

Dobiszap mint tejipari melléktermék anaerob rothaszthatóságának vizsgálata biogáz előállítására céljából

Testing of Application of Bactodugate (Dairy by-product) in Anaerobic Digestion to Generate Biogas

Examinarea aplicabilității bactofugatului de lapte ca substrat pentru digestia anaerobă cu scopul producerii biogazului

GYENGE László¹, JAKAB Ervin¹, KELEMEN Edmond², RÁDULY Botond²,
LÁNYI Szabolcs^{1,2}, ÁBRAHÁM Beáta²

¹Bukaresti Műszaki Egyetem, Alkalmazott Kémia és Anyagtudományok Kar,
RO-060042, Bukarest, Splaiul Independenței 313, tel. 4021-402 96 24, fax 4021-402 39 34,
gyengelaszlo@sapientia.sicilorum.ro, www.upb.ro

²Sapientia EMTE, Műszaki és Társadalomtudományi Kar, Biomérnöki Tanszék, Csíkszereda,
RO-530104, Szabadság tér 1, tel. 40-266-31 71 21, fax 40-266-37 20 99, http://mttk.csik.sapientia.ro

ABSTRACT

During our research we have investigated the applicability of the use of dairy by-product (bactofugate) as substrate for anaerobic digestion at mesophilic temperature. Fermented anaerobic sludge obtained from the effluent of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor was used as inoculum. During one week-long batch digestion of biomass we measured daily the volume of the generated biogas and its methane concentration. Furthermore we measured the initial and final chemical oxygen demand (COD) of the biomass. As result 320 mL CH₄/g COD specific methane yield was achieved. The results demonstrate that the bactofugate represents a suitable substrate to biogas generation by anaerobic digestion.

ÖSSZEFOGLALÓ

Kutatásunk során tejipari melléktermék (dobiszap) anaerob rothasztásban szubsztrátumként való felhasználásának alkalmazhatóságát vizsgáltuk mezofil hőmérsékleten. Ennek megvalósítása érdekében feláramló anaerob iszapréteges szennyvíztisztítóból származó rothasztott iszapot alkalmaztunk inokulumként. A szakaszos üzemeltetésű reaktorokban 1 hétig tartó biomassza rothasztása során naponta mértük a keletkezett biogáz térfogatát és ennek metánkoncentrációját, ill. a biomassza kezdeti és rothasztás utáni kémiai oxigénigényét (KOI). A dobiszap anaerob rothasztása során 320 mL CH₄/g KOI specifikus metánhozamot érünk el. Eredményeinkből megállapítható, hogy a dobiszap, mint szubsztrátum alkalmas anaerob rothasztással végzett biogáz termelésére.

Kulcsszavak: biogáz, dobiszap, anaerob rothasztás, specifikus metánhozam, kémiai oxigénigény.

Rövidítések jegyzéke

KOI - kémiai oxigénigény [mg O₂/L];

UASB - feláramló anaerob iszapréteges szennyvíztisztító reaktor;

TCD - hővezető detektor;

$\eta_{\text{biogáz}}^{\text{átlag,napi}}$ - átlag napi biogáz hozam, [mL/L biomassza];

$\eta_{\text{biogáz}}^{\text{szórás,napi}}$ - napi biogázhozam szórása, [mL/L biomassza];

$\eta_{\text{biogáz}}^{\text{átlag,kum}}$ - kumulatív biogáz hozam, [mL/L biomassza];

$C_{\text{CH}_4}^{\text{átlag,biog.}}$ - biogáz metánkoncentrációja, [%];

$\eta_{\text{CH}_4}^{\text{átlag,napi}}$ - átlag napi metánhozam, [mL/L biomassza];

$\eta_{\text{CH}_4}^{\text{szórás,napi}}$ - napi metánhozam szórása, [mL/L biomassza];

$\eta_{\text{CH}_4}^{\text{átlag,kum}}$ - kumulatív metánhozam, [mL/L biomassza].

