

## DIELEKTROMOS MÉRÉSEK ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI BIOMASSZA-HASZNOSÍTÁSI ELJÁRÁSOKBAN

Jákói Zoltán<sup>1,2</sup>, Hodúr Cecília<sup>1</sup>, Beszédes Sándor<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Biológiai Rendszerek Műszaki Intézete, 6725 Szeged, Moszkvai krt. 9

<sup>2</sup>Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Környezettudományi Doktori Iskola, 6720 Szeged, Dugonics tér 13

### BEVEZETÉS

Napjainkban az egyre hangsúlyosabbá váló népességnövekedés, globalizáció és iparosodás miatt elengedhetlenné vált, hogy a különböző iparágak, szektorok és szolgáltatások folyamatosan növekvő energiaigényeit megfelelően kielégítsük. A fosszilis energiahordozók mennyisége véges, gazdaságos kitermelésük egyre nehezebben fenntartható, így a globális energetikai stabilitás megőrzéséhez és nem utolsósorban a környezet védelme érdekében szükséges az alternatív energiaforrásokban rejlő lehetőségek kiaknázása.

A megújuló energiaforrások halmazán belül egy igen ígéretes alternatívának tekintjük a különféle biológiai anyagok energetikai célzatú felhasználását. A biomassza a világ negyedik legnagyobb energiaforrása; világviszonylatban a felhasznált energia kb. 14%-át jelenti, hasznosítása pedig CO<sub>2</sub>-semlegesnek tekinthető [1]. Mivel a biomassza, mint biológiai anyagok és szervezetek összessége, rendkívül heterogén összetételű, így számos feldolgozási és hasznosítási módszere és technológiája ismert. A különböző lágylő- és fás szárú növényi melléktermékekből és hulladékokból többek között bioetanol és különféle szerves savak [2], az olajban gazdag növényekből biodízel [3], a feldolgozó iparokból származó biológiai eredetű szennyvizekből és iszapokból pedig biogáz termelhető a megfelelő kezelési és hasznosítási technológiák segítségével [4].

A különböző biológiai anyagok és rendszerek dielektromos tulajdonságait már évtizedek óta vizsgálják abból a célból, hogy a mérési eredmények alapján lehetővé váljon a biomassza hasznosításban szerepet játszó különféle, rádió- és mikrohullámú frekvencián üzemelő feldolgozó- és kezelő berendezések tervezése, működésük energetikai optimalizálása. Az anyagok elektromágneses térrel való kölcsönhatásának leírására a dielektromos paraméterek szolgálnak. A komplex relatív permittivitás ( $\epsilon$ ) magában foglalja azokat a tényezőket, amelyek leírják az elektromágneses hullámok anyagon belüli viselkedését (visszaverődés, elnyelődés), illetve az elektromágneses hullám anyagon belüli elnyelődése során fellépő energiavesztéseket is:

$$\epsilon = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$$

$$\epsilon' \gg \epsilon''; i = \sqrt{-1}$$

Az  $\epsilon'$  dielektromos állandó megmutatja, hogy az elektromágneses térbe helyezett anyag mennyi elektromos energiát képes eltárolni, míg az  $\epsilon''$  veszteségi tényező az anyag disszipálóképességét jellemzi, vagyis hogy az eltárolt elektromos energia mekkora hányada alakul át hővé.

