

**EFFECT OF MICROWAVE
PRETREATMENT ON BIOGAS
PRODUCTION DURING ANAEROBIC
DIGESTION IN A MODEL EXPERIMENT****MIKROHULLÁMÚ ELŐKEZELÉS HATÁSA
A BIOGÁZHozAMRA SZENNYVÍZISZAP
ANAEROB ROTHASZTÁSA SORÁN
MODELLKÍSÉRLETBEN**

BAKOSNÉ DIÓSZEGI Mónika¹ – RÉKÁSI Márk² – SZÉCSY Orsolya³ –
BEZSENYI Anikó⁴ – NAGY-MEZEI Csenge⁵ – PAUKÓ Andrea⁶

Abstract

The use of medicines today shows a continuous increase, which was further stimulated by the COVID-19 pandemic. Dietary supplements, pain and fever relievers, antibiotics, and various hormone preparations flooded from the pharmaceutical industry have been routinely integrated into the lives of the population of welfare states. These enter the sewage from the human body. From the wastewater, they return to our natural waters through the water purification and water treatment plants, thus polluting the flora and fauna.

Keywords

safety of supply, anaerobic fermentation, biogas, drug contamination, health safety

Absztrakt

A lakossági és az egészségügyi gyógyszerfelhasználás mértéke folyamatos növekedést mutat, melyet, a COVID19 világvárvány tovább gerjesztett. A jóléti államok lakosságának életébe rutinszerűen épültek be a gyógyszeriparból elárasztott táplálék-kiegészítők, fájdalom és lázcsillapítók, antibiotikumok, valamint különböző hormonokat is jelentős mértékben tartalmazó készítmények. Ezek az emberi szervezetből a szennyvízbe kerülnek. A szennyvízből a víztisztító, vízkezelő üzemeken keresztül visszajutnak a természeti vizeinkbe, szennyezve ezáltal a növény- és állatvilágot.

Kulcsszavak

ellátás biztonsága, anaerob fermentáció, biogáz, gyógyszerzennyezés, egészség biztonsága

¹ dioszegi.monika@bgk.uni-obuda.hu | ORCID: 0009-0000-3783-5691 | university associate professor, Óbuda University Bánki Donát Faculty of Mechanical and Safety Engineering | egyetemi docens, Óbudai Egyetem Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai mérnöki Kar

² rekasi.mark@atk.hu | ORCID azonosító: 0000-0003-2389-9103 | senior research fellow, Institute for Soil Sciences, Centre for Agricultural Research | tudományos főmunkatárs, Agrártudományi Kutatóközpont Talajtani Intézet

³ szecsy.orsolya@atk.hu | ORCID azonosító: 0009-0003-3811-4898 | research associate, Institute for Soil Sciences, Centre for Agricultural Research | tudományos munkatárs, Agrártudományi Kutatóközpont Talajtani Intézet

⁴ bezsenyia@fcsm.hu | ORCID azonosító: 0000-0002-4981-7869 | Budapest Sewage Works Ltd. Department of Environmental Protection, Biologist | Fővárosi Csatornázási Művek Zrt., Környezetvédelmi Osztály, Laboratórium Csoport, Biológus-mérnök

⁵ pribelszky@fcsm.hu | ORCID azonosító: 0009-0004-3376-2519 | Budapest Sewage Works Ltd., South-pest Wastewater Treatment Department, Technology group, process engineer | Fővárosi Csatornázási Művek Zrt., Dél-pesti Szennyvíztisztító Osztály, Technológiai csoport, technológus mérnök | Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem, Környezettudományi Intézet, Agrárkörnyezettani Tanszék, PhD-hallgató

⁶ andrea.pauko@bgk.uni-obuda.hu | ORCID azonosító: 0009-0004-9189-726X | Óbuda University Bánki Donát Faculty of Mechanical and Safety Engineering university assistant professor, | Óbudai Egyetem Bánki Donát Gépész és Biztonságtechnikai mérnöki Kar, egyetemi adjunktus

BEVEZETÉS

A gyógyszerrel és annak maradványaival szennyezett, növény és állatvilág emberi fogyasztásra is alkalmas része által a vegyi anyag visszajut az emberi szervezetbe, így egy körfolyamat alakul ki.

