

Doktori (Ph.D.) értekezés

Jákói Zoltán Péter

Szegedi Tudományegyetem
Környezettudományi Doktori Iskola
Biológiai Rendszerek Műszaki Intézete

Szeged

2025

Biomasszák lebontási hatékonyságának növelése magnetit-nanorészecskékkel végzett mikrohullámú energiaközléssel, valamint a folyamatok nyomon követése dielektromos paraméterekkel

Doktori (Ph.D.) értekezés

Jákói Zoltán Péter

Témavezetők:

Prof. Dr. Hodúr Cecilia, DSc
egyetemi tanár, az MTA doktora

Dr. habil. Beszédes Sándor, PhD
egyetemi docens

Környezettudományi Doktori Iskola
Szegedi Tudományegyetem
Szeged
2025

TARTALOMJEGYZÉK

FONTOSABB RÖVIDÍTÉSEK ÉS MENNYISÉGEK JEGYZÉKE.....	4
1. BEVEZETÉS	7
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	9
2.1. Az anyagok dielektromos jellemzőinek elektrodinamikai alapjai	9
2.1.1. A dielektromos tulajdonságok meghatározása.....	20
2.1.2. Biológiai rendszerek dielektromos tulajdonságai	21
2.2. Anaerob szennyvíziszap-hasznosítási folyamatok és mikrohullámú energiaközlésen alapuló hatékonyságnövelésük	23
2.2.1. Ipari eredetű iszapok anaerob biológiai hasznosítása	24
2.2.2. Mikrohullámú iszap-előkezelési eljárások.....	27
2.3. Növényi eredetű biomassa komplex hasznosítási folyamatai és mikrohullámú energiaközlésen alapuló hatékonyságnövelésük	31
2.3.1. Lignocellulóz-alapú növényi biomassa.....	31
2.3.2. Lignocellulóz-tartalmú növényi biomassa hasznosítási lehetőségei.....	33
2.3.3. Lignocellulóz-alapú biomassa hasznosításának mikrohullámú energiaközlésen alapuló hatékonyságnövelése	36
3. CÉLKITŰZÉS, KUTATÁSI FÓKUSZTERÜLETEK.....	39
4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	42
4.1. Húsipari primer szennyvíziszap	42
4.1.1. A húsipari iszap kémiai oxigénigényének meghatározása.....	42
4.1.2. A húsipari iszap teljes szárazanyagtartalmának meghatározása	44
4.1.3. A húsipari iszap teljes szerves szén- és nitrogéntartalmának meghatározása	45
4.2. Növényi biomassa-alapanyag.....	45
4.2.1. Növényi biomassa-alapanyag enzimes hidrolízise	47
4.2.2. A hidrolizátumok bioetanol-fermentációja	48
4.3. Anaerob biogázfermentáció	48
4.3.1. Iszapok önálló biogázfermentációs kísérletei	49
4.3.2. Ko-fermentációs kísérletek	50
4.4. Előkezelési eljárások.....	50
4.4.1. Mikrohullámú kezelőberendezés	50
4.4.2. Mikrohullámú iszapkezelések.....	52

4.4.3.	Magnetit-nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú iszap-előkezelések	52
4.4.4.	Mikrohullámú növényi biomassza-előkezelések	54
4.5.	Dielektromos paraméterek meghatározása	54
4.5.1.	Dielektromos mérőrendszer	55
4.5.2.	A mikrohullámú és kombinált előkezelések húsipari iszapra gyakorolt hatásainak dielektromos detektálása	56
4.5.3.	Dielektromos viselkedés vizsgálata a biogázfermentáció során	57
4.5.4.	A növényi biomassza-alapanyag hasznosítási folyamatának dielektromos mérése.....	57
4.6.	A húsipari iszap reológiai tulajdonságainak meghatározása	58
4.7.	Adatkiértékelés eszközei és matematikai statisztikai módszerei	58
5.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	60
5.1.	Az iszap előkezelések közvetlen hatásai és azok dielektromos elemzése	60
5.1.1.	Az előkezelések hatása a szolubilis kémiai oxigénigényre (SKOI)	60
5.1.2.	Az előkezelések hatása a dielektromos paraméterekre	65
5.2.	Az előkezelések – közvetett – hatásai az iszapminták anaerob biogázfermentációjára	71
5.3.	A húsipari iszap rothasztásának dielektromos- és reológiai-tulajdonságokon alapuló nyomon követése	83
5.3.1.	A biogáz-hozam és a látszólagos viszkozitás kapcsolatának vizsgálata.	85
5.3.2.	Az iszap anaerob fermentációjának dielektromos nyomon követése	89
5.4.	Komplex növényi biomassza-hasznosítási folyamatok nyomon követése	94
5.4.1.	A növényi melléktermék enzim hidrolízise és a folyamat dielektromos elemzése	95
5.4.2.	A hidrolizátumok etanol-fermentációja és a folyamat dielektromos elemzése	102
5.4.3.	Az etanol-fermentációs melléktermék és húsipari szennyvíziszap ko-fermentációjának vizsgálata és dielektromos elemzése	107
6.	ÖSSZEFOGLALÁS.....	113
7.	SUMMARY	117
8.	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	121
9.	IRODALOMJEGYZÉK.....	127
10.	A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK	138
11.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	140
12.	FÜGGELÉK, MELLÉKLETEK.....	141

FONTOSABB RÖVIDÍTÉSEK ÉS MENNYISÉGEK JEGYZÉKE

<i>AD</i>	ang. <i>anaerobic digestion</i> - anaerob rothasztás; biogázfermentáció	
<i>B</i>	mágneses tér, térerősség	[T]
<i>BOI₅</i>	ötnapos biokémiai oxigénigény	[g/L]
<i>D</i>	dielektromos eltolás(vektor)	
<i>DNSA</i>	ang. <i>dinitrosalicylic acid</i> – 3,5-dinitroszalicilsav	
<i>E</i>	elektromos tér, térerősség	[V/m]
<i>E_m</i>	nettó elektromos tér (anyagban)	
<i>E_p</i>	polarizációs tér	
<i>EPS</i>	ang. <i>extracellular polymeric substance</i> , ~ extracelluláris polimeranyag, mikrobák által a környezetükbe kibocsájtott nagy molekulaméretű természetes polimerek	
<i>E_v</i>	szabad elektromos tér (vákuumban)	
<i>I</i>	elektromos / elektromágneses tér-intenzitás	[W/m ²]
<i>KOI</i>	kémiai oxigénigény	[g/L]
<i>LCB</i>	lignocellulóz-tartalmú biomassa	
<i>MH</i>	mikrohullám	
<i>MHE</i>	mikrohullámú energia	[J], [kJ]
<i>MHT</i>	mikrohullámú teljesítmény	[W], [kW]
<i>MNR</i>	magnetit nanorészecske (mágneses fém-nanorészecske)	
<i>MNR-S</i>	szeparált MNR; a minták egy olyan frakciója, melyből az MNR-k el lettek távolítva az AD-t megelőzően	
<i>P</i>	polarizációs vektor, polarizációsűrűség	
<i>P</i>	sugárzási teljesítmény	[W], [kW]
<i>q</i>	ponttöltés	[-]
<i>RS</i>	ang. <i>reducing sugar</i> – redukáló cukor	
<i>RS_{max}</i>	maximális redukálócukor-koncentráció	[g/L], [mg/L]
<i>SHF</i>	ang. <i>separate hydrolysis and fermentation</i> – térben és időben elválasztott enzimes hidrolízis (cukrosítás) és az azt követő mikrobiális fermentáció	

$SKOI$	szolubilis KOI; a folyadékfázis KOI-ja	[g/L]
$SKOI_k$	a kontrollminták SKOI értékei	[g/L]
SSF	ang. <i>simultaneous saccharification and fermentation</i> – az enzimes cukrosítás és a mikrobiális fermentáció térben és időben egyszerre történik	
$\tan\delta$	veszteségi szög tangense / disszipációs tényező	[-]
t -érték	a kétmintás t-próba során a mintapárokra meghatározott t-érték nagysága	
$TKOI$	teljes KOI; a teljes alapanyag (beleértve az összes fázist) KOI-ja	[g/L]
$TKOI_{kezd}$	az iszapminták kezdeti TKOI értéke; magában foglalja az oltóiszap TKOI-ét is	[g/L]
t_{krit}	a kétmintás t-próba kritikus értéke adott α szignifikancia-szint mellett	$\pm 2,776 (\alpha = 0,05)$
TOC	ang. <i>total organic carbon</i> – teljes szerves széntartalom	[g/L]
TS	ang. <i>total solids</i> , teljes szilárdanyag-tartalom v. teljes szárazanyag-tartalom	[%], [g/L]
TSS	ang. <i>total suspended solids</i> , teljes szuszpendált szilárdanyag-tartalom v. lebegőanyag-tartalom	[%], [g/L]
V_{bg}	biogáz-térfogat	[cm ³]
VNA	ang. <i>vector network analyzer</i> – vektorhálózat-analizátor	
Y_b	fajlagos biogáz-termelődési ráta / ütem, fajlagos biogáz-termelődési mutató	[(cm ³ ·TKOI _{kezd} ⁻¹)/nap]
$Y_{b(max)}$	maximális fajlagos biogáz-termelődési ráta / ütem	[(cm ³ ·TKOI _{kezd} ⁻¹)/nap]
α	szignifikancia-szint	
δ	veszteségszög (fázisszög)	[°] [rad]
δ_p	penetrációs mélység	[m]
ε	permittivitás	[F/m]
ε_0	vákuum-permittivitás	$8,854 \cdot 10^{-12}$ [F/m]
ε^*	komplex permittivitás	[F/m]
ε'	dielektromos állandó (ε^* valós része)	[F/m] ^{1*}

^{1*} Dimenziómentes, ha a relatív komplex permittivitás részeként értelmezzük

ε''	veszteségi tényező (ε^* képzetes része)	$[\text{F/m}]^{2*}$
ε''_d	effektív dielektromos veszteség	[-]
ε''_k	a kontrollminták veszteségi tényezője	[-]
ε'_k	a kontrollminták dielektromos állandója	[-]
ε'_{max}	dielektromos állandó (abszolút vagy lokális) maximuma	[-]
ε'_{min}	dielektromos állandó (abszolút vagy lokális) minimuma	[-]
η	(látszólagos) viszkozitás	$[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
μ_0, μ	(vákuum) permeabilitás	$[\text{Vs}/\text{Am}]$
τ	relaxációs idő	[s]
χ, χ_e	elektromos szuszceptibilitás	[-]
ω_c	<i>cut-off</i> vagy határfrekvencia	[Hz]
ω_r	relaxációs frekvencia	[Hz]

^{2*} Dimenziómentes, ha a relatív komplex permittivitás részeként értelmezzük

1. BEVEZETÉS

A globális népességnövekedés és az ipari folyamatok, tevékenységek folyamatos és világszintű bővülése miatt fokozódó mértékben éri hulladékterhelés a Földet. A hulladékkezelés kérdése napjainkra már az egyik legjelentősebb gazdasági és környezeti problémává nőtte ki magát, amit tovább súlyosbít a világ folyamatosan növekvő energiaigénye is. A különböző, minőségükben és mennyiségükben is diverz hulladéktípusok ártalmatlanítása eltérő kezelési eljárásokat igényel, amely fokozott terhet ró nemcsak a gazdaság szereplőire, hanem a hatékony technológiákat kidolgozó és megalkotó kutatás-fejlesztési ágazatra is. Azon felül, hogy a hulladékok kezelése és ártalmatlanítása - azok környezetszennyező és egészséget veszélyeztető mivolta miatt - elengedhetetlen, mindenképpen szem előtt kell tartani, hogy a különféle hulladéktípusok jelentős része értékes, tovább hasznosítható komponensekkel is rendelkezik. Ilyen hulladéktípusba sorolhatjuk többek között a biomassza alapú elsődleges, másodlagos és harmadlagos hulladékokat és melléktermékeket is, melyek az elsődleges és másodlagos produkció termékeinek életciklusa során keletkeznek. Biológiai eredetük miatt természetszerűleg bővelkednek különféle szerves vegyületekben, amelyek akár önmagukban, akár megfelelő transzformációs lépésekkel átalakítva is értékesek lehetnek. Ezek a komponensek a megfelelő kinyerési, előkezelési, feldolgozási és utókezelési eljárások segítségével fontos, értékes nyersanyagokká, vagy energiahordozókká alakíthatók, miközben a hulladékok effektív mennyiségét is csökkentjük. Ez a fajta megközelítés a körkörös gazdaság koncepciójának központi eleme, amely ígéretes alternatívákat kínál a fenntartható fejlődés folyamatos biztosításához. Fontos kiemelni ugyanakkor, hogy a hasznosítási technológiák széleskörű és gyakran összetett mivolta miatt a hatékony működésük csak abban az esetben garantálható, ha a folyamatok egyes indikátorjellemzői pontosan és lehetőség szerint folyamatosan monitorozásra kerülnek. A megfelelő eszközök és módszerek segítségével ezáltal pontos képet kaphatunk az egyes hasznosítási technológiák hatásfokáról, így a folyamatok optimalizálhatóvá, fejleszthetővé válnak, és az esetleges közbeavatkozás szükségessége is időben detektálható lesz.

Munkám során két hulladéktípus – egy húsiparból származó szennyvíziszap, és egy növényi biomassza-melléktermék – hasznosítási lehetőségeit vizsgáltam meg részletesen, kiemelt figyelmet fordítva az eljárások hatékonyságának növelésére, és a folyamatok dielektromos paramétereken alapuló nyomon követésére.

A húsipari iszapmintákon önálló, és magnetit-nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú előkezeléseket végeztem annak érdekében, hogy az iszap folyadékfázisának szervesanyag-tartalmát, és így a biogáztermelési potenciálját is megnöveljem. A növényi biomassza-melléktermék lignocellulóz tartalmát komplex biotranszformációs eljárásokkal alakítottam több lépcsőben cukorrá, majd etanollá, a fermentációs maradék és húsipari iszap felhasználásával pedig együtt emésztési kísérleteket hajtottam végre biogáztermelési céllal. Mivel ezek az előkezelési és hasznosítási folyamatok összetettek és érzékenyek a különböző kezdeti- és peremfeltételekre, ezért mindenképpen szükséges egy olyan ellenőrzési módszer kidolgozása, amellyel megfelelően és pontosan monitorozhatóvá válnak. Az anyagok dielektromos paraméterei fundamentális anyagi jellemzők, amelyeket alapvetően határoznak meg a fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságok. Mivel a különböző előkezelési és hasznosítási folyamatok során ezek az anyagi tulajdonságok folyamatosan változnak, így szükségszerűen az adott anyagi közeg dielektromos viselkedése is megváltozik. Alapvető célom volt megvizsgálni azt, hogy az egyes előkezelési és biotranszformációs folyamatok hatásai mennyire tükröződnek a dielektromos paraméterek megváltozásában, és megtalálni a korrelációt az egyes folyamatokat közvetlenül jellemző hatékonyságindikátorok és a megfelelő dielektromos paraméterek között, kidolgozva ezzel egy megbízhatóan, gyorsan és roncsolásmentesen alkalmazható nyomon követési metódust.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Az anyagok dielektromos jellemzőinek elektrodinamikai alapjai

Az elektromos és elektromágneses tér a valós anyagokban olyan reverzibilis változásokat idéz elő, amelyek visszahatnak a külső elektromos vagy elektromágneses mezőre. Az elektromos tereket az úgynevezett villamos térerősséggel (E , [V/m]) jellemezhetjük, amely egy, a teret minden pontjában jellemző térvektor. Ennek a térvektornak a nagysága és iránya szabja meg, hogy maga az elektromos vagy elektromágneses mező milyen hatást tud gyakorolni a vele érintkezésben lévő anyagra, illetve rendszerre. A Maxwell-egyenletek (Huray, 2009) linearitásából adódóan több pontszerű töltés által generált statikus elektromos mező térerőssége megadható a szuperpozíció elve alapján az alábbi összefüggés segítségével, diszkrét töltéeloszlás esetén:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n q_i \frac{r_i}{|r_i|^3} \quad (2.1)$$

Az egyenletben ϵ_0 jelenti a vákuum-permittivitást [$8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m], q_i az i -edik ponttöltés nagyságát, r_i pedig az $r_i \rightarrow r$ irányú eltolásvektort.

Elektromágneses terek térerősségének megállapításához a Maxwell-egyenletekből szükséges kiindulni. Egy z -irányban haladó elektromágneses hullám által keltett elektromos (E) és mágneses (B) mező az alábbi hullámegyenletek segítségével adható meg:

$$E(z, t) = E_0 \cos(kz - \omega t + \phi) \hat{x} \quad (2.2)$$

$$B(z, t) = B_0 \cos(kz - \omega t + \phi) \hat{y} \quad (2.3)$$

A (2.2) és (2.3)-as egyenletekben E_0 és B_0 rendre az elektromos és mágneses tér amplitúdóját, k a hullámszámot ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$, ahol λ a hullámhossz, [m]), ω a körfrekvenciát ($\omega = 2\pi \cdot f$, ahol f a frekvencia [Hz]), ϕ a hullám fázisát jelenti, $\hat{x}$ és $\hat{y}$ pedig az egységvektorokat, amelyek irányába az adott térkomponens mutat. Vákuumban az elektromos és mágneses térerősség kapcsolatát az alábbi kifejezés írja le, ahol c a vákuumbeli fénysebesség:

$$E_0 = cB_0 \quad (2.4)$$

Az elektromágneses tér intenzitása (I , [W/m²]) az egységfelületre vett teljesítményét adja meg a mezőnek, amely az alábbiak szerint határozható meg:

$$I = \frac{1}{2} c \cdot \varepsilon_0 \cdot E_0^2 = \frac{1}{2} \frac{E_0^2}{\eta_0} \quad (2.4)$$

A (2.4)-es egyenletben η_0 a vákuum-impedancia, ami a vákuum-permeabilitás (μ_0 , [Vs/Am]) és permittivitás (ε_0 , [F/m]) arányából számítható ($\eta_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}$).

Egy pontforrás által izotróp (minden irányban egyforma mértékben) módon sugárzott elektromágneses hullámok által generált tér erőssége (E) a forrástól r távolságban az intenzitásra vonatkozó fordított négyzetes törvény alapján az alábbi arányossággal közelíthető:

$$E \propto \frac{1}{r} \quad (2.5)$$

Amennyiben a sugárzási teljesítmény (P , [W]) ismert, az r távolságban lévő intenzitás az előzőek alapján:

$$I = \frac{P}{4\pi r^2} \quad (2.6)$$

Felhasználva az intenzitás és az elektromos térerősség közötti kapcsolatot, a pontforrástól r távolságban lévő elektromágneses mező elektromos térerőssége:

$$E = \sqrt{\frac{P}{2\pi \cdot c \cdot \varepsilon_0 \cdot r^2}} \quad (2.7)$$

Az elektromágneses tér a vákuumra is – annak ellenére, hogy töltés- és anyagmentes szabad tér – hatással van a Maxwell-törvények értelmében (Riek és mtsi., 2015). Az E elektromos mező a vákuumban D elektromos eltolásmezőt generál, a kettő közötti arányosságot pedig a vákuum-permittivitás (ε_0) adja meg:

$$D = \varepsilon_0 \cdot E \quad (2.8)$$

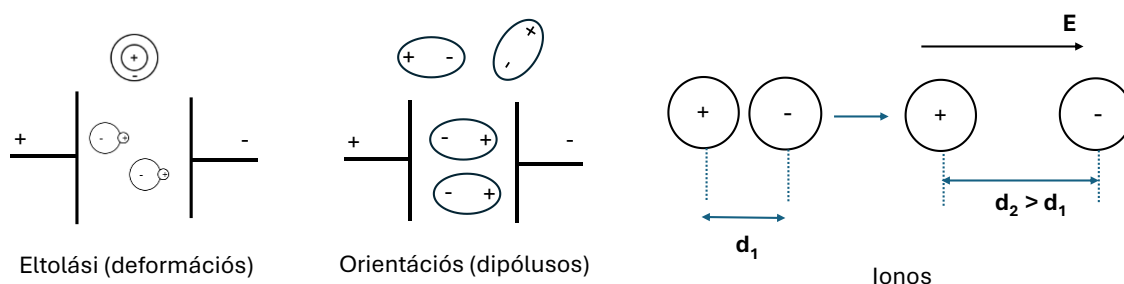
A (2.8)-as összefüggés a elektromos eltolás általános definícióegyenlete. A vákuum-permittivitás fizikai állandó, értéke $8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m. Mivel a vákuum töltés- és anyagmentes, a vákuum-permittivitás, és így a D/E arányosság is konstans. Valós

anyagokban ugyanakkor a vákuummal ellentétben az elektromos mező olyan hatásokat generál, amik visszahatnak magára az elektromos mezőre.

Az elektromos/elektromágneses térrel érintkező, nem vezető típusú anyagokban (dielektrikumok) a térerő hatására polarizáció jön létre, vagyis az adott atomon-molekulán belül a két pólus eltávolodik egymástól, az elektromos súlypont tolódik (Sembery, 2002). Ezt az állapotot dielektromos polarizációnak nevezzük, melynek mértékét és irányát a polarizációs vektorral ($\vec{P}$) adhatjuk meg. A polarizációs jelenség miatt a (2.8)-as egyenletbe szükséges bevezetni a jelenséget érvényre juttató tagot, az úgynevezett dielektromos polarizációsűrűségi vektormezőt, amely tulajdonképpen az elektromos dipólusmomentumok sűrűségét adja meg:

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi_e \cdot E \quad (2.9)$$

A fenti kifejezésben χ_e a (dimenziómentes) elektromos szuszceptibilitás, amely azt mutatja meg, hogy az adott, elektromos térrel kölcsönhatásban lévő anyag vagy rendszer milyen mértékben polarizálható. A polarizációs mechanizmusok közül alapvetően háromféle szokott a különböző dielektrikumokban megjelenni, az orientációs (más néven dipólusos), az eltolási (más néven deformációs, vagy elektronpolarizáció) és az ionos (2.1-1. ábra). Ezek közül az eltolási polarizáció nagyon gyorsan megtörténik, és ezért jellemzően az elektromágneses spektrum optikai tartományában jelentkezik. Az ionos polarizáció ettől lassabban fejlődik ki, és az infravörös tartományra jellemző, míg a dipólusos, ami a három közül a leglassabb, a mikrohullámú frekvenciatartományban jelentkezik (Quan és mtsi., 2017).

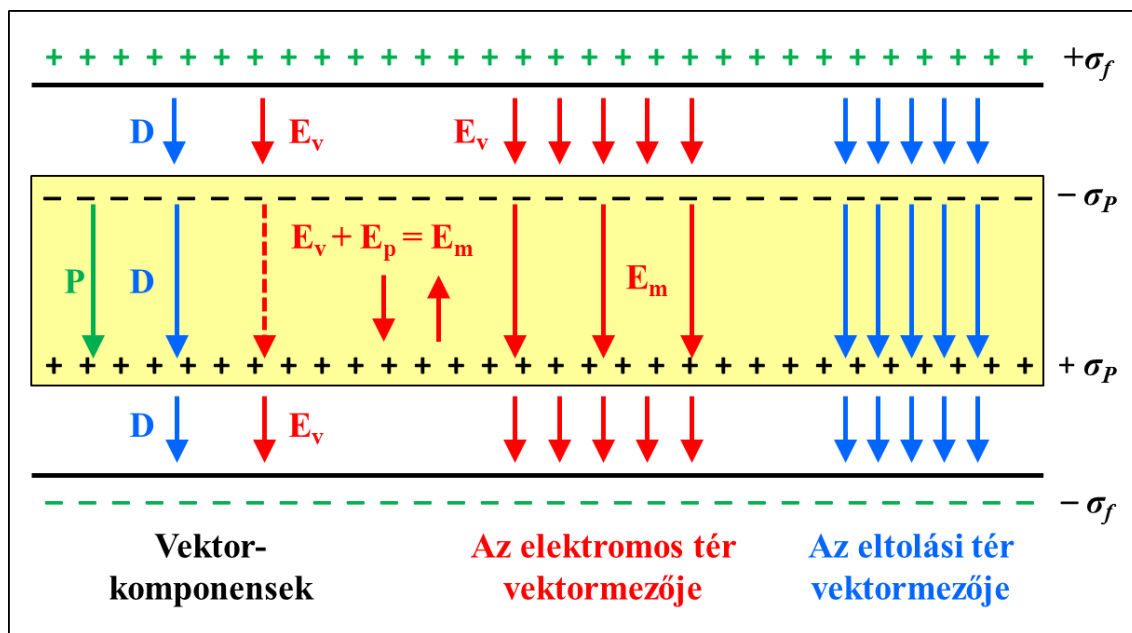


2.1-1. ábra – A polarizációs mechanizmusok alapesetei dielektrikumokban (saját készítésű ábra)

A (2.8)-as és (2.9)-es összefüggés felhasználásával kaphatjuk meg a valós anyagokra alkalmazható dielektromos eltolásra vonatkozó egyenleteteket, amelyek egymás ekvivalens formái:

$$D = \varepsilon_0 \cdot E + P = \varepsilon_0 \cdot E + \varepsilon_0 \cdot \chi_e \cdot E = \varepsilon_0(1 + \chi_e)E \quad (2.10)$$

Ez a formula a vákuum-permittivitástól elkülönítve veszi figyelembe az anyagban előidézett dielektromos polarizációt, ezáltal kiemelve az anyagban lévő dipólusok „hozzájárulását” a teljes eltolásmezőhöz. Az elektromos tér D , E és P komponensét és egymással való kapcsolatát a 2.1-2. ábra szemlélteti.



2.1-2. ábra – Az elektromos mező és a vele érintkező dielektrikumban kialakuló D , E és P vektormezők kapcsolata (az eredeti kép forrása: [Slideserve.com](https://www.slideserve.com), 2024.07.11.)

Az ábra értelmezése alapján látható, hogy a $\pm\sigma_f$ szabadöltések által generált E_v szabad elektromos teret a vele érintkező valós közeg „megbontja”, a térerősség nagyságát csökkenti, mivel az anyagban a tér hatására megindul a polarizációs töltésátrendeződés (P), ami az anyagon belül egy ellentétes elektromos mezőt generál ($\pm\sigma_p$; E_p). Az anyagon belüli nettó térerősség (E_m) tehát, ami a szabad elektromos tér és a polarizációs tér vektoriális összege, ennél fogva kisebb lesz, mint a szabad elektromos tér erőssége. Az ábra, valamint a (2.10)-es egyenlet értelmében pedig a dielektromos eltolásmezőt (D) az E_p polarizációs tér és a szabad elektromos E_v tér összege, valamint az anyag ún. abszolút permittivitása határozza meg ($D = \varepsilon \cdot (E_p + E_v)$). Ez nagyon jól reflektál arra a tényre, hogy maga a D eltolásmező a valós anyag „általános válasza” az elektromos tér jelenlétére, ami mind az indukált polarizációt, mind a jelenlévő elektromos mezőt figyelembe veszi.

Méréstechnikai szempontból célszerű alkalmazni egy olyan anyagi paramétert, amely magában foglalja az anyagban az elektromos mező által kiváltott polarizációsűrűség mértékét. A polarizálhatóságot a (2.9)-es összefüggés értelmében az elektromos szuszceptibilitás, mint anyagi jellemző szabja meg, ami összefüggésben áll az úgynevezett – és szintén anyagi minőségtől függő - relatív permittivitással. A relatív permittivitás definíció szerint a valós anyag teljes vagy abszolút permittivitásának és a vákuum-permittivitásnak az aránya:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.11)$$

A (2.11)-es összefüggés alapján matematikailag levezethető, hogy a relatív permittivitás és a szuszceptibilitás között az alábbi kapcsolat írható fel:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e \quad (2.12)$$

Ha a (2.12)-es egyenletet behelyettesítjük a (2.10)-es összefüggésbe, akkor a valós anyagokra érelemzett dielektromos eltolás kifejezéséhez jutunk:

$$D = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot E = \varepsilon \cdot E \quad (2.13)$$

A (2.13)-as egyenletben szereplő ε jelenti a valós anyagokra és közegre megállapítható teljes vagy abszolút permittivitást, Ennek mértéke, nagysága tulajdonképpen azt mutatja meg, hogy a térrel érintkező anyag milyen mértékű „választ” képes adni az elektromos tér jelenlétére. Az eddigi összefüggések értelmében ε már magában foglalja az elektromos tér által keltett, az őt csökkenteni igyekvő polarizációt is (Krupka, 2006).

Meg kell említeni, hogy a valós anyagokban – a vákuummal ellentétben - az elektromos tér által kiváltott polarizációs töltésátrendeződés időben késleltetve jelenik meg, ezért a (2.9)-es egyenletet úgy célszerű felírni, hogy abban ez az időbeli késleltetés megjelenjen:

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \chi_e(t_0 - t_i) E(t_i) dt_i \quad (2.13)$$

Ennek értelmében a valós anyagokban bekövetkező polarizáció a különböző időpontokban (t_0 , t_i) kialakult elektromos mező és az időfüggő elektromos szuszceptibilitás ($\chi_e(dt)$) konvolúciója (szorzatintegrálja)³. A (2.13)-as egyenlet Fourier-

³ Ennek felső határa pozitív végtelenig is kiterjeszthető, ha kikötjük, hogy minden $dt < 0$ esetre $\chi_e(dt) = 0$, vagyis, hogy a vizsgált anyag polarizáltsága az csak és kizárólag az elektromos tér egy időben korábbi állapotától függ (kauzalitás)

transzformáltjával megkaphatjuk a polarizációsűrűség frekvenciafüggését is, ami egyfelől azért fontos, mert az eltérő polarizációs jelenségek más-más frekvenciaintervallumokon jellemzőek, másfelől méréstechnikai megfontolások miatt is hasznos, amennyiben egy adott anyag vagy közeg elektrodinamikai paramétereit több eltérő frekvencián is szeretnénk meghatározni:

$$P(\omega) = \varepsilon_0(\omega) \cdot \chi_e(\omega) \cdot E(\omega) \quad (2.14)$$

A szuszceptibilitás változása a frekvencia függvényében tulajdonképpen az anyag diszperziós tulajdonságait jellemzi. A tárgyalt három polarizációs mechanizmus (deformációs, dipólusos és ionos) során láttuk, hogy mindegyik más-más frekvenciatartományra jellemző, és megjelenésükhöz, illetve teljes kifejlődésükhöz eltérő időszükséglet tartozik. Azt a jelenséget, amikor a polarizáció egyensúlyba kerül a térerőviszonyoknak megfelelően, dielektromos relaxációnak hívjuk. Az az időtartam pedig, ami ahhoz szükséges, hogy a tér megszűnése után a polarizáció az e -ed részére csökkenjen, a relaxációs idő (τ). Ennek nagysága a Debye-féle megközelítés szerint alapvetően az anyag viszkozitásától, az abszolút hőmérséklettől és a molekulasugártól függ (Coffey, 2004) (Sembery, 2002). Azoknak az anyagtulajdonságoknak az összességét, amik leírják, hogy az adott közeg az elektromos tér hatására milyen mértékben polarizálódik (és ezáltal csökkenti az anyagon belüli effektív elektromos térerősséget), a már az előzőekben is említett permittivitás (ε) adja meg. Mindezen megfontolások alapján belátható, hogy a különböző anyagok permittivitása frekvenciánként eltér, és ebből következőleg természetesen frekvenciafüggő jellemző, akárcsak maga a dielektromos polarizáció és a szuszceptibilitás is (2.1-1. táblázat).

2.1-1. táblázat – A permittivitás és a polarizációs jelenségek, valamint a frekvencia kapcsolata

Alacsony frekvencia < 1 MHz	Közepes frekvencia 1 MHz – 10 GHz	Magas frekvencia > 10 GHz
A váltakozó elektromos teret mindegyik polarizációs mechanizmus le tudja követni	A dipólusos polarizáció egyre kevésbé tudja lekövetni a váltakozó elektromos teret	Csak az eltolási polarizáció érvényesül jellemzően
A permittivitás értéke tipikusan magas, mivel mindegyik polarizációs mechanizmus jelen van / lehet az anyagban	A permittivitás értéke csökken, mivel a dipólusos polarizáció egyre kevésbé hangsúlyos	A permittivitás értéke eléri a minimumát

Az, hogy a különböző dielektromos polarizációs jelenségek, és ezáltal az anyagok permittivitása frekvenciafüggő, szintén azt a tényt tükrözi, hogy az elektromos mezővel érintkező anyagban a polarizációs jelenségek időben késleltetve jelennek meg. A (2.13)-as időfüggő polarizációsűrűségi egyenlet alapján belátható, hogy az anyag elektromos mezőre adott válasza minden esetben kauzális (vagyis az adott polarizációs állapot mindig az azt időben megelőző elektromos térerősség függvénye). Emiatt ezt az időben késleltetett „választ” elektrodinamikai szempontból egy fáziseltolódásként is értelmezhetjük (δ), és evégett a permittivitást célszerű az elektromos vagy elektromágneses mező körfrekvenciájának komplex függvényeként kezelni ⁴.

$$\varepsilon = f(\varepsilon^*(\omega)) \quad (2.15)$$

Az ε^* a fenti kifejezésben az abszolút komplex permittivitás, ami lényegében az anyag időben késleltetett válasznak a fázisát és nagyságát mutatja meg. Hasonlóan a többi komplex függvényhez, ez is felbontható a valós és képzetes részére:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega); i = \sqrt{-1} \quad (2.16)$$

A (2.16)-os összefüggésben $\varepsilon'(\omega)$ a komplex permittivitás valós része, amit jellemzően *dielektromos állandónak* szokás hívni. Ez a valós rész tulajdonképpen az elektromos mezőre adott dielektromos válasz elektromos mezővel azonos fázisú része, ami folyamatosan, időbeli késleltetés nélkül követi a váltakozó elektromos teret, ami azt jelenti, hogy ilyen esetben az $E(t)$ és a $D(t)$ eltolásvektor egyik komponensének fázisa megegyezik. Ekkor az indukált polarizáció teljesen leköveti a váltakozó elektromos teret, vagyis a (2.2)-es hullámegyenlet z pontban rögzített általános alakja ($E(t) = E_0 \cos(\omega t)$) értelmében az azonos fázisú $D(t)$ eltolásvektor megadható az alábbi összefüggéssel:

$$D(t) = \varepsilon'(\omega)E_0 \cos(\omega t) \quad (2.17)$$

Ennek értelmében a dielektromos állandó az anyagok kapacitív viselkedését írja le, vagyis, hogy milyen mértékben képesek elnyelni és tárolni a közölt elektromos energiát (Ohki, 2022). Emellett a dielektromos állandó azt is megmutatja, hogy az anyagon belüli elektromágneses hullámpropagáció fázissebessége milyen mértékben változik meg, vagyis felhasználható az elektromágneses hullámok anyagon belüli terjedésének leírására.

⁴ Mivel matematikai szempontból egy mennyiség nagysága és fázisa csak komplex számok segítségével adható meg egyértelműen

A (2.16)-os összefüggésben a komplex permittivitás képzetes része $\varepsilon''(\omega)$, a *dielektromos veszteségi tényező* (Ohki, 2022). Ez a képzetes rész az anyag elektromos mezőre adott válaszában fázison kívüli, „időben eltolódott” része, ami azt mutatja meg, hogy az elektromos mező által létrehozott $D(t)$ eltolásvektor másik komponense mekkora δ fáziseltolódásban van az elektromos mezőhöz képest, ami az alábbi módon adható meg:

$$D(t) = \varepsilon''(\omega)E_0 \sin(\omega t) \quad (2.18)$$

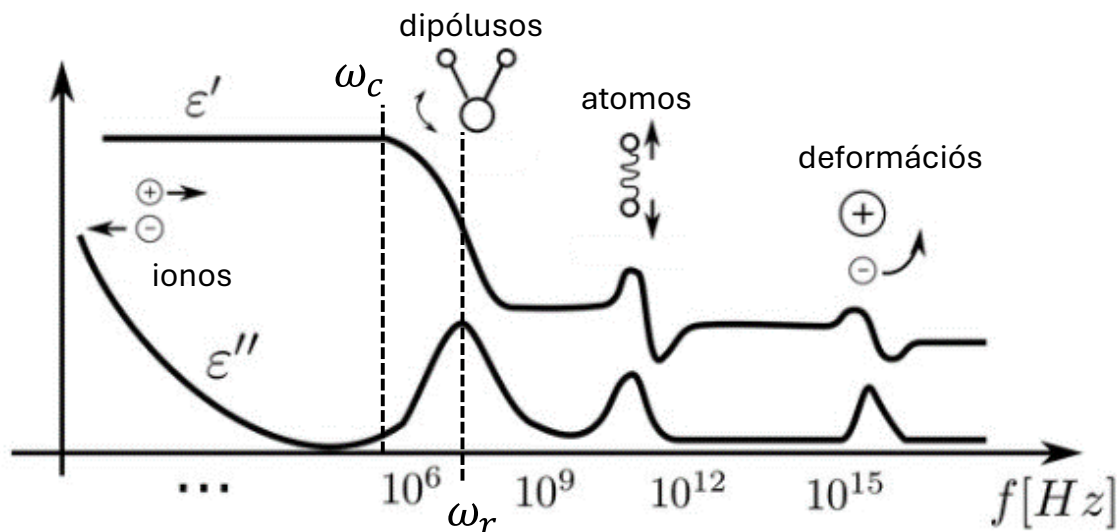
Ebben a kifejezésben $\sin(\omega t)$ egy 90° -s fáziseltolódást jelent a $\cos(\omega t)$ fázishoz képest, reprezentálva ezzel a $D(t)$ időben késleltetett komponensének fáziseltolódását az $E(t)$ térerősségvektorhoz képest. Az időbeli késleltetés alapvetően a (veszteséges) valós közegekben bekövetkező energiaátalakulások miatt következik be, amelyek közül az egyik legjelentősebb a disszipáció, vagyis a tárolt elektromos energia hővé alakulása. Ez jellemzően az anyagon belül bekövetkező, molekulák közötti súrlódás, és az anyag saját elektromos ellenállásának az eredménye, de frekvenciától függően másfajta transzformációs mechanizmusok is hozzájárulnak a tárolt elektromos energia „elvesztéséhez”. Mindezek értelmében a veszteségi tényező mértéke azt mutatja meg, hogy az adott anyag az eltárolt elektromos energiának mekkora részét alakítja át másfajta energiafeleségeké.

Valós (veszteséges) anyagokban az elektromos mező által generált eltolásmező mindkét (fázison belüli és azon kívüli) komponense megjelenik, így a teljes időfüggő dielektromos eltolás a (2.17)-es és (2.18)-as egyenletek összevonásával, az alábbiak szerint adható meg:

$$D(t) = E_0 \cdot [\varepsilon'(\omega) \cos(\omega t) + \varepsilon''(\omega) \sin(\omega t)] \quad (2.19)$$

A dielektromos eltolás fáziskésése alapvetően a már említett τ relaxációs időtől függ. Ennek reciproka a kritikus vagy más néven relaxációs frekvencia (ω_r , [Hz]). Amíg az anyaggal érintkező elektromos tér frekvenciája ennél a frekvenciánál lényegesen kisebb, addig a polarizációs jelenségek kvázi akadálytalanul, szinte időbeli eltolódás nélkül végbemehetnek, ekkor a dielektromos állandó értéke magas és nem változik (ezt a konstans értéket szokás egyenáramú értéknek is hívni, és ε'_{rs} jelöléssel ellátni). A relaxációs frekvenciához közelítve a dielektromos állandó értéke elkezd csökkenni; az a frekvenciaérték, ahol ez bekövetkezik, vagyis az ε' függvénygörbéjének meredeksége negatív lesz, a *cut-off* vagy határfrekvencia (ω_c) (Shimizu & Kobayashi, 2004). Ezen a frekvencián már egyre nagyobb mértékben zajlódnak le veszteségi jelenségek, a

veszteségi tényező értéke növekedni kezd. A relaxációs frekvenciát elérve a dielektromos állandó még tovább csökken, közelíti az ún. optikai értékét (ϵ'_{∞}) míg a veszteségtényező eléri a maximumát (Sembery, 2002). E két dielektromos paraméter frekvenciafüggését a 2.1-3. ábra szemlélteti.



2.1-3. ábra – A permittivitás valós és képzetes részének frekvenciafüggése, valamint a frekvenciasávokra jellemző polarizációs mechanizmusok tökéletesen izotróp anyagokban (az eredeti kép forrása: Ramiro, 2010)

Jelölések: ϵ' - dielektromos állandó, ϵ'' - veszteségi tényező, ω_c - határfrekvencia, ω_r - relaxációs frekvencia

Mivel a komplex számtest normált, ezért a komplex permittivitás (2.16)-os algebrai alakja felírható exponenciális formában is:

$$\epsilon^*(\omega) = |\epsilon^*(\omega)| \cdot e^{i\delta(\omega)} \quad (2.20)$$

Ez a fajta felírás azért hasznos, mert ebben a formában $|\epsilon^*(\omega)|$, ami a permittitás nagysága, a dielektromos állandó és veszteségtényező segítségével a $\sqrt{\epsilon'(\omega)^2 + \epsilon''(\omega)^2}$ kifejezés alapján megadható, valamint, a komplex számok értelmezése szerint $\delta(\omega) = \tan^{-1} \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}$, vagyis:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (2.21)$$

A (2.21)-es összefüggésben δ a veszteségi szög, ami elektrodinamikai értelemben azt mutatja meg, hogy a $D(t)$ eltolásvektor időben késleltetett komponense mekkora szöget zár be az $E(t)$ vektorral, vagyis praktikusán a fáziseltolódás szögét adja meg. Ennek

tangense, $\tan\delta$, amit szokás veszteségi szögtangensnek vagy disszipációs állandónak is hívni, a veszteségtényező és a dielektromos állandó hányadosa. Ez azt mutatja meg anyagi vonatkozásban, hogy az adott anyag dielektromos veszteségeinek a mértéke hogyan arányul annak energiatároló-képességéhez. Molekuláris értelmezésben azt számszerűsíti, hogy a különféle mechanizmusok milyen mértékben járulnak hozzá az anyagon belüli energiadisszipációhoz (Sebastian, 2008).

Ezek a mechanizmusok alapvetően a már tárgyalt polarizációs effektusokhoz köthetőek. Magas frekvenciákon (tipikusan $10^{15} - 10^{17}$ Hz) a jellemző veszteségi jelenségek a deformációs vagy elektronpolarizációhoz köthetők, amikor az elektromágneses mező rendkívül gyors váltakozását az atomot körülvevő elektronok nem tudják lekövetni, és a mozgásuk következtében a súrlódási munka hőt generál. Közepes, infravörös közeli frekvenciákon ($10^{12} - 10^{14}$ Hz) az ionpolarizációból eredő ún. ionmigrációs vagy transzlációs veszteségek a jellemzőek, melynek során az ionok mozgásukkal nem tudják megfelelően lekövetni az elektromágneses tér váltakozó polarizációját, és mozgásuk során egymással, más molekulákkal ütközve, valamint a súrlódások miatt energiát veszítenek. A mikrohullámú- és rádiófrekvenciás tartományban ($10^6 - 10^{11}$ Hz) a jellemző veszteségi mechanizmus az úgynevezett dipólusos rotáció, melynek során a dipólusok a frekvenciának megfelelő polaritásváltást forgással, átrendeződéssel követik le – mivel egyfelől ehhez le kell győzniük a tehetetlenségi nyomatékot, valamint a forgásuk közben szintén a súrlódási jelenségek miatt hőt generálnak, így az eltárolt elektromos energiájuk egy részét ilyen módon elveszítik (Qin és mtsi., 2022). A dipólusos rotációból és ionmigrációból eredő veszteséget szokás együttesen dielektromos veszteségnek is hívni (ϵ_d''), ami magában foglalja az anyagok azon tulajdonságát, hogy időbeli késleltetéssel tudnak csak az elektromos mező hatásaira reagálni, vagyis, hogy a polarizációs mechanizmusok az elektromos teret csak késleltetve követik le, ami – mint már fentebb említésre került – a különböző veszteségi mechanizmusok miatt történik. Alapvetően minden $f > 0$ Hz frekvenciaérték esetén jelentkezik valamekkora mértékű disszipációs és transzlációs veszteség valós közegekben, mivel a polarizációs mechanizmusokhoz a kinetikus energiát fedezni kell, a termodinamika törvényei pedig kimondják, hogy 100%-os hatásfokú energiátranzformáció nem lehetséges – ennek mértéke ugyanakkor alacsony frekvenciákon elenyésző, a magasabb tartomány felé haladva viszont ugrásszerűen megnő.

Alacsony frekvenciákon ($10^{-2} - 10^6$ Hz) a felületközi polarizációs veszteségek a jellemzőek, amelyek leginkább heterogén, többfázisú anyagoknál jelentkeznek (kerámiák, félvezetők, vékonyfilm-kondenzátorok stb.) Az ún. effektív vezetési veszteségek alapvetően széles frekvenciatartományon jelentkeznek függően attól, hogy az adott anyag vezetőképessége mekkora. Ekkor a szabad elektronok és ionok az anyagon belül vándorolnak a tér pólusainak megfelelően, a mozgásukhoz szükséges kinetikai energiát pedig az abszorbeált elektromos energiából fedezik, mindemellett az anyagon belüli mozgásukkal, annak elektromos ellenállásától függően, valamekkora mértékű ellenálláshőt is generálnak. Emellett az anyagok és közegek fizikai-kémiai tulajdonságaitól függően még más típusú vezetési jelenségek is lejátszódhatnak (átvezetési jelenség, elsőfajú vezetés, stb.). A különböző dielektrikumokban a teljes veszteséget elsősorban a dielektromos veszteség és az effektív vezetési veszteségek összessége adja, ezért a dielektromos veszteségtényező megadható a következő formában is, ahol σ az elektromos vezetőképességet jelenti ([S/m]) (Senturia és mtsi., 1986):

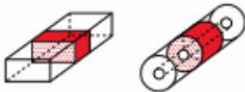
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma}{\omega \cdot \varepsilon_0} + \varepsilon_d''(\omega) \quad (2.22)$$

Habár a (2.22)-es összefüggés matematikai formalizmussal felírható, feltétlenül szükséges kiemelni, hogy a teljes dielektromos veszteség egyes komponensei mérésekkel külön-külön nem adhatók meg, éppen ezért az anyagok dielektromos paramétereinek meghatározásakor a teljes veszteségtényező kerül mérésre illetve megadásra. Függően attól, hogy az adott vizsgált anyagban vagy közegben mekkora dielektromos veszteség történik (azaz a tárolt elektromos energia mekkora része transzformálódik át), beszélhetünk veszteséges és veszteségmentes (pontosabb megfogalmazásban alacsony veszteségű) közegekről. Általánosan, ha egy közegre érvényes a $\frac{\sigma}{\omega \cdot \varepsilon'} \gg 1$ reláció, akkor veszteségesnek hívjuk, ezen felül pedig az anyagok a $\frac{\varepsilon_d''(\omega)}{\varepsilon_d'(\omega)}$ hányadosuk, azaz disszipációs tényezőjük alapján is tovább csoportosíthatók. Ha ennek a tényezőnek az értéke 0, akkor az anyag tökéletes dielektrikum, azaz teljesen veszteségmentes (ilyen a valóságban nem létezik, mivel ehhez a dielektromos állandójának végtelennek, vagy a veszteségtényezőjének nullának kellene lennie), ha $\ll 1$, akkor alacsony veszteségű, ha körülbelül 1, akkor veszteséges, ha pedig $\gg 1$, akkor magas veszteségű (Likharev, 2018).

2.1.1. A dielektromos tulajdonságok meghatározása

A különböző anyagok dielektromos tulajdonságainak mérésére több különböző módszer használatos, melyek közül a leggyakrabban alkalmazottak közé – biológiai anyagok és rendszerek esetén különösen – a transzmissziós / reflexiós (T/R), illetve a nyitott végű szenzoros eljárások tartoznak. Előbbi esetében a vizsgálandó minta egy üregrezonátorban vagy egy koaxiális tápvonalban van, melyen át egy vektorhálózat-analizátor (VNA) segítségével adott vagy különböző frekvenciájú elektromágneses hullámo(ka)t vezetnek keresztül az anyagon (2.1-1. ábra). A VNA méri az ún. szóródási paramétereket (S-paraméterek) - egészen pontosan a kibocsájtott / transzmittált (S21) és visszavert / reflektált (S11) jeleket -, melyek segítségével képes meghatározni a komplex permittivitást és mágneses permeabilitást. A T/R eljárások előnye, hogy viszonylag széles (MHz – GHz) frekvenciatartományban használhatók, roncsolásmentesek, és magas pontosságúak. Megfelelő használatukhoz ugyanakkor elengedhetetlen a tápvonal és a minta légrésmentes érintkeztetése, valamint – sokszor ennek biztosítása miatt – igényli a megfelelő mintaelőkészítést, és a rendszeres kalibrációt (Venkatesh & Raghavan, 2005).

