

Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Kar
MISKOLCI EGYETEM MŰSZAKI FÖLDTUDOMÁNYI KAR
NYERSANYAGELŐKÉSZÍTÉSI ÉS KÖRNYEZETI
ELJÁRÁSTECHNIKAI INTÉZET

Biogáz előállítási kísérleti vizsgálat nemesített amaránt növényből

TDK

Szerző: Szaszák Adrienn Környezetmérnök BSc
Konzulensek: Dr. Bokányi Ljudmilla egyetemi docens
Varga Terézia Erzsébet tudományos segédmunkatárs

Miskolc, 2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Az amaránt.....	2
2.1. Az amaránt rendszertani helye, származása, külső jegyei	2
2.2. Az amaránt termesztése	3
2.3. Az amaránt felhasználása.....	4
3. A biogáz.....	5
3.1. A biogáz története	5
3.2. A biogáz előállítás alapanyagai	6
3.3. A biogáz előállítás folyamatai	6
3.3.1. Hidrolitikus folyamatkör	7
3.3.2. Acetogén folyamat	8
3.3.3. Metanogenezis.....	8
3.3.4. A mikroorganizmusok együttműködése.....	8
3.4. A biogáz előállításának eljárástechnikai paraméterei	9
3.4.1. Nitrogén és szén arány	9
3.4.2. Oxigén jelenléte.....	9
3.4.3. Hidrogén-ion koncentráció.....	9
3.4.4. Nedvességtartalom	10
3.4.5. Hőmérséklet	10
3.4.6. Szemcseméret.....	10
3.4.7. Gátlóanyagok	10
3.5. A biogáztermelés végtermékeinek felhasználása.....	11
4. Cellulóz.....	12
4.1. A cellulóz molekula felépítése.....	12
4.2. A cellulóz molekula előaktiválása hidrolízishez.....	13
5. Labor kísérletek	15
5.1. Elsődleges biogáz vizsgálat amarántból	15
5.1.1. A minta előkészítése.....	15
5.1.2. Biogáz vizsgálat	18
5.2. Biogáz hozam növelésének vizsgálata nedves őrléssel	20
5.2.1. Minta előkészítése és alapvizsgálatai	21
5.2.2. Őrlési kísérletek.....	23

5.2.3. Biogáz vizsgálata az őrlést követően	29
5.3. Összefoglalás	35
6. Köszönetnyilvánítás	36
7. Felhasznált irodalom	37
8. Mellékletek	40
Melléklet 1. – Retsch vágómalommal aprított amaránt szemcseeloszlása	40
Melléklet 2. – Őrlési kísérletek utáni szemcseeloszlások	40
Melléklet 3. – Amaránt sűrűségének mérése fém piknométerrel	42
Melléklet 4. - A keverőmalom energiafelvétele, és a szuszpenzió hőmérsékletváltozása az őrlési idő függvényében	43
Melléklet 5. - Elsődleges biogáz-előállítási kísérlet gázhozamai	43
Melléklet 6.- 10 perces keverőmalmi tartózkodás utáni biogázhozamok	44
Melléklet 7.- 20 perces keverőmalmi tartózkodási idő utáni biogáz előállítási kísérlet ..	49
Melléklet 8.- 30 perces keverőmalmi tartózkodási idő utáni biogáz előállítási kísérlet ..	51

1. Bevezetés

Napjaink egyik fontos feladatává vált a megújuló energia termelésének kutatása és felhasználási arányának növelése. A Föld népessége folyamatosan nő, és a társadalom fejlődéséhez energiát igényel, melyet még napjainkban is főleg a fosszilis energiahordozókból nyer. A Földünk készletei végesek, bár egyre több új technológia nyert teret a fosszilis energiahordozók tökéletesebb kinyerésére a rezervoárok kutatásra, de fontos, hogy nagyobb teret engedjünk a megújuló energiahordozóknak és növeljük felhasználásuk arányát, ezzel elősegítve környezetünk megővését és a fenntartható fejlődést. A legfontosabb megújuló energiaforrások a nap, a szél, a víz, a geotermikus energia és a biomassa.

Az egyik lehetőség a megújuló energiák használatára a növények által megkötött Napból származó energia felszabadítása. Ez történhet aerob, vagy anaerob lebontó szervezetek által. Az anaerob fermentáció során keletkező gázt, biogáznak nevezzük. Ez a gáz főként metánból és szén-dioxidból áll. A gáz metán része magas fűtőértékű, a földgázzal hasonló módokon felhasználható. A szén-dioxid pedig nem jelent többletterhelést a környezet számára, mivel a Föld szén-körforgásának része. A növényi energia felszabadítása így már nem csak táplálékként való elfogyasztásuk során oldható meg. Jelen dolgozatomban az amaránt növény biogáz célú hasznosításának lehetőségeit kívánom bemutatni. A növény magját és levelét takarmányozási és élelmezési célokra egyaránt felhasználják, de a növény szárrésze mindeztáig felhasználatlan maradt, és táplálékként nem hasznosítható, ezért energetikai célokra való alkalmazását vizsgáljuk.

A szár szerkezete főleg cellulóz makromolekulákból áll, melynek lebontása, minden konverziónál - legyen szó alkoholos vagy aerob bontásról-, nehézségekbe ütközik, a cellulóz kimagaslóan ellenálló szerkezete miatt. Kísérleteket végeztünk, melyek célja, megvizsgálni, hogy mechanikai módszerrel végzett előaktiválás során mennyire lehet elősegíteni a cellulóz biológiai úton való lebontását. A kísérletek során a növényt keverőmalomban őröltük, a cellulóz szerkezet roncsolásának érdekében, majd biogáz-termelési laboratóriumi kísérleteket végeztünk, hogy ennek megfelelően levonhassuk a következtetéseinket.

2. Az amaránt

2.1. Az amaránt rendszertani helye, származása, külső jegyei

A zárvatermők (Magnoliophyta) törzsébe, a valódi kétszikűek (Eudicots) csoportjába, a Core eudicots kládba, a Szegfűvirágúak rendjébe (Centrospermae), a Disznóparéjfélék családba (Amarantaceae) és az *Amaranthus* nemzetségbe tartozó növény. Eredetileg Afrika és Amerika szubtrópusi, trópusi tájain honosak, de kozmopolita, ruderalis növények, így Európában is könnyen megtelepedtek a 18. század folyamán. A növény megélte az ősi inka kultúra felemelkedését és bukását. Már öt-hatezer éve kenyérgabonaként termesztették, és vallási rituálék szerves része volt, ez a tény okozta az eltűnését is. Az európai hódítók betiltották termesztését, így az amaránt csak az eldugott völgyekben maradhatott fent. Az 1970-es években találták rá és kezdték el nemesítését amerikai kutatók. Hazánkban tizenöt éve kezdődhetett el termesztése. Mivel a növény alapvetően a meleg éghajlathoz alkalmazkodott, ezért jellemző rájuk a C4-es típusú fotoszintézis, mely azt jelenti, hogy a szén-dioxid megkötés útja eltér a Calvin-ciklustól. A szén-dioxid először négy szénatomos szerves savakban kötődik meg, majd ezt a hüvelyparenchima-sejtek kloroplasztisaiba szállítják, ahol a CO₂ felszabadul, és RuBisCO (Ribulóz-1,5-bifoszfát karboxiláz oxigenáz) segítségével fixálódik újra. A fotoszintézis ezen típusa hatékonyabb, mint a C3-as a meleg, jól megvilágított területeken. Európában csak egy változata és egy alfaja tekinthető őshonosnak: a cigány disznóparéj (*A. graecizans* var. *sylvestris*) és a zöld disznóparéj (*A. blitum* ssp. *ascendens*)[1].

A család fajainak száma megközelíti az ezret. A legtöbb disznóparéj egyházi növény, általában lágyszárúak, levélállásuk szórt, párla nélküli levelekkel. Eglakiak, a csoport általános virágképlete: $P_{3-5} A_3$ és $P_{3-5} G_{(2-3)}$, ami azt jelenti, hogy 3-5 lepellevél és három porzója van, illetve a magház felső állású, ebből következik, hogy a növény toktermést hoz. Szélporzásúak, így gyakori a kereszteződés, az egyes fajok igen változékonyak, megkülönböztetésük nehézkes. A virágai eltérő színűek lehetnek, a magyarországi fajtaikat termés morfológiai bélyeg vagy a nővirágok alaktana alapján különböztethetjük meg [2].

Az *Amaranthus* nemzetség két nagyobb csoportra oszthatóak:

- *Amaranthothypus*: a szekcióban lévő fajok virágzata hosszú, tömött, szétterülő álfüzérben áll. A virágok öt-tagúak, a toktermés leváló kupakkal nyílik. Ebbe a csoportba a vetési és ruderalis gyomok, illetve a kivadulásra hajlamos dísnövények tartoznak.

- Blitopsis: a tagok levélhóonalji virágcsomókat viselnek. A virágok három-tagúak, a termés egy része nem nyílik fel. A szekció fajai szántóföldi és ruderalis gyomtársulások alkotói [3].

A fajok nagy részét gyomnövénynek tekintik, de akadnak közöttük nemesített változatok, melyeket esztétikai vagy élelmezési céllal ültetnek, sőt kozmetikai célokra is alkalmazhatóak a magjából nyert anyagok.

Disznővényként elterjedt a piros disznóparéj (*A. hypochondriacus*), mivel mérete és színe is szemet gyönyörködtető. A bordó színt a sejtekben felhalmozódó betacián okozza. A szőrös disznóparéj (*A. retroflexus*) Amerikában őshonos, a XVIII. század folyamán lett behurcolva Magyarországra. Nagyon gyorsan terjeszkedő növény, mára az ország egyik legelterjedtebb gyomfaja, főleg a kapáskultúrákra jellemző. Az elmúlt évtizedekben való még agresszívebb terjedését a vegyszeres gyomirtó szerekre kialakult rezisztens biotípusoknak köszönheti, illetve, mivel kedveli a nitrogénben dús talajokat, a túltrágyázás is elősegíti a térhódítását. A növény sűrűn szőrös-molyhos. A levele tojásdad-rombos. A nemzetség egyetlen ismert faja sem mérgező, így a világon több helyen ételek alapanyagaként, sőt az amerikai őslakosok gyógyszerként is használják. A levele oxálsavakat tartalmaz, illetve nitrátban bővelkedő talaj esetén nitrátokat is. [4]

2.2 Az amaránt termesztése

Az amaránt nem igényel különleges termesztési körülményeket, kivéve a magas évi hő-összeget, illetve a lehetőleg gyommentes környezetet, mivel gyenge a kompetitív képessége a gyomnövényekkel szemben. A cukorrépához hasonló magágy kialakítás szükséges számára, vagyis aprómorzsás, kellően tömör, gyommentes. Mivel melegigényes növény, vetésére április végén, május elején kerül sor. 50 növény/m² sűrűségben érdemes ültetni, mivel így lesz megfelelő a gyomelnyomó képessége. A vetőmag mennyisége 500g/ha. Az amarántnak nem ismert kártevője vagy gombabetegsége és gyomok közül is csak a fehér libatop (*Chenopodium album*), illetve a szőrös disznóparéj (*Amaranthus retroflexus*) jelent rá veszélyt, de a megfelelő sorköz kialakítása és ezek mechanikai úton való irtása elegendő védelmet jelent. Betakarítására október végén kerülhet sor, ha a virágzat már barnás árnyalatot öltött, levelei elszáradtak. Az elért maximális hozam 150 t sz.a./ha, a gyakorlatban ennél 20-30%-kal alacsonyabb értékre számíthatunk. Az átlagos

szárazanyaghozam 65 t sz.a./ha [5]. A betakarítás után 12-24 órával a magok szárítására van szükség (40°C-on), különben befüllednek [6].

2.3. Az amaránt felhasználása

A mag szárazanyagtartalma 12,6-18% fehérjéből, 5-8% zsírból, 60-65% szénhidrátból és 3-5% elemi rostból áll [7]. A mag gazdag lizinben és kén tartalmú aminosavakban, olaja pedig telítetlen zsírsavakban, a szkvalén tartalma jelentős (5-6%). A talaj feletti rész tápértéke a növény fejlettségi fokától függ. Az elemi fehérje szintje 16,3 és 29,5% között változik, a nyers-rost tartalom 11, 1 és 24,4 % között mozog, a zsír 2-3 %-ban van jelen a hamutartalom 13,1 és 17,8 % között várható a száraz anyagra számítva [7].

A magja manapság egyre divatosabb ételismiszer. Pattogatott változata müzlihez keverve, sütőipari termékekben, levesekben, salátákban, töltelék és panír alapanyagként is megállja helyét. A magból készült liszt a búzaliszt helyett, vagy azzal keverve felhasználható. A növény levele salátaként, főzelékekben fogyasztható.

A magban található szkvalánt ($C_{30}H_{50}$) kozmetikai termékekhez nyerhetik ki, ami a bőr zsírrétegének egyik fő komponense, és instabilitása miatt gyorsan szkvalénné ($C_{30}H_{62}$) alakul át.

Mint látható az amaránt magja és levele több célra is alkalmas, de a betakarítás során a növény szárát sem ételismiszeripari, sem más célokra nem tudták eddig alkalmazni, így ez jelentős zöld-hulladékképződéssel kísért a növény termesztését, így szükségszerűvé vált a szár hasznosításának kikísérletezése is.

3. A biogáz

A biogáz a szerves anyagok anaerob körülmények közötti bomlása során képződő gázelegy, mely 50-70% metánt, 28-48% szén-dioxidot és 1-2 % egyéb gázt tartalmaz [8]. A fűtőértéke kb. 20-24 MJ/m³ [9] .

3.1. A biogáz története

A biogáz nem az ember találmánya, hanem a szerves anyag megjelenésével együtt jelent meg. Hiszen, ha felépülés van akkor megjelenik az ellentétes erő a lebomlás is, s míg a szerves anyagok felépítéséhez energiát kell befektetni - mint a Nap energia a fotoszintézis során-, a lebontás energia-felszabadulással jár.

Felhasználása több évezredes múltra tekint vissza. Írásos emlékek találhatóak fürdővíz melegítésre való felhasználásáról az időszámításunk előtti XVI. századi Perzsiában és a X. századi Asszíriában [10].

A felfedezése Shirley nevéhez köthető, aki 1677-ben fedezte fel a mocsárgázt [8]. Volta 1776-ban az észak-itáliai tavaknál fejlődő mocsárgázok vizsgálatakor megállapította, hogy a fejlődő elegy éghető. 1804-ben Dalton kimutatta a metánt, 1821-ben Avogadro meghatározta a képletét. 1884-ben Pasteur a gáz keletkezését mikrobákhoz kötötte [8, 9].

