

SZENNYVÍZISZAPOK BIOGÁZTERMELÉSÉNEK JAVÍTÁSA MIKROHULLÁMÚ SUGÁRZÁSSAL

BESZÉDES S. – LÁSZLÓ ZS. – SZABÓ G. – HODÚR C.

Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Kar
Gépészeti és Folyamatmérnöki Intézet 6724 Szeged Mars tér 7.

ENHANCEMENT OF BIOGAS PRODUCTION OF SEWAGE SLUDGE BY MICROWAVE IRRADIATION

In our work we focused on the effect of microwave energy on the solubility of organic matter content, biological degradability and biogas product of sewage sludge. In our experiments sewage sludge originating from dairy industry were used. The specific microwave power level changed between 1 to 10 W/g. For determination of biogas production BOD Oxitop PM barometrical measurement system was used, the temperature was 40 °C, the measuring of chemical oxygen demand was based on potassium-bichromate method, and a respirometric BOD meter was used for the biochemical oxygen demand (20 °C). Our results shown that after a microwave pre-treatment at higher power level the biodegradability of sludge, and the solubility of organic matter content increased by 400-500%, and the biogas product increased in a large measure, too. The 2W/g specific power level and longer treatment time (30-40 min.) was the most advantageous from energetically aspect.

Bevezetés

Az utóbbi két évtized környezetvédelmi szabályozása és a vállalatokkal szemben támasztott elvárások és emissziós előírások szigorodása a szennyvízkezelési technológiák hatékonyságának fejlesztésére ösztönzött. Az ipari- és lakossági szennyvíz esetében a jelenleg rendelkezésre álló korszerű eljárások lehetővé teszik a kibocsátási határértékeknek való megfelelést, azonban a szennyvízkezelési folyamatok során keletkező szilárd fázisú hulladék - a szennyvíziszap – mennyisége folyamatosan növekszik. Az iszapprodukciónak növekedésének problémája abban rejlik, hogy bár például az élelmiszeripari, vagy a kommunális eredetű szennyvíziszap szerves anyag tartalma magas - ami lehetővé tenné irányított biodegradációs eljárásokkal történő ártalmatlanítást, vagy hasznosítást - de a szennyvíz eredetétől függően, a természetben található mikroorganizmusok sokszor csak kis mértékben képesek a lebontásukra. A szennyvízben lévő, vagy esetlegesen a szennyvízkezeléskor adagolt toxikus vegyületek az iszapban feldúsulva szintén a biológiai lebontást gátolhatják.

Az energiaellátásban az utóbbi években tapasztalható bizonytalanságok a megújuló energiaforrások „újrafelfedezéséhez” vezettek, ezen belül a biomassa alapú energiahordozók előállításának technológiai fejlesztése szintén hangsúlyossá vált. Ez a folyékony biohajtóanyagok esetében már Európai Unió előírások formájában is megjelent, de a biogázprojektek pénzügyi támogatása is ugrásszerűen megnőtt. A biomassa fogalom tárgyalásánál találkozunk a szennyvíziszapokkal is, a többi melléktermékkel és hulladékkal együtt „harmadlagos biomassa”-ként, de a benne rejlő „biomassa potenciál” energetikai célú kihasználása a gyakorlatban, nagy méretekben még nem terjedt el. Vagyis a szennyvíziszap továbbra is, a halmazállapotából és az összetételéből adódóan, egy speciálisan kezelendő hulladék maradt, éppen ezért a kezelési eljárások jelenleg főképpen a térfogatcsökkentést célozzák a deponálási és megsemmisítési költségek csökkentése céljából, és csak kisebb

mennyiségben kerül sor további hasznosításra. Az energetikai hasznosítás történhet szárított formában is, de az előrohasztott, szárított kommunális eredetű szennyvíziszap égéshője (8-12 MJ/kg) a barnaszén égéshő értékének csak kb. 50-55%-a, a módszer előnyeként azonban megemlíthető, hogy ebben az esetben az égetett iszap felhasználható még építőipari kötőanyagként is (Stasta et al, 2006). A kezelések során tehát a biológiai lebonthatóság növelése, a deponálandó hulladék mennyiségének csökkentésén túl, alkalmassá teheti az iszapokat nagyobb mennyiségű biogáz termelésre is.