A nyíltvégű koaxiális szenzoros módszereknél egy adott, karakterisztikus geometriával rendelkező nyitott végű szenzort alkalmazunk, amely közvetlenül érintkezik a vizsgálandó mintával (2.1-4. ábra). A szenzor egy koaxiális tápvonalon keresztül csatlakozik egy vektorhálózat-analizátorhoz, amely a beállított frekvenciájú elektromágneses hullámokat generálja. Ezekben a tápvonalakban jellemzően transzverzális elektromágneses (TEM) alapl módusú terjedés a jellemző (Fallahi és mtsi., 2012). A dielektromos tulajdonságok meghatározása a szenzor és a minta határfelületén mért reflexiós jelek (S11) alapján történik, melyekből a komplex permittivitás megadására van lehetőség (a permeabilitásra nincs). A mérési módszer különösen alkalmas folyékony halmazállapotú és biológiai rendszerek, légrésmentesség biztosítása esetén pedig akár szilárd rendszerek esetén is, mivel gyorsan, egyszerűen kivitelezhető, mintaelőkészítést jellemzően nem igényel, valamint roncsolásmentes és magas pontosságú. Hátrányai között megemlítendő a limitált penetrációs mélység (δ_p , ld. 2.2.2-es fejezet), valamint a rendszeres, pontos kalibráció szükségessége (Khan & Ali, 2012).

Nyílt végű koaxiális szenzor ε		Széles frekvenciaintervallum, roncsolásmentes. Folyadékok, veszteséges közegek, diszperz rendszerek méréséhez ideális
Transzmissziós / reflexiós ε, μ		Magas és közepes veszteségű folyadékrendszerekhez és szilárd anyagokhoz is ideális. Széles frekvenciaintervallum, roncsolásmentes (lehet).

2.1-4. ábra – Nyíltvégű és T/R típusú dielektromos mérési eljárások (az eredeti kép forrása: emin.asia/web, 2024.07.11.)

2.1.2. Biológiai rendszerek dielektromos tulajdonságai

Az anyagok dielektromos tulajdonságainak előző fejezetekben részletezett frekvenciafüggésén túl mindenképpen ki kell emelni, hogy a valós közegek dielektromos jellemzői a hőmérséklettől, s ami talán a legfontosabb, az alapvető molekuláris és szerkezeti sajátágaiktól is függenek – összefoglalóan, a kémiai, fizikai és biológiai tulajdonságaiktól (Di Mare & Ouellet-Plamondon, 2022).

Biológiai rendszerek esetén mindenképpen ki kell emelni a víz jelenlétét és annak hozzájárulását a dielektromos viselkedéshez. Tökéletes tisztaságú víz esetén a dielektromos tulajdonságok leírására két Debye-relaxációt tartalmazó bimodális relaxációs időeloszlás felírása a legmegfelelőbb (Buchner és mtsi., 1999):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_2}{1 + \omega i \cdot \tau_1} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega i \cdot \tau_2} \quad (2.23)$$

A fenti egyenletben ε_{rs} az alacsonyfrekvenciás permittivitás (egyenáramú), míg ε_{∞} magasfrekvenciás (optikai). Ennek alapján standard hőmérsékleten (20 °C) a tiszta víz relaxációs ideje $\tau_1 = 9,60$ ps és $\tau_2 = 1,2$ ps. Szabad állapotú víz esetében elsősorban a hidrogénkötések kötéserőssége szabja meg a relaxációs időt, melyek stabilitása a hőmérséklet emelkedésével csökken, és ezáltal a relaxációs idő is rövidül, a relaxációs frekvencia pedig emelkedik. Biológiai rendszerek esetén ugyanakkor a szabad állapotú vízen kívül szignifikáns mértékű kötöttvizet is találunk, melyeknél a monomolekuláris rétegek nagysága (száma) befolyásolja a relaxációs időt (Buchner és mtsi., 1999). Szilárd szemcséken kötött víz esetén a relaxációs frekvencia jellemzően 0,1 – 1,5 GHz körüli, míg a szemcséket körülvevő szabadvízé 18 GHz (Skierucha, 2011), de ezek pontos értéke a szilárd fázistól mért távolságtól is függ (Dirksen & Dasberg, 1993). Heterogén rendszereknél, melyekben egyszerre több komponens és/vagy fázis is megtalálható, az

egyres komponensek és fázisok dielektromos viselkedése eltérő lehet, éppen ezért a permittivitás átlagértékét szokás megadni közelítő egyenletekkel.

A dielektromos tulajdonságok biológiai rendszerekben történő alkalmazhatóságát már számos tudományos kutatás és eredmény is alátámasztja. Salas és mtsi. 1994-es tanulmányukban igazolták, hogy fásszárú növényeknél a törzs víztartalma pozitív korrelációt mutat a dielektromos tulajdonságival, ami pedig hiszterézist mutat az ágak vízpotenciáljának napszakos változásaival. Emellett alkalmas mérési technika élelmiszerekben lezajló nem-enzimatis barnulási folyamatok nyomon követésére, melyet Lievonen & Roos 2003-as kutatásukban igazoltak. Ennek során a maltodextrin- és polivinil-pirrolidin-alapú kísérleti modellrendszerek (-)100 – (+)150 °C-s hőmérséklettartományú vizsgálata α - és β -típusú dielektromos relaxációt⁵ mutatott, melyek hőmérséklet- és frekvenciafüggése is igazolásra került.

Sejtes rendszerek dielektromos vizsgálata esetén fontos szem előtt tartani, hogy polarizálhatóságuk a sejtmembránok felületén vándorló töltésektől függ. Alacsony, < 100 Hz frekvenciákon az elektromágneses tér polaritásának váltakozása jellemzően kellően alacsony ahhoz, hogy az a sejtek membránjában teljes polarizációt okozzon, vagyis az ilyen típusú biológiai rendszerek esetén a permittivitás ezeken az alacsony frekvenciaértékeken veszi fel a maximális értékét. A frekvencia emelésével a polarizálhatóság csökken, mivel az intermembrán és felületi töltések nem tudják időben pontosan lekövetni a polarizációváltást, és ezért a permittivitás értéke csökken (Tibayrenc és mtsi., 2011). Élesztősejtek alkoholos fermentációja során Kregiel és mtsi. egy 2012-es tanulmányukban igazolták, hogy a sejtszám és a permittivitás értéke között pontos korreláció tapasztalható; a sejtszám kezdeti növekedése a dielektromos viselkedésben is megmutatkozott (a permittivitás nőtt), majd a steady-state állapotot követően, az élő sejtek pusztulásával járó membrán-dezintegráció miatt csökkenni kezdett, és végül a közeg permittivitásán állandósult.

A dielektromos mérési technikák szennyvíz- és iszapkezelésben történő alkalmazhatóságát is több alkalommal vizsgálták, illetve igazolták már. Bobowski és mtsi. az eleveniszap dielektromos tulajdonságait vizsgálta nyitott végű koaxiális technikával, és bebizonyították, hogy a minták szárazanyag-tartalma (TS) befolyásolja a

⁵ Az α -relaxáció az ún. üvegesedési hőmérséklet környezetében, alacsonyabb frekvencián jelentkezik, míg a β -relaxáció az üvegesedési hőmérséklet alatt, magasabb frekvenciákon mutatkozik

dielektromos viselkedést azáltal, hogy a nagyobb TS-tartalom több kötöttvizet, és kevesebb szabad állapotú vizet eredményez, ezek dielektromos tulajdonságai pedig – mint már az előzőekben is említésre került – különböző (Bobowski és mtsi., 2020). Brodie és munkatársai szintén vizsgálták a kommunális szennyvíziszap dielektromos tulajdonságait, és modellegyenletekkel jellemezték az iszapminták dielektromos paramétereit a szabad víz, a kötöttvíz és a biológiai szilárdanyag-tartalom alapján (Brodie és mtsi., 2014). Korábbi tanulmányunkban az ipari eredetű szennyvíz szervesanyag-tartalmának nagyhatékonyságú oxidációs eljárással történő csökkentése, és a kezelt szennyvíz disszipációs tényezője között tártunk fel kapcsolatot (Jákói és mtsi., 2018).

A dielektromos mérési technikák alkalmazhatóságával kapcsolatban ugyanakkor ipari eredetű szennyvíziszapok anaerob biológiai hasznosításában, valamint növényi eredetű biomassza komplex hasznosítási folyamatiban és ezek hatékonyságnövelésében széleskörűen még nem végeztek vizsgálatokat. Mivel a dielektromos paraméterek alapvetően függenek a molekuláris összetételtől és strukturális tulajdonságoktól, ezért az olyan folyamatoknál, ahol ezekben változás következik be (mint például a különböző fermentációs folyamatok vagy alapanyag kezelési eljárások), azoknak szükségszerűen a dielektromos tulajdonságok megváltozásában is meg kell mutatkozniuk. Éppen ezért doktori kutatásom során az iszap- és növényi biomassza-hasznosítási folyamatok hatékonyságnövelését és dielektromos paramétereken alapuló monitoringját tűztem ki alapvető célul, és a következőkben is ezeket a hasznosítási folyamatokat, valamint - mikrohullámú energiaközlésen alapuló - hatékonyságnövelésüket mutatom be.

2.2. Anaerob szennyvíziszap-hasznosítási folyamatok és mikrohullámú energiaközlésen alapuló hatékonyságnövelésük

A globális népességnövekedés és az ipar növekvő vízfogyasztása miatt évről évre egyre nagyobb mennyiségű szennyvíz és szennyvíziszap – ami a konvencionális szennyvíztisztítás legnagyobb mennyiségben létrejövő mellékterméke - keletkezik, ez a növekedő tendencia pedig az előrejelzések szerint a közeljövőben még tovább fog folytatódni (Guo és mtsi., 2013). Mivel mind a szennyvíz, mind pedig az elő- és utóülepítés során keletkező primer és fölösiszap különböző szennyezőanyagokat (szerves és szervetlen anyagok, patogén mikroorganizmusokat és egyéb toxikus komponensek) tartalmaz, potenciálisan károsak a környezetre és az emberi egészségre egyaránt. Éppen emiatt az iszapok megfelelő stabilizálása és kezelése kulcsfontosságú, ugyanakkor ezek

konvencionális formái (pl. víztelenítés, égetés) meglehetősen magas költségekkel és energiaigénnyel járnak – egy szennyvíztisztító telep éves költségeinek akár 50-60%-át is kitehetik (Zhang és mtsi., 2007) (Campos és mtsi., 2009). Emiatt mindenképpen fontos alternatív, környezetbarát hasznosítási eljárások alkalmazását is fontolóra venni, és ezeknek az eljárásoknak a hatékonyságnövelését megvizsgálni.

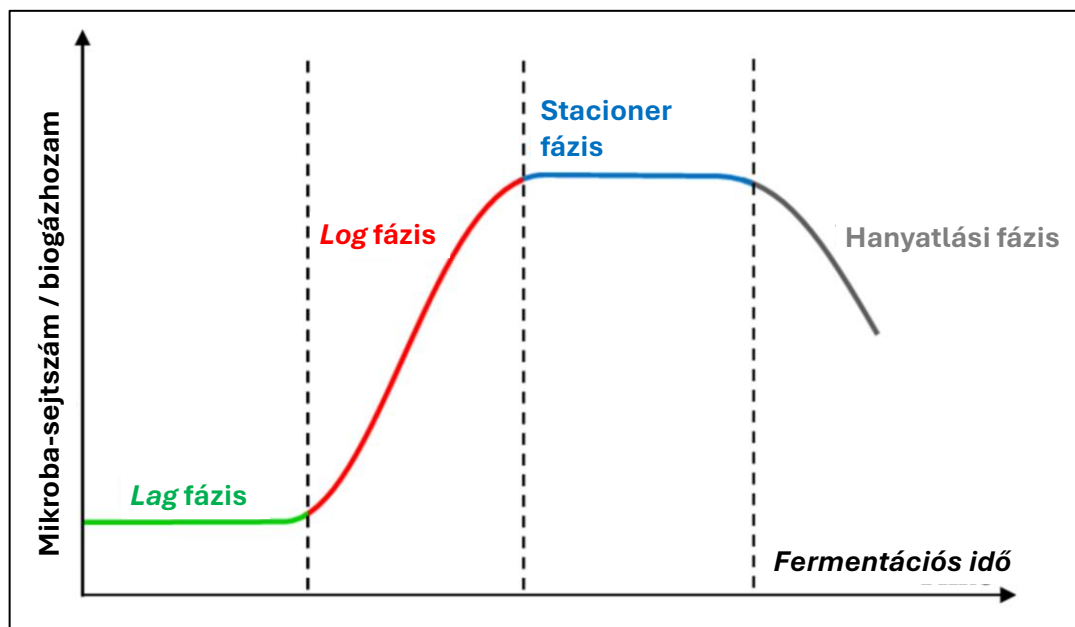
2.2.1. Ipari eredetű iszapok anaerob biológiai hasznosítása

A biológiai hasznosítási módszerek, mint például a komposztálás, vagy a biogáz előállítási célzatú anaerob fermentáció ígéretes alternatívát jelentenek a szennyvíziszap szervesanyag-terhelésének csökkentésében; alkalmazásuk és tudományos vizsgálatuk viszonylag nagy múltra tekint vissza. A komposztálással ellentétben az anaerob rothasztás nemcsak az iszapok szervesanyag-tartalmát csökkenti, hanem energetikai célokra is felhasználható; ugyanis a fermentáció során keletkező biogáz – pontosabban annak biometán-tartalma - a földgáz ígéretes és környezetbarát alternatívája lehet (Pampillón-González & Canepa, 2017) (Zhang és mtsi., 2018).

Az anaerob fermentáció során specifikus mikroorganizmusok alakítják át az iszap szervesanyag-tartalmát metánná (40-65%), szén-dioxiddá (35-55%) és egyéb maradványgázokká (0,1-3%), például kénhidrogénné, szénmonoxiddá és nitrogénné (Sahota és mtsi., 2018). A biogázfermentáció eredményességét több kulcsfontosságú tényező is befolyásolja, többek között a fermentációs közeg C:N:P aránya, a hőmérséklet, az iszapok TS-tartalma, a pH és a biokémiai transzformációban részt vevő vegyületek (biológiai) hozzáférhetősége (Dobre és mtsi., 2014). Az anaerob rothasztás a mikrobák karakterisztikus metabolikus aktivitása alapján 3 fő fázisra osztható fel. A hidrolízis szakaszában az összetett szénhidrátok, lipidek és fehérjék cukrokká, zsírsavakká és aminosavakká alakulnak át. Az ezt követő savképződési (acetogén) fázisban ezeket a különböző vegyületeket a fakultatív anaerob és obligát anaerob mikroorganizmusok szerves savak és alkoholok előállítására használják fel, amelyek aztán szinte teljes egészében ecetsavvá alakulnak át. A metanogenezisnek nevezett utolsó fő szakaszban a metán többféle útvonalon is képződhet. Az acetotróf metanogenezis során az ecetsav metánná és CO₂-dá alakul, a hidrogenotróf metanogenezis során hidrogénből és CO₂-ból keletkezik metán, míg a metilotróf metanogenezis során a rendszerben esetlegesen jelenlévő metanol alakul át metánná és vízzé. A metanogenezis három különböző altípusából alapvetően az acetotróf metanogenezis hatása a legjelentősebb, a képződött

metán legnagyobb hányada ebből az anyagcsere-tevékenységből származik (Li és mtsi., 2019).

A szakaszos (batch) fermentációt gyakran használják laboratóriumi kísérletekben az anaerob rothasztás folyamatát befolyásoló különböző tényezők vizsgálatára, mivel egyszerűen ellenőrizhető és nyomon követhető, valamint a különböző kiindulási paraméterek könnyen beállíthatóak. Az ilyen típusú fermentáció során négy fő szakasz különböztethető meg a mikrobaszám, illetve kumulált biogázhozam növekedése szerint (2.3-1. ábra). Az első néhány napban (vagy bizonyos esetekben órákban) a sejtszám nem változik jelentősen, mivel ebben az időszakban a mikrobák alkalmazkodnak a környezeti körülményekhez - ezt a szakaszt *lag* vagy adaptációs fázisnak nevezzük. A *lag* fázis végén az adaptálódott sejtek szaporodni kezdenek, és a sejtszám exponenciálisan növekszik - ez az időszak a *log* vagy exponenciális fázis. A szén- és nitrogénforrások csökkenése és/vagy a mikrobiális anyagcsere során felhalmozódó toxikus vegyületek felszabadulása miatt a növekedés fokozatosan lelassul; ezt a fázist nevezzük stacioner vagy állandósult állapotú (*steady-state*) fázisnak. Az utolsó, pusztulási vagy hanyatlási fázisnak nevezett szakaszban a rendelkezésre álló energiaforrások kimerülnek, a mikrobiális anyagcsere fokozatosan leáll, és a sejtek végül pusztulásnak indulnak (Ramaraj és mtsi., 2015).



2.3-1. ábra – A biogázfermentáció különböző szakaszai az élősejtszám / biogázhozam és a fermentációs idő függvényében (saját készítésű ábra)

A biogázfermentáció során az iszapnak nemcsak a molekuláris szerkezete, összetétele, hanem a reológiai tulajdonságai is megváltoznak. A reológiai tulajdonságok,

mint például a (látszólagos) viszkozitás, szintén kulcsfontosságú szerepet játszhatnak az anaerob lebontás általános hatékonyságában, és mind az önálló értéke, mind az érték változása számos tényezőtől függ, mint például a TS-tartalomtól, a fermentációs rendszer jellemzőitől és természetesen a hőmérséklettől (Cheng & Li, 2015). Mivel az anaerob fermentáció különböző fázisai során számos kémiai reakció és molekuláris változás megy végbe, a fermentációs közeg viszkozitása is ennek megfelelően fokozatosan megváltozhat. Az iszap viszkozitásának mérése fontos szerepet játszik annak általános jellemzésben, és különösen nagy szereppel bír például a kevertetett reaktorok, vagy a membrán bioreaktorok üzemeltetése során (Lopez és mtsi., 2015). Az anaerob fermentáció során bekövetkező viszkozitásváltozást azonban nem vizsgálták még eddig széleskörűen, így a doktori kutatásom fő célkitűzései mellett ennek feltérképezése is a céljaim között szerepelt.

A kommunális szennyvíziszapot gyakran használják alapanyagként biogázfermentációra, mivel átlagos molekuláris összetétele nagyjából konstans, és jellemzően kedvező biokémiai környezetet biztosít a fermentációban részt vevő mikrobák számára (Odirile és mtsi., 2021). Emellett bizonyos ipari eredetű iszapok, például a különböző élelmiszeripari technológiák során keletkező szennyvíziszap - önmagában vagy élelmiszeripari hulladékkal együtt emésztve - is számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik a biogáztermelés szempontjából (pl. magas szervesanyag-koncentráció, megfelelő víztartalom) (Valentinuzzi és mtsi., 2020) (Loureiro és mtsi., 2021). Ezeknek az iparágaknak ráadásul különösen nagy szükségük van a helyi szinten elérhető alternatív energiaforrásokra, mivel energiaigényük általában magas (Ladha-Sabur és mtsi., 2019) és/vagy a földgáz, vagy más fosszilis tüzelőanyagok nehezen hozzáférhetőek, különösen a vidéki területeken (FAO, 2021). Az élelmiszeripar területéről a húsfeldolgozással kapcsolatosan keletkezik a legnagyobb mennyiségű szennyvíz és iszap, ennek ellenére a húsipari eredetű iszapok biogáz-termelési célzatú hasznosítását és a folyamat előkezelésekkel történő hatékonyságnövelését korábban még nem vizsgálták széleskörűen.

Annak ellenére, hogy az iparban keletkező iszapok biogázfermentációs szempontból számos előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek, sok esetben különböző gátló tényezők jelenléte miatt ezeknek a hasznosítási eljárásoknak a gyakorlatban alacsony a hatékonysága (Elalami és mtsi., 2019). A biogázhozam és -minőség szempontjából a nyersanyag optimális C:N:P aránya mellett a szerves komponensek (pontosabban az

oldott formában rendelkezésre álló szerves vegyületek) biológiai hozzáférhetősége is nagy szerepet játszik (Syaichurrozi és mtsi., 2013) (Beszédes és mtsi., 2010). Ez elsősorban abban tükröződik, hogy a magas oldható kémiai oxigénigénnyel (SKOI) rendelkező alapanyagokból általában nagyobb mennyiségű biogázt állítható elő, emiatt ezt a paramétert, illetve a teljes kémiai oxigénigényhez viszonyított arányát (SKOI/TKOI) gyakran használják - többek között - az anaerob lebontás és/vagy az iszapfeldolgozás hatékonysági mutatójaként (Tulun & Bilgin, 2019) (Li és mtsi., 2018). A natív (kezeletlen) iszapminták sok esetben nem rendelkeznek kedvező SKOI/TKOI-értékkel és ezáltal megfelelően magas (biológiai) hozzáférhetőséggel (Tian és mtsi., 2015), mivel a szerves összetevők jelentős része "bezáródik" vagy "csapdázódik" a mikro- és makropelyhekben, az extracelluláris polimer anyagokban (EPS), vagy más szilárd részecskékben (Nguyen és mtsi., 2021). Ezen tulajdonságok miatt az ipari eredetű iszapok biogáz célzatú hasznosítása előtt általában megfelelő előkezelési lépésre van szükség ahhoz, hogy kielégítő hatékonyságú biokonverziót érhessünk el azáltal, hogy az iszap-pelyhek dezintegrációjával az addig kötött szerves anyagok az oldott fázisba jutnak (Zhen és mtsi., 2017) (Kostas és mtsi., 2017).

2.2.2. Mikrohullámú iszap-előkezelési eljárások

A mikrohullámú sugárzás az elektromágneses spektrum középfrekvenciás tartományának 0,3 – 300 GHz-ig terjedő intervallumát jelenti ($\lambda = 1 \text{ m} - 0,01 \text{ m}$)⁶. A 2.1-es fejezetben ismertetett dielektromos tulajdonságok alapján a mikrohullámú térben azok az anyagok, amik a mikrohullámokat képesek elnyelni (abszorbeáló dielektrikumok) polarizációs jelenségeket mutatnak, legfőképp az erre a tartományra jellemző dipólusos és ionos mechanizmusokat. A mikrohullámú sugárzást főként melegítési céllal használjuk, vagyis az anyagok azon tulajdonosságát használjuk ki, hogy az engedélyezett, úgynevezett STEM-frekvenciákon (915 MHz és 2450 MHz) a dielektromos veszteségek miatt a közölt és elnyelt elektromos energia (jelentős) részét hővé disszipálják. A keletkező hőmennyiség alapvetően függ a közeg veszteségtényezőjétől, a keltett mikrohullámú tér erősségétől és alkalmazott frekvenciától is (Géczi & Sembery, 2005). Veszteséges közegeknél mindezek értelmében a térfogatfajlagos mikrohullámú hőkeltés teljesítménye megadható az alábbi egyenlettel:

⁶ Érdekességként megemlítendő, hogy a *mikrohullám* szóban a *mikro*-előtag értelemszerűen nem a hullámhossz mikrométeres nagyságát jelenti, hanem a „kicsire” utal - a felfedezésükkor ugyanis még nem voltak ismertek a mikrohullámnál alacsonyabb hullámhosszú sugárzások

$$P_{MW} = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot E^2 \cdot \varepsilon'' \quad (2.24)$$

Az eltérő tulajdonságú anyagokba a mikrohullámok eltérő mélységben tudnak behatolni, abban haladva pedig veszítenek energiájukból (csillapodnak), ezt a jelenséget nevezzük attenuációnak. A mikrohullámú penetrációs mélység (vagy ún. skin-mélység, δ_p , [m]) az az anyag-peremfelülettől mért távolság, amely alatt az elektromágneses hullám energiája eredeti értékének e -ed részére (azaz kb. 37%-ára) csökken.

Veszteséges közegekben a mikrohullám csillapítása megadható az alábbi összefüggésekkel:

$$\delta_p = \frac{1}{\alpha} \quad (2.25)$$

A (2.25)-ös egyenletben α jelenti az úgynevezett csillapítási együtthatót:

$$\alpha = \omega \cdot \sqrt{\frac{\mu\varepsilon'}{2}} \cdot \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\omega\varepsilon'} \right)^2} - 1 \right]^{1/2} \quad (2.26)$$

Ennek ismeretében kiszámítható az is, hogy adott veszteséges közeg peremfelületétől mért z távolságban a közölt mikrohullámú térerősség mekkora mértékben csökken:

$$E(z) = E_0 e^{-\alpha z/2} \quad (2.27)$$

Amennyiben az anyag veszteségtényezője ismert, és a disszipációs tényező kicsi (vagyis $\varepsilon' \gg \varepsilon''$, ld. 2.21. egyenlet), a penetrációs mélység az alábbi egyenlettel is közelíthető:

$$\delta = \frac{c}{\omega} \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon'}}{\varepsilon''} \quad (2.28)$$

A konvencionális hőközlési metódusokhoz képest a mikrohullámú melegítés előnye abban mutatkozik meg, hogy a penetrációs mélységen belül a melegítés mértéke nagyságrendekkel nagyobb (gyorsabb), az energiaveszteségek kisebbek, ugyanakkor heterogén rendszerek esetén a komponensek eltérő dielektromos tulajdonságai miatt a hőkeltés szelektívvé válik. A biológiai anyagok rendszerint heterogén vagy inhomogén szerkezetűek, így bennük a mikrohullámú sugárzás szinuszos terjedése, és az eltérő dielektromos tulajdonságok miatt úgynevezett „hot-spotok”, azaz lokális forrópontok alakulnak ki (Zhang & Zao, 2009), melyek hőmérséklete a termikus öngerjesztődés miatt akár a több száz Celsius-fokot is elérheti. Mivel a különböző biológiai rendszerekben a víz - ami dipólusos jellege miatt kiváló mikrohullámú abszorber - nagy része kötött

formában (például növényi vagy bakteriális sejtek belsejében, vagy iszapelyhekben) van jelen, így az ilyen anyagok mikrohullámú melegítése során a kötött víz melegítése a kvázi-izovolumetrikus környezetben nagyfokú nyomásnövekedést eredményez, aminek hatására (és a „hot-spotok” jelenléte miatt) ezek a komponensek szétesnek, dezintegrálódnak.

A különböző biológiai anyagok és rendszerek mikrohullámú kezelésével kapcsolatosan folytatott kutatások nagyon régre nyúlnak vissza, melyek közül az élelmiszeripari anyagok és a primer, terciér biomassza alapanyagok kezelése tekinthető a legjelentősebbnek. Kutatásokkal bizonyították például, hogy a tej mikrohullámú pasztörözésével ugyanolyan mértékű csíraszám-pusztulás érhető el, mint hagyományos hőkezeléssel (Korzenszky és mtsi., 2013). Géczi és mtsi. 2013-as tanulmányukban pedig azt igazolták, hogy narancslé mikrohullámú pasztörözése esetén a hagyományos eljáráshoz képest nem jelentkeznek sem íz-, sem színbeli különbségek, valamint a C-vitamin-tartalom sem csökken szignifikánsan.

A mikrohullámú energiaközlés emellett szennyvíz- és iszapkezelési és hasznosítási folyamatok során is hatékonyan alkalmazható eljárásnak bizonyult. Az iszapminták önálló vagy más módszerekkel kombinált mikrohullámú előkezelése számos, iszapra jellemző tulajdonságot javíthat, például a vízteleníthetőség mértékét, a dezintegrációs fokot, valamint a szerves komponensek biológiai hozzáférhetőségét, ami az anaerob biológiai hasznosíthatóság szempontjából az egyik legfontosabb tényező (Jiang és mtsi., 2021) (Eswari és mtsi., 2016). Az eddigiek alapján ugyanakkor belátható és fontos hangsúlyozni, hogy a mikrohullámú előkezelés hatékonysága nemcsak az közölt mikrohullámú energia és teljesítmény mértékétől, hanem a kezelésnek alávetett anyag fizikai-kémiai tulajdonságaitól is függ. Az alapanyagok homogenitása a mikrohullámú előkezelési technikák hatékonysága szempontjából is döntő fontosságú; a homogén szerkezetű minták ugyanis egyenletesebben és hatékonyabban melegíthetők mikrohullámú térben, mint a heterogén összetételűek (Demianchuk és mtsi., 2022). A szennyvíziszapok esetében a hatékony mikrohullámú előkezelési folyamatok potenciális korlátozó tényezői mögött általában a heterogén összetétel és szerkezet, valamint a kötött víztartalom mértéke áll (Rao és mtsi., 2022).

A mikrohullámú anyagkezelések fém-nanorészecskékkel való kombinálása bizonyítottan fokozza a különböző kémiai reakciók reakciósebességét (Jie és mtsi., 2020) (Deng és mtsi., 2021), mivel ezek a részecskék a mikrohullámú sugárzás szelektív

hőkeltési mechanizmusa miatt lokális „hot-spotként” funkcionálnak. A fém-nanorészecskék jellemzően 1-100 nanométeres mérettartományú fémrészecskék, melyek egyedi fizikai, kémiai és optikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Az alapfém tulajdonságaitól függően szintetizálásuk történhet kémiai vagy fizikai módszerekkel (pl. fém sók redukálása, fotokémiai redukció, lézeres abláció, golyós őrlés stb.). Alkalmazási területük napjainkban már széleskörű, felhasználhatóak kémiai katalitikus folyamatokban, gyógyszerhatóanyagok célzott bejuttatására, képalkotó eljárásokban, de akár antimikrobás célzattal is (Jamkhande és mtsi., 2019). Emellett olyan kutatási eredmények is rendelkezésre állnak, amelyek azt vizsgálják, hogy a mágneses tulajdonságú vas-oxid nanorészecskék milyen viselkedési mintázatot mutatnak, amikor elektromágneses mezővel lépnek kapcsolatba. Ezek arra mutattak rá, hogy 110,7 kHz-es frekvencia használata elegendő ahhoz, hogy megfelelő körülmények mellett körülbelül 0,12 K/s-os felfűtési sebességet lehessen elérni (Illés és mtsi., 2018). Ez a hőkeltési mechanizmus a korábban már tárgyalt dielektromos disszipációhoz köthető, amely alapján a részecskék nem képesek követni az elektromágneses mező gyorsan váltakozó polaritását, így az elnyelt elektromágneses energia nagy részét hő formájában "elveszítik". A mikrohullámú berendezések azonban ettől lényegesen magasabb frekvencián (STM felhasználás esetén 915 vagy 2450 MHz) működnek, ami jelentősen nagyobb térerősséget (2.27-es egyenlet) és ezáltal számottevően magasabb generált hőmérsékletet eredményez. Ez azt jelenti, hogy ha az MNR-k megfelelő módon eloszlanak egy heterogén anyagban (például egy iszapmintában), akkor mikrohullámú abszorbensként helyi „hot spotokat” generálnak, és így hatékonyabban felmelegítik azt, ami megnövekedett dezintegrációs fokot és ezáltal magasabb SKOI/TKOI arányt eredményez. Az SKOI/TKOI arány növekedése jellemzően azt (is) jelenti, hogy az iszap biogáztermelési-potenciálja magasabb lesz (Zuo és mtsi., 2020). Emiatt a magasabb SKOI-tartalom elérése általában véve is az iszap előkezelésének egyik fő célkitűzése, ami többféle módon érhető el. Az eddigi kutatási tapasztalatok azt mutatják, hogy a lúgos kezelés, a mikrohullámú besugárzás vagy e kettő kombinációja hatékonyan (akár 60-80%-ban) képesek növelni a kommunális iszap SKOI/TKOI arányát (Doğan és mtsi., 2009) (Chang és mtsi., 2011) (Beszédes és mtsi., 2018), azonban az ipari eredetű iszapok előkezelésével kapcsolatos releváns kísérleti adatok e tekintetben csak csekélyebb mértékben állnak rendelkezésre. Korábbi tanulmányok során megállapították továbbá azt is, hogy az elemi vas és különböző vasionok ko-faktorai bizonyos, anaerob biogázfermentációban részt vevő mikrobiális hidrogenáz aktivitású enzimeknek, amelyek

a hidrogénfelvételben játszanak szerepet, valamint a CO-dehidrogenázoknak is, amelyek központi biokatalizátorai az ecetsav - az anaerob emésztés acetogenezis fázisának fő komponensének – képződésében (Peters, 1999) (Qiu és mtsi., 1994). Ez arra utal, hogy a (biológiailag hozzáférhető) vas jelenléte hozzájárulhat ezen enzimek megfelelő, vagy fokozott működéséhez, ami az anaerob rothasztás során nagyobb biokonverziós hatékonyságot, magasabb metántartalmú biogázt eredményezhet.

Az iszapkezelés- és hasznosítás területén ugyanakkor mindezidáig még nem vizsgálták a magnetit-nanorészecskék alkalmazását a mikrohullámú előkezelés hatékonyságának fokozására, valamint az iszapok SKOI-tartalmának növelésére gyakorolt hatásait sem.

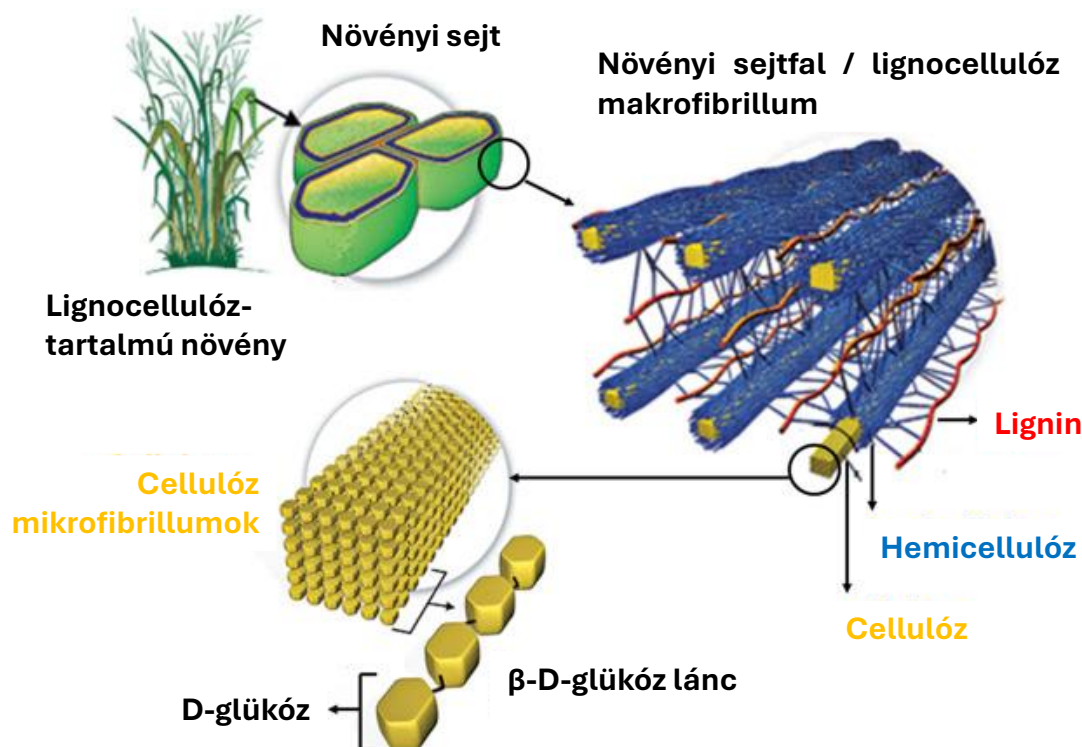
2.3. Növényi eredetű biomassza komplex hasznosítási folyamatai és mikrohullámú energiaközlésen alapuló hatékonyságnövelésük

Mivel napjainkban egyre nagyobb hangsúlyt kap a fenntartható fejlődés és a nem megújuló erőforrásoktól való függésünk mérséklése, a növényi eredetű primer biomassza (más néven fitomassza) energetikai célzatú hasznosítása és a zöld feldolgozási technológiák bevezetése egyre inkább előtérbe kerül. A biológiai eredetű hulladékok, és úgy általában a biomassza hasznosítása a körforgásos gazdaság koncepciójának egyik alappillére képezi, amelynek alapvető célja a hulladékok mennyiségi csökkentése és az erőforrások folyamatos hasznosítása egy zárt körforgású rendszerben (Sherwood, 2020). Mivel a világgazdaság az energiaellátási biztonság fenntartása és a környezeti hatások enyhítése miatt kettős kihívással áll szembe, a biomassza (hulladék) átalakítási és hasznosítása technológiáinak feltárása és továbbfejlesztése ígéretes alternatív megoldásokat kínálhat, és a bioalapú gazdaságra való áttérés választ adhat a fenntartható, vegyszer-, anyag- és energiaforrások iránti egyre növekvő igényre. A biomassza bioenergiává és biotermékké történő átalakítása különböző eljárastechnológiák összességét foglalja magában, amelyek mindegyike egyedi alkalmazhatósággal és hatékonysági mutatókkal rendelkezik.

2.3.1. Lignocellulóz-alapú növényi biomassza

A lignocellulóz-tartalmú biomassza (LCB) a Föld legnagyobb mennyiségben előforduló és termelődő nyersanyaga és biológiai erőforrása, a becslések szerint a teljes biomassza mintegy 80%-át (450 GtC, *gigatonna szén*) teszi ki (Ge és mtsi., 2018). Az LCB bioenergia-termelési célzatú hasznosítását az elmúlt évtizedekben széles körben

vizsgálták, mivel kiváló környezetbarát alternatívát nyújt a nem megújuló energiaforrásokkal szemben. Számos olyan eljárás létezik, amellyel a magas lignocellulóz-tartalmú fitomassza átalakítható széles körben hasznosítható alapanyaggá vagy értékes energiahordozóvá, például C₅- és C₆-cukrokká (glükóz, xilóz, mannóz, stb.), szerves savakká, vagy – ami talán a legelterjedtebb – bioetanollá és biogázzá. Maga a lignocellulóz a növényi sejtfalak összetett szerkezeti komponense (2.3-1. ábra), amely három különböző biopolimerből áll: cellulózból, hemicellulózból (ezeket együttesen holocellulóznak nevezzük) és ligninből. A cellulóz, amely a legnagyobb mennyiségben előforduló komponens, egy homopoliszacharid, amely szabályos láncokba rendeződött, β -1,4 kötésű D-glükóz egységekből áll. Ezek a láncok magas kémiai-fizikai stabilitású kristályos mikrofibrillumokat alkotnak - ez biztosítja a növényi sejtfal merevségét, szilárdságát és ellenállóképességét (Seddiqi és mtsi., 2021). A cellulóz alaplánc vízben, híg savakban és lúgokban oldhatatlan, kémiai és termodinamikai szempontból is kifejezetten stabil molekula. A hemicellulóz ezzel szemben egy lúgokban oldható heteropoliszacharid, amely a cellulóz mikrofibrillumokhoz szorosan kapcsolódva tulajdonképpen „töltőanyagként” funkcionál. A hemicellulóz monoszacharid-összetétele és struktúrája növényfajoktól függően változatos; a különböző, felépítésében részt vevő cukorkomponensei azonban többnyire a xilóz, arabinóz, glükóz, mannóz, galaktóz és a ramnóz (Ajao és mtsi., 2018). Az LCB-rostok utolsó építőköve, a lignin, egy komplex fenolos polimer, amely többek között nagyfokú ellenállást biztosít a növény számára a mikrobiális fertőzésekkel szemben (csak bizonyos gombák és egyes baktériumok képesek elbontani), szilárdítja a növényi sejtfalat, és hozzájárul a vízáteresztő képességéhez is. Különböző fenilpropanoid egységekből áll - többek között koniferil-, szinapil- és p-kumaril-alkoholokból -, amelyek különböző kötésekkel (elsősorban szén-szén- és éterkötésekkel) kapcsolódnak egymáshoz. A lignin jelenléte és mennyisége nagymértékben változik a különböző növényfajok, sőt még ugyanazon növényen belül az egyes növényi szövetek között is. Komplex, egyedi szerkezete és nagyfokú ellenállóképessége sok esetben nehezíti a növényi biomassa lignocellulóz-tartalmának átalakítását, hasznosítását (Ralph és mtsi., 2019).



2.3-1. ábra – A lignocellulóz felépítése (az eredeti kép forrása: Bayu és mtsi., 2019)

2.3.2. Lignocellulóz-tartalmú növényi biomassza hasznosítási lehetőségei

A lignocellulóz-alapú biomassza felhasználási, hasznosítási területei széleskörűek, melyek rendszerint három fő alafolyamat köré szerveződnek: termokémiai eljárások, biokémiai átalakítás és bioenergia-termelés. A termokémiai folyamatok közé alapvetően az égetéssel eljárások és a pirolízis tartozik; utóbbi a növényi biomassza termikus bomlását jelenti oxigénhiányos környezetben, melynek során bio-olaj, bioszén és nem cseppfolyósítható pirolízis-gázok keletkeznek. A bio-olaj tovább finomítható folyékony üzemanyaggá, a bioszén pedig felhasználható talajjavításban, illetve adszorpciós folyamatokhoz (Muh és mtsi., 2021). A biokémiai átalakítás során a lignocellulóz hasznosítható komponenseit (főként a hemicellulózt és cellulózt) enzimes, biológiai vagy kémiai folyamatok segítségével építőelemekre bontjuk, melyekből aztán új vegyületeket (szerves savak, élelmiszeripari alapanyagok) hozhatunk létre (Brethauer & Studer, 2015). A biokémiai átalakítási eljárások egy szűkebb csoportját a leggyakrabban alkalmazott hasznosítási eljárások gerincét adó LCB-alapú bioenergia-termelés adja: ennek során több lépcsőben alkotóelemeire bontjuk a lignocellulóz rostok komponenseit, majd a fermentálható cukrokat – rendszerint – mikroorganizmusok segítségével alkoholokká, tipikusan bioetanollá alakítjuk. Az itt keletkező fermentációs maradék pedig tovább hasznosítható: önállóan, vagy szennyvíziszappal együtt emésztve biogáz állítható elő

belőle (Srivastava és mtsi., 2021). Doktori kutatásom alatt ezen megközelítések közül a növényi eredetű melléktermék-biomassza biológiai energiahordozókká (bioetanollá és biogázzá) történő átalakításával foglalkoztam, így ennek lehetséges módozatait mutatom be a következőkben.

Napjainkban a lignocellulóz-tartalmú növények és növényi melléktermékek energetikai átalakítása során leggyakrabban és legnagyobb mennyiségben bioetanolt állítanak elő, amely alapvetően négy fő különböző eljárastechnológia segítségével érhető el: szeparált hidrolízis és fermentáció (SHF), szimultán cukrosítás és fermentáció (SSF), kombinált biofeldolgozási módszerek (CBP), valamint szimultán cukrosítás és ko-fermentáció (SSCF). Mivel a CBP és az SSCF eljárások jelenleg még viszonylag alacsony bioetanolhozamot biztosítanak és/vagy nehezen optimalizálhatóak, a leggyakrabban alkalmazott módszerek közé az SHF és az SSF tartozik (Putro és mtsi., 2016). Az SHF-eljárás során először a lignocellulóz-tartalmú alapanyagot – rendszerint - enzimek segítségével hidrolizálják, amelyet egy térben és időben elválasztott fermentációs lépés követ. Ez azzal az előnnyel jár, hogy a cellulózrostok lebontásához szükséges enzimek és az etanol fermentációjához felhasznált mikroorganizmusok mindegyike külön lépésben optimalizálható, ami potenciálisan nagyobb hatékonyságot eredményezhet (Burman és mtsi., 2019). Mivel azonban ez a két részfolyamat térben és időben külön zajlik, az SHF az SSF-hez képest sokszor időigényesebb és drágább is lehet. Az SSF során ugyanis, szemben az SHF eljárással, a hidrolízis és a fermentáció egy időben és egy helyen történik, ami azt jelenti, hogy a termelt glükóz (és/vagy más cukrok) nem halmozódnak fel nagy mennyiségben a reaktorban, így az ún. szubsztrát-gátlás lehetősége is kiküszöbölhető vagy csökkenthető. Mindazonáltal ez a megközelítés azt is jelenti, hogy a fermentációs körülményeknek (mint például a pH, hőmérséklet) olyan jellegű kombinációt kell alkotniuk, amely lehetővé teszi mind a hidrolízist végző enzimek, mind a fermentáló mikroorganizmusok valamilyen szintű működését – ez pedig sokszor egyik folyamat számára sem tekinthető teljes mértékben optimálisnak (Devos & Colla, 2022).

Annak érdekében, hogy a bioetanol-előállításban részt vevő mikroorganizmusok számára fermentálható cukrokat lehessen biztosítani, a cellulózt és a hemicellulózt először cukromonomerekké kell bontani. Ezt a részfolyamatot enzimes hidrolízisnek vagy cukrosításnak nevezzük, amelyet megfelelő mikroorganizmusokkal, tisztított enzimekkel vagy kémiai anyagok felhasználásával érhetünk el. Az előbbi kettő tekinthető a leginkább környezetbarát megközelítésnek, és mivel az enzimek bizonyos körülmények

között összességében ugyanazt a hatékonyságot képesek biztosítani, mint a savas hidrolízis, az enzimes bontás általában véve a legkedvezőbb módszer a cukrosításra (Hernández Pérez, és mtsi., 2022). Az enzimátikus folyamathoz elsősorban cellulázokat és hemicellulázokat alkalmazunk, melyek az összetett szénhidrátpolimereket fermentálható cukrokká bontják le. A celluláz-komplexek endoglükánázokat, exoglükánázokat és β -glükozidázokat tartalmaznak, amelyek szinergikusan működnek együtt a cellulóz alapláncok lebontásában. Hasonlóképpen, a hemicellulózt heterogén összetételétől függően enzimek keveréke hidrolizálja, beleértve a xilanázokat, mannanázokat és egyéb más enzimeket is.

A bioetanol-előállítás következő lépése - a cellulóz hidrolízise után - maga az etanol-fermentációs lépés. A hidrolízis befejeztével a keletkező hidrolizátum elsősorban glükózból és xilózból áll, amelyek a cellulózból, illetve hemicellulózból származó cukor-monomerek. A fermentációhoz leggyakrabban használt mikroorganizmusok, azaz a *Saccharomyces cerevisiae* vagy más élesztők anaerob körülmények között metabolizálják az egyszerű cukrokat, és etanollá alakítják őket. A fajélesztő a lignocellulóz-eredetű cukrok közül a glükózon kívül képes még a maltóz hasznosítására is, a xilózt ugyanakkor nem tudja metabolizálni. Az erjedés folyamata a glikolízisre épül, ami egy olyan biokémiai útvonal, amelynek során egy glükózmolekulából két piruvát képződik, kis mennyiségű energia felszabadulása mellett. A piruvát ezután anaerob módon etanollá és szén-dioxiddá metabolizálódik. Az erjedési folyamat a speciális körülményektől és a felhasznált élesztőtörzstől függően órákig és napokig is eltarthat (Hashem és mtsi., 2021). A folyamat végtermékéből, a körülbelül 10-18 etanol-térfogatszázalékos fermentációs folyadékból ezután lepárlással és megfelelő tisztítással vegyi anyag vagy hajtóanyag minőségű bioetanolt lehet előállítani. Eközben az erjedés során felszabaduló szén-dioxid felfogható és különböző ipari alkalmazásokban felhasználható, hozzájárulva ezzel a szénkörforgás zárt ciklusához és elősegítve a környezeti fenntarthatóságot (Kuittinen és mtsi., 2021).

A lignocellulóz-alapú alapanyagok hasznosításának másik lehetséges és gyakran alkalmazott módszere a – 2.2-es fejezetben már részletezett - biogáz-fermentáció, különösen szennyvíziszappal történő ko-fermentáció formájában, amely rendkívül hatékony lehetőséget kínál a biogáztermelés fokozására, miközben a szilárd hulladékokkal kapcsolatos hulladékgazdálkodási problémák egy bizonyos körét is képes részben vagy egészben megoldani (Malovanyy és mtsi., 2022) (Kunatsa & Xia, 2022).