1. BEVEZETŐ

A környezeti elemek szennyezése a világ minden táján folyamatosan növekszik. A fő szennyező források az ipar, a mezőgazdaság, valamint a városi tevékenység. A különböző országok kormányai, ipari üzemek vezetői egyre inkább tudatában vannak ezen problémának, így támogatják olyan új technológiák kifejlesztését, melyek segítségével hatékonyan és gazdaságosan lehet eltávolítani a káros anyagokat környezetünkől [1], [2]. Az egyik kiváló technológia, mellyel sikeresen lehet kezelni a szennyezések szerves frakcióját, az anaerob rothasztás. Ezen eljárás ugyan nem alkalmas arra, hogy a melléktermékek és hulladékok képződését megakadályozza, de azok szervesanyag-tartalmának csökkentése mellett biogáz, mint „zöld energia” előállítására is lehetőséget nyújt [3]. Ily módon a környezetre káros anyag felhasználásával számunkra fontos produktum, biogáz (energiahordozó) nyerhető [4]. A biogáz szerves anyagok baktériumok által anaerob körülmények között történő lebontása során képződő gázelegy. Megközelítőleg 45-70% metánt, 30-55% szén-dioxidot, valamint kis mennyiségű nitrogént, hidrogént, kénhidrogént és egyéb gázokat tartalmaz [2], [5].

A tejipar egyik fő mellékterméke a dobiszap, amely a nyers tej fölözése és tisztító centrifugálása (baktófugálása) során keletkezik. Ez a melléktermék igen veszélyes, ha kezeletlenül kerül vissza a természetbe, hisz rengeteg mikroorganizmust és más szennyeződést tartalmaz. Mivel a tej baktófugálása során a dobiszap a tisztítandó tej mennyiségének 0,1%-át teszi ki, így egy átlagos kapacitású tejfeldolgozó üzem éves szinten igen nagy mennyiségű dobiszapot képes termelni. Példaként tekintve egy átlagban napi 50 000 L tejet feldolgozó üzem esetén évi 18 tonna dobiszap gyűlik össze [6], [7]. Manapság ezt a számottevő mennyiségű szerves anyagokat tartalmazó mellékterméket megfelelő sterilizálás után, takarmányként hasznosítják. Ez az eljárás igen energiagényes folyamat [6].

E hagyományos eljárással szemben a magas szervesanyag-tartalmú tejipari hulladék, a dobiszap anaerob rothasztása alternatív felhasználási eljárást nyújthat, mely során a felszabaduló biogáz elégetése során hozzájárulhat a tejfeldolgozó hőenergia-szükséglete egy részének a biztosításában. Továbbá, ezáltal kiváltható a dobiszap sterilizálására fordított számottevő energiamentesség is.

Ebből adódóan kutatásunk céljaként a dobiszap anaerob rothasztásban szubsztrátumként való felhasználásának alkalmazhatóságát tűztük ki célul, továbbá szakaszos rothasztási kísérletekben meghatározni kívánjuk a dobiszap specifikus metánhozamát is.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

Szubsztrátum és inokulum jellemzése

Rothasztási kísérleteinkben szubsztrátumként tejipari mellékterméket, dobiszapot használtunk, melyet a csíkszeredai tejfeldolgozó üzemből (S.C. Lactate Harghita S.A.) szereztünk be. A dobiszapot felhasználásig 4°C-on tároltuk.

Oltóanyagként a Csíkszeredai Sörgyár (Heineken Romania S.A.) feláramló anaerob iszapréteges szennyvíztisztító (UASB) reaktorából származó granulált típusú rothasztott iszapot használtuk, melyet felhasználás előtt 14 napig 37°C-on tároltunk. Ezen, az úgynevezett „éhező időszak” alatt, az inokulumban esetlegesen visszamaradt szubsztrátum döntő többsége biogázzá alakult, ezáltal minimálisra kívántuk csökkenteni az inokulum metánpotenciálját.

Az inokulum és a szubsztrátum szárazanyag-tartalmának meghatározására az irodalomban leírt standard eljárást alkalmaztuk [8].

Az inokulum és a dobiszap kémiai oxigénigényének (KOI) meghatározására a klasszikus, káliumdikromátos „open reflux” eljárást alkalmaztuk [8]. A kémiai oxigénigény a szervesanyag-tartalom indirekt módon való kifejezésére szolgáló mutató, ami lényegében az egységnyi térfogatú mintában található szerves anyag kémiai oxidációjára felhasznált oxigén-mennyiséget jelöli. A rothasztási kísérlet befejeztével is megmértük a biomassza KOI értékét, melyet összehasonlítva a kezdeti biomassza KOI értékével, becslést tudunk mondani az eltávolított szervesanyag-tartalomra.

