

Cellulóz tartalmú hulladékok és energia növények rothasztása

Oláh József* – Palkó György* – Rása Gábor*

* – Fővárosi Csatornázási Művek Zrt.

Bevezetés

A kutatás-fejlesztés területén világban nagy erőfeszítéseket tesznek a kutatók, hogy a cellulóz tartalmú anyagoknak a biogáz, vagy cellulóz tartalmú anyagok hidrolízisével előállított etanol kihozatalát növeljék. Ebben a témakörben hallatlan nagyszámú szakirodalmi közlemény jelenik meg. Néhány fontosabb közleményt röviden ismertettünk.

Malherbe és Cloete (2002) tanulmányában a cellulóz szerkezetét és felépítését részletesen ismerteti. A cellulóz egy összetett szénhidrát. Képlete $(C_6H_{10}O_5)_n$. Béta-D-glükózból származtatott poliszacharid. Cellulóz a földön előforduló leggyakoribb szerves anyag, mert a növények vázanyagának nagy része cellulóz. Pontosabban a fa 40%-a, a gyapot 50%-a, a len és a kender 80%-a. A vatta és a papír szinte 100%-ban cellulózmolekulákból áll.

A tiszta cellulóz fehér színű, szobahőmérsékleten szilárd anyag. Vízen, híg savban, híg lúgban és szerves oldószerekben nem oldódik, ezért kiváló vázépítő.

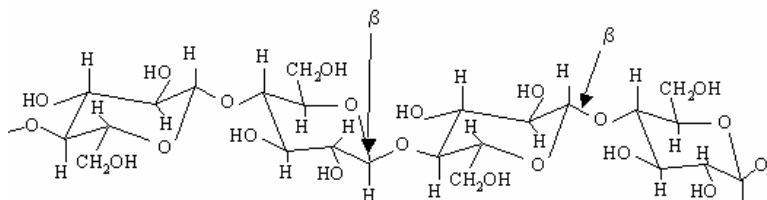
A cellulóz az alábbiakban különbözik a keményítőtől:

- A cellulózt több glükóz-egység építi fel, mint a keményítőt.
- A cellulóz béta-glükózegységekből épül fel-változó térállásban, míg a keményítő alfa-glükózegységekből áll.
- A cellulóz molekula lánc alakú, a keményítőé pedig spirális (hélix).

A cellulóz molekulájában béta-glükózegységek változó térállásban (alsó és felső) kapcsolódnak össze, és lánc alakúvá formálódnak. A hosszú láncmolekulák hidrogénkötésekkel kapcsolódnak össze, melyek fonalszerűvé teszik a növényi rostokat. Ez annyira ellenálló, hogy csak tömény savakkal lehetséges a megbontása. Tömény savval főzve először cellobiózra, majd a cellobióz szőlőcukorra bomlik.

A cellulóz nem elágazó, lineáris, D-glükóz molekulákból álló polimer. A glükóz molekulákat β -1,4 glükozidos kötések kapcsolják össze. A polimerizációfok változó, 7 000 – 15 000 glükóz egység kapcsolódik össze. Az egyenes láncokat intermolekuláris hidrogénkötések stabilizálják, amelyek a glükóz egységek hidroxil csoportjai között jönnek létre. Kristályos szerkezetben a rétegek között Van der Waals erő a meghatározó. A cellulóz mechanikailag erős, ezt a tulajdonságát komplex és rendezett szerkezete biztosítja.

A cellulóz polimerek hidrogén hidakkal, valamint van der Waal's kötésekkel kapcsolódva mikrofibrillumokat hoznak létre, amelyek egymással párhuzamosan helyezkednek el. Ezek a szupramolekuláris rostok alkotják a nagy húzószilárdságú kristályos cellulózt, míg a növényi sejtfalban a cellulóz kis hányada a kevésbé rendezett nem-kristályos, ún. amorf formában van jelen. A hidrogén hidakkal kapcsolt struktúra lúgokkal és ásványi savakkal fellazítható, ami a cellulóz szálak duzzadását eredményezi. A cellulóz lánc szerkezetét az 1.ábra szemlélteti.



1.ábra A cellulóz lánc szerkezete

A *hemicellulóz* heterogén, nem lineáris poliszacharid. Az elágazó szerkezetének köszönhetően könnyebben bontható. A hemicellulóz két csoportját különböztetjük meg: homopolimerek (pl. xilánok), és heteropolimerek (pl. glükomannánok). Enzimes hidrolízise során D-xilóz, D-mannóz, L-arabinóz, D-glükóz, D-galaktóz és ezek acetilezett származékai keletkeznek.

A *lignin* aromás molekula, háromdimenziós fenil-propán polimer építi fel. A fenil-propán egységek között éter és szén-szén kötések találhatóak. A lignin szorosan kapcsolódik a cellulózhoz, ez

okozza a növényi szövetek stabilitását. A lignint nehéz hidrolizálni, ráadásul megakadályozza az enzimek hozzáférését a cellulózhoz. Adszorbeálja az enzimeket, ezáltal inaktívvá teszi őket.

A cellulóz enzimatis leontása bonyolult kölcsönhatások révén valósul meg, amelyben számos enzim szinergizmusa játszik szerepet. Az endoglükánázok a molekulán belüli kötéseket hidrolizálják, az exoglükánázok a molekula végéről hasítanak le glükózt. A β -glükozidáz a cellobiózt hasítja két glükóz monomerre. A cellulóz hidrolízis első szakasza szilárdfázisú, melynek eredményeképpen oldható celloextrinek, illetve cellobióz és kisebb mértékben glükóz keletkezik. A második hidrolízis folyadékfázisban megy végbe, amelynek során elsősorban a cellobióz hasítása történik meg. Az exo-és endoglükánázok kölcsönhatása révén a cellulóz felszíne, topográfiája folyamatosan átalakul, ennek következtében a hidrolízis mértéke, sebessége is gyorsan változik.

A tömény sósavon kívül csak gombák és baktériumok tudják lebontani. A kérődző állatok emésztőrendszere jellemzően tartalmaz olyan mikroorganizmust, mely lebontja a cellulózt. A termőtalajban is léteznek cellulózbontó baktériumok és gombák, melyek a cellulózt humusszá alakítják.