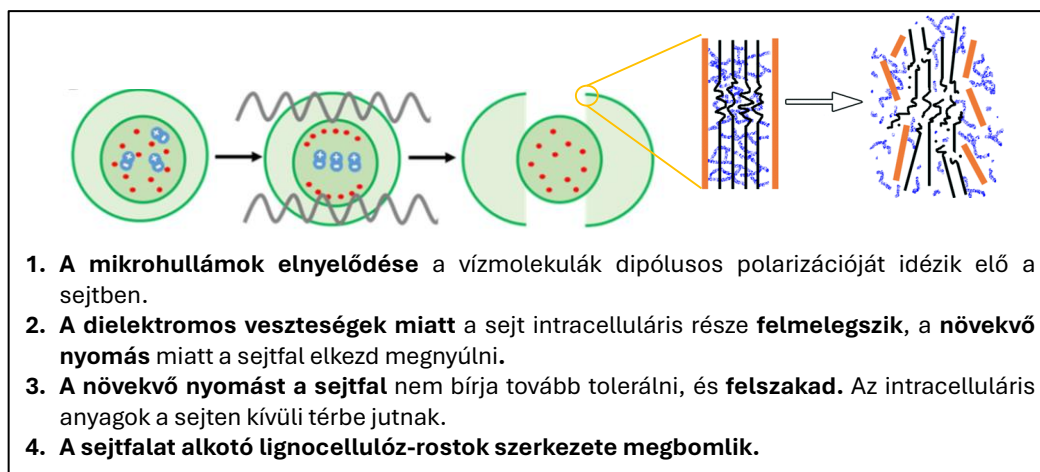
Az iszapminták - különösen egyes ipari eredetűek - fő hátránya a gyakran kedvezőtlen C/N arány, amely a viszonylag magas nitrogéntartalmuknak köszönhető. Ezzel szemben a növényi eredetű biomassa sokkal több - jellemzően szerves - szén-tartalmaz, és legtöbbször csak elenyésző mennyiségű nitrogént. Így e két alapanyag megfelelő keverésével kedvező (megközelítőleg 30:1-hez) C/N arányt lehet kialakítani a biogáztermeléshez, ami az anaerob lebontás szempontjából az egyik legfontosabb tényező (Ibro és mtsi., 2022) (Budiyono és mtsi., 2023). A ko-fermentációs folyamatok számos előnnyel járnak az LCB-alapanyagok önálló rothasztásával szemben: lehetővé teszi a biogáz összhozamának növelését, az erjesztési idő csökkentését és a rendelkezésre álló erőforrások hatékonyabb kihasználását (Dareioti és mtsi., 2022). Ezenkívül a hulladékgazdálkodás és a megújuló energiatermelés integrálásával a ko-fermentációs folyamatok hozzájárulnak a környezeti fenntarthatóság biztosításához is.

2.3.3. Lignocellulóz-alapú biomassa hasznosításának mikrohullámú energiaközlésen alapuló hatékonyságnövelése

A lignocellulóz rostok előző alfejezetekben említett sajátságai – komplex szerkezet, nagyfokú ellenállóképesség – miatt a növényi eredetű alapanyagok megfelelő hatékonyságú biokonverziós hasznosítási folyamatokhoz rendszerint valamilyen fokú és típusú előkezelési (és gyakran utókezelési) eljárás alkalmazása szükséges. Ezeknek célja, hogy a lignocellulóz rostok elsődleges szerkezetét megbontva vagy meggyengítve hatékonyabbá tegyék az előkezelést követő, jellemzően biológiai alapú transzformációs lépéseket.

Az SHF típusú hasznosítási eljárások során az enzimek előkezelések nélkül történő használata rendszerint alacsony hozamot és hatékonyságot biztosít, ezért a folyamat fokozásához mindenképpen megfelelő előkezelési vagy előfeldolgozási lépésre van szükség (Vasić és mtsi., 2021). Ezen előkezelési módszerek köre meglehetősen széles; számos fizikai, termikus, kémiai, biológiai és kombinált kezelés áll rendelkezésre, amelyeket az elmúlt években már részletesen vizsgáltak tudományos igényességgel. Ezek közül a mikrohullámú energiaközlés alkalmazása ígéretes eredményeket mutatott, gyors, szelektív és volumetrikus melegítési képességeinek köszönhetően. Mivel a növényi biomassa nyilvánvalóan nagy mennyiségben tartalmaz szabad- és kötött vízzel rendelkező növényi sejteket, így az ezekben lévő víz hatékony mikrohullámú abszorbenssé teszi azt. A növényi sejtek belsejében lévő víztartalom mikrohullámú besugárzás hatására gyorsan felmelegszik, ami a sejtfal által határolt zárt térben

nagymértékű nyomásnövekedést eredményez – amikor ez elér egy olyan kritikus értéket, amit a sejt fal már nem bír tolerálni, szerkezete meggyengül, és a sejt végül felszakad (2.3-2. ábra) (Chen és mtsi., 2022). Ennek hatására az LCB cukrosításához használt enzimek jobban hozzáférnek a szubsztrátmolekulákhoz, ami akár 60%-kal magasabb hozamot és/vagy a hidrolízis idejének lerövidülését eredményezi (Hermiati és mtsi., 2020) (Ríos-González és mtsi., 2021). Továbbá, ha a mikrohullámú besugárzást kémiai kezelésekkel (főként lúg hozzáadásával) kombinálják, a delignifikáció mértéke is csökkenthető - Gazliya és Aparna 2021-es kutatásában a mikrohullámú energiaközlés közel 10%-kal tudta csökkenteni a növényi eredetű biomassza lignin-tartalmát az önálló alkalikus kezeléshez képest (Gazliya & Aparna, 2021). Azáltal, hogy az enzimes hidrolízis szakaszának hatékonysága, és így végeredményben a képződő cukormonomerek koncentrációja a mikrohullámú előkezeléssel a hidrolizátumban megnövelhető, a cukrosítást követő etanolfermentációs lépés határfoka is javíthatóvá válik, hiszen a magasabb kezdeti szubsztrátkoncentráció nagyobb mértékű etanolhozamot fog eredményezni. Ugyanakkor kísérleti adatok rávilágítanak arra is, hogy ez csak egy bizonyos mértékig növelhető, és nem is minden növényi alapanyag estében, ezért a biomassza előkezelésének és hidrolízisének lépései során keletkező származékok és potenciális inhibitor-tulajdonságú anyagok jelenléte és kezelése továbbra is jelentős kihívást jelent az SHF-folyamat optimalizálásában (Kumar és mtsi., 2020). Egy bizonyos cukorkoncentráció felett ugyanis már fel tud lépni a szubsztrát-gátlás jelensége, valamint az élesztőgombák sem tudnak 16-18%-nál magasabb alkoholkoncentrációt tolerálni – ráadásul a mikrohullámú előkezelés bizonyos típusú növényi alapanyagok esetén a ligninből olyan összetett alkoholok felszabadulását idézheti elő, ami bizonyítottan gátolja a mikrobiális anyagcseretevékenységet (Singh és mtsi., 2014) (Asina és mtsi., 2017).



2.3-2. ábra – A mikrohullámú energiaközlés által okozott növényi sejtfa-dezintegráció folyamata (eredeti kép forrása: Tena & Ausero, 2022)

Kutatási adatok alapján mikrohullámú előkezelésekkel a növényi biomassza-alapanyagok biogázfermentációs potenciálja is megnövelhető (Ethaiab és mtsi., 2015). A mikrohullámú előkezelés a biogázfermentáció során is növeli a különböző szerves anyagok hozzáférhetőségét, ami nagyobb összesített biogázhozamot, így hatékonyabb biogáztermelést eredményez. Ezenkívül a mikrohullámú energiaközlésen alapuló módszerek a hagyományos termikus eljárásokhoz képest gyorsabbak, és a belső, volumetrikus hőkeltési mechanizmusoknak köszönhetően energiahatékonyabb megoldást kínálnak (Kasinath és mtsi., 2021). Azzal kapcsolatosan ugyanakkor kevés a kutatási adat és tapasztalat, hogy a mikrohullámú előkezelésen átesett növényi alapanyagok SHF hasznosítása során, az etanolfermentációs lépésben keletkező szilárd fermentációs maradék iszappal történő együtt emésztése milyen módon befolyásolja a biogázhozam alakulását a kezeletlen alapanyaghoz képest – éppen ezért a doktori kutatásom során a komplex, háromlépcsős növényi biomassza-hasznosítás vizsgálatának utolsó lépésben erre kerestem a választ.

3. CÉLKITŰZÉS, KUTATÁSI FÓKUSZTERÜLETEK

Kommunális iszap hasznosításával kapcsolatosan számos szakirodalmi és kutatási adat áll már rendelkezésre, ugyanakkor a – nemzetgazdasági szempontból is kiemelten fontos – húsfeldolgozásból származó, jelentős környezetterhelést jelentő húsipari szennyvíziszap értékteremtő hasznosításának lehetőségét mindezidáig behatóan még nem vizsgálták. Éppen ezért a doktori kutatásom fő célkitűzése húsipari szennyvíziszap- és növényi melléktermék biomassza-alapanyagok hasznosítási folyamatainak dielektromos paramétereken alapuló nyomon követése, valamint ezen hasznosítási eljárások hatékonyságának mikrohullámú energiaközlésen alapuló előkezelésekkel történő megnövelése volt. Kísérleti munkában három alapvető területre fókuszáltam:

- Mágneses vas-oxid-nanorészecskékkel kombináltan, ill. anélkül, eltérő teljesítményszinteken alkalmazott mikrohullámú iszap-előkezelések elvégzése, és az előkezelések hatásainak vizsgálata az iszapok folyadékfázisának szolubilis kémiai oxigénigényének, (mint a szennyvíz és iszap analitikában alkalmazott rutinmódszerrel) valamint dielektromos viselkedésének a mérésével.
- A natív és mikrohullámú előkezelésen átesett iszapminták anaerob rothasztási tesztjeinek elvégzésével a keletkező biogázhozam, valamint a biogáz metántartalmának a vizsgálata, és ezen indikátorparamétereknek a fermentációs közeg dielektromos és reológiai viselkedésében bekövetkező változásokkal való kapcsolatának elemzése.
- Növényi eredetű biomassza-melléktermék komplex, háromlépcsős (enzimes hidrolízis, etanolfermentáció és iszappal történő ko-fermentáció) hasznosítási folyamatának mikrohullámú előkezeléssel történő intenzifikálása, és a folyamatok dielektromos paramétereken alapuló nyomon követhetőségének vizsgálata.

A célkitűzéseim elérését az alábbi lépésekben közelítettem:

- Húsipari eredetű szennyvíziszap-mintákon önálló és mágneses vas-oxid-nanorészecskékkel kombinált, 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú előkezeléseket végeztem két eltérő mikrohullámú teljesítményszint alkalmazásával (*Függelék, 3. sz. ábra*):
 - Az előkezelések elvégzése után azok közvetlen hatását az iszapminták teljes- illetve szolubilis kémiai oxigénigényének (SKOI, TKOI), mint

hatékonyságindikátoroknak a mérésével vizsgáltam, valamint meghatároztam a minták folyadékfázisainak dielektromos tulajdonságait, és kapcsolatot kerestem az SKOI/TKOI, valamint a dielektromos paraméterek megváltozása között.

- Az előkezelések biogázmennyiségre- és minőségre gyakorolt – közvetett – hatásait mezofil rothasztási tesztek elvégzésével vizsgáltam, melyek során a keletkező gáz metántartalmát is meghatároztam.
- Natív és mikrohullámmal előkezelt iszapmintákon biogázfermentációs kísérleteket végeztem, amelynek során meghatároztam a keletkező biogáz kumulált mennyiségét, és monitoroztam a fermentációs közeg dielektromos paramétereiben, valamint reológiai tulajdonságaiban bekövetkező változásokat (*Függelék, 4. sz. ábra*):
 - Az eredmények alapján kapcsolatot kerestem a biogázfermentáció egyes szakaszai, a biogáztermelődési ütem és mennyiség, valamint a fermentációs közeg megfelelő dielektromos paraméterei között.
 - Vizsgáltam az iszapminta látszólagos viszkozitásának fermentáció közben történő megváltozása, és a fermentációs fázisok közötti kapcsolatokat meglétét is.
- Kukoricacsutka-örleményt, mint növényi eredetű biomassza-mellékterméket alkalmaztam egy komplex biotranszformációs hasznosítási eljárás vizsgálatához, melynek során a kezeletlen és mikrohullámmal előkezelt alapanyag hasznosítható szervesanyag-tartalmát három lépcsőben alakítottam át (*Függelék, 2. sz. ábra*):
 - Enzimes hidrolízis segítségével a növényi biomassza-alapanyag cellulóztartalmát cukrosítottam, a folyamat hatékonyságát a redukálócukor-koncentrációk mérésével vizsgáltam.
 - A magas cukortartalmú hidrolizátumokat fajélesztő segítségével bioetanollá fermentáltam, melynek során a biotranszformációs hatásfokot a keletkező etanol mennyiségi analízisével határoztam meg.
 - Az alkohol-fermentációs folyamat során visszamaradó szilárd maradékot húsipari iszappal keverve ko-fermentációnak vettem alá biogáztermelési

célzattal, melyet a keletkező biogázmennyiséggel, mint hatékonyságindikátorral jellemeztem.

E három részfolyamat során minden esetben meghatároztam a fermentációs közegek dielektromos viselkedését is, és a megfelelő dielektromos paraméterek, valamint az egyes részfolyamatokat jellemző hatékonyságindikátorok közötti korrelációt kerestem matematikai-statisztikai módszerekkel.

Az egyes kísérletsorozatokhoz tartozó, sematikus folyamatábrák a *12. Függelék, mellékletek* fejezet 2., 3. és 4. sz. mellékleténél találhatóak.

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

Kísérleteim során húsipari eredetű szennyvíziszap, valamint növényi biomassza melléktermék hasznosítási folyamatainak hatékonyságnövelésére és dielektromos paraméterek mérésén alapuló nyomon követési módszer kidolgozására fókuszáltam. Az alkalmazott alapanyagokat, hatékonyságnövelő műveletek és mérési módszerek jellemzését, valamint az adatkiértékeléshez használt statisztikai és ábrázolási módszereket az alábbiakban mutatom be részletesen.

A kísérleti eredményeinek validitása és statisztikai szintű elemezhetőségének érdekében minden, az értekezésben részletezett kísérletet három párhuzamos ismétlésben végeztem el.

4.1. Húsipari primer szennyvíziszap

Az iszaphasznosítási folyamatokhoz felhasznált minták egy helyi húsfeldolgozó üzem szennyvízkezelési rendszeréből származó elsődleges (primer) iszapok voltak, melyeket az elsődleges ülepítési fázis után gyűjtöttek be az üzemből. A kísérletek elvégzése során összesen két eltérő időpontból és technológia sorból származó iszapforrásból dolgoztam, ezért ezek analitikai paraméterei különböznek. Az adott kísérleti szakaszban felhasznált iszap karakterisztikus tulajdonságait az *Eredmények és értékelésük* releváns fejezeteinek az elején táblázatos formában mutatom be.

4.1.1. A húsipari iszap kémiai oxigénigényének meghatározása

Az iszapminták kémiai oxigénigényének (KOI) mérését standard dikromátos tesztküveték (Hanna Instrumnets, Magyarország) segítségével, fotometriás módszerrel végeztem el (ISO 6060:1989 szabvány szerint). A dikromát-alapú kémiai oxigénigény mérés során a kálium-dikromát által 50%-os töménységű kénsavoldatban oxidálható szerves anyag mennyiségének oxigén-egyenértéket mérjük. Elsőként az iszapminták szolubilis kémiai oxigénigényét határoztam meg, ami tulajdonképpen az iszap folyadékfázisának a kémiai oxigénigényét jelenti. Ennek meghatározásához a natív iszapmintákat szobahőmérsékleten 10 percig állni hagytam, ami idő alatt a kiülepsző részecskék által alkotott szilárd fázis és a folyadékfázis megfelelően el tudott válni egymástól. Ezután a felülúszóból történő mintavételezés után határoztam meg a KOI értékét a fentebb említett fotometriás módszerrel, melynek során a mintát 0,2 cm³ térfogatban adtam hozzá a dikromátos KOI-reagenshez, és 120 percig 180 °C hőmérsékleten automata termikus roncsológységben termosztáltam (RD 125,

Lovibond). A roncsolás után a minták KOI-értékét szobahőmérsékletre hűlés után mértem meg a tesztrendszerhez tartozó, hordozható, LED-es fényforrású spektrofotométerrel (MD 200, Lovibond, fotometriai pontosság: 3%). Az üleptéssel történő szétválasztás hatékonyságát 10 000 rpm-en végzett centrifugáláson alapuló kontrollmérésekkel állapítottam meg; a centrifugált minták felülúszójának SKOI értéke átlagosan 1,9%-kal volt alacsonyabb, ami nem szignifikáns eltérés (kétmintás t-próba alapján, ahol a kapott $t\text{-érték} = 0,87$, $t_{\text{krit}} = \pm 2,776$, $\alpha = 0,05$). Az SKOI értékek üleptésen alapuló meghatározását azért választottam, mert így a kutatás során alkalmazott és validált folyamatmonitoring módszerek üzemi-ipari körülmények közé történő esetleges adaptálása egyszerűbben kivitelezhető.

A teljes vagy totális kémiai oxigénigény (TKOI) meghatározását a minta óvatos, 5 percig történő kevertetése (homogenizálása) után végeztem el, így ebbe az analitikai paraméterbe az iszapmátrix mindkét frakciója (folyadékfázis, szilárd fázis) beletartozik.

A minták ötnapos biológiai vagy biokémiai oxigénigényét (BOI₅) a DIN EN 1899-2 szabvány alapján manometrikus mérőrendszer segítségével határoztam meg (WTW OxiTop IDS/B, Xylem, Németország), melyek az anaerob biológiai oxidáció során felszabaduló CO₂-t a gáztérben túltelített NaOH-dal kötik meg – az így kialakuló vákuum pedig a BOI-értékkel arányos. Az iszapmintákat a megfelelő mérőoldatokból készített hígítóoldat-preparátummal (ezek összetétele a 4.1-1. táblázatban található meg) 2%-os töménységűre hígítottam, majd ebből 22,7 cm³-t mértem be a speciálisan ehhez a méréshez kialakított, 250 cm³ összterfogatú üvegfermentorokba (WTW OxiTop) 1-2 csepp nitrifikációs inhibitor hozzáadása mellett. Ezután a mintákhoz hozzáadtam a BOI-méréshez használatos, kereskedelmi forgalomban kapható mikrobakultúrát (Polyseed, Avantor, USA). Az üvegfermentorok tetejére helyezett OxiTop mérőfejek a mikrobiális lebontási folyamatok során kialakuló nyomáskülönbséget piezorezisztív elektromos nyomásmérő szenzorokkal érzékelik ($\pm 0,5\%$ -os pontossággal), amelyekből automatikusan számolják a lebontáshoz felhasznált oxigén mennyiségét (Az ötnapos mérés során a minták folyamatosan kevertetve, 20 °C-os hőmérsékleten voltak termosztálva).



4.1-1. ábra – A BOI_5 meghatározására szolgáló OxiTop mérőfej (saját készítésű ábra)

4.1-1. táblázat – A biokémiai oxigénigény méréséhez használt reagensek összetétele

<i>Mérőoldat</i>	<i>Összetétel</i>
Foszfát-puffer (a)	8,5 g KH_2PO_4 , 21,75 g K_2HPO_4 , 33,4 g Na_2HPO_4 (heptahidrátos), 1,7 g NH_4Cl ; 500 cm^3 desztillált vízben oldva
Magnézium-szulfát oldat (b)	22,5 g MgSO_4 (heptahidrátos); 1 L desztillált vízben oldva
Kalcium-klorid oldat (c)	27,5 g CaCl_2 ; 1 L desztillált vízben oldva
Vas-klorid oldat (d)	0,25 g FeCl_3 (hexahidrátos); 1 L desztillált vízben oldva
Nitrifikációs inhibitor	2-kloro-6-(triklorometil)-piridin
Hígítóoldat preparátum	(a), (b), (c) és (d) mérőoldatokból 1-1 cm^3 1 L desztillált vízben hígítva

4.1.2. A húsipari iszap teljes szárazanyagtartalmának meghatározása

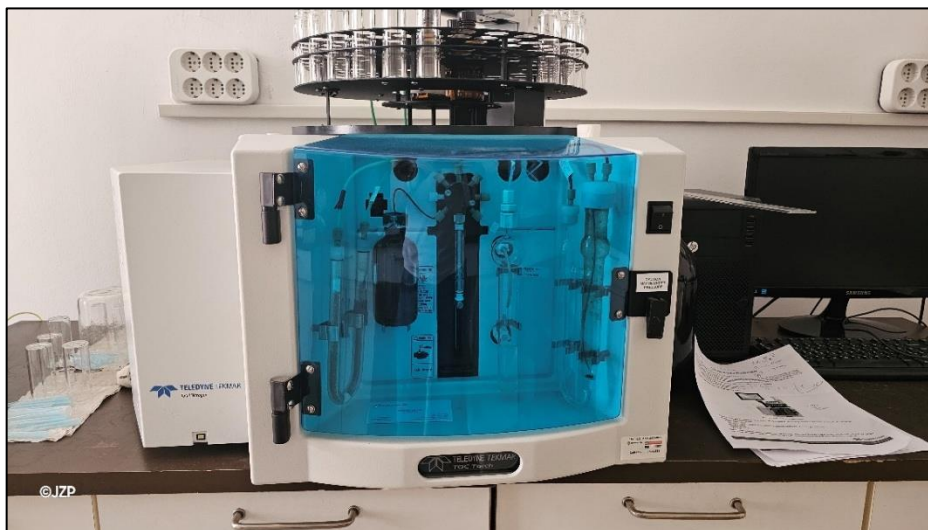
Az iszapminták összes száraz- vagy szilárdanyag-tartalma magában foglalja a lebegő szilárd anyagokat és az oldott sókat is. Az összes szilárdanyag-tartalom az iszap szárazanyag-tömegének meghatározására is szolgál, %-os értékekben kifejezve. A vizsgálathoz 25 cm^3 iszapmintát mértem ki hitelesített mérőhenger segítségével, majd 105 °C-s hőmérsékleten, szárítószekrényben (Kambič VS-25C) tömegállandóságig szárítottam. Ezt követően a szárítás előtti és utáni tömegarány alapján határoztam meg a TS% értékét:

$$TS\% = \frac{m_{sz} \cdot 100}{m_{kezd}} [\%] \quad (4.1)$$

Az egyenletben m_{sz} jelöli a szárítás utáni, míg m_{kezd} a kezdeti, nedves tömeget. A tömegeket egy Ohaus PX124 típusú analitikai mérlegen mértem meg (hitelesített felbontás: 0,001 g, pontossági osztály: I., linearitás: $\pm 0,0002$ g).

4.1.3. A húsipari iszap teljes szerves szén- és nitrogéntartalmának meghatározása

A teljes szerves széntartalmat (TOC) és teljes nitrogéntartalmat (TN) egy *Torch* típusú, égetéses elven működő, TN moduldal ellátott TOC-mérő berendezés segítségével határoztam meg (Teledyne, Egyesült Államok). A mérőrendszer intelligens automata mintaadagolóval rendelkezik, ami egyfelől a kalibráló oldatsorozat elkészítéséhez, valamint a minták esetleges hígítására is alkalmas. A készülék statikus nyomású cellával rendelkezik, ezáltal a kimutatási határa kifejezetten széles (50 ppbN – 2000 ppmN a TN-modul, és 50 ppbC – 30.000 ppmC a TOC-modul esetén, rendre ± 25 ppbN, illetve ± 25 ppbC pontossággal). A készülék az erősen savas környezetben 750 °C-n elégetett mintákból felszabaduló CO₂-szintjét NDIR szenzorokkal érzékeli a TOC modul esetén, a teljes nitrogéntartalom meghatározásához pedig PMT kemilumineszcens detektort alkalmaz. A gázminta térfogatárama 200 cm³/perc.



4.1-2. ábra – Torch TOC/TN égetéses elven működő analizátor (saját készítésű ábra)

4.2. Növényi biomassza-alapanyag

A komplex növényi biomassza-hasznosítási folyamatok elemzése során alapanyagként kukoricacsutka-őrleményt használtam fel, melyet a Cobex® Hungária Kft.

biztosított. A kukoricacsutka-őrlemény jól alkalmazható alapanyag bioetanol-fermentációs kísérleteknél, mivel egyfelől magas a holocellulóz tartalma (ld. 4.2-1. táblázat), másfelől a stabil, konzisztens összetétele miatt kifejezetten alkalmas összehasonlító vizsgálatok, kísérletek elvégzésére. A kísérletekhez az úgynevezett GM16-os mintát alkalmaztam, amelyet a kukorica fás részéből nyernek, így erre a frakcióra a nagyobb keménység és magasabb sűrűség jellemző. A kukoricacsutka-őrlemény fontosabb adatait a 4.2-1. táblázat foglalja össze.

4.2-1. táblázat – A növényi biomassa-alapanyag egyes jellemző analitikai paraméterei (forrás: cobexhungaria.hu)

<i>Paraméter</i>	<i>Érték</i>	<i>Mértékegység</i>
Nedvességtartalom	7±0,4	%
Sűrűség	400 (átlagosan)	kg/m ³
Nitrogéntartalom	0,2	%
Széntartalom	43,5	%
Szemcseméret	0,7 – 1,5	mm
Moh's keménység	4,5	[-]
Hamutartalom	1,2	%
Holocellulóz (cellulóz + hemicellulóz)	87	%

A növényi biomasszában a kinyerhető értékes szerves komponensek közül a legnagyobb mennyiségben a cellulóz fordul elő lignocellulóz-rostokba ágyazódva. A növényi melléktermékben található cellulózkomponensek hasznosítását az úgynevezett SHF (*separate hydrolysis and fermentation*) eljárással végeztem. Ennek a kétlépcsős biotranszformációs műveletnek a lényege, hogy első lépésként a cellulóz és hemicellulóz által alkotott holocellulóz-komponenst enzimek segítségével redukáló cukrokká – legnagyobb mennyiségben glükózzá - alakítjuk (hidrolízis), majd az így keletkező, magas cukortartalmú hidrolizátumot térben és időben elválasztva, azaz egy különálló műveleti egységben mikroorganizmusok segítségével fermentáljuk, például bioetanollá. A teljeskörű hasznosítás érdekében az etanolfermentáció során visszamaradó, szerves anyagokat még sok esetben viszonylag magas koncentrációban tartalmazó fermentációs maradékot húsipari iszappal keverve ko-fermentációnak vetettem alá biogáztermelési céllal, melyet részletesebben az anaerob biogázfermentáció ismertetése után, a 4.3.2-es alfejezetben mutatok be.

4.2.1. Növényi biomassza-alapanyag enzimes hidrolízise

A komplex növényi biomassza-hasznosítási folyamat első lépéseként a kukoricacsutka-őrleményt enzimes hidrolízisnek vettem alá, melynek során az alapanyag cellulóztartalma redukáló cukrokká alakul át – éppen emiatt ezt a lépést enzimes cukrosításnak is szokás nevezni. Az enzimes lebontási folyamathoz 10 m/m%-os vizes szuszpenziókat készítettem a kukoricacsutka-őrlemények és desztillált víz felhasználásával, 500 cm³-es végtérfogatban. A vizes rendszerekhez ezután glikozid-hidroláz enzimkeveréket (Cellic CTec2 forgalmazási néven) adtam (celluláz, β -glükózidáz, hemicelluláz) 1500 μ l térfogatban (a felhasználási instrukciók alapján), melynek nominális enzimaktivitása 1000 U/g (Sigma-Aldrich, Egyesült Államok). A megfelelő körülmények biztosításához a mintákat folyamatosan, 60 rpm-es kevertetés mellett $45 \pm 0,5$ °C-n termosztáltam, ezt, és az enzim optimális pH-tartományát ($4,8 \pm 0,2$) az alkalmazott *Minifors 2* fermentációs rendszer automatikusan biztosította és szabályozta (Infors HT, Svájc).

Az enzimes lebontási folyamat hatékonyságának megállapításához a fermentációs rendszerből naponta vettem mintát, melyek redukálócukor-tartalmát dinitroszalícilsav-alapú (DNSA) spektrofotometriás módszerrel végeztem. A DNSA-alapú cukorkoncentráció meghatározás alapja, hogy a 3,5-dinitroszalícilsav redukáló cukrokkal 3-amino-5-nitroszalícilsavat képez, amely erős fényelnyelést mutat 540 nm-es hullámhosszon (Saqib & Whitney, 2011). Az abszorbanciákat Biowave II spektrofotométer segítségével határoztam meg (Biochrom WPA, Egyesült Államok), amely az 190 – 1100 nm-es hullámhossz-tartományon tesz lehetővé méréseket (± 2 nm hullámhossz-pontosság, ± 1 nm hullámhossz-reprodukálhatóság, -0,3 – 2,5 A abszorbancia-intervallum). Az abszorbancia-alapú koncentráció meghatározáshoz kalibrációs egyenest vettem fel, melyhez ismert, pontosan beállított töménységű glükózoldatokat használtam (0,05 g/L, 0,1 g/L, 0,2 g/L, 0,4 g/L, 0,8 g/L, 1 g/L, 1,5 g/L és 2 g/L), melyeken elvégeztem a DNSA-alapú reakciót, majd az azt követő spektrofotometriás abszorbancia-mérést. A kalibrációs egyenes illeszkedése $R^2 = 0,9998$ volt. A DNSA-alapú reakció kivitelezése során a NaOH-ban oldott DNSA 1 cm³-éhez 0,1 cm³ térfogatban adagoltam a hidrolizátum-mintákat, majd a megfelelő reakciókörülmények biztosítása érdekében 90 °C-n termosztáltam a tesztcsöveket 10 percen keresztül. Ezt követően, a minták szobahőmérsékletűre hűlése után elvégeztem a spektrofotometriás méréseket.

4.2.2. A hidrolizátumok bioetanol-fermentációja

Az enzimes cukrosítás során keletkező, magas cukortartalmú hidrolizátumot automata fermentorban (Minifors 2, ld. előző alfejezet), *Saccharomyces cerevisiae* élesztőgomba felhasználásával (1 g/L koncentrációban), folyamatos kevertetés és a megfelelő erjesztési körülmények ($t = 30 \pm 0,5$ °C, pH = 5,5) biztosítása mellett etil-alkohollá alakítottam. Bár a hidrolizátumok nyomokban tartalmazhatnak aktív celluláz enzimeket a cukrosítási folyamat után, az etanolfermentációhoz beállított körülmények ezeknek az enzimeknek nem optimálisak, így végeredményben jelentősen lassítják, és/vagy teljesen meg is állítják a működésüket – így ezek alapján a bioetanol-fermentáció alatt a további lehetséges cukorkomponensek képződése elhanyagolható.

A fermentációs folyadékban az etil-alkohol mennyiségét standard desztillációs – refraktometriás módszerrel határoztam meg (Refractro 30 GS, Metler Toledo, Egyesült Államok) napi mintavételezés mellett (felbontás: 0,1%, pontosság: $\pm 0,2\%$).

4.3. Anaerob biogázfermentáció

A natív és különböző előkezelésen átesett húsipari iszapminták anaerob biogázrothasztását, valamint a komplex növényi biomassza-hasznosítási eljárások utolsó lépéseként alkalmazott ko-fermentációs folyamatot is azonos, mezofil körülmények között végeztem el, folyamatosan kevertetett laboratóriumi tesztrendszerben. Ehhez a mintákat termosztátszekrényben, $38 \pm 0,5$ °C-os hőmérsékleten tartottam. Az anaerob fermentációs kísérletek során a keletkező biogáz által a fermentációs térben előidézett nyomásnövekedést OxiTop automata manometrikus mérőfejek segítségével követtem nyomon (ld. 4.1.2-es fejezet), majd ezen nyomásértékek alapján meghatároztam a keletkező biogáz térfogatát a módosított gáztörvény segítségével:

$$V_{bg} = \frac{p_f \cdot V_r \cdot T_n}{p_{atm} \cdot T_f} \cdot [Nm^3] \quad (4.2)$$

A fenti egyenletben p_f az automata mérőfejek által rögzített nyomásértéket [Pa], V_r a fermentációs közeg feletti gáztér térfogatát [m^3], T_n a normálhőmérsékletet (293,15 K), T_f a fermentációs hőmérsékletet [K], p_{atm} pedig az atmoszferikus nyomást [Pa] jelenti. Az eredmények megfelelő ábrázolása és értékelése során a szemléletesebb és könnyebb értelmezhetőség kedvéért a biogáz-térfogatokat cm^3 egységekbe váltottam át.

A biogáz-termelési folyamatokban az egyik legfontosabb jellemző a biogáz-termelődési ráta vagy ütem (Y_b), melyet az alábbi egyenlet szerint, a minták kezdeti TKOI

értékeire normálva definiáltam, hogy a különböző módon kezelt minták összehasonlíthatóak legyenek:

$$Y_b = \frac{V_{bg}}{TKOI_{kezd}} / nap \quad \left[\frac{mL}{gTKOI_{kezd}} \cdot nap^{-1} \right] \quad (4.3)$$

A fajlagos biogáz-termelődési ütem megmutatja, hogy mekkora mennyiségű (cm³) biogáz keletkezett a kezdeti TKOI-tartalomból egy 24 órás periódus alatt. Mivel a minták kezdeti TKOI értékeiben szignifikáns különbség nem volt, így ez az indikátor alkalmas arra, hogy az egyes előkezelések biogáztermelődési-ütemre gyakorolt hatását megmutassa.

A keletkező biogázminták metántartalmát egy *OPTIMA7* típusú biogáz-analizátorral végeztem (MRU, Németország), amely páros NDIR szenzor segítségével detektálja a gázmintában lévő metánt 0-100 v/v%-os mérési tartományban (0,2 v/v% mérési pontosság mellett).

4.3.1. Iszapok önálló biogázfermentációs kísérletei

A natív és különbözőképpen előkezelt húsipari iszapminták önálló rothasztási kísérleteihez 100 cm³ iszapmintát használtam fel. A mintákat speciális laboratóriumi üvegfermentorokban tároltam, a megfelelő mikrobiális összetétel biztosításához pedig 10 cm³ térfogatban mezofil oltóiszapot adtam a rendszerekhez, közvetlenül a termosztálási folyamat megkezdése előtt. A kiméréshez hitelesített laboratóriumi mérőhengert alkalmaztam. Az oltóiszap analitikai paramétereit a 4.1-es fejezetben tárgyalt módszerekkel végeztem, ezeket az alábbi táblázat foglalja össze:

4.3.-1. táblázat – A kísérletek során felhasznált mezofil oltóiszap analitikai paramétereit

<i>Paraméter</i>	<i>Érték + szórás</i>	<i>Mértékegység</i>
pH	6,85 ± 0,15	[-]
Szárazanyag-tartalom (TS)	29 ± 0,25	g/L
Teljes kémiai oxigénigény (TKOI)	49,98 ± 1,04	g/L
Szolubilis kémiai ox.igény (SKOI)	5,15 ± 0,19	g/L
Teljes szerves szén (TOC)	28,6 ± 1,1	g/L
Teljes nitrogén (TN)	16,31 ± 0,8	g/L

4.3.2. Ko-fermentációs kísérletek

A komplex növényi biomasza-hasznosítási folyamat utolsó, harmadik lépése során az SHF folyamat alatt visszamaradó, szilárd fermentációs maradékot húsipari szennyvíziszappal kevertem olyan arányban, hogy a kialakuló szén-nitrogén arány 35:1 legyen. Ennek az aránynak az eléréséhez úgy adagoltam az iszapot és az SHF fermentációs maradékot, hogy a kialakuló össztömeg $\pm 5\%$ -ban megegyezzen az iszapok önálló rothasztási tesztjeinél biztosított tömeggel. Ezután a kevert alapanyagot mezofil körülmények mellett biogázrothasztási kísérleteknek vettem alá, amely során a keletkező biogáz mennyiségét a 4.3-as fejezetben tárgyalt módszerrel határoztam meg.

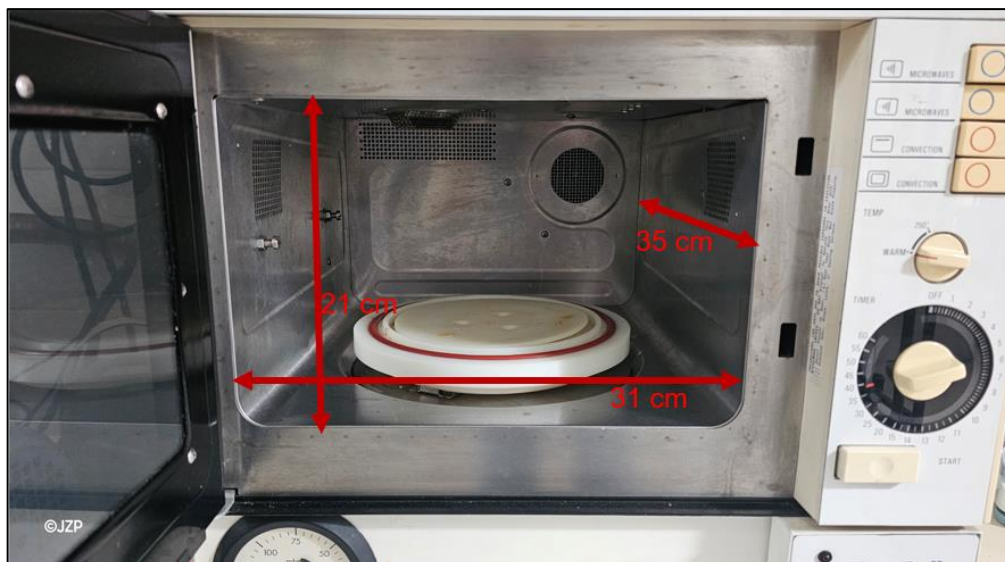
A ko-fermentációs kísérletekhez ugyanazt a mezofil oltóiszapot alkalmaztam, mint az iszapminták önálló anaerob emésztése során (4.3.1. fejezet).

4.4. Előkezelési eljárások

A kísérletek során az egyik fő célkitűzés különböző, mikrohullámú energiaközlésen alapuló előkezelési módszerek hatásvizsgálata volt mind a szennyvíziszap, mind a növényi biomasza hasznosítási folyamatok során.

4.4.1. Mikrohullámú kezelőberendezés

A különböző alapanyagok mikrohullámú (MH) előkezelését egy Labotron 500 (Busch) típusú laboratóriumi kezelőegységben végeztem. A négyszögletes üregrezonátorba a mikrohullámú energia egy négyszögletes hullámvezetőn keresztül lép be, a mikrohullámú teret pedig egy folyamatosan sugárzó 2450 MHz üzemi frekvenciájú magnetron állítja elő, amely a beállított teljesítményt folyamatos módban, nem pedig impulzusokban adja le. A mikrohullámú teljesítmény két lépcsőben – 250 W és 500 W – állítható be. A minták víztartalmának elpárolgását megelőzendő, a mikrohullámú kezelések során azokat zárt boroszilikát üvegekben helyeztem a rezonátortérbe.



4.4-1. ábra – Mikrohullámú kezelőberendezés és az üregrezonátorának dimenziói (saját készítésű ábra)

A hőkeltés során a homogénebb melegítés érdekében a kezelőberendezés kivehető forgótányérral is el van látva. A hasznosuló, úgynevezett effektív fajlagos mikrohullámú teljesítmény $0,0241 \text{ m}^2$ területű desztillált vizes modellrendszerek alkalmazása esetén 250 W-os beállított mikrohullámú teljesítmény mellett $5,34 \text{ W/cm}^3$ -nek, míg 500 W-os teljesítmény esetén $10,8 \text{ W/cm}^3$ -nek adódott. Ezeket a paramétereket az alábbi összefüggések segítségével határoztam meg:

$$MHT_{\text{effektív}} = \frac{\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot E^2 \cdot \varepsilon''}{2} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^3} \right] \quad (4.3)$$

A fenti egyenletben ω jelenti a mikrohullámú tér körfrekvenciáját ($2\pi \cdot f$), ε_0 a vákuum-permittivitást (értéke konstans $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$), E az elektromos térerősség, ε'' pedig a desztillált víz dielektromos veszteségtényezője (2450 MHz-s frekvencián megközelítőleg 10 F/m). Az elektromos térerősség meghatározása az alábbi összefüggéssel történt:

$$E = \sqrt{\frac{2I}{\varepsilon_0 \cdot c}} \left[\frac{\text{V}}{\text{m}} \right] \quad (4.4)$$

Az egyenletben c a vákuumbeli fénysebesség ($299\,792\,458 \text{ m/s}$), míg I az úgynevezett mikrohullámú intenzitás:

$$I = \frac{P}{A} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \right] \quad (4.5)$$

A 4.4-es egyenletben P a beállított magnetronteljesítményt, míg A a kezelt alapanyag felületét jelenti.

4.4.2. Mikrohullámú iszapkezelések

A különböző mikrohullámú energiaközlésen alapuló iszap-előkezeléseket az előző fejezetben bemutatott mikrohullámú kezelőberendezés segítségével végeztem el. A kezelések során alapvetően kétféle teljesítménybeállítást alkalmaztam, annak érdekében, hogy a különböző mikrohullámú teljesítmények által okozott esetleges hatásokat is vizsgálni tudjam. Az előkezeléseket 100 cm³ térfogatú iszapmintákon végeztem el, az alábbi üzemeltetési paraméterek alapján (4.4-1. táblázat):

4.4-1. táblázat – Az előkezelések során alkalmazott mikrohullámú paraméterek

MHT [W]	Fajlagos MHT [W/cm ³]	Kezelési idő [sec]	Összes közölt MHE [kJ]
250 W	2,5 W/cm ³	180 s	45 kJ
500 W	5 W/cm ³	90 s	

Ahogy a fenti táblázat adatai alapján is látszik, a mikrohullámú előkezelések során az összes közölt mikrohullámú energia mennyisége mindkét kezelési típus esetén azonos volt (45 kJ). Emiatt a különböző teljesítményszinteken elvégzett mikrohullámú kezelések hatásainak elemzésekor csak a teljesítménybeli különbségek rajzolódnak ki. A megválasztott paramétereket korábbi saját kutatási eredmények és tapasztalatok, valamint az elérhető szakirodalom alapján határoztam meg (Yang et al., 2013). A különböző mikrohullámú kezelések iszapmintára gyakorolt közvetlen hatásait a minták SKOI/TKOI, valamint SKOI/SKOI_k arányával adtam meg. Előbbi az oldott állapotban lévő szerves anyagok és a mintamátrix teljes szervesanyag-tartalma közötti arányosságot mutatja, míg utóbbi a kezelések által okozott, az oldott fázisban jelenlévő szervesanyag-koncentrációban bekövetkező változásokat adja meg a kontrollminta folyadékfázisú KOI-értékével szemben.

4.4.3. Magnetit-nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú iszap-előkezelések

A szennyvíziszaphasznosítási folyamatok során azt is vizsgálni kívántam, hogy a mikrohullámú hőkéltésre általánosságban jellemző korlátozó tényezők (főként a szelektív, inhomogén felmelegítés) milyen mértékben javíthatóak ún. mikrohullámú

abszorbensek alkalmazásával. Kísérleteim során ehhez nanométeres mérettartományú magnetit (Fe_3O_4) nanorészecskéket választottam (MNR). A magnetit-nanorészecskéket a Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Karának Élelmiszermérnöki Intézetében dolgozó kutatócsoport bocsájtotta a rendelkezésemre; a szintetizálásának folyamata, valamint a vas-oxid részecskék röntgendiffrakciós azonosítása és elemzése a releváns publikációikban megtalálhatóak (Illés & Tombácz, 2006) (Illés és mtsi., 2018). A felhasznált magnetit-nanorészecskék medián szemcsemérete $109,9 \pm 2,4$ nm, felületi nulltöltési pontja (PZC) $\text{pH} = 7,9$, míg fajlagos felülete $95,3 \text{ m}^2/\text{g}$ volt.

A mikrohullámú kezeléseket megelőzően $5 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ koncentrációban adagoltam a magnetit-nanorészecskéket az iszapmintákhoz, melyeket 30 perces keveréssel (400 rpm) oszlattam el. Ez a koncentráció előzetes kontrollkísérletek lefolytatása alapján, gazdasági vonatkozásokat is figyelembe véve került kiválasztásra. Annak érdekében, hogy a mágneses vas-oxid nanorészecskék biogázfermentációra közvetlen módon gyakorolt esetleges hatásait is megvizsgálhassam, a kísérletek egyik részében az MNR-ket az iszapmintában tartottam az előkezeléseket követően (ezekre az eredmények értékelése során „MH +MNR” kódjelzéssel hivatkozok). A minták másik részében az MNR-k az előkezelés után közvetlenül eltávolításra kerültek a mintákból, melyhez többlépcsős mágneses kevertetést alkalmaztam; a kontroll tömegmérések alapján az MNR-k 99,7-99,8%-át sikerült minden esetben eltávolítani az iszapmintákból (ezekre az eredmények értékelése során „MH +MNR-S” kódjelzéssel hivatkozok).⁷ A mágneses nanorészecskék anaerob fermentációra gyakorolt hatásainak szélesebb körű megismerésének érdekében egy MNR-kontroll mintát is felhasználtam a kísérletek során, amely mikrohullámú előkezelésen nem esett át, de a biogázrothasztás alatt a fémrészecskék jelen voltak a fermentációs közegben (ennek kódjelzése „MNR”).

A különböző, mikrohullámú energiaközlésen alapuló iszap-előkezelési kombinációk által kialakított kísérlettervet a 4.4-2. táblázat foglalja össze.

⁷ -S, mint „szeparált”

4.4-2. táblázat – A mikrohullámú energiaközlésen alapuló iszap-előkezelési eljárások összefoglalása

Minta kódja	Mikrohullámú (MH) előkezelés	MNR-k jelenléte az előkezelés alatt	MNR-k jelenléte a biogázfermentáció alatt
Kontroll	-	-	-
MNR	-	-	+
2,5 W/cm ³ MH	250 W, 3 perc	-	-
5 W/cm ³ MH	500 W, 1,5 perc	-	-
2,5 W/cm ³ MH +MNR	250 W, 3 perc	+	+
5 W/cm ³ MH +MNR	500 W, 1,5 perc	+	+
2,5 W/cm ³ MH +MNR-S	250 W, 3 perc	+	-
5 W/cm ³ MH +MNR-S	500W, 1,5 perc	+	-

4.4.4. Mikrohullámú növényi biomassza-előkezelések

A növényi biomassza komplex hasznosíthatósági kísérleteinek lefolytatása során azt is meg szerettem volna vizsgálni, hogy a kiindulási alapanyag mikrohullámú kezelése esetén milyen módon változnak meg az egyes részfolyamatok hatékonysági indikátorai (redukálócukor-, etanol-, és biogázhozam). Korábbi kutatási tapasztalatokra alapozva a növényi melléktermék esetén a megfelelő sejtroncsolás elérése érdekében intenzívebb, 500 W-on 3 percig végzett mikrohullámú előkezelést alkalmaztam az elkészített 10 m/m%-os vizes szuszpenziókon. Ezt követően elvégeztem az előkezelt mintákon is (melyekre „MH” kódnévvel hivatkozok) ugyanolyan körülmények mellett az SHF hasznosítási folyamatot, vagyis elsőként az enzimes cukrosítást, majd ezt követően a hidrolizátumok etanolfermentációját is. Az utóbbi során visszamaradó szilárd fermentációs maradékot a kontrollmintához hasonlóan, húsipari iszappal keverve ko-fermentációnak vettem alá – ezekről a hasznosítási lépésekről a 4.2.-es, valamint a 4.3.2-es fejezetekben írtam részletesebben. Ezzel a kísérleti elrendezéssel lehetőség nyílik arra, hogy a mikrohullámú kezeléssel által a kiindulási alapanyagban okozott szerkezeti és egyéb fiziko-kémiai változások milyen hatást gyakorolnak a teljes hasznosítási folyamatra. A komplex növényi biomassza-hasznosítási kísérletsorozat sematikus folyamatábrája a 12. Függelék, mellékletek fejezet 5. sz. mellékleténél megtalálható.

4.5. Dielektromos paraméterek meghatározása

A kutatási munkám fő célkitűzése a különböző, iszap- és biomassza-hasznosítási folyamatok dielektromos paramétereken alapuló monitorozásának vizsgálata volt. Ehhez az egyes előkezelési és hasznosítási metódusokban felhasznált anyagok megfelelő

fázisainak dielektromos jellemzőit határoztam meg, majd a kapott dielektromos paraméterek és az egyes folyamatok hatékonyságindikátorai közötti összefüggést matematikai módszerekkel vizsgáltam meg. A vizsgált frekvenciasáv minden mérés esetén 200-2400 MHz volt.

