



Biogáz gyártásra alkalmas alapanyagok termikus és ultrahangos kezelésének vizsgálata

Szerző: Capári Dániel

Szak/évfolyam: Vegyészmérnök MSc/II.évfolyam

Témavezető: dr. Dallos András

Intézmény: Pannon Egyetem Mérnöki Kar

Fizikai Kémia Intézeti Tanszék

2014.

Veszprém

Absztrakt

Napjaink egyik leggyakrabban emlegetett problémája az energia válság. A gyarapodó népesség egyre nagyobb mennyiségű hulladékot termel, és energia szükséglete is folyamatosan nő, miközben a jelenleg leginkább használt fosszilis energiahordozók készlete kimerülőben van. Ezen okokból egyre nagyobb mértékben előtérbe kerülnek az úgynevezett megújuló energiák. Ilyen megújuló energiaforrás a biogáz is.

Biogáz minden olyan szerves anyag tartalmú hulladékból nyerhető, amely biológiailag bontható anyagot tartalmaz. A biogáz a metántermelő baktériumok anyagcsere-termékeként keletkezik. Az anaerob folyamat során a szerves anyagban tárolt napenergia alakul át gáznemű energiahordozóvá. Az erjesztésből, erjedésből nyers biogáz kerül ki, melyet elsősorban elektromos áram előállítására használnak fel gázmotorral meghajtott generátor segítségével.

A biogáz-fermentációhoz felhasznált növényi eredetű anyagok egy része a mikroorganizmusok számára lassan bontható, illetve összetettebb struktúrájukból adódóan a teljes szerves bel-tartalmuk nem hasznosítható. A különböző zöldanyag előkezelési módszerek kiváló lehetőséget adnak a kompakt és komplex növényi szerkezetek roncsolásán keresztül mind a gáztermelés ciklusidejének lerövidítésére, mind pedig a gázproduktum növelésére.

Munkám során laboratóriumi kísérleteket végeztem szemescirok és kukoricaszár felhasználásával a termikus, gőzrobbantásos és ultrahangos biomassza előkezelések műveleti paramétereinek hatásvizsgálatára, a roncsolás mértékének megállapítása céljából. Laboratóriumi biogáz fermentációs kísérletek során, nyomon követtem az előkezelt biomassza anyagok anaerob lebonthatóságát és vizsgáltam azok biogáz termelő potenciálját, továbbá energetikai számításokat végeztem a biogázmotorok hulladékhőjének biomassza termikus és gőzrobbantásos előkezelésre történő hasznosítására.

Kulcsszavak:

gőzrobbantás, szemescirok, kukorica, szubsztrát , Fermentáció, Biogáz, Metán

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi áttekintés	4
2. 1. A lignocellulóz-szerkezetek főbb komponensei	4
2. 2. A biogáz jellemzése	6
2. 3. A biogáz kihozatalt növelő szubsztrát-előkezelések lényege	8
2. 4. Az előkezelési módszerek osztályozása	9
2. 5. A termikus kezelések hatása a biomassa komponenseinek oldására	9
2. 6. A gőzrobbantás	11
2. 6. Az ultrahang és annak hatása a biomassa komponenseinek oldására	13
3. Anyag és módszer.....	18
3. 1. A kísérletsorozat célja.....	18
3. 2. Felhasznált alapanyagok	19
3. 3. A forró vizes feltárás módszerének ismertetése.....	22
3. 4. A gőzrobbantó berendezés és a mérési módszer ismertetése.....	25
3. 5. Az ultrahangos berendezés	29
3. 6. Kémiai oxigénigény	32
3. 7. Biológiai oxigénigény	33
3. 9. Biogáz kísérlet	35
4. Eredmények	40
4.1. Szemescirok forró vizes feltárásának eredményei	40
4. 2. Kukoricaszár forró vizes feltárásának eredményei	46
4. 3. Szemescirok szár gőzrobbantásos előkezelésének eredményei	51
4. 4. Kukoricaszár gőzrobbantásos előkezelésének eredményei	57
4. 5. Szemescirok szár ultrahangos előkezelésének eredményei	62
4. 6. Kukoricaszár ultrahangos előkezelésének eredményei.....	67
4. 7. A különböző előkezelések emészthetőségre való hatásának összehasonlítása	73
4. 8. Vizuális vizsgálatok eredményei	76
5. Kalkuláció a biogázmotor hulladékhőjének hasznosítására	78
6. Összefoglaló	81
7. Irodalomjegyzék	83
Köszönetnyilvánítás.....	87

1. Bevezetés

Földünkön 1950-ben kevesebb, mint 3 milliárd ember élt, mára viszont a Föld népessége 7 milliárd körülire tehető. A népesség alakulásának jövőbeli becslésére több elmélet is létezik, de az ENSZ által elfogadott legvalószínűbb kalkuláció szerint az emberi populáció létszáma 2100-ra feltehetően meghaladja a 10 milliárd főt. Ez a robbanásszerű növekedés számos megoldandó problémát okoz az emberiség számára, amennyiben továbbra is a teremtés koronájaként további lábnyomokat kíván hagyni maga után a zöld bolygón.

Az egyik ilyen legjelentősebb és napjainkban igen hangzatos probléma az energiaválság. A népességünk növekedésével exponenciálisan nő az energiaigény is. Jelenleg ezt az energiaigényt túlnyomó részt a fosszilis eredetű energiahordozók elégetésével próbálják fedezni, de ezek forrása egyre inkább kimerülőben van. A következő jelentős problémát a fosszilis anyagok eltüzelése következtében a légkörben megemelkedő üvegházhatású gázok koncentrációja okozza, amely a Föld jelenlegi éghajlatának megváltozásához vezet. Az emberi tevékenységek egy újabb velejáró kártékony hatása a túlzott szervesanyag-produkció. Olyan nagy mennyiségű mezőgazdasági és a kommunális hulladék keletkezik, amellyel a természet lebontási mechanizmusai sem képesek megbirkózni, miközben a szemét nagy része biológiai úton lebomló szerves anyagokból áll. A természetbe kerülő nagy mennyiségű szerves anyag gyakran súlyos károkat okoz az ökoszisztémában. Az ilyen esetekben nemcsak a közvetlen károkkal, hanem a helyreállítás költségeivel is számolni kell. Így hát az egész emberiség érdeke a kedvezőtlen környezeti hatások csökkentése. A problémák orvoslása igen összetett és bonyolult feladat. Rendkívül fontos, a tudatos nyersanyag és energia felhasználás, valamint az energia integráció. Mindenképpen jó alternatívának ígérkezik a fosszilis energiahordozó-felhasználás növekedési tendenciájának redukálása és a megújuló energiaforrások részarányának növelése.

Napjaink kiemelkedő megújuló energiaforrásait képviselik a különböző eredetű biomasszák. Ide sorolhatjuk a hagyományos mezőgazdasági termények melléktermékeit és hulladékait, az erdőgazdasági és fafeldolgozási hulladékokat, az energetikai célra termesztett növényeket, valamint másodlagos biomasszaként az állati trágyát. A biomassza energiataralma kinyerhető anaerob (oxigénmentes) fermentációval. A folyamat során biogáz keletkezik, mely túlnyomórészt metánt és széndioxidot tartalmaz. Jelenleg a biogáz felhasználás legelterjedtebb formája az elektromos áram előállítás, amit egy gázmotorral meghajtott generátor termel. Az így előállított villamos energia felhasználható lokálisan, egyéni célra is, de betáplálható akár a hálózatba, mivel az energiaszolgáltató kötelezve van annak átvételére. Természetesen az ilyen módon előállított energia mennyisége nem képes teljes mértékben kiváltani a fosszilis energiahordozókat, de környezetbarát mivolta és viszonylag egyszerű technológiája miatt egyre elterjedtebb.

A biogázból történő elektromos áram előállításának egyik negatívuma, hogy a gázmotor működése során keletkező kipufogógáz által létrejövő hulladékhő hasznosítására nincs bevett megoldás. Ez a hőenergia felhasználható különböző kapcsolt üzemekben, illetve alkalmazható kommunális fűtés megvalósítására, de ezek kivitelezése általában igen költséges infrastruktúrát igényel. Egy másik lehetőség szerint a hulladékhő hasznosítható a fermentációhoz alkalmazott biomassza termikus előkezelése során, mely által javítható annak

emészthetősége. A feltárás nagyobb biogáz produktumot, illetve nagyobb metán koncentrációt eredményez, így növelhető az üzem alapanyagára vonatkoztatott fajlagos teljesítménye.

Munkám során három különböző előkezelési módszer hatékonyságát vizsgáltam szemescirok és silókukorica eredetű biomassza mintákat alkalmazva. Ezen módszerek közül a forró vizes előkezelés termikus, az ultrahangos előkezelés mechanikus, a gőzrobbantásos előkezelés pedig termikus és mechanikus előkezelés egyben. A kezelések hatása abban mutatkozik, hogy a növényi szövetek, sejtek roncsolódnak, a biomassza felülete megnő, a különböző szerves alkotók egy része oldatba kerül, ezáltal szerkezetük megváltozik. A növényi alkotórészek a mikroorganizmusok számára jobban elérhetővé válnak, hozzájárulva azok lebontó tevékenységéhez.

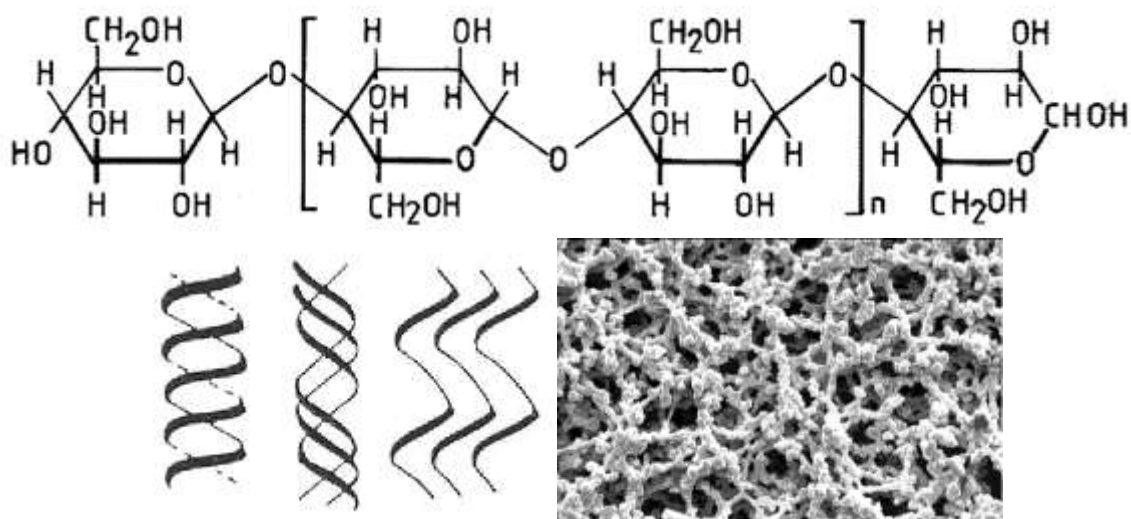
Az előkezelések eredményességét a vizes fázisba jutott szerves anyagok hatására bekövetkező kémiai (KOI) és biológiai oxigénigény (BOI), valamint a kémhatás (pH) megváltozását vizsgálva követtem nyomon. A növényi szövetekben bekövetkező dezintegrációs folyamatokat pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltam, illetve az előkezelt szubsztrát tényleges emészthetőségét a biogáz termelés mérésével ellenőriztem.

2. Irodalmi áttekintés

2. 1. A lignocellulóz-szerkezetek főbb komponensei

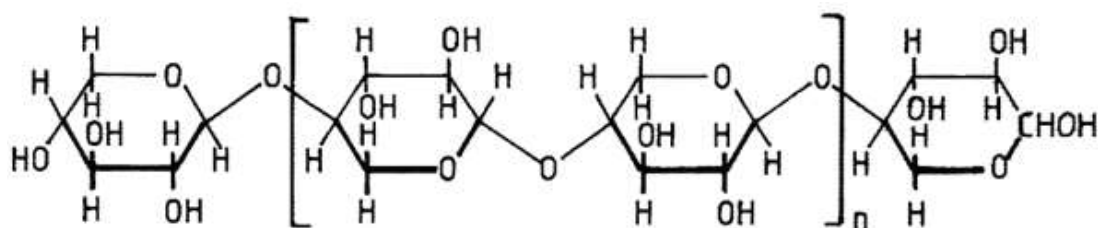
A szénhidrátok (szacharidok) elsősorban élő szervezetek által termelt, szén, oxigén és hidrogéntartalmú szerves vegyületek, melyekben a H:O arány legtöbbször 2:1 (mint a vízben), ezért régen a *szén hidrátjainak* gondolták őket. A nagy molekulájú szénhidrátok, a poliszacharidok, úgynevezett monomer molekulák sokaságából épülnek fel. A szacharidok méretének növekedésével csökken vízoldhatóságuk, a poliszacharidok vízben nem oldódnak, nem édes ízűek, de hidrolízissel egyszerű cukrokra bonthatók. A homopoliszacharidok azonos egységekből, pl. csak glükózból (keményítő, cellulóz, glikogén, dextrán), vagy csak fruktózból (inulin, leván, fruktozán) épülnek fel. A heteropoliszacharidok pl. a hemicellulóz glükóz, xilóz, mannóz és galaktóz egységek együttese. A növényi szövetek váza is szénhidrát. A legfontosabb vázanyag-poliszacharid a cellulóz és a xilán. A xilán a fában lévő cellulózt kísérő hemicellulóz fő komponense [1].

A **cellulóz** D-glükóz molekulákból, β -1,4-es glikozid kötésekkel felépülő poliszacharid, amely a növényekben kristályos és amorf formában is megtalálható. A cellulóz láncokat hidrogénkötések kapcsolják egymáshoz, erős, nehezen hidrolizálható szálakat, szalagszerkezetet, alfa-hélix konformációt képezve. A cellulóz a növényvilágban a legnagyobb mennyiségben előforduló szerves vegyület, amely a sejtfalat felépítő poliszacharidként a magasabb rendű növényekben a vázanyag szerepét tölti be. A növényi sejtfal legfontosabb komponense, mivel cellulózmolekulákból álló szálak hálózata határozza meg a sejtfalak alapszerkezetét. A cellulóz szerkezetét az *1. ábra* szemlélteti.



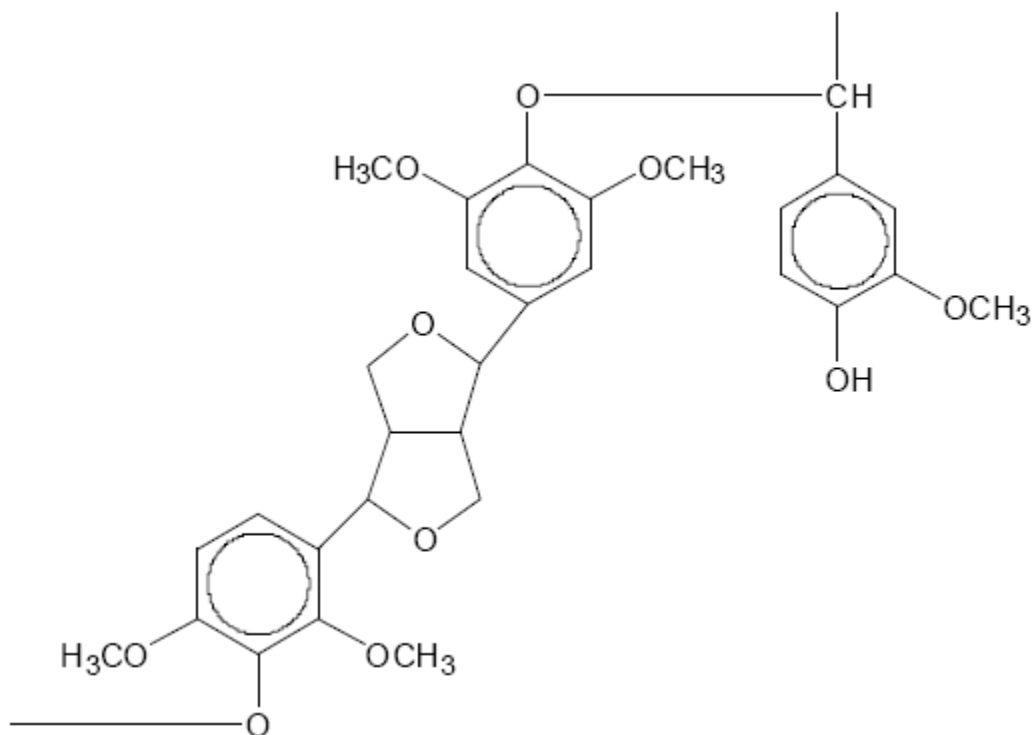
1. **ábra:** A cellulóz szerkezeti képlete, alfa-hélix konformációja és makrostruktúrája

A **hemicellulóz** gyűjtőnév, azon poliszacharidokat foglalja magába, amelyek a cellulózon kívül részt vesznek a sejtfa felépítésében. Szerepük a cellulóz szálak hálózatából álló sejtfa váz rögzítése a cellulózmolekulákhoz kapcsolódva. A hemicellulózok között a pentozánok, és főleg a D-xilóz egységekből, 1,4-es glikozidkötésekkel felépülő xilánok (2. *ábra*) a leggyakoribbak, de hexozánok, és a cellulózhoz hasonló felépítésű, de annál lényegesen kisebb molekulatömegű poliszacharidok is megtalálhatók benne [2].



2. **ábra:** A xilán szerkezeti képlete

A **lignin** elnevezés is gyűjtőnév, a fák vagy elfásodott növényi részek aromás gyűrűt tartalmazó atomcsoportokból felépülő vázanyagát jelenti. A lignin a sejtfa cellulózból és hemicellulózból felépülő rácsszerkezetének molekuláris méretű üregeibe rakódik be, a sejtfa mechanikai ellenálló-képességét növeli. A különféle fafajokban vagy elfásodott növényi részekben található ligninek eltérő felépítésűek, de fellelhetőek bennük szerkezeti hasonlóságok is: az aromás gyűrűkhöz gyakran metoxi-csoport vagy fenolos hidroxil-csoport kapcsolódik, az aromás egységeket sokszor oxigéntartalmú heterociklusos molekulacsoportok kötik össze. A lignin egy gyakran ismétlődő szakaszának szerkezeti képletét a 3. *ábra* szemlélteti.



3. ábra: A lignin molekula gyakran ismétlődő, jellegzetes része

A **lignocellulózok** főleg három, különböző típusú polimerből, cellulózból, hemicellulózból és ligninből állnak [3].

2. 2. A biogáz jellemzése

A biogáz a szerves anyagok levegőtől elzárt, oxigénmentes körülmények között történő erjedése során képződő, a földgázhoz hasonló, rendkívül sokoldalúan felhasználható légnemű anyag. A gázelegy 50-70% éghető metánt, 28-48% szén-dioxidot és 1-2% egyéb gázt, elsősorban kénhidrogént és nitrogént tartalmaz. 1 m³ biogáz égéshője tisztítás nélkül megközelítőleg 0,5 dm³ tüzelőolajával vagy 1 kg feketeszénével egyezik meg. Tisztítás után a földgázzal gyakorlatilag megegyező fűtőértéket képvisel. A földgáz és a biogáz összehasonlítása az 1. táblázatban látható.

1. táblázat: A földgáz és a biogáz összehasonlítása

Jellemző	Mértékegység	Földgáz	Biogáz
CH ₄ és egyéb szénvegyületek	%	94-98	50-70
CO ₂	%	0,0-3	27-42
N ₂	%	0,3-4	0-1
Egyéb gázok	%	0,0-0,2	0-3
Fűtőérték	MJ/Nm ³	32-40	18-25
Sűrűség (15 °C-on)	kg/m ³	0,8-0,9	1,10-1,15
Alsó robbanási koncentráció	%	5-15	9,23
CO ₂ -kibocsátás	kg/kg	2,8	2,5
Oktánszám	(1)	120-130	105-120

A biológiai metántermelés három lépésből áll, melyek egymásra épülnek, így nem lehet egymástól elválasztani őket. A komplex szerves anyagokat először fakultatív és obligát anaerob mikroorganizmusok enzimekkel bontják alkotóelemeiké. Mivel a biomasszában lévő makromolekulák (cellulóz, keményítő, zsírok) túl nagyok ahhoz, hogy a lebontó baktériumok sejten belül bontsák le, ezért ezek az ún. **hidrolizáló baktériumok** a polimer láncokat feldarabolni képes enzimeket küldenek ki a sejtéből. Az ilyen enzimeket nevezzük exoenzimeknek. Az így előkészített kisebb molekulákat már fel tudja venni a baktérium és tápanyagként hasznosítani tudja. Az anaerob biogáztermelő rendszerekben az egyik limitáló tényező gyakran a polimerek hidrolizálásának sebessége. Ezek a hidrolizáló baktériumok saját anyagcsere folyamataikban úgy jutnak energiához, hogy a felvett cukrokat, aminosavakat és zsírokat tovább bontják még kisebb molekulákká, és a közben felszakadozó kémiai kötésekben tárolt energiát felhasználva működtetik saját bioszintetikus folyamataikat. A kémiai energia mellett tehát különféle, kisebb molekulák, főként illó szerves savak is keletkeznek. Ezekkel az illó szerves savakkal a hidrolizáló baktériumok már nem tudnak mit kezdeni, ezért kiválasztják magukból.

A következő láncszemet az **acetogén** baktériumok alkotják, melyek hidrolizáló baktériumok által fel nem használt oligo- és monoszacharidokat, zsírsavakat, aminosavakat és főként a rengeteg illó szerves savat acetáttá és hidrogénné alakítják tovább. A természetes úton képződő metánmennyiség 70%-a acetátból keletkezik. Az acetogén baktériumok felelősek a megfelelően alacsony redoxpotenciál kialakításért is.

Harmadik lépésben egy szigorúan anaerob körülmények között megvalósuló folyamat, a metanogenezis játszódik le, amikor a **metanogén** mikroorganizmusok metán és szén-dioxid

keverékét, biogázt állítanak elő. Néhány metanogén baktériumfajta a hidrogént közvetlenül redukálásra tudja fordítani, mások az acetátot alakítják át szén-dioxiddá és metánná. Ezek a baktériumok lassan szaporodnak, és rendkívül érzékenyek a környezeti feltételek változásaira. A metanogének aktivitásának csökkenése másrésről azt jelenti, hogy az acetogének által termelt szerves savak felhalmozódnak, ami az egész folyamat „elsavanyodásához”, a biogáztermelés teljes leállításához vezet. Az acetogének, amelyeknek létérdeke, hogy a termelt hidrogénjüktől megszabaduljanak, nem H_2 gázbuborék formájában teszik ezt, hanem közvetlenül adják át a metanogéneknek.

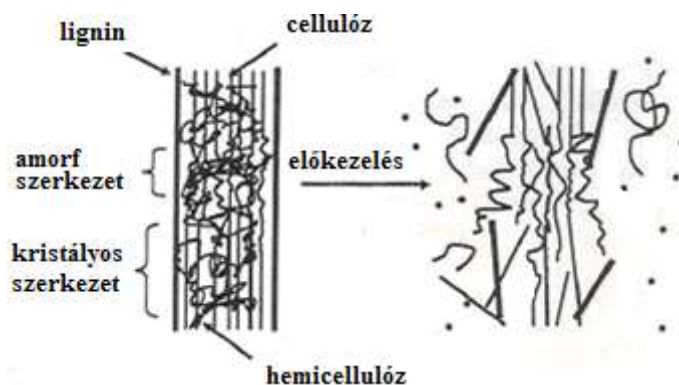
A baktériumoknak nagyon közel kell lenniük egymáshoz, ha a fajok közötti hidrogénátadás idejét csökkenteni, és így az egész rendszer hatékonyságát növelni akarjuk. Ezért fontos, hogy intenzív keverés helyett az egymástól függő mikroorganizmusok spontán kialakuló aggregációját, azaz önkéntes összetapadását kell elősegíteni a kevert populációkat alkalmazó fermentorokban. [4]

2. 3. A biogáz kihozatalt növelő szubsztrát-előkezelések lényege

A lignocellulóz- és fehérje molekulákkal a vízmolekulák megfelelő körülmények között reagálhatnak, a biopolimer láncokat szétszakíthatják, és rövidebb, vízben oldható molekulákká alakíthatják át. Ez a folyamat a **hidrolízis**, amely a vizes közegben lejátszódó anaerob lebontási folyamatok meghatározó lépése. A hidrolízis során a sejtfal is felhasad, így lehetővé válik a sejtekből kiáramló szerves anyagok biológiai lebontása. A hidrolízis jelentősen meggyorsítható savak vagy enzimek segítségével.

Biomassza alapanyagok esetén a hidrolízist a lignocellulóz polimorf (kristályos, amorf) makrostruktúrája és heterogén összetétele (cellulóz, hemicellulóz, lignin) akadályozzák. A hemicellulózok savas hidrolízise enyhébb körülmények közt is végbemegy, mint a cellulózé. Ez utóbbi szobahőmérsékleten csak tömény sósavval vagy 60–80%-os kénsavval hidrolizálható. A hemicellulóz 1–2%-os kénsavval vagy sósavval már 100–130 °C-on hidrolizál, a cellulóz csak 150–180 °C-on, nyomás alatt. A hemicellulózt alkotó vegyületek oldódása semleges kémhatású vizes közegben már 150 °C-tól megkezdődik. [5]

Az oldódási és lebomlási folyamatok meggyorsítása érdekében számos olyan mechanikai, kémiai és mikrobiológia eljárást fejlesztettek ki, amelyek alkalmazásával megbonthatók a lignocellulóz kötések, és a komponensek egy része, kiszabadulva a növényi rostokból, oldatba vihető. Ezt a 4. ábra szemlélteti.



4. ábra: A lignocellulóz szerkezetek lebontását elősegítő előkezelések célja

Az előkezelések elősegítik a sejtfal és a szálak anyagok hidrolízisét, a feltárt szerves anyagok lebonthatóságát (emészthetőségét) és növelik a metánkihozatait.

Az előkezelési módszerek további fontos célja a fajlagos felület növelése. A megnövekedett felület hatására a fermentációs folyamatok során a mikroorganizmusok jobban hozzáférnek a tápanyagokhoz. A mikrobiológiai műveletekkel (pl. a lignint bontó mikroorganizmusok alkalmazásával) megbontható a lignocellulóz alapanyagok komplex és kompakt szerkezete, ami által a cukor-polimerek és a sejten belüli szerves anyagok még inkább hozzáférhetővé válnak a baktériumok és enzimek számára. A feltárt, vízben oldott szerves anyagok sokkal gyorsabban bonthatók le metánná és széndioxiddá, s így könnyebben fermentálhatóak. [6]

2. 4. Az előkezelési módszerek osztályozása

Az előkezelési módszereknek három fő típusa létezik, a fizikai, a kémiai és a biológiai úton történő feltárások. Ismertek még a három típus kombinációjából álló eljárások is.

A fizikai módszerek a mechanikus és a termikus előkezelések. Mechanikus előkezelési módszerek például a darálás, különböző őrlések, ultrahangos, mikrohullámú előkezelés és a gázrobbantás. A termikus előkezelések közé tartozik a forró vizes, a gőzöléses és a gőzrobbantásos előkezelés.

A kémiai módszereknek is rendkívül sok típusa létezik. Ide tartozik a híg vagy tömény savas (Blufire, Biosulfurol), illetve lúgos hidrolízis (pl.: AFEX: Ammonia Fiber Explosion, ARP: Ammonia Recycle Percolation, SAA: Soaking in Aquous Ammonia), a szerves oldószerek (pl.: etanol, metanol, aceton, etilén-glikol) alkalmazó organosolv eljárás, az oxidatív ligninmentesítés, valamint az ionos folyadékkal történő előkezelés.

A mirobák széles köre rendelkezik (akár komplett) celluláz enzim apparátussal. A biológiai előkezelési módszerek esetén ezen mikroorganizmusokat, illetve az általuk termelt enzimeket használják a cellulóz, illetve a hemicellulóz bontására. Az enzimes hidrolízis szerepe a poliszacharid frakció monomerekké alakításában van. Ezen biokatalizátorok igen nagy hatékonyságúak, de kinyerésük rendkívül költséges, ezért alkalmazása a drágább előkezelési módszerek közé tartozik. [7]

2. 5. A termikus kezelések hatása a biomassza komponenseinek oldására

A termikus kezelések különösen hatékonynak mutatkoztak a hidrolízis és a szerves anyagok oldatba vitelének elősegítésében. [8]

A termikus kezelések során az alapanyagot felmelegítik. Amint a hőmérséklet eléri a 150 °C-ot, megkezdődik a hemicellulóz és a lignin oldódása, majd a hemicellulóz egy része savakká hidrolizál. A feltételezések szerint ezek a savak katalizálják a továbbiakban a hemicellulóz további hidrolízisét. [5, 9]

Ha az előkezelési hőmérséklet meghaladja a 160 °C-ot, a hemicellulóz oldódása mellett megkezdődik a lignin oldatba vitele is. A lignin hidrolízise során főleg fenolos vegyületek

keletkeznek, amelyek inhibitor és toxikus hatást gyakorolnak a metanogén- és archaebaktériumokra, valamint az élesztőgombákra. [10]

A termikus kezelések három csoportba oszthatók: a gőzölés, a gőzrobbantás, és a forró vizes kezelés. A gőzkezelések során a biomasszát nagy hőmérsékletű ($> 240\text{ }^{\circ}\text{C}$) és nyomású gőz néhány percig tartó hatásának teszik ki, majd a gőzt kieresztik, és a biomasszát gyorsan lehűtik. A gőzölés és a gőzrobbantás közötti különbség abban áll, hogy a gőzrobbantás során gyorsan, robbanásszerűen csökkentik a nyomást.