Az első biogáztelepet a XIX. században Indiában egy lepratelepen helyezték üzembe. Először világításra, majd elektromos áram előállítására használták a keletkezett gázt. 1920-tól elkezdték a szennyvíziszapok anaerob erjesztését, melyből biogázt nyertek. Ma sok nagyobb szennyvíztisztítóműben van egy anaerob szakasz, ahol a gáz hőt és áramot termel. 1942-ben Ducellier és Ismann már mezőgazdasági hulladékokból állított elő biogázt kétütemű fermentációs módszerükkel [8, 9]. A második világháború után a mezőgazdasági hulladékok kerültek előtérbe a biogáz előállításában, Dr. Walter Eggersglüß mutatott rá, hogy a biogáztermelés után megmaradt iszap alkalmas trágyázásra. Az 1955 körüli kőolaj túlkínálat hatására csökkent a biogázelőállítás, a biogázüzemek egy része leállt, az újbóli fellendülést az olajválság (1972-1973) hozta, amikor rá kellett döbbernünk, hogy a Föld fosszilis energiakészletei végesek. A kutatók és szakemberek olyan energiaforrások után kezdtek kutatni, melyek nem merülnek ki gyorsan, viszonylag állandó a mennyiségük és könnyen hozzáférhetőek. A biogáz egyszerre több követelménynek is megfelel: könnyen kezelhető, segíti a hulladékok csökkentését [11]. A

mikrobiológia fejlődésével egyre több ismeretet kapunk a képződés menetéről, így egyre hatékonyabban tudjuk azt szabályozni, fokozni a termelőképeséget.

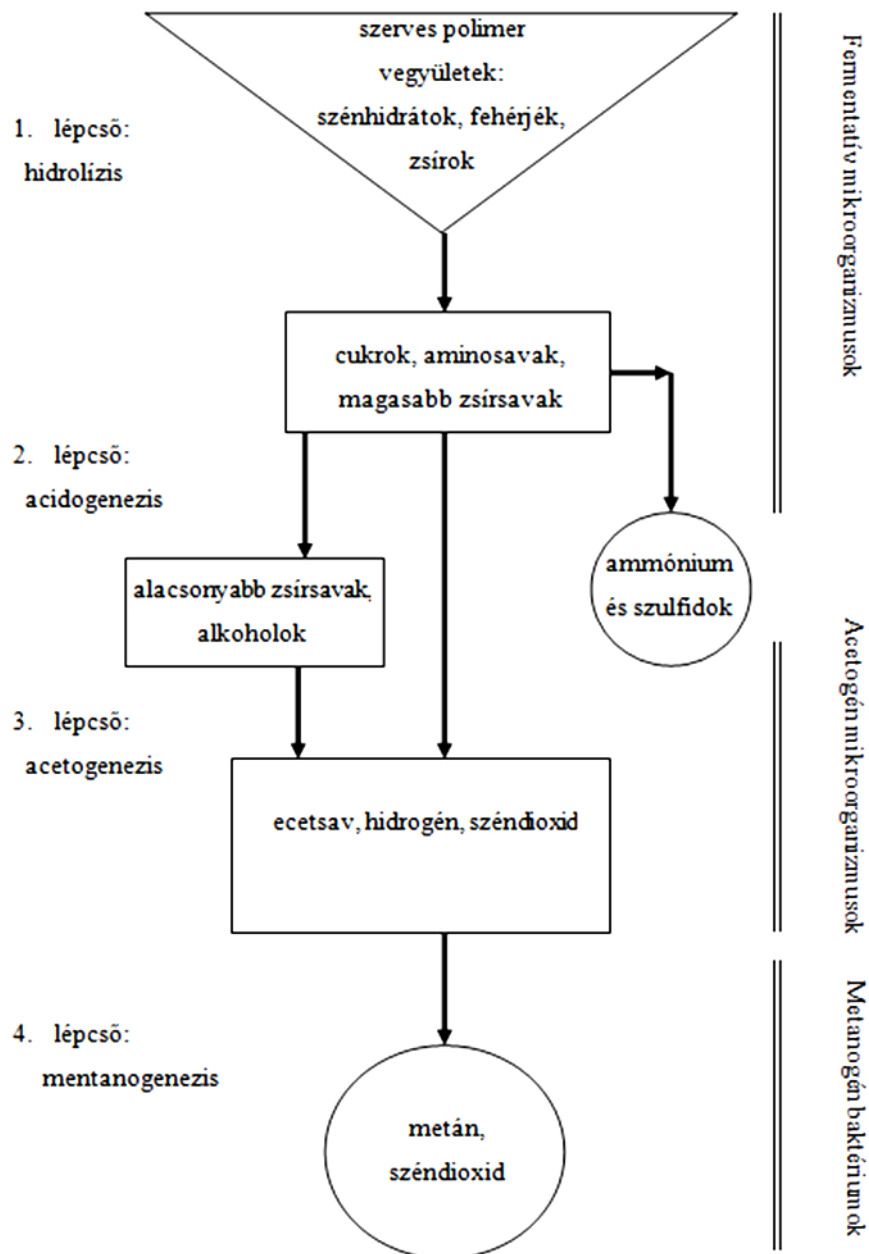
3.2. A biogáz előállítás alapanyagai

A szerves anyagok alapvetően azonos anyagokból épülnek fel: szénhidrátokból, zsírokból és fehérjékből. Ezek mindegyike anaerob körülmények között, mikrobiológiai úton bontható szén-dioxiddá és metánná. Tehát bármely növényi vagy állati szerves anyag, vagy az élőlények anyagcseretermékei elvileg alkalmasak lehetnek fermentációs bontásra. Általában igaz, hogy a szilárd, erős szerkezetű, strukturált anyagok, mint a fa-és cserjehulladék jobban alkalmas aerob körülmények közötti bontásra, komposztálásra; míg a nagy nedvességtartalmú, hígabb anyagoknál, mint a trágya, ételmaradék, zsírok, az anaerob erjesztés alkalmazható jobban. Az alapanyag szárazanyagtartalma befolyásolja, hogy mely eljárás kerül alkalmazásra. A biogázgyártás 5-15 % között kedvező, a komposztálásnál 40-60% közötti szárazanyag-tartalom az ideális.

A biogáz-előállítás céljából azon szerves anyagoknak van jelentőségük, melyek élelmezési, takarmányozási szempontból nem hasznosíthatóak, így a háztartási, élelmiszeripari és mezőgazdasági hulladékok, istállótrágyák, az emberi és állati ürülék kerülhet hasznosításra [9].

3.3. A biogáz előállítás folyamatai

A biogáz mikrobiális metánfermentációs folyamat, tehát előállítását baktériumok és enzimek végzik el. Anaerob úton a természetben is végbemegy metánszintézissel járó folyamat. Metanogén baktériumok élnek természetes körülmények között mélytengerekben, mocsarakban, és állati bélrendszerben, elsősorban kérődzőknél. A biológiai úton történő metanogenezis három mikrobiológiai folyamatkörből áll, ezek a természetes körülmények között egymástól nem elválaszthatóak, a különböző baktériumtípusok összehangolt, szoros együttműködése jellemzi.



1. ábra- Anaerob lebontás lépései [9]

3.3.1. Hidrolitikus folyamatkör

A komplex, nagyméretű szerves anyagokat a mikroorganizmusok nem képesek felvenni, először kismolekulájú vegyületekké kell alakítani őket. Ezt a folyamatot a fakultatív és obligát anaerob baktériumok ektoenzimek kibocsátásával, hidrolízisen keresztül érik el. Ezek az enzimek a hidrolázok osztályába sorolhatóak, tehát víz segítségével hasítják fel a kötéseket. A polimerek feldarabolása után a baktériumok már képesek felvenni a keletkezett molekulákat (cukrok, aminosavak, zsírok) és azokat a sejten

belül tovább bontani a saját szintézisükhöz szükséges energia előállításához. A sejten belüli bontás során kisebb molekulák, szerves savak sói keletkeznek, melyeket a hidrolizáló mikroorganizmusok már nem képesek hasznosítani ezért kiválasztják a környezetükbe [8, 9].

3.3.2. Acetogén folyamat

Az előzőekben ismertetett módon a környezetbe jutott illó szerves savakat (ecetsav, propionsav, vajsav) és a megmaradt oligo- és monoszacharidokat, zsírsavakat és aminosavakat az acetogén mikroorganizmusok alakítják tovább acetáttá és hidrogénné. A hidrogén és az acetát is igen fontos az utolsó lépést, a metanogenezist létrehozó mikrobák számára [9].

3.3.3. Metanogenezis

A biogázfejlődés utolsó részfolyamata a metángáz előállítása. A metanogén szervezetek csak szigorúan anaerob környezetben tudnak működni, mivel a folyamathoz szükséges az alacsony redox potenciál. Az acetogén baktériumok által létrehozott acetátból metánt és szén-dioxidot állítanak elő, úgy, hogy a hidrogént használják a redukcióhoz. A metanogén mikroorganizmusok az Archaeák csoportjába tartoznak, melyek egy ősi fejlődési vonalhoz tartoznak. Életműködéseik eltérnek az általános baktériumoknál megismert mechanizmusoktól. Lassabban szaporodnak és különösen érzékenyek a környezetük változásaira [8].

3.3.4. A mikroorganizmusok együttműködése

A lebomlási lépésekben részt vevő mikroorganizmusok, főként az acetogének és metanogének szoros egymásrautaltságban élnek együtt. Az acetogének termelik a metanogenezishez szükséges hidrogént, így beállítják az alacsony redox-potenciált. De nem csak a metanogének függnek az acetogénektől, hanem ez a függőség kölcsönös, hiszen, ha az acetogének által termelt hidrogént nem használják fel a metánt előállító mikroorganizmusok, a környezetükben megnő a hidrogén koncentráció, és ez gátolja az acetogének életműködését, de a szerves savak felhalmozódása is a folyamat leállításához vezet. Kapcsolatuk szintropikus [8].

3.4. A biogáz előállításának eljárástechnikai paraméterei

3.4.1 Nitrogén és szén arány

A mikroorganizmusok szaporodása, csak akkor működőképes, ha sejtszintézisükhöz minden szükséges alkotó rendelkezésre áll. A szén mellett, a nitrogén is igen fontos építőeleme az anaerob baktériumoknak, így a rendelkezésre álló mennyisége, illetve szénhez való aránya meghatározza a szaporodás sebességét, ezen keresztül pedig a gáztermelést. Amennyiben túl nagy az N/C arány, akkor a baktériumtörzseknek nem áll rendelkezésére elég szénvegyület, melyek bontása révén nyerik az energiát a szintézishez, míg túl alacsony arány esetén a rendszer nitrogénhiányos lesz. A megfelelő arány 0,06-0,1 között mozog [9], ezen arány alatt a baktériumok fejlődése gátolt, a felső határ felett pedig beindulhat az ammónia képződése, mely a rendszert lúgossá téve korlátozza a baktérium szaporulatot. A minimális nitrogéntartalom $m_N/m_{SZ}=7$ mg/g, ahol m_N a nitrogén, m_{SZ} a szerves-anyag tömege [9].

3.4.2. Oxigén jelenléte

A metanogén közösségek életműködését erősen veszélyeztetik az olyan vegyületek, melyek képesek elektronelnyelésre. Ezek az anyagok kivonják az elektronokat a reakciósorból és gátolják a metánképződést. Az elsődleges ilyen anyag az oxigén. A metanogenezis leállítását leggyakrabban a rendszerbe került oxigén okozza. Az anaerob mikrobák jelentős része olyan enzimeket tartalmaz, melyek oxigénnel reagálva mérgező vegyületeket hoznak létre, melyek megölik a mikrobákat. Az oxigént csak igen csekély mennyiségben képesek elviselni az anaerob szervezetek. A vízben csak kevésbé oldódik az oxigén, így a betáplált vízzel ritkán jut be több oxigén, mint amennyit a mikrobák képesek elviselni [8].

3.4.3. Hidrogén-ion koncentráció

A metanogén mikroorganizmusok nagyon érzékenyek a sav koncentrációra. Az acetogén baktériumok annál gyorsabban fejlődnek, minél több szerves anyagot tartalmaz a szubsztrát, de ezt a fejlődést a metanogén Archaeák csak némi eltolódással követik, így előfordulhat, hogy az acetogén baktériumok túlszaporodása miatt a sav-bázis egyensúly felborul, a környezet elsavanyodik, ami meggátolja a metánképző baktériumok anyagcseréjét. Az optimális savkoncentráció 500-1500 mg/l (ecetsav), vagy 7,0-7,6 közötti pH-érték [9]. A baktériumok védelme érdekében a szerves anyagok adagolásakor fokozott

figyelmet kell tanúsítani, eleve savas alapanyagoknál pedig a pH növelése céljából mésztejet, nátrium-karbonát oldatot adagolni.

3.4.4. Nedvességtartalom

A mikroorganizmusok élettevékenységeihez és szaporodásához, illetve az enzimkatalikus reakciókhoz elengedhetetlen a víz, így ez egy kritikus tényezője a biogáz előállításnak. A 2% vagy az alatti szárazanyag-tartalmú alapanyagok biogáz termelése nem gazdaságos, a 8-12 % szárazanyag-tartalmú alapanyagokból folyékony-eljárással megfelelő mennyiségű biogáz állítható elő. A legmegfelelőbb szárazanyag-tartalom 12-16% lenne, ha a baktériumtörzsek számát és típusát egyszerűen és pontosan tudnánk szabályozni. A 20% felett már nem alkalmazható a folyékony eljárás, a száraz eljárás pedig nagyobb ürtartalmú berendezést igényel [11].

3.4.5. Hőmérséklet

Az anaerob bontás endoterm folyamat, a rendszer hőt igényel a működéséhez. Három eltérő tartományra oszthatjuk a biogáztermelést: a pszihrofil (10-25 °C), a mezofil (25-35 °C) és a termofil (49-60 °C). Az Arrhenius-egyenlet-hez köthető felismerés szerint a szobahőmérsékleten lezajló kémiai reakciók sebessége megkétszereződik, minden 10 °C-os hőmérsékletemeléskor. Ezt a mikroorganizmusok csak részben követik, de természetesen a termofil tartományban gyorsulnak a reakciók, gyorsul a gáztermelés. A termofil és mezofil tartományokban eltérő mikrobacsoportok működnek, de a reakcióutak és köztitermékek nem térnek el jelentősen. Az egyik fontos különbség, hogy a termofil tartományban csökken a propionsav- és vajsav-termelés, így a jellegzetes illat kevésbé érezhető [8].

3.4.6. Szemcseméret

A kisebb szemcseméret nagyobb fajlagos felületet jelent, így növeli a reakcióba bevonható felületet, a baktériumok és enzimeik könnyebben hozzáférhetnek a szerves anyagokhoz, így nőhet a folyamat hatásfoka. A biohulladékokat minél jobban fel kell aprítani, különben túl hosszú rothadási időt igényelnek.