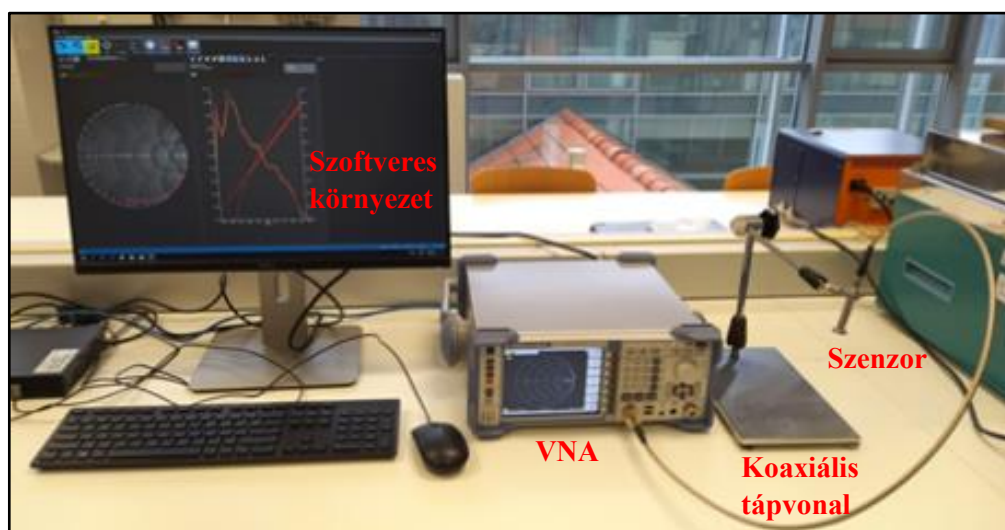
4.5.1. Dielektromos mérőrendszer

A különböző hasznosítási folyamatok mindegyike során az alapanyagok dielektromos jellemzőinek meghatározását egy DAK 3.5 típusú dielektromos mérőrendszerrel végeztem el (SPEAG, Svájc) (4.5-1. ábra). Ez a mérőrendszer egy nyitott végű szenzorral (rozsdamentes acél, 0,93 mm belső és 3,5 mm külső vezető-átmérő, 50 mm bemerülési mélység, $\pm 1\%$ pontosság, 0-60 °C hőmérséklettartomány) van ellátva, amely egy 50 Ohm ellenállású koaxiális tápvezetelen keresztül csatlakozik egy ZVL-3 típusú vektorhálózatanalizátorhoz (VNA; Rhode&Schwarz, Németország), amely a szenzorból TEM alaplómódussal érkező ún. szórási- vagy S-paraméterek közül az S11, azaz reflexiós paramétereket méri és határozza meg belőlük a permittivitást a szenzorgeometria függvényében. A VNA a beállított frekvenciatartományban elektromágneses jeleket generál, amelyet a szenzor továbbít a mintának, amelyben a jel egy része elnyelődik, egy része pedig reflektálódik. Az elnyelődés – reflexió alapvetően függ az anyag elektrodinamikai paramétereitől, többek között a permittivitásától. A reflektálódott elektromágneses hullám a koaxiális tápvezetelen visszajut a VNA-ba, amely a kiindulás és a visszavert jel közötti arányt, azaz az S11-es paramétert méri – ez alapján számítja ki a SPEAG DAK szoftver a dielektromos tulajdonságokat.

A mérőrendszer segítségével a 200-2400 MHz-es frekvenciatartományon végezhetőek mérések; a kísérleteim során mindegyik hasznosítási folyamat és mintatípus esetén a teljes elérhető frekvenciasávon végeztem el a dielektromos paraméterek meghatározását. Mind az iszapkezelési- és hasznosítási folyamatoknál, mind a növényi biomassza többlépcsős transzformációs eljárásainál a dielektromos tulajdonságok mérése a folyadékfázisból (felülúszó) történt, mivel egyfelől ebben a fázisban történnek a feldolgozási folyamatok szempontjából leginkább lényeges és kritikus szerkezeti és molekuláris változások, másfelől így lehetett garantálni, hogy az egyes méréseknél a rendszerekben lévő különböző mérettartományú lebegő részecskék a mérési eredményeket semmiképpen ne torzítsák.

Ez a típusú mérési elrendezés különösen jól alkalmazható közepes és nagy dielektromos veszteségtényezővel rendelkező közegek mérésére, melyek közé a biológiai

anyagok és rendszerek is kevés kivétellel beletartoznak. Mivel a nyíltvégű szenzorral történő dielektromos mérések pontos elvégzéséhez követelmény a minta és tápvonal légrésmentes kitöltése, így folyadékrendszerek mérésére a leginkább alkalmas mérés. A kiválasztott frekvenciaintervallumon- és felbontáson az egyes dielektromos paraméterekre meghatározott értékek 10 közvetlen, párhuzamos mérés eredményei, ami a mellékelt szoftverben beállítható (emelhető vagy csökkenthető). A mérőrendszer az úgynevezett *sweep* generátorok működési elvét követi, amelynek során egy adott frekvenciatartományon, egyenletesen változtatva bocsájt ki jeleket, ezzel mintegy „végigsöpörve” (*sweep*-elve) a frekvenciasávot.



4.5-1. ábra – DAK 3.5 nyíltvégű dielektromos mérőszenzor a ZVL-3 típusú vektorhálózat-analizátorhoz csatlakozó koaxiális tápvonallal (saját készítésű ábra)

Jelölések: DAK – dielektromos mérőrendszer, VNA – vektorhálózat-analizátor

4.5.2. A mikrohullámú és kombinált előkezelések húsipari iszapra gyakorolt hatásainak dielektromos detektálása

A mikrohullámú energiaközlésen alapuló önálló MH, és magnetit-nanorészecskékkel kombinált előkezelések dielektromos paraméterekkel történő elemzése során az iszapmintákat közvetlenül az előkezelések után egységes, 25 °C-s hőmérsékletre hűtöttem le, majd a dielektromos mérés alatt vízfürdőben 25 °C-n termosztálva tartottam őket. A dielektromos paraméterek meghatározását követően a kapcsolatot az előkezelési eljárások hatékonyságát közvetlenül jellemző $SKOI/TKOI$, valamint az $SKOI/SKOI_k$ arány változása és a mintákat dielektromos viselkedés szempontjából komplexen jellemző ϵ'/ϵ'' paraméter megváltozása között kerestem. Ez utóbbi gyakorlatilag a disszipációs tényező ($\tan\delta$) inverze, ami az anyagban tárolt elektromos energia nagyságát mutatja meg a hő- vagy más energia formájában transzformált energiához képest.

A magasabb érték azt jelzi, hogy az anyag lényegesen több elektromos energiát képes elnyelni és tárolni, mint amennyit lead.

4.5.3. Dielektromos viselkedés vizsgálata a biogázfermentáció során

A natív és mikrohullámmal előkezelt (250 W 3 perc) húsipari iszapok önálló rothasztási, valamint az SHF fermentációs maradék és húsipari iszap ko-fermentációs folyamatainak dielektromos elemzését ugyanolyan módszertant követve végeztem el. Az anaerob rothasztás megfelelő időpontjaiban a fermentációs közegből körülbelül 15 cm³ térfogatú mintát vettem ki az üvegfermentorok PTFE-szeptumain keresztül injekciós tű segítségével, ezzel garantálva a közeg főtömegének anaerob kondícióit. A mintát ezután boroszilikát mintatartó edényekbe helyeztem, majd a fermentációs hőmérsékletnek megfelelő 38 °C-n termosztáltam vízfürdő segítségével a dielektromos paraméterek meghatározása alatt. A mérés elvégzése előtt a mintákat 10 percig állni hagytam, hogy a kiülepíthető szilárd részecskék a folyadékfázistól megfelelően el tudjanak válni. A dielektromos paraméterek meghatározása után a méréshez felhasznált mintatérfogatot a szeptumon keresztül visszajuttattam a fermentációs közegbe, majd az egész rendszert nitrogéngáz segítségével 3 percen keresztül átbuborékolattam, hogy az esetlegesen jelenlévő oxigént eltávolítsam a fermentációs térből, garantálva ezzel az anaerob körülményeket.

A biogázfermentációs kísérletek során a dielektromos paraméterek, valamint a fermentációs idő és a folyamatot hatékonyság szempontjából közvetlenül jellemző kumulált biogázhozam között kerestem a kapcsolatot.

4.5.4. A növényi biomassza-alapanyag hasznosítási folyamatnak dielektromos mérése

A komplex növényi biomassza-hasznosítási folyamatok vizsgálata során az SHF eljárás mindkét részműveleténél meghatároztam az adott részfolyamatot jellemző közeg dielektromos viselkedését. A mintákat az automata fermentorok mintavételi csonkjain keresztül vettem le 24 óránként.

A növényi biomassza cellulóztartalmának enzimes hidrolízise során a hidrolizátumokat a dielektromos mérés alatt az enzimek számára optimális 45 °C-n termosztáltam, a mérés előtt pedig hagytam a mintákat 5-10 percig ülepedni, hogy az esetlegesen jelenlévő, szilárd kiülepíthető növényi melléktermék-frakciók el tudjanak válni a folyadékfázistól. Az etanolfermentációs folyamat vizsgálata során a mintákat a

fermentációs hőmérsékleten, azaz 30 °C-n termosztáltam, amíg a dielektromos tulajdonságok meghatározása megtörtént.

A korrelációvizsgálat során az egyes közegek dielektromos jellemzői, valamint az adott folyamatot közvetlenül jellemző hatékonyságindikátorok – az enzim hidrolízis esetén a redukálócukor-koncentráció míg az etanolfermentáció alatt az etanol-térfogatszázalék – között kerestem a kapcsolatot.

4.6. A húsipari iszap reológiai tulajdonságainak meghatározása

A húsipari iszapok biogázfermentációja során a biogázhozam és dielektromos paraméterek közötti kapcsolatok feltérképezésén túl azt is vizsgálni kívántam, hogy a fermentációs közeg reológiai tulajdonságaiban bekövetkező változások korrelálnak-e az anaerob fermentáció egyes kitüntetett szakaszaival. Ennek érdekében meghatároztam az iszapminták látszólagos viszkozitását egy Raypa RP1 típusú rotációs viszkométerrel (Raypa, Spanyolország), ami 6 különböző orsó és 19 különböző beállítható fordulatszám segítségével a 20 – 10.000 mPa·s tartományban tesz lehetővé méréseket. Az iszapminták viszkozitásának meghatározásához az R6 típusú orsót, és 200 rpm-es fordulatszámot alkalmaztam, a mérések során az iszapmintákat pedig a mezofil rothasztási hőmérsékleten, azaz 38 °C-n termosztáltam.

4.7. Adatkiértékelés eszközei és matematikai statisztikai módszerei

A kísérleti adatok gyűjtéséhez, rendszerezéséhez, valamint a különböző grafikonok és táblázatok elkészítéséhez a Microsoft 365 Excel táblázatkezelő szoftvert használtam. A dielektromos paraméterek szoftveres környezetben való meghatározását a dielektromos mérőrendszer mellé biztosított, licenszelt, SPEAG DAK Software 3.6.0.32 verziószámú szoftverével végeztem.

A kísérlettervnek megfelelően az egyes kísérlet- és mérési sorozatok során meghatározott, különböző mintákra vonatkozó eredmények által összeállított mintasokaságok közötti szignifikáns különbségek jelenlétének megállapítását varianciaanalízis (ANOVA) segítségével végeztem el. Az ANOVA alkalmazhatóságának feltételei minden esetben ellenőrzésre kerültek; a varianciák homogenitása Levene-teszt, míg az adatsokaság normalitása (normális eloszlása) Shapiro-Wilk próba segítségével. Ezek eredményei alapján az ANOVA alkalmazhatóságának feltétele minden adatkiértékelés esetében teljesült.

Az ANOVA eredményeitől függően a megerősítő próbák során a Student-féle t-eloszláson alapuló kétmintás t-próbát alkalmaztam $\alpha = 0,05$ szignifikancia-szint mellett, hogy az egyes releváns mintapárok közötti különbségek szignifikáns jellegét megállapítsam. Az egyes kísérletsorozatokhoz tartozó ANOVA táblázatok a *12. Függelék, mellékletek* fejezetben megtalálhatók, a megerősítő kétmintás t-próbák eredményeit táblázatos formában pedig az *5. Eredmények és értékelésük* releváns fejezeteinél mutatom be. A statisztikai elemzésekhez a Statistica (TIBCO Software) 14.0.1 verziószámú szoftverét használtam.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A szennyvíziszap-, valamint biomassza-hasznosítási folyamatokhoz és azok dielektromos nyomon követéséhez kapcsolódó vizsgálataim eredményeit három fókuszterületre tagolva mutatom be, melyek közül az elsőt kettő, a továbbiakat egy-egy alfejezetre osztottam fel. Az első részben a húsipari szennyvíziszap biogázfermentációját intenzifikáló előkezelések közvetlen és közvetett hatásait, illetve az előkezelési hatékonyság dielektromos paramétereken alapuló meghatározhatóságát elemzem. A második részben a natív, és mikrohullámú előkezelésen átesett iszapminták biogázfermentációjának dielektromos jellemzőkkel történő nyomon követhetőségét mutatom be, melyet kiegészíték a minták fermentáció alatt bekövetkező reológiai tulajdonságainak megváltozásával kapcsolatos eredményeivel is. A harmadik részben pedig a szennyvíziszap anaerob rothasztásához kapcsolható növényi biomassza alapanyag komplex hasznosítási folyamatának (enzimes hidrolízis, etanol-fermentáció, iszappal történő ko-fermentáció) dielektromos monitoringjával folytatom és zárom az eredmények bemutatását.

5.1. Az iszap előkezelések közvetlen hatásai és azok dielektromos elemzése

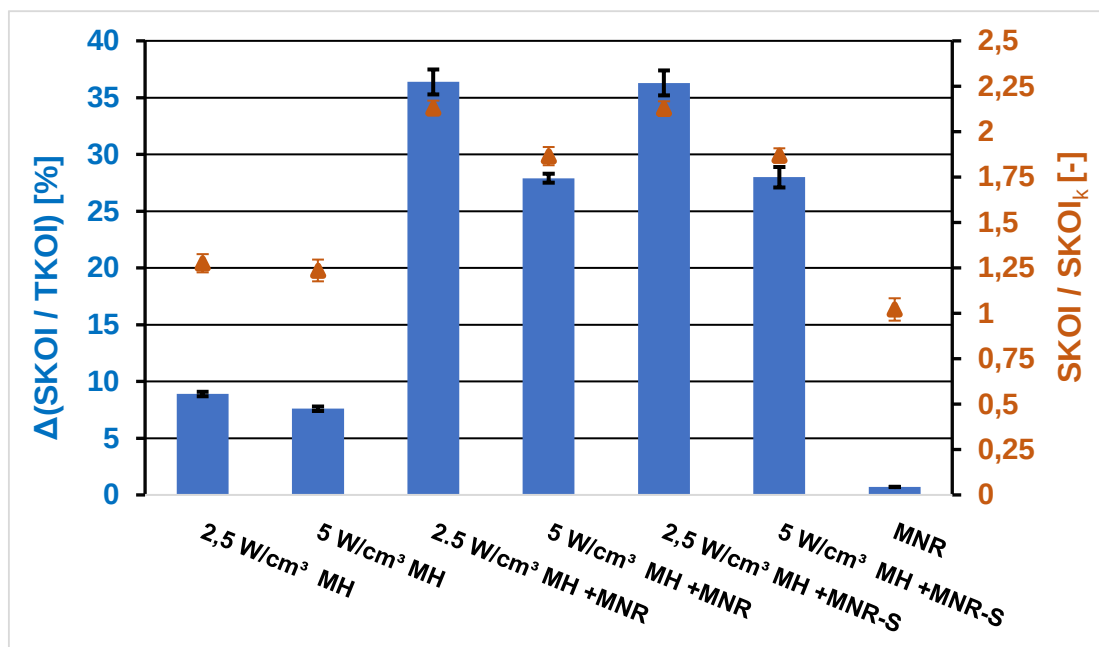
5.1.1. Az előkezelések hatása a szolubilis kémiai oxigénigényre (SKOI)

A húsipari szennyvíziszap-mintákon önálló mikrohullámú és mágneses magnetit-nanorészecskék adagolásával együttes (kombinált) mikrohullámú előkezeléseket végeztem. A mikrohullámú teljesítményt két lépcsőben – 250 W és 500 W – változtattam, ezekhez rendre 180 és 90 másodperc kezelési idő társult. Az így elért összes besugárzott mikrohullámú energia mindkét esetben 45 kJ volt, ami a kezelt iszapminták térfogatára fajlagosítva 0,45 kJ/cm³-t jelent. Teljesítményarányosan a mikrohullámú kezelési teljesítmény 2,5 W/cm³, illetve 5 W/cm³-nek adódott. Ezeket a kezelési paramétereket egyfelől a mikrohullámú berendezés üzemeltetési adottságainak megfelelően, valamint saját korábbi kutatási eredmények és más elérhető szakirodalmi adatok alapján választottam meg (Jákói és mtsi., 2018, 2020) (Vialkova és mtsi., 2021).

Az ilyen típusú iszap-előkezelések közvetlen hatásai elsősorban a folyadékfázis oldott szervesanyag-tartalmának megnövelésében mutatkoznak meg (Ahn és mtsi., 2009). Kísérleti eredményeim értékelése során az előkezelések hatékonyságát az SKOI/TKOI, valamint az SKOI/SKOI_k indikátorparaméterekkel határoztam meg. Előbbi a folyadékfázis kémiai oxigénigényének (szolubilis KOI), valamint a teljes anyagstruktúra

KOI értékének arányát adja meg, vagyis megmutatja, hogy a teljes szervesanyag-tartalom hányad része található meg oldott formában. Értéke minél nagyobb, annál nagyobb az adott rendszer biológiai lebonthatósága (Ikumi és mtsi., 2014). A $\Delta(\text{SKOI}/\text{TKOI})$ az eredményeket a kontrollmintához viszonyítva mutatja meg, vagyis, hogy a kezelések hatására a natív iszap SKOI/TKOI értéke (0,32) hány százalékkal változott meg. Utóbbi ($\text{SKOI}/\text{SKOI}_k$) paraméter pedig azt mutatja meg, hogy az előkezelt minta SKOI értéke hogyan aránylik a kontrollminta SKOI értékéhez (SKOI_k), vagyis, hogy az előkezelés hatására hányszorosára változik meg a minta szolubilis kémiai oxigénigénye. Az előkezelési eljárást akkor tekinthetjük pozitívnak, ha az $\text{SKOI}/\text{SKOI}_k$ aránya nagyobb 1-nél, és minél magasabb az értéke, annál nagyobb mértékben tudta az adott kezelés a folyadékfázis szervesanyag-tartalmát megnövelni.

Az 5.1-1. ábrán láthatóak az egyes előkezelések húsipari iszap SKOI értékeire gyakorolt hatásai. A $2,5 \text{ W/cm}^3$ MH ill. 5 W/cm^3 MH jelenti rendre a 250 W, 3 perces, valamint 500 W, 1,5 perces mikrohullámú előkezelést, míg az MNR a mágneses vas-oxid-nanorészecskék jelenlétét, az MNR-S pedig az előkezelést követően eltávolított magnetit-nanorészecskéket jelenti.



5.1-1. ábra – A különböző előkezelések hatása a minták szolubilis kémiai oxigénigény értékeire

Az eredmények alapján megfigyelhető, hogy a két teljesítménylépcsőben, önállóan alkalmazott mikrohullámú kezelések kismértékben tudták a minta SKOI tartalmát növelni. $2,5 \text{ W/cm}^3$ fajlagos teljesítmény alkalmazása esetén a növekmény értéke valamelyest nagyobb (8,9%), mint a magasabb, 5 W/cm^3 (de rövidebb energiaközlési idő) alkalmazásakor (7,6%), az eltérés pedig statisztikai értelemben - $\alpha = 0,05$ szignifikancia szint mellett - szignifikáns (lásd. 5.1-1. táblázat). Ez azt jelezheti, hogy az alkalmazott MHT mértéke valóban szerepet játszik az iszapdezinTEGRáció hatásfokát illetően. A nagyobb teljesítmény alkalmazása magasabb térerősségű generált elektromágneses mezőt jelent a (4.4) és (4.5)-ös egyenlet alapján, ami intenzívebb felmelegítési profilt eredményez. Ugyanakkor az általam alkalmazott előkezelési metódusoknál az energia-ekvivalencia miatt a nagyobb, 500 W-os teljesítményű mikrohullámú sugárzáshoz a 250 W-os teljesítményű kezelési idejének fele, azaz 90 másodperc műveleti idő tartozott, emiatt pedig az iszapminta belsejében generált hőenergia valószínűsíthetően kevésbé egyenletesen tudott eloszlani. Emiatt az iszapdezinTEGRáció mértéke, s ebből következőleg a folyadékfázis KOI értéknek növekedése is kisebb mértékű volt.

Több korábbi kutatási adat is alátámasztja, hogy az önállóan, atmoszferikus nyomáson alkalmazott mikrohullámú besugárzás alkalmazása megfelelő üzemeltetési körülmények mellett a fölősiszap SKOI/TKOI értékét jelentősen (akár 50-60%, átlagosan 20-30%-kal; az elérhető eredmények szórása magas) is növelheti (Ahn és mtsi., 2009) (Coelho és mtsi., 2014), ugyanakkor húsipari eredetű iszapmintáknál az elérhető szakirodalom és kutatási adat kevés. Annak oka, hogy ennél a típusú iszapnál a mikrohullámú kezelés SKOI-ra gyakorolt hatása kevésbé jelentős, mint néhány, korábbi tanulmány által másfajta iszap kezelése esetén közölt eredmény, több tényezőre is visszavezethető. A mikrohullámú kezelések hatásossága egyfelől függ az alapanyagstruktúrától (iszapsűrűség, viszkozitás, TS, TSS stb.), valamint a mikrohullámú kezelés körülményektől is (mikrohullámú teljesítmény, energia, üzemmód, anyagréteg-vastagság, geometriai tényezők stb.). Emellett természetesen eltérések mutatkoznak az egyes iszaptípusok kiindulási SKOI/TKOI értékeiben is, ami nyilvánvalóan befolyásolhatja a különféle iszapkezelések hatásosságát és a kapott eredményeket (Li és mtsi., 2016). Ezek miatt az adott alapanyagra optimális kezelési paraméterek megválasztása sok esetben bonyolult és különös odafigyelést igényel (Jákói és mtsi., 2020).

Az eredmények alapján egyértelműen látható az is, hogy a mikrohullámú kezelések magnetit-nanorészecskékkel történő kombinálása jóval nagyobb mértékű hatást gyakorol a minták SKOI értékeire. A magnetit-nanorészecskékkel kiegészített 2,5 W/cm³ fajlagos MH teljesítményű kezelés alkalmazása esetén az Δ SKOI/TKOI értéke meghaladta a 36%-ot, ami majdnem 30%-kal magasabb, mint az önállóan alkalmazott 250 W-os teljesítményű MH kezelés, az eltérés statisztikailag is szignifikáns. 5 W/cm³ MHT alkalmazása esetén a kombinált kezelés a kontrollmintához viszonyított SKOI/TKOI arányt szignifikánsan kisebb, 27%-os mértékben tudta csak növelni, amely alapján arra következtethetünk, hogy ennél a kombinált előkezelési módszerénél – azonos közölt energiamennyiség mellett - a mikrohullámú besugárzás ideje jelentősebb hatású, mint önmagában az MHT értéke.

Az SKOI értékeket a kontrollminta azonos paraméteréhez képest nézve látható a kísérleti eredmények alapján, hogy a kombinált (MH + MNR) előkezelési módszerekkel a húsipari iszap oldott szervesanyag-tartalma a kezeltlen mintához képest 1,87-2,13-szorosára növelhető az alkalmazott MHT függvényében, azaz a kontrollminta eredeti, 0,322-es SKOI/TKOI aránya akár 0,686-ra is növelhető az alkalmazásukkal. A mikrohullámú kezelést önállóan alkalmazva ugyanakkor ezek az értékek számottevően, szignifikánsan kisebbek ($SKOI/SKOI_k = 1,23-1,24$ az 5 W/cm³ és a 2,5 W/cm³ fajlagos MHT esetén). Összehasonlítva ezeket az eredményeket a rendelkezésre álló szakirodalomban szereplő, önállóan, vagy például alkalikus kezeléssel kombinált mikrohullámú kezelésekkel (amelynek szintén alapvető célja az SKOI arány növelése) megállapítható, hogy a MH+MNP kombináció alkalmazásával az oldott szervesanyag-tartalom növekedése jelentősen nagyobb lehet - a nyersanyagtól és az alkalmazott mikrohullámú kezelési körülményektől függően (Hong és mtsi., 2006).

Figyelembe véve, hogy a mágneses vas-oxid nanorészecskék önálló jelenléte tulajdonképpen nem gyakorolt hatást az iszapminta SKOI értékeire ($\Delta(SKOI/TKOI) = 0,6\%$, $SKOI/SKOI_k = 1,02$)⁸, kijelenthető, hogy az MNR-k jelenléte fokozza a mikrohullámú kezelés iszapdeintegrációra gyakorolt hatását. Ennek mértéke ugyanakkor függ az alkalmazott MHT-től, akárcsak az önálló mikrohullámú kezelések esetén – a 2,5 W/cm³ fajlagos MH teljesítménnyel kombinált MNR kezelések esetén az SKOI/TKOI változása szignifikánsan magasabb, mint az 5 W/cm³ fajlagos MHT esetén. Ezek alapján általánosan is valószínűsíthető, hogy azonos közölt energiamennyiség

⁸ Ezt a megfigyelést az is alátámasztja, hogy az „MH + MNR” és „MH + MNR-S” minták SKOI értékei között gyakorlatilag 0,01%-ot meghaladó különbség nincs.

esetén az alacsonyabb teljesítményszint alkalmazása hosszabb kezelési idő mellett hatékonyabb (magasabb fokú) SKOI növekedést eredményez, ami arra utal, hogy a mikrohullámú energiaközlés időtartama erősebb hatású tényező, mint az alkalmazott effektív mikrohullámú teljesítmény. Molekuláris vonatkozásban a kapott eredmények arra utalnak, hogy az iszapban elosztatott magnetit nanorészecskék jó mikrohullámú abszorbensként, s ezáltal helyi forró pontokként (hot spotok) viselkedtek, ami nagyobb mértékű, és egyenletesebb eloszlású termikus mezőt eredményezett, ami pedig végső soron magasabb mértékű iszapdeintegrációhoz, s ezáltal nagyobb SKOI-növekedéshez vezetett (Crane és mtsi., 2014). Ezt némiképp alátámasztja, hogy az önálló mikrohullámú kezelések esetén a minták átlagos véghőmérséklete rendszerint nem haladta meg a 78-80 °C-t, míg a magnetit-részecskékkel kombinált eljárások során bizonyos esetekben közel forrponthőmérsékletre emelkedtek. Ennek egyértelmű tisztázására ugyanakkor további, az alkalmazott előkezelési technikák termikus hatásaira és mechanizmusaira fókuszáló empirikus kísérleteket és modellezést szükséges végezni.

5.1.-1. táblázat – Statisztikai táblázat (kétmintás t-próba) a különböző előkezelések által a $\Delta(\text{SKOI}/\text{TKOI})$ értékekben okozott különbségek vizsgálatához⁹

<i>Előkezelési módok</i>	2,5 W/cm ³ MH + MNR	5 W/cm ³ MH + MNR	2,5 W/cm ³ MH	5 W/cm ³ MH
2,5 W/cm ³ MH + MNR	-	t = 12,58 szignifikáns	t = -42,61 szignifikáns	nem vizsgált
5 W/cm ³ MH + MNR	t = 12,58 szignifikáns	-	nem vizsgált	t = -78,62 szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH	t = -42,61 szignifikáns	nem vizsgált	-	t = 7,97 szignifikáns
5 W/cm ³ MH	nem vizsgált	t = -78,62 szignifikáns	t = 7,97 szignifikáns	-

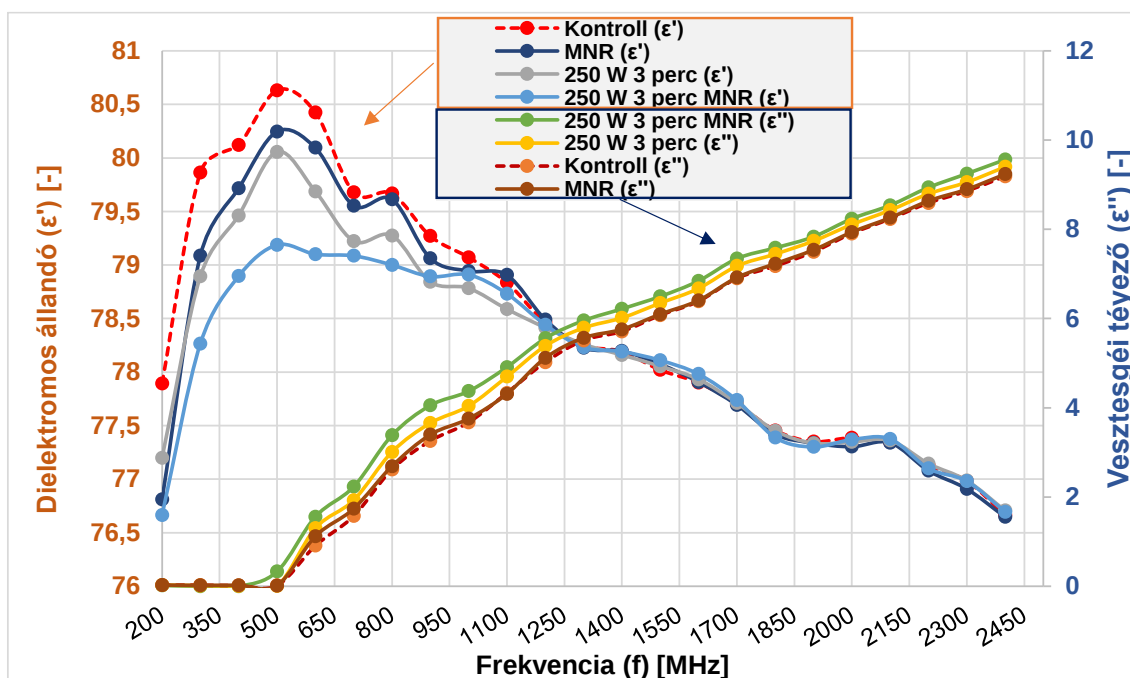
$\alpha = 0.05$; $f = 4$; $t_{\text{krit}} \approx \pm 2.776$, az adatsokaság normális eloszlású (Shapiro-Wilk-próba alapján)

⁹ A „nem vizsgált” mintakombinációk esetén a kezelések között nem volt közös paraméter-változó (teljesítmény, MNR-k jelenléte), így bár statisztikailag értelmezhetőek lennének, de a kezelési paraméterek szempontjából többletinformációt nem nyújtanának – ez a további statisztikai táblázatokra is hasonlóan érvényes

5.1.2. Az előkezelések hatása a dielektromos paraméterekre

A kutatási célkitűzéseim egyik kiemelkedően fontos eleme volt, hogy megvizsgáljam a dielektromos paramétereken alapuló mérési, nyomon követési módszer alkalmazhatóságát a szennyvíziszap-hasznosítási folyamatokban, melyeknek természetesen az előkezelések hatékonyságvizsgálata is szerves részét képezi. Ehhez kísérleteket végeztem annak érdekében, hogy megállapítsam, van-e bármiféle kapcsolat az előkezelések által az oldott szervesanyag-tartalomban, valamint a dielektromos viselkedésben okozott változások között. Ugyan korábbi kutatásokkal már alátámasztották, hogy kommunális szennyvíziszap kezelése / hasznosítása esetében a megfelelő dielektromos paraméterek mérésével meghatározható vagy becsülhető, többek között a koagulálhatóság (és annak mechanizmusa), vagy a mikrohullámmal elősegített pirolízis határfoka (Mortadi és mtsi, 2019) (Antunes és mtsi., 2018), de ipari (különösképp élelmiszeripari) iszap esetében a kombinált mikrohullámú előkezelések szervesanyag-tartalomra gyakorolt hatását és annak dielektromos elemzését még behatóan nem vizsgálták.

Az 5.1.-2. ábra mutatja a kontroll és néhány kiválasztott, különbözőképpen előkezelt iszapminta dielektromos állandójának (ϵ' , barna színnel keretezve) és veszteségi tényezőjének (ϵ'' , kék színnel keretezve) spektrumát a 200-2400 MHz-es frekvenciaintervallumon.



5.1.-2. ábra – A különböző módon előkezelt (250 W MHT) iszapminták dielektromos spektruma ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

A dielektromos paraméterek értékeiben a legjelentősebb különbségek az alacsonyabb frekvenciatartományban detektálhatóak, melynek oka, hogy a folyadékfázis és úgy általánosságban az iszap nagy része – természetesen – víz, és így a dielektromos viselkedése természetesen hasonló lesz a vízéhez. Fontos megjegyezni, hogy a dielektromos állandó inflexiós pontja (ami a vizsgált frekvenciatartományon egyben az abszolút maximuma is) az előkezelés típusától függetlenül 500 MHz-en jelentkezik, valamint az adott mintához tartozó dielektromos veszteség is ezen a mérési frekvencián kezd el meredeken emelkedni. Ez egyfelől azt bizonyítja, hogy egyik vizsgált minta sem mutat abnormális dielektromos viselkedést, másfelől rávilágít arra a tényre, hogy ezen szennyvíziszap-minták folyadékfázisának a határfrekvenciája¹⁰ az 500 MHz-es frekvenciaérték körül van.

Az 5.1.-2. ábra alapján az is egyértelműen látszik, hogy az egyes minták $\epsilon'_{\max}$, valamint veszteségtényező értékei is változnak az előkezelésektől függően, különösképpen a ~200-1300 MHz-es frekvenciasávon. A kontrollmintához képest a legnagyobb megfigyelhető változás a mikrohullámmal kezelt mintákban következtek be, különösen azoknál, amelyek MNR-k hozzáadásával voltak kiegészítve. Az ilyen típusú kezelések csökkentették a dielektromos állandó értékeit a teljes vizsgált frekvenciasávon, ami azt jelenti, hogy a vizsgált iszapmintákban bekövetkezett szerkezeti és molekuláris változások (tulajdonképpen a folyadékfázis szervesanyag-tartalmában bekövetkezett változások) hatására csökkent a minták elektromágneses energia elnyelésére és tárolására való képessége. Ez komplex vizes rendszerek esetén magyarázható azzal, hogy az oldatba jutott különböző molekulatömegű komponensek hatására csökkent az ún. szabadvíz mennyisége, és annak ellenére, hogy a viszonylag kisméretű, különösképp töltéssel rendelkező molekulák jól polarizálhatóak, a magas víztartalmú rendszerekben szinte kivétel nélkül maga a víz rendelkezik a legmagasabb dielektromos állandóval (Bakam és mtsi., 2022) (Alqarallel és mtsi., 2020).

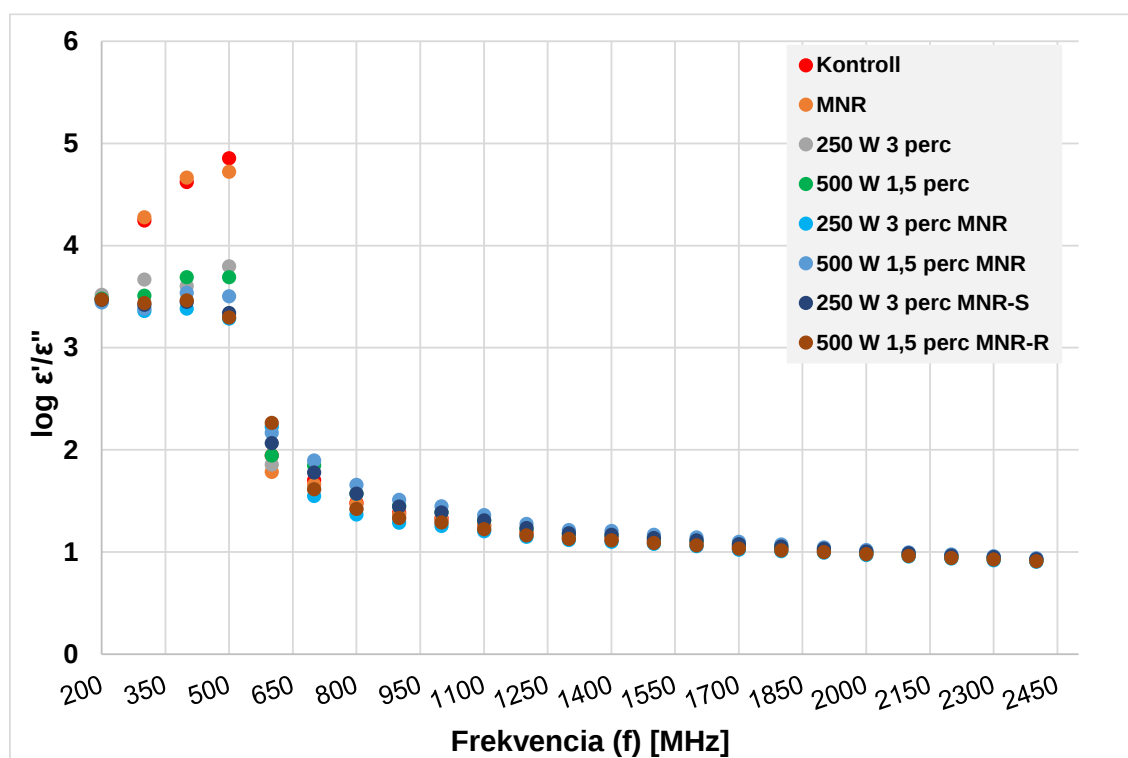
A dielektromos állandó csökkenésével párhuzamosan a különböző szerves molekulák megnövekedett koncentrációja a dielektromos veszteségtényező növekedését idézte elő, ami azt jelzi, hogy ezen komponensek hatására a vizsgált minták az elektromágneses energiát könnyebben, és/vagy nagyobb mértékben tudták disszipálni vagy más energiaféleséggé transzformálni (Meda és mtsi., 2017).

¹⁰ Szokás még az angol elnevezés nyomán cut-off frekvenciának is nevezni

A magnetit-nanorészecskék kizárólagos jelenléte szintén megváltoztatta az iszapminta dielektromos viselkedését, de a kezelt mintákhoz képest sokkal kisebb mértékben, aminek oka vélhetően annak viszonylag alacsony koncentrációja ($5 \text{ mgMNR} / 100 \text{ cm}^3$) volt. Mivel a dielektromos mérés alapjaiban egy additív módszer, vagyis a vizsgált rendszer egészéről ad információt, így az MNR-k dielektromos viselkedésre gyakorolt hatását elfedték más, jóval nagyobb mennyiségben jelenlévő, vagy a vizes fázisban megjelenő komponensek.

A dielektromos spektrum elemzésével nyerhető információk arra utalnak, hogy a húsipari iszapon alkalmazott előkezelések nemcsak a szolubilis kémiai oxigénigényre vannak hatással, hanem befolyásolják a vizsgált rendszerek dielektromos viselkedését is. A változás mértékének ellenőrzéséhez célszerű bevezetni egy olyan paramétert, ami önmagában képes jellemzi az egyes minták teljes dielektromos viselkedését. Ehhez kiszámítottam a különböző minták dielektromos állandója és veszteségi tényezője közötti arányt (ϵ'/ϵ''), majd ezt a paramétert ábrázoltam a frekvencia függvényében (5.1.-3. ábra). Így egyszerre elemezhető és hasonlítható össze a különböző minták komplex dielektromos viselkedése, és láthatóvá válnak a különböző előkezelési metódusok által előidézett változások mértéke is. Ennek a fajta ábrázolásnak megvan az az előnye is, hogy mivel nincs arányossági kapcsolat a dielektromos állandó és a veszteségtényező változása között (lásd. 2.16-os egyenlet), az egyik paraméter megváltozása nem feltétlenül jelenti azt, hogy a másik is ugyanolyan mértékben változik meg.

Az 5.1.-3. ábrán az ϵ'/ϵ'' arány és a frekvencia közötti kapcsolat fél-logaritmikus módon került ábrázolásra a nagyságrendek és a különböző minták közötti különbségek egyszerűbb bemutathatósága érdekében.



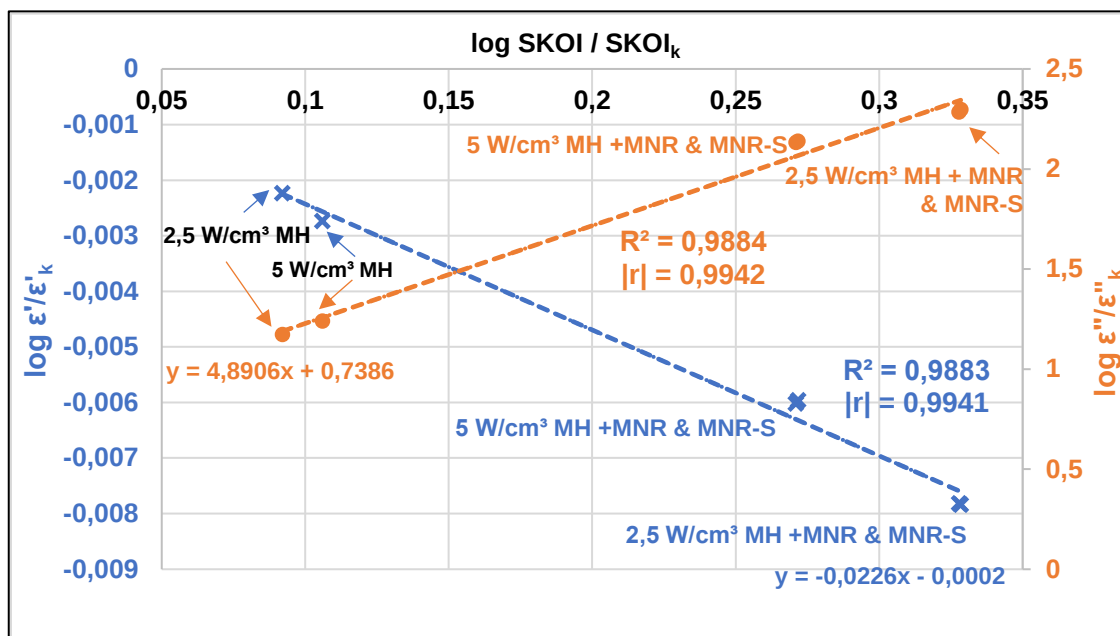
5.1.-3. ábra – A vizsgált minták komplex dielektromos viselkedése a 200-2400 MHz-s frekvenciasávon ($t = 25\text{ °C}$)

Az ábrán bemutatott eredmények alapján egyértelműen látszik, hogy a különböző mikrohullámú kezelések alkalmazása az $\varepsilon'/\varepsilon''$ értékének legalább egy nagyságrenddel való csökkenését okozták a kontrollmintához képest, ennek effektív mértéke pedig az alkalmazott előkezelés típusától függ. Ez arra utal, hogy az iszapelyhek és egyéb szilárd komponensek mikrohullámú kezeléssel történő dezintegrációja jelentősen megváltoztatta az oldott fázis összetételét, a veszteségtényezőben bekövetkező emelkedés (5.1.-2. ábra) pedig azt mutatja, hogy ezek az oldatba vitt komponensek elsősorban polarizálható és/vagy ionos jellegűek. Érdeemes megemlíteni, hogy – függetlenül az adott mintától, ill. az azon alkalmazott előkezeléstől – 500 MHz-nél határozott töréspont (csökkenés) figyelhető meg, ahogy az már az 5.1.-2. ábrán is látható volt, ami azt jelzi, hogy a vizsgált alapanyagmátrixok dielektromos jellemzői ettől a ponttól kezdenek egymás felé „konvergálni”, vagyis ettől a frekvenciaértéktől kezdve a dielektromos viselkedésbeli különbségek kezdenek fokozatosan megszűnni. Ezek alapján kijelenthető, hogy a húsipari szennyvíziszapon alkalmazott mikrohullámú és kombinált kezelések által okozott dielektromos különbségek vizsgálatára az alacsony (200-500 MHz) frekvenciasáv a leginkább alkalmas. Az elérhető szakirodalom alapján más, biológiai eredetű anyagoknál (pl. élelmiszerek, különféle fermentlevek) a 20-3000 MHz-es frekvenciasáv alkalmazható megbízhatóan a dielektromos paraméterek vizsgálatához,

amelybe a húspari iszapra megállapított 200-500 MHz-es frekvenciaintervallum is beletartozik (Tirás és mtsi., 2019).

Az 5.1.-2. és 3. ábrán bemutatott eredmények alapján a dielektromos viselkedés és az egyes minták SKOI-értékeiben bekövetkező változások közötti korreláció vizsgálatához az 500 MHz-en mérhető dielektromos paramétereket (ϵ' és ϵ'') választottam. Mivel az egyes kezelések által közvetlenül, az oldott szervesanyag-tartalomban bekövetkező változásokat kiváltott hatásokat a natív (kontroll) szennyvíziszap-mintához képest vizsgáltam az előzőekben, így a korrelációvizsgálat során az egyes dielektromos paraméterek megváltozását is a kontrollminta dielektromos viselkedéséhez képest adtam meg (ϵ'/ϵ'_k és ϵ''/ϵ''_k). Mivel a kapcsolat az előbbi két paraméter és az SKOI/SKOI_k között alapesetben nem volt lineáris, így a közöttük képzett függvényeket logaritmikus transzformáció segítségével, linearizálva mutatom be.

Az 5.1.-4. ábrán az egyes előkezelések (kombinált és önálló MH) által a minták szolubilis kémiai oxigénigény értékeiben, és a dielektromos paramétereikben bekövetkező változások közötti kapcsolat látható *log-log* ábrázolási módban. Mivel a magnetit-nanorészecskék önálló jelenléte nem változtatta meg az iszapminták SKOI-értékeit és dielektromos viselkedését sem (5.1.-1. és 5.1.-3. ábra), a korrelációvizsgálat során az MNR-minta eredményeit nem vettem figyelembe.



5.1.-4. ábra – A kezelések hatására a dielektromos paraméterekben ($f=500$ MHz; $t = 25$ °C) és az SKOI-értékekben bekövetkező változások közötti korreláció

Az 5.1.-4. ábra, illetve az r korrelációs és R^2 determinációs együttható értékei alapján is egyértelműen látszik, hogy a dielektromos paraméterek változása és a különböző előkezelési módszerek által okozott SKOI-beli változás között szoros korreláció mutatható ki, amely független az alkalmazott kezelés pontos típusától.¹¹ Ebből az a következtetés vonható le, hogy a vizsgált minták dielektromos viselkedése (és azok megváltozása) a fizikai – kémiai struktúrában bekövetkezett változások következménye. Ebben az esetben ez azt jelenti, hogy folyadékfázisban a különböző előkezelési módszerek hatására bekövetkező molekuláris változások (melyeket az SKOI-értékei mutatnak) a vizsgált rendszer dielektromos viselkedését is megváltoztatják, a kétféle (kémiai és dielektromos) jellemző változása pedig egyértelműen összefügg. A dielektromos állandóra és a veszteségi tényezőre számított r és R^2 -értékek (rendre 0,9941-0,9942, valamint 0,9884-0,9883) alapján megállapítható, hogy húsipari iszap előkezelése esetén e kettő közül bármely paraméter 500 MHz-en (25 °C-s mintahőmérséklet esetén) történő meghatározása pontos információval szolgál a folyadékfázis oldott szervesanyag-tartalmáról és annak megváltozásáról, ami végső soron közvetve megmutatja az alkalmazott előkezelési eljárás hatékonyságát is. A rögzített frekvencia továbbá azzal az előnnyel is jár, hogy léptéknövelés esetén a folyamat-monitoring során alkalmazandó célszenzorok kifejlesztése egyszerűbbé válik. Mivel a dielektromos mérés lényegesen gyorsabb és rendszerint olcsóbb, mint a konvencionális nagyműszeres eljárások, mint például a HPLC, FT-IR, GC, emissziós fotometria stb. (Ciešlik és mtsi., 2015), ráadásul roncsolásmentes, és nem igényli egyáltalán különböző vegyi anyagok használatát (megfelelő reakciótér és rögzített / telepített szenzorok esetén akár mintavételezést sem), ezért egy megbízható alternatívát kínál a különböző előkezelési technikák hatékonyságának ellenőrzésére vagy becslésére.

¹¹ Megjegyzendő, hogy az „MH + MNR” és „MH + MNR-S” típusú kezelések függvénypontjai fedik egymást, mivel nem volt megfigyelhető különbség közöttük az SKOI és a dielektromos tulajdonságok tekintetében

Az 5.1.-es fejezethez kapcsolódó új tudományos eredmények, tézispontok:

T1) Megállapítottam, hogy a húsipari szennyvíziszapnál alkalmazott, önálló és magnetit részecskék adagolásával kombinált 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú kezelések által a folyadékfázisban előidézett szervesanyag-tartalom változását jellemző, kontrollmintához képest meghatározott vízdoldható kémiai oxigénigény logaritmusa ($\log SKOI/SKOI_k$), és a minta 500 MHz-en mért, kontrollmintához viszonyított dielektromos állandó és veszteségi tényező arányának logaritmusa ($\log \varepsilon'/\varepsilon'_k$ és $\log \varepsilon''/\varepsilon''_k$) között szoros korreláció van.

T2) Kísérleti eredményekkel igazoltam, hogy húsipari szennyvíziszaphoz 5 mg/100 cm³ koncentrációban adagolt magnetit-nanorészecske és 250 W teljesítményű, 3 perc időtartamú 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú energiaközlés együttes alkalmazása estén a minta kontrollmintához képest meghatározott oldott fázisú szervesanyag-tartalmát jelző $SKOI/SKOI_k$ arány több mint kétszeresére növelhető.