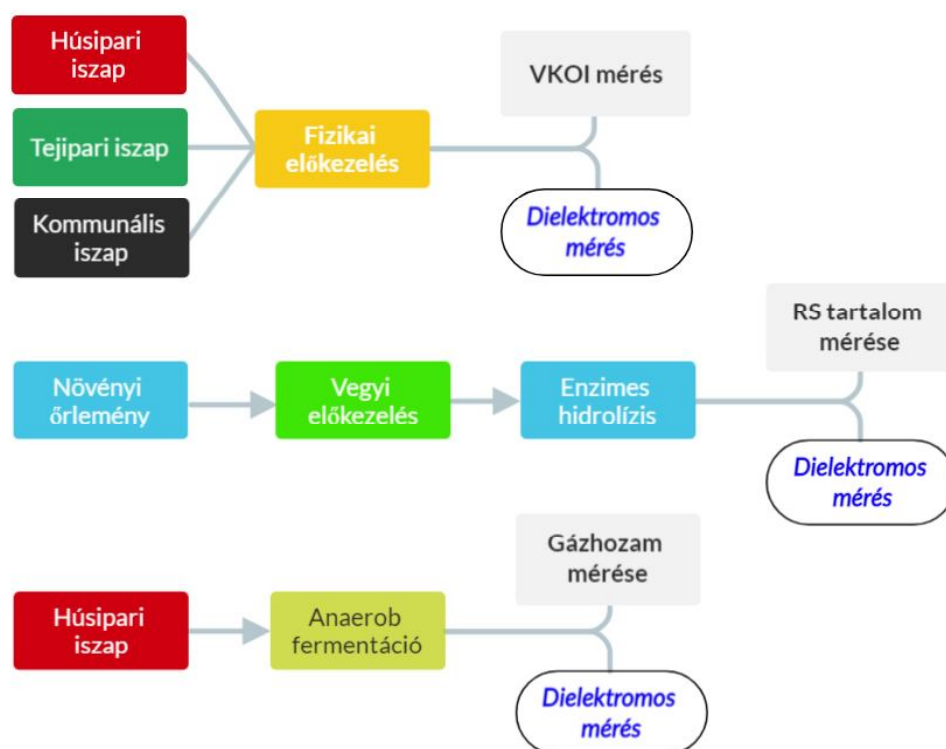
A különféle anyagok dielektromos viselkedése nagyon sok tényezőtől függ, és különösen érzékeny az anyagon vagy az adott rendszeren belül lezajló fizikai, kémiai és biológiai változásokra. Korábbi kutatási eredményeink alapján már igazoltuk, hogy a dielektromos mérési módszer alkalmas fermentációs folyamatok ellenőrzésére [5], szennyvizek oxidációs eljárásokon alapuló tisztításának nyomon követésére [6], illetve húsipari szennyvíziszapok dezintegrációs fokának meghatározására [7]. Mindezek alapján elmondható, hogy a dielektromos paraméterek mérése egy ígéretes, széles körűen

alkalmazható alternatívának tekinthető a különféle biotechnológiai folyamatok monitorozására, és segítségével kifejleszthetők olyan végpontjelzésre alkalmas módszerek, amelyekkel az egyes folyamatok hatékonysága meghatározhatóvá válik, ezáltal pedig lehetőséget biztosít a folyamatok optimalizálására, hatékonyságnövelésére is.

## CÉLKITŰZÉS

Kutatásaink jelenlegi fázisában a dielektromos mérési módszerek kiterjesztésére, alkalmazhatóságuk több, biomassza hasznosítási területen történő vizsgálatára helyeztük a hangsúlyt.

Többek között vizsgálni kívántuk, hogy a szennyvíziszap hasznosítás szempontjából kiemelkedően fontos vízoldható kémiai oxigénigény (VKOI), mint a biológiai hasznosítási eljárásokban a szubsztrát hozzáférhetőséggel összefüggő jellemző hogyan változik az egyes iszapkezelések hatására, és hogy ezek a változások összefüggést mutatnak-e a dielektromos viselkedéssel. Emellett azt is ellenőriztük, hogy a szennyvíziszap anaerob fermentációja, mint energetikai célú biológiai hasznosítási folyamat, nyomon követhető-e bizonyos dielektromos jellemzők mérésével. A kísérletek harmadik felében arra kerestük a választ, hogy növényi melléktermékek kémiai előkezelését követően, azok enzimes hidrolízise során a redukáló cukor (RS) kitermelés milyen ütemben zajlik, és hogy a redukáló cukor koncentrációban bekövetkező változások korrelálnak-e a hidrolizátum dielektromos paramétereivel.