A gőzkezelés növeli az etanol fermentációját és a metántermelést gátló vegyületek (furfurol, hidroximetil-furfurol, vízzoldható fenolos vegyületek) koncentrációját. Érdekes módon a metántermelő baktériumok képesek baktericid vegyületekhez (bizonyos koncentráció esetén) alkalmazkodni. *Grous és mtsi.* (1986) kutatásaik során hatszoros enzimes lebonthatóság-növekedést tapasztaltak gőzrobbantásos kezelés után. [11, 12]

A gőzkezelések pozitív hatása abban foglalható össze, hogy eltávolítja a hemicellulóz nagy részét a biomasszából, és ezzel növeli a cellulóz szálak reakcióképességét, mert azok hozzáférhetőbbek lesznek az enzimek számára. [13]

A **forró vizes kezelés** hőmérsékletét és egyéb műveleti paramétereit úgy állítják be, hogy elsősorban a hemicellulóz oldatba vitelét segítsék elő, és elkerüljék az inhibitorok képződését. Ennek érdekében az elegy kémhatását az előkezelés közben a gyengén savas/semleges ($\text{pH}=4\text{--}7$) tartományban tartják. Ez a pH tartomány minimalizálja a monoszacharidok képződését, és ezért azon lebomlási termékek képződését, amelyek később katalizálhatják a cellulóz hidrolízisét az előkezelés során. [14, 15, 16]

A gőz- és a forró vizes kezelés hatása között az a különbség, hogy forró vizes kezelés során az oldott anyag mennyisége nagyobb, de ezen anyagok koncentrációja kisebb lesz, mint gőzkezelés után. Ennek oka a forró vizes kezelés folyamán bevitt nagyobb mennyiségű víz. Az oldott (monomer) xilán mennyisége is nagyobb alacsony szárazanyag-tartalmú minták forró vizes kezelése esetén, mint gőzkezelés során. Magas szárazanyag-tartalmú biomassza forró vizes kezelése esetén azonban ez a különbség eltűnik, mert a monomer xilán tovább bomlik hidrolitikus reakcióban xilózzá és furfurollá. [13, 17]

Yang és Wyman (2004) kimutatta, hogy az átfolyó rendszerű folyamatos termikus kezelés több hemicellulózt és lignint távolít el a kukoricaszárból, mint a szakaszos üstreaktor. Ezt a hatást savadagolással tovább lehetett fokozni. A $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál nagyobb hőmérséklet és hosszabb reakcióidő csökkentette a kivont lignin mennyiségét. Ezen megállapítások ellentmondanak *Bobleter és mtsi.*, valamint *Jacobsen és Wyman* észrevételeinek, melyek szerint a savnak nincs kimutatható hatása, és nem az egyetlen, a hemicellulóz és a lignin oldódását befolyásoló tényező átfolyó rendszerű folyamatos termikus előkezelés során. [17, 18, 19]

Bien és mtsi. kimutatták, hogy a szennyvíziszap fermentációját megelőző ultrahangos előkezelése 20-24%-kal, termikus előkezelése 25%-kal növelte a biogáz kihozataalt a nem kezelt szennyvíziszaphoz viszonyítva. [20]

González-Fernández és mtsi. (2008) mechanikai, kémiai és termikus előkezeléseknek a sertés trágya anaerob körülmények között vezetett biodegradációjára gyakorolt hatását vizsgálták. Megállapították, hogy a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 30 percig végzett gőzölés 32%-kal megnövelte

az oldat kémiai oxigén-igényét (KOI) az előkezeletlen mintához képest. A biogáz-kihozatal szempontjából a termikus és a lúgos (NaOH) kezelés bizonyult a leghatékonyabbnak. A metán kihozatal a termikus előkezelés hatására 0,195 liter CH₄/g bevitt KOI értékről 0,263 liter CH₄/g bevitt KOI értékre változott, azaz 35%-kal megnőtt. Ezek az eredmények jól egyeznek *Bonmatí és mtsi.* (2001) megfigyeléseivel, akik 3 órás termikus kezelés hatására 45%-os metánkihozatal növekedést regisztráltak.[21, 22]

Mladenovska és mtsi. (2006) a 100-140 °C-os termikus előkezelések hatását tanulmányozták a kevert sertés és CATTLE trágya biológiai lebonthatóságára. A legnagyobb, 24%-os metánkihozatal növekedést (ml CH₄/g VS bázison) a 100 °C-on, 20 percig tartó termikus előkezeléssel érték el. [23]

Ferrer és mtsi. (2008) kishőmérsékletű termikus kezeléssel növelték a szennyvíziszap termofil anaerob körülmények közötti emészthetőségét. A 70 °C-os, 9 órás előkezelés jelentősen elősegítette a szerves anyagok oldódását, az illékony zsírsavak képződését (nulláról 5 g/l-re 72 óra alatt!), és a biogáz kihozatalát is, mely 30%-kal nőtt. Tapasztalataik szerint már a rövid ideig tartó, kis hőmérséklet alkalmazásával végzett termikus előkezelés jelentősen megnöveli a metánképződést a szennyvíziszap termofil anaerob körülmények közötti lebontása során. [24]

2. 6. A gőzrobbantás

A gőzrobbantás a termikus biomassza előkezelések egyik legeredményesebb fajtája. Az eljárást először 1925-ben használták különböző kemény faanyagok kezelésére. Biomassza előkezelésre az 1980-as évek elejétől kezdve alkalmazzák. Napjainkban legfőképpen biogáz és bioetanol alapanyagok feltárásánál preferált.

A gőzrobbantás nagyfokú hatékonysága a hőmérsékletből, a nyomásból és a mechanikai roncólásból származó hatások adják. Az alkalmazott nagy nyomás hatására a vízgőz bediffundál a sejtek közé és a sejtfalba. A bekerült nedvesség hidrolizál az ott lévő hemicellulóz acetyl csoportjaival, így különböző szerves savak, pl. ecetsav, keletkeznek, melyek katalizálják a hemicellulóz depolimerizációját. A kezelés végén a sejtfalba így bejutott víz a hirtelen nyomásesés hatására ismét felforr, és gőz-halmazállapotúvá válik, térfogata robbanásszerűen megnő és felszakítja a sejtfalat, létrehozva egy konvektív anyagtranszportot a sejt belsejéből a folyadékfázis felé. [25,26]

A hőmérséklet megválasztásánál fontos, hogy megfelelő optimumot találjunk. Kis hőmérséklet esetén a kezelés hatékonysága csökken, viszont túl nagy hőmérséklet esetén a megnövekszik a fermentáció szempontjából inhibitor tulajdonságú furfural és a HMF koncentrációja.

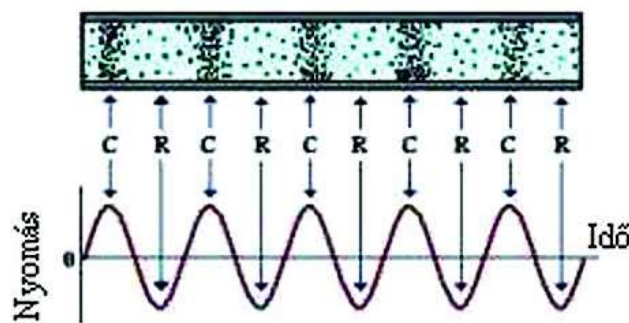
Miután a nagynyomású gőznek kellő idő állt rendelkezésre, hogy a sejtek közé bediffundálódjon, a hirtelen expanzió hatására a kezelőtartályban lévő kezelt anyag nagy sebességgel kirobban és nekicsapódik a ciklon belső falának, így mechanikai behatással növeli a kezelt anyag roncólódásának mértékét, és az ezáltal végbemenő aprózódás következtében annak felületét. A gőzrobbantás hatását ásványi sav, illetve lúg hozzáadásával is fokozhatjuk, így növelve a roncólás és a hidrolízis mértékét. [27]

Látható, hogy a megfelelő eredmény eléréséhez meg kell találnunk az optimális paramétereket, ami legfőképpen a kezelendő anyag szerkezetétől függ. A gőzrobbantással foglalkozó szakirodalmakban talált gőzrobbantott alapanyagok sokszínűsége jellemzi a módszer igen széles körben történő alkalmazásának sikerességét.

1. Puhafa esetében két lépcsős gőzrobbantást ajánlanak az optimális roncsolás eléréséhez: az első lépésben 180 °C-on 10 percig 0,5 V/V% -os kénsavas közegben történik a kezelés, amit egy vizes mosás követ, majd 5 perces kezelés következik 1 V/V%-os kénsav alkalmazásával 220 °C hőmérsékleten. [28]
2. Az olajbogyó magjának gőzrobbantásos előkezelése során kénsav (0,1 V/V%) alkalmazása esetén a 200 °C-on és 2 perces kezelést, míg kénsav alkalmazása nélkül 245°C-on 2 perces kezelést használnak. [29]
3. Búzaszár gőzrobbantásos kezelése esetén a legnagyobb glükóz- és xilóz-konverziót a 190 °C-on 10 percig tartó és 0,2 V/V% kénsavat alkalmazó gőzrobbantásos kezeléssel lehet elérni.[30]
4. Cukornád bagasz gőzrobbantásos előkezelése esetében a 188 °C és 243 °C, illetve 0,5-40 percig tartó kezelési időintervallumban végeztek méréseket. [31]
5. Fenyőfa-apríték depolimerizálódását a hemicellulóz 220°C-on 2 percig tartó kezelésével érték el. [32]
6. Újságpapír gőzrobbantásos kezelésénél NaOH és H₂O₂ hozzáadásával 220 °C-on és 10 percig végzett gőzrobbantás esetén akár 132%-os biogáz kihozatalt is elérhetünk a kezeletlen alapanyagból nyert biogáz mennyiséghez viszonyítva. [33]
7. Különböző típusú cédrusfák esetén 4,51 MPa nyomást és hozzátartozó hőmérsékletet, illetve 5 perces kezelési időt alkalmaznak. [34]
8. Olajfa ágaiból készült apríték esetén a legnagyobb bioetanol mennyiséget 1 V/V% kénsavas és 230 °C-os kezeléssel, míg kénsav nélkül 244 °C-ot alkalmazva tudtak kinyerni (7,2 g etanol/100 g zöldanyag, illetve 15 g etanol/100 g zöldanyag). [35]
9. Bambusz esetén 3,53 MPa-t és a hozzátartozó egyensúlyi hőmérsékletet, illetve 5 perces kezelési időt alkalmaznak. [36]
10. Kukoricaszár gőzrobbantásos előkezelését követő ún. sötét fermentáció során megnövekszik a hidrogén kihozatal a kezeletlen mintához képest. [37]
11. Búzaszár gőzrobbantásos kezelése során megfigyelték, hogy a kezelt minta szárazanyag tartalma kisebb, mint a kezeletlené, illetve a gőzrobbantott biomassza-víz szuszpenzió pH értéke lényegesen kisebb, mint 7 pH egység, ami mutatja a szerves illó savak jelenlétét. [38]
12. Búza szár gőzrobbantásos kezelése esetén a legjobb eredményt a 220 °C-on végzett 3 perces kezeléssel érték el. [39]
13. Cukorcirok bagasz esetén a 190°C-os és 10 perces, illetve 200 °C-os és 5 perces kezelés bizonyult a leghatékonyabbnak a nedvességtartalomra vetített 2% SO₂ adagolása mellett. [40]
14. A banánfa különböző részeiből alacsony hőmérsékletű gőzrobbantás segítségével készíthetők bio-alapú nanokompozitok. [41]

2. 6. Az ultrahang és annak hatása a biotömeg komponenseinek oldására

A hang rugalmas közegben terjedő mechanikai hullám. A hanghullámok anyaghoz kötöttek, terjedésükhöz közvetítő közeg (levegő, folyadék, szilárd test) szükséges, mely közegek határán hullámok majdnem teljes egészében visszaverődnek. Az ember számára érzékelhető hanghullámok frekvenciatartománya 20 Hz-től 20 kHz-ig terjed. Ezen frekvencia tartomány (20 Hz) alatti rezgéseket infrahangoknak, a 16 kHz - 100 MHz közötti tartományt ultrahangoknak nevezzük, tehát a hallható hangok felső határán felül lévő, füllel már nem hallható rezgések az ultrahangok. A hang gázokban, valamint folyadékokban longitudinális hullámként terjednek, szilárd anyagokban emellett transzverzális és tágulási hullámok is jellemzőek. A hang szilárd közegben való terjedését az 5. ábra szemlélteti.



5. ábra: Hang terjedése (C - sűrűsödések, R - ritkulások)

A hang fajlagos energiájának, intenzitásának jellemző mértékegysége W/cm^2 . Az ultrahangot fajlagos energiájának függvényében két tartományra, aktív és passzív tartományra oszthatjuk:

1. Passzív ultrahang: a teljesítmény $< 1 \text{ W}/\text{cm}^2$

Felhasználása: az anyag tulajdonságainak vizsgálata.

2. Aktív ultrahang: a teljesítmény $> 1 \text{ W}/\text{cm}^2$

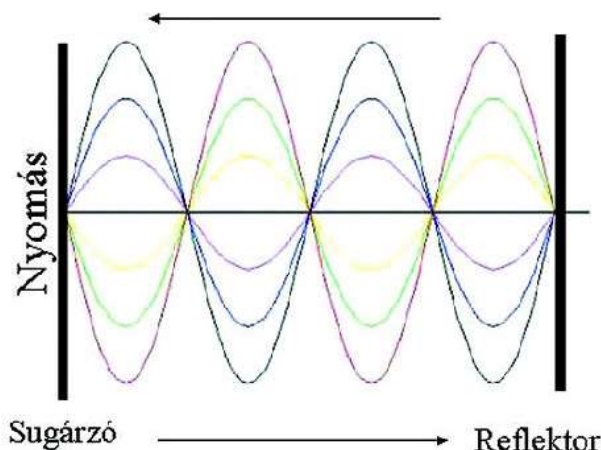
Felhasználása: az anyag tulajdonságainak a megváltoztatása.

Az ultrahang előállítása történhet elektromechanikus, aerodinamikus, hidrodinamikus és mechanikus úton. A legelterjedtebb ezek közül az elektromechanikus, mely az ultrahangot ferromágneses rudak mágneses térben való hossz változtatása, illetve változó elektromos feszültség hatására alakját megváltoztató piezo elektromos kristályok segítségével állítja elő. A változások olyan gyorsak, hogy az anyagok határán ultrahang hullámok keletkeznek. Ezen berendezések általános felépítése a következő:

1. Generátor, amely a szükséges frekvenciájú váltakozó elektromos áramot állítja elő
2. Sugárzó (transzdücer), amely a generátortól kapott elektromos energiát mechanikai rezgéssé alakítja át, és azt a vele érintkező közegnek átadja.

Mivel az ultrahang közegek határán majdnem teljes egészében visszaverődik, megfelelő körülmények közt lehetőség van állóhullámok kialakulására. Akkor alakul ki állóhullám, ha

két azonos típusú, frekvenciájú és amplitúdójú, de ellentétes irányú hullám találkozik (az állóhullám interferenciajelenség). Az állóhullám olyan hullám, amely mentén a csomópontok és duzzadóhelyek térbeli elhelyezkedése nem változik, ahogy azt a 6. ábra szemlélteti. Ha folyadékfelületről történik a hullám visszaverődése, akkor a sebességi csomópontokban (a hullám maximális sebességi pontjai), amikor szilárd felületről történik a reflexió, akkor a nyomási csomópontokban (a hullám maximális nyomási pontjai) történik meg a maximális akusztikai nyomás amplitúdójú visszaverődés. Ekkor maximális reflexiós nyomás kialakulásáról beszélünk [42].



6. ábra: Állóhullám kialakulása

A hanghullámok minden anyagban frekvenciájuktól, a hullám típusától, a hőmérséklettől, illetve az anyagi tulajdonságoktól függő mértékben adszorbeálódnak, a rezgési energia irreverzibilis hővé alakulásának következtében. Az ultrahang ezen hatását hipertermiának nevezzük. Az adszorpció miatt az ultrahang intenzitása a távolsággal exponenciálisan csökken. Az intenzitást a hangtér egy adott pontján az 1. egyenlettel fejezzük ki. [43]

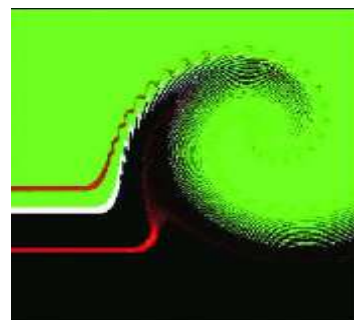
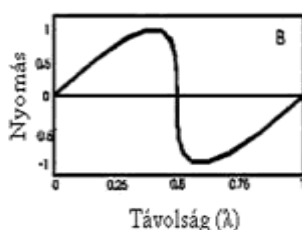
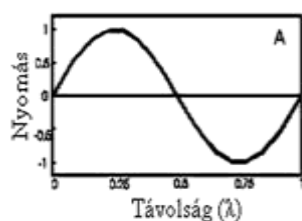
$$I = I_0 \cdot e^{-2 \cdot \alpha \cdot x} \quad (1)$$

ahol I_0 a kiindulási, vagy kibocsátott intenzitás (W/cm^2), I az aktuális intenzitás (W/cm^2), α az abszorpciós koefficiens ($\text{Np}/\text{cm} = 8,7\text{dB}/\text{cm}$), x az adott irányban megtett távolság (cm). A hőképződés mértéke a 2. egyenlet szerint adható meg:

$$q_v = \frac{2 \cdot \alpha \cdot I}{C \cdot m} \quad (2)$$

ahol q_v a hőképződés (K/s), C a fajhő ($\text{kJ}/\text{g}/\text{K}$), m a kezelt anyag tömege (g).

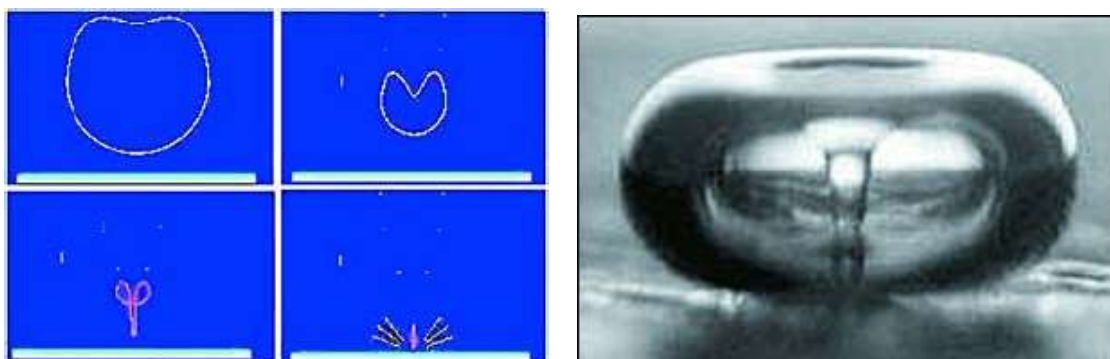
Nagy energiájú ultrahang besugárzásakor a növekvő akusztikai nyomás amplitúdó (lökéshullám) a szinusz hullám a 7. ábrán látható módon torzulását idézi elő térbeli haladása közben, mely az ultrahang egyik akusztikai jelenségét, a kavitációt váltja ki. (7. ábra).



7. ábra: A kavitációs hatást létrehozó lökéshullám

A kavitáció kialakulásának oka, hogy az akusztikai nyomás a hangciklus ritkulási fázisában lecsökken egy bizonyos küszöb vagy határérték alá, melyet kavitációs küszöbnek neveznek. A kavitációs küszöb, azaz az akusztikai nyomás amplitúdó határértéke számos fizikai paraméter függvénye – hangintenzitás, hangfrekvencia, hőmérséklet, nyomás, az oldott gáz típusa, mennyisége, a viszkozitás, a kavitációs magok típusa, mennyisége, az oldott-ion koncentráció stb. A kavitációs magok a folyadékokban lévő mikroméretű szennyeződések, az edény falain, illetve a szilárd felületeken található mikroméretű hasadékokban csapdázott gáz. Ebből a "gázzsebből" az oszcilláló hullámtérben a negatív nyomási fázisban fog "kinőni" a kavitációs üreg. A kavitáció hatását két csoportra oszthatjuk:

1. Stabil kavitáció akkor jön létre, ha a buborék számos cikluson keresztül oszcillál, a térből való távozás, vagyis felszínre vándorlás, illetve összeomlás nélkül, és a depresszió alatt mérete csökken, majd az ellenkező fázisban újra kitágul, mivel gőzt tartalmaz.
2. Tranziens, tehetetlenségi vagy hard kavitáció során a kavitációs üreg egy akusztikai ciklus során megnövekszik, majd hevesen összeomlik. Úgy jön létre, hogy a kavitációs üreg falának aszimmetrikus, egyre gyorsuló mozgása a leggyorsabb részen egy túszerű folyadéksugár kialakulását eredményezi, ami tehetetlensége miatt nagy sebességgel átdöfi a buborékot. Ezt a jelenséget a 8. ábra szemlélteti. A buborék belső hőmérséklete a 20 000-30 000 K-t is elérheti. [44]



8. ábra: A tranziens kavitáció mechanizmusa és mikroszkópos felvétele

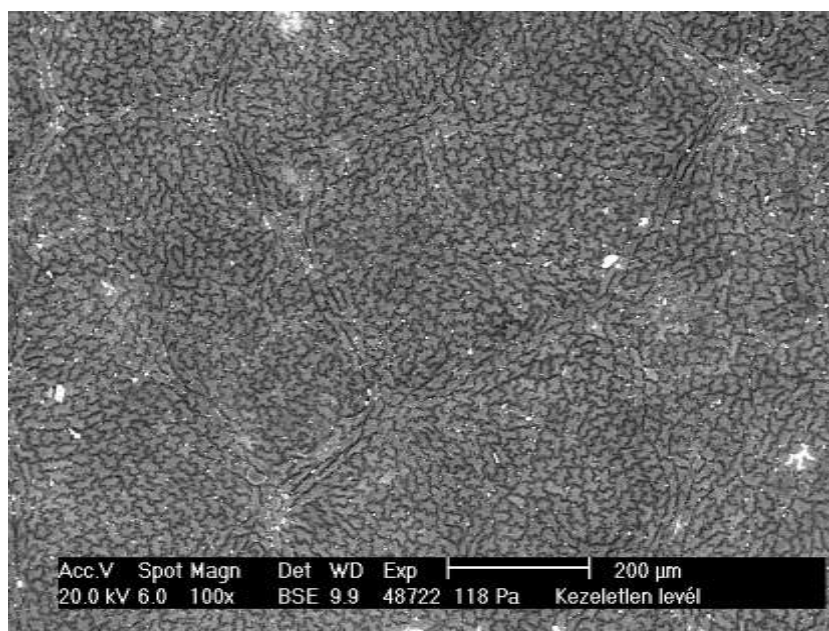
A kavitációs hatás jobb megértése érdekében a 9. ábrán látható felvétel az ultrahangos besugárzás hatására létrejövő kavitációs buborékok roncsolását szemléltetik kezeletlen, és ultrahanggal előkezelt – egy potenciális biomassa alapanyaggal – zöld levéllel.



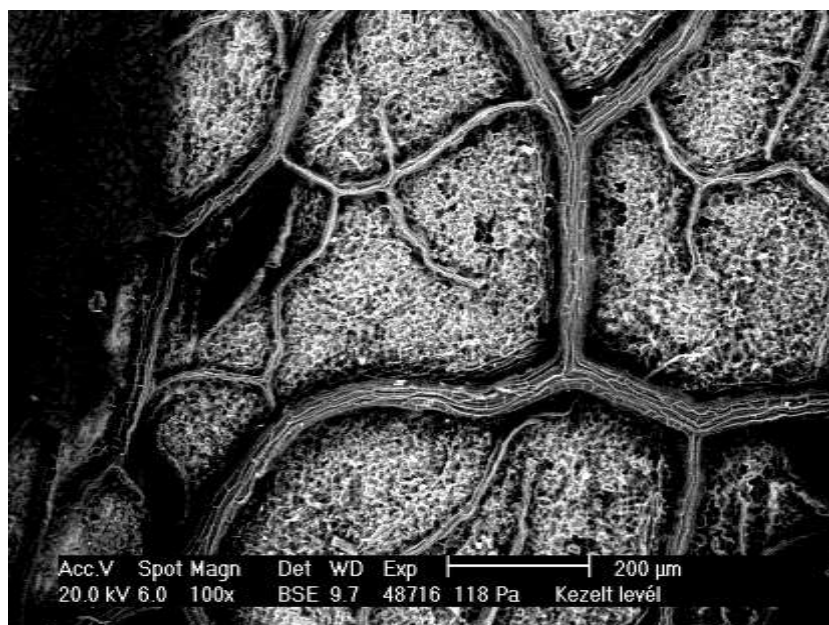
9. ábra: Az ultrahangos roncsolás hatása a levélre

Megfigyelhető, hogy jelentős mennyiségű szerves anyag került a folyadék fázisba, valamint a levél szerkezeti struktúrája is jelentősen roncsolódott.

További analízisként *Philips / FEI XL 30* típusú környezeti üzemmódú pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételeken (Anyagmérnöki Intézet) vizsgáltam az ultrahang roncsoló hatását kezeletlen, és ultrahanggal előkezelt leveleken. A két felvétel egy olyan levél két oldaláról készült, melyet kettévágva az egyik felét ultrahanggal kezeltem, a másik fele pedig referencia mintaként szolgált. A *10. ábrán* a kezeletlen, a *11. ábra* pedig a kezelt minta látható.



10. ábra: Kezeletlen levél elektronmikroszkópos felvétele



11. ábra: Ultrahanggal előkezelt levél elektronmikroszkópos felvétele

Az azonos körülmények között készített felvételeken látszik, hogy a levéllemez struktúrája a besugárzás hatására jelentősen megváltozott, a felületi rétegek ultrahangos eróziója következtében élesebben láthatóvá vált az erezet. A felvételeken a minta világosodása a mintában levő elemek rendszámának növekedésével egyenesen arányos, ezért az előkezelt mintáról készült kép kontrasztosabb a kezeletlen mintához képest, mert a roncsolás hatására a növényi szövetekben lévő szénatomok száma csökkent, a szerves anyagok többsége átkerült a fluid fázisba. A fekete foltok az előkezelt mintán (pl. bal felső sarok, erezet melletti szakaszokon) a kavitáció hatására létrejött lyukakat és folytonossági hiányokat mutatják a levéllemezen.

Moser és Pálmai szerint az aktív ultrahang biológiai hatásai lehetnek az életfunkciók serkentése, gátlása, illetve a sejtek, szövetek irreverzibilis, morfológiai károsítása. Az ultrahang hatása függ annak intenzitásától, a besugárzás időtartamától, a frekvenciától, és a kezelendő minta anyagi minőségétől. [45]

C. Pappas és mtsi. spektroszkópiás és NMR mérésekkel vizsgálták az ultrahang hatását rostmályva és eukaliptusz növény cellulóz rostjainak kristályszerkezeti változására. A kristályszerkezet az ultrahang besugárzásának hatására létrejövő kavitációs jelenség miatt jelentősen megváltozott, a hosszú szénláncok eltöredeztek azok roncsolódása miatt. [46]

Guang-Hui Yu és mtsi. városi szennyvíztisztító telepeken vizsgálták az ultrahang anaerob lebomlási folyamatokra gyakorolt hatását. A kísérleteik eredményeiből megállapították, hogy a besugárzás jelentősen növeli a szennyvízben a baktériumok által lebontható komponenseket, mert a besugárzás hatására jelentős mennyiségű szerves anyag került fluid fázisba, valamint a szennyvíz üledék komponenseinek fajlagos felülete jelentősen megnőtt. [47]

B.C. Qi, C. Aldrich és L. Lorenzen az ultrahangos feltárás hatására a lignocellulózból kioldódó huminsav biológia lebontását vizsgálták. Megállapították, hogy az ultrahang besugárzásának hatására fellépő roncsolás elősegíti a biológia lebontást, valamint pásztázó

elektronmikroszkópos felvételeken is bemutatták, hogy az ultrahangos feltárás hatására miként nő a zöld anyag fajlagos felülete. [48]

Z. Hromádková és A. Ebringerová hajdina hemicellulóz extrakcióját vizsgálták ultrahangos besugárzás hatására. Megállapították, hogy a feltárás hatására, összehasonlítva a klasszikus feltárási módszerekkel nagyobb mértékben megnőtt az extrakt koncentrációja az oldatban. [49]

Tang Aimin és mtsi. az ultrahangnak a cellulóz régiószelektív oxidációjára való hatását vizsgálták. Az ultrahang hatására megnőtt az oxidáció hatásfoka, valamint az oxidációs reakció sebessége is felgyorsult. [50]

M. Degrois és mtsi. gabonából ultrahangos előkezeléssel extraháltak ki keményítőt különböző gázok jelenlétében. Az ultrahang feltáró hatását pásztázó elektronmikroszkóppal is követték, ahol megállapították, hogy a besugárzás miként növelte meg a fajlagos felületet. Hasonló extrakciót végeztek *Linfeng Wang és Ya-Jane Wang*, akik rizsből extraháltak ki keményítőt ultrahangos besugárzással [51, 52].

3. Anyag és módszer

3. 1. A kísérletsorozat célja

Az általam végzett előkezelési kísérletsorozatok célja a biogáztermelés ciklusidejének csökkentésére, valamint a gáz és metánkihozatalának növelésére végzett forróvízes, gőzrobbantásos és ultrahangos feltárások hatásának vizsgálata kukorica és szemescirok szár esetén. Vizsgáltam a biomassza komponensek oldódásának, a biogáz kihozatal mennyiségének és minőségének változását a különböző előkezelési módszerek alkalmazása során.

A minták komponenseinek előkezelések hatására történő oldatba jutását a kémiai oxigén igény (KOI), valamint a biológiai oxigén igény (BOI) mérésével vizsgáltam. A sejtfeltárás mértékének megfigyelésére mértem a vizes fázis kémhatásának változását, mely a sejtekből felszabaduló szerves savak hatására nyomon követhetően csökkent.

Az előkezelések biogáztermelés ciklusidejére és kihozatalára gyakorolt hatásának mérésére egy laboratóriumi méretű 12 férőhelyes batch rendszerű fermentort terveztünk és építettünk, melynek segítségével 30-40 napos biogáz kísérleteket végeztem az előkezelt biomassza-mintákat szubsztrátként alkalmazva. A kísérlet során a termelt gáz mennyiségét egy egyedi gáz térfogatáram mérő rendszer segítségével követtem nyomon, a gáz metán tartalmát pedig gázkromatográfiás méréssel határoztam meg.

Az objektív méréseket kiegészítettem egy szubjektív módszerrel (humán analízissel) is: elektronmikroszkópos felvételeket készítettem a kezeletlen és a roncsolt növényi szövetekről, hogy így is követni tudjam az előkezelések okozta szöveti roncsolást.

3. 2. Felhasznált alapanyagok

A kísérletsorozathoz a biomassa alapú energiagyártáshoz felhasználható, ígéretes biogáz alapanyagot, a **szemescirok szárát**, valamint a nagy mennyiségben rendelkezésre álló és mezőgazdasági hulladéknak számító, szintén potenciális biogáz alapanyagként számon tartott **kukoricaszárát** használtam. Ezeket 2-3 cm nagyságú darabokra szecskáztam, darálást, illetve egyéb aprítási módszert nem alkalmazva, elkerülve ezzel az abból adódó mechanikai hatások érvényesülését.

A **szemescirok**, a többi cirokhoz hasonlóan meleg éghővi növény, ezért elterjedését a klimatikus tényezők határozzák meg. Hazánk a ciroktermesztési övezet északi határán fekszik.

A takarmánycirok nagyobb arányú termesztése Európában csak az utóbbi évtizedekben terjedt el. Egyébként a kontinensen - így hazánkban is - először csak a seprűcirok termesztése honosodott meg.

Hazánkban az 1920-1930-as években már elkezdődött a takarmánycirok termesztése, de nagyobb mértékben csak a második világháború után kezdett elterjedni. Vetésterületük alakulására azonban a hullámváz jellemző, mert néhány évi növekedés után rendszerint stagnálás, ill. csökkenés következett be.

A pázsitfűfélék családjába tartozó cirok (*Sorghum*) nemzetség Etiópia és Szudán sztyepp-savanna területein őshonos. A takarmánycirok értékes, szárazságtűrő takarmánynövények, ezért jelentőségük a száraz jellegű, vagy időszakosan szárazságra hajlamos területek takarmánytermesztésében van. Felhasználásuk sokoldalú; értékes szálas- és tömegtakarmányok, szemtermésük pedig értékes abrak.

A gyakorlati csoportosítás szerint a fontosabb cirokfélék: a seprűcirok (*Sorghum vulgare* var. *technicum*) és a takarmánycirok, amelyek összefoglaló elnevezésébe a szemes cirok (*Sorghum vulgare* var. *frumentaceum*), a cukorcirok (*Sorghum vulgare* var. *saccharatum*) és a szudáni fű (*Sorghum vulgare* var. *sudanense*) tartozik.

A cirok melegigényes növények. Fejlődésük kezdetén - a járulékos gyökérzet kifejlődéséig - lassú a növekedésük, és csak később válnak gyorsfejlődésű, szárazságtűrő növényekké.

Gyökérzetük mélyreható, bojtos gyökérzet, amely a felszínhez közeli talajréteget sűrűn behálózza.

Száruk hengeres, belül telt. Magasságuk a változatoktól és a fajtától függően 1-3 m. A szemes- és cukorciroknak vastagabb, 2-3 cm átmérőjű, a szudáni fünek vékonyabb, 1-2 cm átmérőjű a szára.

Levélzetük kissé hullámos szélű, szélességük változó, a szemes és cukorcirok levelei szélesebbek, mint a szudáni füvéké.

Virágzatuk a változatoktól és fajtáktól függően eltérő nagyságú és tömörségű bugavirágzat:

cukorcirok:	tömött, barna színű
szemescirok:	lazább, színe változó (fajtától függően)
szudánifű:	laza, szétálló, színe változó (fajtától függően)
seprűcirok:	hosszú, rugalmas.

A cirok virágok többségükben kétivarúak, a megporzás a szél és különböző rovarok útján történhet, de az öntermékenyülés is, előfordul, főleg a szemes és a cukorciroknál.