5.2. Az előkezelések – közvetett – hatásai az iszapminták anaerob biogázfermentációjára

Az iszapminták SKOI-értékeiben bekövetkező változások rendszerint előre tudják jelezni a kezeléseket követő anaerob rothasztás hatásfokát is, ugyanakkor feltétlenül szükséges a minták anaerob fermentációs folyamatainak részletes vizsgálata is ahhoz, hogy pontos képet és hasznos információkat szerezhessünk az alkalmazott kezelési módszerek közvetett, biogázfermentációra gyakorolt hatásairól. Kutatásaim másik fő célkitűzése volt tehát, hogy fermentációs kísérletsorozatok lebonyolításával megvizsgáljam a kezelt és kezeletlen minták biogáz-termelési potenciálját mind kvantitív, mind kvalitatív szempontból.

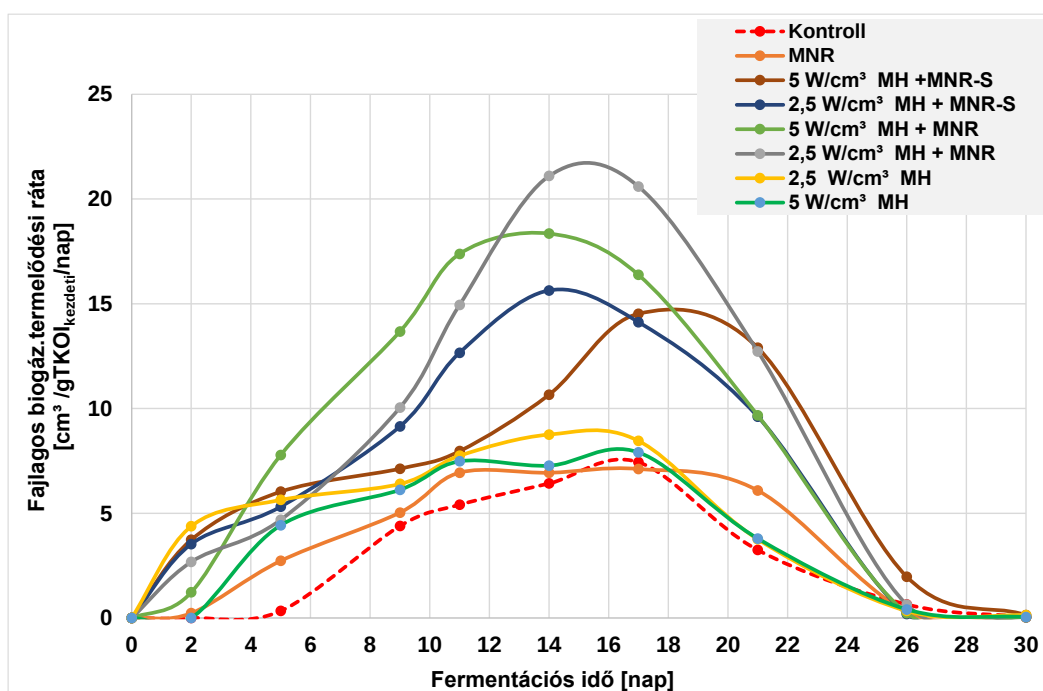
5.2.-1. táblázat – A kísérletsorozatban alkalmazott natív húsipari iszap analitikai jellemzői

<i>Paraméter</i>	<i>Érték + szórás</i>	<i>Mértékegység</i>
pH	6,3 ± 0,2	[-]
Szárazanyag-tartalom (TS)	14,4 ± 0,6	g/L
Teljes kémiai oxigénigény (TKOI)	34,3 ± 1,1	g/L
Szolubilis kémiai ox.igény (SKOI)	11,1 ± 0,6	g/L
Biokémiai oxigénigény (BOI ₅)	2,79 ± 0,15	g/L
Teljes szerves szén (TOC)	3,2 ± 0,09	g/L
Teljes nitrogén (TN)	0,947 ± 0,01	g/L

Ehhez a natív (kezeletlen), és a különböző módon előkezelt mintákat mezofil hőmérséklettartományú ($t = 38 \pm 0,5$ °C) rothasztási teszteknek vetettem alá, melynek

során a biogázhozamot, a termelőési ütemet és a keletkező biogáz metántartalmát az *Anyagok és módszerek* fejezetben részletezettek szerint határoztam meg. Az ebben a kísérletsorozatban anaerob fermentációhoz felhasznált natív húsipari iszap alapvető analitikai paramétereit az 5.2-1. táblázat tartalmazza.

Az 5.2.-1. ábrán a különböző módon előkezelt minták fajlagos biogáz-termelőési üteme / rátája látható a fermentációs idő függvényében, vagyis, hogy a minták kezdeti TKOI-értékeihez viszonyítva mekkora mennyiségű biogáz keletkezett egy 24 órás periódus alatt ($\text{cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}/\text{nap}$) a teljes fermentációs időszak egyes napjain.



5.2.-1. ábra – A különböző módon előkezelt minták fajlagos biogáz-termelőési üteme a fermentációs idő függvényében

Az 5.2.-1. ábrán látható eredmények alapján megállapítható, hogy a biogáz termelődésének inflexiós pontja (abszolút maximuma), azaz a maximális napi hozam az összes minta esetében nagyjából a fermentáció 14-18. napja körül detektálható. Az abszolút maximumpont pontos értéke és elhelyezkedése alapján információt nyerhetünk arról, hogy egy adott előkezelési módszerrel felgyorsítható-e a biogáztermelés üteme, és ha igen, akkor milyen mértékben.

Látható, hogy a mágneses magnetit-nanorészecskék önálló jelenléte (mikrohullámú kezelés nélkül) ugyan nem növelte meg jelentősen a maximális napi fajlagos biogázhozamot a kontrollmintához képest (a különbség $\alpha = 0,05$ szignifikancia-szint mellett nem, csak $\alpha = 0,1$ mellett tekinthető szignifikánsnak), azonban a

gáztermelődéssel effektív hosszát képes volt megnyújtani, hiszen a gáztermelődéssel üteme már korábban, a 2. nap környékén elkezdett emelkedni (az 5. nap helyett), és később, csak a 22. napnál kezdett el csökkenni (a 16-17. nap helyett). Ez arra enged következtetni, hogy a – nanorészecskékben megtalálható – vas jelenléte pozitív hatást gyakorolt a fermentációban részt vevő mikrobák metabolikus aktivitására, amelyet már Aresta és mtsi. is leírtak egy 2003-as tanulmányukban. Ugyan a magnetit nanorészecskékben található vas-oxid (Fe_3O_4) közvetlenül nem hasznosítható biológiailag, kutatások bizonyítják, hogy kis szénatomszámú szerves savak (mint pl. az ecetsav, amely nagy mennyiségben termelődik a fermentáció acetogenezis fázisa során) képesek a vas-oxidból „kioldani” a vasat, ami ennek hatására valamilyen szerves vas-só komplexszé transzformálódik – ez utóbbi pedig már biológiailag hasznosítható a fermentáló mikroorganizmusok által (Illés és mtsi., 2006).

A nanorészecskéket nélkülöző, önálló mikrohullámú kezelések alkalmazása esetén mind a termelődéssel üteme, mind a teljes folyamat alatt maximálisan elérhető napi fajlagos biogázmennyiség is fokozható volt kismértékben a kontrollmintához képest. A különböző alkalmazott MHT szintek eltérő mértékű hatást gyakoroltak a naponta maximálisan kitermelhető biogázmennyiségre; az alacsonyabb, 250 W teljesítményű és 3 perces besugárzási idejű önálló MH kezeléssel az $Y_{b(max)}$ értéke 8,75 $\text{cm}^3/\text{gTKOI}_{kezd}/\text{napnak}$, míg a magasabb, 500 W-os kezelés (5 W/cm^3) esetén csak 7,91 $\text{cm}^3/\text{gTKOI}_{kezd}/\text{napnak}$ adódott, ami statisztikai értelemben (0,05-ös szignifikancia szint mellett) szignifikáns különbség (lásd. 5.2-1. statisztikai táblázat).

5.2.-1. táblázat – Statisztikai táblázat (kétmintás t-próba) a különböző előkezelési módszerek által a maximális napi fajlagos biogázhozamban ($Y_{b(max)}$) okozott különbségek vizsgálatához

Előkezelési módok	Kontroll	MNR	2,5 W/cm^3 MH	5 W/cm^3 MH
Kontroll	-	$t = 2,45$ nem szignifikáns*	$t = -5,56$ szignifikáns	$t = -3,79$ szignifikáns
MNR	$t = 2,45$ nem szignifikáns*	-	$t = -7,53$ szignifikáns	$t = -9,35$ szignifikáns
2,5 W/cm^3 MH	$t = -5,56$ szignifikáns	$t = -7,53$ szignifikáns	-	$t = 3,89$ szignifikáns
5 W/cm^3 MH	$t = -3,79$ szignifikáns	$t = -9,35$ szignifikáns	$t = 3,89$ szignifikáns	-

$\alpha = 0,05$; $f = 4$; $t_{krit} \approx \pm 2,776$, az adatsokaság normális eloszlású (Shapiro-Wilk-próba alapján)

* $\alpha = 0,06$ szinten szignifikáns

Komplex MH+MNR előkezelések esetén a kontrollmintához viszonyított gáztermelődési ütemben látható változások már lényegesen nagyobbak, mint az önállóan alkalmazott kezeléseknél. A magnetit-nanorészecskék mikrohullámú besugárzással történő kombinálásával egyfelől a biogáz termelődéseinek üteme szignifikánsan felgyorsítható azoknál a szakaszoknál, ahol számottevő biogázfejlődés figyelhető meg (ld. 5.2-1. ábra) másfelől a fajlagos termelődési ráta maximumértéke is többszörösére növelhető az alkalmazott mikrohullámú teljesítménytől függően. $2,5 \text{ W/cm}^3$ MHT alkalmazása esetén a magnetit-nanorészecskék hozzáadásával (és a fermentációs periódus alatti jelenlétükkel) a maximális fajlagos napi biogázmennyiség $21,2 \text{ cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}/\text{nap}$ értékre növelhető, ami majdnem háromszoros (és természetesen szignifikáns; ld. 5.2-2. táblázat) különbség a kontrollmintához képest ($7,2 \text{ cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}/\text{nap}$). Látható továbbá, hogy a kombinált kezelések esetében az alkalmazott teljesítményszint által okozott különbségek nagyobbak, mint az önálló mikrohullámú kezeléseknél: magasabb, 500 W-os teljesítmény és 1,5 perces kezelési idő alkalmazása esetén a maximális fajlagos biogáztermelődési ütem $18,3 \text{ cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}/\text{nap}$, ami 16%-os csökkenést jelent a 250 W-os kezeléshez képest (önálló MH kezeléseknél csak 10%-os a különbség a két teljesítménylépcső között a maximális termelődési ütem tekintetében). Ez azt jelezheti, hogy az anaerob lebontási hatékonyság növelése szempontjából az effektív mikrohullámú besugárzási idő nagyobb szerepet játszik, mint a generált mikrohullámú tér erőssége - ezen tendencia az SKOI érték változására vonatkozó kísérletek eredményeivel egyező (5.1-1. ábra).

A különböző kezelések oldott szervesanyag-tartalomra gyakorolt hatásainak vizsgálatakor látható volt, hogy a nanorészecskék kezeléseket utáni jelenléte az SKOI értékeket nem befolyásolták. Ugyanakkor az 5.2-1. ábra adatai alapján egyértelműen látszik, hogy az MNR-k jelenléte a biogázképződés ütemét észrevehetően – és pozitív irányban – képesek megváltoztatni. Azoknál a mintáknál, melyeknél a magnetit-nanorészecskék a kezeléseket után, vagyis az anaerob rothasztás előtt eltávolításra kerültek az iszapmintából (MH+MNR-S jelöléssel), mikrohullámú teljesítménytől függetlenül szignifikánsan kisebb mértékű (5.2-2. táblázat) növekedés figyelhető meg a fajlagos gáztermelődési ütemet tekintve, mint az MH+MNR típusú mintáknál (vagyis melyeknél a magnetit-nanorészecskék a fermentációs folyamat alatt is jelen voltak). Ez egyértelműen utalhat arra, hogy a mikrohullámú kezelés és a magnetit-nanorészecskék

kombinációja nemcsak az anaerob lebontás szempontjából kedvezőbb molekuláris összetételt eredményezett a folyadékfázisban, hanem az MNR-k jelenléte (pontosabban a bennük található vas), mint már fentebb említésre került, hozzájárult egyes, fermentációban részt vevő metanogén mikroorganizmusok magasabb metabolikus aktivitásához is. Ennek legvalószínűbb oka, hogy a vas ko-faktora egyes anaerob metanogén baktériumok által termelt enzimeknek - nevezetesen a hidrogenázoknak és a szén-monoxid-dehidrogenázoknak - ezért a vas jelenléte mindenképpen szükséges ahhoz, hogy az ezekhez kapcsolódó metántermelő anyagcsere-utak hatékonyan tudjanak működni (Kung és mtsi., 2011). Ugyan a vas-oxid, mint már arra az előző fejezetben is kitértem, natív formájában nem hasznosítható a mikroorganizmusok számára, de a kis szénatomszámú szerves savak jelenlétében képzett vas-só komplexek már igen, és így az abból felszabaduló Fe^{2+} -ionok el tudják látni a megfelelő enzimműködés biztosításában játszott szerepüket (Wang és mtsi., 2020).

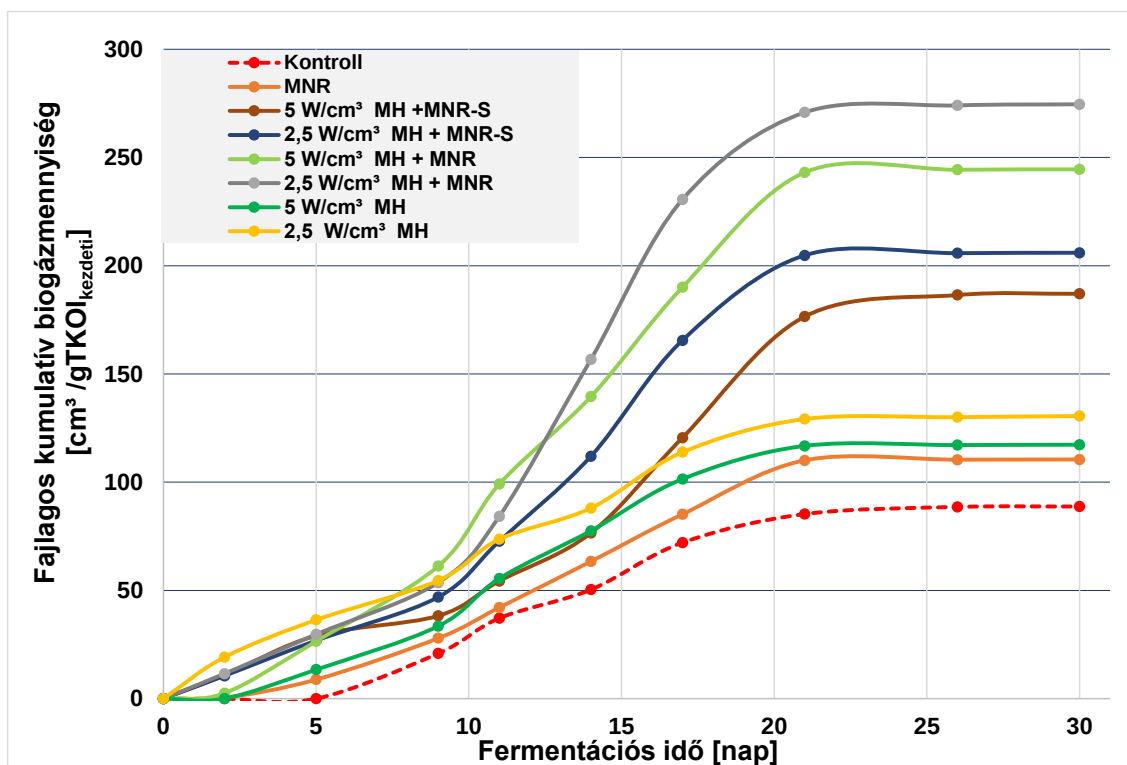
5.2-2. táblázat – Statisztikai táblázat a komplex (MH+MNR és MH+MNR-S) kezelések maximális fajlagos biogáztermelődési ütemre gyakorolt hatásainak összehasonlításához

<i>Előkezelési módok</i>	2,5 W/cm ³ MH +MNR	5 W/cm ³ MH +MNR	2,5 W/cm ³ MH +MNR-S	5 W/cm ³ MH +MNR-S
2,5 W/cm ³ MH +MNR	-	t = 3,59 szignifikáns	t = 7,58 szignifikáns	nem vizsgált
5 W/cm ³ MH +MNR	t = 3,59 szignifikáns	-	nem vizsgált	t = 7,23 szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH +MNR-S	t = 7,58 szignifikáns	nem vizsgált	-	t = 2,84 szignifikáns
5 W/cm ³ MH +MNR-S	nem vizsgált	t = 7,23 szignifikáns	t = 2,84 szignifikáns	-

$\alpha = 0,05$; $f = 4$; $t_{\text{krit}} \approx \pm 2,776$, az adatsokaság normális eloszlású (Shapiro-Wilk-próba alapján)

A (fajlagos) biogáz-termelődési ütem meghatározása mellett szintén hasznos és fontos információt nyújthat a teljes kumulatív biogázmennyiség fermentációs idő függvényében vett elemzése is. Ennek segítségével komplexebben vizsgálhatóak az egyes előkezelési módszerek biogázképződésre gyakorolt hatásai, és lehetőséget biztosít továbbá a különböző minták átfogóbb összehasonlítására is. Emellett megmutatja az anaerob biogázfermentáció egyes fázisait, valamint azok hosszát is (*lag*, *log*, *stacioner*), ami különösen fontos például technológiai szempontból is – figyelembe véve a

rothasztási technológiák iszapfeldolgozási kapacitását, valamint az esetleges műtárgy-térfogat és költségcsökkentési lehetőségeket. Az 5.2-2. ábrán a fajlagos kumulatív biogázmennyiségek ($\text{cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezdeti}}$) láthatóak a fermentációs idő függvényében. Ez az indikátor azt mutatja meg, hogy összesen – a teljes folyamat alatt – hány cm^3 biogáz képződött 1 g kezdeti TKOI-ból; matematikai értelemben az 5.2-1. ábrán bemutatott „haranggörbék” idő szerinti integrálásával kaphatók meg. Mivel 100 cm^3 iszapminta (átlagos) TKOI-tartalma $\sim 3,4 - 3,5 \text{ g}$, amelyhez hozzáadódik $0,46 - 0,47 \text{ g}$ az oltóiszapból, így az egyes minták összesített TKOI-tartalma megközelítőleg $3,9 - 4,0 \text{ g}$ – ennek az értéknek a felhasználásával megadható a teljes, effektív biogázhozam mennyisége is, amennyiben a fajlagos mennyiséggel összeszorozzuk.



5.2.-2. ábra – A különböző módon előkezelt minták fajlagos kumulatív biogázhozama a fermentációs folyamat előrehaladtával

A kumulált biogázmennyiségek elemzése alapján egyértelműen láthatjuk, hogy az alkalmazott előkezelési módszerek mindegyike képes volt növelni a maximális biogázhozamot a kontrollmintához képest, vagyis az alkalmazott kezelések nemcsak a gáztermelés sebességét, de az összességében elérhető teljes biogázmennyiséget is képesek megnövelni - ennek foka ugyanakkor nagymértékben függ az előkezelés konkrét típusától.

Az önállóan alkalmazott 2,5 és 5 W/cm³ fajlagos mikrohullámú teljesítményű kezelések 117-130 cm³/gTKOI_{kezd} értékre tudták növelni a maximálisan kitermelhető fajlagos biogáztérfogatot (ami összesen körülbelül 455-515 cm³ tényleges biogázmennyiséget jelent), ez a kontrollmintához képest (88,7 cm³/gTKOI_{kezd}; kb. 350 cm³ tényleges) 30-47%-os, szignifikáns növekedést jelent (ld. 5.2-3a. statisztikai táblázat). A magnetit-nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú kezelések ettől még nagyobb mértékben tudták a teljes kitermelhető biogázmennyiséget növelni: az alkalmazott MHT-től függően abban az esetben, mikor az MNR-k a fermentációs folyamat alatt is jelen voltak a mintákban, 244-278 cm³/gTKOI_{kezd} fajlagos hozamot, azaz körülbelül 950-1100 cm³ tényleges biogázmennyiséget lehetett elérni. Ez azt jelenti, hogy 2,5 W/cm³ fajlagos mikrohullámú teljesítmény mellett a magnetit-nanorészecskék jelenléte (mind az előkezelés, mind a fermentáció alatt) több, mint háromszoros, szignifikáns mértékben (ld. 5.2-3b táblázat) volt képes megnövelni a kitermelhető – fajlagos és tényleges – biogázmennyiséget. Látható továbbá, hogy a nanorészecskék fermentáció előtti eltávolítása nemcsak a fajlagos biogáztermelés ütemének a csökkenéséhez vezetett az MH+MNR típusú mintákhoz képest, hanem a fajlagos kumulált biogáz térfogatának szignifikáns, 40%-os csökkenéséhez is (187-205 cm³/gTKOI_{kezd}, azaz kb. 730-800 cm³ effektív biogáz térfogategyenérték). Ez alátámasztja azt a feltételezést, miszerint az MNR-k amellett, hogy egyértelműen fokozzák a mikrohullámú kezelés hatását, hozzájárulnak a hatékonyabb mikrobiális anyagcseréhez, ami végső soron jelentősen megnövekedett biogázhozamot eredményez a többi mintához képest. Ezt az is mindenképpen megerősítheti, hogy az MNR-k kizárólagos jelenléte (külső energiabefektetés nélkül) is képes volt megnövelni az elérhető maximális biogázmennyiséget (vö. 110 cm³/gTKOI_{kezd} és 88,7 cm³/gTKOI_{kezd}), bár jóval kisebb mértékben, mint a kombinált (mikrohullámú energiaközlést is alkalmazó) előkezelési metódusok.

Ezek az eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy a mikrohullámú kezelés és a mágneses vas-oxid-nanorészecskék kombinált alkalmazása nemcsak a kísérletekbe bevont húsipari iszap folyadékfázisának oldott szervesanyag-tartalmát képesek megnövelni, hanem hozzájárulnak a biogázfermentáció folyamatának jelentős javulásához, s így a maximálisan elérhető, kitermelhető biogáz mennyiségéhez is. Azt is mindenképp érdemes megemlíteni, hogy míg a kontroll minta esetében a *lag*-fázis körülbelül 5 napig tartott, addig a különböző előkezelések ezt az időtartamot akár <1 napra is képesek voltak lerövidíteni – ez azzal magyarázható, hogy a kezelések által a

folyadékfázisban bekövetkező kedvező molekuláris változások miatt (vagyis az oldott szerves vegyületek koncentrációjának növekedése miatt) a fermentációban részt vevő mikroorganizmusok könnyebben tudtak a környezetükhöz adaptálódni (Meng és mtsi., 2021).

5.2-3. táblázat (a) – Statisztikai táblázat az egyes előkezelési metódusok által elérhető maximális biogázmennyiségek kontrollmintához vett különbségeinek elemzéséhez

Előkezelési módok	MNR	2,5 W/cm ³ MH	5 W/cm ³ MH	2,5 W/cm ³ MH+MNR	5 W/cm ³ MH+MNR	2,5 W/cm ³ MH+MNR-S	5 W/cm ³ MH+MNR-S
Kontroll	t=11,49	t=9,60	t=14,71	t=31,65	t=29,13	t=30,67	t=24,69
	szign.	szign.	szign.	szign.	szign.	szign.	szign.

$\alpha = 0,05$; $f = 4$; $t_{krit} \approx \pm 2,776$, az adatsokaság normális eloszlású (Shapiro-Wilk-próba alapján)

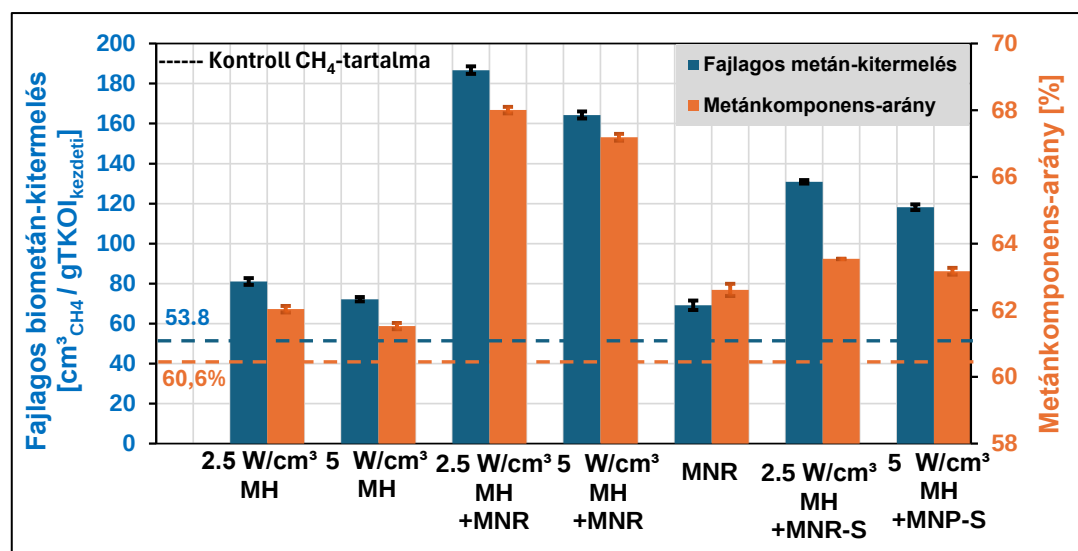
5.2-3. táblázat (b) – Statisztikai táblázat a különböző mikrohullámú előkezelések maximális biogáztérfogatra gyakorolt hatásaiban tapasztalható különbségek elemzéséhez

Előkezelési módok (párban)		t-érték	Különbség
2,5 W/cm ³ MH	5 W/cm ³ MH	3,06	szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH	2,5 W/cm ³ MH+MNR	-20,45	szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH	5 W/cm ³ MH+MNR	-17,21	szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH	2,5 W/cm ³ MH+MNR-S	-13,81	szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH	5 W/cm ³ MH+MNR-S	-10,14	szignifikáns
5 W/cm ³ MH	2,5 W/cm ³ MH+MNR	-26,83	szignifikáns
5 W/cm ³ MH	5 W/cm ³ MH+MNR	-23,83	szignifikáns
5 W/cm ³ MH	2,5 W/cm ³ MH+MNR-S	-23,33	szignifikáns
5 W/cm ³ MH	5 W/cm ³ MH+MNR-S	-17,57	szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH+MNR	5 W/cm ³ MH+MNR	3,90	szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH+MNR	2,5 W/cm ³ MH+MNR-S	10,21	szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH+MNR	5 W/cm ³ MH+MNR-S	12,85	szignifikáns
5 W/cm ³ MH + MNR	2,5 W/cm ³ MH+MNR-S	6,14	szignifikáns

Előkezelési módok (párban)		t-érték	Különbség
5 W/cm ³ MH + MNR	5 W/cm ³ MH+MNR-S	9,03	szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH+MNR-S	5 W/cm ³ MH+MNR-S	3,67	szignifikáns

$\alpha = 0,05$; $f = 4$; $t_{krit} \approx \pm 2,776$, az adatsokaság normális eloszlású (Shapiro-Wilk-próba alapján)

Érdemes megemlíteni, hogy bár 1 g TKOI-fogyásból az elméletileg elérhető maximális biogázmennyiség körülbelül 600-700 cm³ (Weinrich és mtsi., 2018), szennyvíziszapok, és különösen ipari eredetű iszapok esetén ez az érték lényegesen kisebb, átlagosan 250-350 cm³/gTKOI (Kalloum és mtsi., 2011). Az általam felhasznált húsipari iszap esetében a kontrollminta anaerob emésztésével megközelítőleg 90 cm³/gTKOI fajlagos biogázproduktumot lehetett elérni, ami magyarázható a minta relatíve alacsony BOI₅/TKOI arányával (vö. 0,08, míg egy könnyen bontható főliszagnál akár 0,6), illetve a kedvezőtlen, 3:1-es C/N aránnyal is (Raboni és mtsi., 2013). Ennek ellenére, mint ahogy arra a kísérleti adatok is rámutattak, a megfelelő előkezelési módszerek alkalmazásával szignifikáns mértékben megnövelhető az iszap biogáz-termelési kapacitása (kombinált MH+MNR kezelésekkel akár 280 cm³/gTKOI-ra), ami egyértelműen igazolja a megfelelő iszap-előkezelési módszerek kifejlesztésének és alkalmazásának szükségességét.



5.2-3. ábra – A különböző módon előkezelt minták fajlagos metánkitermelése (kék) és metánkomponens-aránya (narancs)*

*a szaggatott vonalak a kontrollminta eredményeit jelzik

Anaerob rothasztási kísérleteknél természetesen legalább annyira lényeges paraméter a képződött biogáz minősége – azaz lényegében a metán-tartalma -, mint maga a mennyisége. Ennek ellenőrzésére az *Anyagok és módszerek* fejezetben leírtak szerint, egy MRU Optima7 biogáz-analizátorral határoztam meg a különböző módon előkezelt iszapokból képződő biogáz tényleges metán-tartalmát. Ezeket az eredményeket az 5.2-3. ábra foglalja össze, melyen a minták kezdeti TKOI-értékeire normált, fajlagos CH₄-kitermelés, valamint a metánkomponens-arány (térfogatszázalékban meghatározott metántartalom) került feltüntetésre.

A kísérleti eredmények alapján egyértelműen látható, hogy a különböző előkezelések amellet, hogy pozitívan befolyásolták a kitermelhető biogáz mennyiségét, nem gyakoroltak negatív hatást a metántartalomra sem – épp ellenkezőleg, a kontrollminta fajlagos metántartalmához (53,8 cm³/gTKOI_{kezdi}, ami 60,6%-nak felel meg) képest mindegyik előkezelési módszerrel szignifikáns mértékben (ld. 5.2-4. (a) táblázat) javítani lehetett a gázminták minőségén. Az önállóan alkalmazott mikrohullámú kezelésekkel, MH teljesítménytől függően 72-81 cm³CH₄/gTKOI_{kezdi} fajlagos metántartalmat lehetett elérni, ami térfogatszázalékos egységekben 61,5 – 62%-nak felel meg. Kombinált kezelési eljárásokkal ez az érték még tovább volt növelhető, az MH+MNR típusú mintáknál, 2,5 W/cm³ fajlagos MH teljesítményt alkalmazva 187 cm³CH₄/gTKOI_{kezdi} fajlagos metánkihozattal (68 v/v%), míg 5 W/cm³ fajlagos teljesítményszinten 164 cm³CH₄/gTKOI_{kezdi} metántartalmat (67,2 v/v%) lehetett elérni, ami eléri, sőt bizonyos kísérleti eredmények alapján meg is haladja a jellemzően optimális C/N aránnyal rendelkező kommunális iszapból kitermelhető biogáz metántartalmát (Luostarinen és mtsi., 2009). Ez alapján egyfelől kijelenthető, hogy az önálló mikrohullámú előkezelésekhez képest a magnetit-nanorészecskékkel kombinált módszerrel nemcsak a biogáz mennyisége, hanem a metántartalma (tehát a minősége/energiatartalma) is tovább javítható, ugyanakkor az alkalmazott mikrohullámú teljesítmény ebben az esetben is befolyásoló szereppel bír – magasabb fajlagos MHT esetén a keletkező gázminta fajlagos metántartalma is szignifikánsan alacsonyabb lesz (5.2-4. (b) táblázat).

A magnetit-nanorészecskék anaerob fermentáció előtti eltávolítása (MH+MNR-S típusú minták) alacsonyabb fajlagos metánhozamot okozott; MH teljesítménytől függően az eredmények 118, illetve 130 cm³CH₄/gTKOI_{kezdi}-nek adódtak (63-63,5% térfogatszázalékban kifejezve), amik szignifikáns eltérések az MH+MNR mintákhoz képest. Ezek az eredmények is azt igazolják, hogy az MNR-k iszaphoz történő

keverésével egyfelől az előkezelés hatékonysága is javítható, de emellett a keletkező biogáz mennyisége, és annak metántartalma is megnövelhető – valószínűsíthetően azért, mert a magnetitben (közvetett módon) található vas jelenléte az anaerob fermentációs folyamatot is javítja. Figyelembe véve, hogy az MNR-k önálló jelenléte is képes volt szignifikáns mértékben javítani mind a biogázhozamot, mind a fajlagos metántartalmat ($69,2 \text{ cm}^3 \text{CH}_4/\text{gTKOI}_{\text{kez}}; 62,5 \text{ v/v}\%$), valamint azt, hogy az önálló MH-kezelések esetén a növekmény mértéke $18,2\text{--}27,2 \text{ cm}^3 \text{CH}_4/\text{gTKOI}_{\text{kez}}$ -nek adódott, kijelenthetjük, hogy a mikrohullámú energiaközlés és a mágneses vas-oxid-nanorészecskék az iszap anaerob lebonthatóságára együttesen pozitív szinergista hatást gyakorolnak.¹²

5.2-4. (a) táblázat – Az egyes előkezelési metódusok fajlagos metántartalomra gyakorolt hatásainak statisztikai elemzése a kontrollmintához képest

Előkezelési módok	MNR	2,5 W/cm ³ MH	5 W/cm ³ MH	2,5 W/cm ³ MH+MNR	5 W/cm ³ MH+MNR	2,5 W/cm ³ MH+MNR-S	5 W/cm ³ MH+MNR-S
Kontroll	t=5,25	t=12,4	t=11,48	t=55,31	t=48,06	t=50,18	t=34,05
	szign.	szign.	szign.	szign.	szign.	szign.	szign.

$\alpha = 0,05; f = 4; t_{\text{krit}} \approx \pm 2,776$, az adatsokaság normális eloszlású (Shapiro-Wilk-próba alapján)

5.2-4. (b) táblázat – A kombinált előkezelési metódusok fajlagos metántartalomra gyakorolt hatásainak statisztikai elemzése

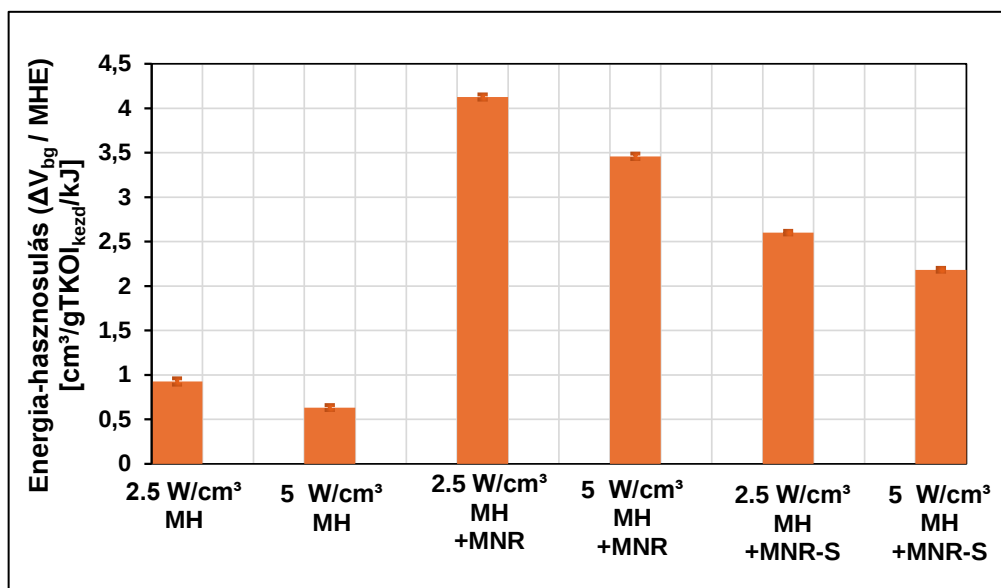
Előkezelési módok	2,5 W/cm ³ MH +MNR	5 W/cm ³ MH +MNR	2,5 W/cm ³ MH +MNR-S	5 W/cm ³ MH +MNR-S
2,5 W/cm ³ MH +MNR	-	t = 14,78 szignifikáns	t = 46,12 szignifikáns	nem vizsgált
5 W/cm ³ MH +MNR	t = 14,78 szignifikáns	-	nem vizsgált	t = 34,92 szignifikáns
2,5 W/cm ³ MH +MNR-S	t = 46,12 szignifikáns	nem vizsgált	-	t = 13,22 szignifikáns
5 W/cm ³ MH +MNR-S	nem vizsgált	t = 34,92 szignifikáns	t = 13,22 szignifikáns	-

$\alpha = 0,05; f = 4; t_{\text{krit}} \approx \pm 2,776$, az adatsokaság normális eloszlású (Shapiro-Wilk-próba alapján)

Mindenképpen fontos kiemelni, hogy mind az önállóan, mind a magnetit-nanorészecskékkel kombinált módon alkalmazott mikrohullámú kezelés külső

¹² Az „MNR” és „MH” típusú kezelések biogáz- és metántartalomra gyakorolt hatásait külön-külön összegezve kevesebb növekmény jön ki eredményül a kontrollmintához képest, mint az „MH+MNR” előkezelési metódus esetén

energiabefektetést jelent, így célszerű és fontos az előkezelések hatékonyságát energetikai szempontból is elemezni. Alapjaiban véve a mikrohullámú hőkeltés rendszerint energetikailag hatékonyabb eljárás, mint a hagyományos hőközlési módszerek, mivel a hőenergia magában az anyagban disszipálódik, így kevesebb hőmennyiség adódik át a környezetnek (Sun és mtsi., 2016). Ugyanakkor a klasszikus hőtranszport-folyamatokkal ellentétben a hatékonyság szempontjából jóval nagyobb hatással bír például az alapanyag fizikai-kémiai szerkezete és összetétele (és ebből adódóan a dielektromos sajátságai, melyek a klasszikus hőkeltési mechanizmusoknál nem játszanak szerepet), valamint a mikrohullámú tér és az anyag geometriája, így célszerű olyan módon definiálni a hatékonyságot jelző energetikai paramétert, amely ezektől a változóktól részben vagy egészben független. Az eddigi eredmények alapján látható volt, hogy a mikrohullámú energiaközlésen alapuló előkezelési eljárások közvetett és közvetlen módon is pozitív hatással bírtak az iszapmintákra, melyek közül az egyik legfontosabb – figyelembe véve, hogy a metán százalékos arányát egyik kezelési típus sem csökkentette - kétségtelenül az iszából termelődő biogáz effektív mennyisége volt. Emiatt a mikrohullámú kezelések során tapasztalható mikrohullámú energia-hasznosulást, azaz az MHE biotranszformációra gyakorolt hatását célszerű olyan szemszögből vizsgálni, hogy az egységnyi (1 kJ) közölt mikrohullámú energia (MHE) hatására a különböző előkezelések esetében hány cm^3 -rel több biogáz képződött, mint a kezeletlen mintáknál. Ezeket az eredményeket a 5.2-4. ábra foglalja össze.



5.2-4. ábra – A különböző mikrohullámú kezelésen átesett iszapminta anaerob fermentációja során keletkező biogáz-többség egységnyi mikrohullámú energia hatására

A fenti ábrán bemutatott energetikai hatékonyság-indikátorokat figyelembe véve is az látható, hogy a kombinált (MH+MNR) kezelési típusok tekinthetők a leginkább hatékonyak, energetikai aspektusok tekintetében is. $2,5 \text{ W/cm}^3$ fajlagos MHT magnetit-nanorészecskékkel történő alkalmazása esetén körülbelül $4,25 \text{ cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}/\text{kJ}$ fajlagos biogáztöbbletet lehet elérni egységnyi közölt mikrohullámú energia hatására, vagyis 1 kJ-nyi mikrohullámú energia közlésekor megközelítőleg 17 cm^3 -rel több biogáz termeltethető meg az adott iszapminta anaerob fermentációja során. Ez az érték önálló mikrohullámú kezelés alkalmazásakor lényegesen kisebbnek, csupán $\sim 2 \text{ cm}^3/\text{kJ}$ -nak adódott, amennyiben alacsonyabb teljesítményszinten végezzük az előkezelést. Mindenképpen fontos megjegyezni ugyanakkor, hogy laboratóriumi méretű és batch üzemvitelű mikrohullámú kezelések esetén a mikrohullámú üregrezonátor térfogati és geometriai korlátjai miatt a kezelések során közölt MHE jelentős része nem, vagy nem az anyagban hasznosul, ezért a módszer technológiai és gazdasági megvalósíthatóságának hatékony vizsgálatához számos, méretnövelésre (scale-up) irányuló kísérlet lefolytatására van szükség (lehetőség szerint folyamatos üzemvitelben).

Az 5.2.-es fejezethez kapcsolódó új tudományos eredmények, tézispontok:

T3) Megállapítottam, hogy a mágneses magnetit-nanorészecskék hozzáadásával és 250 W teljesítményű 3 perces 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú energiaközlés együttes alkalmazásával kezelt, $34,3 \text{ g/L}$ szervesanyag-tartalmú húsipari iszap mezofil ($T = 38 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) hőmérséklettartományú rothasztása során az egységnyi kiindulási szervesanyag-koncentrációra normált fajlagos biogázhozam a kezeletlen iszapmintához képest több, mint háromszorosára növelhető, a biogáz metánkomponens-arányának javulása mellett.

T4) Kísérleti eredményekkel igazoltam, hogy a $34,3 \text{ g/L}$ teljes szervesanyag-tartalmú húsipari eredetű iszap 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú előkezelésénél alkalmazott magnetit-nanorészecskéknek a teljes mezofil ($38 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) anaerob fermentációs folyamat során való folyamatos jelenléte a maximálisan kitermelhető biogáz mennyiségét közel 40%-kal javítani tudja.

5.3. A húsipari iszap rothasztásának dielektromos- és reológiai-tulajdonságokon alapuló nyomon követése

Az előző fejezetek során bemutatott eredmények alapján láthattuk, hogy a különböző előkezelések által az iszap fázisátalakításában előidézett molekuláris változások, nevezetesen az oldott szerves anyagok mennyiségében bekövetkező tendenciák a szolubilis fázis dielektromos viselkedésének meghatározásával lekövethetőek voltak. Továbbá az is egyértelműen igazolható volt, hogy az ilyen jellegű, az iszap fizikai-kémiai

szerkezetét érintő pozitív behatások – arányosan – megnyilvánulnak az előkezeléseket követő anaerob fermentáció biogáz-hozamában is. Mivel az anaerob emésztés során is több különböző szakaszon keresztül, meghatározott sorrendben molekuláris transzformációk (kémiai összetétel és a komponensek molekulatömegének változása, iszaprézescskék szétesése stb.) zajlanak le a fermentációban részt vevő mikroorganizmusok metabolikus folyamatai által, így kézenfekvő, hogy a dielektromos mérési módszer alkalmazhatóságát az anaerob rothasztás folyamatára is kiterjesszük. Megjegyzendő ugyanakkor, hogy míg az előkezelések hatékonysága közvetlen módon nyomon követhető a közeg azonos fázisának dielektromos mérésével, addig az anaerob rothasztás során a folyamat teljesítmény-indikátora maga az effektív biogázhozam, amely értelemszerűen direkt módon nem vizsgálható az általam használt – nyíltvégű – dielektromos szenzorokkal. Éppen ezért az anaerob rothasztás során közvetlenül a diszperz fermentációs közeg, illetve az abban zajló molekuláris változások dielektromos lekövetésével, valamint a folyamathatékonyságot jellemző biogázhozam közötti kapcsolatok feltárásával célszerű a módszer – indirekt – alkalmazhatóságát vizsgálni.

Mivel a kísérletek e szakaszában nem ugyanabból a termelőési ciklusból származó húsipari iszapot használtam, így a kezdeti, alapvető analitikai paramétereit ennek is meghatároztam a kísérletek lefolytatása előtt. Ezeket a karakterisztikus tulajdonságokat az 5.3-1. táblázat foglalja össze.

5.3.-1. táblázat – A kísérletsorozatban alkalmazott natív húsipari iszap analitikai jellemzői

<i>Paraméter</i>	<i>Érték + szórás</i>	<i>Mértékegység</i>
pH	$6,1 \pm 0,2$	[-]
Szárazanyag-tartalom (TS)	$11,9 \pm 0,7$	g/L
Teljes kémiai oxigénigény (TKOI)	$51,4 \pm 7,2$	g/L
Biokémiai oxigénigény (BOI ₅)	$3,42 \pm 0,25$	g/L
Teljes szerves szén (TOC)	$7,46 \pm 0,2$	g/L
Teljes nitrogén (TN)	$2,2 \pm 0,15$	g/L

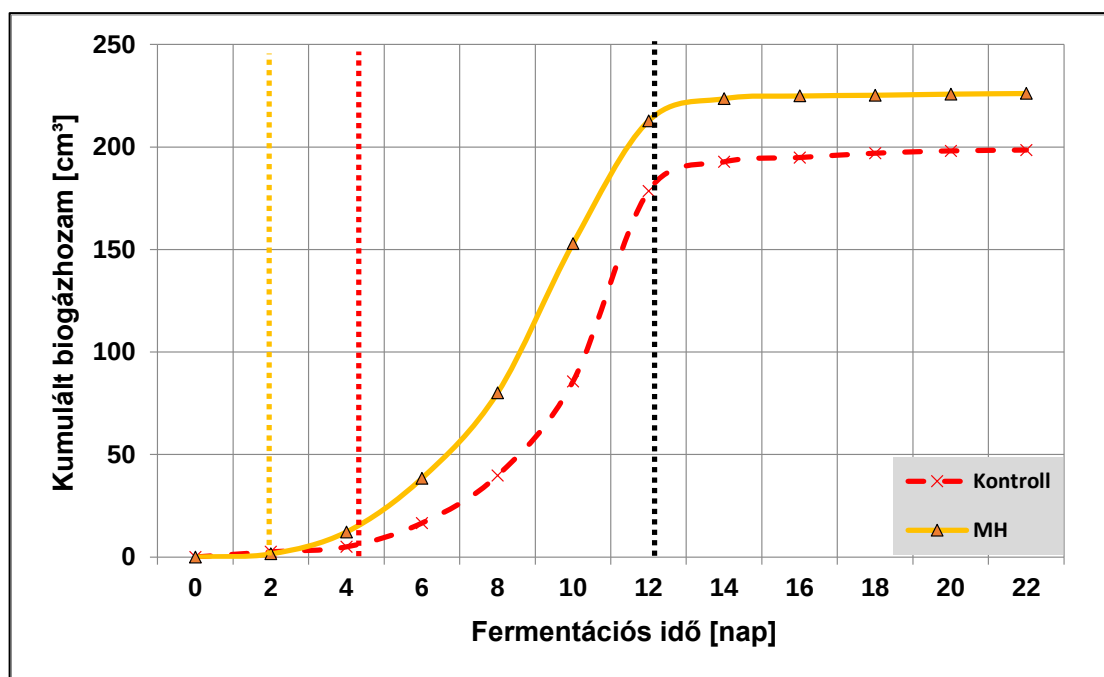
5.3.1. A biogáz-hozam és a látszólagos viszkozitás kapcsolatának vizsgálata

A kísérlet első fázisában egyfelől a natív, kezeletlen húsipari iszap, másfelől pedig mikrohullámú előkezelésen ($2,5 \text{ W/cm}^3$ fajlagos MHT) átesett iszapminta¹³ biogáz-termelését vizsgáltam meg mezofil anaerob rothasztási tesztek elvégzésével, amely során a keletkező gázhozam mellett folyamatosan vizsgáltam a fermentációs közeg reológiai (látszólagos viszkozitás) és dielektromos paramétereit is – ez utóbbiak elemzésére a következő alfejezetben térek ki.

Több tanulmány is alátámasztotta, hogy a mikrobiális anyagcsere-tevékenységek révén, és az azok során lezajló lebomlási folyamatok miatt a kommunális szennyvíziszap reológiai tulajdonságai mérhető módon megváltoznak az anaerob fermentáció alatt (Zhang és mtsi., 2016) (Liu és mtsi., 2016b), élelmiszeripari eredetű iszapok esetében azonban nem áll még rendelkezésre kutatási adat. A rothasztás során a nagyméretű molekulák, biopolimerek fokozatosan egyre kisebb molekulaméretű komponensekre bomlanak le, a makro- és mikropelyhek, valamint az EPS-ek szerkezete megbomlik, így a fermentációs közeg az emésztés előrehaladtával „folyósodik”, vagyis a látszólagos viszkozitás értékének fokozatos csökkenését várjuk.

Ahhoz, hogy a viszkozításban bekövetkező változások alapján esetlegesen detektálhatóak legyenek az anaerob rothasztás egyes fázisai, először a húsipari iszap biogáz-termelési tendenciáit szükséges megvizsgálni. Az 5.3-1. ábra a natív és mikrohullámú előkezelésen átesett iszap kumulált biogázhozamait mutatja be.