Az ASABE Meeting Presentation Paper Number: 071021 közleményében *Panicum virgatum* (vesszős köles) és a *Phalaris arundinacea* L. (zöld pántlika fű) savasan, lúgosan, ózonos és enzim (xilanáz) kezelését vizsgálta. A kezelést követően a növényi masszát 30 napig anaerob körülmények között tárolták. A lúgos és savas kezeléssel a cellulóz és hemicellulóz 80 %-át etanollá tudták átalakítani. Az ózonos és enzim kezelés nem volt eredményes.

Az osztrák kutatók (Amoni et al.) szerint közepesen érett siló kukoricánál $5300 - 8500 \text{ nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ ha}^{-1}$ a vörös herénél pedig $3000 - 4500 \text{ nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ ha}^{-1}$ metán kihozattal lehet számolni. A növények energia-kihozatalát célszerű az 1 ha termőföldre vonatkoztatni. Ezen túlmenően az energia növényeknél a termesztés költsége, kezelés, tárolhatóság, a rothasztásra szükséges előkezelés (aprítás), és a rothasztó berendezés éves ellátottságának biztosítása is fontos tényező.

Lehtomäki (2006) vizsgálatai szerint a csicsóka (*Helianthus tuberosus*), zöld pántlikafű (Reed Canarygrass; *Phalaris arundinacea* L.) és komócsin (Timothy *Phleum pratense* L.) rendelkeznek a legnagyobb metán potenciállal ($2\,900 - 5\,400 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ ha}^{-1}$; gépkocsi km-ben $40\,000 - 60\,000 \text{ km ha}^{-1}$). Marha trágya és energia növények közös rothasztásnál a növényi anyagok arányát 40 %-ban optimalizálta.

Krieg és Fischer néhány takarmány-növény fajlagos biogáz kihozatalát ismerteti így például kukorica-silónál 595, mezei fűnél 593, lucerna silónál 535, takarmány-répánál 681 és a répalevélnél $615 \text{ L/kg}_{\text{szervesa}}$ értékeket mértek. A különböző energia növényekből rothasztással kinyerhető energia kihozatal az alábbi tényezőktől függ:

- növény-fajta,
- termesztési hely (talaj, klíma),
- a termés betakarítás ideje és technikája,
- tartósítás és tárolás,
- a növény anaerob bonthatósága (lebontási sebesség, gáz minőség),
- az elektromos energia előállítás hatásfoka.

Linke (2003) mezofil körülmények mellett a fű szilázs rothasztásánál a biológiai terhelést (OLR) $1,0 - 2,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ érték között tartotta a fajlagos biogáz hozam $430 - 470 \text{ L/kg}$ érték között változott. Cukorrépa mono-fermentációja esetében a terhelést $4,0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ értékre emelte, a metán-termelés 470 L/kg értéket érte el. A nagyobb terhelésnél a fenti két növény ko-fermentációja – a marhatrágyával történő közös rothasztás – esetén is stabil üzemelést és jó gázfejlődést lehetett biztosítani.

1. Célkitűzés

Az FCSM Zrt.-ben végzett szakaszos kísérletek célja a gyakoribb cellulóz tartalmú hulladékok (papírgyári iszap, színes reklámpapír) és néhány energia növény összetételének és fajlagos biogáz-kihozatalának meghatározása volt. Vizsgáltuk, hogy a cellulóz tartalmú hulladékoknál és növényeknél (mezőgazdasági hulladék, energia-fű, szilfium, ágyesedék stb.) cellulóz enzim-készítmények és cellulózzra adaptálódott oltó anyagok alkalmazásával milyen gáz-termelés érhető el.

2. A vizsgált anyagok ismertetése

A vizsgált cellulóz tartalmú hulladékok és növények összetételét az 1. és 2. táblázat mutatja. A táblázatban feltüntetett növények közül szakaszos rothasztást – szilfium, energiafű, kerti-fű,

silókukorica, csomádi zöld hulladék, vegyes falomb hulladék, arundo – növényekkel végeztünk. Ezen kívül megvizsgáltuk a papírgyári iszap és színes reklám papír anaerob bonthatóságát.

1. táblázat Különböző eredetű növények és papíripari hulladékok összetétele

Minta megnevezése	TOC	TN	TP	Száraz anyag	Szerves anyag	Égéshő
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	%	MJ/kg
Szilfium (Silphium perfoliatum L.)	377 961	11 600	2 095	86,0	86,4	17,0
Energiafű (Agropyron elongatum)	417 499	6 890	839	91,7	90,3	18,4
Kerti fű	378 168	34 210	2 937	91,5	87,4	16,2
Siló kukorica (csővel)	387 792	14 370	1 447	88,6	87,8	18,3
Zöld hulladék (Csomád)	307 466	14 070	1 819	92,8	56,5	13,0
Vegyes falomb-hulladék	429 019	21 040	1 682	90,9	89,4	18,9
Arundo donax (olasz nád)	451 552	9 000	2 183	91,4	92,9	18,2
Papírgyári iszap (Dunaújváros)	-	-	-	-	66,4	-
Színes papír (prospektus) turmix	-	-	-	-	82,6	-

Megjegyzés:

- zöld hulladék (Csomád; Kertészeti Vállalat szállítmánya) összetétele: 50 % vegyes falevél + 50 % vegyes ágnyesedék;
- vegyes falomb-hulladék összetétele: akác, juhar, madár-cseresznye, hárs és nyárfa vékony leveles gallyak ($\varnothing < 10$ mm) szárazanyagra vonatkoztatott egyenlő arányú keveréke;
- TOC – összes szerves szén; TN – összes nitrogén; TP – összes foszfor

2.táblázat Különböző eredetű növények összetétele

Minta megnevezése	Hidrolizálható szénhidrát, mint glükóz	Lignin	Alfacellulóz	Hemi-cellulóz
	mg/kg	%	%	%
Szilfium (Silphium perfoliatum L.)	70 400	17,4	34,9	37,2
Energiafű (Agropyron elongatum)	164 300	19,7	51,6	26,2
Kerti fű	115 200	25,9	44,8	22,2
Siló kukorica (csővel)	120 500	17,2	47,5	27,3
Zöld hulladék (Csomád)	57 700	32,1	29,6	24,6
Vegyes falomb-hulladék	65 300	26,1	38,1	28,9
Arundo donax (olasz nád)	87 750	24,7	42,6	24,9

3. Mérési módszerek

A szakaszos anaerob kísérleteknél a rothasztók ellenőrzésére a gyakorlatból jól ismert alapvizsgálatokat (pH; lúgosság; illósav, szárazanyag; szerves-anyag) alkalmaztuk. Az anaerob ellenőrzési módszerek ismertetésére nem térünk ki.