A szemtermésük alakja, nagysága és színe - a változatoktól és a fajtáktól függően - változó:

szemescirok magja:	gömbölyded, fehér;
cukorcirok magja:	gömbölyded, barnás;
szudánifű magja:	kissé lapított és tojás alakú.

A szemes cirok szemtermése jóminőségű abraktakarmány, amely emberi táplálkozásra is alkalmas. Főleg Afrikában és Indiában fogyasztják.

A szemes cirkot elsősorban magtermesztés céljára termesztjük, de lédús és leveles szára a bugák betakarítása után silózásra is alkalmas, és legeltetéssel is hasznosítható. Az aszályos területeken, mint kukorica-pótló terjedt el. [53]

Az általam használt szemescirok fajtája az úgynevezett **Mexikói édes** volt, ami egy jó termőképességű, középkorai érésű szemescirok hibrid. Kiváló szárazságtűrő-képességű. Talajigénye a kukoricával azonos, de gyengébb talajokon is jövedelmezően termesztethető. Termőképessége 7,3-8 t/ha, ami megegyezik a térségre jellemző szemes kukorica termésátlagával, azonos tápanyag és csapadék mellett.

Buga típusa:	nagy, tömör buga
Magassága::	115-125 cm
Virágzásig eltelt idő:	84 nap
Betakarítás:	szeptember közepe-vége gabonakombájnnal

Termesztéstechnológiai szempontból fontos számára a jól előkészített vetőágy, valamint vetés utáni tömörítést igényel.

Vetés idő:	8-10 °C talajhőmérsékletnél (ápr. 15 – máj. 15.)
Vetésmélység::	4,5-6,5 cm
Sortávolság::	45 cm
Optimális állománysűrűség:	270 ezer tő/ha
Tápanyag utánpótlás:	20 cm növ. magasságnál 150-200 kg/ha NH ₄ NO ₃

A méréseimhez felhasznált másik alapanyag a hazánkban egyik legfontosabb élelmiszer és takarmánynövényként számon tartott kukorica szára volt. A **kukorica** keményítőben gazdag szemtermése fontos abraktakarmány, de a teljes kukoricanövény is értékes takarmány,

melyet többféleképpen (pl.: zölden, silózva, stb.) hasznosítanak. Mindezek mellett ipari felhasználásra, sőt közvetlen emberi fogyasztásra is alkalmas. Sokoldalú hasznosíthatósága következtében igen jól értékesíthető. Közvetlen emberi fogyasztását a kukorica nagy energiatartalma és jó emészthetősége indokolja. Ennek ellenére emberi fogyasztásra nagyobb arányokban csak Indiában, Portugáliában, Brazíliában, Guatemalában, Venezuelában és Mexikóban használják. Ezeken az országokon kívül még számos országban fogyasztanak kukoricát kisebb-nagyobb mértékben.

A kukorica Amerikából származó növény, de a származás pontos helye még vitatott. Valószínű Közép- és Dél-Amerika (Mexikó, Guatemala, Columbia és Peru hegyes vidékei) a kukorica géncentruma. A származási helyén kívül ismeretlen még a kukorica ősi alakja is, mivel vad alakját nem találták meg. A mai kukorica pedig vadon - emberi beavatkozás nélkül - nem képes fennmaradni.

A kukorica (*Zea mays* L.) a pázsitfűfélék (Poaceae) családjába, a kukorica (*Zea*) nemzetségbe tartozik. A nemzetségnek csak egyetlen faja van, a kukorica. A kukoricának a szemtermés és egyéb jellegzetességének alapján több változata (convarietas) van. A termesztésben a változatok közül csak néhánynak van nagyobb jelentősége. Ezek a következők:

1. lófogú kukorica (*Zea mays* L. convar. *dentiformis*)
2. simaszemű kukorica (*Zea mays* L. convar. *vulgaris*)
3. csemegekukorica (*Zea mays* L. convar. *saccharata*)
4. pattogatni való kukorica (*Zea mays* L. convar. *microsperma*)
5. lisztes kukorica (*Zea mays* L. convar. *amylacea*)
6. viaszos kukorica (*Zea mays* L. convar. *ceratina*),
7. átmeneti kukorica (*Zea mays* L. convar. *aurista*)
8. felemás kukorica (*Zea mays* L. convar. *amylodisaccharata*)

A kukorica egygyári, lágyszárú, melegigényes növény, amelynek a csírázásához minimum 8-12 °C hőmérsékletet igényel, de a gyors, egyenletes keléshez nagyobb melege, 12-14 °C-ra van szüksége [54].

A kukoricának bojtos gyökérzete van. Száraz talajban egyes gyökerek 2 m mélyre is lehatolnak, de a gyökérzet fő tömege a talaj felső 30 cm-es felszíni rétegében helyezkedik el.

A szára kórószerű, hengeres, amely - eltérően a többi gabonaféle szárától - tömött. A levelek váltakozó állásúak és két részből állnak; levélhüvelyből és levéllemezből.

A kukorica protandriás - termő előző - kölcsönösen termékenyülő, váltivarú egylaki növény. A hímvirágzat (bugavirágzat) a hajtás csúcsán található címer. A címer kalászkáiban két hímvirág van, 3-3 porzóval, amelyeket zöld vagy ibolyás színű pelyva borít. A termős vagy nővirágzat a hajtások levélhónaljában, a törpe oldalhajtásokon kifejlődő torzsavirágzat vagy csőkezdemény. A torzsavirágzat virágzati tengelyből és termős virágokból áll [hivatkozás].

A kukoricának szemtermése van. A szemtermés négy főrészből áll: terméshéjből, maghéjból, táplálószövetből és csírából. Az egyes fajták termései között nagyobb eltérések csak a fehérje- és olajtartalomban vannak.

A mérésekhez a Magyar Tudományos Akadémia martonvásári Mezőgazdasági Kutató Intézetében kifejlesztett **Miranda** (FAO 460) típusú szemes kukorica hibrid szárát alkalmaztam.

A Miranda nagy terméseket mérsékelt szemnedvességgel produkáló, középérésű tenyészidőcsoportba tartozó, lófogú kukoricahibrid [hivatkozás].

Tenyészidejére jellemző, hogy magas szintű hozamokra képes. A minősítés éveiben (2005-2006) 13,26 t/ha termést ért el, mely szignifikánsan, 6,5%-kal volt magasabb a sztenderdek átlagánál. Termése mindkét évben kiegyenlített volt, jó évről-évre stabilitást mutatott. Tenyészidő sztenderdjeihez viszonyítva egy nappal később virágzik, de gyors leszáradásának köszönhetően ezt a hátrányát behozza.

Szárszilárdsági hibája 1,5% körüli. Túlérésben is „állva” marad, veszteségmentes munkavégzést tesz lehetővé kései betakarítás esetén is.

Kezdeti fejlődési erélye gyors, vetési optimuma széles.

Vetés idő: április 2,3. dekádja

Ajánlott termő töszám: 60-70 ezer tő/ha

Magas, 70% feletti keményítőtartalma miatt rendkívül alkalmas bioetanol alapanyagának. Ezen okból a Pannon Egyetem Fizikai Kémiai Intézeti Tanszékének Bioenergetikai Oktató és Kutató Laboratóriumában kutatási munkálatok folynak, többek között a Miranda felhasználásával történő bioetanol előállításának vizsgálatára. A bioetanolos kísérletek során csak a kukorica termése kerül felhasználásra. Az egyéb részek, mint szár és levél felhasználására egy kiváló alternatíva a biogáz előállítás.

3. 3. A forró vizes feltárás módszerének ismertetése

A feltárásokat egy 2000 cm³ űrtartalmú nagynyomású Parr 4843 típusú reaktorban végeztem, mely az 12. és 13. ábrán látható. A reaktort ebben az összeállításban háromnegyedéig lehetett megtölteni, így annak hasznos térfogata 1500 cm³ volt. Az ismert szárazanyag-tartalmú mintákból 25 g-ot mértem be, amelyet ioncserélt vízzel 1000 g-ra egészítettem ki.



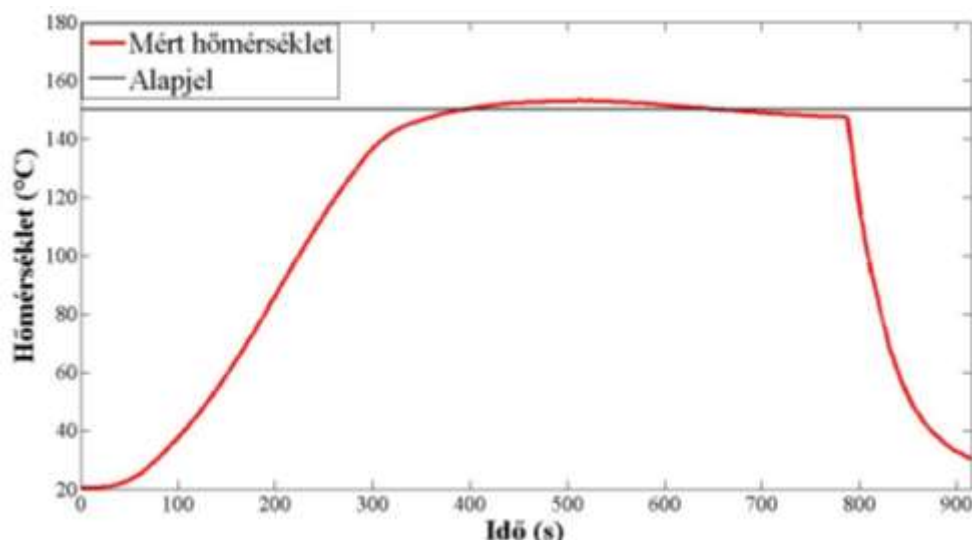
12. ábra: Parr reaktor fűtő és hűtő rendszere, mérőműszerei, keverőműve



13. ábra: A reaktorblokk

A beméréseket *OHAUS Adventurer Pro* típusú táramérleg segítségével végeztem. A bemért komponenseket a reaktorba öntésük után egy üvegbot segítségével jól összekevertem. A készülék összeszerelése (zárt rendszer) után a berendezés vezérlőegységét egy számítógéphez csatlakoztattam, amely lehetővé tette az adatgyűjtését.

A feltárást három különböző hőmérsékleten: 100, 150 és 175 °C-on, nyolc különböző időtartamig: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 és 120 percig végeztem. Minden feltárást a reaktorban lévő elegyet egy beépített mágneskuplungos keverővel 300 min⁻¹ fordulatszámon kevertettem. A biomassa termikus kezelése három fázisra tagolódott: a felfűtés, a főzés és a hűtés. Felfűtés alatt azt az időtartamot értjük, ami alatt a reaktor eléri a vezérlő egységen előre beállított hőmérsékletet, főzés alatt a felfűtött elegy beállított hőmérsékleten a megadott ideig tartó izoterm szakaszt, a hűtés alatt pedig azt a szakaszt értjük, ami a főzés végét jelentő fűtés kikapcsolását, valamint a fűtőköpeny lehúzása után a reaktor hűtőrendszerén keresztül történő hűtővíz átáramoltatás segítségével a 30 °C-os hőmérséklet eléréséhez szükséges időt foglalja magába. A mérés során a reaktorban lejátszódó hőmérséklet- és nyomás-változásokat a 14. ábra szemlélteti.



14. ábra: A reaktor hőmérsékletének változása a mérés során

A főzés után közvetlenül mértem a vizes fázis kémhatását egy *testo206* típusú kézi pH mérő segítségével. A KOI és BOI analitikákat megelőzően a folyadékfázist további downstream műveleteknek vettem alá. A mintából kb. 200 ml-nyi mennyiséget 5 percig 14000 min^{-1} fordulatszám centrifugáltam egy *Herolab UniCen MR* típusú fűthető-hűthető labor centrifuga készülékkel. A berendezés a 15 ábrán, a hozzá tartozó rotor pedig a 16. ábrán látható.



15. ábra: *Herolab UniCen MR* típusú fűthető-hűthető labor centrifuga készülékkel



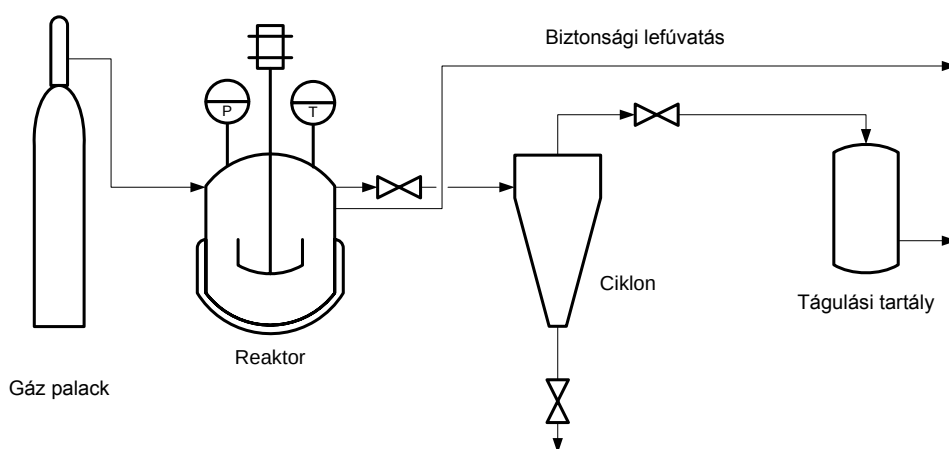
16. ábra: *Herolab UniCen MR* típusú centrifuga rotorja

A centrifugálást követően a felülúszót egy Büchner-tölcsér, egy szívópalack és egy vízsugárszivattyú segítségével, szűrőpapíron keresztül megszűrtem. Az így kapott permeátumot használtam fel a további analitikai mérésekhez.

3. 4. A gőzrobbantó berendezés és a mérési módszer ismertetése

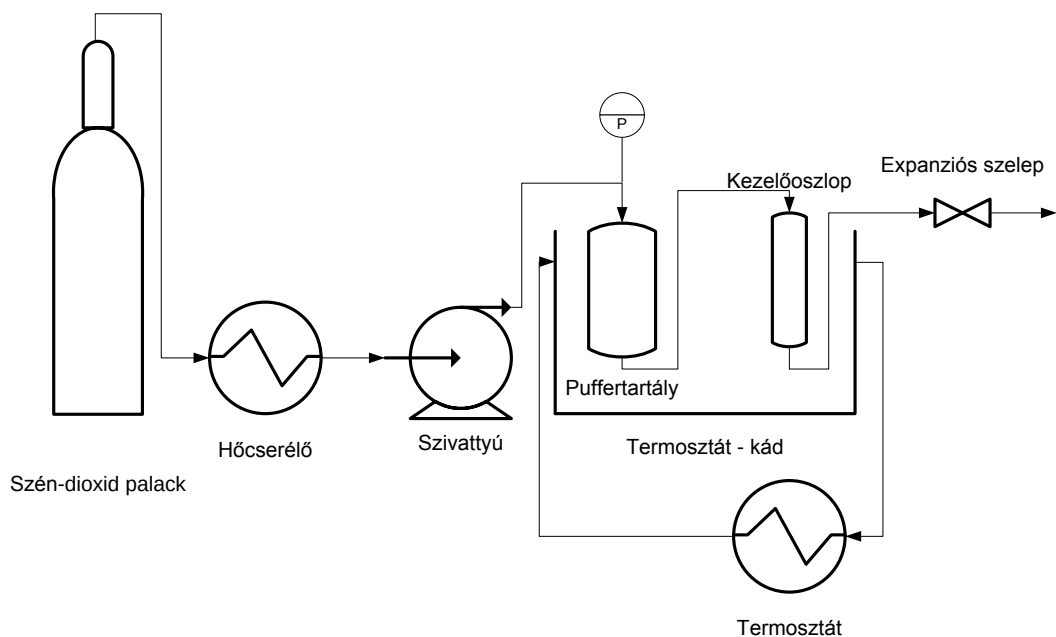
A gőzrobbantási kísérleteket három, a Pannon Egyetem Fizikai Kémiai Intézeti Tanszékének Bioenergetikai Oktató és Kutató Laboratóriumában elvégzett kísérletsorozat előzte meg, melyek során a nagy hőmérséklet és nyomás hatását vizsgáltuk: a forró vizes feltárás, a gázrobbantás, valamint a szuperkritikus széndioxid felhasználásával történő gázrobbantás.

A gázrobbantás során különböző módon előkészített biomasszát kezeltünk adott ideig nagy nyomású gázzal, majd a lehetőségekhez mérten a leggyorsabban expandáltattuk atmoszférikus nyomásra. A hirtelen nyomásváltozás a sejtfalak roncsolódását és ez által a biomassa fajlagos felületének növekedését okozta. A készülék folyamatábráját a 17. ábra szemlélteti.



17. ábra: A kísérleti gázrobbantó berendezés vázlata

A gázrobbantást szuperkritikus széndioxiddal is elvégeztük. A biomassa előkezelésének szempontjából a szuperkritikus fluidumok ötvözik a folyadékok és gázok előnyös tulajdonságait, vagyis bennük a folyadékokhoz hasonló oldási képesség párosul a gázokra jellemző diffúziós tulajdonsággal. A vizsgálathoz alkalmazott berendezés folyamatábráját a 18. ábra szemlélteti.

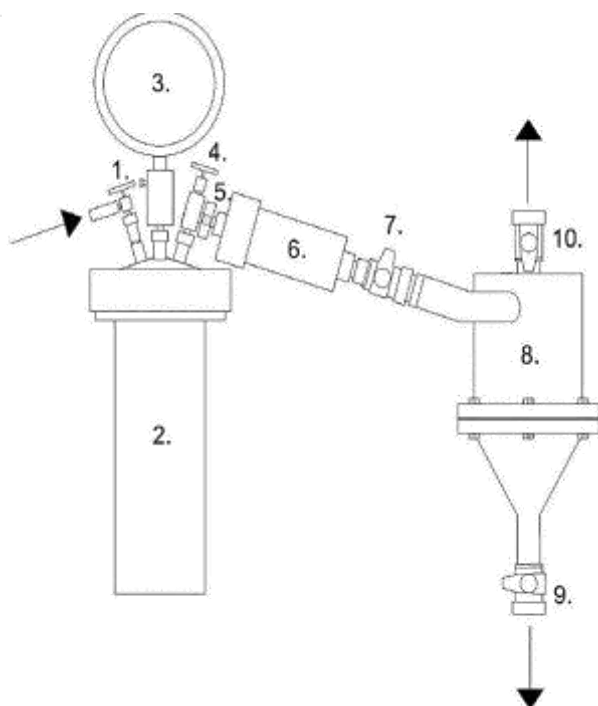


18. ábra: A szupercritikus gázrobbantó berendezés vázlata

Megállapítottuk, hogy a termikus és a nagy nyomás alkalmazásával történt előkezelések esetén is nőtt a biomassa alapanyagok emészthetősége, így célszerűnek tűnt a két módszer ötvözése. Mindezen tapasztalatok alapján megterveztünk és legyártattunk egy gőzrobbantó cellát, amely tervezése során a korábbi tapasztalatok alapján a következő szempontok kerültek előtérbe:

1. Rövid átkötő vezetékek a kondenzáció minimalizálásához
2. Szögben álló cellavég, hogy az expanzió során a kezelt anyag teljes mennyiségének a kijutása biztosítható legyen
3. Könnyű szerelhetőség
4. Gőzfejlesztő és a cella-térfogat aránya = 10:1
5. Cella és a ciklon-térfogat aránya = 1:10.

Az ezen paramétereket figyelembe véve tervezett és a CHEM-MECH Kft. által elkészített berendezés vázlatos rajza a 19. ábrán látható. A Magyarországon jelenleg egyedülálló laboratóriumi méretű gőzrobbantó berendezés központi eleme, gőzfejlesztő egysége a forró vizes feltáráshoz is alkalmazott, nagynyomású PARR 4843 típusú reaktor.

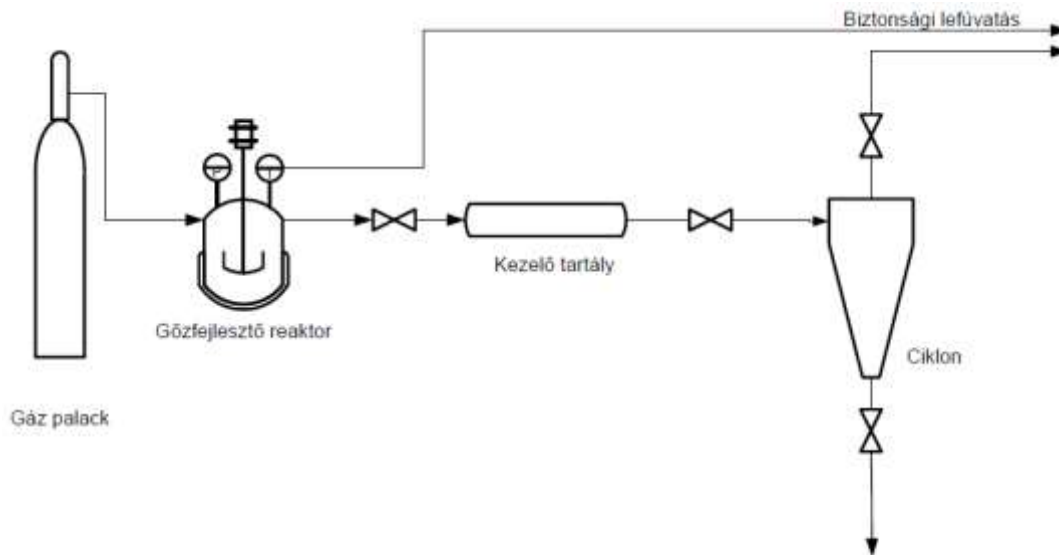


Jelmagyarázat

1. Plusz nyomás ráadására szolgáló szelep
2. Gőzfejlesztő tartály (Parr 4843 típusú reaktor)
3. Nyomásmérő
4. Vészleeresztő szelep
5. Gőzbevezető szelep
6. Kezelő tartály
7. Expandáló csap
8. Szerelhető ciklon
9. Mintavevő csap
10. Gőzelvezető csap

19. ábra: A gőzrobbantó berendezés vázlatos rajza

A gőzrobbantásos kísérleti eredményeinkből kiindulva a berendezést úgy alakítottuk ki, hogy alkalmas legyen extra nyomás ráadására is. A komplett gáz-, illetve gőzrobbantó rendszer felépítése a 20. ábrán látható.



20. ábra: A gőzrobbantó berendezés felépítése

Gőzrobbantás során a gőzfejlesztő tartályba mérőhenger segítségével 1000 cm^3 ioncserélt vizet töltöttem. Az előkezelést három különböző hőmérsékleten: 185, 200 és 215 °C-on, öt különböző időtartamig: 1, 3, 5, 7, 10 percig végeztem. Az *OHAUS Adventurer Pro* típusú táramérlegen bemértem az adott mennyiségű kezelendő biomassza-anyagot, amelyet ezután a 21. ábrán látható kezelőtartályba töltöttem.



21. ábra: Gőzrobbantó tartály az expansziós szeleppel

Megfelelő rögzítés után, ha a gőz hőmérséklete a nagynyomású gőzfejlesztőben elérte a kívánt értéket, a gőzbevezető szelepet megnyitottam, aminek következtében az adott hőmérsékletű vízgőz megtöltötte a kezelőcellát. A kezelési idő letelte előtt 10 másodperccel a gőzbevezető szelepet elzártam és hirtelen, gyors mozdulattal megnyitottam az expandáló szelepet. Ekkor a minta kirobbant a kezelő tartályból és berepült a ciklonba, ahol szétvált egymástól a szilárd, folyadék és a gázfázis. Ez utóbbi a gőzbevezető csapon keresztül az elszívófülkébe vezetett csővezetéken át távozott. Miután a kondenzáció befejeződött, a mintavevő csap segítségével leeresztettem a biomassza-víz szuszpenziót, és megmértem a kémhatását egy *testo206* típusú kézi pH mérő segítségével. A KOI és BOI analitikákat megelőzően – hasonlóan, mint a főzés esetében - a szuszpenziót további downstream műveleteknek vettem alá. A felfogott folyadékfázis teljes mennyiségét 5 percig 14000 min^{-1} fordulatszám centrifugáltam egy *Herolab UniCen MR* típusú fűthető-hűthető labor centrifuga készülékkel (*15 és 16-os ábrák*). Ezt követően szűrőpapíron keresztül leszűrtem a folyadékfázist. Az így kapott szűrlet térfogatát lemértem és feljegyeztem, ezáltal információt kapva a bediffundálódott gőz mennyiségéről. A további analitikákhoz a kapott permeátumot használtam.

A ciklont összetartó csavarokat szétszedve távolítottam el a kezelt növényi részeket, melyeken a későbbiekben elektronmikroszkópos felvételeket készítettem, az előkezelés hatásának további vizsgálatára.

Az összeszerelt gőzrobbantó berendezés a *22. ábrán* látható.



22. ábra: A laboratóriumi gőzrobbantó berendezés

3. 5. Az ultrahangos berendezés

Kísérleteimhez 'Sonincs Vibracell VCX-750' típusú ultrahangos készüléket használtam. A készülék generátora előállítja a szükséges frekvenciájú változó elektromos áramot, melyet a transzdúcer mechanikai rezgéssé alakít. Az így létrejött 20 kHz-es hanghullámok egy amplitúdó erősítőn haladnak keresztül, amely többlet-tömegként járul hozzá az ultrahang amplitúdójának erősítéséhez, ezáltal növelve a közegbe besugárzott energiát. A besugárzó fej egy 25 mm átmérőjű, titán ötvözetű (Ti-6Al-4V), cserélhető hegyen közli közvetlenül az energiát a vizsgálandó mintával. Az előkezeléseket egy 100 ml űrtartalmú duplafalú edényben végeztem. A közeget az edény köpenyében áramoltatott $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os glikol oldattal hűtöttem, mely hőmérsékletét egy Huber gyártmányú minichiller segítségével állítottam be. Az ultrahangos berendezés felépítését a 23. ábra szemlélteti, a berendezés részei pedig a 24. ábrán láthatóak.



23. ábra: Az ultrahangos berendezés felépítése



24. ábra: Az ultrahangos berendezés részei

A méréshez a kezelendő mintából *OHAUS Adventurer Pro* típusú táramérlegen 1 g-ot mértem be, melyet desztillált vízzel 100 g-ra egészítettem ki. A minta kis tömege miatt a mérés során az eredményekben jelentős szórást tapasztaltam, amely oka a biológiai minta inhomogenitásából adódott. A másik két előkezelési módszer esetén ezt a nagyobb mennyiségű zöldséganyag bemérésével kompenzáltam, az ultrahangos feltárás esetében azonban ez az eljárás nem volt kivitelezhető, mivel a biomassa minta a kis sűrűsége miatt felúszott, a besugárzó fej és az edény fala közé szorult, így a besugárzás nem fejtette ki kellő hatását. Ezen okból a bemért mintát a desztillált vízzel kiegészítve előkezelés előtt 24 órára ázni hagytam, ami következtében a kezelés során már nem tapasztaltam a felúszást. A kis mennyiségű minták inhomogenitásából adódó szórást párhuzamos mérések alkalmazásával szűrtem ki.

A készüléken beállítható kísérleti paraméterek a következők:

1. Amplitúdó vezérlése (%)
2. Kezelés ideje
3. Besugárzott energia mértéke.

A berendezés szabadsági foka a kísérletek szempontjából kettő, így a két megválasztott paraméter determinálja a harmadikat. Vizsgálataim során 1, 3, 5, 7 és 10 perces besugárzásokat végeztem 50, 70 és 100%-os amplitúdó vezérlés mellett.

A készülék a kezelés végén kijelzi a leadott elektromos energiát, mely közelítő számításokra ad lehetőséget az előkezelés energiaszükségletéről. Továbbá a készülék a kísérlet teljes időtartama alatt kijelzi, hogy a bevitt energia a 750 W maximális teljesítmény százalékában miként alakul. Ezen adatokat a mérések során feljegyeztem. Mértem továbbá a kezelés után a közeg kémhatását és hőmérsékletét egy *testo 206* típusú kézi pH- és hőmérsékletmérő eszközzel.

Az ultrahangos roncsoló berendezés működése közben fellépő káros hanghatások csillapítására a besugárzó egységet egy hangszigetelt szekrényben helyeztem el, amely a 25. ábrán látható. A további védelem érdekében, a mérések alatt a laborban tartózkodó kollégákkal együtt fülvédőt használtunk.

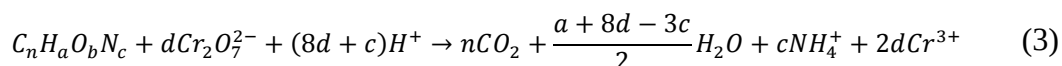


25. ábra: A hangszigetelő burkolattal ellátott ultrahangos berendezés

3. 6. Kémiai oxigénigény

A **kémiai oxigénigény** (KOI) a vízben lévő oxidálható szerves anyagok mennyiségéről nyújt kvantitatív adatot. A KOI-t az 1 dm³ térfogatú vízminta által redukált oxidálószerrel egyenértékű oxigén tömegeként adják meg (szokásos mértékegysége mg·dm⁻³).

Az analitikai mérési módszer elve: A vizsgálandó mintát kálium-dikromát és katalizátor jelenlétében kénsavas közegben 148 °C-on roncsoljuk, miközben a kálium-dikromát a jelenlevő, és az adott körülmények között oxidálódó szerves anyagokat oxidálja. A kálium-dikromát felesleg (dikromát-ionok), vagy az oxidáció során a kálium-dikromát redukciójából keletkező króm(III)-ionok abszorbanciáját spektrofotométerrel mérjük. A reakció a 3. *egyenlet* alapján zajlik le.



ahol *d* értéke 4. *egyenlettel* adható meg.

$$d = \frac{2n}{3} + \frac{a}{6} - \frac{b}{3} - \frac{c}{2} \quad (2)$$

Felhasznált oldatok:

Roncsoló oldat készítése 6,1290 g, 130 °C-on két órán át szárított kálium dikromátot 200 cm³ desztillált vízben feloldunk, majd 200 cm³ tömény kénsavat adunk hozzá.

Katalizátor oldat készítése 20 g ezüst szulfátot 1000 cm³ tömény kénsavban oldunk úgy, hogy előtte a kénsavat 80 °C-ra melegítjük.

Higany(II)-szulfát oldat készítése 50 g higany(II)-szulfátot 100 cm³ 1:10 hígítású kénsavban oldunk.