1. ábra – A különböző vizsgálati irányok és kísérleti mérések

## ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

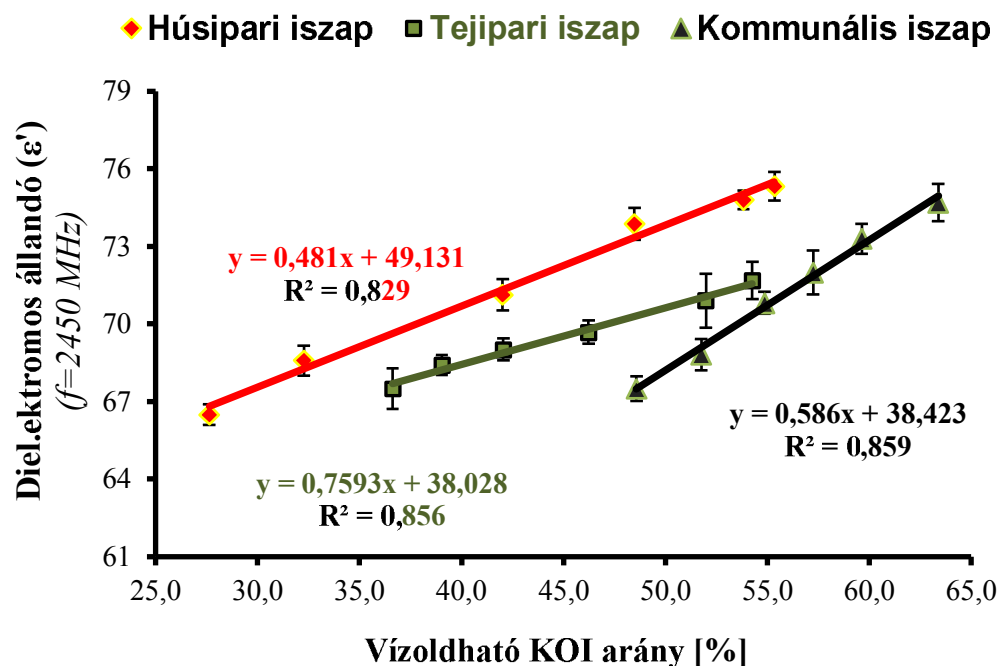
A VKOI mértékében bekövetkező változásokat három különböző iszapfajtánál vizsgáltuk, húsipari, tejipari, illetve kommunális eredetű sűrített iszap esetében. Az iszapmintákat rendre ugyanolyan előkezeléseknek vetettük alá, majd a kezeléseket követően a VKOI értékét standard dikromátos küvettateszt segítségével fotometriás módszerrel mértük a vizes fázisból. Ezt követően a minták dielektromos állandóját 2450 MHz-es frekvencián mértük SPEAG DAK 3.5 nyíltvégű koaxiális hullámvezetővel rendelkező dielektromos mérőszensor és egy Rhode&Schwarz ZVL-3 vektorhálózat-analizátor segítségével.

A biogázfermentációs folyamatnál húsipari szennyvíziszapot használtunk fel alapanyagként, az anaerob rothasztás mezofil körülmények között (38°C) zajlott. A fermentorokban keletkező abszolút nyomás értékeit automata manometrikus mérőfejekkel (Oxitop®-C) rögzítettük, a fermentációs közeg dielektromos jellemzőit pedig a kísérlet minden második napján, a már említett mérőberendezéssel vizsgáltuk a 300-900 MHz-es frekvenciaintervallumon.

Az enzimes cukrosítási folyamathoz Cobex® F12/30 kukoricacsutka-őrleményt alkalmaztunk ( $\bar{d} = 840 \mu\text{m}$ ,  $w\% = 7,3\%$ , cellulóztartalom = 32,1%) alapanyagként, a minták egyik részén lúgos vegyi előkezelést végezve tömény NaOH oldat segítségével. Az enzimes reakciót Novozyme® Cellic CTec2 enzimkomplexszel végeztük, állandó  $T = 40^\circ\text{C}$  hőmérsékleten, 7 napon keresztül. A keletkező redukálócukor-tartalmat DNSA-alapú spektrofotometriás módszerrel ellenőriztük. A minták dielektromos viselkedését 300 és 900 MHz-en, a hidrolízis során naponta vizsgáltuk.

## EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A kísérletek első részében három eltérő iszaptípuson végeztünk fizikai előkezeléseket többféle intenzitással, majd az egyes kezeléseket követően megmértük a minták VKOI tartalmát, illetőleg rögzített frekvencián ( $f = 2450 \text{ MHz}$ ) meghatároztuk a dielektromos állandó értékeit is. Az eredményeket a 2. ábra szemlélteti.

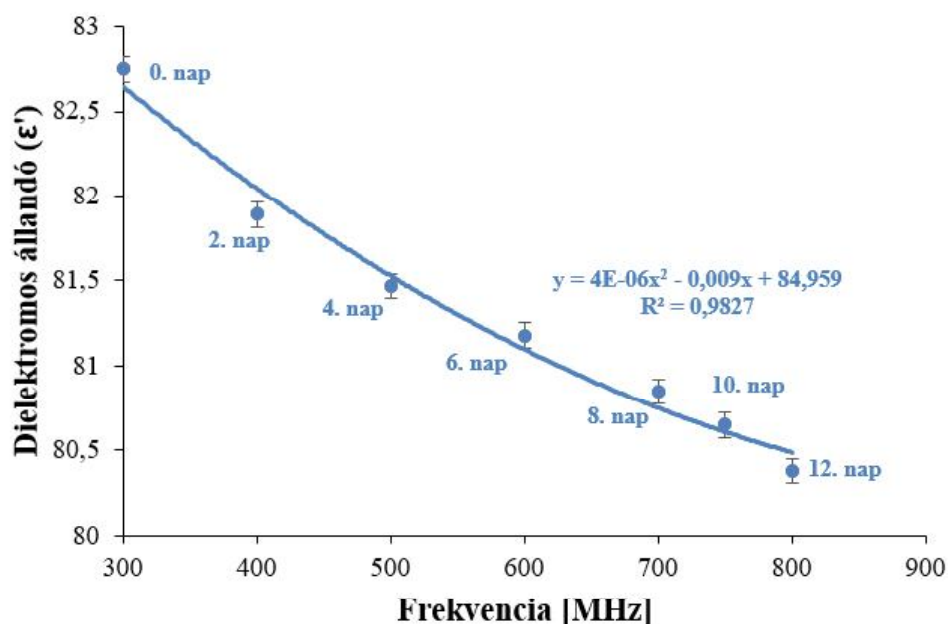


2. ábra – A vizoldható KOI arány és a dielektromos állandó összefüggései a vizsgált szennyvíziszap-típusoknál

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a különböző iszapfajták esetében az alkalmazott kezelések más mértékben módosították a vízdoldható KOI tartalmat, ami visszavezethető az iszapminták eltérő kezdeti összetételi arányaira (szerves, szervesanyag-tartalom, lebegőanyag-tartalom stb.). Ugyanakkor mindhárom iszaptípus esetén elmondható, hogy a kezelések hatására a VKOI értékeiben tendenciózus változás történt, a kezelések energiaintenzitásával arányosan a vízdoldható KOI frakció növekedett, vagyis az oldott fázisba jutott szerves anyagok mennyisége nőtt. Az egyes mintáknál meghatározott dielektromos állandó értékei a vízdoldható KOI arányával erős korrelációt mutatnak; a VKOI értékek növekedésével a dielektromos állandó értékei is egyre nagyobbak adódtak. Erre magyarázatot adhat, hogy a kezelés hatására, az iszappelyhek dezintegrációjával olyan szerves molekulák jutottak a vizes fázisba, amelyek a vizsgált mikrohullámú frekvencián jól gerjeszthetőek, ezáltal képesek az elektromos energia nagyobb mértékű elnyelésére.