3.4.7. Gátlóanyagok

Nagy koncentráció esetén a szerves savak, gyógyszerek, fertőtlenítők, alkáli-és alkáliföldfémek, nehézfémek, klórozott szénhidrogének gátolják, vagy meg is szüntethetik a rothadást. Ezen kívül az ammónia, a kén-hidrogén is mérgező a metanogén baktériumokra nézve [13].

3.5. A biogáztermelés végtermékeinek felhasználása

A biogáz összetételéből adódóan magas energiatartalommal rendelkezik, így felhasználása sokrétű lehet. Az előállítás helyén közvetlenül használhatják hő előállításra, vagy kombinált hő- és villamos-energia előállításra is. Tisztítva bevezethető az országos gázhálózatba, vagy motorok meghajtására, esetleg felhasználható mikro-gázturbinákba, üzemanyagcellákban [10]. A keletkezett szén-dioxid, mint a biogáztisztítás mellékterméke üvegházak szén-dioxid trágyázására használható [8].

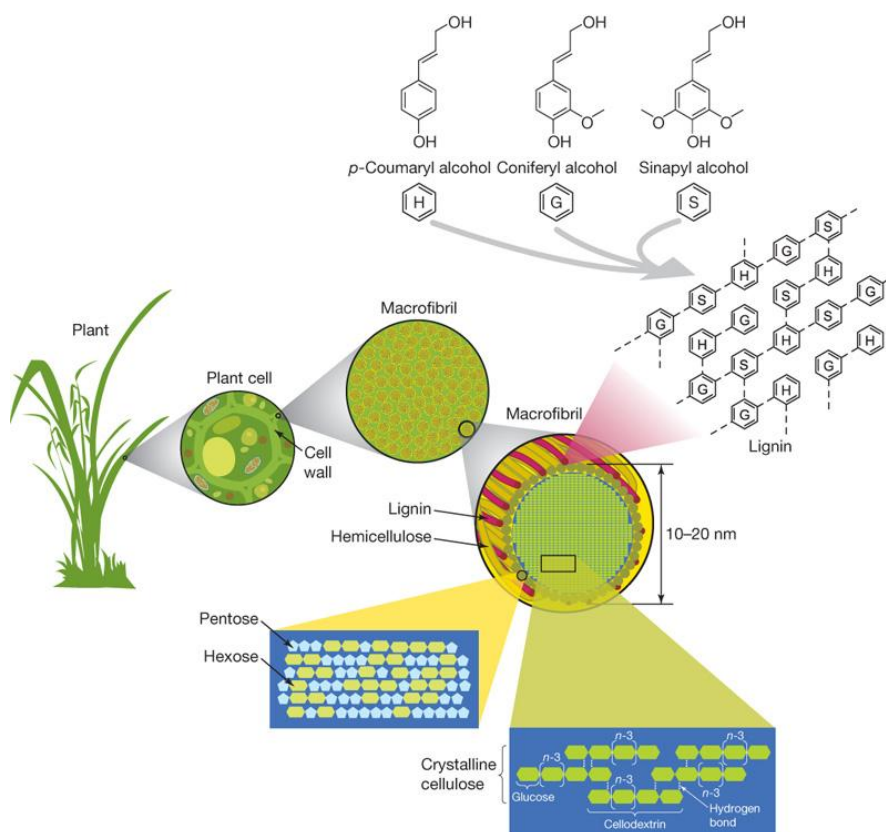
A növényi részekből történő biogáztermelés végeztével létrejön a kirothadt iszap, mely trágyázáshoz, talajjavításhoz használható. Az iszap tápanyagtartalma, víztartalma és humuszképző képessége igen magas, mivel a technológia során a bontás zárt rendszerben, tápanyagvesztés nélkül megy végbe, sőt a trágyázás hatékonysága is jobb, mint a nem fermentált anyagokkal, mivel a tápanyagok ásványi,- a növények számára könnyebben felvehető-, formában vannak jelen. Az iszap víztartalma megközelítheti a 95%-ot, így akár száraz talajok öntözésére is alkalmas lehet [11].

4. Cellulóz

Az általános növényi biomassza legnagyobb részt, majd 40 %-át cellulóz polimerek alkotják, így Földünk legelterjedtebb összetett szénhidrátja. A növényi sejt sejtfalának fő felépítője.

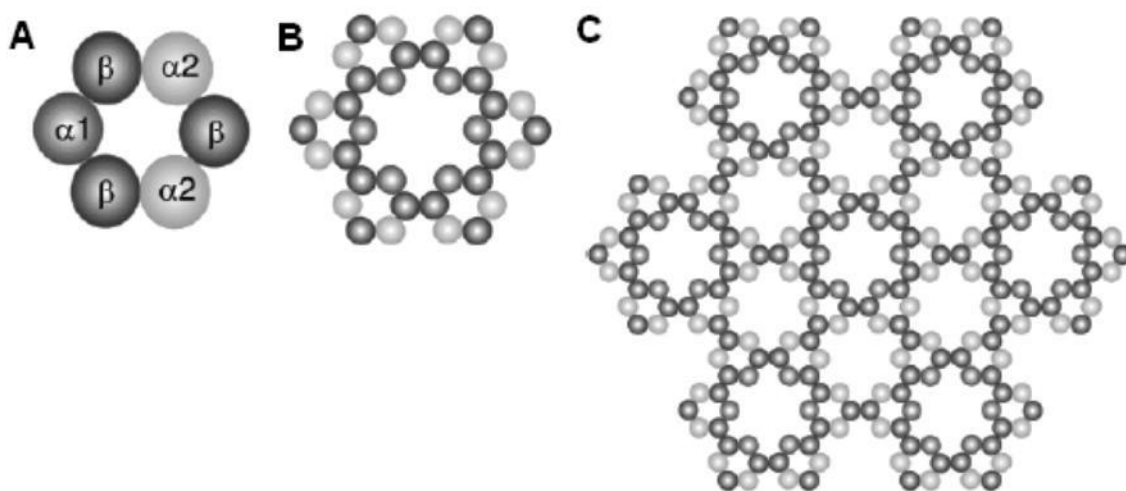
4.1. A cellulóz molekula felépítése

A cellulóz glükóz egységekből felépülő homopoliszacharid. A legkisebb ismétlődő egysége a cellobióz, mely, β -glükózok dimerje, közöttük β -glikozidos kötések jönnek létre, így a cellulóz el nem ágazó, lineáris β -(1 $\rightarrow$ 4) glükán. A láncon belül az egymás melletti egységek és két lánc között is kialakulnak hidrogénkötések, melyek rögzítik a molekula szerkezetét. Vízben oldhatatlan, kémiaiailag stabil és az enzimeknek viszonylag jól ellenáll.



2. ábra- A cellulóz felépítése (Genomics of cellulosic biofuels Edward M. Rubin *Nature* 454, 841-845(14 August 2008))

A sejten belül előállítás a cellulóz-szintetázok végzik, mely fehérjék három izoformában ismeretesek, ezek együttesen szintetizálják a 6 alegységből álló rozetta szerkezetet. (ld. 2. ábra [14]). A rozettákból hattagú gyűrű alakul ki, melyben minden szintetáz egy cellulóz mikroszál kialakításáért felelős, így alakítva ki a 36 mikrofibrillumból álló cellulóz rostot.



3. ábra- A cellulóz rostok felépítése [7]

A cellulóz roston belül kristályos és amorf régiók jelennek meg. A középén lévő hexagonális hat szál a tisztán kristályos régió, ezt körülöleli 12 szál részben kristályos szál, majd ezeket burkolja 18 részlegesen, vagy egyáltalán nem kristályos szál. A külső réteg képes kapcsolatot kialakítani a sejtfal többi felépítőjével, polimerekkel, hemicellulózokkal és pektinokkal.

4.2. A cellulóz molekula előaktiválása hidrolízishez

A növényi sejtfalban lévő cellulóz a mikroorganizmusok részére nehezen elérhető tápanyag, a különösen stabil, ellenálló felépítése miatt. A lignocellulózok hidrolízise első lépése a biogáz előállítási folyamatnak. Ugyanakkor ez a hidrolízis kis hatékonyságú az alapanyag előkészítése nélkül, mivel az ilyen szerkezetű anyagok igen ellenállónak bizonyulnak a bakteriális és enzimatis lebonthatással szemben.

Az előkészítési eljárásoknak több feltételt is teljesíteniük kell. Növelniük kell a cukrok képződését, vagy legalább annak későbbi, a hidrolízis során történő lehetőségét; kerülniük kell a szénhidrátok degradációját vagy elvesztését; nem szabad olyan melléktermékeket előállítani a folyamat során, mely később inhibitorként szerepelhet; gazdaságosnak kell lenniük [15].

Csoportosításuk a lezajló reakciók típusai alapján történik, így ismeretes: a fizikai (finom őrlés, durva őrlés, aprítás, sugárzás) a fizikai-kémiai (magas nyomású gőzölés, autohidrolízis, hidrotermolízis, nedves oxidáció), a kémia (lúgos, híg savas, oxidálószeres, szerves oldószeres), a biológiai és az elektromos előaktiválás, illetve ezek kombinációja [16]. Az eljárások közül egyik sem tekinthető kiemelkedően jónak vagy rossznak, mindegyiknek megvannak az előnyei és a hátrányai. A biogáz előállítása során használt baktériumok érzékenysége és az intézeti adottságok miatt a mechanikai előkészítést, azon belül pedig a nedves keverőmalmi őrlést részesítettük előnyben.

Az őrlés a kristályos anyag kötési energiájával szemben végzett munkának fogható fel. Célja a rendszer szabadenergiájának növelése, a szemcseméret csökkentése, s ezáltal a fajlagos felület növelése. Így az őrlemény reakcióképességének, aktivitásának növelése. Az őrlés során fellépő fizikai hatások változtatják az anyag kristályszerkezetét, ezáltal pedig kémiai változásokat is előidéznak. Tehát a keverőmalmi őrlés során az anyag mechanokémiai aktiváláson megy át [17]. A nedves őrlés előnyei közé sorolható, hogy míg fajlagos energiaigénye alacsonyabb, mint a száraz őrlésnek, addig fajlagos teljesítőképessége nagyobb [18], ezek mellett már az őrlés során hidrolitikus körülményeket biztosítunk vele.

A fizikai előaktiválási eljárások növelik a porozitást és a baktériumok számára hozzáférhető felületet, illetve csökkentik a polimerizáció fokát, a cellulóz kristályosságát. Ezen tulajdonságok módosításával alkalmasabbá teszik a szubsztrátot a későbbi enzimatisz hidrolízisre vagy biodegradálásra, illetve a kémiai vagy biológiai előkezelés hatékonyságát is növelheti.

A malomban való őrlés alkalmas a lignocellulózok eredeti ultrastruktúrájának és kristályossági fokának megváltoztatására. Sidiras és Kooukios mutatta meg, hogy a szalma elcukrosításának foka 50%-kal növelhető enyhe hidrolitikus körülmények között, a golyós malmozás hatására előállt kristályszerkezet redukció révén [19]. Bizonyított, hogy a kisebb szemcsék jobban bontottak biogáz előállítás során, de a méret csökkentés sokkal

hatásosabb lehet más előkezelésekkel kombinálva. Egy tanulmány szerint a rizs szalmájából való biogáz előállítás során a legmagasabb gázhozamot a durva őrlés, melegítés és az ammónia kezelés kombinációja hozta. Egy másik tanulmány szerint a szilárd települési hulladékoknál a durva őrlésnek nincs hatása mezofil, csak termofil körülmények között [19].

A mechanikai előkészítés hátránya a költségessége, melyet az szemcseméret-csökkentésének szükséges energia ára szab meg. A zöldhulladékok aprításának energiaigénye a végső szemcsemérettől és a biomassa őrlhetőségétől függ [20,21].

5. Labor kísérletek

Az amaránt növény magját az élelmiszeripar, az állat-takarmányozás és kozmetika-ipari használja, de a feldolgozás során a növény levele és szára mezőgazdasági hulladékként jelenik meg. Az így megmaradt növényi részek égetéssel hasznosíthatóak, ugyanakkor megvizsgáltam, egy alternatív energetikai hasznosítási lehetőségként a szár és levél biogáz leadó képességét laboratóriumi körülmények között.

Kísérleteimet a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet laboratóriumában végeztem. Az amaránt mintát, az Amaránt Innovációs Klaszter szállította a tanszékre. A vizsgálatok kiterjedtek a növény aprított, előkezeletlen változatának biogáz vizsgálatára, továbbá mechanikai előkezelést végeztem nedves keverőmalomban a biogáz-hozam fokozása céljából. Az alábbi fejezetekben bemutatásra kerülnek az elvégzett vizsgálatok és a mérési eredmények kiértékelései.

5.1. Elsődleges biogáz vizsgálat amarántból

Először a beérkezett amaránt minta gázleadó képességét határoztam meg. A minta előkészítését követően (aprítás) végeztem biogáz vizsgálatot statikus laboratóriumi berendezésben, termofil tartományban (54°C-on).

5.1.1. A minta előkészítése

Az amaránt növényt a mag eltávolítása után száraz formában, de természetes nagyságú állapotában kaptuk meg, (4. ábra) így az anaerob bomlás vizsgálatához előkészítési műveletekre volt szükség. Az előkészítés során a növényt 1mm-es szemcseméret alá aprítottuk. Első lépcsőben egy függőleges tengelyű vágómalommal (ld. 5. ábra), majd második lépcsőben Retsch SM 2000 (ld. 6. ábra) típusú malommal.



4. ábra- Laboratóriumba beérkezett amaránt minta



5. ábra- Függőleges tengelyű vágómalom

A minta először a Jászberényi Aprítógépgyárban készült függőleges tengelyű vágómalomra ($\varnothing 200 \times 100$) került feladásra, mely kivezetésénél 4 mm-es átmérőjű szitalappal került szabályozásra a malom által kiadott anyag szemcsemérete. A malomba az anyag beadagolása felülről történik. A garatban található egy törés, mely megakadályozza az anyag esetleges visszalökődését. A vágótérben egy függőleges tengelyű rotor forog, melyen három, egymáshoz képest 120° -ban álló kés található. A kivezető nyílás elé választható lyukméretű szitalapok helyezhetők. A malom főleg a rugalmas, szálas, képlékeny anyagok aprításához használható, így az amaránt növény aprítását is sikeresen végezte, de a szemcseméret csökkentése érdekében további gép használatára volt szükségünk.



6. ábra- Retsch SM 2000 típusú vágómalom

A függőleges tengelyű vágómalmon előaprított növényt a még kisebb szemcseméret elérése érdekében a Retsch Heavy-Duty Cutting Mill SM 2000-s vágómalomban tovább aprítottam 1 mm-es lyukátmérőjű szitát helyezve a vágótér aljára. Az adagolási rendszere kétfokozatú, a feladó garatból nem közvetlenül jut az anyag a vágótérbe, hanem előtte egy másik üregbe kerül. A vágótérben egy tengelyen hat tárcsa található, tárcsánként három egymáshoz képest 120 °-ban álló vágókés helyezkedik el, úgy, hogy a különböző tárcsán lévő kések nem egy sorban vannak.