Rothasztási kísérlet előkészítése

A biogázfejlesztésére alkalmas biomassza előkészítésére az inokulum és szubsztrát keverékét használtuk. Mivel a dobiszap szárazanyag-tartalma 5,6%-os, míg a inokulumé 9,7%-os volt, ez utóbbit is 5,6%-ra hígítottuk desztillált vízzel. A biomassza összeállítása során a szubsztrát és az inokulum 1:1 arányú keverékét (szárazanyag-tartalomra számolva) készítettük el. A keverék összeállítása után a biomassza pH-ját 7,5-ös értékre állítottuk be. Erre azért volt szükség, hogy biztosítsuk a anaerob rothasztásban résztvevő mikroorganizmusok számára az optimális kémhatást. Az 1,1 L térfogatú biomassza rothasztását mezofil hőmérsékleten, 37°C-ra beállított inkubátorban, 1,2 L térfogatú reaktorokban végeztük két párhuzamban, 7 napig. Vak próbaként csak inokulumot tartalmazó reaktort is előkészítettünk. E vak próba során termelt biogáz mennyiséget

kivontuk az éles minták biogáz hozamaiból. A reaktorok lezárása előtt ezeket nitrogéngáz befűvással oxigénmentesítettük. A reaktorok kevertetését manuálisan oldottuk meg, melyet napi 2-3 alkalommal végeztünk. A termelt biogázt, a reaktort lezáró gumidugóba helyezett szilikoncsőn keresztül vezetjük el, melynek térfogatát és metántartalmát napi rendszerességgel monitorizáltuk, az alábbiakban ismertetett módszerek segítségével.

Fejlődött biogáz jellemzése

A rothasztás során fejlődött biogáz térfogatát és összetételét naponta mértük. A termelt biogáz térfogatának mérésére a Walker és mtsai. [9] által leírt módszert alkalmaztuk. A módszer lényege abból áll, hogy egy savas kémhatású, desztillált vízzel (pH=2) feltöltött, felfordított helyzetű mérőhengerben mértük a termelt biogáz által kiszorított térfogatot. A mért biogáz térfogatát hőmérséklet függvényében korrigáltuk normál körülményekre (0°C, 101325 Pa).

A biogáz metántartalmát hővezető detektorral (TCD) felszerelt HP 5890 Series II típusú gázkromatográfval határoztuk meg. Az alkalmazott kapilláris cső típusa: Mol Sieve 5A PLOT (Supelco). Vívógázként analitikai minőségű nitrogént alkalmaztunk. Az alkalmazott injektor-, detektor- és kemencehőmérséklet sorban a következők voltak: 120°C, 120°C ill. 80°C. A gázkromatográfot biogáz metántartalmának meghatározása előtt analitikai minőségű metánnal és széndioxiddal kalibráltuk. Injektorként Hamilton GasTight 250 µL típusú fecskendővel végeztük. E vizsgálat elvégzéséhez 100 µL térfogatú biogázt fecskendeztünk az injektorba.

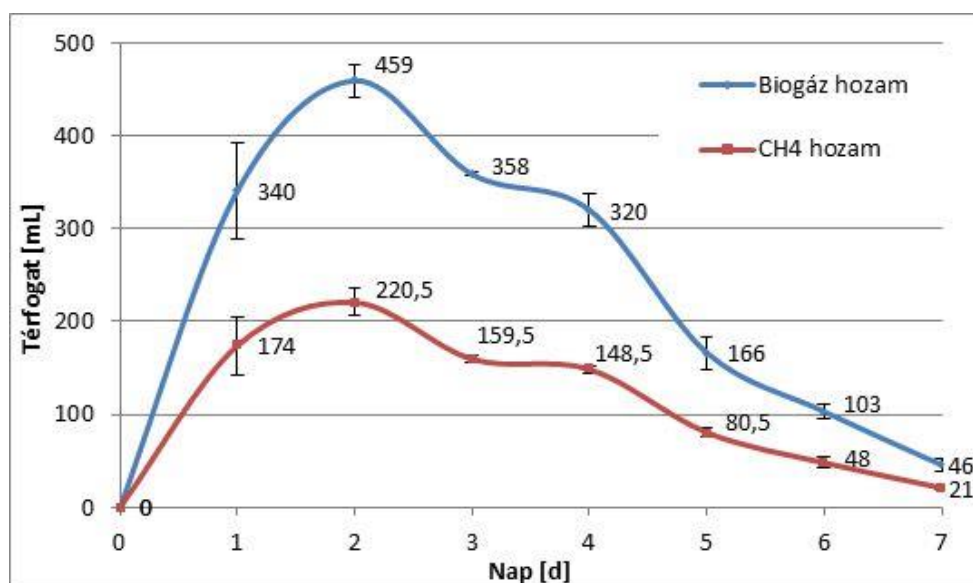
3. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