Az alapvizsgálatokat kiegészíti a speciális növényi szubsztrátok lebontásának nyomon követésére alkalmas celluláz enzim aktivitás mérése. A celluláz enzimaktivitás mérésénél régóta ismert módszert használtunk, melynek lényege, hogy a pufferolt CMC (karboxi metil cellulóz) oldathoz iszap mintát adunk, majd 30 °-on végzett inkubációt követően centrifugáljuk és celluláz enzim hatására képződött

glükózt dinitro-szalícilsav reagens hozzáadása után fotometrikusan mértük. A celluláz enzim aktivitását mg glükóz/g_{szervesa.} nap formában fejezzük ki (Thiel és Hattingh, 1967)

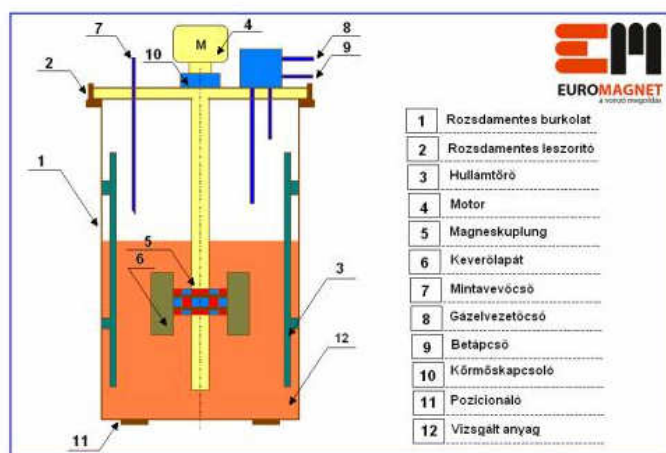
A hidrolizálható szénhidrátokat fenol-kénsavas módszerrel határoztuk meg. A módszer lényege, hogy a hexózzal a fenol szín-reakcióba lép és ezt követően fotometrikusan a szénhidrátok mérhetőek (Liu et al., 1973).

A cellulóz vizsgálatokat a Papíripari Kutatóintézet végezte. A vizsgálatok rövid leírása (Hernádi, 1980) az alábbi:

- Holocellulóz (a növényeknek vízben oldhatatlan szénhidrát része). A mintát extrahálják és az extrahált mintát levegőn szárítják. Nátriumklorittal savas közegben 75 °C-on kioldják az összes lignint, így megkapják az alfa és hemicellulózok összegét.
- Alfa-cellulóz. A holocellulózból 17,5 %-os nátriumhidroxid segítségével kioldják a hemicellulózt szobahőmérsékleten.
- Hemicellulóz a holocellulóz és alfa cellulóz különbsége.
- Lignintartalom mérését Klason féle módszerrel végezték. A poliszacharidokat 72 %-os kénsavval hidrolizálják szobahőmérsékleten és a maradék lignint leszűrik és 105 °C-on szárítják.

4. Laboratóriumi rothasztó berendezés ismertetése

A rothasztásra kerülő hulladékok anaerob bonthatóságát (fajlagos gázképződés, szerves-anyag lebontás, illósav-képződés, lúgosság) laboratóriumi (V = 12 L) kísérleti berendezésben mértük. Egy laboratóriumi rothasztó egység vázlatát az **2.ábra** mutatja be. Általában szakaszos jellegű laboratóriumi kísérleteket végzünk, ezt követi, ha szükséges folyamatos táplálás mellett végzett fél-üzemi kísérlet. A szakaszos kísérleti eljárás alapelve, hogy az oltóiszapot megfelelő szubsztráttal összekeverjük és a kontroll-változókat (hőmérséklet, keverés, nyomás) állandó értéken tartjuk és rendszer állapot-változásában (gázfejlődés, lebontási sebesség, pH, illósav termelés, lúgosság) bekövetkező változásokat mérjük az idő függvényében.



2.ábra Laboratóriumi méretű anaerob rothasztó berendezés vázlata

A laboratóriumi berendezés részletét *1.kép* szemlélteti. A reaktor edénybe helyezett iszap vagy folyadék keverését mágneses kuplungos keverőfej végzi. A mágneses kuplung kialakításával biztosítható a reaktor gáz-zárhatósága. A mágneses kuplung meghajtását egy villanymotor végzi. A meghajtás egyedileg vezérelhető edényenként. Állítható a keverés indításának ideje, annak időtartalma és vége. A fordulatszám nem változtatható. A reaktor a szubsztrát betáplálására, elvételére, mintavételre alkalmas csatlakozással van felszerelve. A kísérleteknél mindig oltó iszapot alkalmazunk, ezért az oltó iszap saját gázfejlesztését, mint kontroll vizsgálatot figyelembe kell venni. A laboratóriumi kísérleti berendezés 10 db fermentor egységből áll. A fermentor termosztálása lehetővé

teszi, hogy 20 és 70 °C-os hőmérsékleti tartományban a hőmérsékletet akár egy °C fokként emeljük. A termosztálás pontossága $\pm 0,2$ °C.



1. kép Laboratóriumi méretű kísérleti berendezés (FCSM Zrt.)

5. Mérési eredmények értékelése

Adaptáció

Egy új nehezen bontható szubsztrát betáplálására az anaerob rendszer bizonyos kezdeti idő-késéssel reagál. Ez idő alatt a baktérium populáció adaptálódik (alkalmazkodik) és szelektálódik az adott komplex anyag bontásához.

Adaptáció az organizmus populációban létrejövő olyan változás, pl. fiziológiai módosulás, amely révén az organizmusok alkalmazkodnak a megváltozott környezeti feltételekhez. Az adaptáció mechanizmusa két eltérő mechanizmusra vezethető vissza. Az egyik nem genetikai természetű, tehát az említett fiziológiai mechanizmus a mikroorganizmus meglévő genetikai potenciálján belül hoz létre megváltozott metabolikus tevékenységet (enzimindukció). Az adaptív folyamat létrejöhet viszont genetikai mechanizmussal is, vagyis mutáció és olyan organizmus szelekció révén, amellyel az új mikroba sejt az adott környezeti feltételeknek már megfelel.