Az oxigénmentes eljárás termékeként energiahordozó is nyerhető, a biogáz. Egyre több víztisztító telep technológiai folyamatába beépül az anaerob rothasztás, mely a szennyvízből leválasztott szerves anyag degradációs lebontását segíti.

A kutatás célja az volt, hogy megvizsgáljuk, hogy a jelenlegi szennyvíztisztítási technológiába iktatott anaerob fermentáció, valamint az azt megelőző mikrohullámú előkezelés milyen hatást gyakorol a fermentáció során keletkező biogáz mennyiségére, mindamelllett, hogy az energiahordozó előállításának értéke ne változna.

A szennyvíziszap a szennyvíztisztítás mellékterméke. A szennyvíztisztítás során a termék folyékony és szilárd fázisra válik szét [1]. A szennyvíziszap „hulladékot” másodlagos nyersanyagként kell kezelni. A szennyvíziszap tökéletesen illeszkedik a CE koncepcióba, mint elemek, kémiai vegyületek, víz és energia forrása [2] [3]. A népességnövekedés, az új kommunális szennyvíztisztító telepek korszerűsítése és a régi létesítmények korszerűsítése az iszaptermelés növekedését eredményezi. Ezért az EU-ban nagy érdeklődés övezi feldolgozásának lehetőségeit. Az iszaphasznosítás vitathatatlan előnyökkel jár a környezet és a gazdaság számára. Jelentőségéből adódóan fontos folyamatos felügyelet alatt tartani annak szennyezettségi paramétereit.

A szennyvíziszap szennyezettségének vizsgálata alapvető, az újrahasznosítás céljából. A különböző szennyezők koncentrációjának csökkentése hozzásegíthet a szennyvíziszap hasznosíthatóságához. A szennyvíztisztítás technológiai folyamatába iktatva előszerezettel alkalmazzák az iszap anaerob rothasztását. A degradációt segítő művelet során, nem csak a szerves szennyezők távolíthatók el hatékonyan az alapanyagból, hanem a folyamatban részt vevő anaerob baktériumok táplálkozása során értékes zöld energiahordozó, biogáz keletkezik.

A rothasztókban lezajló biológiai folyamatok hatékonysága több tényezőtől is függ. Ilyen befolyásoló tényező lehet a hőmérséklet. A folyamat optimálisan végbe mehet 30–35 °C-os ún. mezofil hőmérsékletű fermentorokban, illetve 50–55 °C-os ún. termofil fermentorokban egyaránt.

Szintén a biogáz képződés serkentését válthatják ki az alapanyagok különböző termikus, vegyi és mechanikus előkezelési eljárásai vagy azok kombinációi. A szennyvíztisztítás technológiai folyamatába illesztett előkezelő eljárásokat a tisztítási folyamat legkülönbözőbb szakaszaiba szokták beépíteni. Erre mutat példát az 1. ábra, ahol a sorszámokkal jelölt csillag elemek utalnak az iszap előkezelési berendezésekre. Az 1. és 2. pontok esetében a levegőztető medencébe és a szekunder iszap recirkulációs ágába elhelyezett beavatkozás, a szennyvíz mennyiségének és hatékonyabb degradációjának céljából történik [4]. A primer, a szekunder és a kettejük kevert iszapjának ágába (5.) is behelyezhető egy-egy anyagfeldolgozó technológia. A 3. számmal jelölt helyen is eredményes a beavatkozás, mert a primer iszap önmagában is könnyen, jól bontható alapanyagnak minősül [5].

Az irodalomkutatás eredményeképpen a mezofil tartományban végbemenő, anaerob rothasztásának biogáz-hozamra gyakorolt hatását vizsgáltuk diklofenak, 17 β -ösztradiol és ösztron adott koncentrációjával szennyezett fölösiszap (kevert iszap) mikrohullámú előkezelését követően. Célunk a gázkihozatal mértékének megfigyelése az anaerob folyamatban résztvevő változó tényezők függvényében.