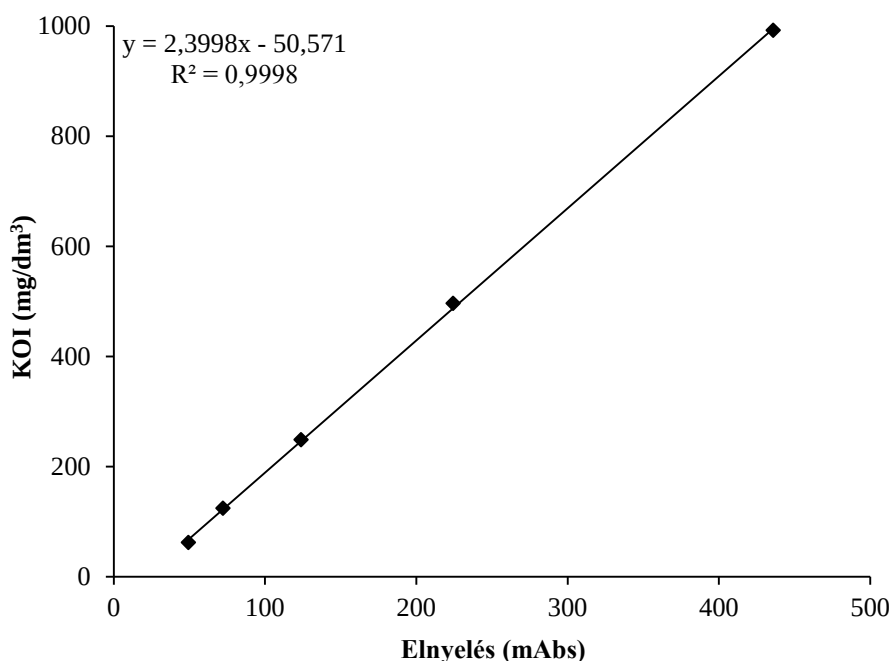
A vizsgálati minta analízise Az előkezelésekből származó szűrt, illetve centrifugált és szűrt mintákat mérőlombikba hígítottam. A hígított minták 2 cm³-éhez 2 cm³ roncsoló oldatot, 2 cm³ katalizátor oldatot és 400 µl higany(II)-szulfát oldatot adtam. Az így kapott oldatokat – egy *Nanocolor Vario Compact* típusú roncsoló készülékben – 2 órán át 148 °C-on roncsoltam. A mintákat a roncsolást követően hagytam szobahőmérsékletre visszahűlni, majd a küvetákat behelyeztem egy *Lovibond Multi Direkt* típusú spektrofotométerbe, amellyel 610 nanométeres hullámhosszon abszorbanciát mértem. A roncsoló a 26. *ábrán*, a fotométer pedig a 27. *ábrán* látható. Ismert koncentrációjú kálium-hidrogén-ftalát oldatból hígítási sort készítettem, melyet hasonló módon roncsoltam. Az egyes standardokhoz tartozó KOI értékek az irodalomból ismertek voltak, melyek az eljárás során mért abszorbanciák függvényében ábrázoltam. AKOI-abszorbancia pontpárookra egyenest illesztettem, és a kapott kalibrációs egyenes egyenletét felhasználva, a hígítás mértékének figyelembe vétele mellett, a minták KOI értékét a későbbiekben számolni tudtam. A kalibrációs egyenest a 28. *ábrán* szereplő diagram szemlélteti, melyen az egyenes egyenlete is fel van tüntetve.



26. ábra: Nanocolor Vario Compact roncsoló



27. ábra: Lovibond Multi Direkt fotométer



28. ábra: KOI érték számolásához használt kalibrációs egyenes

3. 7. Biológiai oxigénigény

A **biológiai oxigénigény** (oxigénfogyasztás) az az oxigénmennyiség, amely a vízben levő szerves anyagok mikroorganizmusokkal való lebontásához, 20 °C hőmérsékleten szükséges. Nagysága függ a vízben levő mikrobák fajtától és számától, a szerves anyagok minőségétől, a mikrobák tápanyag- és oxigénellátottságától, az emésztés időtartamától, a megvilágítástól, és a biológiai folyamatokra gátlón, vagy mérgezően ható anyagok jelenlététől (szokásos mértékegysége: mg/dm³). Kísérleteim folyamán a standard, öt napos (BOI₅) értéket határoztam meg.

A kísérletekhez *Oxitop OC 100* típusú BOI mérő rendszert alkalmaztam BOI₅ standard üzemmódban, 0-200 mg/dm³-es mérési tartományban. A rendszer az öt nap alatt

húszpercenként rögzítette a fejlődött gáz nyomásadatait, melyből saját, belső kalibrációs görbéje alapján BOI-t számol. A kísérletet WTW TS 606 TZ – G/2 – Va típusú termosztát szekrényben végeztem $20 \pm 0,1$ °C-on. Az összeállított mérő rendszer a 29. ábrán látható.



29. ábra: Összeállított BOI mérőrendszer a termosztáló egységgel

A rendszer részei az alábbiak:

1. PF-600 sötétített mérőedények
2. Mérőfejek
3. Gumitömítés tárolókosárral
4. Kontroller

A kontrollert számítógéphez kapcsolva a hozzátartozó szoftver segítségével a mért adatok kimenthetőek, kiértékelhetők.

Az analízishez szükséges hígító oldat készítése:

1. Egy darab, egy szennyvíztisztítóról elfolyó ülepített szennyvíz kapszula (BOD seed) tartalmát feloldottam 500 cm^3 hálózati vízben.
2. $100 \mu\text{g}$ karbamidot feloldottam 250 cm^3 hálózati vízben
3. $32 \mu\text{g}$ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ –ot feloldottam 200 cm^3 hálózati vízben

Az 1, 2, 3 oldat $50\text{--}50 \text{ cm}^3$ -ét felöntöttem 5000 cm^3 -re hálózati vízzel, majd az oldatot levegőn 20 °C-on termosztálva három órát állni hagytam. A veszprémi hálózati víz fizikai és kémiai paramétereit a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat: A veszprémi hálózati víz fizikai, kémiai jellemzői (forrás: ANTSZ)

Tulajdonságok	Mért adatok	Mértékegység
Vezetőképesség	610-620	[$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
Nitrát	14-15	[$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Nitrit	Kimutatási határ alatt	[$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Ammónia	Kimutatási határ alatt	[$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Vas	Kimutatási határ alatt	[$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Mangán	Kimutatási határ alatt	[$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Klorid	8	[$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Keménység	220-230 CaO eq.	[$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Kalcium	100	[$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Magnézium	35	[$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Szabad klór	0-0,1	[$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Bakteriális vizsgálat	nem tenyésztethető	-

A hígító oldat saját BOI-nak meghatározása céljából standard oldatot készítettem, melynek mért értékeit levontam a tényleges minták mért értékeiből. A standard oldat elkészítéséhez a mérőlombikokba 432 cm^3 mértem be a hígító oldatból, majd ezekbe 20 csepp N-allil-tiokarbamid (*NTH-600*) csepegtettem.

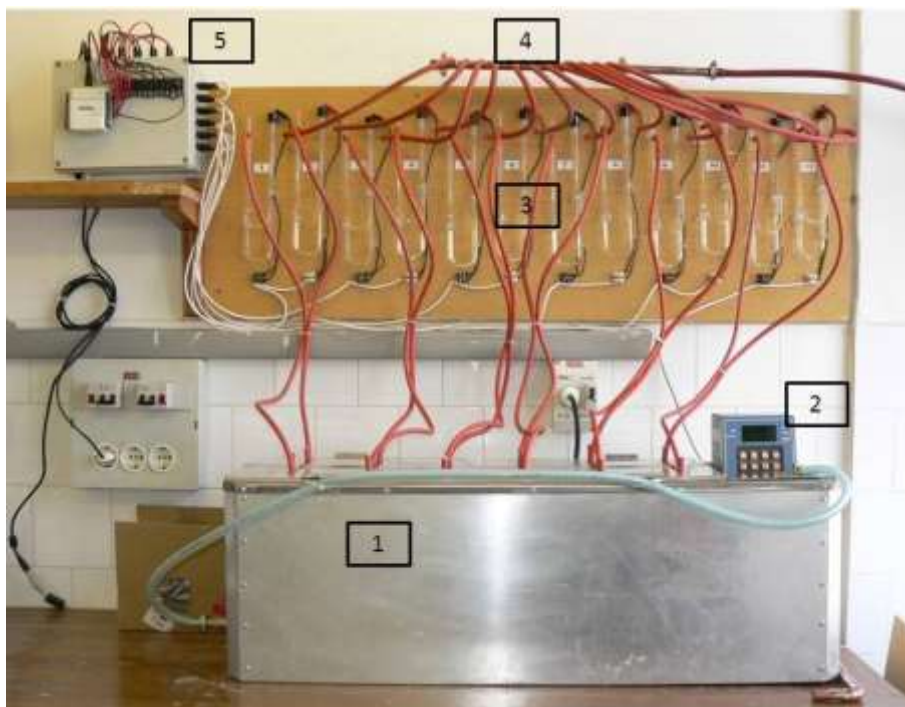
A szűrt, illetve centrifugált és szűrt mintákból egy *Biohit* típusú mikropipetta segítségével 5 cm^3 -t kivéve, mérőlombikban az elkészített hígító oldattal 250 cm^3 -re töltve 50x hígítást készítettem. A hígított oldatot a mérőlombikba öntöttem és ezután 5 csepp N-allil-tiokarbamidot (*NTH-600*) adtam hozzá. A mérésekhez a tárolókosaras gumitömítésbe 2 db NaOH pasztillát tettem, mely a fejlődő CO_2 megkötésére szolgál. A mért eredményekből a hígítást figyelembe véve a 4. egyenlet segítségével számoltam a standard BOI_5 értéke:

$$\text{BOI}_5 = \frac{B_M \cdot (V_V + V_M)}{V_M} - \frac{B_H \cdot V_V}{V_M} \quad (4)$$

ahol $B_{(M)}$ a minta mért BOI_5 értéke (mg/dm^3), V_V a hígításhoz bemért hígító oldat mennyisége (cm^3), V_M a hígításhoz bemért minta oldat mennyisége (cm^3), B_H pedig a hígító oldat saját BOI_5 értéke (mg/dm^3).

3. 9. Biogáz kísérlet

A munkám részét képezte az előkezelések biomassa emészthetőségére gyakorolt hatásának vizsgálata, amit 35 napos biogáz kísérletek eredményein keresztül követtem nyomon. A méréseket egy egyedileg összeállított laboratóriumi biogáz fejlesztő berendezéssel végeztem. Az összeállított készülék a 30. ábrán látható.



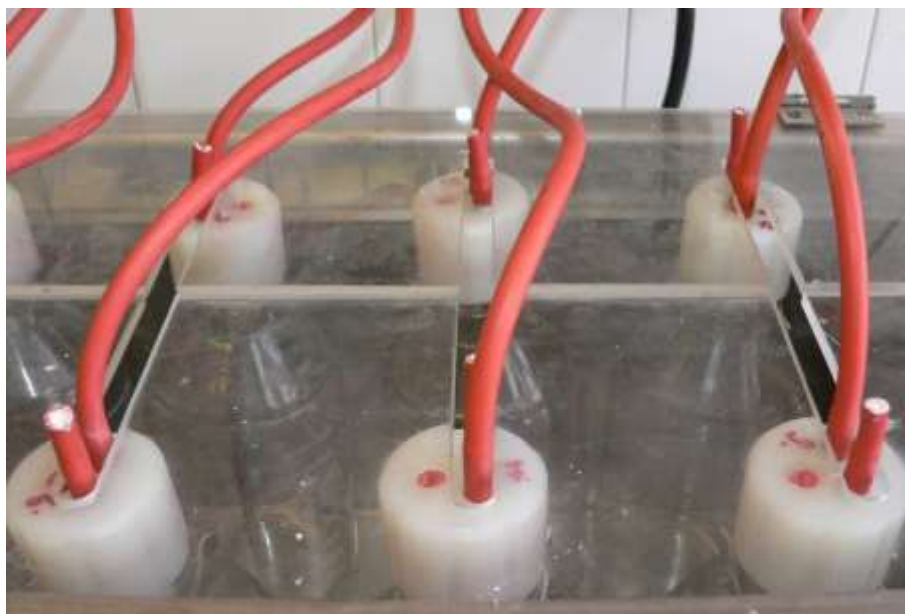
30. ábra: A biogáz-fermentor és gáztérfogató-mérő berendezés együttes

Az 30. ábrán látható számozás alapján meghatározott részegységek a következők:

5. Termosztát kád (1), benne a 12 db fermentorral
6. Termosztát fej (2)
7. Gáztérfogató mérő (3)
8. Gázgyűjtő (4)
9. Számítógépes csatlakozás (5)

A *termosztát kád* egy egyedi gyártású, duplafalú, szegecselt alumínium lemezekből készített, a lemezek között szigetelőanyaggal kitöltött, leeresztő csappal ellátott tartály. Belső méretei: 85 cm x 27 cm x 25 cm. A kádat a gázkivezetésre szolgáló csöveknek kivágott, felhajtható plexilemez fedi a fűtőközeg (desztillált víz) párolgásának csökkentése céljából. A kád a 31. ábrán látható, 12 db 1 dm³ űrtartalmú biogáz *fermentor* edényhez lett kialakítva. Az edények rögzítését egyenként egy befogóvilla biztosítja. A mérőedények fején három csomák található. Az első csomákba egy az edény aljáig benyúló fém cső van kötve, hogy a kísérletek indulásnál az anyagban maradt levegőt inert gázzal (N₂) ki lehessen hajtani, a második csomák a gázkivezetésre szolgál, mely a gázszámlálókhoz van vezetve gáztömör gumicsövek segítségével, a harmadikba pedig egy szeptum van behelyezve, melyen keresztül a gázkromatográfiás biogáz analízishez tudjuk a mintákat venni.

A *termosztát kád*hoz tartozik egy *PMC MODEL 30* típusú keringető szivattyúval ellátott *termosztát fej*, mely a mezofil biogáz termeléshez szükséges 37 °C fokos fűtőközeg fűtését biztosítja ± 0,1 °C fok pontossággal. A keringetés a kád ellenkező oldalán lévő leeresztő csapba van bekötve, mely az egyenletes hőeloszlást biztosítja a fűtőközeg (desztillált víz) teljes térfogatában.

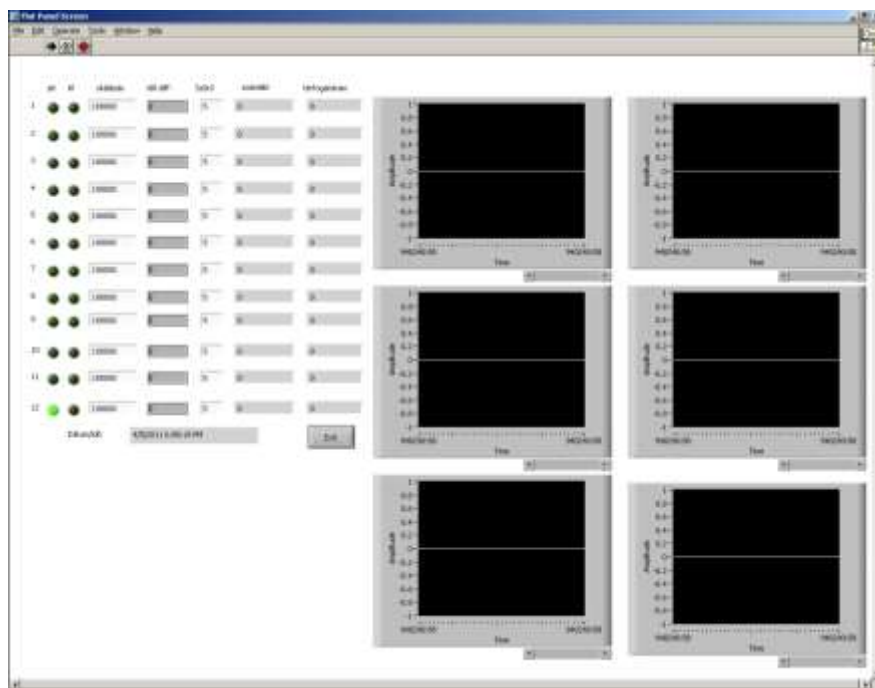


31. ábra: Az 1 dm³ űrtartalmú biogáz fermentorok és kivezető nyílásaik

Minden fermentor edény egy egyedi gyártású gáztérfogat mérőhöz csatlakozik, melynek alapja egy U csöves folyadék-kiszorításos rendszer. A baloldali szárba bevezetett biogáz megemeli a folyadékszintet az U cső jobb oldali szárában, így az alulra beforrasztott platina szál, és a felülről a cső szárába belógó fém pálcá között a gázmennyiség mérő töltőközege zárja az áramkört. A folyadék ezután az átkötő száron keresztül visszafolyik a bal oldali szárba, az áramkör megszakad, a képződött gáz pedig egy gázvezetőn keresztül távozik, majd a folyamat kezdődik előlről. Az egy átforduláshoz tartozó gáztérfogatot kalibrációval határozzuk meg minden egyes mérőcsőre. Az átáramló H₂S hatására az elektródokon képződő szulfid csapadék kiválásának visszaszorításához a csövekben 1-2%-os NaOH oldatot használtam töltőfolyadékként.

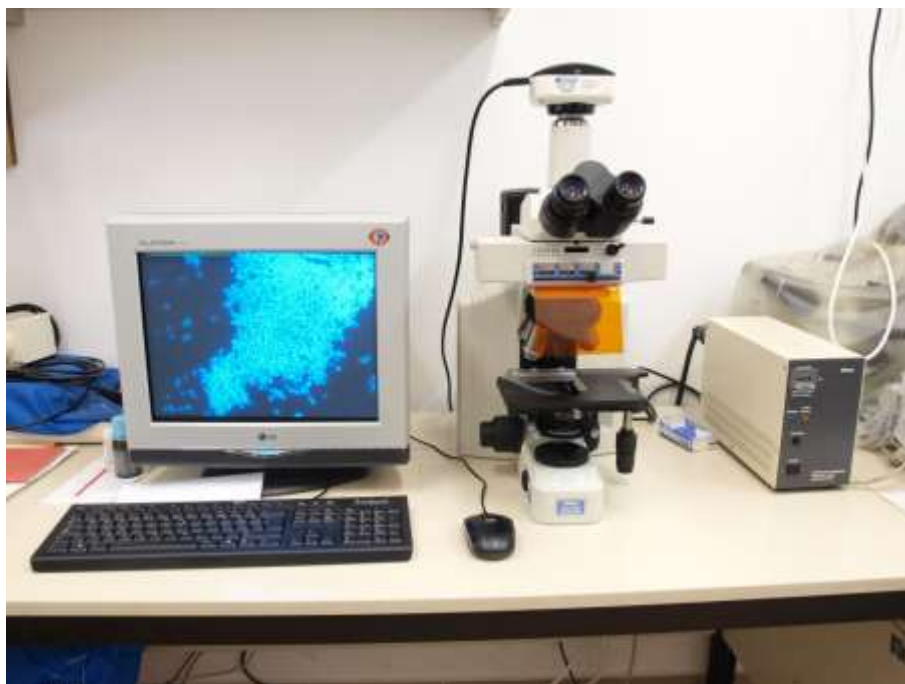
A fejlődő biogáz a gázmennyiség mérést követően az U csövekből egy 1/2"-os, 12 db 4 mm átmérőjű csonkot tartalmazó fémcsőben összegyűjtve az ablakon kivezetve távozik.

A gázmérők kapcsolásainak számát számítógépes csatlakozáson keresztül, digitális úton rögzítettük. A töltőfolyadék elektromos bomlásának minimálisra való csökkentése érdekében egy egyedi gyártású relés kapcsolás biztosít a gázmérő oldalon a vízbontás feszültségénél és áramerősségénél jóval alacsonyabb értékeket, az A/D konverter oldalán pedig a 0-5 V feszültséget. Az A/D konverziót egy *National Instruments USB 6501* típusú 24 csatornás konverter biztosítja, amely USB porton keresztül kommunikál a számítógéppel. A kapcsolások számát az idő függvényében, egy *LabView* környezetben írt szoftver rögzíti. A szoftver kezelőfelülete a 32. ábrán látható.



32. ábra: Az adatrögzítő szoftver kezelőfelülete

A kísérlet során a fermentor edényekbe a különböző módon előkezelt mintákból, adott feltérési módszernek megfelelően (lásd: biogáz eredmények) 100 g-nyi mennyiséget mértem be *OHAUS Adventurer Pro* típusú táramérleg segítségével. A *Denk Termelő Szolgáltató és Kereskedelmi Kft.* kövesgyüri kísérleti üzemében található biogáz-fermentor elfolyólevéből származó inokulummal mindegyik mérőedény tartalmát 800 g-ra egészítettem ki. Minden előkezelt biomassa mintával két párhuzamos biogázos lebontási mérést végeztem. A használt baktérium kultúra szemescirokra és kukorica-szeszmoslékra adaptálódott. Az oltóanyagon a Pannon Egyetem Mérnöki Karának Limnológia Tanszékén található *NIKON E600*-as fluoreszcens mikroszkóppal vizuális humán analízist végeztem, vitális festést alkalmazva. A készülék a 33. ábrán látható.



33. ábra: Nikon E600-as fluoreszcens mikroszkóp

A 35 napos mérés során a biogáz-gáztérfogat mérésén felül metán-koncentráció meghatározást is végeztem. Ez a 34. ábrán látható CHROMPACK CP9000 típusú gázkromatográfiás berendezés alkalmazásával történt.



34. ábra: CHROMPACK CP9000 gázkromatográfiás készülék

4. Eredmények

4.1. Szemescirok forró vizes feltárásának eredményei

A szemescirok szár forró vizes feltárását 100, 150 és 175 °C-on végeztem. A cirokszár minták a 2009-es aratásból származtak. A mért KOI értékeket 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatva is meghatároztam. Referenciaként 1 óráig desztillált vízben áztatott mintát alkalmaztam. A különböző előkezelési hőmérsékletek alkalmazása során kapott mérési adatokat 3-5. táblázatok tartalmazzák.

3. táblázat: A szemescirok-szár 100°C-on végzett feltárásának mérési eredményei

Előkezelési idő (min)	pH (1)	KOI (mg/dm ³)	Sz.a.t. (%)	KOI [100%] (mg/dm ³)
10	6,1	1852,3	98,1	1888
20	6,04	2380,3	98,1	2426
30	5,98	2908,3	98,1	2964
40	5,93	3580,2	98,1	3649
50	5,9	4476,1	98,1	4562
60	5,85	4972,1	98,1	5068
90	5,75	5388,0	98,1	5492
120	5,7	5884,0	98,1	5998

4. táblázat: A szemescirok-szár 150°C-on végzett feltárásának mérési eredményei

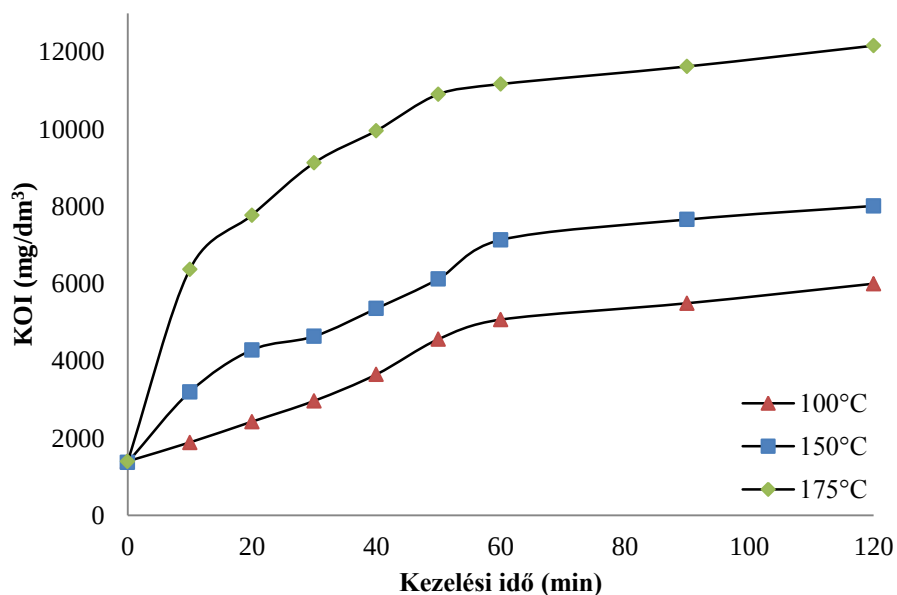
Előkezelési idő (min)	pH (1)	KOI (mg/dm³)	Sz.a.t. (%)	KOI [100%] (mg/dm³)
10	6,03	3196,2	98,1	3258,1
20	5,95	4284,1	98,1	4367,1
30	5,83	4636,1	98,1	4725,9
40	5,8	5356,0	98,1	5459,8
50	5,77	6124,0	98,1	6242,6
60	5,75	7131,9	98,1	7270,0
90	5,64	7659,9	98,1	7808,2
120	5,31	8011,8	98,1	8167,0

5. táblázat: A szemescirok-szár 175°C-on végzett feltárásának mérési eredményei

Előkezelési idő (min)	pH (1)	KOI (mg/dm³)	Sz.a.t. (%)	KOI [100%] (mg/dm³)
10	5,48	6252,0	98,1	6373,1
20	5,31	7627,9	98,1	7775,6
30	5,3	8955,7	98,1	9129,2
40	5,21	9771,7	98,1	9960,9
50	5,15	10699,6	98,1	10906,8

Előkezelési idő (min)	pH (1)	KOI (mg/dm ³)	Sz.a.t. (%)	KOI [100%] (mg/dm ³)
60	5,09	10955,6	98,1	11167,8
90	4,92	11403,5	98,1	11624,4
120	4,92	11931,5	98,1	12162,6

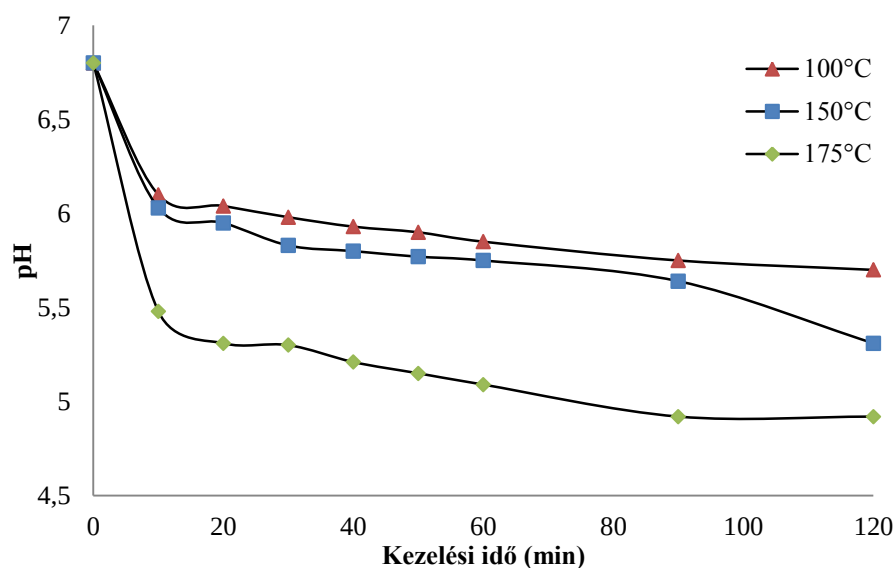
A három eltérő feltárási hőmérséklet esetén mért, 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatott KOI értékek előkezelési időtől való függését a 35. ábra szemlélteti.



35. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatott KOI értékeinek változása a termikus kezelés hőmérsékletének és időtartamának függvényében

A 35. ábrán megfigyelhető, hogy a nagyobb hőmérsékleti érték esetén végzett feltárás során nagyobbak a mért KOI értékek, ami arra enged következtetni, hogy nagyobb mértékben jutottak szerves anyagok a vizes fázisba. A görbék mindegyik esetben egy telítési jelleget mutatnak, vagyis az előkezelési idő növelésével a roncsolás mértékének növekedése egyre jobban visszaesik.

A főzés során mért folyadék-fázisbeli pH értékek előkezelési időtől való függését a 36. ábrán látható diagram ábrázolja.



36. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió kémhatásának változása a termikus előkezelési idő és a hőmérséklet függvényében

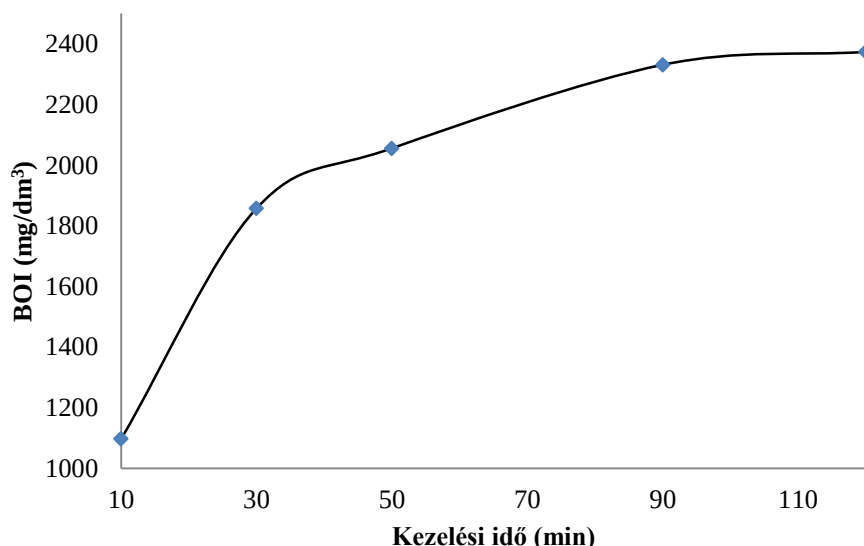
Az ábráról megfigyelhető, hogy mind az előkezelési hőmérséklet, mind a kezelési idő növekedésével az elegy pH-ja csökken. Ez arra utal, hogy az egyre erőteljesebb mértékű sejtfeltárás következtében egyre nagyobb mennyiségben kerülnek szerves savak a folyadékfázisba, melyek a későbbi fermentáció során akár inhibíciót is okozhatnak.

A BOI vizsgálatok időigényessége miatt a méréseket a 150 °C-on 10, 30, 50, 90 és 120 percig, valamint a 100 és 175 °C-on 90 percig előkezelt mintákon végeztem el. Itt hasonlóan 100% szárazanyag tartalomra normáltam a mért BOI értékeket. A BOI mérések eredményeit a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat: A szemescirok-szár termikus előkezelései során mért BOI értékek

Előkezelés	BOI [100% szat.] (mg/dm ³)
150 °C – 10 perc	1096
150 °C – 30 perc	1857
150 °C – 50 perc	2055
150 °C – 90 perc	2331
150 °C – 120 perc	2374
100 °C – 90 perc	1054
175 °C – 90 perc	2154

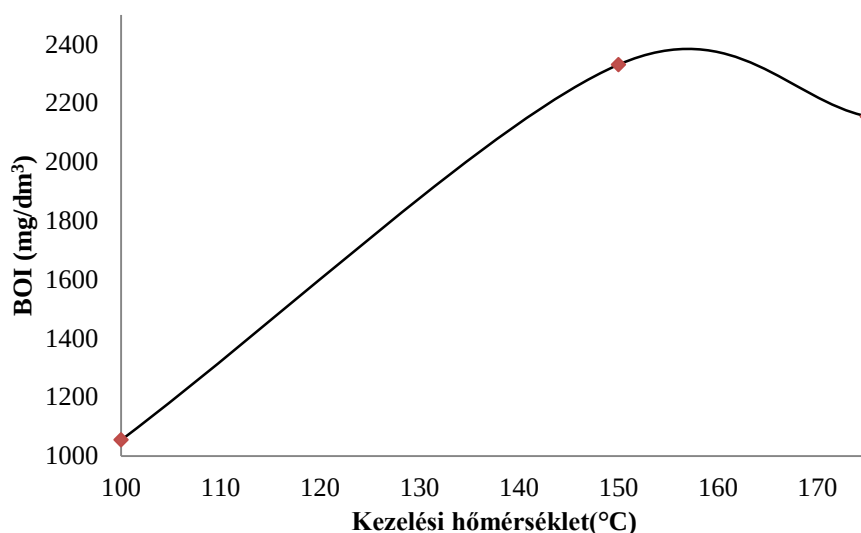
A 150 °C-on végzett forró vizes előkezelésen átesett vizes cirokszár-szuszpenzió mért BOI értékeinek előkezelési időtől való függését a 37. ábra szemlélteti.



37. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió szűrlete BOI értékeinek változása a 150 °C-os termikus kezelés időtartamának függvényében

A 37. ábrán megfigyelhető, hogy az előkezelési idő növekedésével a BOI értékek is növekednek, de a növekedés tendenciája csökken, a görbe telítésbe megy. A KOI eredményekhez viszonyítva az értékek alacsonyabbak, mivel a mikroorganizmusok számára nem minden oxidálható anyag szolgál tápanyagként.

A 38. ábra a három eltérő hőmérséklet mellett végzett 90 perces előkezelések során mért BOI értékeket szemlélteti.