A termikus módszerek a sokoldalú alkalmazhatóságuk miatt igen elterjedtek az iszapkezelésben is. Egyrésztől könnyen használhatóak szárítására, másrésztől a termikus kondicionálás javítja az iszapok vízteleníthetőségét is. A termikus módszerek közül a mikrohullámú sugárzás az intenzív módszerek közé sorolható, mert különösen a nagy nedvességtartalmú anyagok - mint például a szennyvíziszapok - esetében nagy energiaabszorpció érhető el. A szennyvíziszapoknál, amelyek magas víz- és szervesanyag tartalommal rendelkező, élő- és elhalt mikroorganizmusokat tartalmazó többfázisú rendszernek tekinthetőek, a mikrohullámú sugárzás a vízmolekulák kinetikus energiáját növeli, ezáltal a hőmérsékletet intenzíven képes növelni. A mikrohullámú sugárzás energiája nem elegendő az elsőrendű kémiai kötések bontásához, de a makromolekulák esetében a hidrogénhidak átalakulásával szerkezeti változásokat képes okozni. Az élelmiszeriparban alkalmazott csíraszám csökkentési célzatú hőkezelések mechanizmusához hasonlóan, a mikrohullámú sugárzás hatására bekövetkező hirtelen hőmérsékletemelkedés következtében az iszapban lévő mikroorganizmusok sejtfalai is felszakadnak (Hong et al., 2004). Ez, az addig a sejtbe zárt sejtnedv kiszabadulásával, ezáltal a szabad víztartalom relatív arányának növekedésével, az iszapok vízteleníthetőségét javítja, továbbá a kiáramló sejtnedv az iszapvíz szerves anyag tartalmát (amelyet legtöbbször a kémiai- és a biológiai oxigénigénnyel jellemeznek) jelentősen növeli (Neyens, Baeyens, 2003; Wojciechowska, 2005).

A biológiai eredetű szennyvíziszapokra jellemző polimer-jellegű, hálószerű szerkezet a vízben oldható vegyületek és a szervesanyag tartalom közrezárásával az iszapot ellenállóvá teszi a biológiai és enzimatis lebontásnak. A hálószerű szerkezet, a szennyvízből bekerülő mikroorganizmusok extracelluláris anyagcseretermékei és az iszapba kerülő kétértékű kationok által determináltak (Neyens et al., 2004). Tehát a polimerszerű iszapszerkezetnek a termikus eljárások következtében történő bomlása, az iszapot alkotó flokkulumok méretének csökkenése a szerves anyagok hozzáférhetőbbé válásával, a biológiai bonthatóságot, valamint az iszapok rothadó képességét, és ezáltal a metántermelését is fokozhatja.

Az anaerob fermentációt vizsgálva, a szénhidrátok és a lipidek könnyebb lebonthatósága miatt a fehérjék degradációja a folyamat limitáló tényezője, amely a reakciósebességet jelentősen csökkentheti. Ebben az esetben a mikrohullámú besugárzás hatékonyságát, a termikus hatásokon kívül, az ún. nem-termikus hatások is erősíthetik. Az extracelluláris polimer szerkezet felépítésében résztvevő makromolekuláknál, megfelelő elektromágneses térerősség frekvencia esetén polarizálódó molekula részletekben, a szerkezeti stabilitást biztosító hidrogénkötések felbomolhatnak, ami szintén az eddig védőszerepet betöltő, hálószerű szerkezet irreverzibilis sérülését okozhatja (Eskicioglu et al., 2006). A teljesítményszinttől függően a mikrohullámú kezelések kettős –termikus és nem-termikus- hatásai következtében az extracelluláris szerves anyagok, valamint az intracelluláris összetevők egy része is hozzáférhetőbbé és vízzoldhatóvá válik.