SZUBSZTRÁTUMOK MECHANIKUS ELŐKEZEKÉST KÖVETŐ ANAEROB BOMLÁSA

Az anaerob kísérlet alapjai

Az anaerob rothasztás kísérlet során négyféle inkubációs hőmérsékleten (35, 37, 40 és 42 Celsius fok) történő, 9 napig tartó rothasztás során, zárt rendszerben, kontrollált körülmények között vizsgáltuk meg, hogy kimutatható-e változás a keletkező biogáz mennyiségében a mikrohullámú előkezelés következtében. A kísérletek alapanyagainak megválasztásakor (fermentlé, ill. fölösiszap) törekedtünk a valós technológiai folyamatok, lépések követésére.

A mikrohullámú előkezelés során fölösiszapot felülszennyeztük a gyógyszerekkel, majd az így előkészített fölösiszapon alkalmaztunk mikrohullámú előkezelést, 70 °C hőmérséklet eléréséig. A fermentléhez ezt adtuk tápanyagként, és így került a keverék rothasztásra.

A kísérletet 2021. folyamán négy alkalommal végeztük el. Háromhavonta indítottunk új kísérletet, frissen vett alapanyagokkal. A különböző, mezofil hőmérsékletű rothasztásos kísérleteket termosztát szekrényben állítottuk be.

Alapanyag mintavétel, előkészítés és tárolás

A kísérlethez a Bácsvíz Zrt. kecskeméti telephelyéről származó friss fölösiszapot (főként szekunder fölösiszapot tartalmazó kevert iszapot) és fermentlevet (rothasztott iszapot) használtunk. A szárazanyag-tartalom (TS) és szerves szárazanyag tartalom (oTS) méréshez szükséges mennyiségű fermentlevet 2 mm-es szitán átszűrtük, a fölösiszapot gépi keverővel homogenizáltuk. A kísérletet a résztvevő anyagok TS és az oTS mérése után indítottuk. A mintavételi és a kísérletindítási időszakban a fermentlevet 20 °C-on, a fölösiszapot 4 °C-on tároltuk. Az iszapokat kísérletben való felhasználás előtt felrázva homogenizáltuk.

A fölösiszap felülszennyezése gyógyszerekkel

A mikrohullámú előkezelés során a fölösiszapot addicionáltuk gyógyszervegyületekkel, illetve ezen alkalmaztunk mikrohullámú előkezelést. Az addicionált, és a kezeléstől függően mikrohullámú előkezelést kapott fölösiszaphoz kevertük hozzá a fermentlevet. A gyógyszeres törzsoldatok elkészítéséhez 0,1 g diklofenakot, illetve 17 β -ösztradiolt metanollal külön lombikokban 100 ml-re egészítettük ki (1g/l). Az így elkészített metanolos törzsoldatokat további felhasználásig hűtőben tároltuk. A kísérlet indításakor mindkét törzsoldatból csapvízzel 10-szeres hígítást készítettünk. A kísérletek során az alapanyagok addicionálásához ezeket a 100 mg/l-es koncentrációjú munkaoldatokat használtuk fel.

A cél a 100 μ g/l koncentráció elérése volt a rothasztásra kerülő, bekevert anyagok egészében. Összesen 2 l fölösiszapot szennyeztünk egyszerre felül gyógyszerekkel. A TS

és oTS alapján kiszámított fölösiszap térfogathoz kevertük a szükséges térfogatú munkaoldatot. A 2 literbe kísérlet beállításaként eltérő térfogatú, de hozzávetőlegesen 7 ml munkaoldatra volt szükség.

Mérőhengerrel kimértünk 2 liter fölösiszapot, fém vödörbe öntöttük, majd a festékkerő fűrószárral 5 percig kevertük a homogén állapot biztosításához. Ezután további folyamatos keverés mellett hozzáöntöttük a szükséges térfogatú gyógyszeres munkaoldatot. A keverést további 5 percig folytattuk, a homogén addíciónálás eléréshez (2. ábra).



2. ábra A fölösiszap homogenizálása festékkerő fűrószárral, az addíciónálást követően. [saját kép]

A gyógyszerrel felül szennyezett fölösiszap mikrohullámú előkezelése és reaktorok beindítása

A mikrohullámú előkezelés során egy 800 ml-es főzőpohárban 500 ml fölösiszapot 2+2 percig melegítettünk 800 W-on, az első két perc után átkeverve, így értük el a 70°C-os hőmérsékletet.