5.1.2. Biogáz vizsgálat

A előbbiekben ismertetett előkészítés után vizsgáltuk a növény biogáz leadó képességét laboratóriumi statikus berendezésben (ld. 7. ábra).

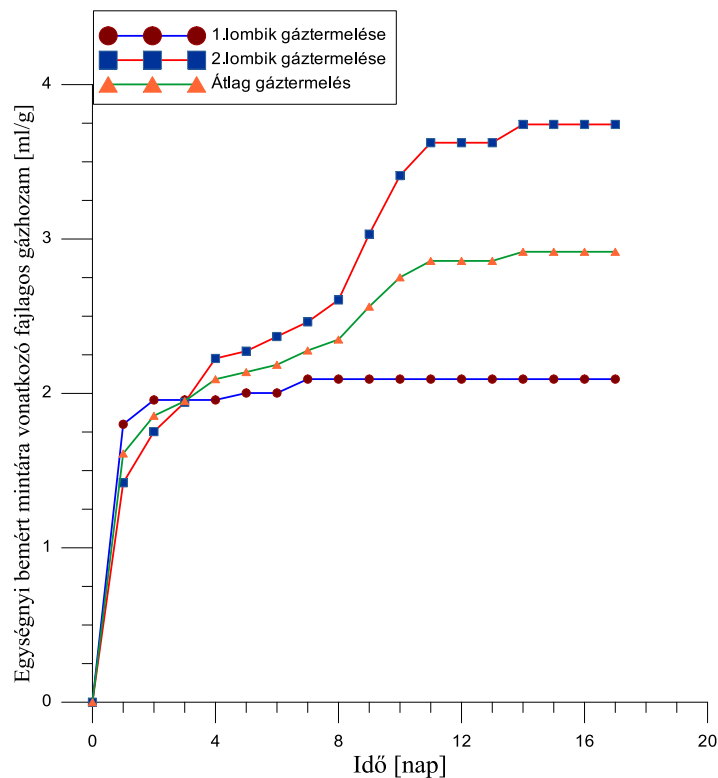


7. ábra- A vizsgálatokhoz alkalmazott statikus laboratóriumi berendezés

A kísérlet során párhuzamos mérést végeztem. Az Erlenmeyer lombikokba 200 ml amaránt minta, 400 ml víz és 5 g szarvasmarha trágya került bemérésre, majd a lombikokat csatlakoztattuk a kénsavas telített sóoldatot tartalmazó gázmennyiség-mérő egységhez, illetve a lombikok külsejét alufóliával borítottuk a fénymentes környezet biztosításához. Ezt követően a lombikokat 54 °C-os vízfürdőbe helyeztük. A képződő biogáz mennyiségét térfogat-kiszorítás útján határoztuk meg, napi rendszerességgel. A kapott eredményekből meghatároztuk a gázképződés kinetikáját, illetve a fajlagos gázhozamot.

5.1.2.2. Eredmények

A keletkező biogáz mennyiségét naponta, azonos időkből olvastuk le a gázmennyiség-mérő készülékekről, ezeket az adatokat folyamatosan vezettük. A napi leolvasott mennyiségeket kumuláltuk, majd visszaszámítottuk őket a bemért növényi minta tömegére. Az alábbi diagramon a kapott eredmények láthatóak.



8. ábra- Az aprított amaránt mintából képződő, a bémért minta tömegére vonatkoztatott kumulált fajlagos gázhozam értékei az idő függvényében

A mérés 17 napig tartott, miután a gázhozam igen csekélynek adódott és a termelés az első lombiknál a nyolcadik, a második lombiknál a tizenötödik napon leállt. Két lombikban párhuzamos méréseket folytattunk, az ezekből számított eredmények és átlaguk került ábrázolásra a fenti ábrán. Inokulumként szarvasmarha trágyát használtunk, a gáztermelés első napjaiban valószínűleg ennek a bomlása teszi ki a leadott gázmennyiség jelentős részét. A második lombikban 142,2 ml gáz termelődött a vizsgált időszak végéig, ami a bémért anyag tömegére vonatkoztatva 3,7 ml/g-ot jelent. Az első lombikban a vizsgálat végéig csupán 83,7 ml biogáz fejlődött, mely a bémért anyagra vonatkoztatva 2,1 ml/g-os értéket ad. Így az átlag kumulált érték 2,9 ml/g-nak adódott.

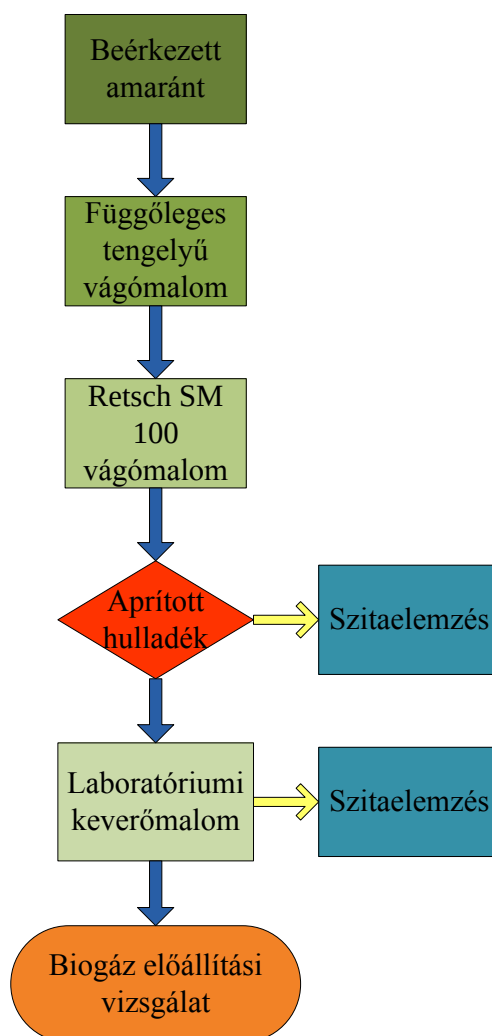
A termelt gázmennyiség nagyon alacsony, ez valószínűleg a növény cellulózos szerkezetének, illetve az laborba beérkezett minta szárazságának köszönhető. A magasabb gázhozam elérése érdekében a növényi sejtfal cellulózos szerkezetét roncsolni kell, hogy a hidrolízis és az anaerob lebontás további lépései végbe mehessenek.

5.2. Biogáz hozam növelésének vizsgálata nedves őrléssel

Mivel az amaránt növény szára cellulózban és ligninben gazdag (cellulóz 31,9%, lignin 26,5% [22]), ezért a hidrolizáló baktériumok nehezen tudják megkezdeni a bontását. A cellulózrost a hidrogén- és kovalens-kötései és a szerkezeti felépítése miatt egy nagyon stabil homopoliszacharid, de a természetben olyan nagy mennyiségben van jelen, hogy felhasználásától nem lehet eltekinteni. Az anaerob bonthatóság növelése érdekében az anyag cellulóz és lignintartalma miatt, előkezelést igényel, mely történhet termikusan, kémiai- vagy mechanikai úton. Jelen esetben a kémiai szerekkel való szerkezetroncsolást a baktériumok védelme érdekében nem alkalmazhatjuk. A mechanikai roncsolást nedves keverőmalmi őrléssel kívántuk elérni. A kísérletek során az aprított amaránt mintából szuszpenziót állítottunk elő, majd ezt a tanszéki keverőmalomba helyeztük eltérő őrlési időket alkalmazva, később a keletkezett szuszpenziókon - laboratóriumi biogáz előállítási kísérletek révén- vizsgáltuk az előaktivizálás sikerességét.

5.2.1. Minta előkészítése és alapvizsgálatai

A további vizsgálatok előtt a mintát újra előkészítettem az alábbiak (10.ábra) szerint.

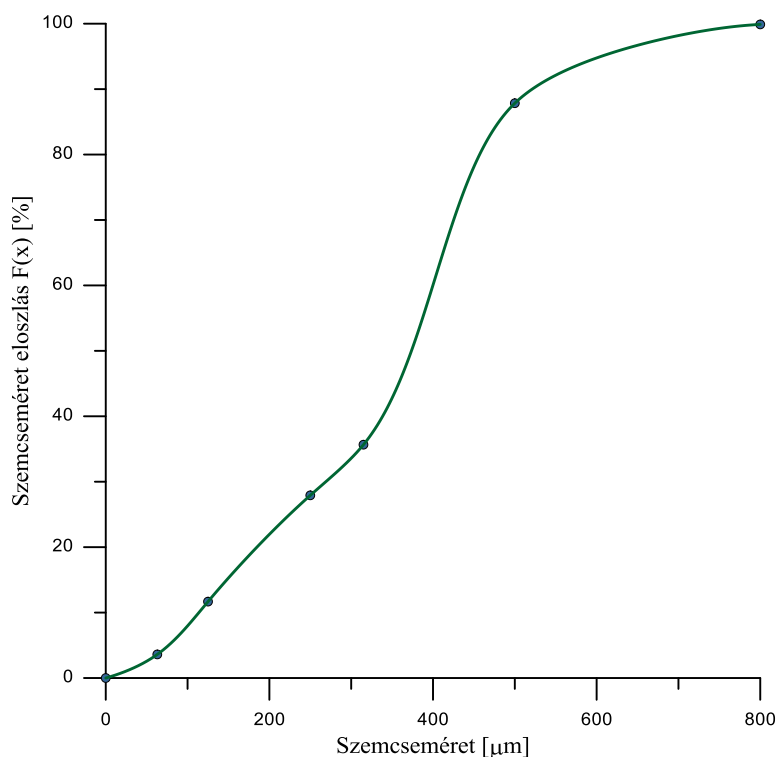


9. ábra- A minta előkészítésének lépései

A minta két lépcsőben függőleges tengelyű vágómalmon került aprításra, majd Retsch SM100 típusú vágómalmon további méretcsökkentésre került sor. Az aprítási fázisokat követően reprezentatív mintavétel történt, majd a minta szemcseeloszlás vizsgálatára került sor. Az aprított amarántot ezután mechanikai előkezelésnek vetettem alá, melynek célja a cellulózszerkezet roncsolása. A mechanikai roncsoláshoz nedves tárcsás keverőmalmot alkalmaztam. Végezetül az előkezelt anyag anaerob bonthatóságát vizsgáltam.

5.2.1.1.Szitálás

A keverőmalom használata előtt, a Retsch SM 100 típusú vágómalommal aprítottuk az amaránt növényt, úgy hogy a malom kivezető nyílása elé egy 500 μm -es szitalapot helyeztünk. Az így kapott aprított növény szemcseméret-eloszlását száraz szitálással vizsgáltam. A felhasznált szitalapok: 800 μm , 500 μm , 315 μm , 250 μm , 125 μm , 63 μm lyukátmérőjűek voltak (Melléklet 1.)



10. ábra- A Retsch vágómalomban aprított amaránt szemeloszlása

Az ábráról leolvasható, hogy az anyagalmaz x_{50} -es szemcsemérete 374 μm , x_{80} -as szemcsemérete 457 μm .

5.2.2. Őrlési kísérletek

Az őrlésekhez 5 tömeg %-os amaránt-szuszpenziót állítottunk elő az alábbi képlet segítségével:

$$\rho_{szusz} = c_m * \rho_{szilárd} + (1 - c_m) * \rho_{foly} \quad (1)$$

Az amaránt sűrűségét fém piknométerrel határoztam meg: 1,09 g/cm³ (Melléklet 2.). A szuszpenzió 5 tömeg%-os koncentrációnál 1,0045 g/cm³. A laboratóriumi keverőmalom hasznos térfogata 1,002 dm³, ebből adódik, hogy a szuszpenzió tömege 1006,51 g, melyből az amaránt 50,3255 g, a víz pedig 956,1845 g.

A cellulóz szálak roncsolásához a tanszék által fejlesztett laboratóriumi keverőmalmot használtam, mely 3 dm³ űrtartalmú, és száraz, illetve nedves őrlésre egyaránt alkalmas. A malom tárcsás keverőmalom, perforált tárcsákkal. Az energia átadása a keverő és az őrlőtestek között főként súrlódással jöhet létre. Köpenye hűthető, bár ezt a funkcióját nem használtam. Az őrlőtestek 1-1,2 mm átmérőjű kerámiagolyók voltak, melyeket 60%-os töltési fokban adagoltunk. A motor meghajtásához frekvenciaváltót használtam az alábbi beállításokkal:

Frekvencia: 21,66 Hz

Kerületi sebesség: 5 m/s

Felfutási és leállási idő: 10 sec.

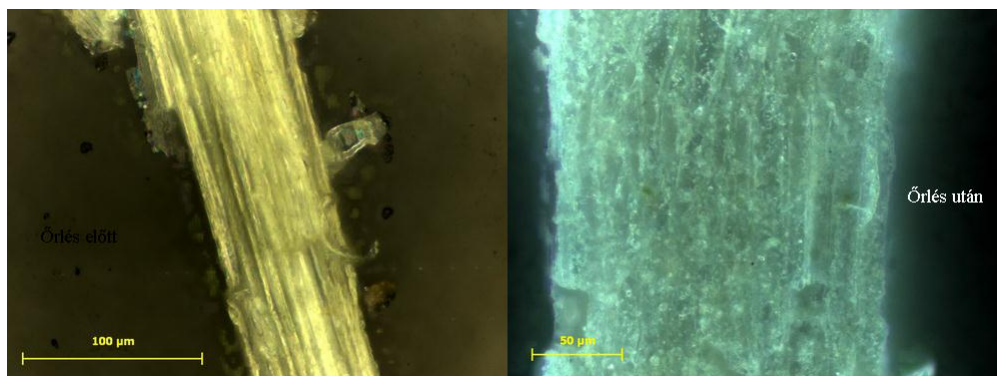


11. ábra- A laboratóriumi keverőmalom

Ezekén kívül egy energiaméter segítségével mértük az energiafelvételt Wh-ban, illetve digitális hőmérővel (testo 925) a szuszpenzió kezdeti és őrlés utáni hőmérsékletét.