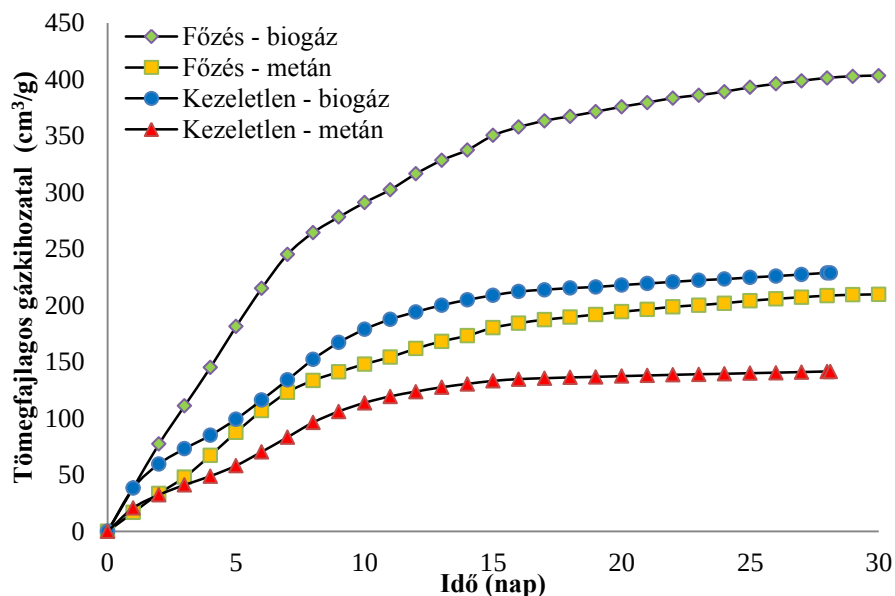


38. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió szűrlete BOI értékeinek változása a termikus kezelés hőmérsékletének függvényében

A 38. ábrán jól látható, hogy a 175 °C-on végzett előkezelés során mért BOI értéke alacsonyabb a 150 °C-os mérési eredménynél. Ennek oka, hogy a nagyobb hőmérséklet hatására különböző inhibitorok szabadulnak fel, melyek a mikroorganizmusok anyagcsere folyamatai számára gátlóan, illetve károsan hatnak.

A kezeletlen és forró vizes feltárással előkezelt szemescirok szubsztrátok emészthetőségét biogáz-fermentáció során vizsgáltam. A kezeletlen mintából 8 g-ot mértem be a fermentor edénybe, amit desztillált vízzel 100 g-ra, majd ezt követően inokulummal 800 g-ra egészítettem ki. Az előkezelt minta szilárd fázisából szintén 8 g-ot használtam fel amit a hozzá tartozó folyadékfázissal pótoltam 100 g-ra, majd 700 g inokulumot adtam hozzá.

A biogáz kísérlet során mért tömegfajlagos gázkihozatal időbeli lefutását a 39. ábra szemlélteti.



39. ábra: A kezeletlen és a termikusan feltárt szemescirok-szár biogáz-fermentációs kísérletek során mért fajlagos kumulatív gázkihozatalok időbeni változása

A diagram alapján megfigyelhető, hogy a kísérlet első napjában mind a biogáz, mind a metán képződés is hasonló tendenciával indult meg a kezeletlen és a kezelt minta esetén. A kezdeti növekedés mértéke a kezeletlen minta esetén a második napon visszaesett, és a kísérlet végéig a kezelt minta görbéi alatt maradt, vagyis a forró vizes feltárás hatására nagyobb lett a fajlagos gázkihozatal. A görbék rövid kezdeti szakaszán megfigyelhető meredekség feltehetőleg azért azonos mértékű, mert az inokulumban lévő baktérium kultúrájának időre volt szüksége a felszaporodáshoz és a szubsztráthoz való adaptálódáshoz.

4. 2. Kukoricaszár forró vizes feltárásának eredményei

A kukoricaszár termikus előkezelését hasonló paraméterek mellett végeztem, mint ahogy azt a szemescirok esetén tettem. Az alkalmazott feltárási hőmérsékletek esetén kapott eredményeket a 7-9. táblázatok tartalmazzák.

7. táblázat: Kukoricaszár 100°C-on végzett termikus feltárásának mérési eredményei

Előkezelési idő (min)	pH	KOI (mg/dm ³)	Sz.a.t. (%)	KOI [100%] (mg/dm ³)
10	5,7	4140	87,2	4746
20	5,68	4348	87,2	4984
30	5,63	4044	80,0	5055
40	5,58	4076	80,0	5095
50	5,58	3644	71,3	5113
60	5,58	3708	71,3	5203
90	5,5	4956	93,6	5294
120	5,46	4972	93,6	5311

8. táblázat: Kukoricaszár 150°C-on végzett termikus feltárásának mérési eredményei

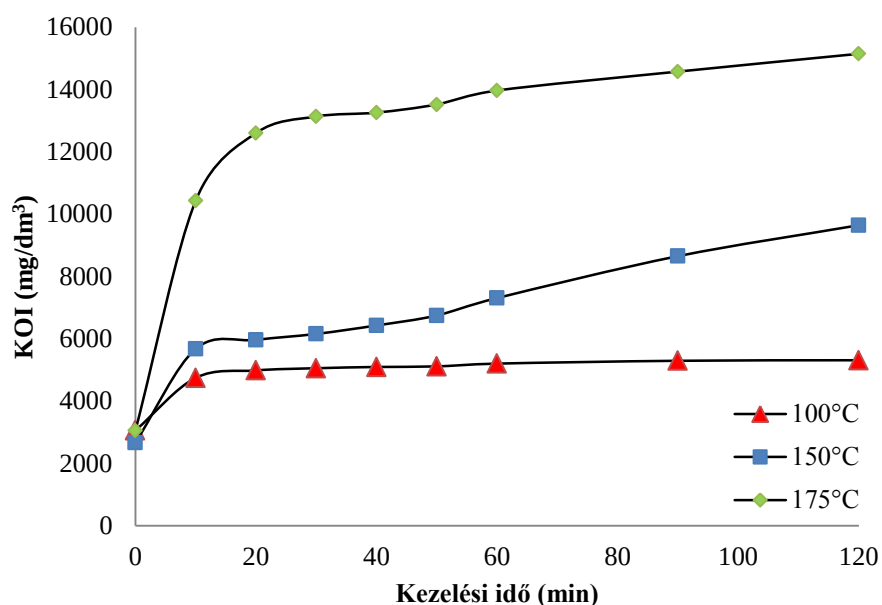
Előkezelési idő (min)	pH	KOI (g/dm ³)	Sz.a.t. (%)	KOI [100%] (g/dm ³)
10	5,24	5676	93,6	6063
20	5,07	5964	93,6	6370
30	4,97	6156	93,6	6574

Előkezelési idő (min)	pH	KOI (g/dm³)	Sz.a.t. (%)	KOI [100%] (g/dm³)
40	4,88	6428	93,6	6864
50	4,78	6747	93,7	7205
60	4,68	7307	93,7	7802
90	4,57	8651	93,7	9236
120	4,55	9643	93,7	10294

9. táblázat: Kukoricaszár 175°C-on végzett termikus feltárásának mérési eredményei

Előkezelési idő (min)	pH	KOI (g/dm³)	Sz.a.t. (%)	KOI [100%] (g/dm³)
10	4,48	9515	91,2	10432
20	4,31	11691	92,8	12602
30	4,3	11979	91,2	13134
40	4,21	12299	92,8	13258
50	4,15	12331	91,2	13519
60	4,09	12523	89,7	13967
90	3,92	13067	89,7	14574
120	3,92	13579	89,7	15145

A három eltérő feltárási hőmérséklet esetén a kukorica-szár szuszpenzió mért, 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatott KOI értékeinek előkezelési időtől való függését a 40. ábra szemlélteti.

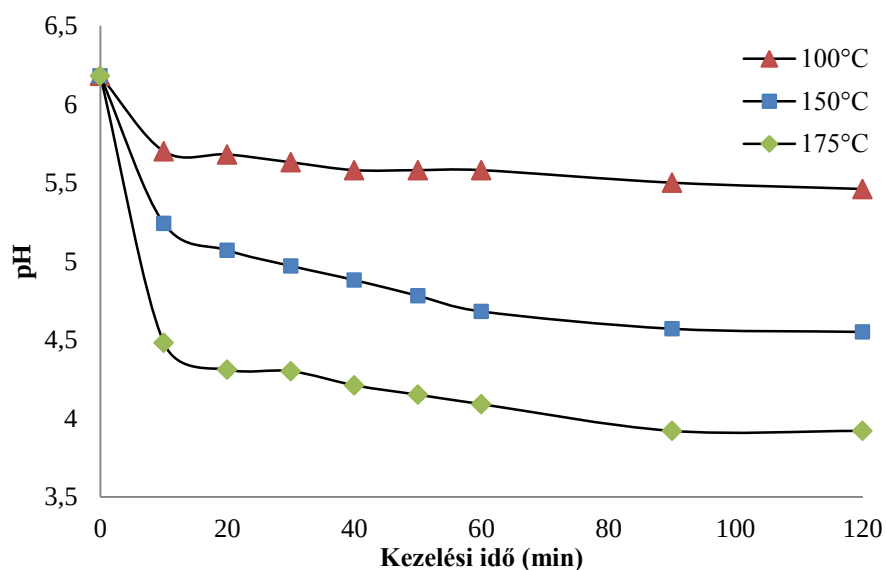


40. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatott KOI értékeinek változása a termikus kezelés hőmérsékletének és időtartamának függvényében

A 40. ábrán megfigyelhető, hogy a 175 °C előkezelés esetén már kisebb kezelési idő alkalmazásával is nagyobb mennyiségű szerves anyag került a vizes fázisba és hosszabb ideig tartó feltárás esetén a görbe telítésbe megy. 150 °C alkalmazása esetén azt tapasztaltam, hogy eleinte kis mértékben emelkedik a mért KOI értéke az előkezelési idő függvényében, de az egy óránál tovább tartó kezelés esetén a növekedési tendencia nagyobb. 100 °C esetén a görbe hamar telítésbe megy és a mért értékek az előkezelési idő függvényében csak minimálisan változnak. A tapasztaltak arra engednek következtetni, hogy a kukoricaszár strukturális felépítése 175 °C-os hőmérsékleten már rövid előkezelés esetén is nagyobb mértékben roncsolódik, 150 °C-on csak kellően hosszú előkezelés után kezdenek az erősebb kötések rongálódni - amit követően aztán egyre nagyobb mennyiségben jut szerves anyag a vizes fázisba -, 100 °C alkalmazásakor pedig a roncsolás csak felületes.

A szemes cirok esetén kapott eredményekkel összehasonlítva feltételezhető, hogy a kukoricaszár beltartalma magasabb, továbbá szerkezete nehezebben megbontható, mert a szemes cirok forró vizes feltárása esetén mért KOI értékek előkezelési időtől való függésének alakjában (35. ábra) a különböző hőmérsékletek esetén – a kukorica mintáktól eltérően- nem figyelhető meg szignifikáns különbség.

A főzés során mért folyadék-fázisbeli pH értékek előkezelési időtől való függését a 41. ábrán látható diagram ábrázolja.



41. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió kémhatásának változása a termikus előkezelési idő és a hőmérséklet függvényében

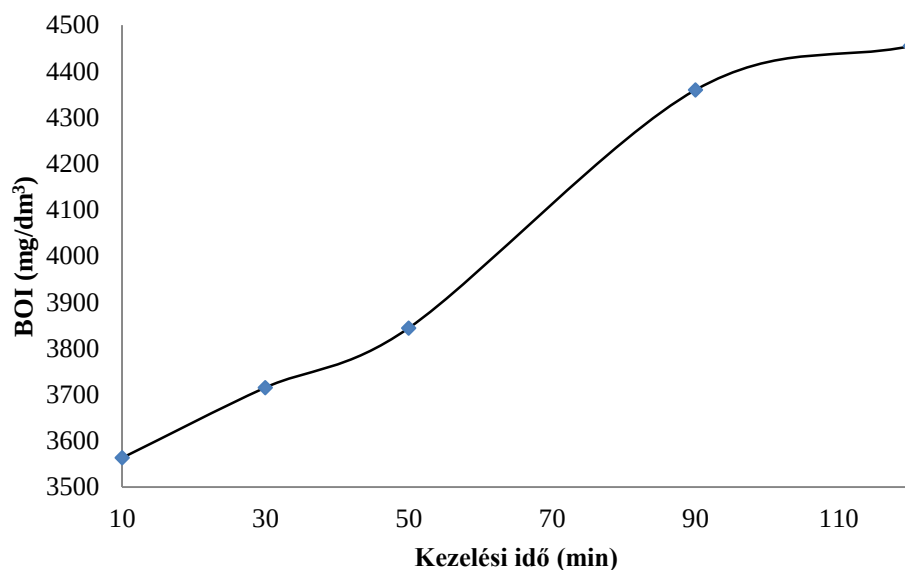
A 41. ábrán megfigyelhető, hogy mind az előkezelési hőmérséklet, mind a kezelési idő növekedésével a kémhatás csökken, hasonlóan, mint a szemes cirok minták esetén, itt azonban a pH értékek alacsonyabbak, ami szintén magasabb beltartalmat enged feltételezni.

A forró vízzel előkezelt kukoricaszár esetén ugyanazon paraméterű BOI méréseket végeztem el, melyeket a szemes cirok esetén is tettem. A mérés eredményeit a 10. táblázat tartalmazza.

10. táblázat: A kukorica-szár termikus előkezelései során mért BOI értékek

Előkezelés	BOI [100% szat.] (mg/dm ³)
150 °C – 10 perc	3563
150 °C – 30 perc	3715
150 °C – 50 perc	3844
150 °C – 90 perc	4359
150 °C – 120 perc	4454
100 °C – 90 perc	2345
175 °C – 90 perc	3550

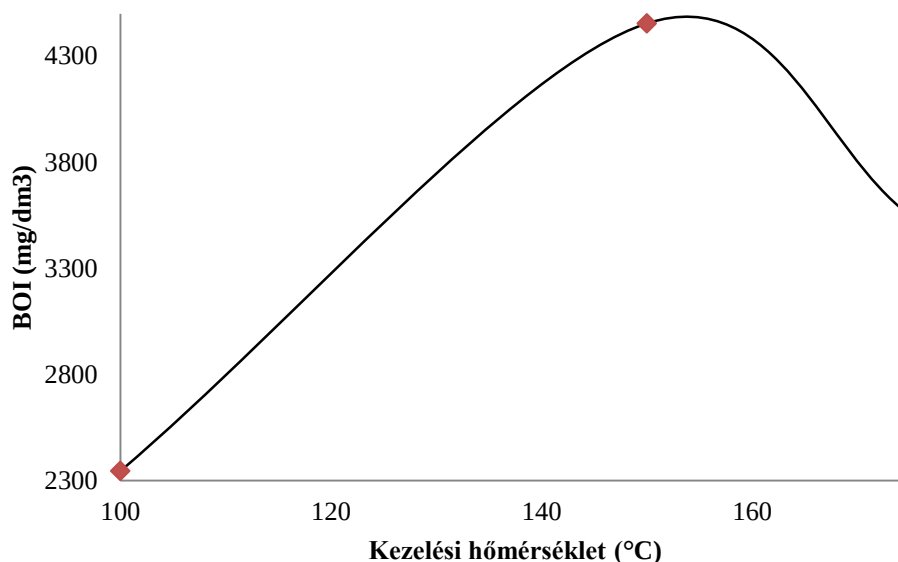
A 150 °C-on végzett forró vizes előkezelés esetén mért BOI értékek kezelési időtől való függését a 42. ábra szemlélteti.



42. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió szűrlete BOI értékeinek változása a 150 °C-os termikus kezelés időtartamának függvényében

A 42. ábrán megfigyelhető, hogy hosszabb előkezelések esetén a mért BOI értékek nagyobbak, vagyis nagyobb a vizes fázisba került, mikrobák számára emészthető anyagok koncentrációja. A diagramon megfigyelhető, hogy a görbe meredeksége kezdetben kisebb, majd az 50 és 90 perces feltárásokhoz tartozó BOI értékek között egy nagyobb ugrás tapasztalható. Ez a jelenség is a KOI mérés eredményei alapján tett feltételezést támasztja alá.

A 43. ábra a három eltérő hőmérséklet mellett végzett 90 perces előkezelések során mért BOI értékeket szemlélteti.

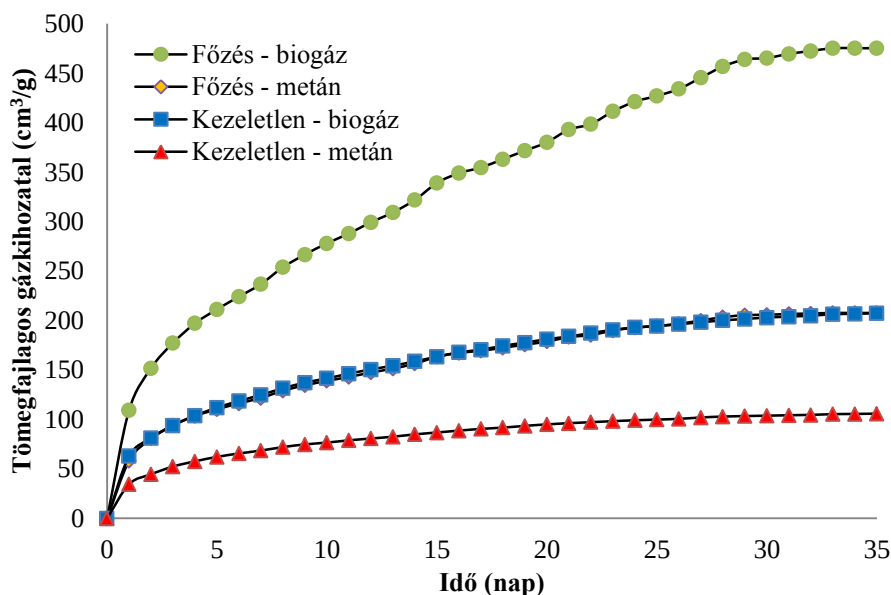


43. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió szűrlete BOI értékeinek változása a termikus kezelés hőmérsékletének függvényében

A 43. ábrán jól látható, hogy a szemes cirok mintáknál tapasztalhoz hasonlóan a 175 °C-on végzett előkezelés során mért BOI értéke alacsonyabb a 150 °C-os mérési eredménynél. A relatív csökkenés az előkezelt kukoricaszár esetén nagyobb mértékű volt. Feltehetőleg a

nagyobb beltartalom következtében az inhibíciót okozó anyagok is nagyobb mértékben szabadultak fel, mint a szemes cirok esetében.

A kezeletlen és forró vizes feltárással előkezelt kukoricaszár szubsztrátok emészthetőségét – hasonló körülmények között, mint a szemescirok esetén - biogáz-fermentáció során vizsgáltam. A kísérlet során mért fajlagos gázkihozatalok időbeni növekedését a 44. ábra szemlélteti.



44. ábra: A kezeletlen és a termikusan feltárt kukorica-szár biogáz-fermentációs kísérletek során mért fajlagos kumulatív gázkihozatalok időbeni változása

A diagramon látható, hogy az előkezelt minták esetén a gáz már a mérés elején gyorsabban és nagyobb mértékben képződött. A görbe nagy kezdeti meredeksége alapján arra lehet következtetni, hogy a hidrolízis folyamata – ami a lebontási folyamatok közül a leglassabb – az előkezelésnek köszönhetően lerövidült. A teljes gázkihozatal esetén egészen a harmincadik napig egy jelentős növekedési tendencia figyelhető meg. A feltárt minta metán produkciója közel azonos a kezeletlen minta teljes fajlagos gázkihozatalával, ami szintén az előkezelés hatékonyságát igazolja.

4. 3. Szemescirok szár gőzrobbantásos előkezelésének eredményei

A szemescirok szár gőzrobbantásos előkezelését 185, 200 és 215 °C-os gőz alkalmazásával végeztem. A kezelés során mértem a lejövő folyadék kémhatását, és mennyiségét. A mért KOI értékeket a szuszpenzió térfogatával normáltam, és a minta 1 grammjára vonatkoztatva adtam meg. Referenciának 10 g mintát vettem, amelyet 45 percig 200 ml desztillált vízben áztattam. A három különböző előkezelési hőmérsékleten mért és számolt értékeket a 11-13. táblázatok tartalmazzák.

11. táblázat: Szemescirok-szár 185°C-on végzett gőzrobbantásos feltárásának mérési eredményei

Előkezelési idő (perc)	Lejövő folyadék menny. (cm³)	pH (1)	KOI (mg/dm³)	Módosított KOI (mg/g)
1	6,5	5,54	17469,78	113,5
3	13,5	5,34	19909,58	268,7
5	25	5,19	22189,39	554,7
7	32	5,14	22589,36	722,8
10	39,5	5	22589,36	892,2

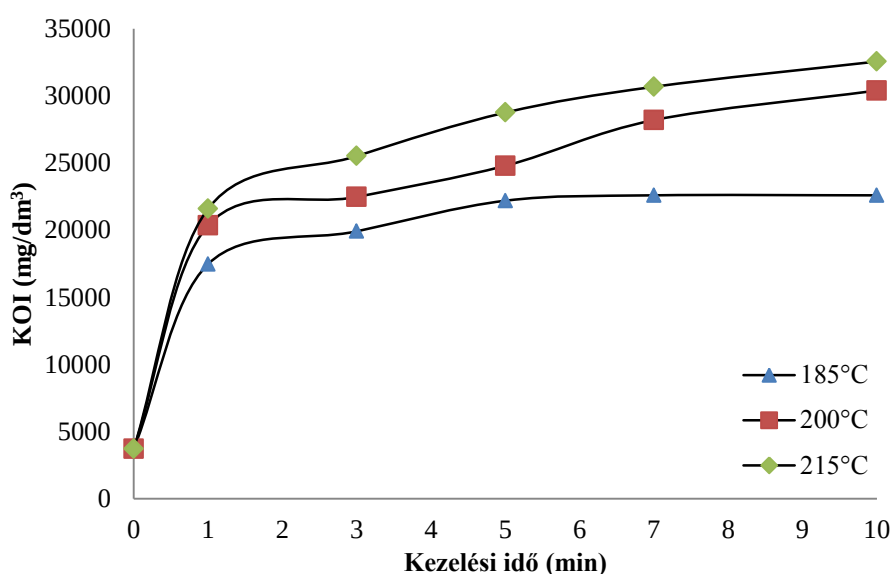
12. táblázat: Szemescirok-szár 200°C-on végzett gőzrobbantásos feltárásának mérési eredményei

Előkezelési idő (perc)	Lejövő folyadék menny. (cm³)	pH (1)	KOI (mg/dm³)	Módosított KOI (mg/g)
1	18	5,26	20349,54	366,2
3	27	5,11	22469,37	606,6
5	35	4,86	24789,17	867,6
7	42	4,67	28188,89	1183,9
10	50	4,63	30388,71	1519,4

13. táblázat: Szemescirok-szár 215°C-on végzett gőzrobbantásos feltárásának mérési eredményei

Előkezelési idő (perc)	Lejövő folyadék menny. (cm ³)	pH (1)	KOI (mg/dm ³)	Módosított KOI (mg/g)
1	24	4,93	21589,44	518,1
3	30	4,68	25509,11	765,2
5	38	4,56	28748,84	1092,4
7	46	4,32	30668,68	1410,7
10	54	4,22	32548,53	1757,6

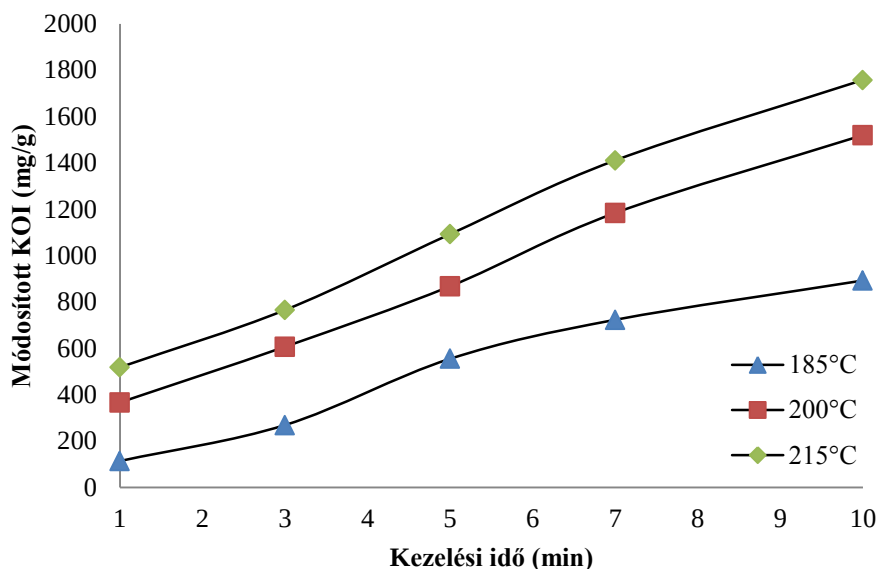
A mért KOI értékek az előkezelési idők függvényében ábrázolva a 45. ábrán láthatóak.



45. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatott KOI értékeinek változása a gőzrobbantásos kezelés hőmérsékletének és időtartamának függvényében

Megfigyelhető, hogy nagyobb hőmérsékletű gőz esetén a mért KOI értékek is magasabbak, a görbék lefutásának tendenciája azonban hasonló.

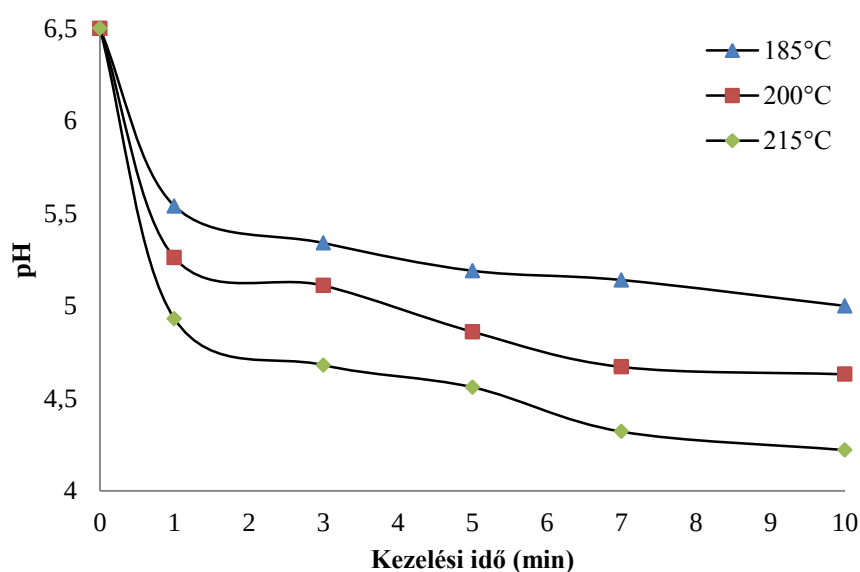
Az előkezelés során lejövő folyadék mennyiséggel módosított, és 1 g mintára számolt KOI értékek kezelési időtől való függését a 46. ábra szemlélteti.



46. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió folyadék-térfogattal módosított KOI értékeinek változása a gőzrobbantásos kezelés hőmérsékletének és időtartamának függvényében

A 46. ábrán látható, hogy a KOI értékek módosítása után a növekvő tendencia megmaradt, és az összefüggés lineáris jelleget mutat.

A kémhatás kezelési időtől való függését a 47. ábrán látható diagram szemlélteti.



47. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió kémhatásának változása a gőzrobbantásos előkezelési idő és a hőmérséklet függvényében

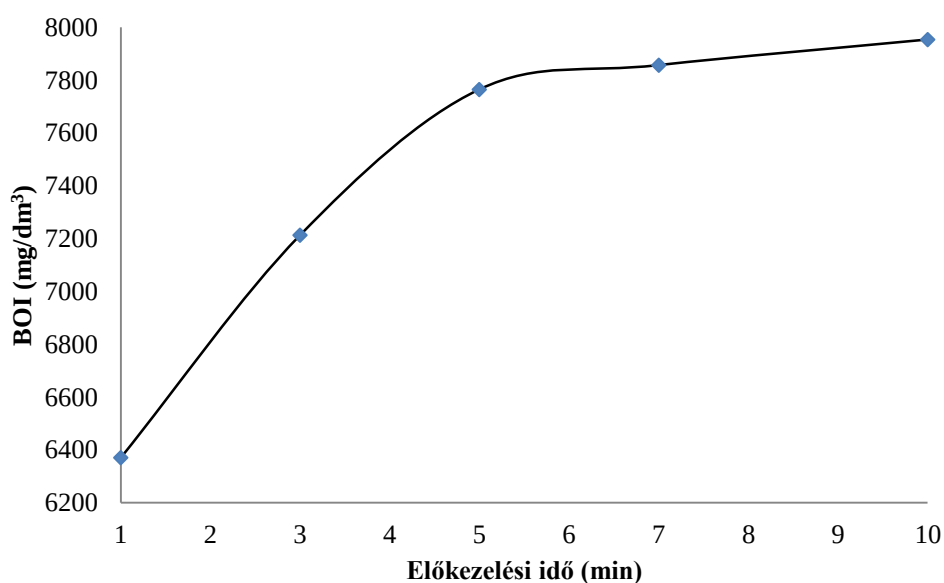
A forró vizes előkezeléshez hasonlóan a gőzrobbantás hatására is csökkent a vizes fázis pH értéke, ami arra utal, hogy a feltárás hatására a szerves savak koncentrációja feldúsult a lejövő folyadékban.

A biológiai oxigén igény vizsgálatát 200 °C-on, 1, 3, 5, 7 és 10 percig, valamint 185, 193, 200, 207 és 215 °C-on 10 percig előkezelt mintákon végeztem el. A vizsgálatok eredményeit a 14. táblázat tartalmazza.

14. táblázat: A szemescirok-szár gőzrobbantásos előkezelései során mért BOI értékek

Előkezelés	BOI [100% szat.] (mg/dm ³)
200 °C – 1 perc	6370
200 °C – 3 perc	7213
200 °C – 5 perc	7765
200 °C – 7 perc	7857
200 °C – 10 perc	7954
185 °C – 10 perc	6578
193 °C – 10 perc	7815
207 °C – 10 perc	7954
215 °C – 10 perc	8240

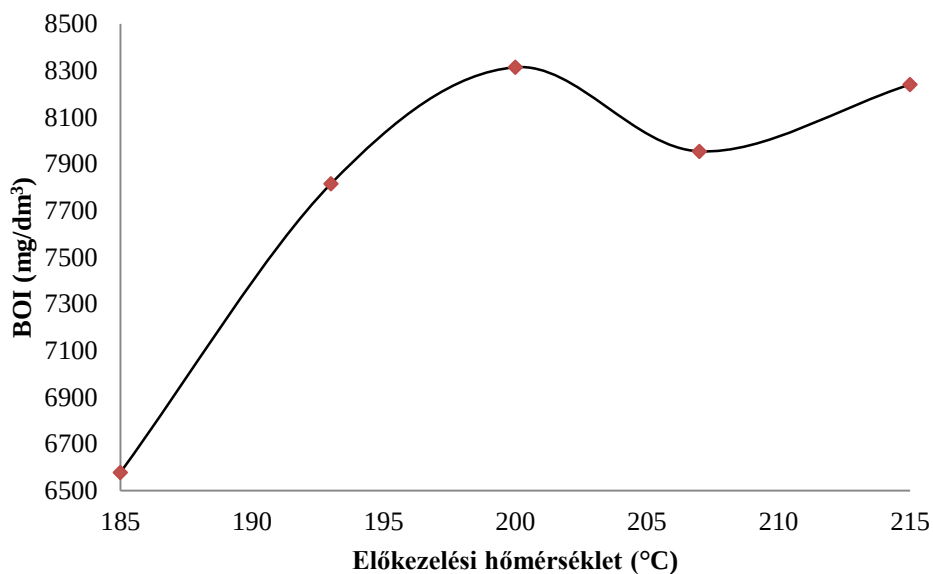
A 200 °C-os gőzzel előkezelt minták esetén mért BOI értékek kezelési időtől való függését a 48. ábra szemlélteti.



48. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió szűrlete BOI értékeinek változása a 200 °C-os termikus kezelés időtartamának függvényében

A 48. ábrán jól látható, hogy hosszabb előkezelés esetén nagyobb mennyiségű, a mikrobák számára is emészthető szerves anyag jutott a vizes fázisba. A görbe nagyobb előkezelési idő esetén telítésbe megy.