A dobiszap anaerob rothasztása során keletkezett biogáz- ill. CH₄-mennyiségeket 1 L biomasszára számolva az 1. táblázat és az 1. ábra foglalja össze. A táblázatban szereplő adatokat szemügyre véve látható, hogy az egy hétig tartó rothasztási periódus utolsó két napján a termelt biogáz ill. metán mennyisége nagyon lecsökkent. A csökkenés mértéke hasonló volt mindkét fermentor esetén, amit a szórás értékek is megerősítenek ($\eta_{biogáz}^{szórás,napi}$, ill. $\eta_{CH_4}^{szórás,napi}$). Ez arra utal, hogy az általunk megválasztott körülmények között a dobiszap anaerob fermentációban lebontható szervesanyag-tartalmának túlnyomó többsége feltehetőleg már biogázzá alakult és így a szakaszos rothasztás időtartamának megválasztott 1 hét elegendő volt.

1. táblázat. Átlagos napi ill. kumulatív biogáz- és metánhozamok 1 L biomasszára kifejezve

Napok	$\eta_{biogáz}^{átlag,napi}$ [mL]	$\eta_{biogáz}^{szórás,napi}$ [mL]	$\eta_{biogáz}^{átlag,kum}$ [mL]	$C_{CH_4}^{átlag,biog.}$ [%]	$\eta_{CH_4}^{átlag,napi}$ [mL]	$\eta_{CH_4}^{szórás,napi}$ [mL]	$\eta_{CH_4}^{átlag,kum}$ [mL]
0	0	0	0	0	0	0	0
1	310	47	310	51	158	28	158
2	417	16	727	48	200	13	358
3	326	2	1053	45	145	3	503
4	291	15	1344	47	135	3	638
5	151	16	1495	49	73	4	712
6	94	7	1589	47	44	5	755
7	42	6	1630	46	19	3	774

A termelt biogáz metántartalma a rothasztás egész időtartama alatt 47% körül mozgott mindkét reaktor esetén, ami megfelel a kommunális iszap rothasztásából származó biogáz CH₄-tartalmának [5].



1. ábra

Napi biogáz- és metánhozamok alakulása a rothasztás során 1 L biomasszára kifejezve

A rothasztandó dobiszap és inokulum ill. a rothasztott biomassza mért KOI értékeit a 2. táblázat tartalmazza. A dobiszap és inokulum szárazanyagban kifejezve 1:1 arányú keveréke képezte magát a biomasszát, amit az előbbieken leírt körülmények között rothasztottunk. A táblázatból látható, hogy a rothasztani kívánt biomassza KOI értéke az 1 héti tartó rothasztást követően 2418,16 mg O₂/L értékkel csökkent.

Az anaerob rothasztás során a KOI állandó, megmaradó mennyiség. Továbbá, tudva azt, hogy az anaerob fermentáció során - mint azt a neve is mutatja - nem történik oxidáció, az anaerob fermentorba érkező anyagok KOI mennyiségének, azonosnak kell lennie az abból kilépő anyagok KOI mennyiségével. Ebből következik, hogy a rothasztást követően biomasszából távozó KOI mennyiségének a felszabaduló biogáz KOI egyenértékének kell lennie. Mivel a CO₂ KOI értéke 0, csakis a CH₄ KOI-ja képezheti az eltávolított KOI mennyiségét. Ismerve a CH₄ KOI egyenértékét (1 Nm³ CH₄-nak megfelel 2,857 kg KOI egyenérték[3]), a rothasztás során biomasszából távozó KOI mennyiségét (2. táblázat) és a keletkezett CH₄-mennyiségét (1. táblázat), össze tudjuk hasonlítani a rothasztás során keletkezett CH₄-mennyiséget, a biomasszából távozó KOI egyenértéknek megfelelő elméleti CH₄-mennyiséggel [3]. Az eltérés mértékéből viszont meg tudjuk határozni az esetleges veszteséget.