5.2.2.2. Őrlési vizsgálatok eredménye

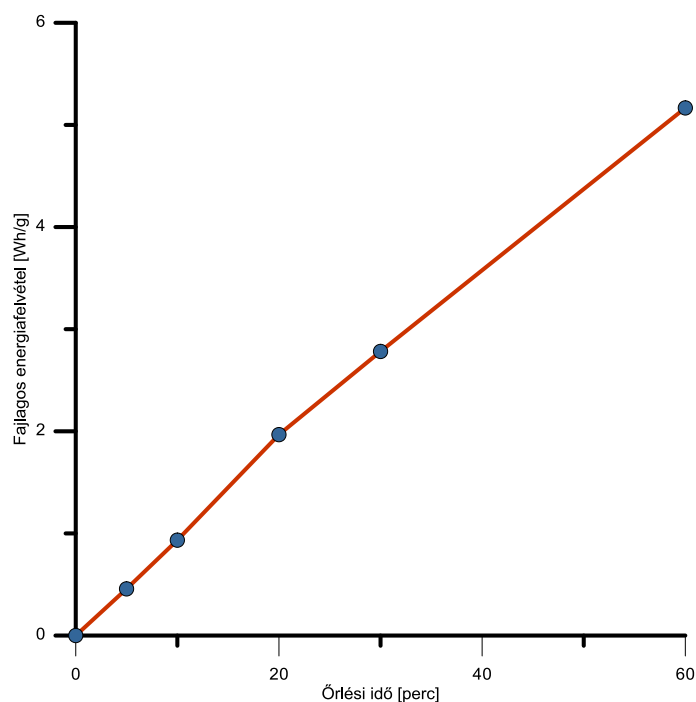
Az őrlés megkezdése előtt Zeiss AXIO Imager M2m optikai mikroszkóppal vizsgáltuk meg az aprított amaránt mintát, majd 10 perces őrlési idő után újra megvizsgáltuk a szemcséket.



12. ábra- Az amaránt szárának őrlés előtti és utáni optikai mikroszkópos képe

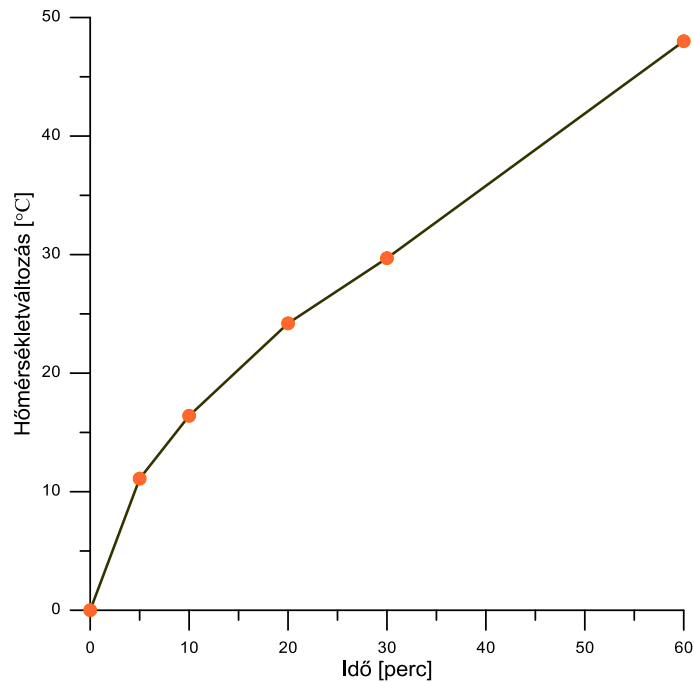
A mikroszkópos felvételeken látható, hogy az őrlés hatására a szerkezet sérült, így a minta további anaerob bonthatóságát is megvizsgáltuk, annak érdekében, hogy megtudjuk, hogy sikerült-e az előaktiválás keverőmalmi őrlés során. A további méréseknél eltérő tartózkodási idővel őrlött minták kerültek feladásra biogáz előállításra, hogy megfigyeljük az őrlési idő előaktiválást befolyásoló hatását a biogáz-hozamokon keresztül.

Energiaméter segítségével mértük az energiafelvételt Wh-ban, illetve digitális hőmérővel (testo 925) a kezdeti és őrlés utáni hőmérsékletet (ld. 12. és 13. ábra).



13. ábra- A malom fajlagos energiafelvétele az idő függvényében

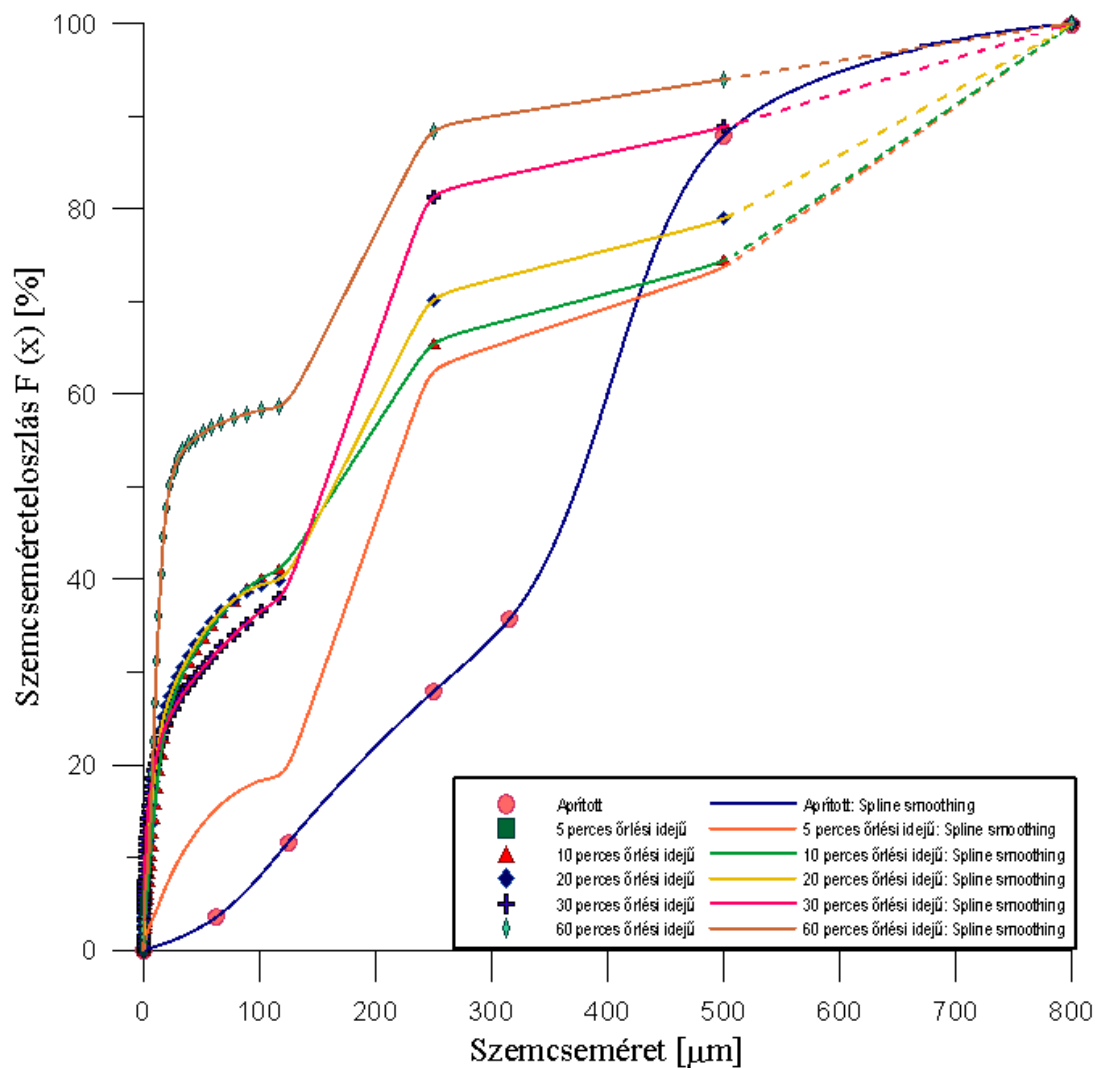
Az energiaméterrel mért mennyiséget a malomba feladott amaránt tömegére visszaszámolva kaptam meg a fajlagos energiafelvételt. A malom fajlagos energia-felvétele közel lineáris összefüggésben van az őrlési idővel, bár húsz perces őrlési időnél kisebb törés látható. Öt perces őrlésnél 0,4570 Wh/g volt az energiafogyasztása a malomnak, mely 1645,2 J/g-nak felel meg. Az egy órás őrlési időnél, már 5,1664 Wh/g (=18598,9 J/g) a fajlagos energiafelvétel.



14. ábra- A hőmérséklet változása az őrlési idővel

A hőmérséklet változása az őrlési idő előrehaladtával folyamatosan nőtt. A kezdeti öt perces mérésnél csupán 11,1 °C-os hőmérsékletkülönbség tapasztalható a kiindulási és végállapot között, és a szuszpenzió őrlés utáni hőmérséklete is csupán csak 31 °C volt. A legutolsó hatvan perces mérés során már jelentős volt a hőmérséklet emelkedése: 23,1°C-ról, 71,1°C-ra emelkedett, ami 48 °C-os emelkedést jelent. A hőmérséklet emelkedése szintén elősegítheti a szerkezet roncsolását, így a cellulóz előaktiválását.

Az őrlési kísérletek után a kapott szuszpenziókat szemcseméret-eloszlás vizsgálatoknak vetettük alá, annak érdekében, hogy meg tudjuk állapítani mennyit változtat a szemcseméreten az őrlési idő, és így az milyen hatással lehet az anaerob lebontás gázhozamára. A szuszpenziót először nedves szitálással 500, 250 és 125 µm-es lyukátmérőjű szitán szitáltuk át, majd a 125 µm alatti frakciót Horiba Practica LA-950 típusú lézeres szemcseméret elemző készülékkel vizsgáltuk. A két meghatározási módszer együttes használatára a minták polidiszperzitása miatt volt szükség.



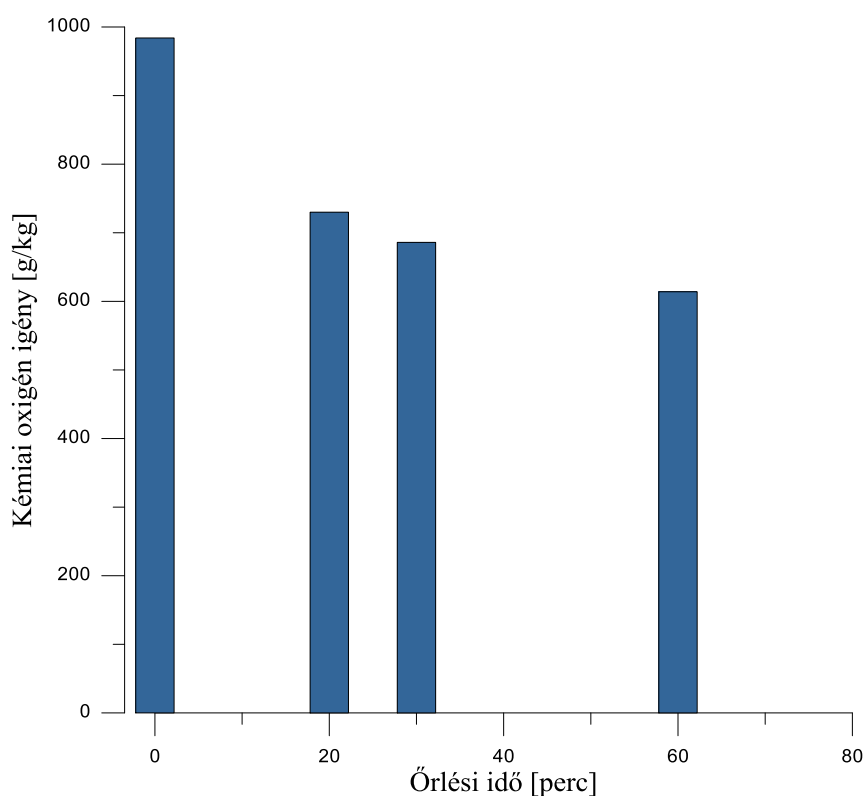
15. ábra- A szemcseeloszlás változása az őrlési idővel

Az őrlési idő növelésével láthatóan csökken az x_{50} értéke, vagyis a szuszpenzióban található szemcsék átlagosan egyre kisebbé válnak, ami a fajlagos felület növekedését jelenti, így a baktériumok exoenzimjei várhatóan jobban hozzá tudnak férni a cellulózrostok felületéhez és megnövekedhet a hidrolízis hatékonysága.

1. táblázat- Az aprítás és az őrlés hatása a szemcseméreteloszlásra

Előkezelés módja	x_{50} (μm)	x_{80} (μm)
Aprított	374	457
5 perces őrlés	211	573
10 perces őrlés	167	569
20 perces őrlés	164	517
30 perces őrlés	157	243
60 perces őrlés	23	211

Az őrlést követően sor került a kémiai oxigén igény laboratóriumi vizsgálatára (MSZ ISO 6060:1991 szabvány szerint). A kémia oxigén igény kifejezi, hogy adott anyag kémiai úton történő oxidációjához mekkora mennyiségű oxigén szükséges.

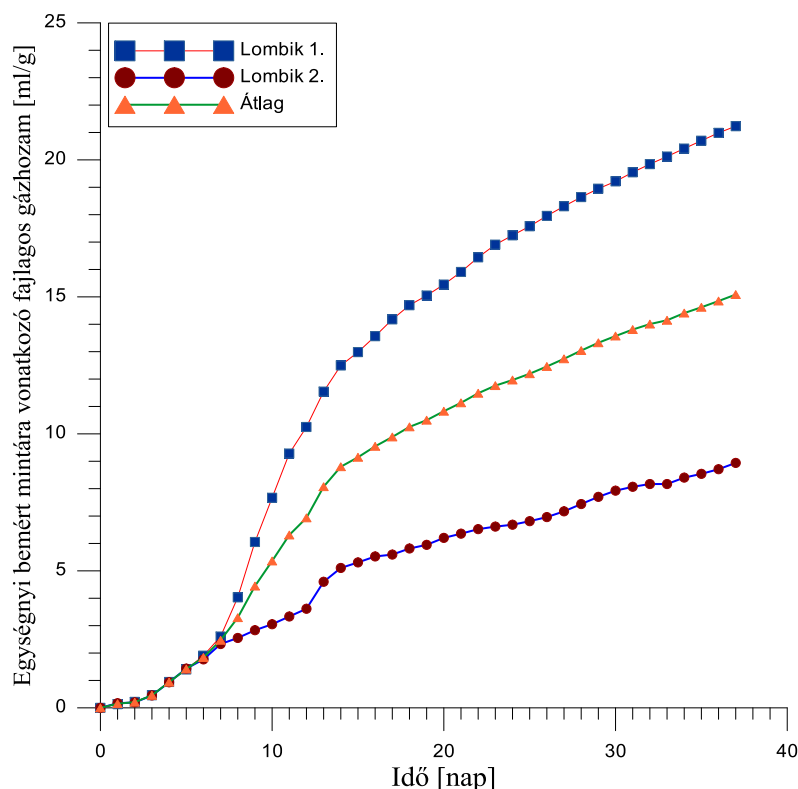


16. ábra- A kémia oxigén igény és az őrlési idő kapcsolata

Az őrlési idő növekedésével a kémiai oxidációs igény csökkent. Az 500 μm alá aprított, de nem őrlött minta kémiai oxigén igénye 984 g/kg volt, míg a hatvan perces őrlésen átesett amaránt minta már csak 614 g/kg-os KOI értéket mutatott.