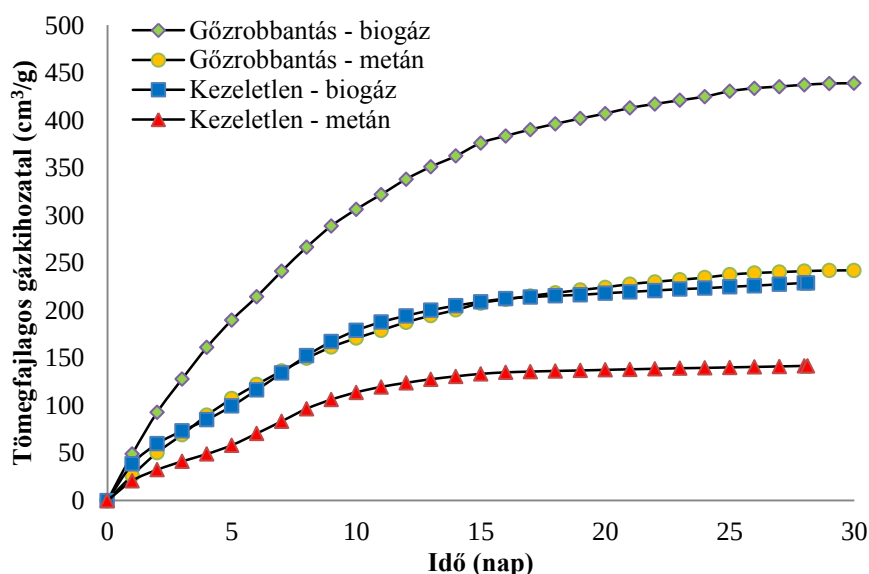
A 49. ábra az előkezeléshez alkalmazott gőz hőmérsékletének függvényében ábrázolja a mért BOI értékeket.



49. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió szűrlete BOI értékeinek változása a gőzrobbantásos kezelés hőmérsékletének függvényében

Ahogy az a 46. ábrán is látható, a növekvő hőmérséklet hatására a BOI értéke is kezdetben magasabb, azonban 200 °C felett csökkenni kezd. Ez feltehetőleg a magas hőmérséklet következtében felszabaduló inhibitorok hatásának köszönhető. A 215 °C-os hőmérsékletű gőz esetén ismét némi növekedés figyelhető meg a BOI értékében az előző értékhez képest, de az nem haladja meg a 200 °C-on előkezelt mintánál mért értéket. Ennek oka az lehet, hogy ismét érvényesül a nagyobb hőmérséklet roncsoló hatása, de továbbra is jelen van az inhibíció. A feltevés igazolásához, mindenképpen további mérések elvégzésére lenne szükség.

A gőzrobbantással kezelt és kezeletlen szemescirok szár biológiai emészthetőségét biogázkísérletek során vizsgáltam. A fermentor edénybe a szilárd fázisból 8 g-nyi mértem be, amit a gőzrobbantás során teljes lejövő folyadékfázist és ioncserélt vizet felhasználva 100 g-ra egészítettem ki, majd 700 g inokulumot adtam a rendszerhez. A biogáz kísérlet során mért gázkihozatalok időbeli változását az 50. ábra szemlélteti.



50. ábra: A kezeletlen és a gőzrobbantással feltárt szemescirok-szár biogáz-fermentációs kísérletek során mért fajlagos kumulatív gázkihozatalok időbeni változása

Az 50. ábra alapján szembevetendő a kezelt és kezeletlen mintákhoz tartozó görbék kezdeti meredeksége közötti különbség. Ennek oka feltehetően az, hogy a kezeletlen minta esetén a hidrolízis lassú folyamata miatt kisebb a gáztermelődés. A kezelt minta esetén már a kísérlet elejétől kezdve egy jelentős hozamnövekedés tapasztalható. Megfigyelhető még a diagram alapján, hogy a gőzrobbantás hatására a mintából kinyert metán mennyisége –ami a biogáz értékesebb komponense –megegyezik illetve meg is haladja a kezeletlen mintából kinyert összes gáz mennyiségét, azaz jelentős növekedés érhető el.

4. 4. Kukoricaszár gőzrobbantásos előkezelésének eredményei

A kukorica minták esetén elvégzett gőzrobbantásos előkezelési vizsgálatok kivitelezése hasonlóan történt, mint a szemes cirok esetén. A mért és számolt adatokat a különböző gőz hőmérséklet esetén a 15-17. táblázatok tartalmazzák.

15. táblázat: Kukorica-szár 185°C-on végzett gőzrobbantásos feltárásának mérési eredményei

Előkezelési idő (min)	Lejövő folyadék menny. (cm ³)	pH	KOI (mg/dm ³)	Módosított KOI (mg)
1	16	6,02	19829,59	317,27
3	30	5,4	21309,46	639,28
5	41	5,32	22309,38	914,68
7	50	5,16	23469,28	1173,46

Előkezelési idő (min)	Lejövő folyadék menny. (cm ³)	pH	KOI (mg/dm ³)	Módosított KOI (mg)
10	59	5,04	24269,22	1431,88

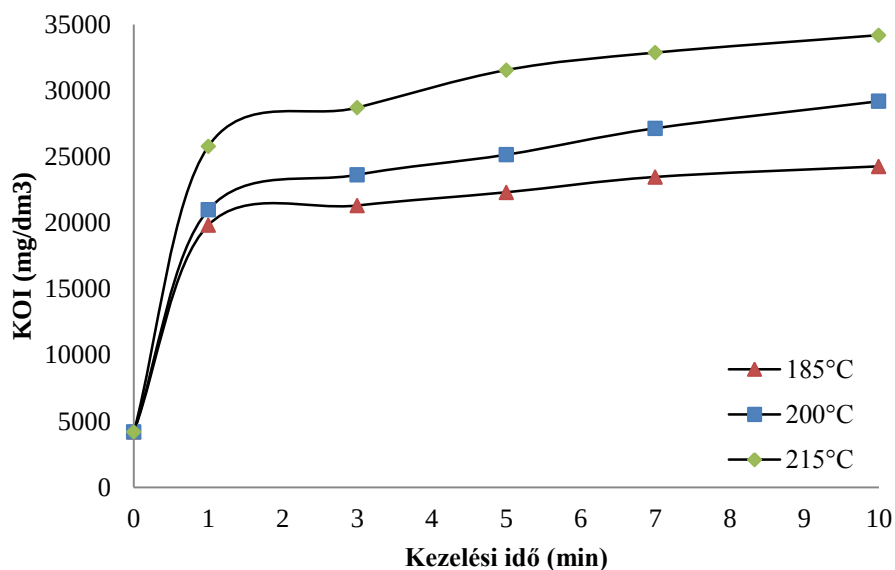
16. táblázat: Kukorica-szár 200°C-on végzett gőzrobbantásos feltárásának mérési eredményei

Előkezelési idő (min)	Lejövő folyadék menny. (cm ³)	pH	KOI (g/dm ³)	Módosított KOI (g)
1	23	5,58	20989,49	482,76
3	35	5,23	23629,27	827,02
5	43	4,98	25149,14	1081,41
7	50	4,94	27148,98	1357,45
10	63	4,85	29188,81	1838,9

17. táblázat: Kukorica-szár 215°C-on végzett gőzrobbantásos feltárásának mérési eredményei

Előkezelési idő (min)	Lejövő folyadék menny. (cm ³)	pH	KOI (g/dm ³)	Módosított KOI (g)
1	25	5,22	25789,09	644,73
3	40	4,81	28708,85	1148,35
5	50	4,72	31548,61	1577,43
7	62	4,56	32868,5	2037,85
10	78	4,46	34188,39	2666,69

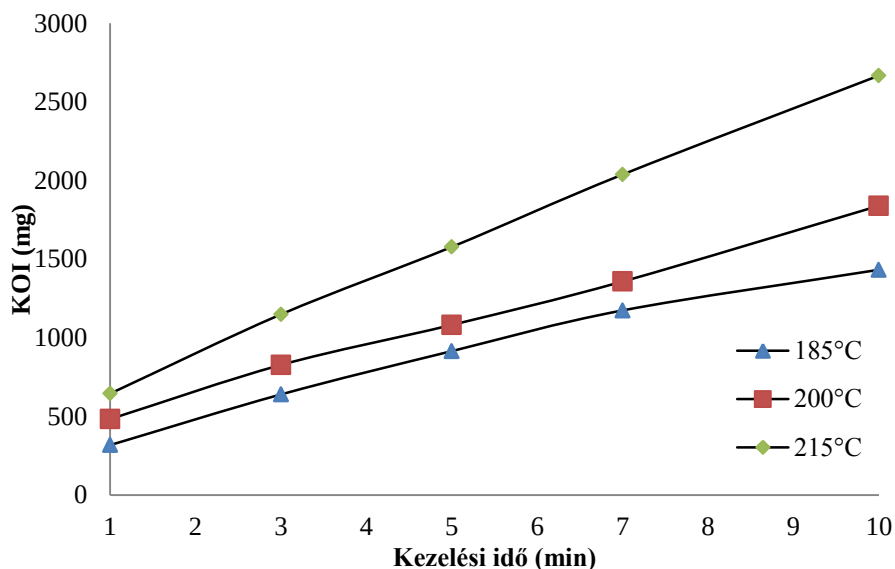
A mért KOI értékek változását az előkezelési idő függvényében az 51. ábra szemlélteti.



51. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatott KOI értékeinek változása a gőzrobbantásos kezelés hőmérsékletének és időtartamának függvényében

Az 51. ábra alapján megfigyelhető, hogy a korábbiakban tapasztalthoz hasonlóan a mért KOI értékek magasabbak voltak hosszabb előkezelések esetén. Az összefüggést itt is egy telítési görbe írja le.

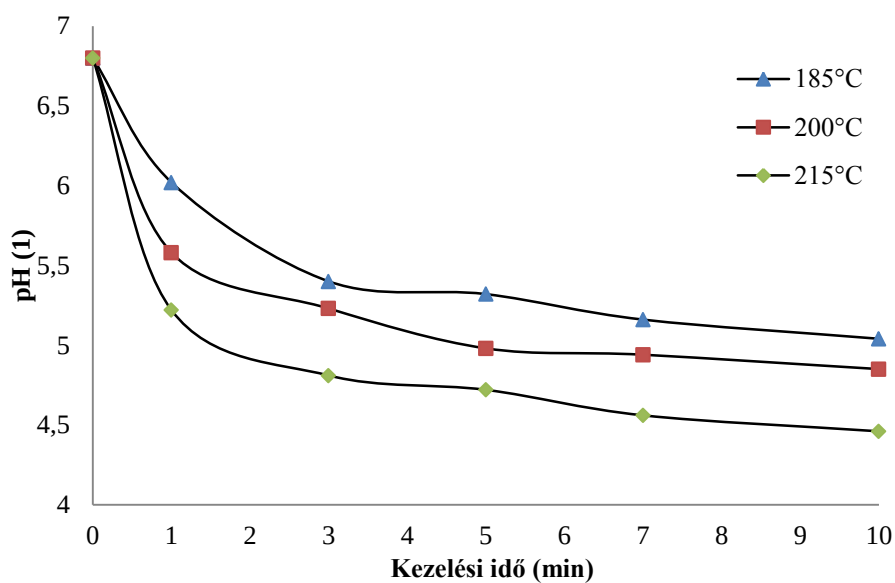
Az előkezelés során lejövő folyadék mennyiséggel módosított, és 1 g mintára számolt KOI értékek kezelési időtől való függését az 52. ábra szemlélteti.



52. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió folyadék-térfogattal módosított KOI értékeinek változása a gőzrobbantásos kezelés hőmérsékletének és időtartamának függvényében

Hasonlóan, mint a szemes cirok esetén az 1 g mintára számolt módosított KOI értékek és az előkezelési idők összefüggése közel lineáris.

A folyadékfázis kémhatása a várhatónak megfelelően az előkezelési idő illetve hőmérséklet növekedésével csökkent. Ezt az 53. ábra szemlélteti.



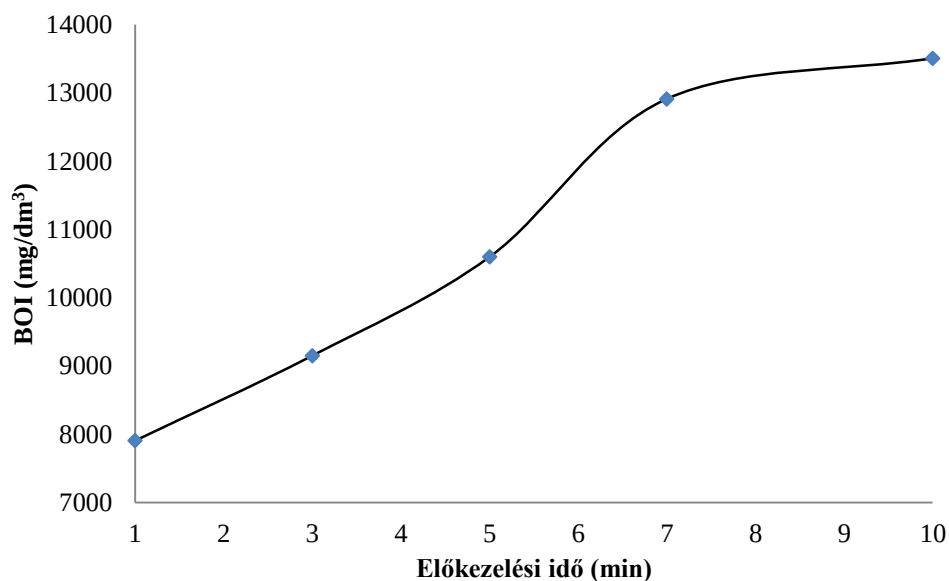
53. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenziófolyadékfázisa kémhatásának változása a gőzrobbantásos előkezelési idő és a hőmérséklet függvényében

A gőzrobbantással előkezelt kukorica száron végzett BOI vizsgálatok eredményeit a 17. táblázat tartalmazza.

17. táblázat: A kukorica-szár gőzrobbantásos előkezelései során mért BOI értékek

Előkezelés	BOI [100% szat.] (mg/dm ³)
200 °C – 1 perc	7907
200 °C – 3 perc	9152
200 °C – 5 perc	10597
200 °C – 7 perc	12912
200 °C – 10 perc	13507
185 °C – 10 perc	10462
193 °C – 10 perc	12202
207 °C – 10 perc	10982
215 °C – 10 perc	12847

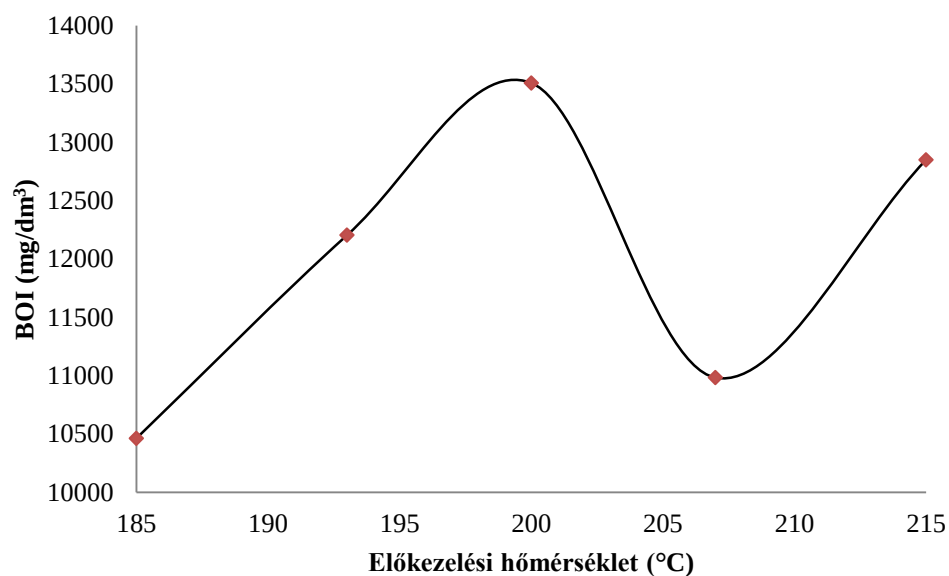
A 200 °C-os gőzzel előkezelt minták esetén mért BOI értékek kezelési időtől való függését az 54. ábra szemlélteti.



54. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió szűrlete BOI értékeinek változása a 200 °C-os termikus kezelés időtartamának függvényében

A diagramon ábrázolt görbe meredeksége az 5 és 7 perces előkezelés között nagyobb, mint kezdetben majd telítésbe megy. Ez a jelenség szintén alátámasztja a korábban, főzési vizsgálatok eredményei alapján kukorica minta szerkezetéről tett megállapítást.

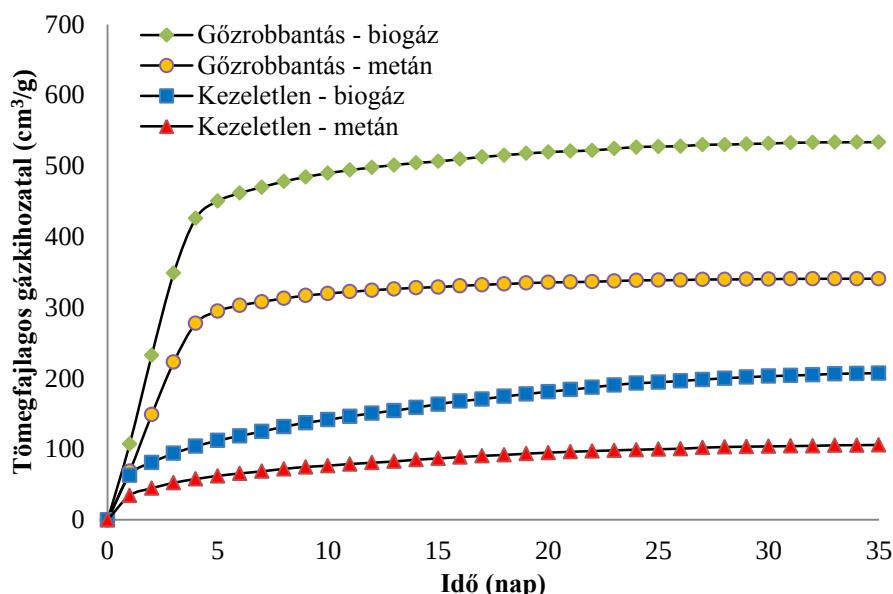
Az 55. ábra az előkezeléshez alkalmazott gőz hőmérsékletének függvényében ábrázolja a mért BOI értékeket.



55. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió szűrlete BOI értékeinek változása a gőzrobbantásos kezelés hőmérsékletének függvényében

A diagramon jól látható, hogy a tendencia gyakorlatilag megegyezik az előkezelt szemes cirok vizsgálata során megfigyelttel. A 207 °C-os előkezelési hőmérsékletnél tapasztalható visszaesés a BOI értékben itt relatív nagyobb arányú, mint a cirok minták esetén, ami feltételezhetően a kukorica nagyobb beltartalma következtében magasabb koncentrációban megjelenő inhibitorok miatt adódott.

A kezeletlen és gőzrobbantással előkezelt kukoricaszár szubsztrátok emészthetőségét – hasonló körülmények között, mint a szemescirok esetén - biogáz-fermentáció során vizsgáltam. A kísérlet alatt mért fajlagos kumulatív gázkihozatalok időbeni növekedését az 56. ábra szemlélteti.



56. ábra: A kezeletlen és a gőzrobbantással feltárt kukorica-szár biogáz-fermentációs kísérletek során mért fajlagos kumulatív gázkihozatalok időbeni változása

Az 55. ábra alapján megfigyelhető, hogy az előkezelt minta esetén sokkal gyorsabb a biogáz képződése a kezdettől fogva, mint a kezeletlen kukoricaszár esetén. A feltárt minta görbéi már az ötödik nap után telítésbe mennek át, ami arra utal, hogy a gázképződés ciklusideje nagyban lerövidült. Ez arra enged következtetni, hogy az előkezelés nagymértékben roncsolta a növényi sejteket, szöveteket, és a baktériumok számára már a kezdeti szakaszban nagymennyiségű tápanyag állt rendelkezésre. A kezelt minta bruttó gázkihozatal, akár a metán, akár az összbiogáz tekintetében többszöröse, mint az a kezeletlen alapanyag esetén.

4. 5. Szemescirok szár ultrahangos előkezelésének eredményei

A szemescirok szár ultrahangos feltárását 50, 75 és 100%-os amplitúdó vezérlés mellett végeztem, 1, 3, 5, 7 és 10 perces előkezelési időket alkalmazva. 1 g mintát 99 g ioncserélt vízzel egészítettem ki, majd 24 óráig ázni hagytam. Mindegyik mintából három párhuzamost mértem, ezáltal részben kompenzálva a mérési eredmények szórását. Referenciaként az áztatott, kezeletlen mintát alkalmaztam. Az ultrahangos roncsolási mérések során kapott eredményeket a 18-20. táblázatok tartalmazzák.

18. táblázat: Szemescirok-szár ultrahangos roncsolásának mérési eredményei 50%-os amplitúdó vezérlés mellett

Előkezelési idő (min)	Bevitt energia (J)	pH	Átlagos KOI (mg/dm³)
1	5397,	7,66	1186,15
3	16277	7,41	1290,14
5	26900	7,38	1338,14
7	37374	7,21	1366,13
10	53802	7,20	1394,13

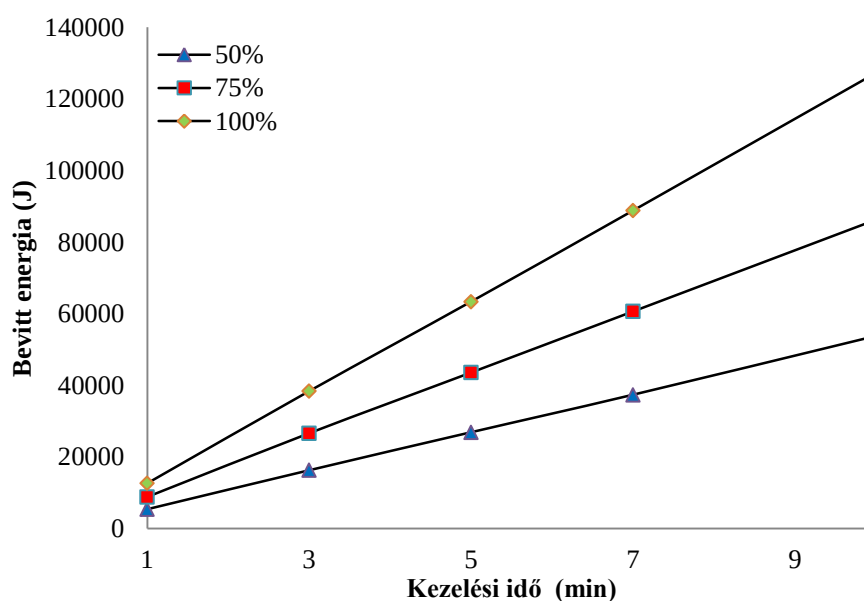
19. táblázat: Szemescirok-szár ultrahangos roncsolásának mérési eredményei 75%-os amplitúdó vezérlés mellett

Előkezelési idő (min)	Bevitt energia (J)	pH	Átlagos KOI (mg/dm³)
1	8835	7,65	1210,15
3	26620	7,31	1314,14
5	43579	7,24	1386,13
7	60644	7,14	1498,12
10	86254	6,77	1650,10

20. táblázat: Szemescirok-szár ultrahangos roncsolásának mérési eredményei 100%-os amplitúdó vezérlés mellett

Előkezelési idő (min)	Bevitt energia (J)	pH	Átlagos KOI (mg/dm ³)
1	12644	7,70	1318,13
3	38388	7,35	1466,12
5	63390	7,21	1582,12
7	88830	7,14	1630,11
10	127276	6,80	1802,10

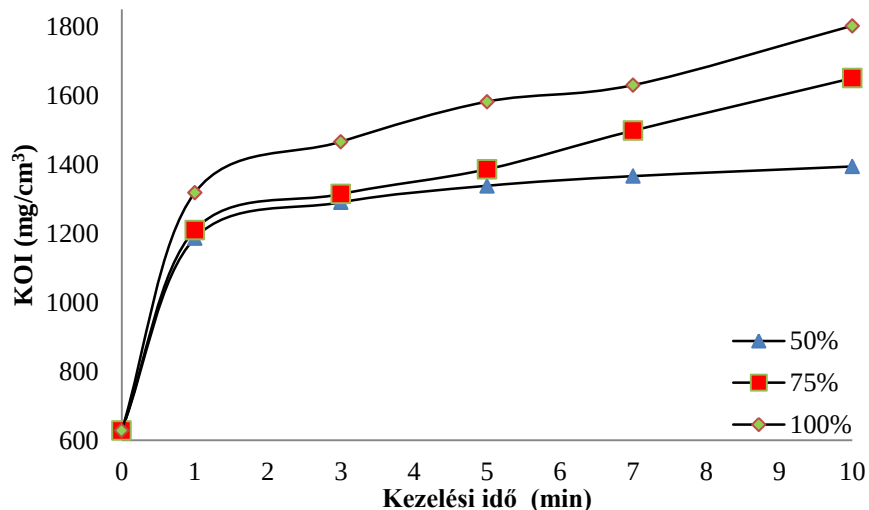
A készülék lehetővé tette számomra a bevitt energia mennyiségének monitorozását. Ezáltal vizsgálni tudtam, hogy a mérési eredmények szórása eredhet-e a besugárzott energia és a kezelés idő közötti nem lineáris összefüggésből. A vizsgálat eredményét az 57. ábra szemlélteti.



57. ábra: A szemescirok-szár ultrahangos roncsolása során besugárzott energia mennyiségének a kezelési időtől való függése

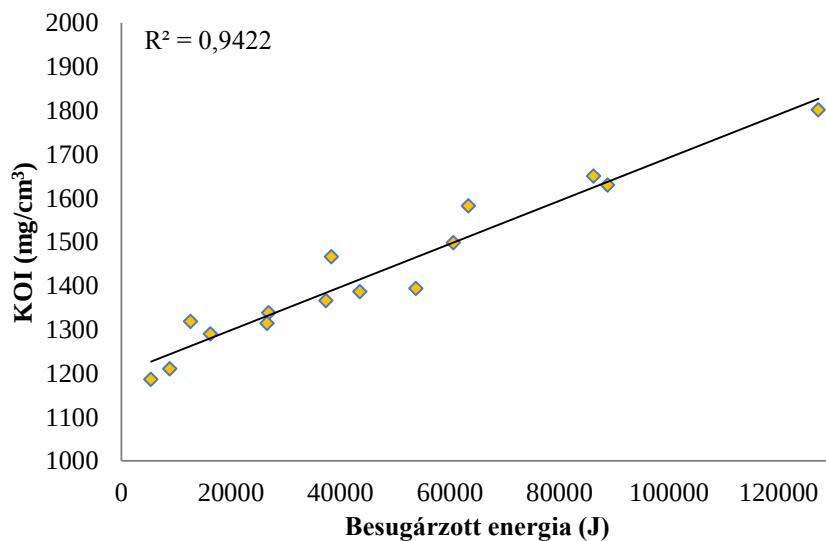
Az 57. ábra alapján megfigyelhető, hogy a készülék által besugárzott energia mennyisége az előkezelési idő függvényében lineárisan változik, ezért feltehetőleg nem okoz szórást a mérési eredményekben.

A különböző kezelési idők esetén mért KOI értékek átlagai az 58. ábrán láthatóak.



58. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatott KOI értékeinek változása az ultrahangos kezelés amplitúdójának és időtartamának függvényében

Az 58. ábra alapján megfigyelhető, hogy az ultrahangos kezelés hatására a szemescirok-szuszpénzió vizes fázisába jutott szerves anyag koncentrációja megnőtt. A kapott eredmények egymáshoz viszonyított értéke összhangban van a besugárzott energia mértékével, ahogy azt az 59. ábra is szemlélteti.



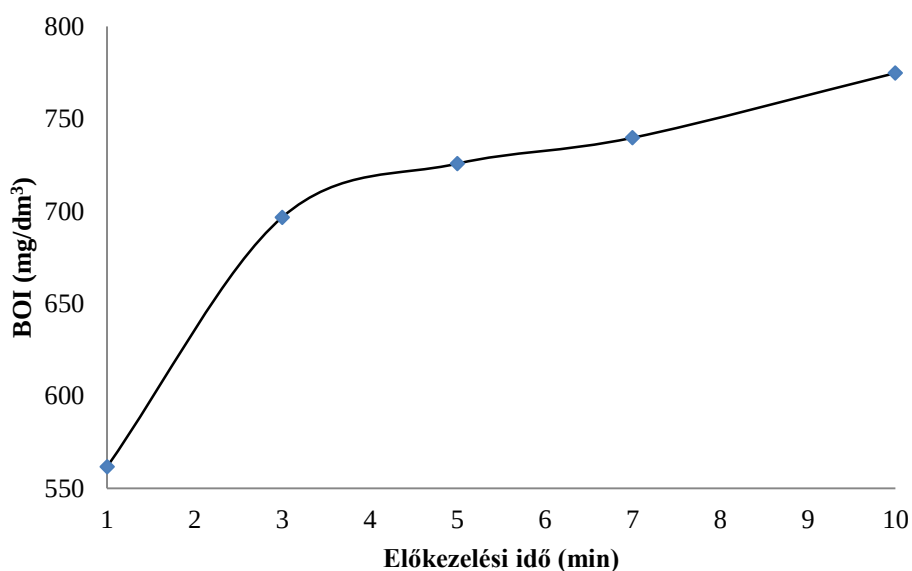
59. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatott KOI értékeinek változása az ultrahangos kezelés során a rendszerrel közölt energia függvényében

Az ultrahanggal előkezelt szemescirok minták BOI vizsgálatához a megfelelő feltárási időkhöz tartozó párhuzamos mérések vizes fázisait összeöntöttem. A kapott BOI eredményeket a 21. táblázat tartalmazza.

21. táblázat: A szemescirok-szár ultrahangos előkezelései során mért BOI értékek 100%-os amplitúdó vezérlés esetén

Előkezelés	BOI [100% szat.] (mg/dm ³)
100% - 1 perc	562
100% - 3 perc	697
100% - 5 perc	726
100% - 7 perc	740
100% - 10 perc	775

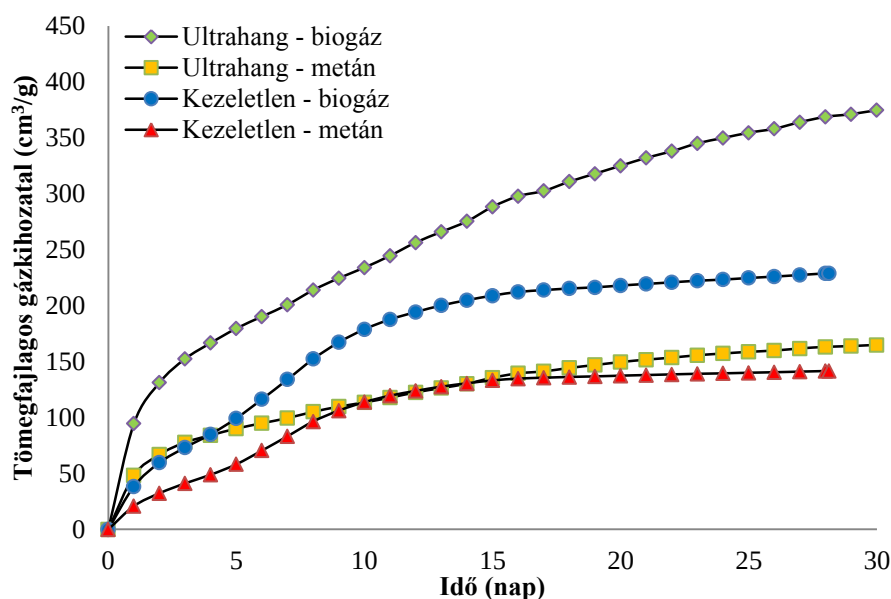
A 100%-os amplitúdó vezérléssel előkezelt mintákon elvégzett BOI vizsgálat eredményeinek kezelési időtől való függését a 60. ábra szemlélteti.