A megelőző TS és oTS mérések alapján állítottuk be a reaktorüvegekben a fölösiszap és fermentlé egymáshoz viszonyított arányát, a német VDI 4630 (Szerves anyagok fermentálása) [9] ajánlása alapján. A kiszámított térfogatú addíciónált fölösiszaphoz gyógyszermentes fermentlevet adtunk, így egészítettük ki 400 ml térfogatra a reaktorüvegek tartalmát. A rothasztást négy hőmérsékleten (35/37/40/42°C) végeztük (1. táblázat). Az így feltöltött üvegekre szeptumos kupak került, majd 1 percig buborékolattuk nitrogénnel az anaerob körülmények létrehozásához.

| Kezelés | Alapanyag | Gyógyszer | Mikrohullámú előkezelés (ME) | Anaerob rothasztás (AR) |
|-------------------------|--------------------------|-----------|------------------------------|-------------------------|
| kontroll | fölösiszap/ fermentlé | + | - | + |
| mikrohullámú előkezelés | keveréke | + | + | + |

1. táblázat. A kísérlet kezeléseinek vázlata [saját táblázat]

A fermentációs batch eljárás során a szubsztrátumot csak egyszer – a vizsgálat kezdetén – táplálják be a rendszerbe. Emiatt nevezik szakaszos vizsgálatnak.

Az összeállított reaktorokat termosztátban 9 napig a megfelelő hőmérsékleten inkubáltuk. A kísérletek bontására 9 nap múlva került sor. Ekkor következett a pH mérés, a mintavétel analízise, valamint a TS és oTS mérések.

VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

TS (szárazanyag tartalom), oTS (szerves szárazanyag tartalom) mérése

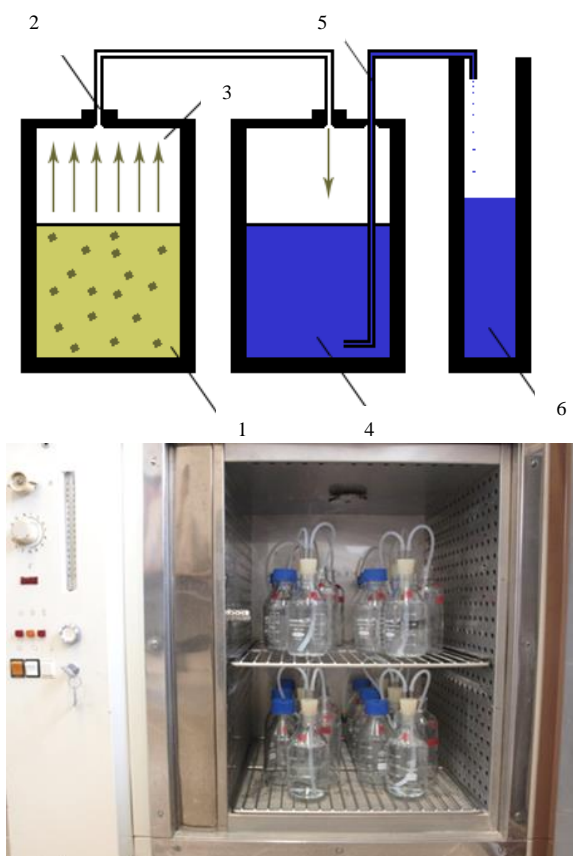
Az alapanyagok szárazanyag tartalmát és szerves szárazanyag tartalmát a standard methods (APHA-AWWAPCF, 1999) ajánlás alapján mértük. A fölösiszap és fermentlé pH-mérését az MSZ 1484-22:2009 szabvány 8.1. szakasza alapján végeztük. A mérésekhez Inolab Multi 9310 készüléket használtunk, a hozzá tartozó SenTix® 980 pH-elektróddal.

Biogáz térfogatának mérése

A keletkező gázok mennyiségét tömegmérés alapján végeztük el. A fejlődő gáz által kiszorított folyadék tömegének növekedését mértük. A mérés a kísérlet elején naponta, majd kétnaponta történt.