A termikus iszapkezelések következtében a (víz)oldható szervesanyag tartalom (SCOD) növekedése tapasztalható. Az előkezelések hőmérsékletének emelése a biológiai lebonthatóság és a metántermelés növekedéséhez vezet, azonban a zárt rendszerben végzett a 150°C feletti termikus előkezelések esetében már némi biológiai bonthatóság csökkenést tapasztaltak (Bougrier et al., 2007). A hagyományos, konvektív hőkezelésekkel

összehasonlítva a mikrohullámú kezelések különösen a vízdoldható fehérjetartalom növekedést okoznak (kommunális szennyvíziszapnál a konvekciós hőkezeléssel elérhető vízdoldható fehérjetartalom értékéhez képest kb. 230%-os növekedés). Az egyes összetevők vízdoldhatóságának növekedése a biogáztermelődés 4-14%-os növekedését okozták még az egyébként biológiailag jól bontható, magas szerves anyag tartalmú kommunális szennyvíziszap esetében is. (Eskicioglu et al., 2007).

Anyag és módszer

A kísérleteink során tejipari szennyvíz kezelésénél keletkező szennyvíziszapot vizsgáltunk, amely a Sole-Mizo Hungária Zrt. szegedi telephelyéről származott. A szennyvíziszap a keletkező szennyvíznek mechanikai és fizikai-kémiai tisztítása során keletkező szilárd fázisa, amelynek átlagos nedvességtartalma 58,2 tömeg %.

A mikrohullámú előkezeléseket Labotron 500 típusú professzionális mikrohullámú berendezéssel végeztük. A készülékben található magnetron 2,45 GHz frekvencián és 250W, illetve 500W teljesítményen üzemeltethető. A fajlagos mikrohullámú kezelési teljesítményszinteket a magnetron névleges teljesítménye és a kezelt minta tömegének arányaként adtuk meg.

A biogáztermelődés vizsgálatánál a szennyvíziszap minták beoltására a Hódmezővásárhelyi Városi Szennyvíztisztító üzem biogáz reaktorából származó anaerob iszapot használtuk, az előzetes kísérletek tapasztalatai alapján 10 m/m % koncentrációban (Beszedes et al., 2007). A kezelések, és a beoltások után az optimális gázkihozatal érdekében a minták pH-ját 0,1n HCl-oldattal 7,2 értékre, a szárazanyag tartalmat 6 m/m%-ra állítottuk be. A biogáz hozam mérésére BOI OxiTop PM típusú 12 férőhelyes palackos fermentor egységet használtunk, a fermentálási hőmérséklet 40°C volt. A keletkező biogáz összetételének meghatározása céljából párhuzamos méréseket végeztünk, ahol az egyik palack szén-dioxidtartalmát KOH oldattal megkötöttük, így a metántartalom, előzetes gázkromatográfiás elemzések alapján történő kalibrációt követően, becsülhetővé vált.

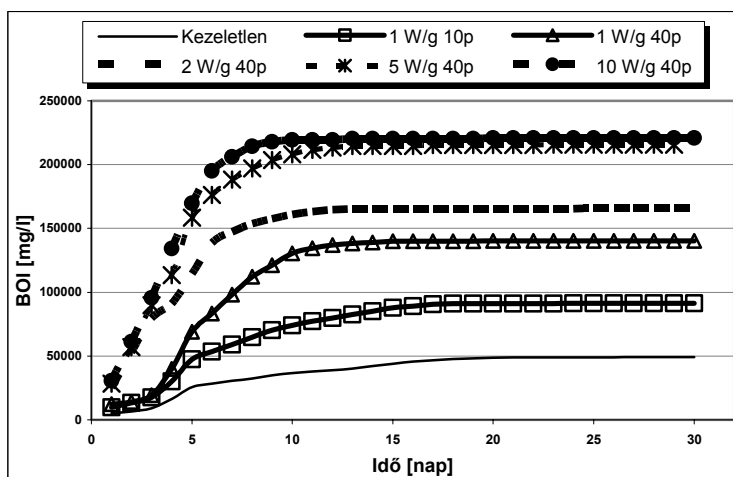
A kezelések energiahatékonyságának becslésénél az anaerob fermentáció során a kezelések hatására keletkező metántöbblet fűtőértékéből levontuk a mikrohullámú kezelésekhez felhasznált, a magnetron által az elektromos hálózathoz felvett teljesítményt.