Ha egy nehezen bontható szubsztrát kerül az anaerob reaktorba, akkor annak lebontása több adaptációs folyamat együttes és bonyolult összefüggő eredménye.

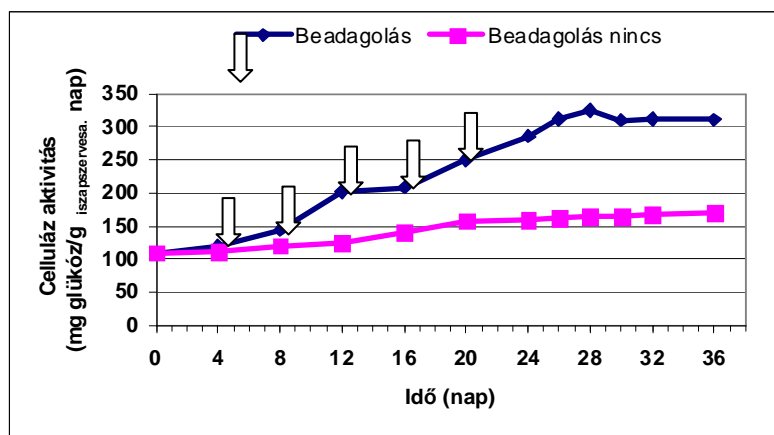
E szabályozásnak három szintjét különíthetjük el. A genetikai szabályozást /G/, mely a sejtek örökítő anyagának, a DNS-nek mennyiségi és/vagy minőségi megváltozásával kapcsolatos. Az enzimszintű szabályozást /E/, mely a sejten belüli metabolikus folyamatok változásaiban nyilvánul meg. Végül a külső, környezeti szabályozást /K/, mely a sejt belső és a sejteken kívüli környezet közötti kapcsolatot jelenti és elsősorban ökológiai jellegű.

Mesterségesen két irányból lehet előmozdítani az adaptációt:

- a szaporodást elősegítő beavatkozásokkal (megfelelő tápanyag összetétel, ko-szubsztrát biztosítása),
- a genetikai adaptációs folyamat elősegítése. Ez lehet beoltás, in situ mutagnézis (pl. UV sugárzás vagy kémiai mutagén anyag beadagolása) a rendszerben.

A szakaszos anaerob rendszer adaptációs folyamatát a 3. ábra szemlélteti. A rothasztóba 4; 8; 12; 16 és 20. napon 2 g/L (szárazanyagra vonatk.) energiatüvel adagoltunk. Az energiatüvel beadagolás

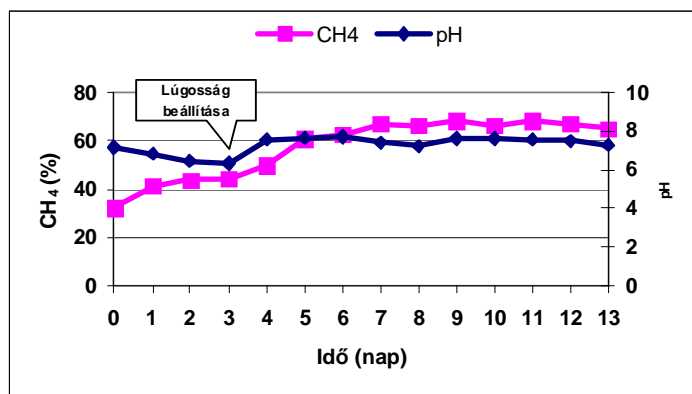
gyakoriságával a rothasztó celluláz aktivitása 110-ről 310 mg glükóz/g-nap értékre növekedett. A gyakoribb beadagolás hatására a baktériumok aktivitása és gázfejlődés egyértelműen nőtt. A kontroll (nincs beadagolás) minta esetében az idő növekedésével az enzimaktivitás növekedés lényegesen kisebb.



3.ábra Energiafű beadagolás és a celluláz aktivitás összefüggése

pH, lúgosság, illósav

A növényi anyagok anaerob kezelése során a hidrolízis következtében a rendszer pH értéke 5,5 – 6,0 között változik, ehhez 1200 – 2000 mg/L összes illósav és 3500 – 4000 mg/L kalcium karbonátban kifejezett lúgosság tartozik. Ha a pH értékét közönséges lúg – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – adagolással nem célszerű emelni, helyette a puffer kapacitást (lúgosság) és ezzel együtt a pH értékét (7,4 – 7,6) kell emelni. A lúgosság és pH beállításához nátrium hidrogén karbonátot (NaHCO_3) célszerű használni. A növények szakaszos rothasztásánál a puffer kapacitást és pH értékét minden esetben be kell állítani, mert ha a rendszer önszabályozására bízunk a pH beállítást, akkor 7 – 8 nap is elmúlik, amíg az egyensúly beáll. A NaHCO_3 adagolással nem csak a pH értékét, hanem a lúgosság értékét is 5000 – 7000 mg CaCO_3/L -re tudjuk növelni. A lúgosság és a pH értékének beállításával a biogáz metán-tartalma azonnal emelkedni fog (4.ábra).



4.ábra A lúgosság beállítás (NaHCO_3 adagolás) hatása a pH érték és a biogáz metán tartalmának alakulására

A fentiekben ismertetett folyamattal a növényi anyagok rothasztása esetében gyakran kell számolni, mert a rendszerben kevés a fehérje és kicsiny mértékű az ammónia-képződés, tehát a rendszer puffer-kapacitása kicsiny. Ez egyértelműen jelzi, hogy tisztán növényi anyagokat önmagukban nem célszerű rothasztani. A növényi hulladékokat valamilyen fehérje származékkal

(vágóhídi hulladék, szennyvíz iszap, fehérje hidrolizátum, szerves trágya) együtt célszerű rothasztani. Ilyen esetben a rendszer pH értéket és a puffer-kapacitást a rendszer önmaga beállítja.