2. táblázat. A biomassza mért kémiai oxigénigény értékei

Biomassza	Komponens	Komponens KOI [mg O ₂ /L]	Komponens KOI (átlag) [mg O ₂ /L]	Biomassza KOI (átlag) [mg O ₂ /L]
Rothasztás előtti biomassza	Dobiszap	56458,83	54805,76	48726,89
		53152,68		
	Inokulum	41638,61	42648,03	
		43657,45		
Rothasztás utáni biomassza	Dobiszap + Inokulum	45388,89	46308,73	
		47228,57		
Biomassza KOI fogyása		2418,16		

A fentebb említett CH₄-KOI-egyenérték összefüggésből kiindulva a kísérlet végén 1 L biomasszára mért KOI fogyás mértéke (2418,16 mg O₂/L) az általunk gyakorlatban mért CH₄-mennyiség (775 mL) helyett 846 mL-nek felelne meg. Ez azt jelenti, hogy a gyakorlatilag mért kumulatív CH₄-mennyiség, 2213 mg O₂/L KOI mennyiségnek felelne meg. Tehát 8,5%-al kevesebb CH₄-t termeltünk gyakorlatban, mint amennyi vár-

ható lett volna a biomassza mért KOI-fogyásából számolva. Ez az alacsony érték arra utal, hogy az általunk biogáz térfogatának megállapítására alkalmazott módszerünk megfelelőnek mondható.

Az irodalomban talált hasonló, más szubsztrátumok rothasztása esetén termelt CH₄-mennyiségekkel való könnyebb összehasonlítása végett, az 1 L biomassza által termelt CH₄-mennyiség kifejezése helyett, a termelt CH₄-mennyiséget célszerű a biomassza rothasztás után tapasztalt szervesanyag-fogyásához vagy KOI-fogyásához viszonyítva kifejezni. Ez az úgynevezett specifikus metánhozam. Esetünkben ez az érték 320 mL CH₄/g KOI értéknek felel meg. Ez a CH₄-mennyiség több esetben jobb értéknek mondható más élelmiszeripari hulladékok anaerob rothasztása során felszabaduló metán mennyiségénél [10].

KÖVETKEZTETÉSEK

Következtetésként elmondhatjuk, hogy a dobiszap - mint tejipari hulladék - alkalmas anaerob rothasztásra és biogáz termelésére. Fontos azonban megjegyezni, hogy a dobiszap ipari szintű biogáz termelésre való hasznosítása előtt további laboratóriumi kísérletekre van szükség, mely során a folyamat optimalizálása mellett (pl. rothasztási hőmérséklet, pH-szabályozás, kevertetés stb.) léptéknövelő rothasztási kísérletekre és a folyamatos üzemeltetésű reaktorokban való rothasztási kísérletekre is szükségünk van. Kutatásunk következő lépéseként a dobiszap rothasztási körülményeinek optimalizálását tűztük ki célul.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetünket fejezzük ki a „Sectoral Operational Programme Human Resources Development 2007-2013 of the Romanian Ministry of Labour, Family and Social Protection through the Financial Agreement POSDRU/6/1.5/S/19” programnak az anyagiak biztosításáért. Továbbá köszönjük a *BIBIRC* Biokémiai és Biotechnológiai Kutatóközpont által nyújtott segítséget, mely nélkül nem jöhetett volna létre e kutatómunka.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1]. H.-J. Jördening, J. Winter (eds.), *Environmental Biotechnology: Concepts and Applications*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2005.
- [2]. D. Deublein, A. Steinhauser (eds.), *Biogas from Waste and Renewable Resources - An Introduction*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011.
- [3]. Á. Kárpáti, (szerk.), *A szennyvíztisztítás alapjai*, Nyugat-magyarországi Egyetem, Veszprém, 2007.
- [4]. G. Bitton, *Anaerobic digestion of wastewater and biosolids*, in G. Bitton, (ed.): *Wastewater Microbiology*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [5]. A. Bai, (szerk.), *A biogáz*, Budapest, Grafika Press, 2007.
- [6]. J. Csapó, Zs. Csapó-Kiss: *Tej és tejtermékek a táplálkozásban*, Mezőgazda kiadó, Budapest, 2002.
- [7]. Á. Kárpáti (szerk.), *A tejfeldolgozás szennyvízei és tisztításuk*, Veszprémi Egyetem, Veszprém, 1997.
- [8]. L. Clescerl, A. Greenberg, A. Eaton, (eds.), *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, vol. 20, APHA, 1999.
- [9]. M. Walker, Y. Zhang, S. Heaven, C. Banks, *Potential errors in the quantitative evaluation of biogas production in anaerobic digestion processes*, *Bioresource Technology*, 2009, 100 (24), 6339-6346.
- [10]. [M. Drennan, *A study of high solids anaerobic digestion of Bucknell University food waste followed by aerobic curing*, Thesis, Bucknell University, Lewisburg, 2011.