A dielektromos állandó és a VKOI között fennálló szoros kapcsolat alapján kijelenthetjük, hogy a dielektromos mérési módszer segítségével az iszapminták kezelése, hasznosítása közben az oxidálható szervesanyag-tartalomról pontos információt nyerünk. Mivel a dielektromos mérési eljárás a standard KOI meghatározáshoz képest lényegesen gyorsabb, olcsóbb, és mindemellett roncsolásmentes is, így egy különösen ígéretes alternatívát jelenthet, amellyel a konvencionális szennyvíz-analitikai eljárások kiegészíthetők, illetőleg adott esetben kiválthatóak.

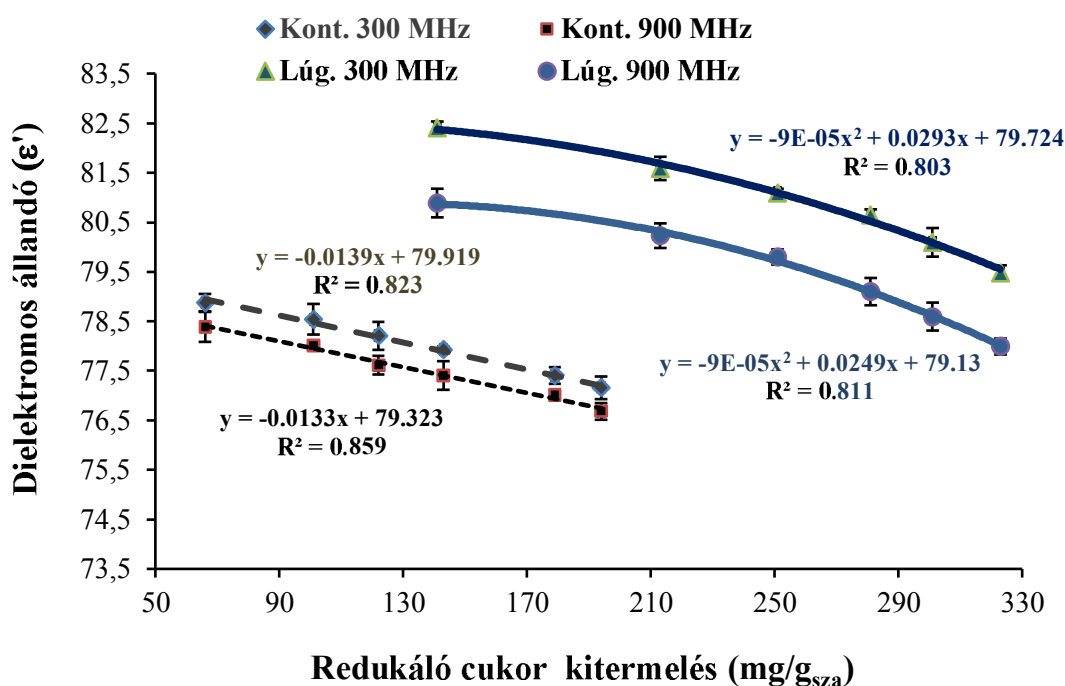
A húsipari szennyvíziszap anaerob fermentációjánál a rothasztási folyamat minden második napján ellenőriztük a fermentációs közeg dielektromos viselkedését a 300-900 MHz-es frekvenciasávon (a vizes rendszerekre általánosan jellemző gerjesztési és relaxációs frekvenciáknak megfelelően ez az intervallum az, ahol az egyes anyagok – rendszerek között a legélesebbek a különbségek dielektromos viselkedés szempontjából). Az adatok elemzésekor az adott fermentációs naphoz tartozó, a vizsgált frekvenciasávon a maximális dielektromos állandó értékeit, illetve az azokhoz tartozó frekvenciaértékeket hasonlítottuk össze (3. ábra).