¹³ Annak érdekében, hogy a nyomon követési módszerek alkalmazásának megbízhatóságát általánosabb körben is igazolni lehessen



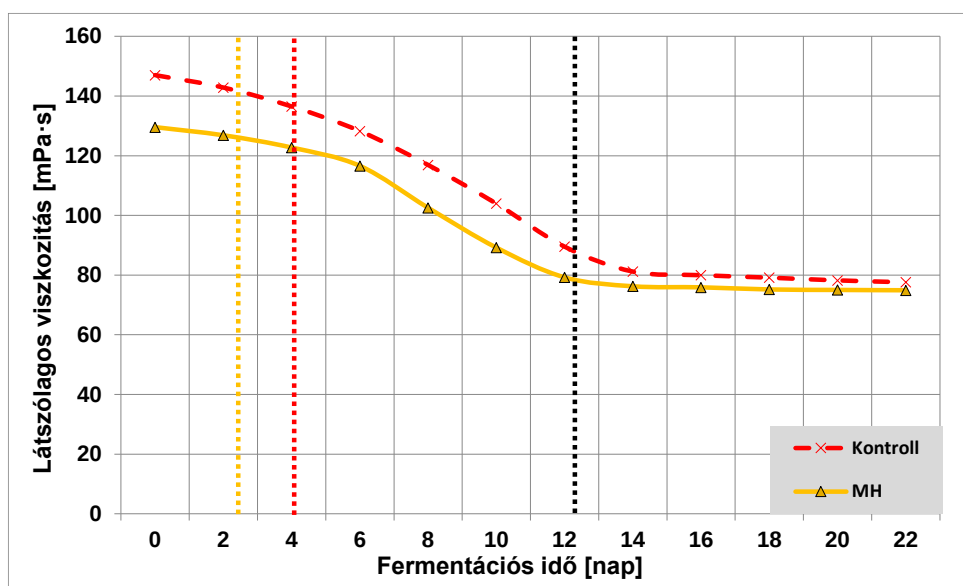
5.3-1. ábra – A natív és előkezelt iszapminta kumulált biogázhozama a fermentációs idő függvényében (a szaggatott színes függőleges vonalak a *lag* fázisok végét, a fekete szaggatott vonal a stacioner fázis kezdetét jelzi)

Az eredmények alapján látható, hogy a biogáz termelődésének az üteme mind a kezelt, mind a kezeletlen minta esetében az anaerob fermentációra általánosan jellemző szakaszokat (ld. *Irodalmi áttekintés* 2.3-1. ábra) követi. Egy viszonylag rövid adaptációs *lag* fázis után a biogázhozam észrevehetően, meredeken emelkedik (*log* fázis), majd a 10-12. nap környékén beáll a stacioner (steady-state) állapot, ami után már a biogáz mennyiségében nem detektálható érdemi változás. A mikrohullámú kezelésen átesett minta esetén látható, hogy a kumulált gázhozam a fermentáció teljes időtartama alatt magasabb volt a kontrollmintához képest, a maximálisan elérhető biogázmennyiség pedig körülbelül 15%-kal volt magasabb (vö. 226 cm³, 199 cm³). Fontos kihangsúlyozni ugyanakkor, hogy az ennél a kísérletsorozatnál kapott, mikrohullámú kezelésen átesett iszapmintákra vonatkozó eredmények közvetlenül nem hasonlíthatók össze az előző alfejezetben bemutatott eredményekkel, mivel eredendően más volt a felhasznált iszap-alapanyag összetétele, és ebből következőleg a TKOI-ra normált mikrohullámú teljesítmény is (W/gTKOI).

Emellett az 5.3-1. ábra alapján látható az is, hogy a mikrohullámú kezelés a *lag* fázis hosszát is 1-2 nappal lerövidítette, ami alapján arra következtethetünk, hogy a kezelés hatására bekövetkező szerkezeti és molekuláris változások ennél az iszapmintánál

is lehetővé tették a mikroorganizmusok könnyebb környezeti adaptációját. A *lag* fázis megrövidülése ipari-üzemi léptékben is kedvező, mivel ezáltal csökken a teljes fermentációs periódus hossza, és így a rothasztó-tornyok üzemeltetési költségei is. (Yildiz & Oran, 2019).

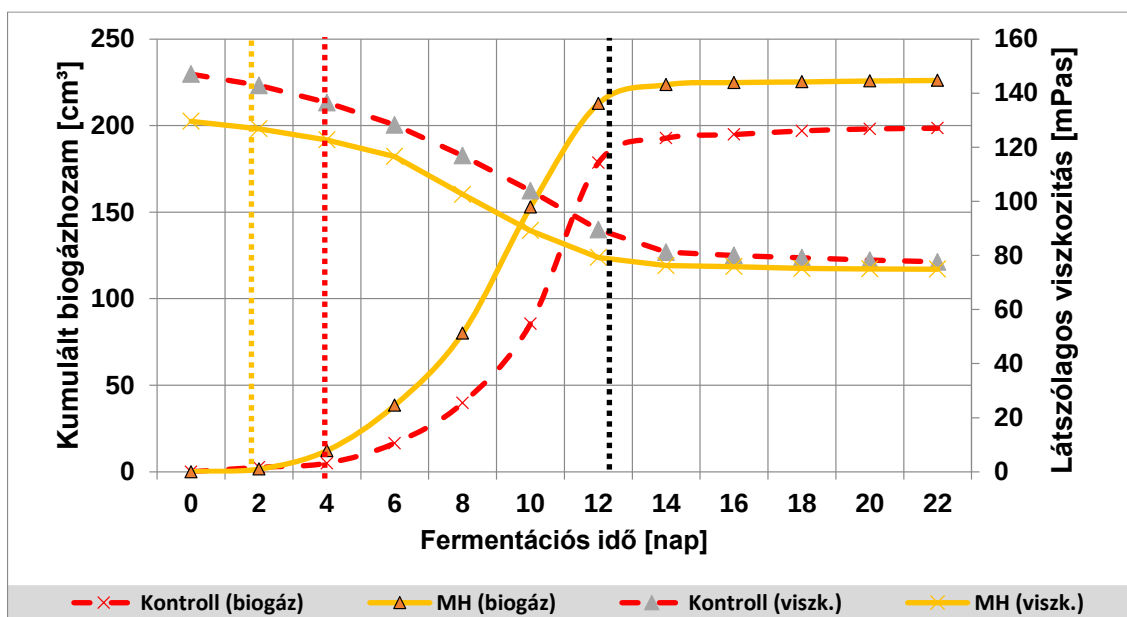
Az 5.3-2. ábrán az iszapminták látszólagos viszkozitásának megváltozása látható a fermentációs idő függvényében. Látható, hogy mind a kontroll, mind az MH-kezelésen átesett minták anaerob rothasztása során a viszkozitás értékei fokozatosan csökkennek, és – hasonlóan a gáztermelődési kinetikához – ezek a csökkenési szakaszok is három diszkrét tartományra oszthatóak fel, amelyek tendenciájukban (leszámítva azok „irányát”) hasonlóságot mutatnak a biogáz-hozam alakulásával.



5.3-2. ábra – A natív és előkezelt iszapminta látszólagos viszkozitásának megváltozása a fermentációs folyamat során

A látszólagos viszkozitás időbeni változásának azonos tendenciái azt jelentik, hogy a látszólagos viszkozitás csökkenése nagyságrendileg a gáztermelődéskor *lag*, *log* és stacioner fázisainak megfelelően történik, vagyis a viszonylag rövid, 1-4 napos adaptációs fázis során a viszkozitás csökkenése is lassú, míg a gázhozam exponenciális emelkedési szakaszában a látszólagos viszkozitás is meredekebb trend szerint mérséklődik (5.3-3. ábra). A stacioner szakaszban az iszapminta reológiai tulajdonságiban már nem mutatkozik számottevő változás, amit a viszkozitás értékeinek állandósulása jelez. Ezek az eredmények azt valószínűsítik, hogy a fermentációs közeg folyási tulajdonságai kapcsolatban állnak a benne lezajló biokémiai változásokkal és folyamatokkal, amelyek természetesen a biogázhozam trendjeiben is

megmutatkoznak. Ezek alapján kijelenthető, hogy az iszapminták anaerob emésztése során egy megfelelően adaptált és optimált reológiai eljárással információt nyerhetünk a fermentáció állapotáról. Ugyanakkor hangsúlyozni kell, hogy a dielektromos paramétereken alapuló méréssel ellentétben ez a mérési eljárás rendszerint nagyobb mintatérfogatot igényel, és nem roncsolásmentes, valamint a vizsgált rendszerekben bekövetkező molekuláris változásokra is kevésbé érzékeny. Előnye lehet viszont, hogy rendszerint olcsóbb, és a mintában jelenlévő szilárd lebegő részecskék kevésbé torzítják a mérés pontosságát.



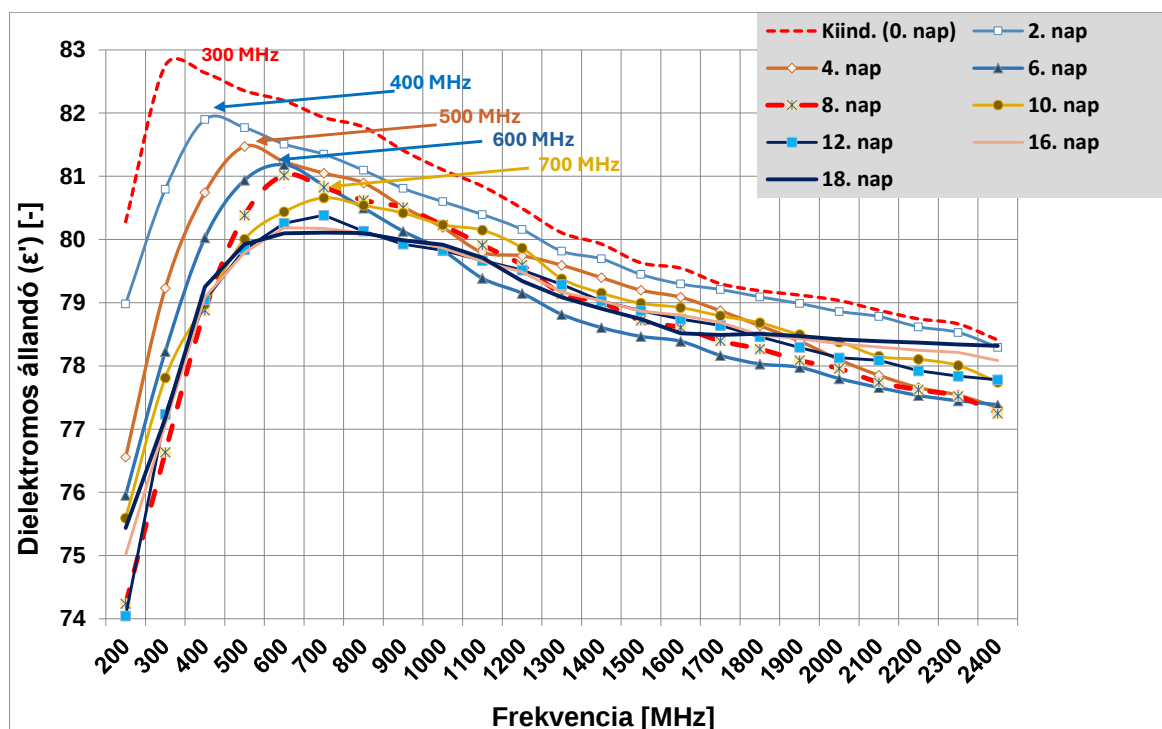
5.3-3. ábra – A natív és kezelt iszap kumulált biogázhozamának, valamint látszólagos viszkozitásának megváltozása a fermentációs idő függvényében

Az eredmények alapján az is látható, hogy a mikrohullámú kezelés hatásai a fermentációs közeg látszólagos viszkozitás értékeiben is megmutatkozik. Az általános tendenciát ugyan nem változtatja meg, de – ahogyan az az 5.3-2. ábrán is látszik – a teljes fermentációs periódus alatt kisebb volt a kezelt minta viszkozitása, mint a kontrollé, körülbelül 13-14%-kal. A mikrohullámú energiaközlés által okozott szerkezeti és molekuláris változások folyósabbá tették a fermentációs közeget, feltehetően a kötöttvíz-tartalom egy részének felszabadításával, valamint az iszappelyhek és EPS-k dezintegrálásával (Liu és mtsi., 2016a). Ezáltal a húsipari iszapminta homogenitása nőtt, a közeg kevésbé volt ellenálló a nyíróerőkkel szemben (kvázi könnyebben volt keverhető), ez pedig technológiai szempontból azért előnyös, mert így a fermentációhoz szükséges komponensek biológiai hozzáférhetősége is javul - ugyanis a tápanyagok és

mikrobiális sejtek egyenletes eloszlásához elengedhetetlen az iszap hatékony keveredése, amit a magasabb viszkozitás egyértelműen akadályozhat, és ezáltal az anyagtranszport hatékonyságát is (Miryahyaei és mtsi., 2019).

5.3.2. Az iszap anaerob fermentációjának dielektromos nyomon követése

A kísérletsorozat másik fő célkitűzése volt, hogy a dielektromos paraméterek mérésén alapuló monitoring módszer alkalmazhatóságát az előkezelések hatékonyságvizsgálatán túl az iszapminták anaerob fermentációjának nyomon követésére is kiterjesszem. Ennek érdekében a kísérletekbe bevont húsipari iszapminták rothasztása során rendszeres időközönként meghatároztam a fermentációs közeg dielektromos viselkedését is a dielektromos állandó és a veszteségi tényező mérésével. Arra kerestem a választ, hogy a fermentációs közegben bekövetkező molekuláris és szerkezeti változások megmutatkoznak-e a közeg elektromágneses térrel szemben tanúsított viselkedésében, és ha igen, ez kapcsolatban áll-e a mindenkori biogázhozammal is. Az 5.3-4. ábra a fermentációs közeg dielektromos állandójának spektrumát mutatja be a 200-2400 MHz-es frekvenciaintervallumon a natív (kezeletlen) húsipari iszap biogázfermentációjának 2., 4., 6., ... 18. napján.

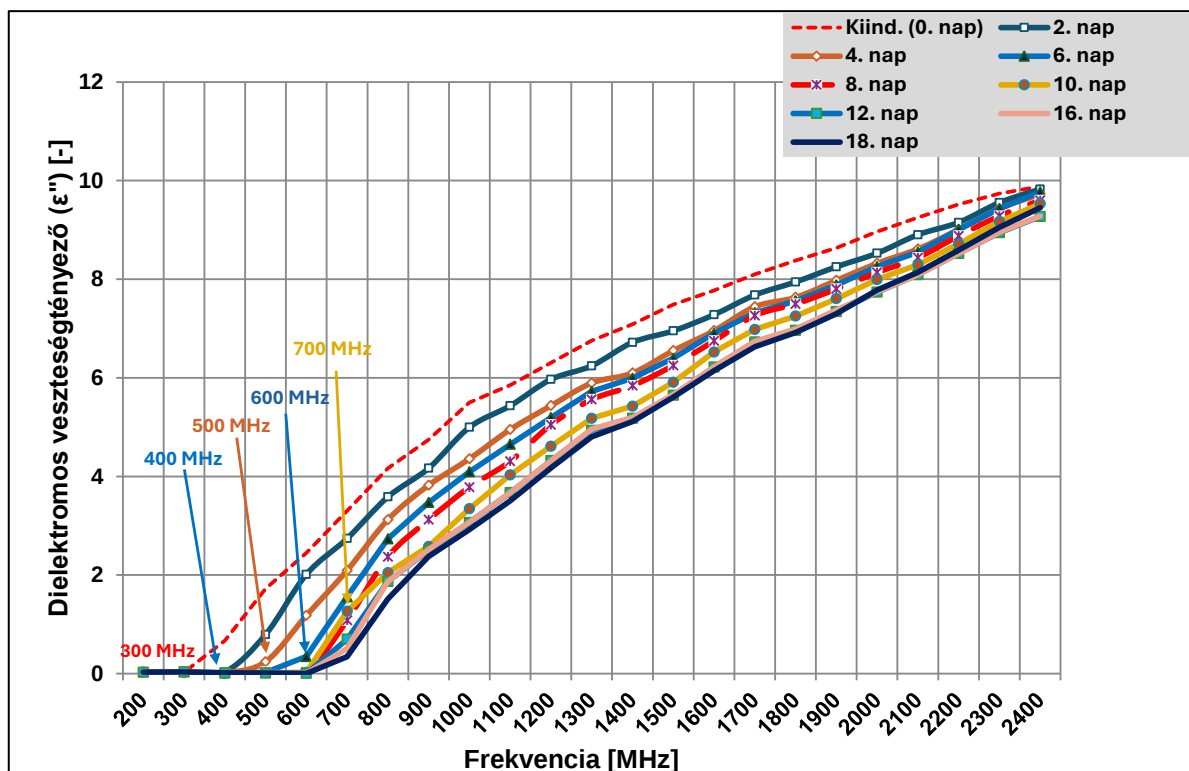


5.3-4. ábra – A kezeletlen húsipari iszap dielektromos állandójának frekvenciafüggő megváltozása a fermentációs folyamat alatt

Az eredmények alapján megfigyelhető, hogy a dielektromos állandó értékei a biogázfermentáció folyamatának előrehaladtával folyamatosan csökkennek az alacsonyabb (200-1200 MHz) frekvenciasávon, egészen a 12. napi mérési pontig, amitől kezdődően a különbségek fokozatosan megszűnnek, „összemosódnak”. Mivel a fermentációs folyamat előrehaladtával a könnyen polarizálható kis molekulatömegű szerves komponensek koncentrációja folyamatosan fogy, így a rendszer egyre kevésbé tudja a közölt elektromágneses energiát eltárolni – ezzel magyarázható a dielektromos állandó maximumának csökkenése. Emellett az adott mérési naphoz tartozó dielektromos spektrum maximumpontja ($\epsilon'_{\max}$) fokozatosan a magasabb frekvenciák felé tolódik el, de ez a tendencia is csak a stacioner fázis kezdetéig, azaz a 12. napig figyelhető meg egyértelműen. Ennek magyarázata, hogy a szerves komponensek kimerülésével egyre inkább a víz az, ami a dielektromos viselkedést alapvetően meghatározza, aminek pedig 1000 MHz környékén található a határfrekvenciája (vagyis az a frekvenciapont, ahol a dielektromos állandó fokozatos, karakterisztikus csökkenésbe kezd), függően az egyéb, vizes rendszerben jelenlévő komponensektől és a hőmérséklettől – az általam vizsgált fermentációs közegben ez 700-800 MHz körül adódott a stacioner fázis kezdetekor (Bakam Nguenouho és mtsi., 2022).

Ezt követően a dielektromos állandó effektív értékeiben és változási tendenciáiban megfigyelhető különbségek is egyre kisebb mértékűek, és a magasabb frekvenciaértékeken (1200 – 2400 MHz) a 12. napi minta dielektromos állandója veszi fel a legkisebb értéket. Ezek a megfigyelések azt jelzik, hogy amikor az anaerob fermentáció eléri a stacioner (vagy más néven steady-state, állandósult) állapotát, és ezzel együtt a közegben lezajló kémiai, biokémiai változások is megszűnnek, akkor a közeg dielektromos állandója sem változik már a továbbiakban számottevően.

Az 5.3-5. ábra a kezeletlen iszapminta dielektromos veszteségtényezőjének alakulását mutatja be a fermentációs folyamat során. Megfigyelhető, hogy a kiindulási (0. napi) minta veszteségtényezője a legmagasabb a teljes vizsgált frekvencia-intervallumon, vagyis a közeg kezdeti – szerkezeti és molekuláris – állapota rendelkezett a legmagasabb disszipációs képességgel.



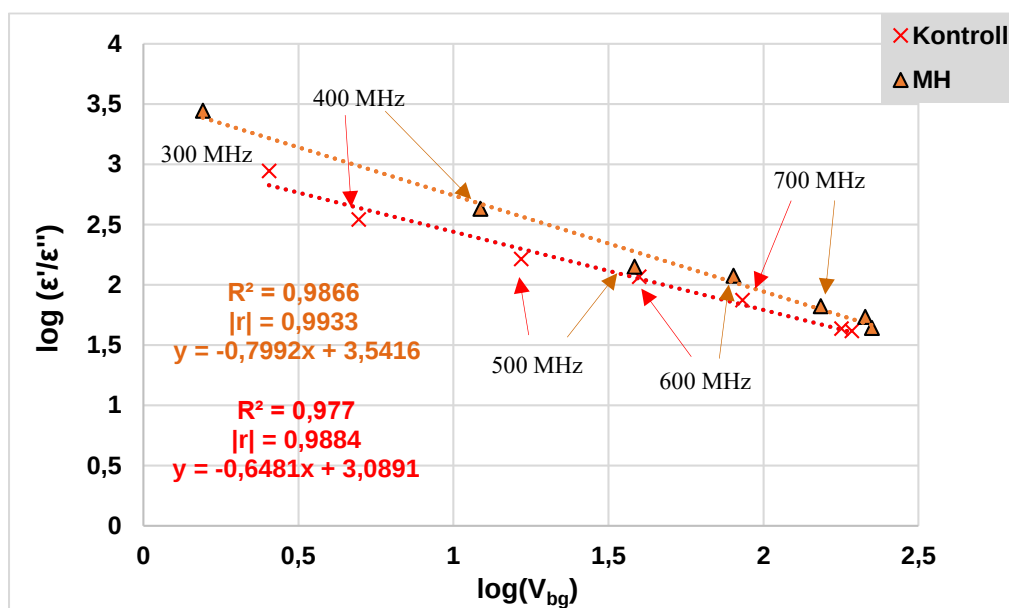
5.3-5. ábra – A kezeletlen húsipari iszap dielektromos veszteségi tényezőjének frekvenciafüggő megváltozása a fermentációs folyamat alatt

Az anaerob rothasztási folyamat előrehaladtával a dielektromos veszteség fokozatosan egyre alacsonyabb lett, egészen a biogázfermentáció 12. napjáig, amely után – hasonlóan a dielektromos állandónál tapasztaltakhoz – a különbségek fokozatosan megszűnnek. Ez azt mutatja, hogy a dielektromos veszteségi tényező értékeiben bekövetkező változások, hasonlóan a dielektromos állandó esetében tapasztaltakkal, összefüggésben állnak a fermentációs közeg adott fizikai – kémiai tulajdonságainak megváltozásával, vagyis a dielektromos állandó alkalmas paraméter a fermentáció különböző fázisainak azonosításához. Az eredmények alapján az is látható, hogy a veszteségi tényező értékei egy adott, diszkrét frekvenciaértéknél meredek emelkedést mutatnak, amely egyezik a dielektromos állandó maximumához tartozó frekvenciákkal¹⁴, és ez a frekvenciapont a folyamat előrehaladtával egyre magasabb értékeket vesz fel. Ennek oka szintén az anaerob rothasztás során bekövetkező szervesanyag-fogyásra vezethető vissza, vagyis a közeg dielektromos veszteségét egyre inkább a víz jelenléte határozza meg.

¹⁴ Hasonlóan az előkezelések hatékonyságának dielektromos elemzéséhez, ebben az esetben is látható, hogy az iszapminta az eredmények alapján nem mutat abnormális dielektromos viselkedést

Annak érdekében, hogy a dielektromos paraméterek megváltozása és az anaerob lebontás adott szakaszai közötti korrelációt megállapíthassam, a fermentációs folyamat különböző napjain meghatározott, komplex dielektromos viselkedését leíró, határfrekvenciához tartozó $\varepsilon'/\varepsilon''$ paramétereit ($t=25\text{ °C}$) ábrázoltam az adott mérési napra összegzett kumulált biogáztérfogat, mint a rothasztás közvetlen hatékonyságindikátora, függvényében. Az 5.2-es fejezetben bemutatott eredmények alapján láthattuk, hogy a kezelt rendszerek komplex dielektromos viselkedését jellemző $\varepsilon'/\varepsilon''$ arány jól alkalmazható az előkezelési hatékonyságok meghatározására, így a fermentációs folyamat nyomon követéséhez is ezt a paramétert választottam ki. Mivel sem a biogázmennyiség idő szerinti változása, sem a dielektromos paraméterek megváltozása nem lineáris módon történt, így a megfelelő korrelációvizsgálat érdekében a változókat log-log transzformáció segítségével ábrázoltam (5.3-6. ábra). A szélesebb körű elemzés érdekében ezt a fajta vizsgálatot mind a kontroll, mind a mikrohullámmal ($2,5\text{ W/cm}^3$) kezelt iszapminta esetében elvégeztem – így lehetőség nyílik arra is, hogy a mikrohullámú energiaközlés hatására esetlegesen bekövetkező, dielektromos viselkedést érintő változásokat is detektálhassuk.

Az 5.3-6. ábra alapján láthatjuk, hogy az iszapminta dielektromos viselkedésének fermentáció közben történő megváltozása szoros kapcsolatban áll a biogáztermeltetés hatékonyságát alapvetően meghatározó kumulált biogáztérfogattal – függetlenül attól, hogy natív, vagy mikrohullámmal előkezelt iszapról van-e szó.



5.3-6. ábra – A fermentációs közeg – nyilakkal jelölt – határfrekvenciáin meghatározott dielektromos viselkedése ($t=25\text{ °C}$) és a képződő biogázmennyiség közötti korreláció

Ez egyfelől igazolja, hogy a fermentációs folyamat közben lezajló molekuláris transzformációk kapcsolatban állnak a folyamat biogáz-végtermékének mennyiségével, valamint azt is, hogy ezek a változások kifejeződnek a fermentációs közeg dielektromos viselkedésében is. A kapott függvénykapcsolatok alapján az is látható, hogy bár a mikrohullámmal előkezelt minta esetében a kapott változó-értékek különböznek a kontrollmintáétól, de azok folyamat közbeni (és egyben időbeni) megváltozása alapvetően hasonló tendenciát követ (az illetett függvények negatív meredekségűek). Ez alapján arra következtethetünk, hogy a mikrohullámú kezelések iszapstruktúrára és molekuláris összetételre gyakorolt hatásai a teljes fermentációs folyamat alatt detektálhatóan jelen vannak, ugyanakkor magát a rothasztási folyamat dinamikáját (annak időbeli lefutását, különböző szakaszait) számottevően nem módosítja. Észrevehető, hogy a stacioner fázistól (12. nap) kezdődően a mérési pontokban már nincsenek számottevő különbségek (a függvénypontok átfedésben vannak, ld. 5.3-6. ábra), ami szintén igazolja, hogy a steady-state fázisban sem a biogáztérfogat, sem a dielektromos paraméterek nem változnak meg – ami az iszap biokémiai összetételének állandósult állapotára vezethető vissza.

Ezek az eredmények azt jelzik, hogy a dielektromos állandó, valamint a veszteségtényező mérésével az iszap anaerob lebontása során a stacioner fázis kezdete és/vagy a *log* fázis végpontja detektálhatóvá válik – vagyis a fermentációs periódus azon kitüntetett pontja, ameddig számottevő biogáztermelődés tapasztalható (vagyis tulajdonképpen ameddig a rothasztást érdemes folytatni). Mindemellett ez a nyomon követési technika arra is lehetőséget biztosít, hogy kimutathatóak legyenek a fermentációs közegben bekövetkező esetleges nemkívánatos változások is, amelyek gyors beavatkozást igényelhetnek. Ezáltal könnyebben és egységesebben válik biztosíthatóvá a megfelelő fermentációs körülmények fenntartása, így garantálva a folyamat üzembiztos, és folyamatosan hatékony működését.

Az 5.3.-as fejezethez kapcsolódó új tudományos eredmények, tézispontok:

T5) Megállapítottam, hogy mind a nyers, mind a 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú energiaközléssel kezelt, 51,4 g/L teljes szervesanyag-tartalmú húsipari iszap mezofil ($38 \pm 0,5$ °C) anaerob rothasztása során a fermentációs közeg látszólagos viszkozitásának karakterisztikus csökkenési szakaszainak kezdete egy időbe esett a biogázfermentáció egyes szakaszainak (lag, log, stacioner) kezdetével.

T6) Mezofil hőmérséklettartományú ($T=38 \pm 0,5$ °C) rothasztási kísérletek közben végzett dielektromos mérések alkalmazásával igazoltam, hogy 51,4 g/L teljes szervesanyag-tartalmú húsipari szennyvíziszapnál a fermentációs közeg dielektromos állandójának ($82,75 - 77,02$ tartományban) és veszteségi tényezőjének ($0,01 - 9,88$ tartományban) 200-2400 MHz mérési frekvenciaintervallumon való karakterisztikus megváltozása az anaerob fermentáció stacioner fázisának kezdetéig tart.

5.4. Komplex növényi biomassza-hasznosítási folyamatok nyomon követése

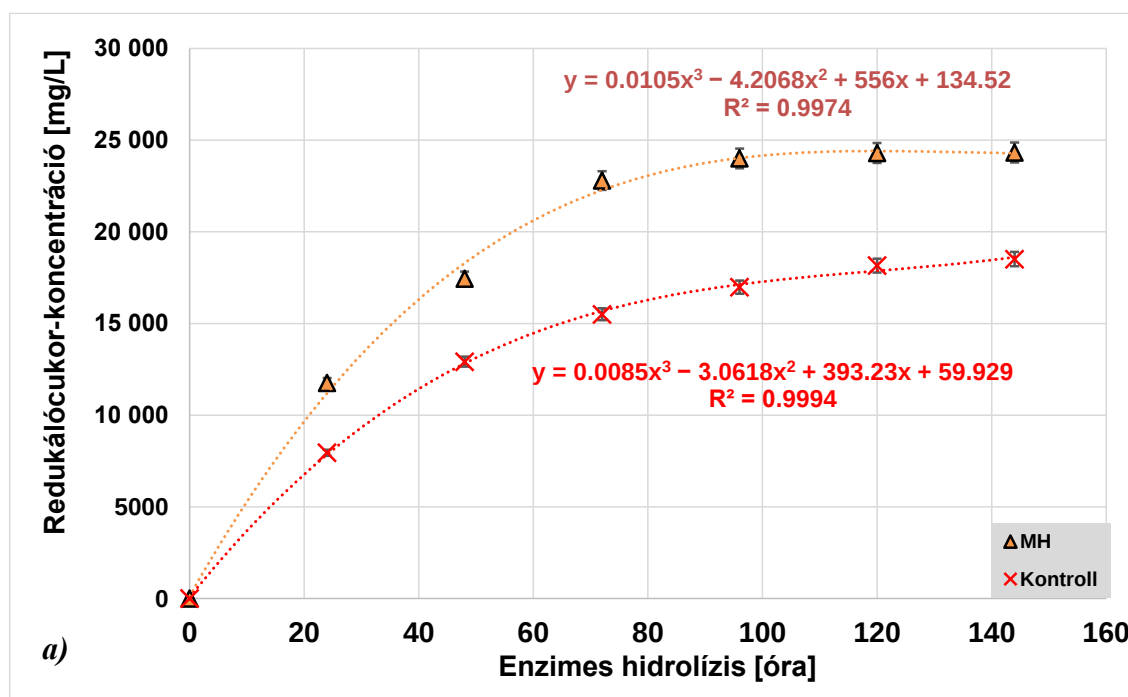
A biomassza bioenergiává és különféle biológiai termékekké történő átalakítása különböző technológiák összességét foglalja magában, melyek közül mindegyik sajátos üzemeltetési és hatékonysági paraméterekkel jellemezhető. Annak érdekében, hogy ezek a transzformációs módszerek adekvát hatékonysággal tudjanak működni, elengedhetetlen a megfelelő nyomon követési módszerek kidolgozása és alkalmazhatóságának vizsgálata.

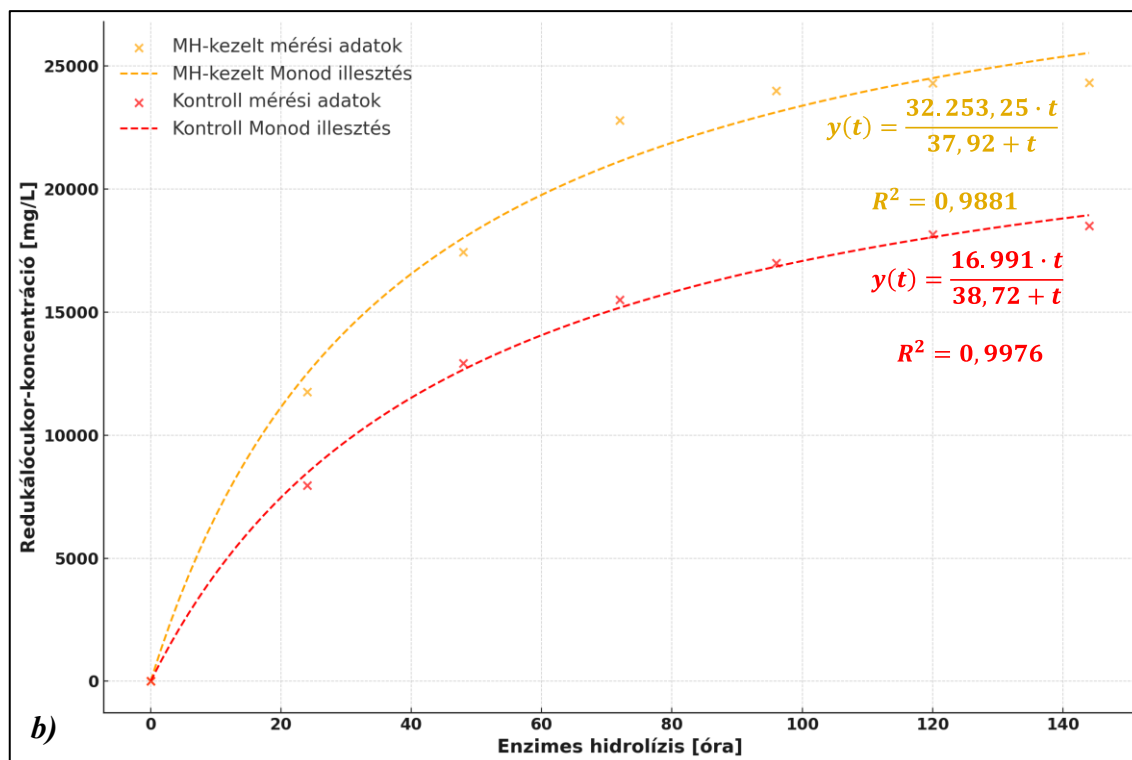
A kísérletsorozat harmadik és egyben utolsó fázisában arra kerestem a választ, hogy az iszaphasznosítási folyamatokban megbízhatóan alkalmazható dielektromos nyomon követési eljárás kiterjeszthető-e néhány, közvetetten az iszap biogázcélzatú hasznosításához is kapcsolható fitomassza eljárás monitorozására. A rendelkezésre álló növényi melléktermék alapanyagot (kukoricacsutka-őrleményt) natív és mikrohullámmal előkezelt állapotban is úgynevezett SHF eljárásnak vetettem alá, vagyis először a melléktermék cellulóztartalmát enzimek segítségével redukáló cukrokra bontottam (hidrolízis szakasz), majd ezt követően a hidrolizátumból fajélesztő alkalmazásával bioetanolt állítottam elő (fermentációs szakasz). Az etanol-fermentáció során visszamaradt szilárd fermentációs maradékot pedig egy harmadik lépcsőben húsipari iszappal keverve ko-fermentációnak vettem alá, biogáztermeltetési célzattal. Az egyes részfolyamatok monitorozása során meghatároztam az adott folyamatot közvetlenül jellemző hatékonyságindikátorokat, emellett pedig megvizsgáltam a közegek dielektromos viselkedésének megváltozását is, az esetleges kapcsolatokat feltárandó.

5.4.1. A növényi melléktermék enzimés hidrolízise és a folyamat dielektromos elemzése

A fitomassza-hasznosítási kísérletek első fázisában arra kerestem a választ, hogy a kísérletek alapanyagául szolgáló kukoricacsutka-örlemény lignocellulóz tartalmának enzimés lebontása milyen kinetika szerint zajlik. Ehhez a hatnapos enzimés emésztési folyamat során naponta meghatároztam a képződő redukáló cukrok koncentrációját, ami közvetlenül és pontosan megmutatja a szóban forgó biokonverziós folyamat hatékonyságát. Azt is vizsgálni kívántam, hogy a mikrohullámú előkezelésen (5 W/cm³) átesett minták esetén változik-e valamilyen formában az enzimés hidrolízis folyamata, és ha igen, milyen mértékben.

A kísérleti eredmények alapján egyértelműen látható, hogy a növényi alapanyag holocellulóz (cellulóz + hemicellulóz) frakcióinak lebontása – amelyet a redukálócukor, mint végtermék koncentrációjának a változása egyértelműen jelez – az enzimés lebontási folyamatok tipikus kinetikáját követi, vagyis az 5.4.-1. a) ábrán reprezentált függvény képe telítési-görbe jellegű, amit az integrált Monod-modell illeszkedése is igazol (5.4-1. b) ábra).





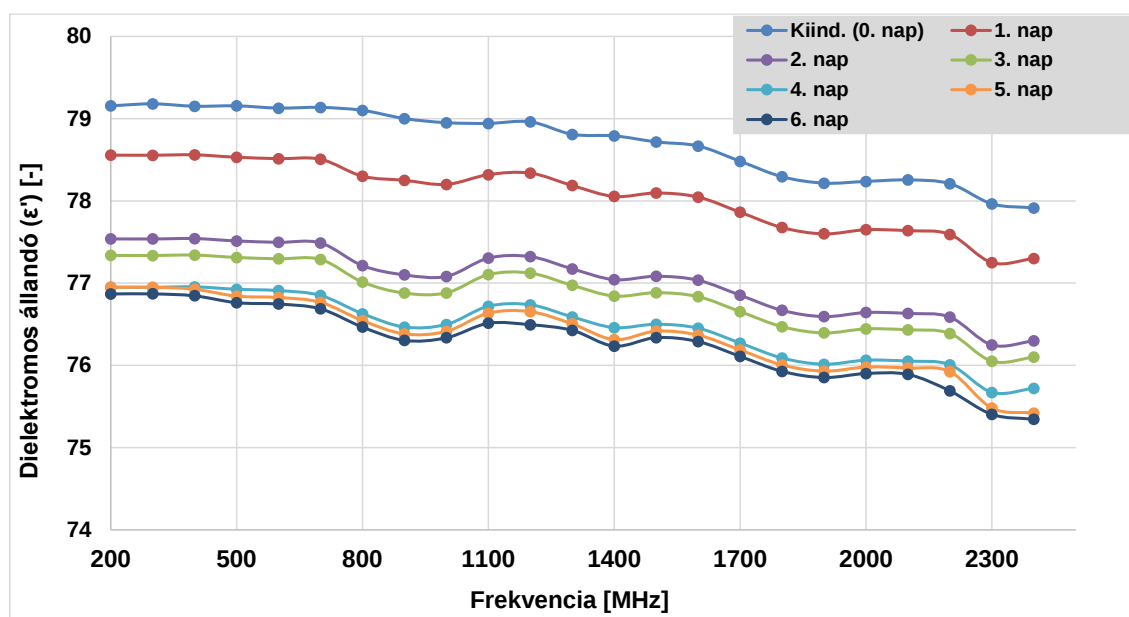
5.4-1. ábra – a) a natív és MH kezelt növényi melléktermék enzimes hidrolízise során képződő redukálócukor-koncentráció az idő függvényében, **b)** az eredményekre illesztett integrált Monod-modell

Látható, hogy az enzimes reakció kezdeti sebessége (0-48 óra között) a kontrollminták esetén számottevően alacsonyabb volt (kvázi-lineáris kapcsolatot feltételezve ~ 270 mgRS/óra), mint a mikrohullámú kezelésen átesett mintánál (~370 mgRS/óra). Ezt igazolja az a megállapítás is, hogy a kontrollminta enzimes hidrolízise esetén az állandósult állapot eléréséhez körülbelül 120 órára, míg a mikrohullámú előkezelést kapott mintánál csak 72 órára volt szükség – vagyis utóbbi esetében a redukáló cukor végtermék egyensúlyi koncentrációját két nappal korábban már el lehetett érni. Az integrált, azaz reakcióidőre vonatkozó Monod-féle modell mindkét típusú minta esetében magas illeszkedést mutatott ($R^2 = 0,9976$ a kontroll, és $R^2 = 0,9881$ az MH-kezelt mintánál), melynek egyenleteiből az is megállapítható, hogy mekkora a maximálisan elérhető (elméleti) cukorhozam, valamint az ún. félszaturációs vagy „felezési idő”, ami a maximális koncentráció felének eléréséhez szükséges időtartamot jelöli. Az integrált időfüggő Monod-modell általános alakja:

$$y(t) = \frac{a \cdot t}{k + t} \quad (5.1)$$

Az (5.1)-es egyenletben „*a*” jelöli a maximális várható cukorhozamot, míg „*k*” a félszaturációs időt. Ennek megfelelően a kontrollminta esetén a maximális várható hozam közel 17000 mg/L, míg a mikrohullámmal kezelt mintánál ennek majdnem kétszerese, 32250 mg/L. Mindemellett az integrált Monod-illesztések alapján az is megállapítható, hogy a mikrohullámú kezelés kismértékben le tudta csökkenteni a maximális koncentráció felének eléréséhez szükséges időtartamot is (vö. 37,92 óra – 38,72 óra). Ez azt jelenti, hogy a növényi melléktermék esetében alkalmazott mikrohullámú energiaközlés nemcsak az enzimes folyamat ütemét képes fokozni, hanem a maximálisan kitermelhető cukor-végtermék mennyiségét is növelni tudja. Ez a mikrohullámú sugárzás már korábban is tárgyalt destruktív hatásaival magyarázható: a növényi sejtek belsejében, azok különösen magas víztartalma miatt az MH kezelés rendkívül magas hőmérsékletet képes létrehozni, ami kvázi-izovolumetrikus körülmények mellett olyan mértékű nyomásemelkedéshez vezet, amit a növényi sejtfal már nem képes tolerálni, és felbomlik. (Chen és mtsi., 2022) (Hermiati és mtsi., 2020). Az ilyen módon roncsolt növényi sejtek pedig jobb biológiai hozzáférhetőséggel rendelkeznek a cukrosítási folyamatban szerepet játszó cellulázoknak. A mikrohullámú sugárzás, és az általa kiváltott hőmérséklet-emelkedés emellett destabilizálhatja a cellulózrostok közötti másodlagos kémiai kötéseket is, ezért azok szerkezete meggyengül, és így tovább növelik az enzimek számára a kedvezőbb szubsztrát-hozzáférhetőséget (Cui és mtsi., 2022) (Yang és mtsi., 2023).

Az enzimes lebontási folyamat alapvető kinetikai elemzésén túl a kísérletek fókuszpontja természetesen a folyamat dielektromos nyomon követhetőségére irányult, vagyis, hogy a közeg dielektromos paramétereinek megváltozása kapcsolatban áll-e a cukor-végtermék koncentrációjának időbeli megváltozásával. Ennek érdekében az enzimes emésztés során naponta meghatároztam a minta dielektromos paramétereit. Az 5.4-2. ábrán a kontrollminta dielektromos állandója látható az enzimes hidrolízis különböző napjain.



5.4-2. ábra – A kontrollminta dielektromos állandóinak spektruma az enzimes hidrolízis folyamata alatt ($t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$)

A kísérleti eredmények alapján egyértelműen látszik, hogy a dielektromos állandó értékei a vizsgált frekvenciasávban fokozatosan csökkennek az enzimes cukrosítás előrehaladtával. Az első néhány napban az egyes dielektromos spektrumok közötti eltérések kifejezetten szembetűnőek, majd ezek a különbségek az enzimes folyamat végéhez közeledve folyamatosan csökkennek. Ez a tendencia szorosan kapcsolódik a termékképződés kinetikáját leíró telítési függvénygörbéhez (5.4-1. ábra), ami arra utal, hogy a vizsgált paraméterek között kapcsolat van. Fontos továbbá megjegyezni, hogy a dielektromos állandó értékeiben a 900 MHz-es frekvenciaérték környékén lokális minimumhely detektálható a hidrolízis 1. napjától kezdődően, a minimum értéke pedig fokozatosan csökken az enzimes hidrolízis előrehaladtával – a negyedik napig szignifikáns mértékben, utána viszont már nem észlelhetők szignifikáns különbségek az $\epsilon'_{\min}$ értékeiben $\alpha = 0,05$ szignifikanciaszint mellett (ld. 5.4-2. statisztikai táblázat). A dielektromos állandó csökkenése azt jelzi, hogy az alapanyagmátrix olyan kémiai és/vagy fizikai változásokon ment keresztül, amelyek hatására az elektromos energia elnyelő- és tárolóképessége lecsökkent – a cellulóz hidrolízise esetén ez azzal magyarázható, hogy a termékként keletkező redukáló cukrok gyakorlatilag kivétel nélkül vízzoldhatók, és ezáltal a rendszer szabadvíz-mennyisége folyamatosan csökkent a cukorkoncentráció növekedésével (Liang és mtsi., 2019). Emellett az enzimes cukrosítás során a rendszerben a glükóz koncentrációja növekedett szükségszerűen a legnagyobb mértékben, és a vízzel

ellentétben a glükózmolekulák nem rendelkeznek erős permanens dipólussal (Jozef & Piotr, 2012). A glükóz vízben történő oldódásakor a víz-víz kölcsönhatások (beleértve a hidrogénkötéseket is) egy része megszakad, és helyette víz-glükóz kölcsönhatások jönnek létre, amelyek kevésbé mutatnak dipólusos jelleget – ez pedig végeredményben a dielektromos állandó csökkenéséhez vezet (Chakraborty és mtsi., 2015). Érdekes azt is megjegyezni, hogy glükózoldatok esetén egy adott térfogatban a szabad vízmolekulák száma kevesebb (a tiszta vízhez képest), ami kevesebb dipól-dipól kölcsönhatást eredményez. Annak oka, hogy ez a karakterisztikus csökkenés 900 MHz-es frekvencián következik be, a vizes rendszerek (mint amilyen a kísérlet során keletkező hidrolizátum is) dielektromos viselkedésével magyarázható: a víz határfrekvenciája, illetőleg a dielektromos állandójának látható karakterisztikus csökkenése körülményektől függően 1000 MHz környékén található, és mivel a cellulóz natív formában vízzel oldhatatlan, így a jelenléte ezt a frekvenciaértéket, valamint az ehhez kapcsolódó dielektromos paramétereket számottevően nem befolyásolja (Bakam Nguenouho és mtsi., 2022). A cellulolízis eredményeképpen keletkező cukrok viszont már vízzel oldható komponensek, így a folyamatosan növekvő koncentrációjuk természetesen fogja befolyásolni a vizsgált közeg dielektromos viselkedését ezen a frekvenciaponton és annak környezetében.

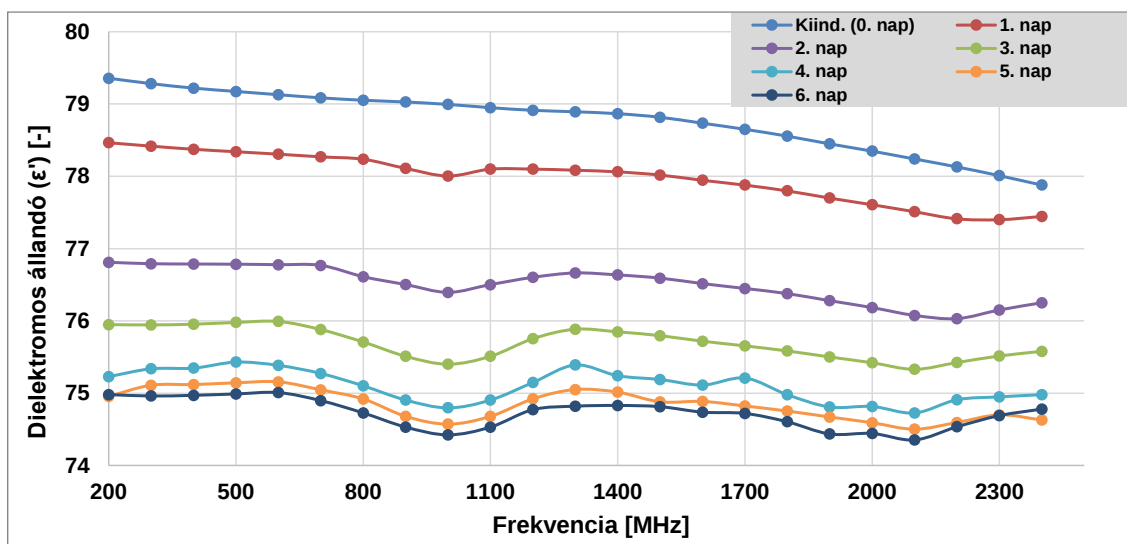
5.4-2. táblázat – Statisztikai táblázat a fermentációs közeg 900 MHz-en mért dielektromos állandóinak lokális minimumértékeiben bekövetkező különbségeinek elemzéséhez a kontrollminta esetében

<i>Mintapárok</i>		t-érték	Különbség
Kiind. (0. nap)	1. nap	4,63	szignifikáns
1. nap	2. nap	15,60	szignifikáns
2. nap	3. nap	3,37	szignifikáns
3. nap	4. nap	4,22	szignifikáns
4. nap	5. nap	0,89	nem szignifikáns
5. nap	6. nap	0,90	nem szignifikáns

$\alpha = 0,05$; $f = 4$; $t_{krit} \approx \pm 2,776$, az adatsokaság normális eloszlású (Shapiro-Wilk-próba alapján)

Hasonló tendenciák fedezhetők fel a mikrohullámmal előkezelt növényi minták enzimes hidrolízise során kimért dielektromos spektrumok elemzésekor is (5.4-3. ábra).

