dalį ortofosfatų išsavinavo besiformuojantis naujas veiklusis dumblas. Kituose tyrimuose nuo 2 iki 6 paros ortofosfatų ir bendrojo fosforo koncentracija vandenyje pradėjo didėti (2 pav., 3 pav.). Kitimas įvyko dėl maistingų medžiagų trūkumo, antrąją dieną buvo nustatytas mažiausias organinės anglies kiekis per visą tyrimo laikotarpį – 15,58 mg/l (6 pav.).

Aktyvi biomasė gali žūti ar tapti neaktyvia. Visa biomasė gali patirti irimą, tačiau skirtingu greičiu įvairioms rūšims, susidarant tirpioms ir kietoms organinėms medžiagoms. Kietosios organinės medžiagos yra hidrolizuojamos į tirpias organines medžiagas, kurios gali būti panaudotos naujam aktyvios biomasės augimui. Gyvybingumo praradimo priežastis yra ta, kad negyva organinė biomasė ir kietųjų dalelių buvimas sumažina gyvybingų bakterijų skaičių kietųjų medžiagų masės vienetui. Biomasės praradimas, irimas, atsiranda dėl to, kad priaugusios biomasės kiekis, kuris susiformavo iš tirpaus substrato, yra mažesnis už kiekį, suskaidyto irimo metu [11].



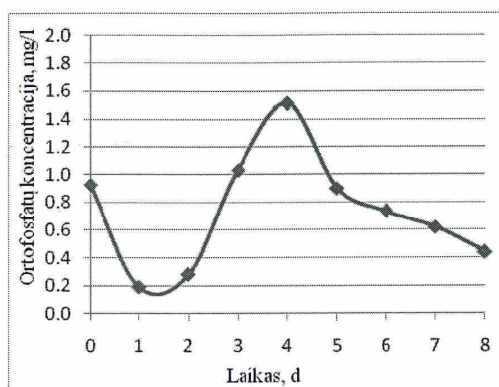
4 pav. Bendrojo fosforo ir ortofosfatų koncentracijų kitimai per laiką dumblo nuotekose

Antrajame tyrimų etape, kuris vyko su 6 dienas aeruotu dumblu, pastebimas bendro fosforo ir ortofosfatų koncentracijos mažėjimas, rezultatai pateikiami 4 paveiksle. Po 6 dienų vykusio stabilizacijos proceso vandenyje padidėjo maistinių medžiagų kiekis, irimo metu buvo atpalaiduoti fosfatai ir azoto junginiai į tiriamą vandenį, aplinkos sąlygos taip pat buvo palankios mikroorganizmų augimui ir biomasės sudarymui. pH stabilizatoriuje kito nežymiai, visa tyrimo periodą buvo pastovi silpnai šarminė terpė, pH kito nuo 8,54 iki 8,76. Besiformuojantis naujas dumblas įsisavino fosforą kaip energijos šaltinį. Šio proceso padarinys bendrojo fosforo ir ortofosfatų koncentracijų mažėjimas dumblo nuotekose.

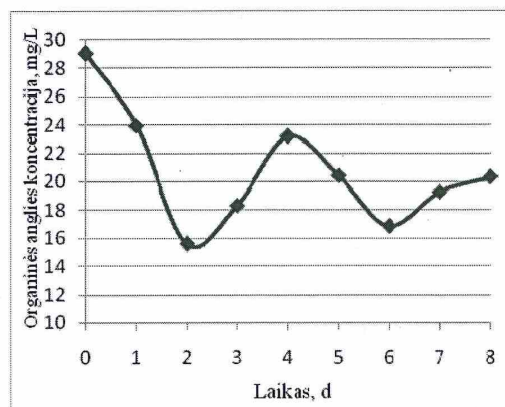
Veikliajame dumble nėra išskirta kuri nors specifinė bakterijų rūšis, kuri biologiškai šalintų fosfatus. Taip gali būti dėl to, kad fosfatų šalinimas yra bendras visoms bakterijoms, tiek kaip energijos šaltinis ir statybinė medžiaga [13].

Grupė bakterijų tokių kaip *Acinetobacter*, *Pseudomonas* ir *Candidatus accumulibacter* yra fosfatus akumuliuojančių organizmų atstovai. Aerobiškai fosfatus akumuliuojantys organizmai oksiduoja poli-β-hidroksialkanus, gaunama energija, reikalinga jų augimui, glikogeno pripildymui ir fosforo panaudojimui [14].

Stabilizavimo tvenkiniuose nuosėdinis fosforas yra jautrus aplinkos poveikiui (ypač pH ir  $E_h$ ). Silpname šarme (pH 7-8) pasiekama maksimali adsorbcija ir minimalus atpalaidavimas, o tai yra optimalus pH fosforo kaupimui [15].