3. ábra – A dielektromos állandó maximumának frekvenciafüggése a húsipari szennyvíziszap anaerob fermentációja során

Az eredmények alapján egyértelműen kijelenthető, hogy az anaerob rothasztási folyamat előrehaladtával a vizsgált frekvenciaintervallumon a dielektromos állandó maximuma egyre alacsonyabb értéket vesz fel, a maximumhoz tartozó frekvenciaérték pedig egyre magasabb lesz. A két változó között az összefüggést másodrendű polinommal közelítve a determinációs együttható megközelítőleg 0,98, vagyis egyértelműen megállapítható, hogy a két érték között szoros korreláció van. A fermentációs idő előrehaladtával a biogázhozam az anaerob rothasztásra jellemző három elkülöníthető fázis szerint változott (lag, log, stacioner), a stacioner periódus a 12. napnál következett be. A vizsgálati eredmények alapján tehát megállapíthatjuk, hogy amíg a rothasztáshoz alkalmazott alapanyagban jelentős biokémiai változások történnek, addig ezek a változások a dielektromos viselkedésben is megjelennek, vagyis a mérési módszer alkalmas arra, hogy az anaerob fermentáció egyes fázisait nyomon tudjuk követni.

A kísérletek harmadik részében kémiai előkezelésen átesett növényi alapanyag enzimes cukrosítását vizsgáltuk, és összefüggést próbáltunk keresni a hidrolízis végtermékeként megjelenő redukáló cukor tartalom és a hidrolizátum dielektromos paraméterei között. A kontroll (előkezelés nélküli) és a lúgos kezelésen átesett minták redukáló cukor kitermelési értékei, és az adott frekvencián vizsgált dielektromos állandó kapcsolatát a 4. ábra mutatja be.



4. ábra – A redukáló cukor kitermelés és a dielektromos állandó (300 MHz ill, 900 MHz) kapcsolata a kezelt és kezeletlen növényi örlemények enzimes emésztése során

Az eredmények alapján egyfelől megállapíthatjuk, hogy a kontroll mintához képest a lúgos előkezelés olyan szerkezeti változásokat idézett elő az alapanyagban, amelyek befolyásolták az adott frekvencián mérhető dielektromos állandó értékeit – a lúggal kezelt mintáknál, frekvenciától függetlenül, a dielektromos állandó rendre nagyobbak adódtak. Ezt a növekedést elsősorban az ionos vezetési mechanizmusokban bekövetkező erősödések, illetve az átvezetési veszteségekben bekövetkező változások okozhatják. A választott mérési frekvenciától függetlenül a redukálócukor-tartalom (és így a cellulózbomlás mértéke), és a dielektromos állandó változása között egyértelmű korreláció tapasztalható; a vegyi kezelésen átesett mintáknál a két változó közötti összefüggés másodfokú, míg a

kontroll minta esetében elsőfokú függvényt közelíthető. Ezek alapján kijelenthető, hogy a dielektromos mérések alkalmasak lehetnek a különféle növényi alapanyagok és melléktermékek biológiai lebomlásának ellenőrzésére, nyomon követésére is, és így felhasználható a folyamatok végpontjelzésére, az optimális lebontási körülmények beállítása során is.

## ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk során a dielektromos mérési módszer alkalmazási lehetőségeit vizsgáltuk különböző biomassza hasznosítási folyamatokban. A különféle biológiai anyagok és rendszerek dielektromos viselkedése nagymértékben függ azok struktúrájától és kémiai, biológiai összetételétől, így az egyes biotechnológiai folyamatok során az ezekben lezajló változások a dielektromos paramétereket is befolyásolják. Mivel a dielektromos mérési eljárás egy gyors, pontos, vegyszereket nem igénylő és roncsolásmentes technika, így kézenfekvő alternatíva lehet az ilyen jellegű folyamatok monitorozására.

A kísérletek első részében különböző forrásból származó szennyvíziszapoknál vizsgáltuk a fizikai kezelések hatására bekövetkező vízdoldható kémiai oxigénigény változása és a dielektromos állandó között fennálló esetleges kapcsolatot. A szennyvíziszap típusától függetlenül megállapítottuk, hogy a VKOI frakció növekedésével a dielektromos állandó értékei is növekvő tendenciát mutatnak, a két paraméter között pedig szoros elsőrendű korreláció van.