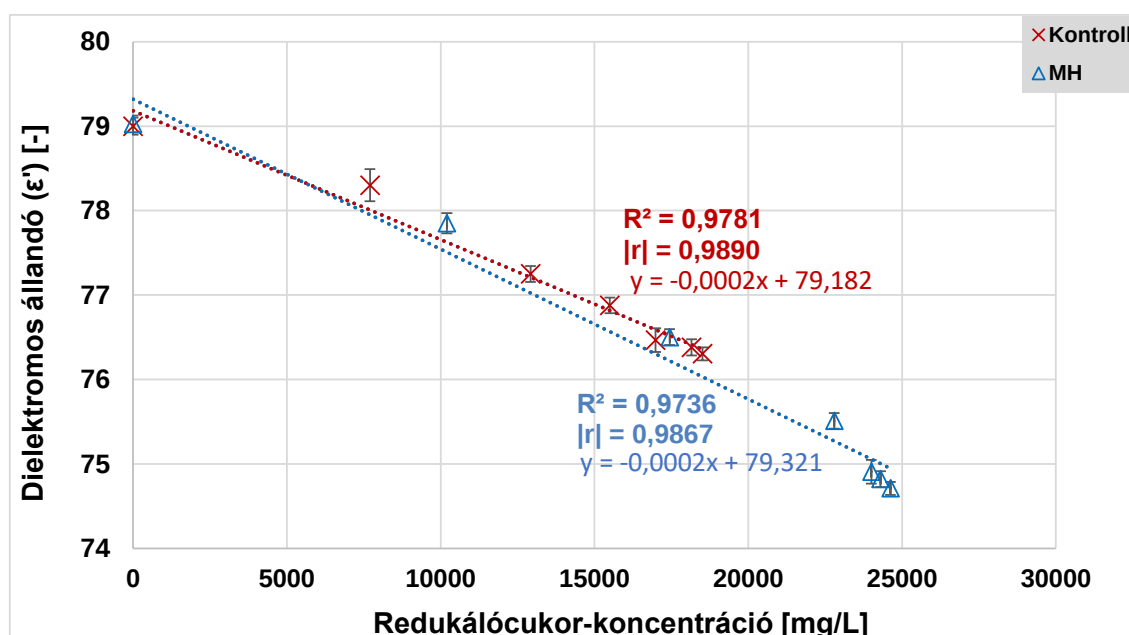
A legfontosabb különbségek egyfelől azzal magyarázhatóak, hogy a mikrohullámú előkezelés megnövelte az enzimes reakció sebességét, másfelől azzal, hogy ennél a mintánál a hidrolizátum cukorhozama a fermentáció teljes időtartama alatt magasabb volt. Ennek eredményeképp a dielektromos állandó értékei jellemzően alacsonyabbnak adódtak a kontrollmintához képest a teljes vizsgált frekvenciaintervallumon (különösképp a 900 MHz-en mérhető lokális minimumokban), és az egyes mintavételezési napok közötti különbségek is nagyobbak. A dielektromos állandónak a 900-1000 MHz-es frekvenciaérték közelében fellépő lokális minimuma ($\epsilon'_{\min}$) a kezelt mintánál is mutatkozik, ami megerősíti azt az feltételezést, miszerint a dielektromos viselkedés ezen a frekvenciaértéken detektálható változásai valóban a cukrosítási folyamat (pontosabban a képződő redukáló cukrok koncentrációjának növekedésének) eredményei.



5.4-3. ábra - A mikrohullámú előkezelésen átesett minta dielektromos állandóinak spektruma az enzimes hidrolízis folyamata alatt ($t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Az eddigiekig bemutatott dielektromos spektrumok az enzimes hidrolízis vonatkozásában egyértelműen azt mutatják, hogy a redukálócukor-koncentráció és a hidrolizátum dielektromos viselkedésének megváltozása kapcsolatban állhat egymással. Annak érdekében, hogy ennek a kapcsolatnak a meglétét igazolni, illetve erősségét jellemezni tudjam, a 900 MHz-en a hidrolízis adott időpontjaiban (naponként) meghatározott dielektromos állandókat (vagyis azt a változót, amelyet az alapanyagmátrixban lezajló változások befolyásolnak) a megfelelő redukálócukor-koncentrációk (a folyamat hatékonyságindikátora, ami végső soron a dielektromos

viselkedés megváltozását eredményezi) függvényében ábrázoltam. A 900 MHz-es frekvencia kiválasztása azért kézenfekvő, mert ezen a frekvenciaponton voltak tapasztalhatóak mindkét minta esetében a karakterisztikus lokális csökkenések, másfelől egy esetleges méretnövelési eljárás esetén a nagy teljesítményű ipari mikrohullámú kezelőegységek is általában e frekvenciaérték körül (915 MHz átlagfrekvencián) működnek (Thostenson & Chou, 1999). A kontroll- és mikrohullámú kezelésen átesett minta hidrolízise során meghatározott redukálócukor-koncentráció és dielektromos állandó kapcsolatát szemléltető függvényeket az 5.4-4. ábra foglalja össze.



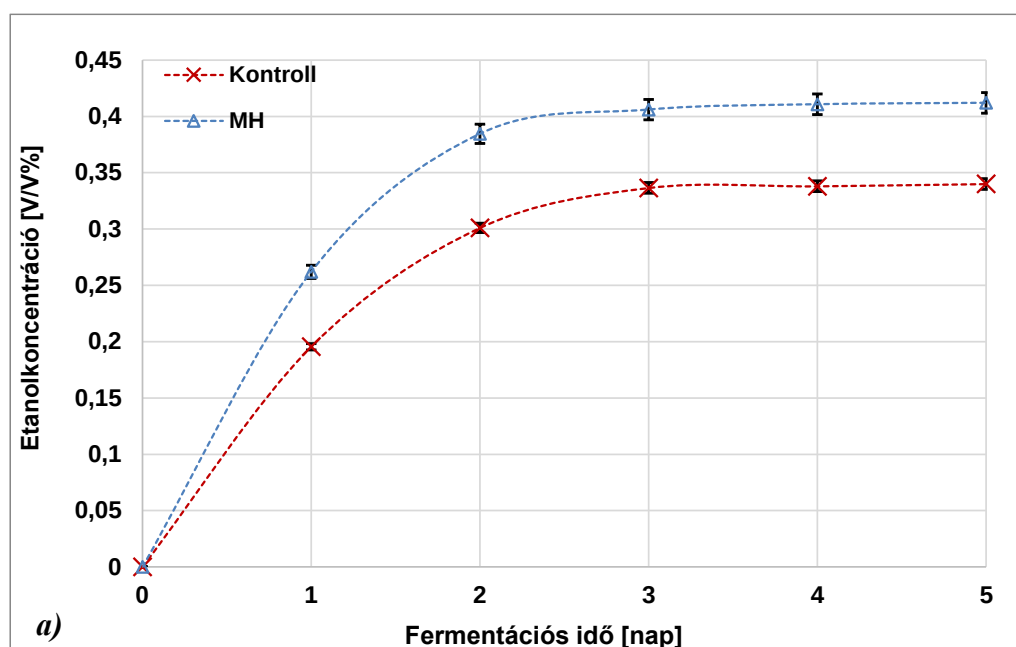
5.4-4. ábra – A dielektromos állandó ($f=900$ MHz, $t = 45$ °C) és a redukálócukor-koncentráció közötti kapcsolat a kontroll- és MH előkezelt minta enzimikus hidrolízise során

Az eredmények alapján belátható, hogy mindkét minta esetében szoros, lineáris korreláció mutatható ki a hidrolizátum redukálócukor-koncentrációjában, valamint dielektromos állandójában bekövetkező változások között ($r = 0,989$ ill. $0,9867$). Ez egyértelműen jelzi, hogy az enzimikus lebontás során bekövetkező komplex molekuláris változások ebben az esetben is megmutatkoznak a dielektromos viselkedés megváltozásában, a kettő között pedig egyértelmű kapcsolat mutatható ki. Ez alapján megállapítható, hogy a dielektromos paraméterek (jelen esetben a dielektromos állandó) megfelelő frekvencián történő mérésével információt nyerhetünk a hasznosítási folyamat hatékonyságáról és állapotáról. Korábbi kutatások már igazolták, hogy modell glükózoldatok (kétkomponensű rendszerek) esetén korreláció mutatható ki a mindenkori

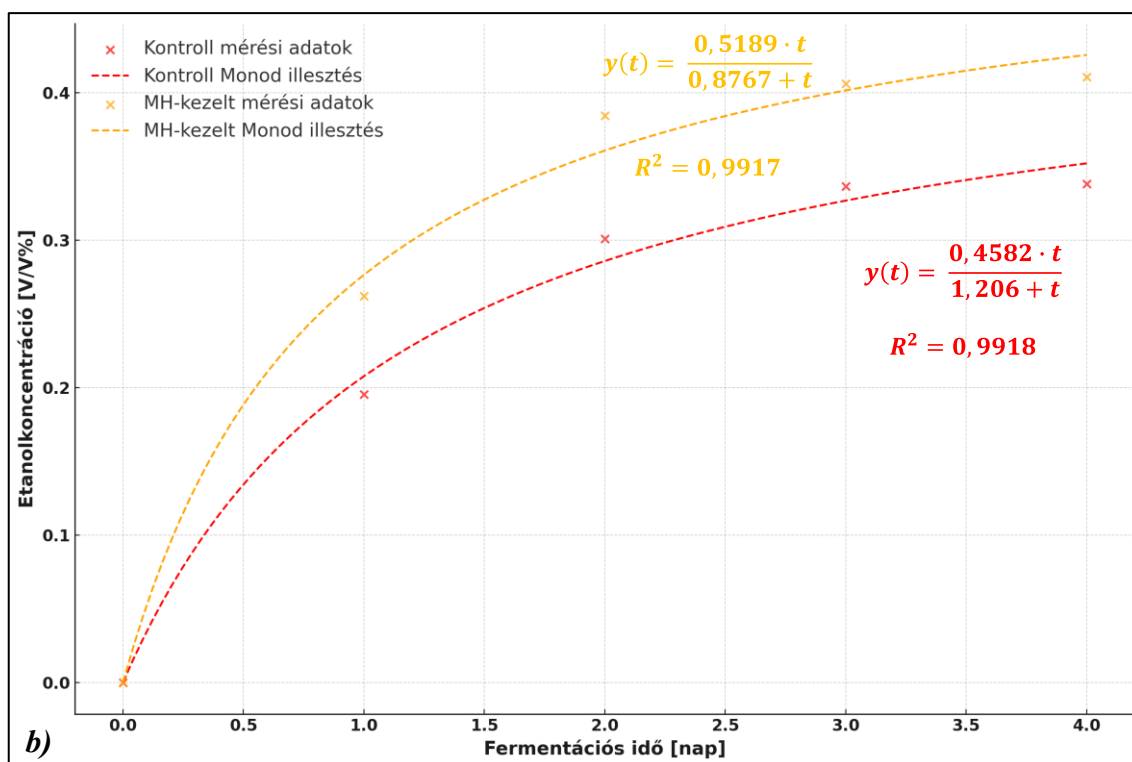
glükóz-koncentráció és a dielektromos tulajdonságok között (Liao és mtsi., 2001), a saját kutatási eredményeim pedig most azt igazolják, hogy a módszer hatékonyan alkalmazható valós alapanyagok és folyamatok esetén is ebben a koncentráció-tartományban, függetlenül attól, az adott alapanyag előkezelésen átesett-e vagy sem. Ez azt jelenti, hogy a kísérletekbe bevont kukoricacsutka-őrlemény, mint növényi melléktermék cellulóz-tartalmának lebomlása indirekt módon nyomon követhető a dielektromos állandó (900 MHz-en történő) mérésével, vagyis egy gyors, roncsolásmentes alternatívát nyújthat az általános használt, konvencionális kvantitatív analitikai módszerekkel szemben.

5.4.2. A hidrolizátumok etanol-fermentációja és a folyamat dielektromos elemzése

Az anaerob etanolfermentáció, mint az SHF eljárás második fázisa során arra kerestem a választ, hogy az enzimes cukrosítás során keletkezett, magas cukortartalmú hidrolizátumok milyen hatékonysággal transzformálhatóak tovább bioetanollá, és hogy az előző részfolyamatban megbízhatóan alkalmazott dielektromos mérési technika erre a fermentációs lépcsőre is kiterjeszthető-e. Elsőként a kontroll- és mikrohullámmal kezelt minta etanol fermentációjának kinetikáját határoztam meg, amelyet az 5.4-5. a) ábra mutat be, míg az adatsorra illesztett Monod-modellt az 5.4-5. b) ábra.



5.4-5. ábra – a) az etanolkoncentráció (v/v%) időbeli változásának lefutása a kontroll- és mikrohullámmal előkezelt mintából származó hidrolizátumok fermentációja során

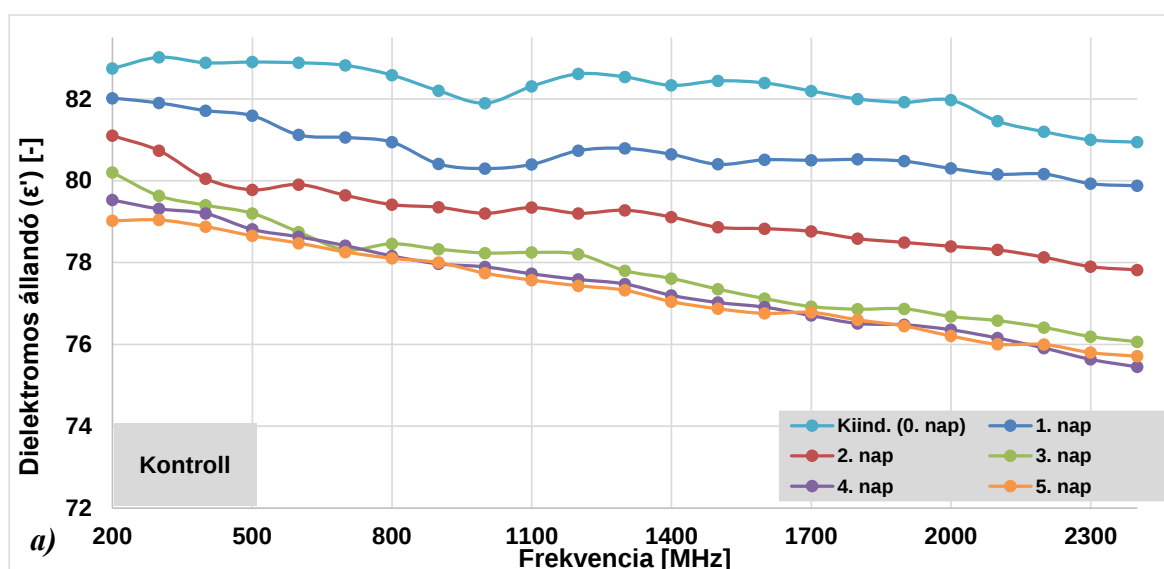


5.4-5. ábra – b) Az adatokra illesztett integrált Monod-modell

Hasonlóan az enzimes cukrosítási folyamathoz, ebben az esetben is a végtermék (etanol) koncentrációváltozását telítési-jellegű görbék írják le mindkét minta fermentációja során, az adatokra illesztett Monod-modell pedig mindkét esetben szoros illeszkedést mutat ($R^2 = 0,9917-0,9918$). Az integrált Monod-illesztés alapján a kontrollminta esetén a maximálisan elérhető etanolkoncentráció körülbelül 0,46 v/v%-nak, míg a mikrohullámmal előkezelt LCB (lignocellulóz-tartalmú biomassza) minta esetén 0,52%-nak adódott, ami szignifikáns eltérés (t -érték=11,69, $t_{krit} = 2,776$, $\alpha = 0,05$). Emellett a mikrohullámú kezelés ennél a részfolyamatnál is tudta csökkenteni a félszaturációs időt, azaz a maximális hozam fele rövidebb idő alatt volt elérhető (0,877 nap a kezelt, és 1,206 nap a kontrollminta esetén). A magasabb etanolhozam természetesen elsősorban azzal magyarázható, hogy a mikrohullámú energiaközlés hatására az előző, cukrosítási lépésben a kezelt mintánál szignifikánsan magasabban alakult a végső, maximális cukorkoncentráció értéke. Ugyanakkor az enzimes emésztési folyamathoz képest az etanolfermentáció során az állandósult állapot nem következett be lényegesen korábban az MH kezelt mintánál, ami azt jelenti, hogy ez a feldolgozási lépcső nem gyorsítható meg ugyanolyan módon mikrohullámú előkezelés alkalmazásával, mint az enzimes hidrolízis. Ugyan a maximális etanolkoncentráció értéke magasabbnak adódott az előkezelt mintánál, az etanolfermentáció hatékonysága mégis alacsonyabb

volt, mint a kontrollmintaé. A biokonverziós hatékonyságot a hidrolizátumok maximális cukorkoncentrációja¹⁵ alapján számított elméleti maximális (azaz biokémiaileg lehetséges) etanolhozam összehasonlításával adtam meg (Yi-Huang és mtsi., 2018 alapján), amely a kontrollminta esetében megközelítőleg 35%-nak, míg a mikrohullámmal előkezelt minta esetében ~30%-osnak bizonyult¹⁶. Ez arra utalhat, hogy a mikrohullámú kezelés hatására az enzimes hidrolízis alatt esetlegesen olyan vegyületek képződtek (pl. furfurool, 5-hidroximetilfurfurool, fenolos komponensek stb.) amelyek inhibitoriként viselkedtek a mikrobiális anyagszere szempontjából (Ethaiab és mtsi., 2015).

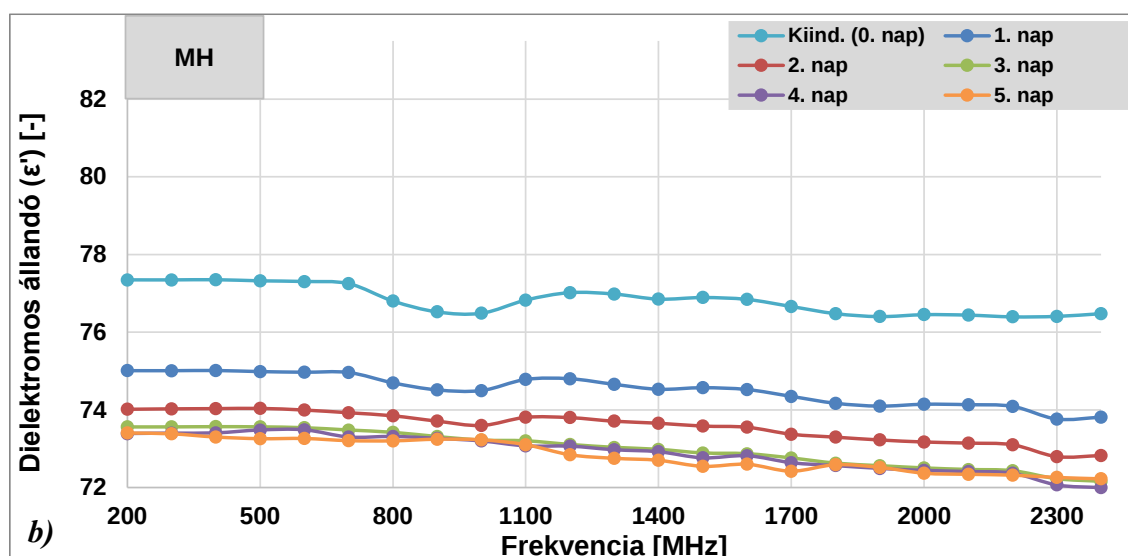
A dielektromos paramétereken alapuló nyomon követési módszer alkalmazhatóságának kiterjesztése érdekében a bioetanol-erjesztés alatt is meghatároztam a fermentációs közegek dielektromos viselkedését. Az 5.4-6. a) ábra a kontrollminta, míg az 5.4-6. b) ábra a mikrohullámú kezelést kapott minta dielektromos spektrumát mutatja be a fermentáció kezdetétől annak ötödik napjáig.



5.4-6. ábra – a) A kontrollminta dielektromos állandóinak spektruma ($t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) az etanolfermentáció folyamata alatt

¹⁵ Glükóz-egyenértékben megadva

¹⁶ A biokémiaileg lehetséges elméleti maximum a glükóz $\rightarrow$ etanol átalakulás kémiaileg (szötmometriásan) lehetséges maximumának megközelítőleg 85%-a, vagyis 1 g glükózból ~0,44 g etanol várható.



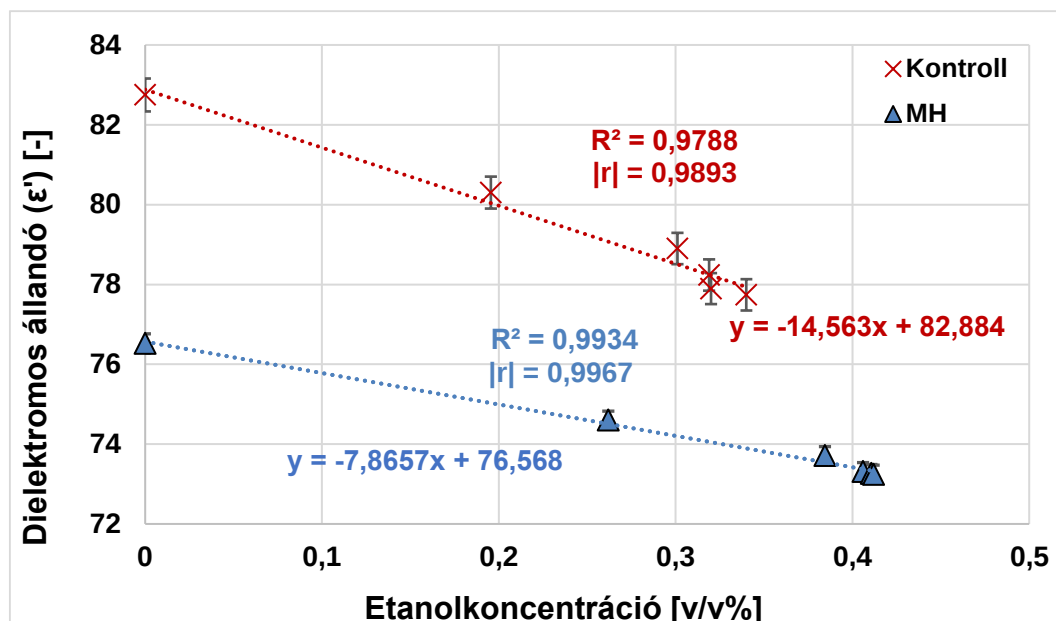
5.4-6. ábra – b) A mikrohullámú kezelésen átesett minta dielektromos állandóinak spektruma ($t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) az etanolfermentáció folyamata alatt

A dielektromos spektrumokat elemezve megállapítható, hogy a dielektromos állandó értékei fokozatosan csökkennek a fermentáció előrehaladtával mindkét típusú (kezelt és kezeletlen) alapanyag esetében.¹⁷ Ennek valószínűsíthető oka, hogy az etanol kevésbé poláros jellegű molekula, mint az oldott formában lévő glükóz és egyéb más redukáló cukrok (vagy mint a víz, természetesen), ami azt jelenti, hogy a többkomponensű fermentációs közeg kevésbé tudott reagálni a generált elektromágneses térre, ami a dielektromos állandó csökkenésében mutatkozik meg (Augustine és mtsi., 2014). Azt is fontos kihangsúlyozni, hogy a dielektromos állandó $f = 900\text{ MHz}$ körüli lokális minimumának helye és értéke az erjesztés, azaz a cukor – etanol biokonverzió, előrehaladtával egyre kevésbé hangsúlyosan detektálható (tulajdonképpen a lokális minimum értéke fokozatosan emelkedik). Ez tovább erősíti azt a megállapítást, miszerint a dielektromos állandónak 900 MHz -en mérhető lokális minimuma valóban a fermentációs közegben jelenlévő cukortartalom eredménye. Ahogy a redukáló cukrok mennyisége csökken, és ezáltal az etanol mennyisége növekszik, majd a mintában telítődik, úgy a dielektromos állandó – teljes spektrumon – mért különbségei is kezdenek csökkenni, míg végül teljesen meg is szűnnek mindkét típusú minta esetében.

Annak érdekében, hogy a dielektromos állandó 900 MHz -en mért változása, és az etanolkoncentráció közötti kapcsolat erősségét feltárjam, a cukrosítási lépéshez

¹⁷ Megjegyzendő, hogy az etanolfermentáció kiindulási (0. napi) mintája lényegében megegyezik a cukrosítási lépés 6. napi mintájával, a minimális eltéréseket az eltérő hőmérséklet okozza

hasonlóan ezúttal is ábrázoltam a kontroll- és MH előkezelt minta esetében a mért dielektromos állandókat az etanolkoncentráció függvényében.



5.4-7. ábra – A dielektromos állandó ($f=900$ MHz, $t = 30$ °C) és az etanolkoncentráció közötti kapcsolat a kontroll- és MH előkezelt minta bioetanol-fermentációja során

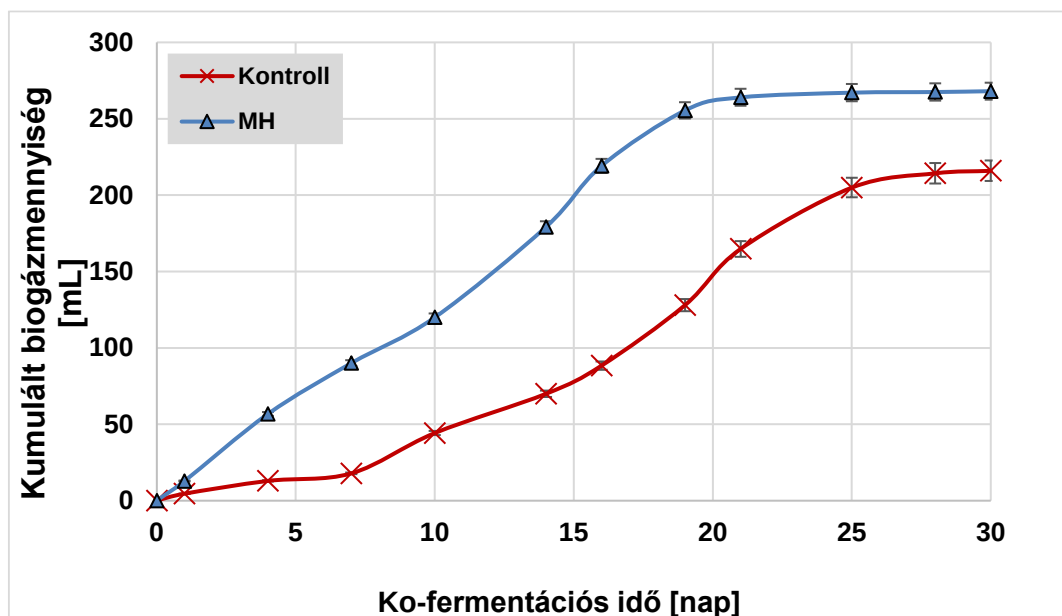
Látható, hogy akárcsak a cukrosítási lépés esetében, a dielektromos állandó értékei szoros korrelációt mutatnak a fermentációs folyamatot hatékonyság szempontjából jellemző etanolkoncentráció értékeivel. Abidin és munkatársai egy 2014-es tanulmányukban megállapították, hogy különböző etanol-glükóz koncentrációarányokkal rendelkező modelloldatok esetén a dielektromos állandó mérésével ezek a koncentrációarányok nyomon követhetők, a saját kísérleti eredményeim pedig arra engednek következtetni, hogy ez a mérési technika valós folyamatok, etanolt redukáló cukrokat is tartalmazó többkomponensű vizes rendszerek esetén is megbízhatóan alkalmazható. Mivel a korrelációs együttható mind a kontroll, mind a kezelt minta esetében magas (0,9893 ill. 0,9967), valamint az kapcsolatot ennél a részfolyamatnál is a 900 MHz-s frekvenciaértéken sikerült feltárni, az összefüggés minden kétséget kizáróan a glükóz-etanol koncentráció-egyensúlyra vezethető vissza, és erős lineáris tendenciát követ ($R^2 = 0,9788$ ill. 0,9934). Ez arra enged következtetni, hogy a fermentációs közeg dielektromos viselkedésének meghatározása a vizsgált frekvenciasávon és koncentrációtartományban a teljes SHF folyamat alatt megbízhatóan és gyorsan alkalmazható, pontos eredményeket szolgáltat, és ezáltal ígéretes alternatívát nyújthat a konvencionális mérési megoldásokkal szemben.

5.4.3. Az etanol-fermentációs melléktermék és húsipari szennyvíziszap ko-fermentációjának vizsgálata és dielektromos elemzése

A komplex növényi biomassza-hasznosítási folyamat utolsó lépéseként az SHF második szakaszában visszamaradt szilárd fermentációs maradék és húsipari szennyvíziszap mezofil, anaerob ko-fermentációjának (együtt emésztésének) folyamatát vizsgáltam a biogáz-hozam, és a fermentációs közeg dielektromos viselkedése szempontjából. A szennyvíziszap és szilárd hulladékok / melléktermékek ko-fermentációs folyamatainak ipari léptékben is magas relevanciája van, hiszen egyfelől ennek segítségével könnyen javítható, beállítható az iszapok esetében sokszor nem kedvező mértékű C/N arány, másfelől pedig egyidejűleg két típusú hulladékféleség is kezelhető, ártalmatlanítható. Az élelmiszeripari iszapok, különösen a húsipari eredetűek a magas nitrogéntartalmuk miatt jellemzően kedvezőtlen szén-nitrogén aránnyal rendelkeznek (Siddiqui és mtsi., 2011), ezért megfelelő mennyiségű és minőségű növényi eredetű melléktermék hozzáadásával (melyek épp ellenkezőleg, sokszor elhanyagolható mértékű nitrogéntartalommal, de magas szerves széntartalommal bírnak) javítható a C/N arány, és így a fermentációs alapanyag alkalmassá tehető a biogázfejlesztésre.

A kísérlet első lépéseként meghatároztam a kontroll, és mikrohullámú kezelésen átesett minták etanol fermentációs maradékainak anaerob biogázfermentációra gyakorolt hatásait, melyeket az 5.4-8. ábrán foglaltam össze. Az együtt emésztési kísérletekhez az SHF maradékot úgy adagoltam, hogy a kialakuló C/N arány mindkét minta esetében a szakirodalmi adatok alapján optimálisnak tekinthető 35:1 legyen a natív iszapfermentációs kísérleteknél alkalmazott mintatömegek megtartása mellett (Prasetyo és mtsi., 2017), valamint, hogy a két eltérő alapanyag-szuszpenzió közel azonos szárazanyag-tartalommal bírjon az összehasonlíthatóság érdekében. A felhasznált húsipari iszap azonos paraméterekkel rendelkezett, mint az 5.2-es fejezetben bemutatott kísérletek során; az analitikai paramétereit az 5.2-1. táblázat foglalja össze.

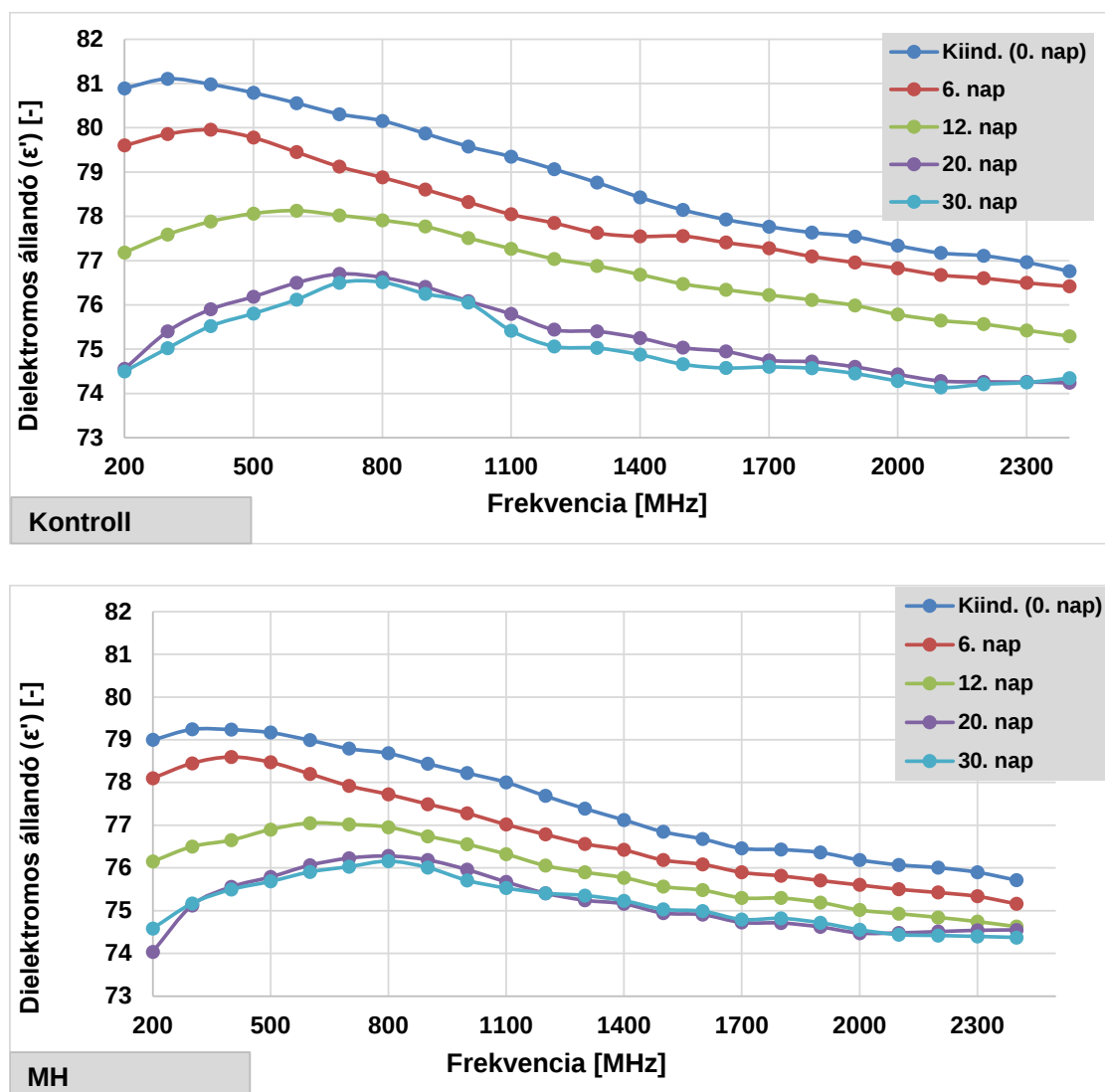
A rothasztási tesztek eredményei alapján megállapítható, hogy a mikrohullámmal előkezelt növényi melléktermékből származó etanolfermentációs-maradék ko-fermentációs folyamata során nemcsak a maximálisan elérhető biogázhozam volt szignifikánsan magasabb (268 cm^3 vs. 212 cm^3 , t -érték = $-12,42$, $t_{\text{krit}} = 2,776$, $\alpha = 0,05$), hanem a biogáz fajlagos termelődési üteme is észrevehető mértékben nőtt.



5.4-8. ábra – A kontroll és az MH kezelt minta SHF fermentációs maradékának, valamint húsipari iszap együtt emésztésének kumulatív biogázmennyiségei

Az anaerob fermentáció *lag* fázisa a kontrollminta esetében 6-7 nap körülinek adódott, míg az exponenciális szakasz összességében 17 napig tartott. Ezzel szemben az MH minta esetében a *lag* fázis hossza ebben a léptékben gyakorlatilag alig figyelhető meg (kb. 12-24 óra maximálisan), a *log* (vagy exponenciális) fázis hossza pedig elérte a 20 napot. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy bár a mikrohullámú kezelés hatására a növényi alapanyag lignocellulóz-rostjainak a szerkezete dezintegrálódott az enzimes cukrosítás folyamata előtt és ez magasabb mértékű cellulóz – cukor biokonverziót eredményezett (azaz a hasznosítható szervesanyag-tartalom az alapanyagban nagyobb arányban fogyatkozott meg), ennek ellenére ez az előkezelési lépés a fermentációs szilárd maradékban fennmaradó egyéb hasznosítható vegyületek magasabb koncentrációját idézte elő. Azt is fontos megemlíteni, hogy mivel természetesen sem az enzimes cukrosítás, sem az etanolfermentáció nem zajlott 100%-os biokonverziós hatékonysággal, jelentős mennyiségű hasznosítható szervesanyag maradt vissza az SHF maradékokban, ami még inkább indokolja ennek az utolsó –biogáz előállítási célzatú–hasznosítási lépcsőnek a szükségességét. Ezek a maradék szerves komponensek ráadásul magasabb biológiai hozzáférhetőséggel rendelkeztek az MH kezelt minta esetében az előkezelés okozta strukturális behatások és változások miatt, ami megmagyarázza a rövidebb *lag* fázist, és a magasabb biogáz-hozamot is (Li és mtsi., 2016) (Taqi és mtsi., 2020).

A dielektromos mérési technika ko-fermentációs folyamatokban történő alkalmazhatóságának igazolásához ennél a hasznosítási lépcsőnél is megvizsgáltam a fermentációs közegek folyadékfázisának dielektromos jellemzőit az együtt emésztési folyamat során. Az 5.4-9. ábra a kontroll és MH kezelt mintáknak a dielektromos állandó értékeit mutatja be a 200-2400 MHz-es frekvenciasávon.



5.4-9. ábra – A kontroll és az MH kezelt minta SHF fermentációs maradékának, valamint húsipari iszap együtt emésztése során meghatározott dielektromos állandók spektrumai ($t = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Az anaerob ko-fermentációra jellemző dielektromos spektrumok láthatóan nagymértékű koherenciát mutatnak az 5.2-es fejezetben tárgyalt, natív és előkezelt húsipari iszapok esetén meghatározott és bemutatott spektrumokkal. Mind a kontroll, mind a MH-kezelt minták esetében tapasztalható, hogy a dielektromos állandó értékei az

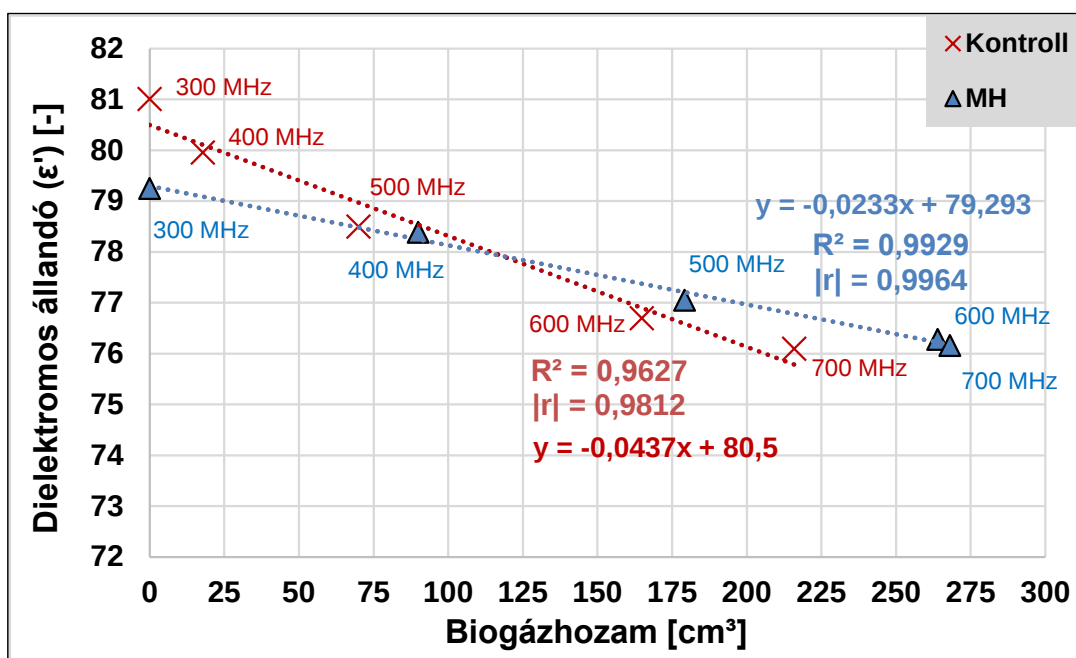
anaerob együtt emésztés előrehaladtával fokozatosan csökkennek, és a különbségek ennél a folyamatnál is az alacsonyabb frekvenciaértékeken a legszembetűnőbbek. Hasonlóképp, az adott mérési naphoz tartozó minták határfrekvenciái a folyamat előrehaladtával a magasabb frekvenciaértékek felé tolódnak el. A dielektromos állandó értékeiben tapasztalható különbségek akkor kezdenek megszűnni, amikor a ko-fermentáció a stacioner (állandósult) fázisba lép, mivel ebben a szakaszban már nem következnek be jelentős szerkezeti és (bio)kémiai változások – hasonlóan, mint az enzimes cukrosítási és etanolfermentációs folyamatoknál.

Megfigyelhető továbbá, hogy a dielektromos állandó értékei a mikrohullámú előkezelésen átesett minta esetében általánosságban alacsonyabbak, melynek oka lehet, hogy a szabad, felhasználható és oldott állapotú szerves vegyületek nagyobb koncentrációja a szabad víz megkötésével gyengítette a fermentációs közeg elektromágneses gerjeszthetőségét, így az kisebb mértékben reagált csak az elektromágneses térre. Ugyan a kezdetben is oldott szervesanyag-tartalom egy része nyilvánvalóan csökkent a biogáztermelődés során, egy szennyvíziszap-alapú fermentációs közeg esetében az iszappelyhek és EPS-ek dezintegrációja a biokémiai és mechanikus¹⁸ hatások miatt folyamatos és jelentős mértékű, amely viszont a különböző oldható és nem oldható komponensek koncentrációját növeli a folyadékfázisban (Huang és mtsi., 2022) (Myszograj és mtsi., 2023). Ezek a folyamatos és dinamikus változások az oldható szervesanyag-tartalomban a dielektromos állandó fokozatos csökkenését idézték elő a kísérleti eredmények alapján, ami egészen addig tartott, amíg maga az anaerob lebontási folyamat el nem érte az állandósult állapotot (vagyis tulajdonképpen ameddig az effektív biogáz-termelődés tartott).

Annak érdekében, hogy a termelődő biogáz-mennyiség és a fermentációs közeg dielektromos paramétereinek megváltozása közötti korrelációt a ko-fermentációs folyamat esetén is igazolni tudjam, a dielektromos állandó maximumértékei és a biogázhozam közötti függvénykapcsolatokat vizsgáltam¹⁹. Az illesztett lineáris függvényeket az 5.4-10. ábra szemlélteti mind a kontroll, mind az MH-kezelt minta esetében.

¹⁸ Jelen kísérlet esetében tulajdonképpen a folytonos kevertetés

¹⁹ Megjegyzendő, hogy ennél a hasznosítási lépésnél a folyamat dielektromos jellemzése közvetett módon történik, mivel a hatékonysági indikátor maga a biogázhozam, a dielektromos mérés viszont a folyékony fermentációs közegben történik



5.4-10. ábra – A határfrekvenciához tartozó $\epsilon'_{\max}$ értékek és a biogázhozam közötti korreláció a kontroll és MH-kezelt minta ko-fermentációs folyamatai során

Az eredményeim azt igazolják, hogy a biogázhozam, és ebből adódóan a fermentációs közeg fiziko-kémiai állapota szoros lineáris korrelációban áll annak dielektromos viselkedésével, függetlenül attól, hogy a kezeletlen minta ($r = 0,9812$, $R^2 = 0,9627$) vagy a mikrohullámú kezelésen átesett minta SHF maradékának ko-fermentációs folyamatáról van szó ($r = 0,9964$, $R^2 = 0,9929$). A függvények meredekségeinek különbségei egyértelműen a biogáztermelődés sebességének, valamint a *lag* és *log* fázisok eltérő hosszainak a következményei.

Ezek az eredmények és megfigyelések egyértelműen azt bizonyítják, hogy a dielektromos állandó megfelelő frekvencián vagy frekvenciasávban történő mérésével az alkalmazott kukoricacsutka-őrlemény, mint növényi melléktermék hasznosításának teljes ciklusa (enzimes cukrosítás, etanolfermentáció, valamint húsipari iszappal történő ko-fermentáció) nyomon követhető az általam vizsgált koncentráció- és hőmérsékletviszonyok, valamint fermentációs körülmények mellett, így a dielektromos paraméterek mérésén alapuló monitoring módszer nemcsak a szennyvíziszap, hanem egy tágabb körű biomassza-hasznosítási technológiai folyamatban is eredményesen használható eljárás.

Az 5.4.-as fejezethez kapcsolódó új tudományos eredmények, tézispontok:

T7) Megállapítottam, hogy az általam vizsgált komplex növényi biomassza-hasznosítási eljárásokban a lignocellulóz – redukáló cukor enzimkatalizált biokonverziós folyamat a 0-24300 g/L cukorvégtermék-tartományon, valamint a redukáló cukor - bioetanol biokonverziós folyamat a 0-0,5 V/V% etanol-koncentrációtartományon az egyes közegek 900 MHz-es frekvencián meghatározott dielektromos állandójának detektálásával egyaránt nyomon követhetőek.

T8) Megállapítottam, hogy 34,3 g/L teljes szervesanyag-tartalmú húsipari szennyvíziszap és növényi melléktermék SHF fermentációs maradékának ko-fermentációs folyamata a fermentációs közeg dielektromos állandójának 200-2400 MHz-es frekvenciaintervallumban történő megváltozásának elemzésével nyomon követhető a dielektromos állandók maximumértékeinek és az ezekhez tartozó frekvencia-eltolódás együttes elemzésével.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A globális népességnövekedés és az ipari tevékenységek folyamatos bővülése miatt egyre nagyobb mértékben terheljük hulladékkal a Földet. A hulladékkezelés mára az egyik legjelentősebb gazdasági és környezeti problémává vált, amit tovább súlyosbít a globálisan növekvő energiaigény is. A különböző hulladéktípusok ártalmatlanítása eltérő kezelési eljárásokat igényel, ami nagy terhet ró a gazdaság szereplőire és a kutatás-fejlesztési ágazatra is. Ugyanakkor fontos figyelembe venni és szem előtt tartani, hogy a hulladékfélések zöme jelentős mértékben tartalmaz olyan hasznosítható komponenseket, amelyek a megfelelő eljárásokkal értékes nyersanyagokká vagy energiahordozókká alakíthatók, csökkentve ezzel a hulladékok effektív mennyiségét is. Ezeknek az eljárásoknak a hatékonysága ugyanakkor nem mindig kielégítő mértékű, így mindenképpen meg kell találni azokat az anyag-előkezelési eljárásokat, amelyekkel például a biotranszformáción alapuló technológiák hatásfoka javítható. Emellett szükséges olyan nyomon követési eljárások kidolgozása is, amelyekkel az egyes előkezelési és hasznosítási folyamatok gyorsan, pontosan, megbízhatóan monitorozhatóak.

Munkám során két hulladéktípus – húsipari szennyvíziszap és növényi biomassza-melléktermék – hasznosítási lehetőségeit vizsgáltam.

A teljes doktori kutatásom pedig három fő részre tagolódott:

- húsipari iszap önálló és magnetit-nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú előkezelésének közvetlen és közvetett hatásainak vizsgálata és ezek dielektromos elemzése,
- növényi biomassza-melléktermék komplex, háromlépcsős hasznosítási folyamatának dielektromos nyomon követése, valamint
- natív és mikrohullámmal előkezelt iszapok biogázfermentációjának dielektromos és reológiai-tulajdonságokon alapuló monitoringja.

A húsipari szennyvíziszapon végzett mikrohullámú előkezelések két teljesítménylépcsőn (250 W és 500 W) és mágneses fém-oxid (magnetit) nanorészecskékkel kombinálva történtek, melyek közül valamennyi előkezelési módszer szignifikánsan növelte a minta vízzoldható kémiai oxigénigényét (SKOI) a kezeletlen kontrollmintához képest. A 250 W-os mikrohullámú kezelés és magnetit-nanorészecskék

együttes alkalmazása szignifikáns, 36%-os növekedést eredményezett az SKOI/TKOI értékében a kontrollmintához képest, ami több mint 25%-os hatékonyságnövekedést jelent az önállóan alkalmazott mikrohullámú kezeléssel szemben, amelynél a SKOI/TKOI értéke 8%-os volt. A kontrollminta effektív SKOI-értékeihez viszonyítva ($SKOI/SKOI_k$) a kombinált kezeléssel elért eredmény pedig több mint 2,2-szeres növekményt jelent.