5.2.3. Biogáz vizsgálata az őrlést követően

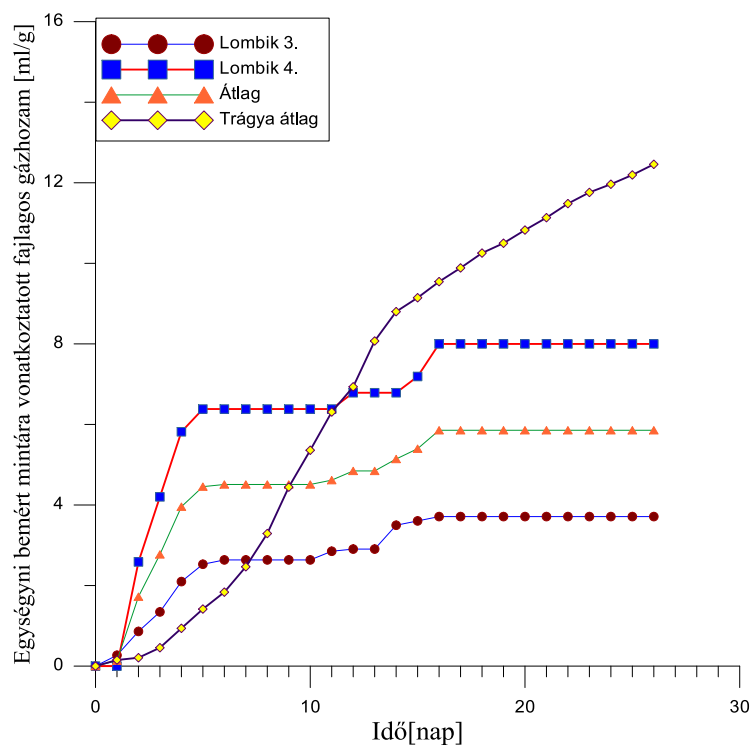
A különböző őrlési idejű előkezelések közül a 10, 20, 30 perces őrlés utáni szuszpenziók anaerob bonthatóságát határoztuk meg az 5.1.2. fejezetben ismertetett statikus laboratóriumi berendezésben, termofil hőmérsékleten. Az előkezelt minták mellett az inokulumként használt trágya kumulált fajlagos gázleadását is megállapítottam (15. és 19. ábra). Minden esetben párhuzamost mérést végeztem.



17. ábra-10-20 perces őrlési idejű szuszpenzióknál alkalmazott inokulum biogázhozama az idő függvényében

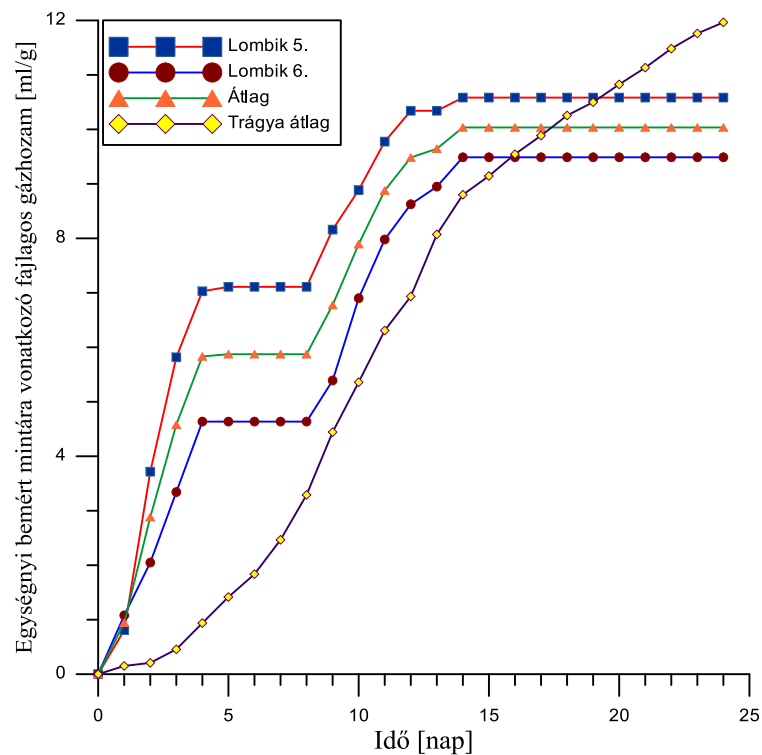
A 15. ábrán a tíz és húsz percig őrlött amaránt minták biogáz vizsgálatához alkalmazott trágya kumulált fajlagos gázhozam értékei láthatóak. A mérés 37 napig folyt, mely során az első lombik összesen 4734 ml gázt adott le, a második pedig 1993,5 ml-t. Ezen eredményeket a bemért anyagra vonatkoztatva azt kapjuk, hogy az első lombikban lévő trágya a vizsgált időszak végéig 21,2ml/g gázt termelt, a második lombikból 8,9 ml/g biogáz képződött, ezek átlaga pedig 15,1 ml/g. Az első héten a két lombik közel azonos mennyiségű gázt termelt, majd az első lombik termelése magasabb lett, mint amennyit a második lombiknál tapasztalhattunk.

A 16. és 17. ábra szemlélteti a tíz és húsz perces őrlés biogáz eredményeit, feltüntetve a beoltáshoz használt trágya fajlagos gázleadását is.



18. ábra- 10 perces őrlési idejű szuszpenzió fajlagos kumulált biogáz termelése az idő függvényében

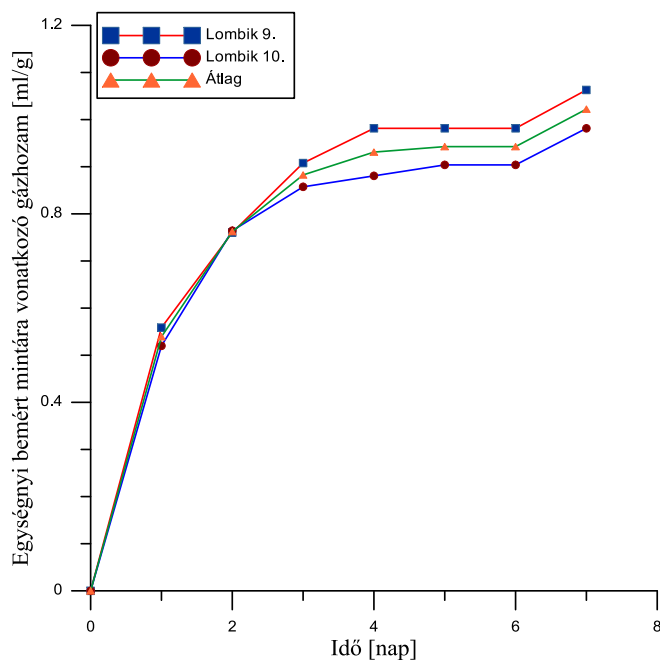
A tíz perces őrlési idő után huszonhat napig történt a biogáz leolvasása. A hármás és a négyes lombikban a tizenhetedik naptól nem volt gáztermelődé. A termelés leállásáig a hármás lombikban 62,1 ml gáz keletkezett, mely a bemért anyagra vonatkoztatva 3,71 ml/g-ot jelent; a négyes lombikban 89,1 ml gáz keletkezett, mely a bemért anyagra vonatkoztatva 7,99 ml/g gáztermelődé. A két mérés átlaga szerint 5,86 ml/g kumulált biogáz termelődött a tíz perces őrlési idő után.



19. ábra- 20 perces őrlési idejű szuszpenzió fajlagos kumulált biogáz termelése az idő függvényében

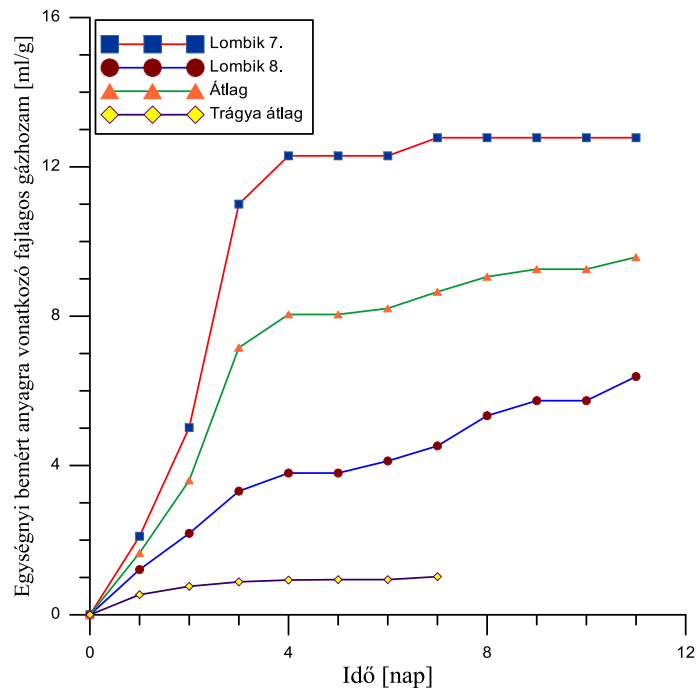
A húsz perces őrlési időt követően a biogáz-termelés megfigyelése huszonnégy napig folytatódott. Az eltelt időintervallumban az ötös lombik 117,9 ml gázt termelt, melyet az amarántra vonatkoztatva 10,6 ml/g-os eredményt kapunk. A hatos lombikban 79,2 ml biogáz termelődött, a beadott anyagra vonatkoztatva ez azt takarja, hogy az anyag minden grammja 9,5 ml gázt adott le. A két lombikban termelődött átlag mennyiség a feladott anyagra vonatkoztatva 10 ml/g.

Végezetül a 18. és 19. ábrán ábrázoltam a harminc perces őrlés utáni minta, illetve az ehhez használt trágya fajlagos gáztermelődési kinetikáját.



20. ábra-30 perces őrlési idejű szuszpenzióknál alkalmazott inokulum kumulált biogázhozama az idő függvényében

A harminc perces tartózkodási idejű szuszpenzióhoz inokulumként alkalmazott trágya ugyanazon helyről érkezett, mint a korábbi vizsgálatokban használt, azonban a korábbival ellentétben, ennek biogáz leadó képességét csak hét napig mértem. Az előzővel összehasonlítva ez a trágya valamivel kevesebb biogázt produkált azonos idő alatt. A kilences jelzésű lombikban lévő trágya 246,6 ml gázt adott le, mely a trágya tömegére visszaszámítva grammonként 1,1 ml gáz termelődését jelenti. A tízes jelzésű lombikban lévő inokulum minta 227,7 ml gázt adott le a mérési idő alatt összesen, tehát 0,98 ml/g volt a bemért minta tömegére vonatkoztatott fajlagos gázhozama. A két lombikban lévő minta átlaga 1,02 ml/g fajlagos gázhozamot jelent a trágya tömegére vonatkoztatva.

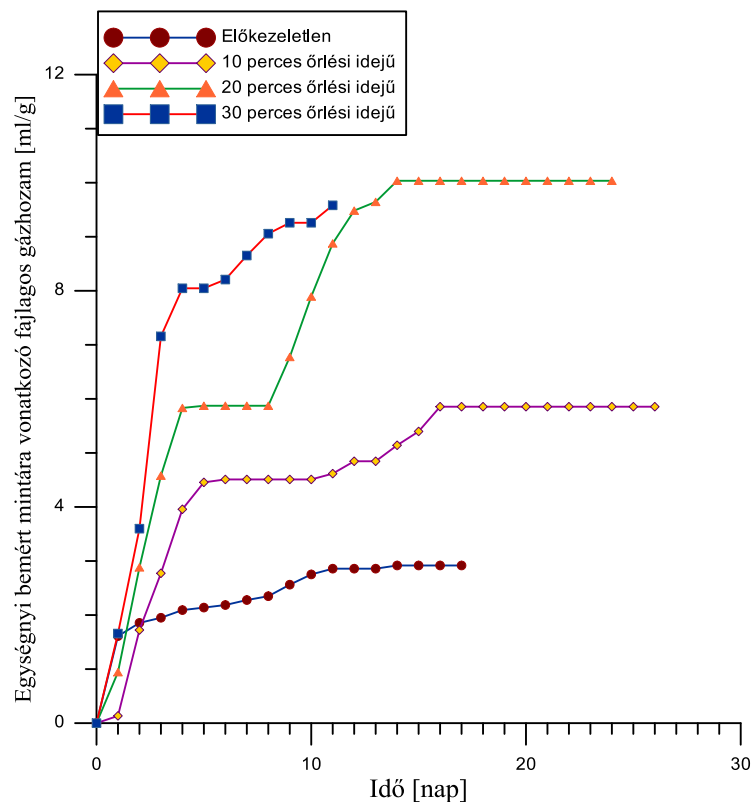


21. ábra-30 perces őrlési idejű szuszpenzió fajlagos kumulált biogáz termelése az idő függvényében

A fél órás őrlési idejű, előaktivált amaránt biogáz leadását tizenegy napig vizsgáltuk. A vizsgálatok folytatására rajtam kívül álló okok miatt nem volt lehetőség. A tizenegy nap során a hetes lombikban összesen 71,1 ml gáz termelődött, és a nyolcas lombikban is azonos mennyiség. A beadott amarántra vonatkoztatva a hetes lombikban 12,8 ml/g, míg a nyolcas lombikban 6,4 ml/g biogáz-hozamot értünk el, az átlaguk pedig 9,6 ml/g.

5.2.3.2. Eredmények

A mechanikai előkészítést követően az egyes, bemért anyag tömegére vonatkoztatott kumulált fajlagos gázhozamokat egymáshoz viszonyítva is megvizsgáltam. A különböző őrlési idők után nyert adatok átlagai láthatóak a 20-as ábrán.



22. ábra—Az amaránt mintából képződő, a bemért minta tömegére vonatkoztatott kumulált fajlagos gázhozam értékei az idő függvényében

Az ábrán látható, hogy minden esetben lépcsős növekedést tapasztaltunk a biogáz keletkezés során. A 30 perces őrlési idejű szuszpenzió már a harmadik napon nagyobb mennyiségű biogázt adott le, mint az előkezelésben nem részesült, illetve rövidebb őrlési idővel rendelkező társai. Az előkezeletlen minta már a 11. nap után nem termelt több gázt, míg a mechanikai előkezelésben részesített minták csak később a 15., 16. nap után hagyták abba a termelést.