60. ábra: A szemescirok-szár vizes szuszpenzió szűrlete BOI értékeinek változása az ultrahangos kezelés időtartamának függvényében 100%-os amplitúdó vezérlés esetén

A 60. ábra alapján megfigyelhető, hogy a hosszabb ideig tartó előkezelés hatására nagyobb mennyiségű, a mikroorganizmusok által oxidálható szerves anyag jutott a vizes fázisba. A 3-10 perces feltárás esetén a változás közel lineárisnak mondható (hasonlóan a besugárzott energiához). Feltehetőleg a növényi szövetek mélyebben történő roncsolásához az 1 perces előkezelés esetén kevés volt a tartózkodási idő.

Az ultrahanggal roncsolt szemescirok-szár biogázos fermentációjához olyan biomassa-szuszpenciót használtam, amelyet négy párhuzamos, 10-10 perces feltárással állítottam elő, 2-2 g szemescirok-szár mintát alkalmazva. A biológiai emészthetőség, a biogázos fermentáció vizsgálatához az ultrahanggal előkezelt mintákból – hasonlóan, mint a többi előkezelt minta esetén - 8 g-nyi szilárd fázist mértem be a fermentor edényekbe, amit a hozzátartozó vizes fázissal 100, majd az inokulummal 800 g-ra egészítettem ki. Az 1 hónapos kísérlet során mért fajlagos gázkihozatal eredményeit a 61. ábrán látható diagram szemlélteti.



61. ábra: A kezeletlen és a 10 percig ultrahanggal roncsolt szemescirok-szár biogáz-fermentációs kísérletei során mért fajlagos kumulatív gázkihozatalok időbeni változása

A 61. ábrán megfigyelhető, hogy a kísérlet kezdetén a kezelt mintákat tartalmazó fermentorban a kezeletlenhez képest gyorsabb volt a gázképződés. Ennek feltételezhető oka, hogy a feltárás elősegítette a hidrolízis folyamatát, aminek hatására a kezdeti szakaszban nagyobb mennyiségben állt rendelkezésre a tápanyag, így a baktériumok szaporodása, és a tápanyaghoz való adaptációja gyorsabban zajlott. A mérés későbbi szakaszán a gázfejlődés sebessége csökkent. A kezelt szubsztrátból képződött metán mennyisége a 10. nap után csak kis mértékben haladta meg a kezeletlen minta produktumát, de a görbe platója csak 30. nap elteltével kezdett beállni, míg ez a feltáratlan szemescirok szár esetén már körülbelül a 15. nap után bekövetkezett. Ez alapján elmondható, hogy a gázképződés ciklusideje nem csökkent, de tapasztalható volt a hozamnövekedés, kisebb metán-koncentráció mellett.

4. 6. Kukoricaszár ultrahangos előkezelésének eredményei

A kukoricaszár ultrahangos előkezelése során az általam biztosított körülmények hasonlóak voltak, mint a szemescirok minták roncsolása esetén. A feltárás során besugárzott energia mértékét, a folyadékfázisok pH értékeit, valamint a KOI vizsgálat eredményeit a 22-24. táblázatok tartalmazzák.

22. táblázat: Kukorica-szár ultrahangos roncsolásának mérési eredményei 50%-os amplitúdó vezérlés mellett

Előkezelési idő (min)	Bevitt energia (J)	pH	Átlagos KOI (mg/dm ³)
1	5097	5,47	2370
3	15901	5,45	2482
5	26716	5,39	2494
7	37042	5,34	2510
10	53351	5,29	2548

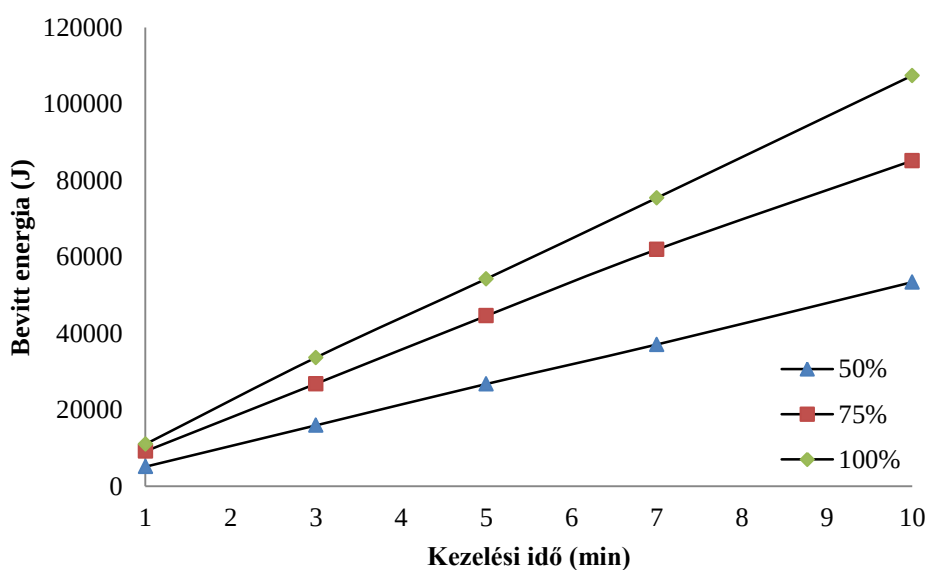
23. táblázat: Kukorica-szár ultrahangos roncsolásának mérési eredményei 75%-os amplitúdó vezérlés mellett

Előkezelési idő (min)	Bevitt energia (J)	pH	Átlagos KOI (mg/dm ³)
1	9127	5,29	2474
3	26779	5,29	2518
5	44534	5,28	2578
7	61879	5,25	2610
10	85128	5,22	2706

24. táblázat: Kukorica-szár ultrahangos roncsolásának mérési eredményei 100%-os amplitúdó vezérlés mellett

Előkezelési idő (min)	Bevitt energia (J)	pH	Átlagos KOI (mg/dm ³)
1	10992	5,22	2502
3	33631	5,20	2586
5	54227	5,20	2654
7	75375	5,20	2758
10	107402	5,15	2945

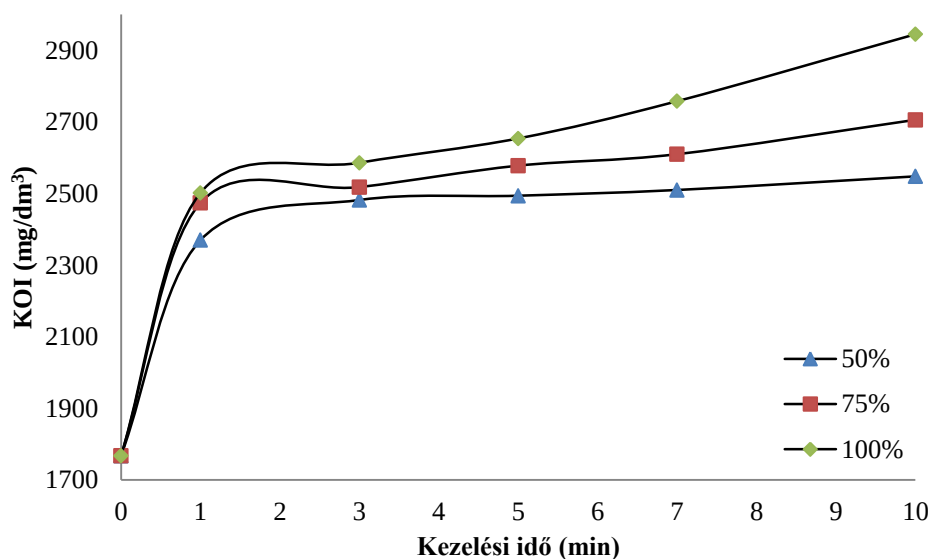
Az egyes feltárási idők függvényében, az 50, 75 és 100% amplitúdó vezérlések mellett mért besugárzott energia mennyiségeit a 62. ábra szemlélteti.



62. ábra: A kukorica-szár ultrahangos roncsolása során besugárzott energia mennyisége az előkezelési idők és az amplitúdó vezérlés függvényében

Az ábra alapján megfigyelhető, hogy a kezelési idők függvényében a besugárzott energia mértéke lineárisan változott.

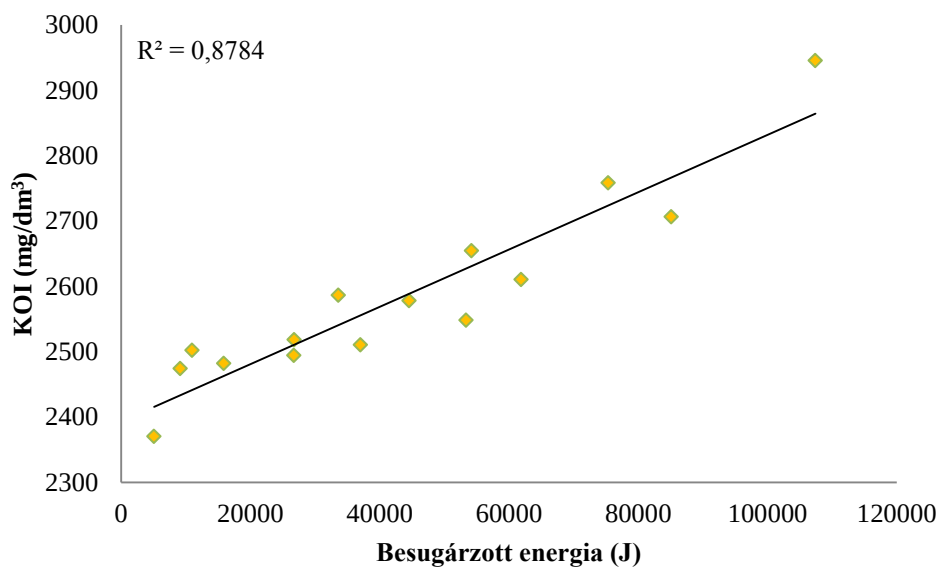
A KOI vizsgálat eredményeit az előkezelési idő függvényében a 63. ábra szemlélteti.



63. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatott KOI értékeinek változása az ultrahangos kezelés amplitúdójának és időtartamának függvényében

A 63. ábrán látható, hogy az előkezelés hatására a szerves anyag koncentrációja megnőtt a vizes fázisban. Az előkezelt kukorica-szár mintákat vizsgálva magasabb értékeket kaptam, mint a szemescirok esetén. Ez egybevág a korábbi megállapításokkal, miszerint a kukorica-szár minták beltartalma magasabb volt.

Az előkezelés során besugárzott energiák függvényében is vizsgáltam a mért KOI értékeket. Ezt a 64. ábra mutatja.



64. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió 100% szárazanyag tartalomra vonatkoztatott KOI értékeinek változása az ultrahangos kezelés során a rendszerrel közölt energia függvényében

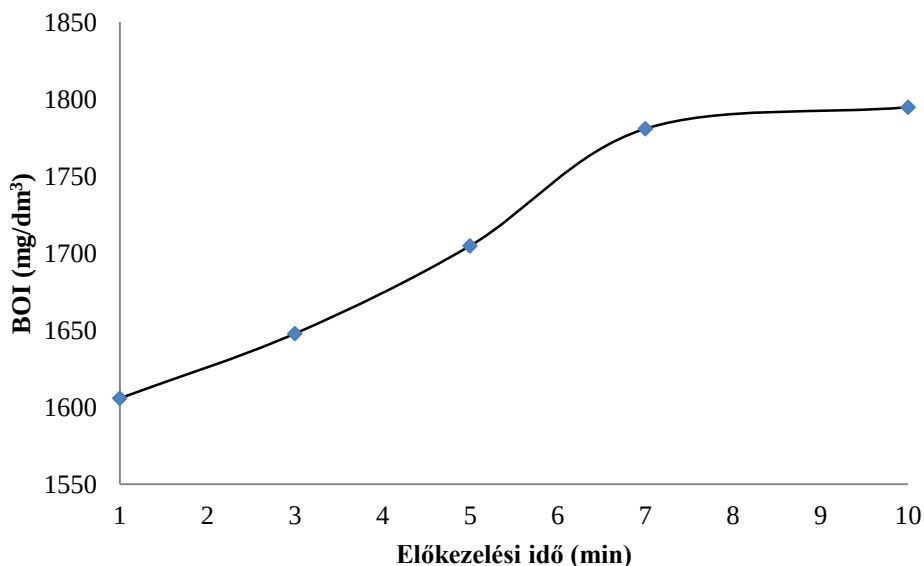
Figyelembe véve, hogy növényi eredetű mintákról van szó, a 64. ábra alapján elmondható, hogy a vizsgált tartományban az ultrahanggal roncsolt kukoricaszár-szuszpenzió oldatában mért KOI értékek és a besugárzott energia értéke között lineáris az összefüggés.

Az ultrahanggal előkezelt kukorica minták BOI vizsgálatához – hasonlóan, mint a szemescirok esetén - a megfelelő feltárási időkhöz tartozó párhuzamos mérések vizes fázisait összeöntöttem. A kapott eredményeket a 25. táblázat tartalmazza.

25. táblázat: A kukorica-szár ultrahangos előkezelései során mért BOI értékek 100%-os amplitúdó vezérlés esetén

Előkezelés	BOI [100% szat.] (mg/dm ³)
100% - 1 perc	1606
100% - 3 perc	1648
100% - 5 perc	1705
100% - 7 perc	1781
100% - 10 perc	1795

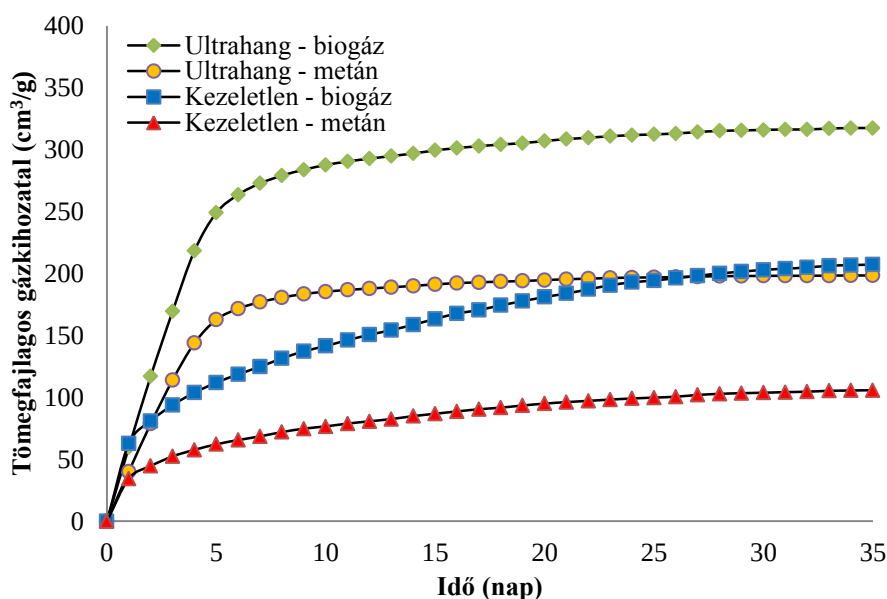
A 100%-os amplitúdó vezérléssel előkezelt mintákon elvégzett BOI vizsgálat eredményeinek kezelési időtől való függését a 65. ábra szemlélteti.



65. ábra: A kukorica-szár vizes szuszpenzió szűrlete BOI értékeinek változása az ultrahangos kezelés időtartamának függvényében 100%-os amplitúdó vezérlés esetén

A BOI vizsgálatok eredményi alapján megfigyelhető, hogy az előkezelés hatására megnőtt a mikroorganizmusok által oxidálható szerves anyag koncentrációja a vizes fázisban. A növelve a kezelési időt (ezáltal a bevitt energiát) a görbe meredeksége növekedik, de egy határon túl a BOI értéke már nem változik jelentősen. A termikus előkezelések egy hasonló tendencia mutatkozott, ami feltehetőleg a kukorica strukturális felépítéséből ered.

Az ultrahanggal roncsolt kukoricaszár emészthetőségét, a szemescirok esetében is alkalmazott körülmények között vizsgáltam. A kísérlet során mért fajlagos gázkihozatal eredményeit a 66. ábra szemlélteti.

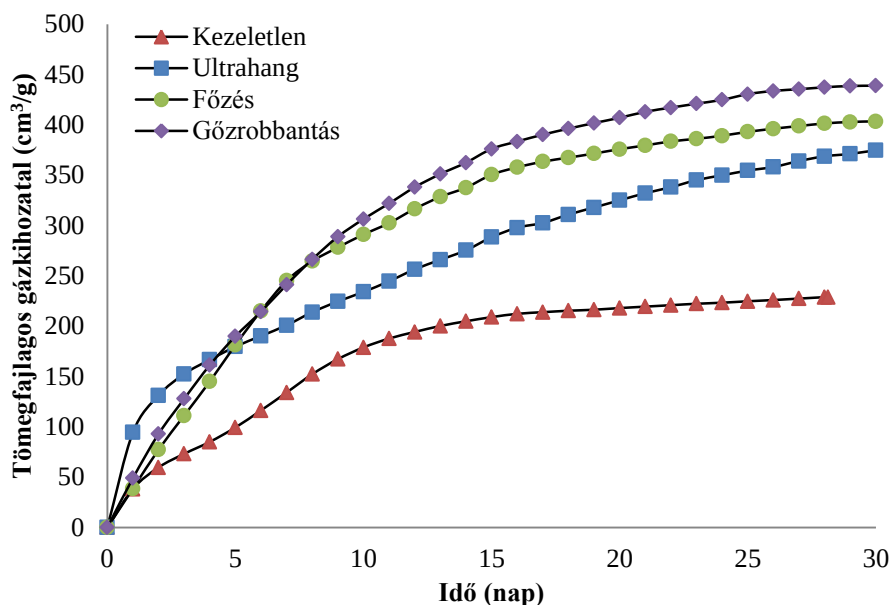


66. ábra: A kezeletlen és a 10 percig ultrahanggal roncsolt kukorica-szár biogáz-fermentációs kísérletei során mért fajlagos kumulatív gázkihozatalok időbeni változása

Hasonlóan a minta termikus előkezeléseinél tapasztaltakhoz képest, a gázképződés kezdeti sebessége rövid ideig megegyezik a kezelt és kezeletlen minták esetében, majd utóbbinál visszaesés tapasztalható. A roncsolt minta esetén az erőteljes produktumnövekedés 4-5. napig tart, majd a görbék telítésbe mennek át. A nyers minta a gázképződési sebessége a visszaesés után enyhe növekedést mutat. A tapasztaltak – hasonlóan a korábbi megfigyelésekhez – azt a megállapítást támasztják alá, hogy az előkezelés hatására a hidrolízis folyamata lerövidült, ezáltal a biomassa gyorsabban emészthetővé vált a baktériumok számára. A teljes gázkihozatal mennyisége kisebb az előkezelt szemesciroknál mért értéknél. Ez a megfigyelés ellentmond a korábban tapasztaltakkal, ahol a kezelt kukorica minták produktuma mindig nagyobb volt. Feltehetően a feltárás nem érte el azt a roncsolást a kukoricaszár mélyebb struktúrájában, mint a termikus előkezelések, de a felületi roncsolás a ciklusidőt lerövidítette.

4. 7. A különböző előkezelések emészthetőségre való hatásának összehasonlítása

A 67. ábrán látható diagram szemlélteti a dolgozatban bemutatott három különböző, termikus, gőzrobbantásos és ultrahangos előkezelési módszer hatását a szemescirok-szár minták biológiai lebontása során keletkezett biogáz kihozatalára.

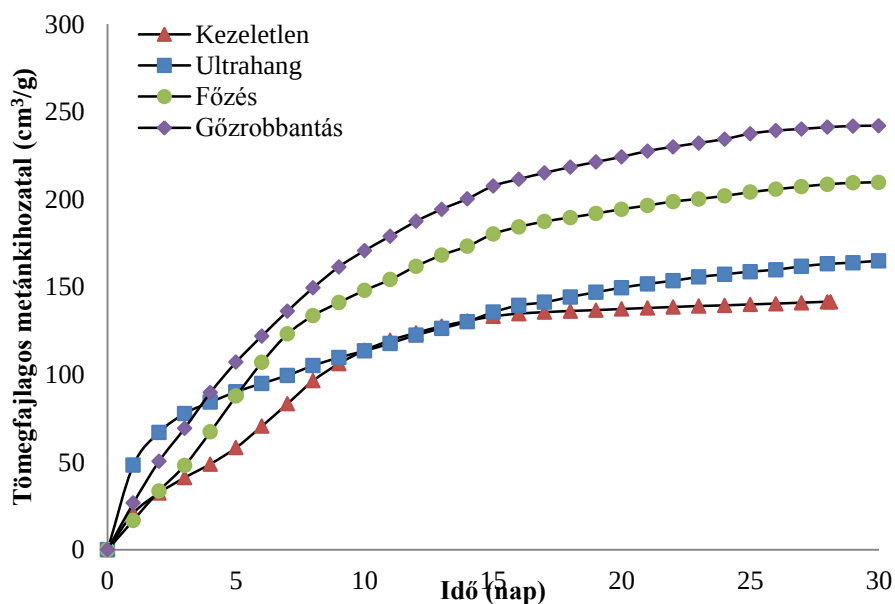


67. ábra: A fajlagos biogáz kihozatal időbeli változása szemescirok-szár minták biológiai lebontása során, a különböző előkezelések esetén

A 67. ábra alapján megállapítható, hogy a gázfejlődés kezdetben az ultrahanggal előkezelt minta esetén volt a leggyorsabb, de a növekedési tendencia 1-2 nap után visszaesett. Ez valószínűleg annak az eredménye, hogy a mechanikus feltárás következtében a felszíni, növényi rostok nagyobb mértékben roncsolódtak és ennek hatására a baktériumok számára gyorsan emészthető szubsztrát került az oldatba. Ez azonban csak korlátozott mennyiségben volt jelen, és a további összetevők hidrolízisének hatására a folyamat lelassult. A gázképződés 35 napig volt megfigyelhető.

A forró vízzel és gőzrobbantással előkezelt minták esetén tapasztalt gázfejlődés sebessége közel azonos mértékű volt és mindkettő esetben kb. 30 napig keletkezett termék. A főzött minta produktivitása a gőzrobbantotthoz képest a 8 nap után kissé visszaesett, így a teljes gázkihozatala is végeredményben kisebb mértékű volt. Fajlagos biogáz kihozatal szempontjából legjobb hatású előkezelésnek a gőzrobbantás bizonyult.

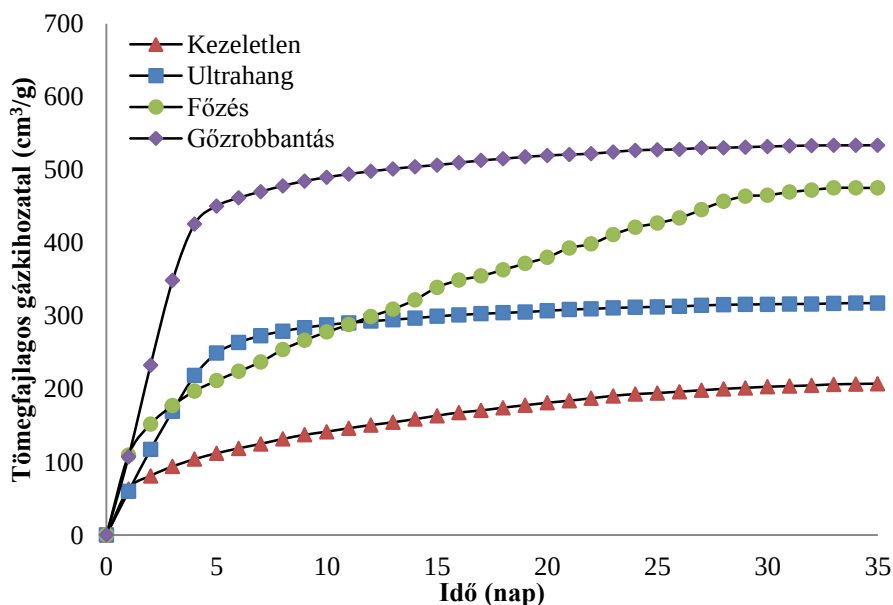
A 68. ábrán látható diagram a különböző módon előkezelt szemescirok-szár minták fermentációja során mért, teljes metánkihozatalt szemlélteti.



68. ábra: A fajlagos metán kihozatal időbeli változása szemescirok-szár minták biológiai lebontása során, a különböző előkezelések esetén

A 68. ábra alapján megfigyelhető, hogy a metánképződési tendenciák hasonlóak, az előzőekben megállapított biogáz-képződési tendenciákkal. Az ultrahangos előkezelés esetén mért metán mennyisége kevésbé haladja meg a kezeletlen minta esetén mért értéket, mint a teljes biogáz hozam esetén. Feltehetőleg a különbség egy része a nagyobb mértékben keletkezett CO_2 -nak volt köszönhető.

A három, különböző módszerrel előkezelt kukorica-szár mintákkal végzett biogáz kísérletek eredményeit a 69. ábra szemlélteti.



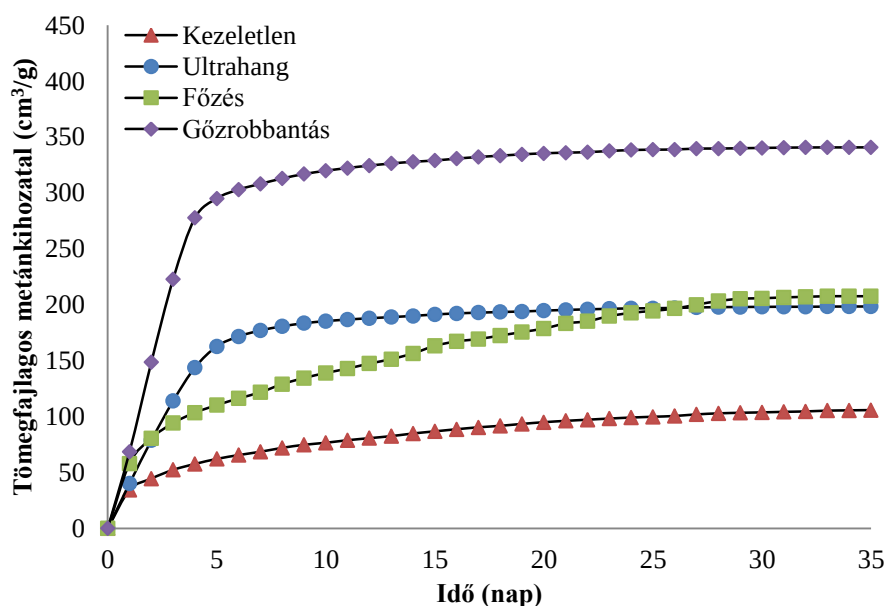
69. ábra: A fajlagos biogáz kihozatal időbeli változása kukorica-szár minták biológiai lebontása során, a különböző előkezelések esetén

A 69. ábra alapján megfigyelhető, hogy a gázfejlődés sebessége a kísérletek elején a gőzrobbantott mintáknál volt a legnagyobb. Az erőteljes növekedési tendencia az első 4 napban megmaradt majd ezt követően a kezeletlen mintához hasonló tendenciával fejlődött tovább. Az összmenyiségét tekintve is a gőzrobbantással előkezelt minta volt a legproduktívabb, a kezeletlen mintához képest a keletkezett összes fajlagos gázkihozatal több mint a kétszeres. A termékképződés a 22. napig volt megfigyelhető.

A forró vízzel előkezelt kukoricaszár esetén a gázfejlődés, a gőzrobbantott mintához hasonló sebességgel indult meg, majd visszaesett. A termikus feltárás, feltehetőleg lehetővé tette a mikroorganizmusok számára a további tápanyagokhoz való hozzájutást, de csak további lebontó folyamatok árán, ami miatt a gázképződés lelassult. A termékképződés a 33. napig volt megfigyelhető.

Az ultrahanggal előkezelt minta esetén kapott eredmények lefutása hasonló jellegűnek adódott, mint a gőzrobbantott mintánál, de a görbe kezdeti meredeksége kisebb volt. Ez feltételezhetően annak köszönhető, hogy a roncsolás mértéke nagyobb volt, mint amennyire a minta lebontható lett volna a baktériumok enzimjei számára, azonban a szár struktúrájában nem eredményezett olyan mélyreható feltárást, ami révén a flóra olyan többlet tápanyaghoz jutott volna, mint a gőzrobbantott minta esetén.

A 70. ábra a kezeletlen, az ultrahanggal, főzéssel és gőzrobbantással előkezelt minták fermentációja során mért metánkihozatal időbeli változását szemlélteti.



70. ábra: A fajlagos metán kihozatal időbeli változása kukorica-szár minták biológiai lebontása során, a különböző előkezelések esetén

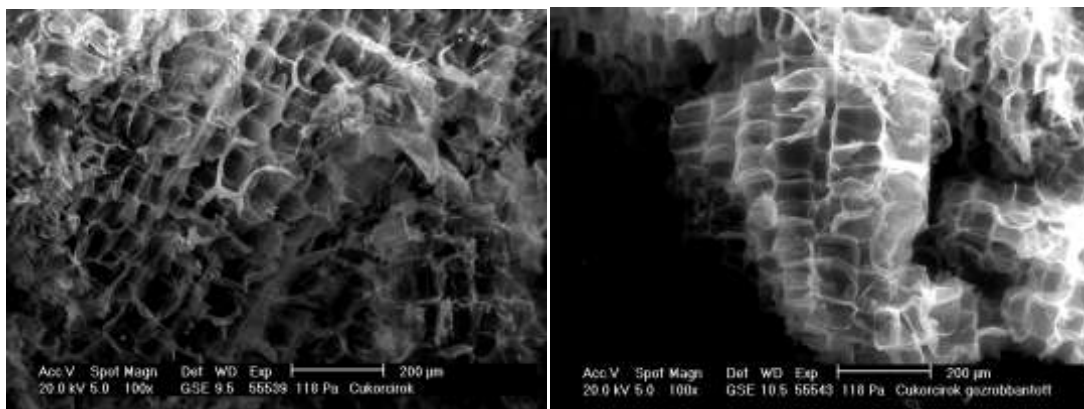
A 70. ábrán megfigyelhető, hogy az egyes előkezelt kukoricaszár minták fermentációja során mért metánkihozatal tendenciái hasonlítanak a teljes biogáz kihozatal esetén tapasztaltakhoz. Elmondható azonban, hogy a forró vízzel előkezelt minta metánkihozatala kevésbé haladja meg az ultrahangos besugárzással feltárt minta esetén mért értéket, mint a teljes gázkihozatal esetén. A biogáz értékesebb komponensének mennyiségét vizsgálva,

látható, hogy a gőzrobbantással előkezelt minta fermentációja során kapott teljes metánkihozatal több mint háromszorosa a kezeletlen minta esetén mért értéknek.

4. 8. Vizuális vizsgálatok eredményei

Az általam előkezelt mintákat elektronmikroszkópos vizsgálatoknak vettem alá, melynek célja, a szöveti roncsolás mértékének humán-analízissel történő megállapítása. A felvételek *Phlips / FEI XL 30* típusú környezeti üzemmódú pásztázó elektronmikroszkóppal készültek a Pannon Egyetem Mérnöki Karának Anyagmérnöki Intézetében.

A kezeletlen cukorcirokról készült felvétel a 71. ábrán látható, gőzrobbantott mintáról készült kép pedig a 72. ábrán.