$$\Delta E = V_{\text{metán}} \times c_{\text{égéshő}_{(\text{metán})}} - P_{\text{magnetron}} \times \tau_{\text{kezelés}}$$

A biológiai oxigénigény (BOI) mérést egy respirometriás elven alapuló mérőegységgel (Lovibond BOI OxiDirect) végeztük 20°C-os hőmérsékleten, a nitrifikációt gátolva. A szervesanyag tartalom jellemzésére a kémiai oxigénigényt (TCOD) egy COD PC Checkit típusú fotométerrel, kálium-bikromátos teszt-küveték segítségével mértük 3 óras, 180°C-os előroncsolást követően. A vízdoldható szervesanyag tartalom (SCOD) meghatározásához a roncsolás előtt 5000 1/min fordulatszám (8500 g) 10 percig centrifugált iszapminták felülúszóját használtuk.

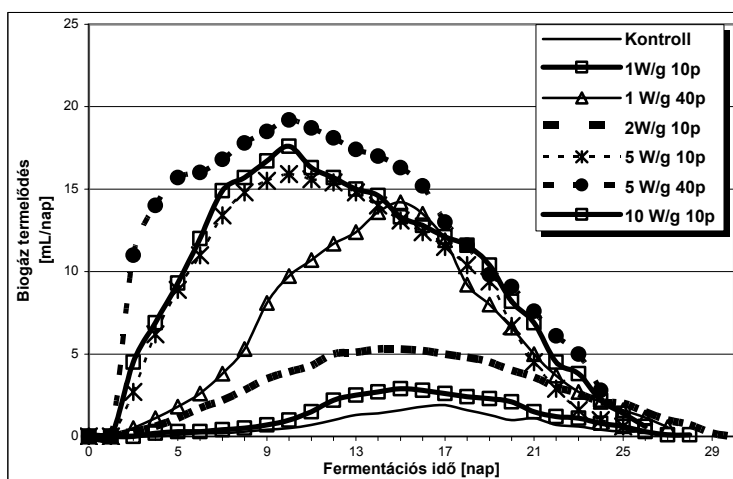
Eredmények és értékelésük

A mikrohullámú előkezelések hatását a vizsgálataink első felében az aerob lebonthatóságot jellemző biológiai oxigénigény (BOI) meghatározásával végeztük. A mikroorganizmusok oxigénfogyasztásával arányos szerves anyag tartalom időbeni változását leíró görbék adaptációs szakasza, valamint a fermentációs idő végére beálló BOI értékek, az iszapok biológiailag bonthatóságát jellemzik. A kísérleteink néhány jellemző eredményét mutatjuk be az 1. ábrán. A mérési eredményeink alapján látható, hogy a mikrohullámú kezelések jelentősen (teljesítményszinttől függően 50-280%-ban) növelik a mikroorganizmusok által lebontható vegyületek mennyiségét, valamint a kezelések hatására, a teljesítményszint növelésével fokozódó mértékben, lerövidítik az adaptációs szakaszt.