5 pav. Ortofosfatų koncentracijų kitimai dumblo vandenyje per laiką



6 pav. Organinės anglies koncentracijos kitimas dumblo vandenyje per laiką

5 ir 6 paveiksluose pavaizduoti ortofosfatų ir organinės anglies koncentracijų kitimai per laiką. Veikliojo dumblo formavimui reikalingas C:P santykis 100:1. Pradinėse tiriamose nuotekose buvo apskaičiuotas C:P santykis 100:3,2. Pastebima, kad organinės anglies kiekis nuotekose yra 3,2 karto mažesnis už reikalingą pilnam fosforo pašalinimui, o taip pat, galima teigti, kad atsivežtame dumblo ir nuotekų mišinyje buvo pakankamas kiekis maisto medžiagų veikliojo dumblo formavimui ir fosforo kaupimui dumble. Šį procesą ir stebėjome per pirmas 2 tyrimo paras, kai organinės anglies ir ortofosfatų kiekis mažėjo (5, 6 pav.). Stabilizacijos proceso metu, nuo 2 iki 6 paros, irstant dumblo ląstelėms į nuotekas pateko anglies ir fosforo junginių, irimo procesas buvo efektyvesnis už atsinaujinančio veikliojo dumblo procesą, todėl pastebime organinės anglies ir ortofosfatų koncentracijų padidėjimą šiame laiko periode. Stabilizacijos metu atsinaujinus mikroorganizmų augimui reikalingai anglies koncentracijai prasidėjo ortofosfatų fiksavimas ląstelių viduje.

Po tinkamo pirminio valymo nuotekos apdorojamos biologiniu būdu, kur organinės medžiagos biodegraduoja dalyvaujant mikroorganizmams. Biologiniam valymui azoto ir fosforo koncentracijos santykiu 5:1 yra rekomenduojamos biomasės augimo sąlygoms sudaryti [13].

## Išvados

1. Vykdamas aerobinį dumblo stabilizavimą prie 20 °C temperatūros, ląstelių irimas ir skaidymasis prasideda antrąją parą, todėl dumblo nuotekose padidėja ne tik organinės anglies, bet ir bendrojo fosforo ir ortofosfatų koncentracijos.
2. Po stabilizacijos proceso vandenyje padidėjo maisto medžiagų kiekis, dėl to pradėjo formuotis naujas veiklusis dumblas, kuris pasisavino fosforo junginius ir nuo 6 paros pastebimas fosforo junginių mažėjimas.
3. Ištyrus organinės anglies ir ortofosfatų santykį nuotekose po perteklinio dumblo biodegradacijos gavome daugiau kaip 3 kartus didesnes ortofosfatų koncentracijas negu rekomenduojamos. Toks nesubalansuotas biogeninių medžiagų kiekis neturėtų būti išleidžiamas į atvirus vandens telkinius.

## Literatūros sąrašas

1. Babatunde A.O. 2010. Equilibrium and kinetic analysis of phosphorus adsorption from aqueous solution using waste alum sludge. *Journal of hazardous materials*. 184, pp. 746-752.
2. Tao X. 2007. Releasing characteristics of phosphorus and other substances during thermal treatment of excess sludge. *Environmental science*. 19, pp. 1153-1158.

3. Sincero A. P., Sincero G. A. 2003. Physical – chemical treatment of water and wastewater. London.
4. Watanabe Y., Tadano T. et al. 2000. Chemical water and wastewater treatment VI: proceedings of the 9<sup>th</sup> Gothenburg Symposium 2000, October 02-04, Istanbul, Turkey. Berlin: Springer.
5. Chen Y. 2005. Enhanced phosphorus biological removal from wastewater – effect of microorganism acclimatization with different ratios of short – chain fatty acids mixture. *Biochemical engineering journal*. 27, pp. 24-32.
6. Cloete T. E. 2001. The role of extracellular exopolymers in the removal of phosphorus from activated sludge. *Elsevier science*. 35(15), pp. 3595-3598.
7. Abegglen Ch. 2008. Biological nutrient removal in small-scale MBR treating household wastewater. *Water research*. 42, pp. 338-346.
8. Liu S. 2012. The one-stage autothermal thermophilic aerobic digestion for sewage sludge treatment: Stabilization process and mechanism. *Bioresource technology*. 104, pp. 266–273.
9. Song L. J. 2010. Enhancement of waste activated sludge aerobic digestion by electrochemical pre-treatment. *Water research*. 44, pp. 4371-4378.
10. LAND 58-2003. Vandens kokybė. Fosforo nustatymas. Spektrometrinis metodas, vartojant amonio molibdatą. 2003. Įsakymas Nr. 624.
11. Grady C. P. Leslie. 1999. Biological wastewater treatment. New York: Marcel Dekker.
12. Casey T. J. 1997. Unit Treatment Processes in Water and Wastewater Engineering. New York.
13. Chowdhury P. 2010. Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. *Bioresource technology*. 101, pp. 439-449.
14. Wang D. 2008. Biological phosphorus removal in sequencing batch reactor with single-stage oxic process. *Bioresource technology*. 99, pp. 5466-5473.
15. Peng J. 2007. Adsorption and release of phosphorus in surface sediment of a wastewater stabilization pond. *Ecological engineering*. 31, pp. 92-97.