A feltöltés után az erjesztőt lezártuk és csak a kísérlet végén kerül kinyitásra. Az eljárás előnye a nagy térfogategységre vetített biogáz hozam, melynek mértéke az időben egyre csökken a további betáplálás hiánya miatt. Tehát a baktériumok lehetőségeik szerint az összes tápanyagot a vizsgálati idő alatt felemésztik. Mikor már nincs gáztermelés – legalábbis nem számottevő –, akkor az elhasználódott anyagot el kell távolítani, és újra feltölteni a rendszert. Az anaerob rothasztást a VDI 4630 Szerves anyagok fermentálása német ajánlás alapján végeztük el.

A batch rendszernek a betáplálás minősége szerint három típusa ismert: folyékony, félszáraz és száraz eljárás. Míg a félszáraz rendszer szárazanyag tartalma 15%, addig a folyékony rendszeré csak 2–8% (szerves szárazanyag-tartalma körülbelül 40–50%), a száraz rendszer szárazanyag-tartalma pedig 25%-nál nagyobb. Az itt leírt kísérletben a szubsztrátumot folyékony eljárásként rothasztottuk.



3. ábra A batch mérés jelképes működési ábrája és fényképe [10]

1. A fermentálni kívánt szubsztrátum, 2. Polipropilén cső, 3. Gáztér, 4. Mérőfolyadék, 5. Szilikon cső, 6. Gázhozam mérő

A 3. ábra alapján, a különböző hőfokon történő fermentáció során fejlődő gáz a gáztérből (3) a polipropilén csövön (2) keresztül a mérőfolyadékkal megtöltött tartály légterébe áramlik. A reaktor üvegekben keletkező biogáz mennyiség változással (térfogat- és nyomásnövekedéssel) egyidejűleg a második tartályban lévő mérőfolyadék (4) a szilikon csövön (5) át a gázhozam mérőhengergebe (6) préselődik. A keletkezett biogáz térfogata megegyezik a kiszorított folyadék térfogatával, a gáz, kompresszállás hiányában, standard nyomáson, 101325 Pa-on képződik.

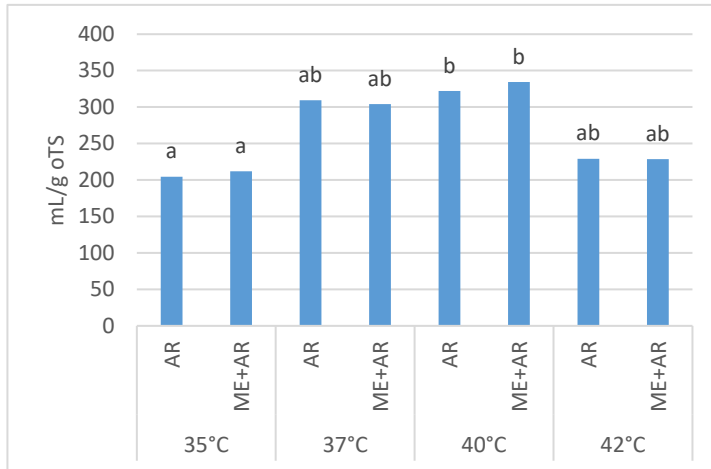
MIKROHULLÁMMAL ELŐKEZELT ALAPANYAG KÍSÉRLETÉNEK EREDMÉNYEI

Biogáz hozam eredmények

A kísérlet során fejlődött biogáz hozam az elvégzett varianciaanalízis alapján szignifikánsan nagyobb lett a 40°C-os kezelések átlagában, mint a 35°C-osban (4.ábra). A diagramon az oszlopok fölött látható a és b betűjelek a variancia analízis alapján szignifikáns eltérést jelölnek $p < 0,05$ valószínűségi szinten. A másik két hőmérsékleten (37°C és 42°C)

nem tudunk szignifikáns különbséget kimutatni. Ha csak a hőmérsékletet vesszük figyelembe, a biogáz hozam a következő sorrendben növekedett: 35, 42, 37 és 40°C.