5.2.3.3. Konklúzió

A laboratóriumi statikus berendezésben végzett kísérletek eredményei alapján megállapítható, hogy az őrlést követően is csak alacsony biogázhozam adódott. Bár az őrlési idő növelésével kis mértékben sikerült a bemért minta tömegére vonatkoztatott fajlagos kumulált gázhozam növelése, tehát a cellulózos szerkezet roncsolódott, a hidrolizáló mikroorganizmusok valamivel hatékonyabban tudták bontani a növény szerkezetét, azonban ez a növekedés oly csekély, hogy a mechanikai előkezelés önmagában nem jelenthet megoldást az amaránt növényből történő gazdaságos biogázelőállításra. További beható vizsgálatokra van szükség a megfelelő körülmény és eljárás kifejlesztéséhez, illetve más előkezelési módszerek, (mint például termikus,

ultrahangos vagy biológiai) hatását is célszerű lenne tanulmányozni a biogázhozam fokozása érdekében.

5.3. Összefoglalás

A kísérletek célja volt megvizsgálni, hogy az amaránt növény mezőgazdasági termesztése során zöld hulladékként megjelenő szárrészt, hogyan lehetne alternatív energetikai célokra, biogáz előállítására felhasználni.

A laboratóriumi vizsgálatok során először megvizsgáltuk az 1 mm alá aprított amaránt növény biogáz leadó képességét statikus berendezésben termofil hőmérsékleten, melynek eredményeként azt tapasztaltuk, hogy kis mennyiségű biogáz termelődött valószínűleg az amaránt szár cellulózos szerkezetének köszönhetően. A gázhozam növelése érdekében előaktiválás hatását vizsgáltam keverőmalmi őrlés révén. Laboratóriumi mérések készültek az aktiválás előtti és az őrlött minták KOI értékeinek meghatározására, melyek megmutatták, hogy az őrlési idő növekedésével csökkent a minták kémiai oxidációjához szükséges oxigén mennyisége. Meghatároztam az amaránt minta gázleadó képességét mechanikai előkezelést követően is. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a statikus laboratóriumi berendezésben végzett méréseink során az őrlési idő növelésével sikerült növelnünk a bemért anyagra vonatkoztatott fajlagos kumulált gázhozamot, ugyanakkor e mérések alapján elmondható, hogy az energia-befektetéshez képest a hozamok még mindig túl alacsonyak, ahhoz hogy gazdaságilag nyereséges legyen az amaránt növény szárából történő biogáz előállítása.

További beható vizsgálatokra van szükség a megfelelő körülmény és eljárás kifejlesztéséhez, mely a növény struktúráját képes oly mértékben roncsolni, hogy a bontás során megfelelően magas biogáz-hozamot érjünk el. További kísérletek során más előkezelési módszerek, (mint például termikus, ultrahangos vagy biológiai) hatását is célszerű lenne tanulmányozni a biogáz-hozam fokozása érdekében.

6. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni tudományos témavezetőim, Dr. Bokányi Ljudmilla és Varga Terézia Erzsébet odaadó munkáját, mellyel segítették a kutatási munkámat. Köszönettel tartozom továbbá a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet minden laboratóriumi dolgozójának a kutatás alatt nyújtott türelmükért és segítőkész magatartásukért.

A tanulmány a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

7. Felhasznált irodalom

- [1] Takács Z.: Magyarország virágos növényei(Hallgatói Információs Központ,2006) <http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/magyarorszag-viragos/adatok.html>
- [2] Bagi B.: Inkák kincse-amaránt (Biokultúra ,2006 ,4,13)
- [3] Solymosi P.: Amaranthus-fajok megkülönböztetése a nővirág morfológiai eltérései alapján (Növényvédelem, 2007, 9,429-430)
- [4] Plants For A Future, Amaranthus retroflexus –L.
<http://www.pfaf.org/user/Plant.aspx?LatinName=Amaranthus+retroflexus>
- [5] Fritz M., Deiglmayr K. : Amarant als Biogassubstrat (Biogas Forum Bayern, 2009)
- [6] Móricz Zsuzsanna: <http://www.biokultura-kozepmagyar.hu/hirek-lap.htm>(2006)
- [7] Ciganek M., Pisarikova B., Zrally Z. : Determination of volatile organic compounds in the crude and heat treated amaranth samples (Veterinari Medicina, 2007, 3, 111–120)
- [8] Bai A: A biogáz (Száz magyar falu könyvesháza Kht., Budapest, 2007)
- [9] Bernd J. Kaltwasser: Biogáz előállítás és hasznosítás (Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983)
- [10] Czupy I, Vágvölgyi A. : Mezőgazdasági (növénytermesztés, állattartás, erdészti) hulladékok kezelése és hasznosítása (Pannon Egyetem - Környezetmérnöki Intézet, Magyarország, 2011)
- [11] Kissné Quallich E. :A biogáz (Mezőgazdasági Könyvkiadó, Budapest, 1983)
- [12] Bokányi L., Varga T.: Hulladékgazdálkodás, Hulladékok ártalmatlanítása, kezelése és hasznosítás eljárásai (2008) www.hulladekolonline.hu
- [13] Schulz H., Eder B.: Biogázgyártás (CSER Kiadó, Budapest, 2005)

- [14] Benkő Zs. :Lignocellulózok értéknövelő feldolgozása fizikai és biológiai módszerekkel (Doktori (Ph.D.) értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem; Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar; Oláh György Doktori Iskola , 2008)
- [15] Kumar P., Barrett D. M., Delwiche M. J. and StroeveP. : Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production (Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48, 3713–3729)
- [16] Taherzadeh M. J. , Karimi K. : Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review (International Journal of Molecular Sciences, 2008,9,1621-1651)
- [17] Válvölgyi V. : Módosított felületű agyagásványok komplex analitikai vizsgálata (Doktori (Ph.D.) értekezés, Pannon Egyetem; Vegyészmérnöki Tudományok és Anyagtudományok Doktori Iskolája, 2008)
- [18] Kocsis E. : Eljárástechnikai berendezések zaja és technológiai-műszaki jellemzői összefüggéseinek kutatása különös tekintettel az aprítógépekre (Doktori (Ph. D.) értekezés, Miskolci Egyetem; Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskola, 2006)
- [19] Sidiras, D.K.; Koukios, E.G. Acid saccharification of ball-milled straw.(Biomass 1989, 19, 289-306.)
- [20] Csőke B., Bokányi L. , Böhm J. , Pethő Sz: Selective grindability of lignites and its application for producing an advanced fuel (Applied Energy. Elsevier, 2003, 74, 359-368.)
- [21] Üveges V., Bokányi L.: Comparison of the pre-treatment technologies carried out in order to increase the bioethanol recovery from different cellulose feedstock (1st Knowbridge Conference on Renewables, Miskolc, September 27-28, 2010)
- [22] Barbash V., Poyda V., Deykun I. : Peracetic acid pulp from annual plants (Cellulose Chemistry and Technology, 2011)

Továbbá:

Németh Áron: Ipari Mikrobiológia (2011)

http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0028_NemethA_Ipari-mikrobiologia/mikrobiologia-1_1_1.html

Dr. Kutasi József: Fermentációs biotechnológia (2007)

<http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/fermentacios/index.html>

Pátzay György, Tungler Antal, Mika László Tamás: Kémiai Technológia (2011)

http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0028_PatzayGy_Kemiai-technologia/adatok.html

Prof. Tamás János, Dr. Kovács Elza: Environmental technology (2008)

http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0032_kornyezettechnologia_en/adatok.html

Simon Tibor, Seregélyes Tibor: Növényismeret (2005)

8. Mellékletek

Melléklet 1. – Retsch vágómalommal aprított amaránt szemcseeloszlása

x [μm]	Δx_i [μm]	m_i [g]	Δm [%]	F(x) [%]
0-63	63	10,67	3,606435	3,606435
63-125	62	23,88	8,071385	11,67782
125-250	125	48,05	16,24079	27,91861
250-315	65	22,9	7,740147	35,65876
315-500	185	154,4	52,18685	87,8456
500-800	300	35,63	12,04286	99,88846
800-		0,33	0,111539	100

Melléklet 2. – Őrlési kísérletek utáni szemcseeloszlások

Szemcseméret (μm)	5 perces őrlési idő F(x) [%]	10 perces őrlési idő F(x) [%]	20 perces őrlési idő F(x) [%]	30 perces őrlési idő F(x) [%]	60 perces őrlési idő F(x) [%]
0	0	0	0	0	0
0,1	0	0			0,062486
0,115	0	0			0,166428
0,131	0	0,057083	0,058261	0,080051	0,337062
0,15	0,021957	0,142479	0,155363	0,23356	0,610436
0,172	0,048504	0,259841	0,312792	0,509972	1,022601
0,197	0,077646	0,408256	0,552034	0,95967	1,587975
0,226	0,107188	0,579505	0,883007	1,603844	2,278321
0,259	0,134933	0,760799	1,290009	2,405766	3,015531
0,296	0,159484	0,937528	1,728413	3,264195	3,697465
0,339	0,180243	1,09599	2,137894	4,050578	4,240008
0,389	0,180243	1,230248	2,475891	4,680626	4,616123
0,445	0,180243	1,351721	2,761412	5,184005	4,875078
0,51	0,180243	1,470453	3,022554	5,614868	5,064938
0,584	0,205792	1,597405	3,286175	6,01936	5,216947
0,669	0,24252	1,74445	3,578307	6,435625	5,352132
0,766	0,298808	1,925745	3,922915	6,895212	5,483111
0,877	0,385237	2,154076	4,337768	7,420723	5,618897
1,005	0,511387	2,43812	4,829475	8,01875	5,764296
1,151	0,666281	2,768744	5,378617	8,668105	5,925918
1,318	0,835146	3,136814	5,969079	9,3443	6,111572
1,51	1,0098	3,541873	6,598382	10,04074	6,330272
1,729	1,19184	3,984379	7,26074	10,74896	6,582617
1,981	1,376275	4,461135	7,947891	11,45859	6,874016
2,269	1,557117	4,971226	8,656115	12,16303	7,218288

2,599	1,731571	5,516938	9,385412	12,85901	7,634058
2,976	1,899638	6,104206	10,13867	13,5465	8,14656
3,409	2,063913	6,743533	10,92293	14,22788	8,790642
3,905	2,228387	7,449076	11,74809	14,90784	9,61437
4,472	2,39865	8,238646	12,62531	15,59251	10,68023
5,122	2,581089	9,133704	13,56823	16,28943	12,06873
5,867	2,783887	10,15663	14,58966	17,00659	13,87421
6,72	3,016427	11,32797	15,70075	17,75153	16,19338
7,697	3,289087	12,66096	16,90688	18,52991	19,10137
8,816	3,613245	14,15608	18,20474	19,34455	22,61498
10,097	3,998881	15,79915	19,57945	20,19073	26,70418
11,565	4,45418	17,56415	21,00086	21,05717	31,29026
13,246	4,987923	19,39582	22,42805	21,93255	36,08002
15,172	5,601308	21,21745	23,80938	22,79992	40,65589
17,377	6,288547	22,9555	25,10145	23,64422	44,62133
19,904	7,040458	24,56524	26,28816	24,4598	47,76243
22,797	7,849057	26,03843	27,38562	25,25325	50,09302
26,111	8,709753	27,39563	28,43308	26,04151	51,77112
29,907	9,619352	28,67018	29,47599	26,84438	52,98658
34,255	10,57406	29,8954	30,55403	27,67597	53,89863
39,234	11,57228	31,10967	31,6957	28,54946	54,62863
44,938	12,61682	32,35818	32,91092	29,47994	55,2625
51,471	13,69209	33,65191	34,17325	30,47728	55,83869
58,953	14,77055	34,98764	35,43681	31,55279	56,37943
67,523	15,81149	36,34484	36,64335	32,71494	56,89434
77,34	16,77838	37,68332	37,74866	33,94819	57,3786
88,583	17,62929	38,96335	38,69985	35,24643	57,83523
101,46	18,32112	40,12555	39,4498	36,58422	58,2564
116,21	18,8341	41,10464	39,98696	37,9272	58,62711
250	62,3943	65,37653	70,12141	81,23037	88,31305
500	73,71522	74,43	78,94037	88,79562	93,95362
	99,9998	100,0014	100,0021	100,0038	100,003

Melléklet 3. – Amaránt sűrűségének mérése fém piknométerrel

Az amaránt sűrűségét korábban fém piknométerrel határoztuk meg az alábbi módon:

$$\rho_{sz\acute{a}raz\ anyag} = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3 + m_2 - m_1} \times \rho_{k\acute{o}zeg}$$

1. piknométer

m₁ (piknométer üres tömege): 475,83 g

m₂ (piknométer+száraz anyag tömege): 491,83 g

m₃ (piknométer+száraz anyag+víz tömege): 929,15 g

m₄ (piknométer+víz tömege): 927,41 g

$$\rho_1 = \frac{491,83g - 475,83g}{927,41g - 929,15g + 491,83g - 475,83g} \times 1\ g/cm^3 = 1,12\ g/cm^3$$

2. piknométer

m₁ (piknométer üres tömege): 508,03 g

m₂ (piknométer+száraz anyag tömege): 520,72 g

m₃ (piknométer+száraz anyag+víz tömege): 952,58 g

m₄ (piknométer+víz tömege): 951,98 g

$$\rho_2 = \frac{520,72g - 508,03g}{951,98g - 952,58g + 520,72g - 508,03g} \times 1\ g/cm^3 = 1,05\ g/cm^3$$

A két mérés átlaga: $\rho_{amar\acute{a}nt} = 1,09\ g/cm^3$

Melléklet 4. - A keverőmalom energiafelvétele, és a szuszpenzió hőmérsékletváltozása az őrlési idő függvényében

Őrlési idő [perc]	Fajlagos energiafelvétel [Wh/g]
5	0,4570
10	0,9339
20	1,9672
30	2,7819
60	5,1664

Őrlési idő [perc]	Szuszpenzió hőmérsékletváltozása [°C]
5	11,1
10	15,4
20	25,2
30	29,7
60	48

Melléklet 5. - Elsődleges biogáz-előállítási kísérlet gázhozamai

1. Lombik- 1 mm alá aprított amaránt 5 g trágyával beoltva

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	kumulált ml gáz	kumulált ml gáz/g bemért minta
0. - 05.25.	19			
1. - 05.26.	80	72	72	1,8
2. - 05.27.	7	6,3	78,3	1,9575
3. - 05.28.	0	0	78,3	1,9575
4. - 05.29.	0	0	78,3	1,9575
5. - 05.30.	2	1,8	80,1	2,0025
6. - 05.31.	0	0	80,1	2,0025
7. - 06.01.	4	3,6	83,7	2,0925
8. - 06.02.	0	0	83,7	2,0925
9. - 06.03.	0	0	83,7	2,0925
10. - 06.04.	0	0	83,7	2,0925
11. - 06.05.	0	0	83,7	2,0925
12. - 06.06.	0	0	83,7	2,0925
13. - 06.07.	0	0	83,7	2,0925
14. - 06.08.	0	0	83,7	2,0925
15. - 06.09.	0	0	83,7	2,0925
16. - 06.10.	0	0	83,7	2,0925
17. - 06.11.	0	0	83,7	2,0925