1. ábra: A mikrohullámú előkezelések biológiai lebonthatóságra gyakorolt hatása

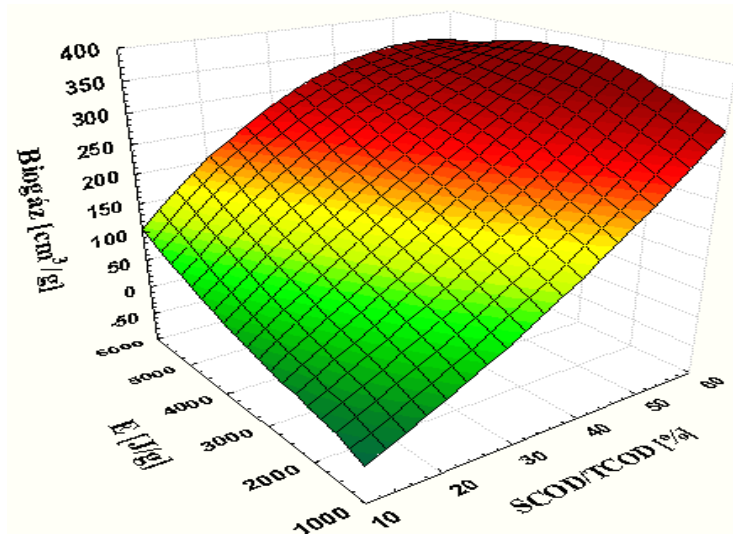
Az anaerob biológiai lebonthatóság változásának jellemzésére a biogáztermelés időbeni lefolyását vizsgáltuk. A mikrohullámú előkezelések hatásának vizsgálatánál a mérési eredményeink alapján egyértelműen látszik, hogy a besugárzás hatására a biogázhozam fokozódik (5 és 10 W/g kezeléseknél akár 400-500%-os növekedés), és a növekvő kezelési teljesítményszintek esetében a biogáz termelésének maximuma a fermentációs időszak korábbi időpontja felé tolódik (2. ábra). Mind a keletkező biogáz mennyiségének növekedése, mind a termelődő gázmennyiség maximumának korábbi elérése a biológiai lebonthatóság növekedésével magyarázható.



2. ábra: A biogáztermelés mikrohullámú előkezelések hatására bekövetkező változása

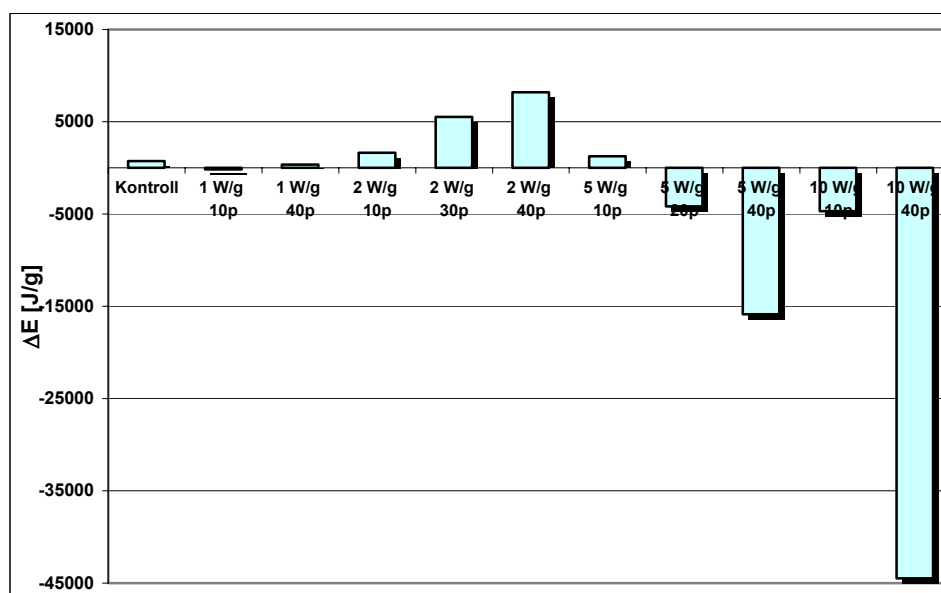
A biológiai bonthatóság és a biogázhozam növekedésének hátterét vizsgálva mérésekkel meghatároztuk a szervesanyag tartalomnak a mikrohullámú kezelések hatására bekövetkező vízdíszíthatósági változását is, amelyet a SCOD/TCOD hányadossal jellemeztünk. A mikrohullámú kezelések során bevitt energia nagyságának növelése a vízdíszítható szervesanyag tartalom értékének növekedését okozza, amelyből következően a biogázhozam is fokozódik (3. ábra). Az általunk vizsgált teljesítményszintek esetében a vízdíszíthatóság, és ezáltal a fajlagos biogáz képződés, tehát a kezelések során mikrohullámmal bevitt energia