Enzim készítmény adagolása

A kísérleteknél energia füvet használtunk fel. A kísérleteknél az AGRIPROM (holland) cég enzim készítményét használtuk. A készítményt kukorica szilázs rothasztásának intenzifikálására használták. Eredetileg a rothasztás első 10 napjában 20 g enzimekészítményt adagoltak naponta 1 m³ szubsztrátra, majd a következő 10 napban az enzimadagolást lecsökkentették 10 g/m³ értékre. A szilázs rothasztásánál a gáztermelés 8 – 16 %-kal és a biogáz metán tartalma 2 %-kal nőtt. A megadott enzimadagolással (20 mg enzim/L szubsztrát) az energiafűnél nem lehetett biogáz kihozatalban növekedést kimutatni. Az enzim adagolás megduplázásával (40 mg/L) a szakaszos rothasztásnál 20 nap után a fajlagos gáztermelés 330, a kontrollnál 237 nL/kg_{szervesa.} érték volt. Az energiafűre adaptált É-pesti oltó-iszap fajlagos gázfejlesztése elérte a 315 nL/kg_{szervesa.} értéket. Ez azt jelenti, hogy az enzimadagolás nélküli, de adaptált rendszerrel közel ugyanazt a gáztermelést lehetett elérni, mint az enzimadagolással (5. ábra).

A biogáz metán tartalma 58 – 62 % között változott. Ezt az értéket a pH (~7,5) a pufferkapacitás 6000 mg CaCO₃/L (illósav < 2000 mg/L) mellett lehetett elérni. Ha pH 7,0 alá esik és puffer kapacitás <3000 mg/L alá csökken a gázfejlődés ugyan intenzív, de a metán tartalom <50%, tehát ilyen esetben szén-dioxid képződés a meghatározó (40 – 50 %). Tisztán növényi hulladékok rothasztásánál pH és pufferkapacitás csökkenés enzim-adagolás mellett is megtörténik. Tehát a cellulóz tartalmú anyagok rothasztásánál nagyon fontos a pH és puffer-kapacitás beállítása.

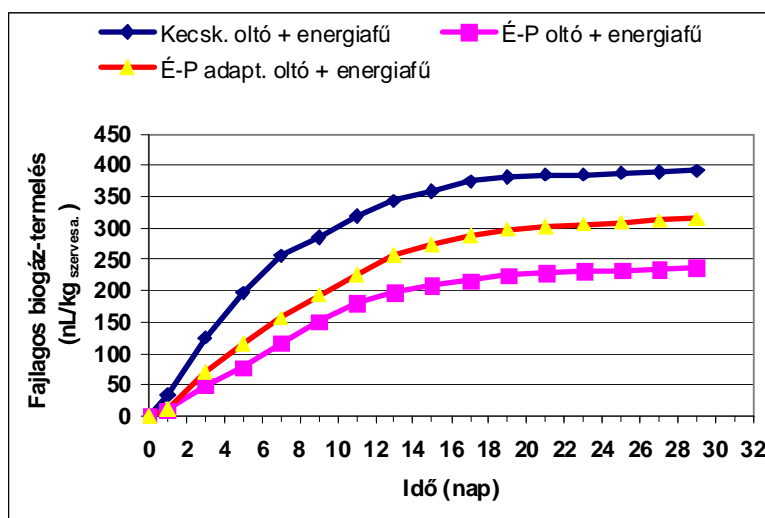
A kommunális iszap-rothasztók cellulózbontó képessége (8 000 – 9 000 mg glükóz/L·d) lényegesen elmarad az enzimes, energiafűre adaptált vagy speciális cellulózt jól bontó anaerob rendszerek aktivitásától. A kommunális iszapok rothasztásánál a cellulóz származékok nem meghatározó jellegűek, ezért a celluláz aktivitás is kisebb érték. Az AGRIPROM enzim-adagolás (40 mg/L) mellett a kísérleti rothasztó (É-pesti oltó + energiafű + enzim) enzim aktivitás értéke 12 000 – 13 000 mg glükóz/L·d érték között változott. Ha cellulózra bedolgoztunk egy anaerob rendszert az iszap cellulóz lebontási képessége (10 000 – 12 000 mg glükóz/L·d) alig maradt el az enzimadagolásnál mért aktivitástól. Természetesen az enzim adagolás fokozásával az anaerob lebontás sebessége nő és a tartózkodási idő csökkenthető. A cellulóz anyagok lebontása arányos a celluláz aktivitással.

Az cellulóz anyagok közvetlen hidrolízise is elvégezhető celluláz enzim készítménnyel. A celluláz enzim pH optimuma 4,5 – 5,0 között van. Ebben az esetben celluláz enzimmel végzett hidrolízist a savas hidrolízissel (kontroll) kell összehasonlítani. A celluláz hidrolízissel oldott KOI-ban mérve kb. 15 – 20 %-kal jobb eredményt lehetett elérni, mint a savas hidrolízissel. Ez azt jelenti, hogy az ipari celluláz enzim esetleg elő-hidrolízisre alkalmazható.

Különböző cellulóz származékok biogáz-termelő képessége

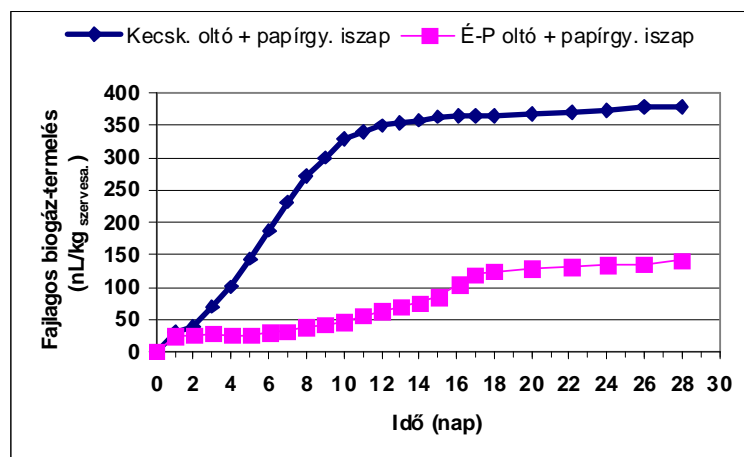
Az alábbiakban bemutatjuk a különböző eredetű oltóanyagok alkalmazása mellett néhány cellulóz tartalmú anyag és növény fajlagos biogáz fejlesztését. A fajlagos biogáz fejlesztést a rothasztóba betáplált szerves-anyagra vonatkoztattuk. A kommunális rothasztók viszonylag kicsiny celluláz aktivitással üzemelnek, azonban növényi anyagok rátáplálását követően a celluláz aktivitás értéke ezekben a rothasztókban is jelentősen nő. A cellulóz anyagok bontásához adaptálódott, nagy celluláz aktivitással rendelkező oltóiszapot a Pilze - Nagy Kft (Kecskemét; V = 2000 m³) üzemi rothasztójából kaptuk. A rothasztóban szalma cellulóz maradékot rothasztanak, ezt alkalmanként marhatrágya adagolással egészítik ki. A szalma maradék a laskagomba természetéből származik. A kecskeméti oltóiszap cellulóz lebontó képessége a kommunális anaerob iszap (É-pest) aktivitásának 2 – 3-szorosa. Az 5.ábra az energiafű biogáz potenciálját mutatja különböző eredetű oltóiszapok alkalmazása esetében. Az oltásnál 1000 mL oltóanyagra (~30 – 35 g/L szerves-anyag) 100 – 150 g szárazanyagnak megfelelő energiafüvet adagoltunk. Az energiafű rothasztásánál a kecskeméti oltóval 390, É-pesti energiafűre adaptált oltóval 315 és É-pesti nem adaptált oltóval 237 nL/kg_{szervesa.} fajlagos gázfejlesztési értékeket értünk el. Az adaptált rendszer a nem adaptálthoz képest 33 %-kal több gázt termelt. Ez arra hívja fel a figyelmet, hogy egy új szubsztráthoz az anaerob baktérium populációt mindig hozzá kell szoktatni. Az adaptációs folyamat szubsztrát váltásnál mindig lezajlik, erre az üzemelésnek nem kell külön gondot fordítani. Rátáplálásnál a szubsztrát minőségének és