2. Lombik- 1 mm alá aprított amaránt 5 g trágyával beoltva

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	kumulált ml gáz	kumulált ml gáz/g bemért minta
0. - 05.25.	19			
1. - 05.26.	60	54	54	1,421053
2. - 05.27.	14	12,6	66,6	1,752632
3. - 05.28.	8	7,2	73,8	1,942105
4. - 05.29.	12	10,8	84,6	2,226316
5. - 05.30.	2	1,8	86,4	2,273684
6. - 05.31.	4	3,6	90	2,368421
7. - 06.01.	4	3,6	93,6	2,463158
8. - 06.02.	6	5,4	99	2,605263
9. - 06.03.	18	16,2	115,2	3,031579
10. - 06.04.	16	14,4	129,6	3,410526
11. - 06.05.	9	8,1	137,7	3,623684
12. - 06.06.	0	0	137,7	3,623684
13. - 06.07.	0	0	137,7	3,623684
14. - 06.08.	5	4,5	142,2	3,742105
15. - 06.09.	0	0	142,2	3,742105
16. - 06.10.	0	0	142,2	3,742105
17. - 06.11.	0	0	142,2	3,742105

Melléklet 6.- 10 perces keverőmalmi tartózkodás utáni biogázhozamok

1. lombik- 400 ml trágya

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	Kumulált ml gáz	kum.ml gáz/g bemért minta
0.- 2012.08.08.	20	18		
1.-08.09.	33	29,7	29,7	0,13318
2.-08.10	21	18,9	48,6	0,21794
3.-08.11	60	54	102,6	0,46009
4.-08.12	120	108	210,6	0,94439
5.-08.13	113	101,7	312,3	1,40045
6.-08.14	125	112,5	424,8	1,90493
7.-08.15	173	155,7	580,5	2,60314
8.-08.16	354	318,6	899,1	4,03184
9.-08.17	481	432,9	1332	6,05381
10.-08.18	380	342	1674	7,66816
11.-08.19	380	342	2016	9,28251
12.-08.20	240	216	2232	10,2511
13.-08.21	320	288	2520	11,5426
14.-08.22	236	212,4	2732,4	12,4951
15.-08.23	121	108,9	2841,3	12,9834
16.-08.24	144	129,6	2970,9	13,5646

17.-08.25	152	136,8	3107,7	14,178
18.-08.26	128	115,2	3222,9	14,6946
19.-08.27	88	79,2	3302,1	15,0498
20.-08.28	99	89,1	3391,2	15,4493
21.-08.29	114	102,6	3493,8	15,9094
22.-08.30	132	118,8	3612,6	16,4422
23.-08.31	115	103,5	3716,1	16,9063
24.-09.01	84	75,6	3791,7	17,2453
25.-09.02	82	73,8	3865,5	17,5762
26.-09.03	94	84,6	3950,1	17,9556
27.-09.04.	87	78,3	4028,4	18,3067
28.-09.05.	83	74,7	4103,1	18,6417
29.-09.06	76	68,4	4171,5	18,9484
30.-09.07	66	59,4	4230,9	19,2148
31.-09.08	82	73,8	4304,7	19,5457
32.-09.09	74	66,6	4371,3	19,8444
33.-09.10	69	62,1	4433,4	20,1229
34.-09.11	72	64,8	4498,2	20,4135
35.-09.12	71	63,9	4562,1	20,7
36.-09.13	71	63,9	4626	20,9865
37.-09.14	60	54	4680	21,2287

2. lombik- 400 ml trágya

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	Kumulált ml gáz	kumulált ml gáz/g bemért minta
0.-2012.08.08.	25	22,5		
1.-08.09.	42	37,8	37,8	0,16951
2.-08.10	7	6,3	44,1	0,19776
3.-08.11	63	56,7	100,8	0,45202
4.-08.12	119	107,1	207,9	0,93229
5.-08.13	124	111,6	319,5	1,43274
6.-08.14	83	74,7	394,2	1,76771
7.-08.15	139	125,1	519,3	2,3287
8.-08.16	55	49,5	568,8	2,55067
9.-08.17	70	63	631,8	2,83318
10.-08.18	54	48,6	680,4	3,05112
11.-08.19	70	63	743,4	3,33363
12.-08.20	70	63	806,4	3,61614
13.-08.21	244	219,6	1026	4,6009
14.-08.22	125	112,5	1138,5	5,10538
15.-08.23	50	45	1183,5	5,30717
16.-08.24	54	48,6	1232,1	5,52511
17.-08.25	17	15,3	1247,4	5,59372

18.-08.26	55	49,5	1296,9	5,8157
19.-08.27	33	29,7	1326,6	5,94888
20.-08.28	63	56,7	1383,3	6,20314
21.-08.29	38	34,2	1417,5	6,3565
22.-08.30	41	36,9	1454,4	6,52197
23.-08.31	23	20,7	1475,1	6,6148
24.-09.01	17	15,3	1490,4	6,68341
25.-09.02	32	28,8	1519,2	6,81256
26.-09.03	37	33,3	1552,5	6,96188
27.-09.04.	52	46,8	1599,3	7,17175
28.-09.05.	66	59,4	1658,7	7,43812
29.-09.06	65	58,5	1717,2	7,70045
30.-09.07	56	50,4	1767,6	7,92646
31.-09.08	35	31,5	1799,1	8,06771
32.-09.09	25	22,5	1821,6	8,16861
33.-09.10	0	0	1821,6	8,16861
34.-09.11	58	52,2	1873,8	8,40269
35.-09.12	34	30,6	1904,4	8,53991
36.-09.13	42	37,8	1942,2	8,70942
37.-09.14	57	51,3	1993,5	8,93946

3. lombik- Amaránt szuszpenzió 10 perces örlés után, 5 g trágyával oltva

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	kumulált ml gáz	kumulált ml gáz/g bemért minta
0.- 2012.08.08.	10	9		
1.-08.09.	5	4,5	4,5	0,268991
2.-08.10	11	9,9	14,4	0,86077
3.-08.11	9	8,1	22,5	1,344954
4.-08.12	14	12,6	35,1	2,098128
5.-08.13	8	7,2	42,3	2,528513
6.-08.14	2	1,8	44,1	2,636109
7.-08.15	0	0	44,1	2,636109
8.-08.16	0	0	44,1	2,636109
9.-08.17	0	0	44,1	2,636109
10.-08.18	0	0	44,1	2,636109
11.-08.19	4	3,6	47,7	2,851302
12.-08.20	1	0,9	48,6	2,9051
13.-08.21	0	0	48,6	2,9051
14.-08.22	11	9,9	58,5	3,49688
15.-08.23	2	1,8	60,3	3,604476
16.-08.24	2	1,8	62,1	3,712072

17.-08.25	0	0	62,1	3,712072
18.-08.26	0	0	62,1	3,712072
19.-08.27	0	0	62,1	3,712072
20.-08.28	0	0	62,1	3,712072
21.-08.29	0	0	62,1	3,712072
22.-08.30	0	0	62,1	3,712072
23.-08.31	0	0	62,1	3,712072
24.-09.01	0	0	62,1	3,712072
25.-09.02	0	0	62,1	3,712072
26.-09.03	0	0	62,1	3,712072

4. lombik- Amaránt szuszpenzió 10 perces malmozás után, 5 g trágyával oltva

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	kumulált ml gáz	kumulált ml gáz/g bemért minta
0.- 2012.08.08.	14	12,6		
1.-08.09.	0	0	0	0
2.-08.10	32	28,8	28,8	2,585325
3.-08.11	20	18	46,8	4,201153
4.-08.12	20	18	64,8	5,816981
5.-08.13	7	6,3	71,1	6,38252
6.-08.14	0	0	71,1	6,38252
7.-08.15	0	0	71,1	6,38252
8.-08.16	0	0	71,1	6,38252
9.-08.17	0	0	71,1	6,38252
10.-08.18	0	0	71,1	6,38252
11.-08.19	0	0	71,1	6,38252
12.-08.20	5	4,5	75,6	6,786477
13.-08.21	0	0	75,6	6,786477
14.-08.22	0	0	75,6	6,786477
15.-08.23	5	4,5	80,1	7,190434
16.-08.24	10	9	89,1	7,998348
17.-08.25	0	0	89,1	7,998348
18.-08.26	0	0	89,1	7,998348
19.-08.27	0	0	89,1	7,998348
20.-08.28	0	0	89,1	7,998348
21.-08.29	0	0	89,1	7,998348
22.-08.30	0	0	89,1	7,998348
23.-08.31	0	0	89,1	7,998348
24.-09.01	0	0	89,1	7,998348
25.-09.02	0	0	89,1	7,998348
26.-09.03	0	0	89,1	7,998348

Melléklet 7.- 20 perces keverőmalmi tartózkodási idő utáni biogáz előállítási kísérlet

5. lombik- Amaránt szuszpenzió 20 perces malmozás után, 5 g trágyával oltva

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	kumulált ml gáz	kumulált ml gáz/g bemért minta
0.-2012.08.10	10	9		
1.-08.11	10	9	9	0,807914
2.-08.12	36	32,4	41,4	3,716404
3.-08.13	26	23,4	64,8	5,816981
4.-08.14	15	13,5	78,3	7,028852
5.-08.15	1	0,9	79,2	7,109643
6.-08.16	0	0	79,2	7,109643
7.-08.17	0	0	79,2	7,109643
8.-08.18	0	0	79,2	7,109643
9.-08.19	13	11,7	90,9	8,159931
10.-08.20	9	8,1	99	8,887054
11.-08.21	11	9,9	108,9	9,775759
12.-08.22	7	6,3	115,2	10,3413
13.-08.23	0	0	115,2	10,3413
14.-08.24	3	2,7	117,9	10,58367
15.-08.25	0	0	117,9	10,58367
16.-08.26	0	0	117,9	10,58367
17.-08.27	0	0	117,9	10,58367
18.-08.28	0	0	117,9	10,58367
19.-08.29	0	0	117,9	10,58367
20.-08.30	0	0	117,9	10,58367
21.-08.31	0	0	117,9	10,58367
22.-09.01	0	0	117,9	10,58367
23.-09.02	0	0	117,9	10,58367
24.-09.03	0	0	117,9	10,58367

6. lombik- Amaránt szuszpenzió 20 perces malmozás után, 5 g trágyával oltva

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	kumulált ml gáz	kumulált ml gáz/g bemért minta
0.-2012.08.10	10	9		
1.-08.11	10	9	9	1,078154
2.-08.12	9	8,1	17,1	2,048493
3.-08.13	12	10,8	27,9	3,342278
4.-08.14	12	10,8	38,7	4,636063
5.-08.15	0	0	38,7	4,636063
6.-08.16	0	0	38,7	4,636063
7.-08.17	0	0	38,7	4,636063
8.-08.18	0	0	38,7	4,636063
9.-08.19	7	6,3	45	5,390771
10.-08.20	14	12,6	57,6	6,900187
11.-08.21	10	9	66,6	7,978341
12.-08.22	6	5,4	72	8,625234
13.-08.23	3	2,7	74,7	8,94868
14.-08.24	5	4,5	79,2	9,487757
15.-08.25	0	0	79,2	9,487757
16.-08.26	0	0	79,2	9,487757
17.-08.27	0	0	79,2	9,487757
18.-08.28	0	0	79,2	9,487757
19.-08.29	0	0	79,2	9,487757
20.-08.30	0	0	79,2	9,487757
21.-08.31	0	0	79,2	9,487757
22.-09.01	0	0	79,2	9,487757
23.-09.02	0	0	79,2	9,487757
24.-09.03	0	0	79,2	9,487757

Melléklet 8.- 30 perces keverőmalmi tartózkodási idő utáni biogáz előállítási kísérlet

7. lombik - Amaránt szuszpenzió 30 perces malmozás után, 5 g trágyával oltva

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	kumulált ml gáz	kumulált ml gáz/g bemért minta
0.- 2012.09.06.	25	22,5		
1.-09.07.	13	11,7	11,7	2,10322
2.-09.08.	18	16,2	27,9	5,01537
3.-09.09.	37	33,3	61,2	11,00146
4.-09.10.	8	7,2	68,4	12,29575
5.-09.11.	0	0	68,4	12,29575
6.-09.12.	0	0	68,4	12,29575
7.-09.13.	3	2,7	71,1	12,7811
8.-09.14.	0	0	71,1	12,7811
9.-09.15.	0	0	71,1	12,7811
10.-09.16.	0	0	71,1	12,7811
11.-09.17.	0	0	71,1	12,7811

8. lombik- Amaránt szuszpenzió 30 perces malmozás után, 5 g trágyával oltva

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	kumulált ml gáz	kumulált ml gáz /g bemért minta
0.- 2012.09.06.	18	16,2		
1.-09.07.	15	13,5	13,5	1,211871
2.-09.08.	12	10,8	24,3	2,181368
3.-09.09.	14	12,6	36,9	3,312447
4.-09.10.	6	5,4	42,3	3,797196
5.-09.11.	0	0	42,3	3,797196
6.-09.12.	4	3,6	45,9	4,120361
7.-09.13.	5	4,5	50,4	4,524318
8.-09.14.	10	9	59,4	5,332232
9.-09.15.	5	4,5	63,9	5,736189
10.-09.16.	0	0	63,9	5,736189
11.-09.17.	8	7,2	71,1	6,38252

9. lombik- 400 ml trágya

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	kumulált ml gáz	kumulált ml gáz/g bemért minta
0.- 2012.09.10.	23	20,7		
1.-09.11.	144	129,6	129,6	0,558621
2.-09.12.	52	46,8	176,4	0,760345
3.-09.13.	38	34,2	210,6	0,907759
4.-09.14.	19	17,1	227,7	0,981466
5.-09.15.	0	0	227,7	0,981466
6.-09.16.	0	0	227,7	0,981466
7.-09.17.	21	18,9	246,6	1,062931

10. lombik- 400 ml trágya

Nap	Leolvasott egység	ml gáz	kumulált ml gáz	kumulált ml gáz/g bemért minta
0.- 2012.09.10.	30	27	27	
1.-09.11.	134	120,6	120,6	0,519828
2.-09.12.	63	56,7	177,3	0,764224
3.-09.13.	24	21,6	198,9	0,857328
4.-09.14.	6	5,4	204,3	0,880603
5.-09.15.	6	5,4	209,7	0,903879
6.-09.16.	0	0	209,7	0,903879
7.-09.17.	20	18	227,7	0,981466