(teljesítményszint×idő) által determinált. A folyamatparaméterek optimumának megállapításához azonban még további mérések szükségesek.



3. ábra: A biogáztermelés, a kezelésekkel az anyagba bevitt energia (E) és a szerves anyagtartalom vízoldhatóságának (SCOD/TCOD) kapcsolata

Mivel a célunk a biogáz képződés, vagyis egy energiahordozó képződésének vizsgálata volt, így az energiafelhasználással járó kezelések energiahatékonyágát (ΔE) is jellemeztük.



4. ábra: A mikrohullámú előkezelések energiahatékonyága

A szennyvíziszapok kezelésénél az anyaggal közölt energia nagyságának növelése egy határig emelte a képződő biogáz mennyiségét, de a növekvő bevitt energiamennyiség nem arányos a biológiailag bontható vegyületek mennyiségének növekedésével, illetve a vízoldhatóságuk változásával, mert a fokozatosan növekvő teljesítmény esetében telítési értékeket tapasztaltunk (1, 3. ábra).

Energiahatékonyági szempontból a kontrollminta metántermelése által képviselt energiamennyiséghez képest a 2 W/g-os 30-40 perces mikrohullámú előkezelések hoztak jelentősebb energiátöbbletet.

Összefoglalás

A kísérleteink során a mikrohullámú előkezeléseknek a szerves vegyületek biológiai bonthatóságára és a szennyvíziszapok biogáz termelésére gyakorolt hatását vizsgáltuk. A mérési eredményeink alapján látható, hogy a mikrohullámú besugárzás a vegyületek vízdoldhatóságát fokozza, ezáltal a biológiai lebonthatóság és a biogáz termelődés fokozódik. Energiahatékonysági szempontokból, az alacsonyabb teljesítményszinteken végzett hosszabb idejű mikrohullámú előkezelések (2 w/g 30-40 perc) voltak kedvezőbbek.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak a támogatásért a RET-07/2005.1.1 pályázati programnak.

Irodalomjegyzék

- Beszédes S., Kertész Sz., László Zs., Gécz G., Hodúr C., Szabó G. (2007): Sewage sludge treatment by microwave energy. *Proceedings of 5th International Congress on Food Technology*, Thessaloniki, 2007. Volume 3. pp. 441-446.
- Bougrier, C., Delgenes J. P., Carrere H. (2007): Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 139, pp. 236-244.
- Eskicioglu, C., Kennedy K., J., Droste R. L. (2006): Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment. *Water Research*, Vol. 40, pp. 3725-3736.
- Eskicioglu, C., Terzian N., Kennedy K., J., Droste, R., L., Hamoda M. (2007): Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Research*, Vol. 41, pp. 2457-2466.
- Hong, M., Park, J. K., Lee, Y. O. (2004): Mechanisms of microwave irradiation involved in the destruction of fecal coliforms from biosolids. *Water Research*, Vol. 38, pp. 1615-1625.
- Neyens E., Baeyens J. (2003): A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 51-67.
- Neyens E., Baeyens J., Dewil R., De-Heyder, B. (2004): Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 106B, pp. 83-92.
- Stasta, P., Boran, J., Bebar, L., Stehlik, P., Oral, J. (2006): Thermal processing of sewage sludge. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 26, pp. 1420-1426.
- Wojciechowska, E. (2005): Application of microwaves for sewage sludge conditioning. *Water Research*, Vol. 39, pp. 4749-4754.