menyiségének változtatása következtében az anaerob rendszer soha nem tud megfelelően adaptálódni, ezért a lebontási hatások is kisebb lesz. Az ábra alapján megállapíthatjuk, hogy 22 nap után a gázfejlődés alig növekedett és az oltó iszap eredete lényegesen befolyásolta a biogáz kihozatalát.



5.ábra Energiafű fajlagos biogáz-fejlesztése különböző oltóiszapok alkalmazása esetén

A papírgyári iszapnál a gázfejlesztést a 6.ábra mutatja kecskeméti oltó és nem adaptált É-pesti oltóiszap alkalmazása esetén.

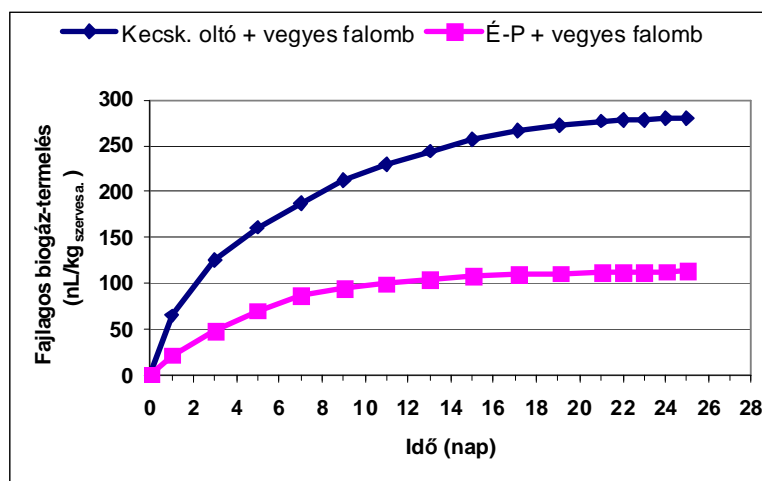


6.ábra Papírgyári iszap fajlagos biogáz-fejlesztése különböző oltóiszapok alkalmazása esetén

A kecskeméti oltónál 380, az É-pesti nem adaptált oltónál pedig 142 nL/kg_{szervesa} fajlagos gázfejlődést mértünk. Az ábra jól szemlélteti, hogy a nagy cellulóz aktivitással rendelkező kecskeméti oltóiszappal a gázfejlesztés gyorsan felfutott és viszonylag nagy értéket mutatott. A nem adaptált oltónál a gázfejlesztési érték kicsiny és a gázfejlesztés felfutása nagyon elnyúlik. Nagy aktivitású kecskeméti oltóiszappal szinte valamennyi cellulóz tartalmú hulladék és növény rothasztása megoldható. A fél-folyamatos rendszerű (legtöbb rothasztó ilyen) rothasztóknál a nagy aktivitású oltást követően felmerül a kérdés, hogy rendszer nagyfokú cellulóz bontó aktivitása fennmarad-e, vagy bizonyos idő-közönként újabb oltóanyag beadagolása szükséges. A jó hatásfokú lebontás miatt valószínűleg a későbbi oltó adagolás szükséges annak ellenére, hogy egy természetes adaptációs folyamat mindenképpen lejátszódik.

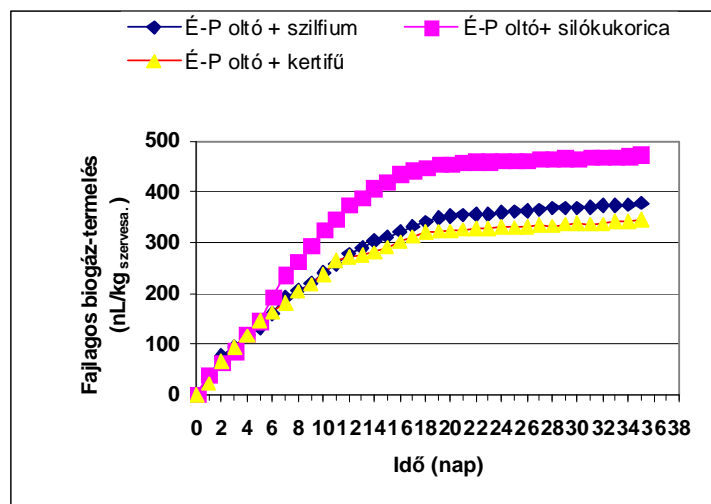
Vegyes falomb nyersedék gázfejlesztési értékét a 7.ábra mutatja be. A vegyes falomb hulladékot (összetételét lásd 1.táblázat) a kecskeméti és az É-pesti nem adaptált oltóiszap hozzáadása után rothasztottuk. A nagy aktivitású kecskeméti oltóval 280 és az É-pesti nem adaptált oltóval 115

nL/kg_{szervesa.} gázfejlesztést értünk el. A vegyes falomb nyesedék gázhozama nem nagy, de nagy aktivitású oltóiszappal rothasztható.