A kísérletek második fázisában húsipari szennyvíziszap biogáz-előállítási célzatú hasznosítását végeztük rothasztással, a lebontási folyamat során pedig mértük a fermentációs közeg dielektromos paramétereit. Az eredmények alapján arra következtethetünk, hogy a fermentáció előrehaladtával a mérési frekvenciasávon belül a dielektromos állandó maximuma egyre csökken, a maximumértékhez tartozó frekvenciaérték pedig növekszik. A két változó között szoros, másodrendű kapcsolat van, így a mérési módszer segítségével nyomon követhetők a biogázfermentáció különböző fázisai.

Vizsgálataink harmadik részében vegyi úton előkezelt növényi biomassza enzimátikus cukrosítását vizsgáltuk, és megpróbáltunk összefüggést találni a cellulózbontás végtermékeként megjelenő redukálócukor-tartalom, és a hidrolizátum dielektromos viselkedése között. A kísérleti eredmények alapján megállapítottuk, hogy a redukálócukor-kitermelési mutatók és a dielektromos állandó között a kezelt és kezeletlen minták esetében is szoros korreláció van a vizsgált frekvenciától (300 MHz, 900 MHz) függetlenül. A vegyi kezelésen átesett minták esetében a kapcsolatot négyzetesen, míg a kontroll minták esetében lineárisan közelíthetjük.

A kutatási eredményeink alapján tehát egyértelműen kijelenthetjük, hogy a biomassza hasznosítás különböző folyamatainál a dielektromos mérési módszer egy jól, megbízhatóan alkalmazható eljárás, amelynek segítségével ellenőrizhetők, nyomon követhetők az egyes biológiai, biokémiai folyamatok során lezajló változások. Ezáltal a dielektromos mérési technika egy igen ígéretes alternatívát jelent, mellyel a biotechnológiai folyamatok során alkalmazott standard mérési metódusok kiegészíthetők, esetlegesen pótolhatók, s amellyel az egyes folyamatokról egy még pontosabb, átfogóbb képet kaphatunk.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-21-3-SZTE-320, illetve UNKP-21-5-SZTE-556 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. A kutatást az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj (BO/00161/21/4) támogatta.

## IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Matthews J. A. (2008): Carbon-negative biofuels. *Energy Policy*. 2008, 36: pp. 940-945.
- [2] Balat M., Balat H., Öz C. (2008): Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008, 34(5): pp. 1-23
- [3] Niraj S. Topare, Rohit I. Jogdand, Hruturaj P. Shinde, Rahul S. More, Anish Khan, Abdullah M. Asiri (2022): A short review on approach for biodiesel production: Feedstock's, properties, process parameters and environmental sustainability, *Materials Today: Proceedings*. 2022, 57(4): pp. 1605-1612
- [4] Z. Jákóí., B. Lemmer., C. Hodúr., S. Beszédes. (2021): Microwave and Ultrasound Based Methods in Sludge Treatment: A Review. *Applied Sciences*. 2021, 11(15):7067.
- [5] S. Beszédes., Z. Jákóí., B. Lemmer., I. Czupy., C. Hodúr. (2020): Detection of the efficiency of enzymatic hydrolysis and fermentation processes by dielectric measurement. *Hungarian Agricultural Engineering*. 2020, 37: pp. 21-26
- [6] Z. Jákóí., C. Hodúr., Zs. László., S, Beszédes. (2018): Detection of the efficiency of microwave oxidation process for meat industry wastewater by dielectric measurement. *Water Science & Technology*. 2018, 78(10): pp. 2141-2148.
- [7] S. Beszédes., B. Lemmer., C. Hodúr. (2017): Microwave–alkaline treatment for enhanced disintegration and biodegradability of meat processing sludge. *Desalination and Water Treatment*. 2017, 98: pp. 130-136.