A mikrohullámú előkezelés hatását vizsgálva megállapítható, hogy a biogáz hozamokban a mikrohullámú előkezelés nem okozott érdemi eltérést az előkezelést nem kapott mintákhoz képest. Az előkezelés néhány mL gázhozam növekedést, vagy csökkenést okozott csupán. A változás egyik esetben sem volt szignifikáns.



4. ábra. Biogáz hozamok a mikrohullámú előkezelés kísérletben, az eltérő hőmérsékleteken beállított rothasztások eredményeképpen. AR: anaerob rothasztás, ME: mikrohullámú előkezelés.

A melegítés hatását vizsgáló előkísérletben korábban megállapítottuk, hogy térfogatvesztéséget a mikrohullámú előkezelés következtében nem tudunk kimérni.

ÖSSZEFOGLALÁS

A kapott eredmények és az elvégzett statisztikai elemzések alapján nem lehetett egyértelmű tendenciát kimutatni az anaerob rothasztás hőmérsékletének növekedése és a gázképződés mennyisége között a gyógyszervegyületekkel szennyezett szennyvíziszap rothasztása során. A mikrohullámú előkezelés nem okozott változást a gázkihozatalban egyik vizsgált hőmérsékleten sem. Az anaerob folyamat által biztosított környezeti szennyezés elleni védelem, a gyógyszer összetevők lebomlásának mértéke és az esetleges degradáció viselkedése további vizsgálatok és elemzések után állapítható meg.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Fytli, D.; Zabaniotou, A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2008, 12, 116–140.
- [2] Neczaj, E.; Grosser, A. Circular Economy in Wastewater Treatment Plant—Challenges and Barriers. *Proceedings 2018*, 2, 614. [Google Scholar] [CrossRef]
- [3] Healy, M.G.; Clarke, R.; Peyton, D.; Cummins, E.; Moynihan, E.L.; Martins, A.; Béraud, P.; Fenton, O. Resource recovery from sewage sludge. In *Sewage Treatment*

- Plants: Economic Evaluation of Innovative Technologies for Energy Efficiency; Stamatelatou, K., Tsagarakis, K.P., Eds.; IWA Publishers: London, UK, 2015; pp. 139–162. ISBN 9781780405025. [Google Scholar]
- [4] S.I. Perez-Elvira, P.N. Diez; F. Fernandez-Polanco: Sludge minimisation technologies, *REv. Environ. Sci. Bio/Technol.*, 2006., 5(4). pp.: 375–398.
- [5] Ge.e, H.Q., Jensen, P.D. Batstoon, D.J.: Pre-treatment mechanism during thermophilic-mesophilic temperature phased anaerobic digestion of primary sludge. *Water Res.* 44 (2010)., pp.: 123–130.
- [6] H., Carrère; Dumas, C; Battimelli, A; Batstone, D.J.; Delgenés, J.P.; Steyer, J.P.; Ferrer, I.: Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review, elsevier.com/locate/jhazmat, *Journal of Hazardous Material*, 183 (2010) pp.:1–15.
- [7] E. Veschetti, D. Maresca, D. Cutilli, A. Santarsiero, M. Ottaviani, Optimization of H₂O₂ action in sewage-sludge microwave digestion using Δ pressure vs. temperature and pressure vs. time graphs, *Microchemical Journal*, Volume 67, Issues 1–3, December 2000, Pages 171-179
- [8] Juan Tong, Jibao Liu, Xiang Zheng b, Junya Zhang a, Xiaotang Ni, Meixue Chen, Yuansong Wei, Fate of antibiotic resistance bacteria and genes during enhanced anaerobic digestion of sewage sludge by microwave pretreatment *Bioresource Technology* Volume 217, October 2016, Pages 37-43
- [9] VDI 4630: Fermentation of organic materials – Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation test, 2006.
- [10] Mónika Bakosné Diószegi, Miklós Horváth Effects of Mechanical Pretreatment on Wheat Straw Fermentation In: Rácz, Pál (szerk.) *IESB 2014: Nemzetközi Gépész és Biztonságttechnikai Szimpózium Budapest, Magyarország: Óbudai Egyetem, Bánki Donát Gépész és Biztonságttechnikai Mérnöki Kar* (2014) pp. 76-88., 13 p. ISBN: 9786155460081