7.ábra A vegyes falomb hulladék fajlagos biogáz-fejlesztése különböző oltóiszapok alkalmazása esetén

Silókukorica, szilfium és kerti-fű fajlagos biogáz-fejlesztését a 8.ábra mutatja. Oltó iszapként É-pesti nem adaptált kommunális rothasztott iszapot használtunk.



8.ábra Silókukorica, szilfium és kerti-fű fajlagos biogáz-fejlesztése É-pesti nem adaptált oltóiszap hozzáadásával

A silókukorica gázfejlesztő képessége 480, szilfiumé 380 és a kerti-fűé 345 nL/kg_{szervesa.}. A három vizsgált anyag gázfejlesztő képessége nagyon jónak mondható, annak ellenére, hogy a kísérletnél nem adaptált oltóiszapot használtunk.

A különböző eredetű cellulóz-hulladékok és növények szárazanyagra és szerves-anyagra vonatkoztatott fajlagos biogáz-termelési értékeit a 3.táblázatban foglaltuk össze. Megállapítható, hogy az adaptált és nem adaptált oltó anyagokkal mért gázfejlesztési eredmények között nagy különbség van. A szakaszos rothasztási kísérletek azt mutatják, hogy nagy aktivitású oltóanyagok esetében a biogáz kihozatal 50 – 100 %-kal is nagyobb lehet, mint a nem adaptált oltó esetében. A táblázatban látható a csomádi komposzt telepre beszállított zöld hulladék fajlagos biogáz-fejlesztése is. A hulladék gázfejlesztése nagyon kicsiny érték (124 nL/kg_{szervesa.}), mert zöld hulladék összegyűjtése és tárolása hosszú ideig tart és a tárolás folyamán a könnyen bontható szerves-anyag frakció lebomlik és e miatt a rothasztásnál kisebb gáz-fejlődéssel lehet számolni.

3. táblázat Különböző eredetű cellulóz-hulladékok és növények fajlagos biogáz-termelése

Az anyag megnevezése	Rothasztásnál alkalmazott oltóanyag	Fajlagos biogáz-termelés a betáplált szárazanyagra (szerves-anyagra) vonatkoztatva nm ³ /kg
Energiafű (Agropyron elongatum)	É-pest nem adaptált + enzim	298 (330)
Energiafű	É-pest nem adaptált	214 (237)
Energiafű	É-pest adaptált	285 (315)
Energiafű	Kecskemét (Pilze-Nagy Kft.) gombás cellulózra adaptált	360 (400)
Papírgyári iszap (Dunaújváros)	Kecskemét (Pilze-Nagy Kft.) gombás cellulózra adaptált	300 (450)
Papírgyári iszap (Dunaújváros)	É-pest nem adaptált	50 (75)
Színes papír (prospektus)	Kecskemét (Pilze-Nagy Kft.) gombás cellulózra adaptált	220 (266)
Színes papír (prospektus)	É-pest nem adaptált	170 (206)
Vegyes falomb-hulladék	Kecskemét (Pilze-Nagy Kft.) gombás cellulózra adaptált	210 (235)
Vegyes falomb-hulladék	É-pest nem adaptált	160 (180)
Szilfium (Silphium perfoliatum L.)	É-pest nem adaptált	320 – 340 (370 – 400)
Kertifű	É-pest nem adaptált	310 – 320 (355 – 366)
Silókukorica (kukorica csövel)	É-pest nem adaptált	420 – 450 (478 – 512)
Arundo donax (olasz nád)	É-pest nem adaptált	300 (323)
Zöld hulladék (Csomád)	É-pest nem adaptált	70 (124)

Különböző energia növények biogáz potenciáljának összehasonlítása

A különböző energia növények összehasonlítására és értékelésére nagyon jó megoldásnak tűnik az 1 ha termő területen egy év alatt „megtermelhető” metán-hozam, vagy az ebből számítható energia-hozam (MWh/ha év). A különböző energianövények objektív összehasonlítása azonban nem egyszerű feladat, mert az irodalomban megadott fajlagos biogáz, vagy metán-hozam értékek igen nagy szórást mutatnak, sőt sok esetben nagyon ellentmondó adatokkal találkozunk. Célszerűnek látszik, hogy minden esetben egy energia növénynél a technológiai viszonyoknak (tartózkodási idő: 35 – 40 nap) megfelelően megmérjük a várható biogáz-hozamot. Az energia növények rothasztásánál figyelembe kell venni a termés-hozamot, talaj és klíma adottságokat, a betakarítás idejét és technikáját, tartósítást, tárolást, növényvédő-szer és tápanyag, gépi- és élő munka igényt. A kérdés komplex elemzésétől eltekintünk. Tájékoztatás céljából néhány növényre vonatkozóan a 4.táblázatban az 1 ha termőterületen előállítható metán-hozamot tüntettük fel. Különösen jó metán-hozamot mutat a cukorcirok, szilfium, elefántfű, szudáni fű, arundo, zöld pántlika fű és a csicsóka.

4. táblázat Különböző energia növények biogáz potenciáljának összehasonlítása

Növény	Termés száraz-anyagban (átlag) (t/ha év)	Fajlagos biogáz vagy metán-termelés (betáplált szerves-anyagra vonatkoztatva) (nL/kg)		1 ha termőterületre vonatkoztatott metán (CH ₄) hozam (nm ³ /ha év)
		nLbiogáz/kg	nLCH ₄ /kg	
Silókukorica	20 – 24 (22)	480 – 510	-	6 556 – 6 952*
Szilfium (Silphium perfoliatum L.)	40 – 45	400	-	9 920 – 11 160*
Energiafű (Agropyron elongatum)	10 – 15 (12,5)	315 – 350	-	2 437 – 2 712*

Arundo donax (olasz nád)	25 – 40 (32)	330	-	6550*
Fű (átlagos hazai gyepféleség)	1,5 – 5 (3,2)	355 – 370		704 – 734*
Cukor cirok (mag + szár; Sorghum dochna provar. dochna L.)	25 – 28 (26,5)	-	380 – 422	10 070 – 11 183
Lucerna (Medicago lupulina)	5	-	350	1750
Csicsóka gumó + szár (Heliantus tuberosum L)	12 – 13	595	-	4000*
Szudáni fű (Sorghum vulgare P.v. Sudanense)	22 – 25 (23,5)	-	300	7 050
Tritikále	2,6 – 5,2 (3,9)	-	450	1 755
Nyári repce (szár + mag)	4,0 – 5,5 (4,7)	-	330	1 550
Elefántfű (Miscanthus giganteus – kínai nád)	20 – 25 (22,5)	-	350	7 850
Zöld pántlikafű (Phalaris arundinacea L)	15	-	380	5 700

Megjegyzés: * jelölt adatokat az FCSM Zrt. mérte

Összefoglalás

Az ajánlott enzim-adagolás megduplázásával (40 g enzim/m³) 20 napos rothasztási idő mellett az energiafűnél 330 nL/kg_{szervesa.} kontrollnál pedig 237 nL/kg_{szervesa.} gázhozamot értünk el. Az energiafűre adaptált É-pesti oltó-iszap fajlagos gázfejlesztése (315 nL/kg_{szervesa.}) alig marad el az enzim-adagolással elért eredménytől.