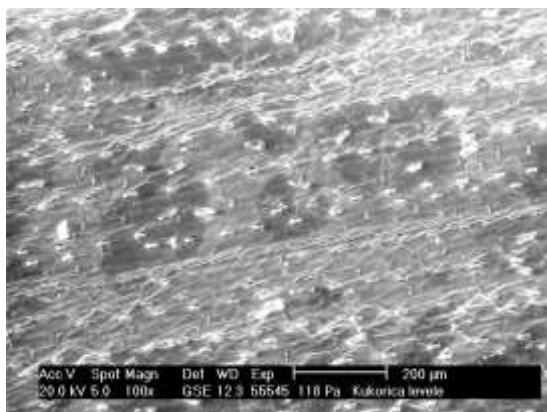


71. ábra: Pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvétel kezeletlen cirokszár minta felületéről százszoros nagyításban

72. ábra: Pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvétel gőzrobbantott cirokszár minta felületéről százszoros nagyításban

Az elektronmikroszkópos felvételeken látszik, hogy a gőzrobbantás hatására jelentősen módosult a minta felülete. A feltárást megelőzően a szövet szerkezete rendezett, szabályos, a termikus kezelés után pedig a felülete töredezett, szivacsos, jelentős folytonossági hiányokkal. A szövetszerkezet szétesése, a felület növekedése kedvez a szerves anyagok beoldódásának, valamint a biogáz célú felhasználásnál nagyobb felületet biztosít a baktériumok, enzimek hozzáférésehez, megtapadásának. Elmondható tehát, hogy a gőzrobbantásnak a felületre gyakorolt hatása a - felvételeken is jól látható módon - kedvező.

A 73. ábrán kezeletlen, 74. ábrán pedig 215°C –on 5 percre gőzrobbantással előkezelt kukorica-levél roncsolt sejszerkezete látható 100-szoros nagyításban.



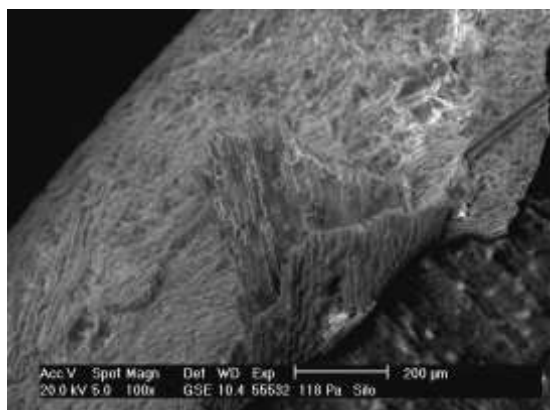
73. ábra: Kezeletlen kukorica levél 100x-os nagyításban



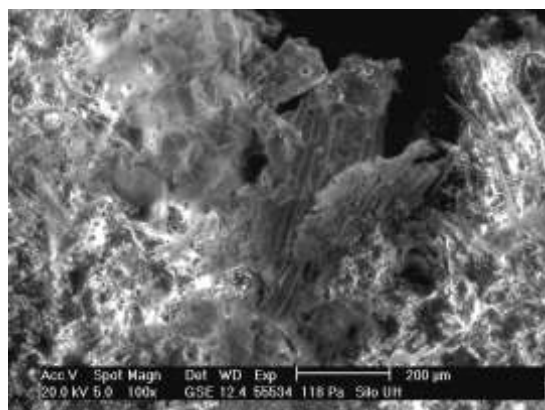
74. ábra: Gőzrobbantott kukorica levél 100x-os nagyításban

A kezeletlen mintán jól látható az egyenletes felület, amelyen szabályosan helyezkednek el a gázcseré nyílások, a kezelt levél esetében azonban az előkezelés hatására a felület külső rétegét elroncsolódott, valamint a párhuzamosan futó keményebb növényi részek között egy mélyebb, völgszerű rész alakult ki. A gőzrobbantás, a forró vizes előkezeléshez hasonlóan az emészthetőség szempontjából előnyös hatást gyakorol a felületre.

A kezeletlen kukoricaszár minta a 75., az ultrahanggal előkezelt kukoricaszár minta százszoros nagyítású elektronmikroszkópos felvétele pedig a 76. ábrán látható.



75. ábra: Kukoricaszár növényi szöveteinek elektronmikroszkópos felvétele 100x-os nagyításban az ultrahangos kezelés előtt

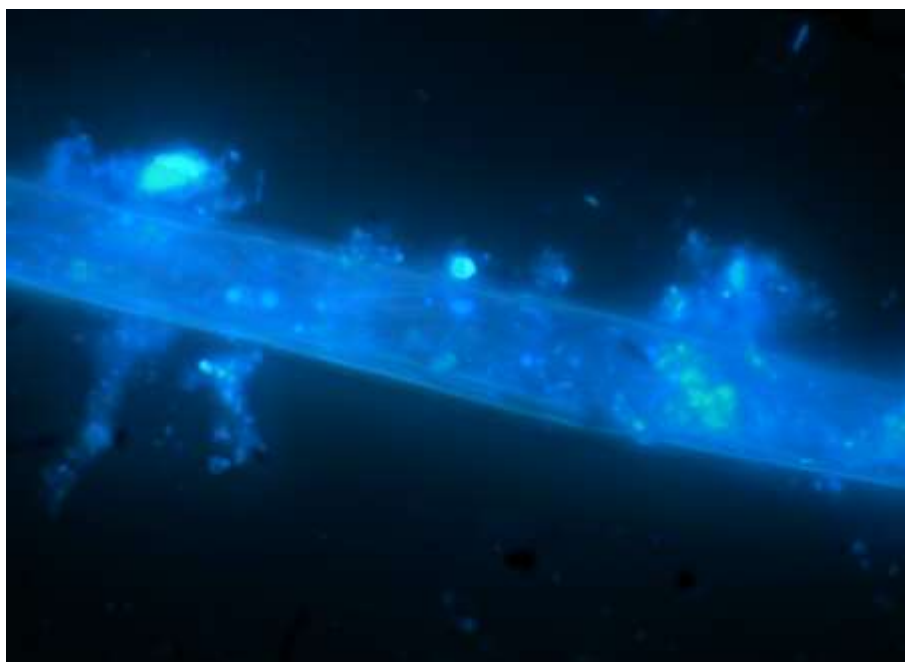


76. ábra: Ultrahanggal előkezelt kukoricaszár roncsolódott szövetszerkezetének elektronmikroszkópos felvétele 100x-os nagyításban

A felvételeken jól látszik, hogy az ultrahanggal besugárzott mintában az ultrahangos előkezelés hatására roncsolódott a növényi szövetállomány, és nőtt a fajlagos felület, mely előnyös hatással van az emészthetőségre.

Az általam végzett vizuális megfigyelések részét képezte a biogáz-fermentáció során alkalmazott baktérium kultúra mikroszkópos vizsgálata, melyet a Pannon Egyetem Mérnöki Karának Limnológia Tanszékén található *Nikon E600* típusú készülékkel végeztem. A vizsgálat az általam végzett kutatás keretében főként szakmai jellegű érdeklődésem és gyakorlati tapasztalat szerzéseim kielégítésére történt, mintsem az eredmény alapján messzemenő következtetések megállapítására.

A 77. ábrán egy a fluoreszcens mikroszkóp kamerájával készített felvétel látható.



77. ábra: Az inokulumból készített fluoreszcens mikroszkópos felvétel

A 74. ábrán egy növényi szövet darab látható, melynek felületén a lebontó folyamatokat végző baktériumok megtapadtak.

5. Kalkuláció a biogázmotor hulladékhőjének hasznosítására

A biogáz-erőművek többségében a fermentáció során képződött hő elektromos áram előállításra használják, amit egy gázmotorral meghajtott generátor tesz lehetővé. A gázmotor működése során jelentős mennyiségű hulladékhőt termel, melynek felhasználására nincs bevett eljárás.

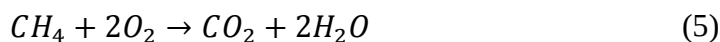
Az általam bemutatott előkezelési módszerek közül a biogáz-kísérletek alapján mind a ciklusidő rövidülése, mind a bruttó gázkihozatal szempontjából gőzrobbantásos feltárás mutatkozott a leghatékosabbnak. Ehhez az eljáráshoz 200 °C-os telített vízgőzre van szükségünk, amely előállítása jelentős költségekkel jár. Azonban a gázmotor kipufogógázát felhasználhatjuk gőz előállítására. A következőkben - a teljeség igénye nélkül-, a gázmotor hulladékhőjének hasznosítására irányuló, számításokkal alátámasztott javaslataimat szeretném bemutatni.

A kalkulációhoz egy *Caterpillar G3512 LE* típusú, 760 kW villamos teljesítményű, biogázzal meghajtott blokkfűtőerőmű kipufogógázára jellemző, a katalógusból származó adatokkal számoltam, melyeket a 26. táblázat tartalmaz.

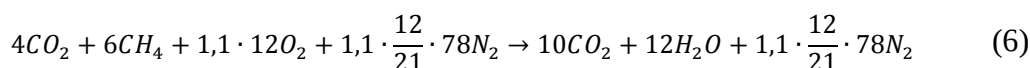
26. táblázat: A Catterpillar G3512 LE típusú gázmotor kipufogógázára vonatkozó adatok

Gázmotor adat	Mértékegység	Mérőszám
Égési levegő szükséglet	kg/h	3878
Kipufogógáz hőmérséklete a motor után	°C	491
Kipufogógáz tömegárama	kg/h	4368

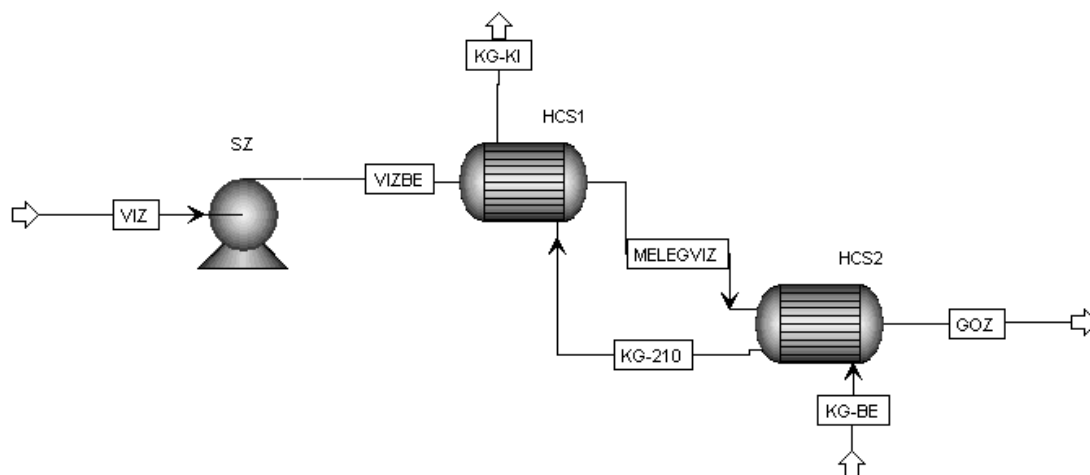
A gázmotor égésterében zajló bruttó reakciót az 5. összefüggés szemlélteti.



Az égéshez szükséges O_2 -t levegő felhasználásával juttatják a motorba, ezért a kipufogógáz N_2 -t is fog tartalmazni, mivel az a bevitt levegő 78%-a. Az égés során keletkeznek továbbá NO_x , SO_2 , SO_3 , CO , nem metán tartalmú alkánok, valamint formaldehid. Ezek mennyisége a törvényben megszabott emissziós határértékek szempontjából, valamint a műveleti egységekben általuk előidézett korrózió miatt fontosak, de gőzfejlesztés során entalpia tartalmuk elhanyagolható. A továbbiakban a kipufogógázt úgy tekintetem, mint a fermentáció során keletkezett CO_2 , valamint a gázmotorban elégetett CH_4 égéstermékéként keletkezett vízgőz és CO_2 , továbbá a 10% feleslegben bevitt O_2 maradéka, és a vele együtt bekerült összes N_2 keveréke. Az ezen elmélet szerinti anyagmérleget a 6. összefüggés szemlélteti.



A gőzfejlesztés folyamatát Aspen Plus szoftvercsomag segítségével tervezett hőcserélő rendszer alkalmazásával modelleztem. A létrehozott struktúrát a 78. ábra szemlélteti.



78. ábra: Az Aspen plus szoftvercsomag segítségével tervezett gőzfejlesztő rendszer.

A rendszer felépítése és működése a következő:

- A 25 °C-os hálózati vizet (VIZ) 2 bar nyomásról egy szivattyú (SZ) segítségével 16 bar nyomásra kompromáljuk.
- A 16 bar nyomású vizet (VIZBE) egy hőcserélőben (HCS1) 297 °C-os kipufogó gáz (KG210) bevezetésével 200 °C-ra hevítjük.
- Az így kapott 200 °C-os nagynyomású forró vizet (MELEGVIZ) egy újabb hőcserélőbe (HCS2) vezetjük be melyben a 491 °C-os gázmotorból érkező kipufogógáz (KG-BE) segítségével elforraljuk, 201 °C-os telített gőzt (GOZ) előállítva. A hőcserélőből kilépő, 297 °C-ra lehűlt kipufogógázt (KG-210) vezetjük be az előző hőcserélőbe, a forró víz előállítására.

A program használatával kalkulált eredményeket a 27. táblázat tartalmazza.

27. táblázat: Az Aspen Plus szoftver segítségével számított, a hőcserélőben áramoltatott fluidumokra vonatkozó termikus értékek

	VIZ	VIZBE	MELEG VIZ	GOZ	KG-BE	KG-210	KG-KI
Hőmérséklet (°C)	25	26,2	200	201,5	491	297	212
Nyomás (bar)	2	16	16	16	1,5	1,5	1,5
Gőzfrakció (1)	0	0	0	1	1	1	1
Mol áram (kmol/h)	28,864	28,864	28,864	28,864	152,493	152,493	152,493
Tömeg áram (kg/h)	520	520	520	520	4368	4368	4368
Térfogat áram (m ³ /h)	0,523	0,524	0,648	71,19	6458,97	4819,21	4100,42

A 28. táblázat a hőcserélő rendszer áramainak összetételét szemlélteti.

28. táblázat: A komponensek molárama a hőcserélő egyes be- és kilépő csőcsomójainál

	VIZ	VIZBE	MELEG VIZ	GOZ	KG-BE	KG-210	KG-KI
CO ₂ (kmol/h)	0	0	0	0	21,196	21,196	21,196
H ₂ O (kmol/h)	28,864	28,864	28,864	28,864	25,329	25,329	25,329
O ₂ (kmol/h)	0	0	0	0	2,592	2,592	2,592
N ₂ (kmol/h)	0	0	0	0	103,375	103,375	103,375

A számítások alapján, az óránként előállítható gőz mennyisége 520 kg. Amennyiben évente 8000 üzemórával számolunk, az évente előállítható gőzmennyisége 4160 t. Az előkezelési vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy a személycirkus esetén 1 g szárazanyaghoz

5,7 g telített vízgőzre volt szükségem. Vagyis a 4160 t telített gőz 730 t száraztartalom előkezeléséhez elegendő.

A 29. és a 30. táblázat egy szemescirok, sertéstrágya és lótrágya keveréket hasznosító biogázüzem esetén számított mennyiségi és minőségi paraméter-értékeket tartalmaznak. Az adatokat a *Metanisz Kft.* bocsátotta rendelkezésemre.

29. táblázat: A biogázüzemben felhasznált alapanyagok adatai

bemenő anyagok	szubsztrát mennyiség (t/év)	sz.a.t. (%)	fajlagos biogáz tartalom ($\text{m}^3/\text{t}_{\text{sat}}$)	metán tartalom (CH_4 %)	fajlagos CH_4 tartalom ($\text{Nm}^3/\text{t}_{\text{sat}}$)
sertés hígrágya	3 000	4	400	58	232
szemescirok	12 000	32	700	52	364
lótrágya	1 000	38	300	54	162

30. táblázat: A kiválasztott alapanyagok esetén kalkulált adatok éves viszonylatban

bemenő anyagok	sz.a.t. (t/év)	$\text{Nm}^3 \text{CH}_4$	Nm^3 Biogáz	fajlagos CH_4 term. (Nm^3/t)	egységár (Ft/t)
sertés hígrágya	120	21437	36 960		
szemescirok	3 840	1 327 872	2 553 600	110,7	8 000
lótrágya	380	46 170	85 000		

A rendelkezésre álló gőz mennyisége a 32%-os szárazanyag-tartalmú alapanyag esetén 2306 t szemescirok gőzrobbantásos előkezeléséhez elegendő. Az általam elvégzett biogáz-kísérletek során a gőzrobbantással előkezelt minta esetén a kezeletlenhez képest 71%-os produktumnövekedést sikerült elérni a fajlagos mentán kihozatalban. A 2306 t esetén hasonló eredményeket produkálva 253660 Nm^3 helyett 433758 Nm^3 lehetne előállítani. Ez a többletmennyiség 110 Nm^3/t fajlagos kihozatal mellett 3943 t alapanyag hozama lenne. Ez azt jelenti, hogy 1637 t alapanyagot lehetne megspórolni az előkezelés eredményeként, ami az adott árak mellett évi 13.100.000 Ft kiadás-csökkenést jelentene a beruházás megtérülése után.

6. Összefoglaló

Tudományos szakmai tevékenységemet 2010 szeptemberében kezdtem meg a Pannon Egyetem Mérnöki Karának Fizikai Kémiai Intézeti Tanszékén, dr. Dallos András Tanár Úr témavezetésével. A munkám részét képezte a Bioenergetikai Kutató és Oktató laboratóriumban végzett, növényi eredetű biomassza termékek termikus és mechanikus előkezeléseinek vizsgálatára irányuló kutatás.

A dolgozat témájaként a kukorica és szemescirok szár minták forró vizes, gőzrobbantásos és ultrahangos előkezelésének vizsgálati eredményeit dolgoztam fel. A

termikus feltárások során az előkezelési hőmérsékleteket, valamint a kezelés időtartamát, az ultrahangos roncsolás esetén pedig az alkalmazott besugárzási energiaértékét változtattam.

Az előkezelések hatására a folyadékfázisokba jutott szerves anyag mennyiségét a kémhatás, a KOI és a BOI értékek mérésével követtem nyomon. A három különböző roncsolási folyamat biomassa emészthetőségére gyakorolt hatását anaerob fermentáció során képződött biogáz és metán mennyiségének és képződési sebességének mérésén keresztül vizsgáltam. Az előkezelések hatékonyságát pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel is igazoltam. Összegzésül megállapítottam, hogy az előkezelések hatására mind a biomassa-szuszpenziók vizes fázisában mért KOI, és BOI eredményekben növekedés volt tapasztalható, amely a szerves anyag koncentrációjának folyadékfázisbeli feldúsulásából adódott. A kémhatás vizsgálata során megfigyelt csökkenés oka a roncsolt sejtekből felszabaduló szerves savak koncentrációjának megnövekedése a vizes fázisban.

Bioenergetikai szempontból az zöldanyag feltárás egyik legjelentősebb alkalmazási lehetősége a biogáz produktivitás növelése a biomassa emészthetőségének javításával. Vizsgálataim során igazoltam, hogy az általam végzett előkezelések hatására a kinyerhető biogáz mennyisége növelhető, a biogáztermelés ciklusideje pedig redukálható. Az általam végzett biogáz kísérletek eredményei alapján a gőzrobbantás bizonyult a leghatásosabbnak, amelyet a forró vizes előkezelés követett, majd az ultrahangos besugárzás.

Az elektronmikroszkópos felvételek jól szemléltették az előkezelések hatására roncsolódott növényi szövetekben bekövetkezett felületi változásokat.

A munkatársaim segítségével kidolgozott mérési módszerek, valamint az általunk megírt kiértékelést segítő programok alkalmazásával előre ki lehet számolni egy biogáz üzem produktivitásának növekedését a felhasznált alapanyagok megfelelően kiválasztott előkezelésének hatására.

7. Irodalomjegyzék

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Lignin>, (2012)
- [2] Varga Enikő, Kukoricaszár előkezelése és enzimes hidrolízise üzemanyagcélú alkohol előállításához BUDAPEST 2003
- [3] Fahulladékok és mezőgazdasági növényi hulladékanyagok vizsgálata, ELTE Kémiai intézet 2008
- [4] Bai Attila Dr. : A biogáz, Complex Kiadó, Budapest (2007)
- [5] Garrote, G., Dominguez, H., Parajo, J.C. (1999) Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz Roh Werkst.* 57, 191–202.
- [6] <http://www.gbi.bgk.uni-obuda.hu/oktatas/segedanyagok/so/kornyezetvedelem.pdf>, (2012)
- [7] Paulien Harmsen, Wouter Huijgen (ECN), Laura Bermudez (ABNT), Robert Bakker (2010) Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass, 1184, 21-30.
- [8] Cui, R., Jang, D. (2006): Enhancement of methane production from anaerobic digestion of disintegrated and deproteinized excess sludge. *Biotechnology Letters* 28,531–538.
- [9] Gregg, D., Saddler, J.N., 1996. A techno-economic assessment of the pretreatment and fractionation steps of a biomass-to-ethanol process. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 711–727.
- [10] Gossett, J.M., Stuckey, D.C., Owen, W.F., Mccarty, P.L., (1982) Heat treatment and anaerobic digestion of refuse. *J. Environ. Eng. Div.* 108, 437–454.
- [11] Fox, M.H., Noike, T., Ohki, T., (2003) Alkaline subcritical-water treatment and alkaline heat treatment for the increase in biodegradability of newsprint waste. *Water Sci. Technol.* 48 (4), 77–84.
- [12] Grous, W.R., Converse, A.O., Grethlein, H.E., (1986) Effect of steam explosion pretreatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar. *Enzyme Microbiol. Technol.* 8, 274–280.
- [13] Laser, M., Schulman, D., Allen, S.G., Lichwa, J., Antal Jr, M.J., Lynd, L.R., (2002) A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresour. Technol.* 81, 33–44.
- [14] Kohlmann, K.L., Westgate, P.J., Sarikaya, A., Velayudhan, A., Weil, J., Hendrickson, R., Ladisch, M.R. (1995) Enhanced enzyme activities on hydrated lignocellulosic substrates. BTEC paper 127. In: 207th American Chemical Society National Meeting, ACS Symposium series No. 618. *Enzymatic Degradation of Insoluble Carbohydrates*, pp. 237–255.
- [15] Mosier, N., Hendrickson, R., Ho, N., Sedlak, M., Ladisch, M.R., (2005a). Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. *Bioresour. Technol.* 96, 1986–1993.
- [16] Weil, J.R., Brewer, M., Hendrickson, R., Sarikaya, A., Ladisch, M.R., 1997. Continuous pH monitoring during pretreatment of yellow poplar wood sawdust by pressure cooking in water. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 68, 21–40.

- [17] Bobleter, O., Bonn, G., Prutsch, W., 1991. Steam explosion-hydrothermolysis-organosolv. A comparison. In: Focher, B., Marzetti, A., Crescenzi, V. (Eds.), *Steam explosion techniques*. Gordon and Breach, Philadelphia, pp. 59–82.
- [18] Yang, B., Wyman, C.E., (2004) Effect of xylan and lignin removal by batch and flow through pretreatment on the enzymatic digestibility of Corn Stover Cellulose. *Biotechnol. Bioeng.* 86 (1), 88–95.
- [19] Jacobsen, S.E., Wyman, C.E., (2002) Xylose monomer and oligomer yields for uncatalyzed hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose at varying solids concentration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1454–1461.
- [20] Bien, J.B. Malina, G., Bien, J. D., Wolny, L. (2004): Enhancing anaerobic fermentation of sewage sludge for increasing biogas generation. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, 39(4), 939 – 49.
- [21] González-Fernández, C., León-Cofreces, C., García-Encina, P.A. (2008): Different pretreatments for increasing the anaerobic biodegradability in swine manure. *Bioresource Technology*, 99 (18), 8710-4.
- [22] Bonmatí, A., Flotats, X., Mateu, L., Campos, E. (2001): Study of thermal hydrolysis as a pretreatment to mesophilic anaerobic digestion of pig slurry. *Water Science and Technology* 44 (4), 109–116
- [23] Mladenovska, Z., Hartmann, H., Kvist, T., Sales-Cruz, M., Gani, R., Ahring, B.K. (2006): Thermal pre-treatment of the solid fraction of manure: impact on the biogas reactor performance and microbial community. *Water Science and Technology*, 53 (8), 59–67.
- [24] Ferrer, I., Ponsá, S., Vázquez, F., Font, X. (2008) Increasing biogas production by thermal (70°C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion, *Biochemical Engineering Journal*, 42 (2), 186-192.
- [25] Sipos Bálint, Réczey Jutka, Somorai Zsolt, Kádár Zsófia, Dr. Réczey Istvánné: Cukorcirok bagasz gőzrobbantással történő előkezelése és enzimes hidrolízise, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék
- [26] Tina Jeoh: Steam Explosion Pretreatment of Cotton Gin Waste for Fuel Ethanol Production, Virginia Polytechnic Institute and State University (1998)
- [27] B. Deepaa, Eldho Abrahama, Bibin Mathew Cherianb, Alexander Bismarckc, Jonny J. Blakerc, Laly A. Pothana, Alcides Lopes Leaob, Sivoney Ferreira de Souzaab and M. Kottaisamyd: Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion, Department of Chemistry, Bishop Moore College, Mavelikara 690110, Kerala, India
- [28] Johanna S'oderstr'om, Linda Pilcher, Mats Galbe, Guido Zacchi: Two-step steam pretreatment of softwood by dilute H₂SO₄ impregnation for ethanol production, Department of Chemical Engineering 1, Lund University, P.O. Box 124, SE-221 00 Lund, Sweden
- [29] J. Fernández-Bolaños, B. Felizón, A. Heredia, R. Rodríguez, R. Guillén, A. Jiménez: Steam-explosion of olive stones: hemicellulose solubilization and enhancement of enzymatic hydrolysis of cellulose, *Bioresource Technology*, Volume 79, Issue 1, August 2001, Pages 53-61

- [30] Marie Linde, Eva-Lena Jakobsson, Mats Galbe, Guido Zacchi: Steam pretreatment of dilute H_2SO_4 -impregnated wheatstraw and SSF with low yeast and enzyme loadings for bioethanol production, Department of Chemical Engineering, Lund University, P.O. Box 124, SE-221 00 Lund, Sweden
- [31] W. E. Ka, C. V. Gutierrez and C. M. Kinoshita: Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol, Hawaii Natural Energy Institute, University of Hawaii at Manoa, 2540 Dole Street, Holmes 246, Honolulu, HI 96822, U.S.A.
- [32] R. San Martín, C. Pérez & R. Briones: Simultaneous production of ethanol and kraft pulp from pine (*Pinus radiata*) using steam explosion, Department of Chemical Engineering, Catholic University Av Vicuña Mackenna 4860, P.O. Box 6177, Santiago, Chile
- [33] Anna Teghammar, Johan Yngvesson, Magnus Lundin, Mohammad J. Taherzadeh, Ilona Sárvári Horváth: Pretreatment of paper tube residuals for improved biogas production, a School of Engineering, University of Borås, 501 90 Borås, Sweden, Department of Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology, 412 96 Göteborg, Sweden
- [34] Harumi Take, Yoshifumi Andou, Yoshitoshi Nakamura, Fumihisa Kobayashi, Yasuji Kurimoto, Masaaki Kuwahara: Production of methane gas from Japanese cedar chips pretreated by various delignification methods, Biochemical Engineering Journal, Volume 28, Issue 1, February 2006, 30-35
- [35] Yasuji Kurimoto, Masaaki Kuwahara: Production of methane gas from Japanese cedar chips pretreated by various delignification methods Kanazawa 920-1192, Japan Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University, 11-1 Kaieisaka, Noshiro 016-0876, Japan
- [36] Cristóbal Cara, Encarnación Ruiz, Mercedes Ballesteros, Paloma Manzanares, Ma Jose Negro, Eulogio Castro: Production of fuel ethanol from steam-explosion pretreated olive tree pruning, Department of Chemical, Environmental and Materials Engineering, University of Jaén, Campus Las Lagunillas, 23071 Jaén, Spain, b Dee-Ciemat, Avda. Complutense 22, 28040 Madrid, Spain
- [37] Fumihisa Kobayashi, Harumi Take, Chikako Asada, Yoshitoshi Nakamura: Methane Production from Steam-Exploded Bamboo, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kanazawa University, 40-20 Kodatsuno 2 chome, Kanazawa, Ishikawa 920-8667, Japan
- [38] Rohit Datar, Jie Huang, Pin-Ching Manessa, Ali Mohagheghia, Stefan Czernika, Esteban Chornet: Hydrogen production from the fermentation of corn stover biomass pretreated with a steam-explosion process, National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Blvd., Golden, CO 80401, USA b Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- [39] Guangping Han, James Deng, Shuyin Zhang, Paul Bichod, Qinglin Wu: Effect of steam explosion treatment on characteristics of wheat straw, FPInnovations - Forintek Division, Québec, QC G1P 4R4, Canada.
- [40] Sipos Bálint, Réczey Jutka, Somorai Zsolt, Kádár Zsófia, Dr. Réczey István: Cukorcirok bagasz gőzrobbantással történő előkezelése és enzimes hidrolízise, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék

- [41] X. F. Sun, F. Xu, R. C. Sun, P. Fowler and M. S. Baird: Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw, The BioComposites Centre, University of Wales, Bangor LL57 2UW, United Kingdom
- [42] Dr. Dallos András (2004) – Különleges megmunkálások. Pannon Egyetem, órai jegyzet
- [43] Dr. Lőrincz Attila (2004) – Élelmezési célú biológiai anyagok ultrahangos besugárzásának élelmiszerfizikai és mikrobiológiai vonatkozásai
- [44] <http://agrinet.gportal.hu/gindex.php?pg=642206&nid=142334>
- [45] Moser. M. – Pálmai Gy. (1992) A környezetvédelem alapjai. Nemzeti tankönyvkiadó
- [46] Pappas C. és mtsi. (2002) - Comparison of classical and ultrasound-assisted isolation procedures of cellulose from kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) and eucalyptus (*Eucalyptus rodustrus* Sm.). ELSEVIER SCIENCE BV
- [47] Guang-Hui YU, Pin-Jing He, Li-Ming Shao, Yi-Shu Zhu (2007) Extracellular proteins, polysaccharides and enzymes impact on 2 sludge aerobic digestion after ultrasonic pretreatment. Water Research
- [48] B.C. Qi, C. Aldrich, L. Lorenzen (2004) Effect of ultrasonication on the humic acids extracted from lignocellulose substrate decomposed by anaerobic digestion. Chemical Engineering Journal 98 (2004) 153–163
- [49] Z. Hromádková, A. Ebringerová (2003) Ultrasonic extraction of plant materials— investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls. Ultrasonics Sonochemistry 10, 127–133
- [50] Tang Aimin, Zhang Hongwei, Chen Gang, Xie Guohui, Liang Wenzhi (2005) Influence of ultrasound treatment on accessibility and regioselective oxidation reactivity of cellulose. Ultrasonics Sonochemistry 12, 467–472
- [51] M. Degrois, D. Gallant, P. Baldo and A. Guilbot (1972) The effects of ultrasound on starch grains. Institut National de la Recherche Agronomique, Station de Biochimie et Physico-Chimie des Céréales, au CERDIA, 91305, Massy, France
- [52] Linfeng Wang, Ya-Jane Wang (2004) Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound. Journal of Cereal Science 39, 291–296
- [53] <http://www.kutdiak.kee.hu/diak/nzs/ncirok.htm>, (2012)
- [54] <http://www.kislexikon.hu/kukorica.html>, (2012)

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, dr. Dallos Andrásnak tudományos munkám irányításáért, valamint a dolgozatom elkészítésében nyújtott segítségért. Szeretném külön megköszönni Szigeti Márton Gézának a részéről kapott támogatást, valamint szakmai tapasztalatainak megosztását. Köszönet jár még a Pannon Egyetem Fizikai Kémia Intézeti Tanszékén kutatómunkát végző munkatársaimnak, barátaimnak, Gubik Zsuzsának, Mándl Herriettának, Németh Gabriellának, Kontos Jánosnak és dr. Járvás Gábornak, akik méréseikkel, illetve az általam végzett mérésekben nyújtott segítséggel hozzájárultak a munkámban bemutatott eredményekhez.

A kutatómunka a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg a TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0025 projekt keretében.