Szakaszos rothasztási kísérleteket a szilfium, energiafű, kertifű, silókukorica, csomádi zöld hulladék, vegyes falomb keverék, arundó növényeknél végeztünk. Tapasztalat szerint azok a növények kezelhetők könnyen anaerob úton, amelyeknél kicsiny a lignin tartalom és nagy a hemicellulóz, cellulóz aránya (szilfium, energiafű, siló kukorica, kerti-fű). A kísérleteknél általában 30 – 35 napos tartózkodási időt vettünk alapul. Ennél a tartózkodási időnél mért gáz-termelés nem azonos a hulladék, vagy a növény potenciális gáz-termelési értékével, de a gyakorlat számára a 30 – 35 napos tartózkodási időnél mért érték jól használható. Különösen jó gáztermelési potenciállal (> 350 L/kg_{szervesa.}) rendelkezik a silókukorica, szilfium, energiafű, kertifű és az Arundo donax (olasz nád). Egyéb hulladékok, mint például papírgyári iszap, színes papír prospektus, vegyes falomb, friss zöld hulladék kisebb gáztermelési potenciállal rendelkeznek (<300 L/kg_{szervesa.}), ezért felhasználásuk biogáz-termelés céljára kétséges.

A biogáz metán tartalma 58 – 62 % között változott. Ezt az értéket a pH (~7,5) a pufferkapacitás 6000 mg CaCO₃/L (illósav < 2000 mg/L) mellett lehetett elérni. Ha pH 7,0 alá esik és puffer kapacitás <3000 mg/L alá csökken a gázfejlődés ugyan intenzív, de a metán tartalom <50%, tehát ilyen esetben szén-dioxid képződése a meghatározó (40 – 50 %). A növények egyéb szerves hulladékokkal (szennyvíziszap, trágya, tejipari, konzervgyári stb.) közösen jól rothaszthatók. A közös-rothasztásnál a pH és a puffer-kapacitás csökkenés kérdése nem merül fel, mert az anaerob rendszer ezt automatikusan megoldja.

A kommunális iszap-rothasztók cellulózbontó képessége (8 000 – 9 000 mg glükóz/L-d) lényegesen elmarad a cellulóz anyagokra adaptált, vagy speciális cellulózt jól bontó anaerob rendszerek aktivitásától.

A különböző energia növények értékelésénél célszerű az 1 ha termő területen egy év alatt „megtermelhető” metán-hozamot (nm³/ha év), vagy az ebből számítható energia-hozamot (MWh/ha év) összehasonlítani. Különösen jó metán-hozamot mutat a cukorcirok, szilfium, elefántfű, szudáni fű, arundo, zöld pántlika fű és a csicsóka.

Irodalom

American Society of Agricultural and Biological Engineers: ASABE Meeting Presentation Paper Number: 071021: On-farm Pretreatment Technologies for Improving Enzymatic Degradability of Cellulose and Hemicellulose Present in Perennial Grass

Amoni, T. - Kryvoruchko, V. - Amoni, B. - Zollitsch, W. - Pötsch, E. : **BIOGAS PRODUCTION FROM MAIZE AND CLOVER GRASS ESTIMATED WITH THE METHANE ENERGY VALUE SYSTEM**

http://www.nas.boku.ac.at/fileadmin/_/H93/H931/AmonPublikationen/biogas_production_maize_and_clover_methane_energy_system.pdf

Hernádi, S. (1980): Papíripari anyagvizsgálat, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980

Krieg, A., - Fischer, T.,: Energie aus Gras <http://www.kriegfischer.de/texte/EnergieausGras.pdf>

Lehtomäki, A. (2006): Biogas Production from Energy Crops and Crop Residues JYVÄSKYLÄ STUDIES IN BIOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL SCIENCE 163 A. Lehtomäki, Department of Biological and Environmental Science, University of Jyväskylä, P.O. Boks 35, FI-40014 University of Jyväskylä, Finland

Linke, B., (2003) Biogas from Energy Crops Results from Long-term Lab Scale Experiments. Potsdam, 58 LANDTECHNIK 5/2003

Liu, D., - Wong, P.T.S., - Dutka, B.J. (1973): Determination of carbohydrate in lake sediment by a modified phenol-sulfuric acid method, Water Research, Vol. 7, 741 – 746

Malherbe, S., - Cloete, T.E. (2002): Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, Volume 1/2002, 105 – 114

Thiel, P.G. – Hattingh, W.H.J. (1966): Determination of hydrolytic enzyme activities in anaerobic digesting sludge, Water Research, Vol. 1, 191 – 196

EXPERIMENT NO. 4 CELLULOSE DEGRADATION Prepared by Nam Sun Wang, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, University of Maryland College Park, MD 20742-2111, ENCH485 <http://www.eng.umd.edu/~nsw/ench485/lab4.htm>

Köszönet-nyilvánítás: köszönetünket fejezzük a Pilze-Nagy Kft. (Kecskemét) üzem-vezetőjének Dr. Somosné Nagy Adriennek az értékes tanácsaiért és oltó anyagok rendelkezésünkre bocsátásért. Köszönetünket fejezzük ki továbbá, hogy a Szilfium energia növényt Dr. Makai Sándor professzor úr (NYME MÉK Gyógynövénytermesztési Tanszék Mosonmagyaróvár) és az Arundo donax nevű energia növényt pedig Kertész Tamás projektmenedzser úr (Cellulose Farming Group) a rendelkezésünkre bocsátotta.