A változások mértéke szoros korrelációt mutatott a minta dielektromos viselkedésével ($f = 500$ MHz), amelyet a dielektromos állandó és a veszteségi tényező mérésével vizsgáltam ($r = 0,9941$ és $0,9942$, valamint $R^2 = 0,9883$ és $0,9884$). Ez azt jelenti, hogy a folyadékfázisban az előkezelések hatására bekövetkező molekuláris változások közvetlen kapcsolatban állnak a dielektromos tulajdonságok megváltozásával, így ezek mérése lehetővé teszi az előkezelési eljárások hatásfokának gyors becslését, illetve előrejelzését.

A kombinált előkezelés által kiváltott magasabb fokú iszapdezinintegráció következtében megnövekedett oldott szervesanyag-tartalom az anaerob fermentáció biokonverziós hatásfokát is jelentősen javította. Míg a natív iszapminták esetében a maximális fajlagos biogázhozam $88,7 \text{ cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}$ volt, addig a kombinált kezeléssel átesett iszap esetében ez az érték $278 \text{ cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}$ volt, ami szignifikáns különbséget jelent. Emellett a kombinált előkezelés a keletkező biogáz minőségét is javította; a kontroll minta esetében a biogáz metántartalma 60%-os volt, míg a kezelt iszapmintáknál 69%-os, ami szignifikáns eltérést jelent. A magnetit-nanorészecskékkel és mikrohullámú energiaközléssel kombináltan kezelt iszapminták anaerob fermentációja esetében, ha a rothasztást megelőzően a kezelés céljából adagolt magnetit-részecskék eltávolításra kerültek a fermentációs közegből, a termelt biogáz fajlagos mennyisége 40%-kal kisebb volt, mint azon rendszereknél, amelyekben a magnetit-nanorészecskék a fermentáció alatt is jelen voltak a közegben. Ez alapján és korábbi szakirodalmi eredmények alapján igazolható, hogy a magnetitben található vas-oxidok jelenléte közvetetten hozzájárul a biogáztermelés fokozásához, vélhetően azért, hogy a metanogenezisben részt vevő metanogén baktériumok Fe^{2+} -függő hidrogenáz aktivitású enzimrendszerének működését fokozzák.

A natív és $2,5 \text{ W/cm}^3$ fajlagos mikrohullámú teljesítményen végzett mikrohullámú előkezeléssel átesett húsipari iszapminták anaerob rothasztása során a fermentációs közeg látszólagos viszkozitása folyamatosan és fokozatosan csökkent, ami arányos volt a

termelődött biogáz térfogatának növekedésével, így korrelációt mutatott a fermentáció különböző fázisaival (*lag*, *log* és *stacioner* fázisok). Ezek alapján megállapítható, hogy a húsipari iszap biogázfermentációja során a közeg reológiai tulajdonságainak meghatározásával detektálhatók az egyes fermentációs szakaszok. A fermentációs közeg dielektromos állandójának határfrekvencián mért maximumértékei az anaerob rothasztás előrehaladtával fokozatosan csökkentek a fermentáció 12. napjáig, amely az általam vizsgált kísérleti környezetben a *stacioner* fázis kezdete volt. Emellett a rendszer dielektromos állandó maximumához tartozó határfrekvencia-értékek a fermentáció előrehaladtával fokozatosan magasabb frekvenciák felé tolódtak el. Ezzel összhangban a dielektromos veszteségi tényező értékei is csökkentek a vizsgált frekvenciaintervallumon, és a veszteségi tényezőkhöz kapcsolódó dielektromos spektrumok meredek emelkedési szakaszainak kezdete is egyre magasabb frekvenciaértékeken volt detektálható. Mindezek alapján a fermentációs közegben jelentkező kémiai és fizikai változások, mint például az iszaprészeszkék és EPS-ek szétesése, a komponensek molekulatömegének változása, a folyadékfázis szervesanyag-tartalmának növekedése stb. a közeg dielektromos viselkedésének megváltozásában is mérhető módon megnyilvánultak, így ezen jellemzők 200-1200 MHz-es frekvenciaintervallumon történő meghatározása alkalmas a biogázfermentáció előrehaladásának nyomon követésére.

Az alkalmazott, kezeletlen és mikrohullámú előkezelésen átesett növényi melléktermék komplex hasznosítási folyamata során SHF-eljárást (térben és időben elkülönített enzimes hidrolízis és mikrobiális alkoholfermentáció) alkalmaztam, az etanolfermentációs lépés során keletkező szilárd fermentációs maradékot pedig húsipari iszappal keverve ko-fermentációnak vetettem alá biogáztermelési célzattal. A kukoricacsutka-őrlemény lignocellulóz-tartalmának cellulázokkal történő lebontása során a képződő glükóz mennyiségi megváltozása az enzimes reakció hatásfokának egyik legfontosabb közvetett indikátora. Az enzimes hidrolízis előrehaladtával, azaz a cukorkoncentráció növekedésével a minták dielektromos spektrumain a 900 MHz-es frekvenciaértéken a dielektromos állandónak lokális minimuma volt, melynek értéke a glükózkoncentráció növekedésével arányosan csökkent. A dielektromos állandó és a cukorkoncentráció között szoros korreláció volt megfigyelhető ($r = 0,987-0,989$). Az enzimes hidrolízist követő etanolfermentáció során az etil-alkohol koncentráció növekedésével, és ezzel párhuzamosan a glükózkoncentráció csökkenésével, a

dielektromos állandó lokális minimumértéke folyamatosan növekedett, és ebben az esetben is szoros korreláció volt megfigyelhető ($r = 0,989-0,997$).

A biogázhozam, mint a ko-fermentációs folyamat hatékonyságát jellemző közvetlen indikátorparaméter és a fermentációs közeg dielektromos viselkedésének megváltozása között szoros korrelációt állapítottam meg a kontroll és a kezelt minták esetében is ($r = 0,981-0,996$). Hasonlóan a húsipari iszap önálló rothasztási folyamatához, az együtt emésztés során is fokozatosan csökkent a dielektromos állandó maximumértéke, és a hozzá tartozó határfrekvencia magasabb frekvenciaértékek felé tolódott. Ebből adódóan a dielektromos állandó mérése indirekt módon információval szolgál az aktuális biogázhozamról, és ezáltal a ko-fermentációs folyamat állapotáról és hatásfokáról.

Összességében tehát a kutatási eredményeim igazolták, hogy a mikrohullámú energiaközlésen alapuló előkezelési eljárások mindkét felhasznált hulladék-alapanyag esetén számottevően tudták növelni a biotranszformációs folyamatok hatékonyságát. A dielektromos paraméterek megfelelő frekvencián történő meghatározásával, és ezen paraméterek, valamint az egyes hasznosítási folyamatokat közvetlenül jellemző hatékonyságindikátorok közötti korreláció megállapításával pedig mind az enzimes hidrolízis, mind a biogáz- és etanol célzatú fermentációs lépések nyomon követhetőek voltak. Ez alapján a dielektromos mérési módszer kitűnő alternatívát nyújthat az egyes környezetbiotechnológiai folyamatok monitorozásában a konvencionális analitikai eljárásokkal szemben, hiszen egy megbízhatóan, gyorsan, roncsolásmentes alkalmazható és pontos, konzekvens eredményeket nyújtó mérési eljárás. Ugyanakkor jövőbeli kutatások és kísérletek segítségével mindenképpen fontos volna tisztázni olyan, eddig megválaszolatlan kérdéseket, amelyek a folyamatok és azok nyomon követhetősége szempontjából jelentősnek tekinthetők – például molekuláris szinten is magyarázatot találni arra, hogy a mikrobiális anyagcserére milyen hatást fejtenek ki a mágneses vas-oxid-nanonérszecskek; mi az a küszöbérték, ami az alapvető dielektromos paramétereket még nem befolyásolja számottevően, valamint melyek azok az optimális mikrohullámú paraméterek, amelyekkel a legmagasabb biokonverziós hatásfokot lehet – energetikai szempontból is kedvezően – elérni. Mindemellett érdemes volna megvizsgálni más típusú fém-nanorészecskek alkalmazhatóságát, illetőleg a dielektromos analízis spektrumát szélesebb frekvenciasávra kiterjeszteni, hogy még pontosabb képet kaphassunk ezen rendszerek biokémiai és elektrodinamikai viselkedésének kapcsolatáról.

7. SUMMARY

With global population growth and the continued expansion of industrial activities, we are producing more and more waste on Earth. Waste management has become one of the most significant economic and environmental problems, worsened by the growing global demand for energy. The disposal of different types of waste requires different treatment processes, which places a heavy burden on economic and the R&D sector. At the same time, it is important to take into account and bear in mind that most waste types contain significant amounts of recoverable components that can be transformed into valuable raw materials or energy carriers through the right processes, thus reducing the effective volume of waste. However, the efficiency of these processes is not always satisfactory, and it is essential to find material treatment procedures that can improve the efficiency of biotransformation. It is also necessary to develop monitoring methods to ensure accurate and reliable monitoring of each pre-treatment and recovery process.

My doctoral thesis work investigated the utilization potential of two types of waste - meat industry sludge and plant biomass by-products - and my overall doctoral research was divided into three main parts: the investigation of the direct and indirect effects of microwave pre-treatment of meat-industry sludge standalone and combined with metal nanoparticles and their dielectric analysis; the dielectric monitoring of the complex three-step recovery process of plant biomass by-products, and the dielectric and rheological property-based monitoring of biogas fermentation of native and microwave pre-treated sludge.

Microwave (MW) pre-treatments of meat-industry sludge were performed at two power levels (250 W and 500 W) in combination with magnetic metal oxide (magnetite) nanoparticles (MNP), all of which significantly increased the soluble chemical oxygen demand (SCOD) of the sample compared to the untreated control sample. The magnitude of the changes showed a close correlation with the dielectric behavior of the sample ($f = 500$ MHz), as determined by measuring the dielectric constant and the loss factor ($r = 0.9941$ and 0.9942 , and $R^2 = 0.9883$ and 0.9884 , respectively). This implies that molecular changes in the liquid phase due to pretreatments are directly related to changes in dielectric properties, and thus their measurement allows the estimation of the efficiency of these pretreatment processes. In addition, the 250 W microwave treatment combined with magnetite nanoparticles significantly increased the organic matter content of the liquid phase, resulting in a 36% increase in the SCOD/TCOD-value compared to the

control sample. This resulted in an efficiency increase of more than 25% compared to the standalone microwave treatment, which had an 8% increase in SCOD/TCOD and a more than 2.2-fold increase in effective SKOI-values compared to the control sample.

The increased organic matter content of the soluble phase due to the higher degree of sludge disintegration induced by the combined pretreatment also significantly improved the bioconversion efficiency of the anaerobic fermentation. While the maximum specific biogas yield for the native sludge samples was $88.7 \text{ cm}^3/\text{gTCOD}_{\text{initial}}$, this value was $278 \text{ cm}^3/\text{gTCOD}_{\text{initial}}$ for the MW+MNP-treated sludge, which is a statistically significant difference. In addition, the combined pre-treatment also improved the quality of the biogas produced; the methane content of the biogas was 60% for the control sample and 69% for the treated sludge samples, which is also a significant difference. In the case of anaerobic digestion of sludge samples treated with magnetic iron-nanoparticles-combined microwave irradiation, when magnetite particles were removed from the digestion medium prior to biogas digestion, the specific amount of biogas produced was reduced by 40%. Based on this and previous literature results, the presence of iron oxides in magnetite can be shown to indirectly contribute to the enhancement of biogas production, presumably by enhancing the Fe^{2+} -dependent hydrogenase activity of the enzyme system of methanogenic bacteria involved in methanogenesis.

During the anaerobic biogas digestion of native and 2.5 W/cm^3 MW-treated meat-industry sludge, the apparent viscosity of the fermentation medium decreased continuously and gradually, which was proportional to the increase in the volume of biogas produced, thus showing a correlation with the different phases of fermentation (*lag*, *log* and stationary phases). These results suggest that the rheological properties of the medium during biogas fermentation of meat-industry sludge can be used to detect the different stages of fermentation to a certain extent. The maximum values of the dielectric constant of the fermentation medium measured at the cut-off frequency decreased gradually with the progress of anaerobic digestion until the 12th day of the fermentation, which was the beginning of the stationary phase in the experimental environment studied. In addition, the frequency values associated with the maximum of the dielectric constant of the fermentation medium shifted gradually towards higher frequencies as the fermentation progressed. In line with this, the values of the dielectric loss factor also decreased over the frequency interval studied, and the onset of steep slope phases of the

dielectric spectra associated with the loss factors was also detected at increasingly higher frequency values. This suggests that the molecular changes in the fermentation medium were measurable in terms of changes in the dielectric behavior of the medium, and that the determination of these characteristics at appropriate frequency values is suitable for monitoring the progress of biogas fermentation.

In the complex utilization process of the applied untreated and microwave pretreated plant by-product biomass, I used SHF (separate enzymatic hydrolysis and fermentation) and co-fermented the solid fermentation residue from the ethanol fermentation step with meat-industry sludge for biogas production. The quantitative change in the amount of glucose formed during the degradation of the lignocellulose content of corn cob residues by cellulases is one of the most important indirect indicators of the efficiency of the enzymatic reaction. As the enzymatic hydrolysis progressed, i.e. as the sugar concentration increased, the dielectric spectra of the samples showed a local minimum of the dielectric constant at 900 MHz, which decreased in value proportionally with increasing glucose concentration. A strong correlation between the dielectric constant and the sugar concentration was observed ($r = 0.987-0.989$). During ethanol fermentation following enzymatic hydrolysis, as the concentration of ethyl alcohol increased and the glucose concentration decreased, the local minimum value of the dielectric constant increased steadily, and a close correlation was also observed ($r = 0.989-0.997$).

A close correlation between biogas yield as a direct indicator parameter of the efficiency of the co-fermentation process and the change in dielectric behavior of the fermentation medium was found for both control and treated samples ($r = 0.981-0.996$). Similar to the independent biogas digestion process of meat-industry sludge, the maximum value of the dielectric constant during co-digestion gradually decreased and the associated cut-off frequency shifted towards higher frequency values. Hence, the measurement of the dielectric constant indirectly provides information on the actual measurable biogas yield and thus on the status and efficiency of the co-fermentation process.

In conclusion, I have succeeded in achieving the major objectives of my doctoral research by using the aforementioned experimental and mathematical-statistical methods. Pre-treatment processes based on microwave irradiation could significantly increase the

efficiency of biotransformation processes for both waste feedstocks used. By determining dielectric parameters at appropriate frequencies and establishing a correlation between these parameters and the efficiency indicators directly characterizing each recovery process, all the biotransformation studied could be monitored. On this basis, the dielectric measurement method can offer an excellent alternative to conventional analytical methods for monitoring certain biotechnological processes, as it is a reliable, fast, non-destructive and accurate measurement method that provides consistent results. However, future research and experiments would be important to clarify unanswered questions that are relevant for the processes and their traceability - for example, to find molecular explanations for the effects of magnetic iron oxide-nanoparticles on microbial metabolism; what is the threshold value that does not yet significantly affect the fundamental dielectric parameters, and what are the optimal microwave parameters to achieve the highest bioconversion efficiency, also energetically favourable. In addition, it would be worthwhile to investigate the applicability of other types of metal nanoparticles and to extend the spectrum of dielectric analysis to a wider frequency range in order to obtain a more accurate picture of the biochemical and electrodynamic behaviour of these systems.

8. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

T1) Megállapítottam, hogy a húsipari szennyvíziszapnál alkalmazott, önálló és magnetit részecskék adagolásával kombinált 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú kezelések által a folyadékfázisban előidézett szervesanyag-tartalom változását jellemző, kontrollmintához képest meghatározott vízdoldható kémiai oxigénigény logaritmusa ($\log \text{SKOI}/\text{SKOI}_k$), és a minta 500 MHz-en mért, kontrollmintához viszonyított dielektromos állandó és veszteségi tényező arányának logaritmusa ($\log \epsilon'/\epsilon'_k$ és $\log \epsilon''/\epsilon''_k$) között szoros korreláció van.

A húsipari szennyvíziszap alapanyagánál két különböző teljesítménylépcsőn (250 W és 500 W) alkalmazott önálló, 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú, és mágneses fém-oxid (magnetit) nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú előkezelések a minta vízdoldható kémiai oxigénigényét (SKOI) a kezetlen (kontroll) mintához képest - eltérő mértékben - megnövelték, a növekmény mértékének logaritmusa pedig szoros korrelációt mutat az adott minta dielektromos viselkedését leíró dielektromos állandó és veszteségi tényező ($f = 500$ MHz) kontrollmintához viszonyított logaritmikus megváltozásával ($r = 0,9941$ és $0,9942$, valamint $R^2 = 0,9883$ és $0,9884$). Mivel a logaritmussfüggvény kölcsönösen egyértelmű, ez azt jelenti, hogy a folyadékfázisban az egyes előkezelések hatására indukált molekuláris változások közvetlen kapcsolatban állnak a dielektromos viselkedés megváltozásával a vizsgált körülmények és peremfeltételek fennállása esetén ($0,05 < \log \text{SKOI}/\text{SKOI}_k < 0,35$; $-0,009 < \log \epsilon'/\epsilon'_k < 0$; $0 < \log \epsilon''/\epsilon''_k < 2,5$), vagyis a megfelelő dielektromos paraméterek mérésével az iszap-előkezelési eljárások hatásfoka megbecsülhető – függetlenül attól, hogy ezeket a molekuláris változásokat milyen előkezelési folyamat idézte elő.

A tézispont alapját képező közlemény: Jákói, Z.P., Hodúr, C. & Beszédes, S. Magnetic iron oxide nanoparticle enhanced microwave pretreatment for anaerobic digestion of meat industry sludge. Sci Rep 14, 10723 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61423-6> (D1, IF = 4,996, WoS-idézettség: 2)

T2) Kísérleti eredményekkel igazoltam, hogy húsipari szennyvíziszaphoz 5 mg/100 cm³ koncentrációban adagolt magnetit-nanorészecske és 250 W teljesítményű, 3 perc időtartamú 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú energiaközlés együttes alkalmazása estén a minta kontrollmintához képest meghatározott oldott fázisú szervesanyag-tartalmát jelző SKOI/SKOI_k arány több mint kétszeresére növelhető.

A húsipari iszapmintákon alkalmazott magnetit nanorészecske adagolással kombinált 250W-os teljesítményszinten 3 percre alkalmazott 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú kezelés a natív, előkezelésen át nem esett (kontroll) mintához képest a folyadékfázis szervesanyag-tartalmát szignifikáns mértékben tudta megnövelni, a teljes kémiai oxigénigény (TKOI) arányában mért, oldott fázisú kémiai oxigénigény (SKOI) értékében 36%-os, szignifikáns növekedés volt tapasztalható. Ez 27%-kal magasabb hatékonyságnövekedést jelent az önállóan alkalmazott, 250 W-os teljesítményű és 3 perces mikrohullámú kezeléshez képest (amelynél a kontrollmintához viszonyított $\Delta(\text{SKOI}/\text{TKOI})$ értéke csupán 8%-os volt). A kontrollminta SKOI-értékeihez képest (SKOI/SKOI_k) ez több, mint 2,2-szeres, szignifikáns növekedést jelent, vagyis az iszapminta eredeti, megközelítőleg 0,3-as SKOI/TKOI értéke közel 0,7-re javítható. A jelenség magyarázata mögött feltehetően a magnetitrészecskék, mint mikrohullámú abszorberek jelenléte által kialakított homogénebb termikus mező és az ezáltal indukált magasabb fokú iszapdeintegráció áll, ennek kétséget kizáró igazolására ugyanakkor további kísérletek lefolytatása szükséges.

A tézispont alapját képező közlemény: Jákói, Z.P., Hodúr, C. & Beszédes, S. Magnetic iron oxide nanoparticle enhanced microwave pretreatment for anaerobic digestion of meat industry sludge. Sci Rep 14, 10723 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61423-6> (D1, IF = 4,996, WoS-idézettség: 2)

T3) Megállapítottam, hogy a mágneses magnetit-nanorészecskék hozzáadásával és 250 W teljesítményű 3 perces 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú energiaközlés együttes alkalmazásával kezelt, 34,3 g/L szervesanyag-tartalmú húsipari iszap mezofil ($T = 38 \pm 0,5$ °C) hőmérséklettartományú rothasztása során az egységnyi kiindulási szervesanyagkoncentrációra normált fajlagos biogázhozam a kezeletlen iszapmintához képest több, mint háromszorosára növelhető, a biogáz metánkomponens-arányának javulása mellett.

A kombinált (magnetit-nanorészecske adagolást követő mikrohullámú energiaközlés) előkezelés által kiváltott magasabb fokú iszapdeintegáció hatására megnövekedett, oldott fázisba jutó szervesanyag-tartalom miatt az anaerob fermentáció biokonverziós hatásfoka is számottevően javult; míg a natív iszapmintánál a maximális fajlagos biogázhozam $88,7 \text{ cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}$ -nak adódott, addig ez az érték a kombinált kezelésen átesett iszap esetében $278 \text{ cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}$ volt, ami szignifikáns eltérés. Emellett a kombinált előkezelés alkalmazása a keletkező biogáz minőségét is javítani tudta; míg a kontroll minta esetében a biogáz metántartalma 60%-os, addig a kezelt iszapmintánál 69%-os volt, ami szignifikáns különbséget jelent.

A tézispont alapját képező közlemény: Jákói, Z.P., Hodúr, C. & Beszédes, S. Magnetic iron oxide nanoparticle enhanced microwave pretreatment for anaerobic digestion of meat industry sludge. Sci Rep 14, 10723 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61423-6> (D1, IF = 4,996, WoS-idézettség: 2)

T4) Kísérleti eredményekkel igazoltam, hogy a 34,3 g/L teljes szervesanyag-tartalmú húsipari eredetű iszap 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú előkezelésénél alkalmazott magnetit-nanorészecskéknél a teljes mezofil ($38 \pm 0,5^\circ \text{C}$) anaerob fermentációs folyamat során való folyamatos jelenléte a maximálisan kitermelhető biogáz mennyiségét közel 40%-kal javítani tudja.

A magnetit nanorészecskékkal és mikrohullámú besugárzással kombinált módon kezelt iszapminták anaerob fermentációjának esetében, amennyiben a rothasztást megelőzően a magnetit-részecskék maradéktalanul eltávolításra kerülnek a fermentációs közegből, a termelt biogáz fajlagos mennyisége 40%-kal, szignifikáns mértékben csökken (vö. $205 \text{ cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}$; $278 \text{ cm}^3/\text{gTKOI}_{\text{kezd}}$). Ez alapján a korábban már szakirodalmakban leírt, a vas jelenléte által a metanogenezisben részt vevő metanogén baktériumok Fe^{2+} -függő hidrogenáz aktivitású enzimrendszerében előidézett fokozott működés következményeként előidézett megnövekedett metántermelést leíró mechanizmus feltételezett működését húsipari iszap esetében is igazoltam.

A tézispont alapját képező közlemény: Jákói, Z.P., Hodúr, C. & Beszédes, S. Magnetic iron oxide nanoparticle enhanced microwave pretreatment for anaerobic digestion of meat industry sludge. Sci Rep 14, 10723 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61423-6> (D1, IF = 4,996, WoS-idézettség: 2)

T5) Megállapítottam, hogy mind a nyers, mind a 2450 MHz frekvenciájú mikrohullámú energiaközléssel kezelt, 51,4 g/L teljes szervesanyag-tartalmú húsipari iszap mezofil ($38\pm 0,5$ °C) anaerob rothasztása során a fermentációs közeg látszólagos viszkozitásának karakterisztikus csökkenési szakaszainak kezdete egy időbe esett a biogázfermentáció egyes szakaszainak (*lag*, *log*, *stacioner*) kezdetével.

A natív és előkezelésen átesett húsipari iszapminták anaerob rothasztása során a fermentációs közeg látszólagos viszkozítása folyamatosan csökkent, amely arányos volt és korrelációt mutatott a termelődött biogáz térfogatának növekedésével, s így a fermentációt jellemző *lag*, *log* és *stacioner* fázisokkal. Ezáltal megállapítható, hogy húsipari iszap biogázfermentációja során a közeg reológiai tulajdonságainak meghatározásával detektálhatóak az egyes fermentációs szakaszok.

A tézispont alapját képező közlemény: Jákói Z, Hodúr C, Beszédes S. Monitoring the Process of Anaerobic Digestion of Native and Microwave Pre-Treated Sludge by Dielectric and Rheological Measurements. Water. 2022; 14(8):1294. <https://doi.org/10.3390/w14081294> (Q1, IF=3, WoS-idézettség: 5)

T6) Mezofil hőmérséklettartományú ($T=38\pm 0,5$ °C) rothasztási kísérletek közben végzett dielektromos mérések alkalmazásával igazoltam, hogy 51,4 g/L teljes szervesanyag-tartalmú húsipari szennyvíziszapnál a fermentációs közeg dielektromos állandójának (82,75 – 77,02 tartományban) és veszteségi tényezőjének (0,01 – 9,88 tartományban) 200-2400 MHz mérési frekvenciaintervallumon való karakterisztikus megváltozása az anaerob fermentáció *stacioner* fázisának kezdetéig tart.

A fermentációs közeg dielektromos állandójának maximumértékei az alkalmazott húsipari szennyvíziszap anaerob rothasztásának előrehaladtával fokozatosan, arányosan csökkentek a fermentáció 12. napjáig, amely az általam vizsgált kísérleti környezetben a biogázfermentáció *stacioner* fázisának kezdete volt. Emellett a rendszer mérhető dielektromos állandójának maximumához tartozó diszkrét frekvenciaértékek a fermentáció előrehaladtával fokozatosan a magasabb frekvenci tartomány felé tolódott el. Ezzel összhangban a dielektromos veszteségi tényező értékei is a fermentáció előrehaladtával folyamatosan csökkentek a vizsgált frekvenciaintervallumon, az egyes mérési időpontokhoz tartozó, veszteségi tényezőkhöz kapcsolódó dielektromos spektrumok meredek emelkedési szakaszainak kezdete pedig egyre magasabb

frekvenciaértékeken volt detektálható. A kezelt és kezeletlen iszapminta esetén is a komplex dielektromos viselkedést leíró $\varepsilon'/\varepsilon''$ paraméter, valamint a kumulált biogáztérfogat közötti korreláció mértéke magas volt ($R^2 = 0,977 - 0,9866$, $r = 0,9884 - 0,9933$). Mindezek alapján a fermentációs közegben jelentkező molekuláris változások a közeg dielektromos viselkedésének megváltozásában is – mérhető módon – megnyilvánultak, így ezen jellemzők megfelelő frekvenciaértékeken történő meghatározása alkalmas a biogázfermentáció előrehaladásnak nyomon követésére.

A tézispont alapját képező közlemény: Jákói Z, Hodúr C, Beszédes S. Monitoring the Process of Anaerobic Digestion of Native and Microwave Pre-Treated Sludge by Dielectric and Rheological Measurements. Water. 2022; 14(8):1294. <https://doi.org/10.3390/w14081294> (Q1, IF=3, WoS-idézettség: 5)

T7) Megállapítottam, hogy az általam vizsgált komplex növényi biomassza-hasznosítási eljárásokban a lignocellulóz – redukáló cukor enzimkatalizált biokonverziós folyamat a 0-24300 g/L cukorvégtermék-tartományon, valamint a redukáló cukor - bioetanol biokonverziós folyamat a 0-0,5 V/V% etanol-koncentrációtartományon az egyes közegek 900 MHz-es frekvencián meghatározott dielektromos állandójának detektálásával egyaránt nyomon követhetőek.

Az alkalmazott, kezeletlen és mikrohullámmal előkezelt növényi melléktermék lignocellulóz-tartalmának cellulázokkal történő lebontása során képződő redukáló cukrok mennyiségi megváltozása az enzimes reakció hatásfokának egyik legfontosabb közvetett indikátora. Az enzimes hidrolízis előrehaladtával, vagyis a cukorkoncentráció növekedésével a mintákat jellemző dielektromos spektrumokon a 900 MHz-es frekvenciaértéken a dielektromos állandónak lokális minimuma adódott, melynek effektív értéke a glükóz-koncentráció növekedésével arányosan csökkent. A 900 MHz-en meghatározott dielektromos állandó, valamint a mindenkor cukorkoncentráció értékei között szoros korreláció mutatkozott ($r = 0,987-0,989$, $R^2 = 0,9736-0,9781$). A hidrolízist követő etanolfermentáció során az etil-alkohol koncentráció növekedésével (és ezzel arányosan a glükóz-koncentráció csökkenésével) ezen a diszkrét frekvenciaértéken mérhető dielektromos állandó lokális minimumértéke folyamatosan növekedett; a kettő paraméter közötti korreláció pedig ebben az esetben is szoros volt mindkét mintatípus esetén ($r = 0,989-0,997$, $R^2 = 0,979-0,993$).

A tézispont alapját képező közlemény: Jákói ZP, Lemmer B, Dobozi R, Hodúr C, Beszédes S. Using Dielectric Constant Measurement to Monitor Ethanol Fermentation and Anaerobic Co-Digestion of Lignocellulosic Biomass. Fermentation. 2023; 9(10):902. <https://doi.org/10.3390/fermentation9100902> (Q2, IF=3,3, WoS-idézettség: 2)

T8) Megállapítottam, hogy 34,3 g/L teljes szervesanyag-tartalmú húsipari szennyvíziszap és növényi melléktermék SHF fermentációs maradékának ko-fermentációs folyamata a fermentációs közeg dielektromos állandójának 200-2400 MHz-es frekvenciaintervallumban történő megváltozásának elemzésével nyomon követhető a dielektromos állandók maximumértékeinek és az ezekhez tartozó frekvencia-eltolódás együttes elemzésével.

A biogázhozam, mint a ko-fermentációs folyamat hatékonyságát jellemző direkt indikátorparaméter és a fermentációs közeg dielektromos viselkedésének megváltozása között szoros korrelációt állapítottam meg a kontroll és a kezelt minták esetén is ($r = 0,981-0,996$, $R^2 = 0,963-0,993$). Az együtt emésztés során fokozatosan csökkent a dielektromos állandó maximumértéke, az ehhez tartozó határfrekvencia pedig a magasabb frekvenciaértékek felé arányosan tolódott. Ebből adódóan a dielektromos állandó mérése indirekt módon információval szolgál az aktuálisan mérhető biogázhozamról, és ezáltal a ko-fermentációs folyamat állapotáról, hatásfokáról is.

A tézispont alapját képező közlemény Jákói ZP, Lemmer B, Dobozi R, Hodúr C, Beszédes S. Using Dielectric Constant Measurement to Monitor Ethanol Fermentation and Anaerobic Co-Digestion of Lignocellulosic Biomass. Fermentation. 2023; 9(10):902. <https://doi.org/10.3390/fermentation9100902> Q2, IF=3,3, WoS-idézettség: 2)

9. IRODALOMJEGYZÉK

1. Abidin, Z. Z., Omar, F. N., & Biak, D. R. A. (2014). Dielectric Characterization of Ethanol and Sugar Aqueous Solutions for Potential Halal Authentication. *Int. J. Microw. Opt. Technol.*, 9, 39-43.
2. Ahn, J. H., Shin, S. G., & Hwang, S. (2009). Effect of microwave irradiation on the disintegration and acidogenesis of municipal secondary sludge. *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 145-150.
3. Ajao, O., Marinova, M., Savadogo, O., & Paris, J. (2018). Hemicellulose based integrated forest biorefineries: Implementation strategies. *Industrial Crops and Products*, 126, 250-260.
4. Alqaralleh, R. M., Kennedy, K., & Delatolla, R. (2020). Molecular weight distribution of pretreated thickened waste activated sludge and fat, oil, and grease. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 13227-13236.
5. Antunes, E., Jacob, M. V., Brodie, G., & Schneider, P. A. (2018). Microwave pyrolysis of sewage biosolids: dielectric properties, microwave susceptor role and its impact on biochar properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 93-100.
6. Aresta, M., Narracci, M., & Tommasi, I. (2003). Influence of iron, nickel and cobalt on biogas production during the anaerobic fermentation of fresh residual biomass. *Chemistry and Ecology*, 19(6), 451-459.
7. Asina, F. N. U., Brzonova, I., Kozliak, E., Kubátová, A., & Ji, Y. (2017). Microbial treatment of industrial lignin: Successes, problems and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 1179-1205.
8. Augustine, R., Raman, S., & Rydberg, A. (2014). Relative permittivity measurements of Et-OH and Mt-OH mixtures for calibration standards in 1–15 GHz range. *Electronics letters*, 50(5), 358-359.
9. Bakam Nguenouho, O. S., Chevalier, A., Potelon, B., Benedicto, J., & Quendo, C. (2022). Dielectric characterization and modelling of aqueous solutions involving sodium chloride and sucrose and application to the design of a bi-parameter RF-sensor. *Scientific Reports*, 12(1), 7209.
10. Bayu, A., Abudula, A., & Guan, G. (2019). Reaction pathways and selectivity in chemo-catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to high-value chemicals: A review. *Fuel Processing Technology*, 196, 106162.
11. Beszédes, S., Jákói, Z., Lemmer, B., & Hodúr, C. (2018). Enhanced biodegradability of dairy sludge by microwave assisted alkaline and acidic pre-treatments. *Review on agriculture and rural development*, 7(1-2), 92-97.
12. Beszédes, S., László, Z., Szabó, G., & Hodúr, C. (2011). Effects of microwave pretreatments on the anaerobic digestion of food industrial sewage sludge. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(3), 486-492.
13. Bobowski, J. S., Johnson, T., & Eskicioglu, C. (2020). Permittivity of waste-activated sludge by an open-ended coaxial line. *arXiv preprint arXiv:2008.01210*.
14. Brethauer, S., & Studer, M. H. (2015). Biochemical conversion processes of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals—a review. *Chimia*, 69(10), 572-572.

15. Brodie, G., Destefani, R., Schneider, P. A., Airey, L., & Jacob, M. V. (2014). Dielectric properties of sewage biosolids: measurement and modeling. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 48(3), 147-157.
16. Buchner, R., Barthel, J., & Stauber, J. (1999). The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C. *Chemical Physics Letters*, 306(1-2), 57-63.
17. Budiyo, B., Matin, H. H. A., Yasmin, I. Y., & Priogo, I. S. (2023). Effect of pretreatment and C/N ratio in anaerobic digestion on biogas production from coffee grounds and rice husk mixtures. *International Journal of Renewable Energy Development*, 12(1), 209.
18. Burman, N. W., Sheridan, C. M., & Harding, K. G. (2019). Lignocellulosic bioethanol production from grasses pre-treated with acid mine drainage: Modeling and comparison of SHF and SSF. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100299.
19. Campos, J. L., Otero, L., Franco, A., Mosquera-Corral, A., & Roca, E. (2009). Ozonation strategies to reduce sludge production of a seafood industry WWTP. *Bioresource Technology*, 100(3), 1069-1073.
20. Chakraborty, S., Das, C., Saha, R., Das, A., Bera, N. K., Chattopadhyay, D., ... & Chattopadhyay, S. (2015). Investigating the quasi-oscillatory behavior of electrical parameters with the concentration of D-glucose in aqueous solution. *Journal of Electrical Bioimpedance*, 6(1), 10-17.
21. Chang, C. J., Tyagi, V. K., & Lo, S. L. (2011). Effects of microwave and alkali induced pretreatment on sludge solubilization and subsequent aerobic digestion. *Bioresource Technology*, 102(17), 7633-7640.
22. Chen, X., Yang, J., Shen, M., Chen, Y., Yu, Q., & Xie, J. (2022). Structure, function and advance application of microwave-treated polysaccharide: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 123, 198-209.
23. Cheng, Y., & Li, H. (2015). Rheological behavior of sewage sludge with high solid content. *Water Science and Technology*, 71(11), 1686-1693.
24. Cieřlik, B. M., Namieřnik, J., & Konieczka, P. (2015). Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *Journal of cleaner production*, 90, 1-15.
25. Coelho, N. M. G., Droste, R. L., & Kennedy, K. J. (2014). Microwave effects on soluble substrate and thermophilic digestibility of activated sludge. *Water Environment Research*, 86(3), 210-222.
26. Coffey, W. T. (2004). Dielectric relaxation: an overview. *Journal of molecular liquids*, 114(1-3), 5-25.
27. Crane, C. A., Pantoya, M. L., Weeks, B. L., & Saed, M. (2014). The effects of particle size on microwave heating of metal and metal oxide powders. *Powder technology*, 256, 113-117.
28. Cui, J. Y., Zhang, N., & Jiang, J. C. (2022). Effects of microwave-assisted liquid hot water pretreatment on chemical composition and structure of moso bamboo. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9, 821982.
29. Dareioti, M. A., Tsigkou, K., Vavouraki, A. I., & Kornaros, M. (2022). Hydrogen and methane production from anaerobic Co-digestion of sorghum and cow manure: effect of pH and hydraulic retention time. *Fermentation*, 8(7), 304.
30. Demianchuk, B., Guliev, S., Ugol'nikov, A., Kliat, Y., & Kosenko, A. (2022). Development of microwave technology of selective heating the components of

- heterogeneous media. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(5), 115.
31. Deng, Y., Bai, X., Abdelsayed, V., Shekhawat, D., Muley, P. D., Karpe, S., ... & Vesper, G. (2021). Microwave-assisted conversion of methane over H-(Fe)-ZSM-5: Evidence for formation of hot metal sites. *Chemical Engineering Journal*, 420, 129670.
 32. Devos, R. J. B., & Colla, L. M. (2022). Simultaneous saccharification and fermentation to obtain bioethanol: A bibliometric and systematic study. *Bioresource Technology Reports*, 17, 100924.
 33. Di Mare, M., & Ouellet-Plamondon, C. (2022). The effect of composition on the dielectric properties of alkali activated materials: a next generation dielectric ceramic. *Materials Today Communications*, 32, 104087.
 34. Dirksen, C., & Dasberg, S. (1993). Improved calibration of time domain reflectometry soil water content measurements. *Soil Science Society of America Journal*, 57(3), 660-667.
 35. Dobre, P., Nicolae, F., & Matei, F. (2014). Main factors affecting biogas production-an overview. *Romanian Biotechnological Letters*, 19(3), 9283-9296.
 36. Doğan, I., & Sanin, F. D. (2009). Alkaline solubilization and microwave irradiation as a combined sludge disintegration and minimization method. *Water Research*, 43(8), 2139-2148.
 37. Elalami, D., Carrere, H., Monlau, F., Abdelouahdi, K., Oukarroum, A., & Barakat, A. (2019). Pretreatment and co-digestion of wastewater sludge for biogas production: Recent research advances and trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114, 109287.
 38. Eswari, P., Kavitha, S., Kaliappan, S., Yeom, I. T., & Banu, J. R. (2016). Enhancement of sludge anaerobic biodegradability by combined microwave-H₂O₂ pretreatment in acidic conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 13467-13479.
 39. Ethaib, S., Omar, R., Kamal, S. M., & Biak, D. A. (2015). Microwave-assisted pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. *Journal of Engineering Science and Technology*, 10, 97-109.
 40. Fallahi, A., Hashemizadeh, S., & Kuster, N. (2021). On the dielectric measurement of thin layers using open-ended coaxial probes. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 70, 1-8.
 41. Gazliya, N., & Aparna, K. (2021). Microwave-assisted alkaline delignification of banana peduncle. *Journal of Natural Fibers*, 18(5), 664-673.
 42. Ge, X., Chang, C., Zhang, L., Cui, S., Luo, X., Hu, S., ... & Li, Y. (2018). Conversion of lignocellulosic biomass into platform chemicals for biobased polyurethane application. In *Advances in bioenergy* (Vol. 3, pp. 161-213). Elsevier.
 43. Géczi, G., & Sembery, P. (2005). Mikrohullám az élelmiszeriparban. *Áram és technológia*, 3, 19-21.
 44. Géczi, G., Horváth, M., Kaszab, T., & Alemany, G. G. (2013). No Major Differences Found between the Effects of Microwave-Based and Conventional Heat.

45. Guo, W. Q., Yang, S. S., Xiang, W. S., Wang, X. J., & Ren, N. Q. (2013). Minimization of excess sludge production by in-situ activated sludge treatment processes—A comprehensive review. *Biotechnology advances*, 31(8), 1386-1396.
46. Hashem, M., Alamri, S. A., Asseri, T. A., Mostafa, Y. S., Lyberatos, G., & Ntaikou, I. (2021). On the optimization of fermentation conditions for enhanced bioethanol yields from starchy biowaste via yeast co-cultures. *Sustainability*, 13(4), 1890.
47. Hermiati, E., Laksana, R. P. B., Fatriasari, W., Kholida, L. N., Thontowi, A., Yopi, ... & Watanabe, T. (2020). Microwave-assisted acid pretreatment for enhancing enzymatic saccharification of sugarcane trash. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-18.
48. Hernández Pérez, R., Salgado Delgado, R., Olarte Paredes, A., Salgado Delgado, A., García Hernández, E., Medrano Valis, A., & Martínez Candia, F. (2022). Comparing acid and enzymatic hydrolysis methods for cellulose nanocrystals (CNCs) obtention from agroindustrial rice husk waste. *Journal of Nanotechnology*, 2022(1), 5882113.
49. Hong, S. M., Park, J. K., Teeradej, N., Lee, Y. O., Cho, Y. K., & Park, C. H. (2006). Pretreatment of sludge with microwaves for pathogen destruction and improved anaerobic digestion performance. *Water Environment Research*, 78(1), 76-83.
50. Huang, L., Jin, Y., Zhou, D., Liu, L., Huang, S., Zhao, Y., & Chen, Y. (2022). A review of the role of extracellular polymeric substances (EPS) in wastewater treatment systems. *International journal of environmental research and public health*, 19(19), 12191.
51. Huray, P. G. (2009). Maxwell's equations. John Wiley & Sons.
52. Ibro, M. K., Ancha, V. R., & Lemma, D. B. (2022). Impacts of anaerobic co-digestion on different influencing parameters: a critical review. *Sustainability*, 14(15), 9387.
53. Ikumi, D. S., Harding, T. H., & Ekama, G. A. (2014). Biodegradability of wastewater and activated sludge organics in anaerobic digestion. *Water research*, 56, 267-279.
54. Illés, E., & Tombácz, E. (2006). The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 295(1), 115-123.
55. Illés, E., Szekeres, M., Tóth, I. Y., Szabó, Á., Iván, B., Turcu, R., ... & Tombácz, E. (2018). Multifunctional PEG-carboxylate copolymer coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles for biomedical application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 710-720.
56. IRENA, FAO. (2021). Renewable energy for agri-food systems: Towards the Sustainable Development Goals and the Paris Agreement.
57. Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., & Kalaskar, M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of drug delivery science and technology*, 53, 101174.
58. Jákói, Z., Hodúr, C., László, Z., & Beszédes, S. (2018). Detection of the efficiency of microwave-oxidation process for meat industry wastewater by dielectric measurement. *Water Science and Technology*, 78(10), 2141-2148.

59. Jákói, Z., Lemmer, B., Hodúr, C., & Beszédes, S. (2021). Microwave and ultrasound based methods in sludge treatment: A review. *Applied Sciences*, 11(15), 7067.
60. Jiang, L., Shen, Q., Zhang, Q., Zeng, Y., Wang, W., Mao, Y., & Ji, F. (2021). Microwave-alkali treatment with water elutriation to enhance waste activated sludge solubilization for carbon sources and nutrients recovery. *Chemical Engineering Journal*, 421, 129727.
61. Jie, X., Li, W., Slocombe, D., Gao, Y., Banerjee, I., Gonzalez-Cortes, S., ... & Edwards, P. (2020). Microwave-initiated catalytic deconstruction of plastic waste into hydrogen and high-value carbons. *Nature catalysis*, 3(11), 902-912.
62. Jozef, M., & Piotr, T. (2012). Effect of external electric field upon charge distribution, energy and dipole moment of selected monosaccharide molecules. *Natural Science*, 2012.
63. Kalloum, S., Bouabdessalem, H., Touzi, A., Iddou, A., & Ouali, M. S. (2011). Biogas production from the sludge of the municipal wastewater treatment plant of Adrar city (southwest of Algeria). *Biomass and bioenergy*, 35(7), 2554-2560.
64. Kasinath, A., Fudala-Ksiazek, S., Szopinska, M., Bylinski, H., Artichowicz, W., Remiszewska-Skwarek, A., & Luczkiewicz, A. (2021). Biomass in biogas production: Pretreatment and codigestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 150, 111509.
65. Khan, M. T., & Ali, S. M. (2012). A brief review of measuring techniques for characterization of dielectric materials. *International Journal of Information Technology and Electrical Engineering*, 1(1), 1-5.
66. Korzenszky, P., Sembery, P., & Géczi, G. (2013). Microwave milk pasteurization without food safety risk. *Slovak Journal of Food Sciences/Potravinarstvo*, 7(1).
67. Kostas, E. T., Beneroso, D., & Robinson, J. P. (2017). The application of microwave heating in bioenergy: A review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 12-27.
68. Kregiel, D., Berlowska, J., & Szubzda, B. (2012). Novel permittivity test for determination of yeast surface charge and flocculation abilities. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 39(12), 1881-1886.
69. Krupka, J. (2006). Frequency domain complex permittivity measurements at microwave frequencies. *Measurement Science and Technology*, 17(6), R55.
70. Kuittinen, S., Hietaharju, J., Kupiainen, L., Hassan, M. K., Yang, M., Kaipainen, E., ... & Pappinen, A. (2021). Bioethanol production from short rotation *S. schwerinii* E. Wolf is carbon neutral with utilization of waste-based organic fertilizer and process carbon dioxide capture. *Journal of Cleaner Production*, 293, 126088.
71. Kumar, V., Yadav, S. K., Kumar, J., & Ahluwalia, V. (2020). A critical review on current strategies and trends employed for removal of inhibitors and toxic materials generated during biomass pretreatment. *Bioresource technology*, 299, 122633.
72. Kunatsa, T., & Xia, X. (2022). A review on anaerobic digestion with focus on the role of biomass co-digestion, modelling and optimisation on biogas production and enhancement. *Bioresource technology*, 344, 126311.

73. Kung, Y., & Drennan, C. L. (2011). A role for nickel–iron cofactors in biological carbon monoxide and carbon dioxide utilization. *Current opinion in chemical biology*, 15(2), 276-283.
74. Ladha-Sabur, A., Bakalis, S., Fryer, P. J., & Lopez-Quiroga, E. (2019). Mapping energy consumption in food manufacturing. *Trends in food science & technology*, 86, 270-280.
75. Li, H., Qu, Y., Yang, Y., Chang, S., & Xu, J. (2016). Microwave irradiation—A green and efficient way to pretreat biomass. *Bioresource technology*, 199, 34-41.
76. Li, X., Guo, S., Peng, Y., He, Y., Wang, S., Li, L., & Zhao, M. (2018). Anaerobic digestion using ultrasound as pretreatment approach: Changes in waste activated sludge, anaerobic digestion performances and digestive microbial populations. *Biochemical Engineering Journal*, 139, 139-145.
77. Li, X., Peng, Y., He, Y., Jia, F., Wang, S., & Guo, S. (2016). Applying low frequency ultrasound on different biological nitrogen activated sludge types: An analysis of particle size reduction, soluble chemical oxygen demand (SCOD) and ammonia release. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 112, 42-50.
78. Li, Y., Chen, Y., & Wu, J. (2019). Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. *Applied energy*, 240, 120-137.
79. Liang, Y., Ma, M., Zhang, F., Liu, F., Liu, Z., Wang, D., & Li, Y. (2019). An LC wireless microfluidic sensor based on low temperature co-fired ceramic (LTCC) technology. *Sensors*, 19(5), 1189.
80. Liao, X., Raghavan, V. G. S., Meda, V., & Yaylayan, V. A. (2001). Dielectric properties of supersaturated α -D-glucose aqueous solutions at 2450 MHz. *Journal of microwave power and electromagnetic energy*, 36(3), 131-138.
81. Lievonen, S. M., & Roos, Y. H. (2003). Comparison of dielectric properties and non-enzymatic browning kinetics around glass transition. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 4(3), 297-305.
82. Likharev, K. K. (2018). Electromagnetic wave propagation. In *Classical Electrodynamics: Lecture notes* (pp. 7-1-7-79). IOP Publishing.
83. Liu, J., Wei, Y., Li, K., Tong, J., Wang, Y., & Jia, R. (2016a). Microwave-acid pretreatment: a potential process for enhancing sludge dewaterability. *Water research*, 90, 225-234.
84. Liu, J., Yu, D., Zhang, J., Yang, M., Wang, Y., Wei, Y., & Tong, J. (2016b). Rheological properties of sewage sludge during enhanced anaerobic digestion with microwave-H₂O₂ pretreatment. *Water research*, 98, 98-108.
85. Lopez, J., Moreau, A., Gil, J. A., van der Graaf, J. H. J. M., van Lier, J. B., & Ratkovich, N. (2015). MBR activated sludge viscosity measurement using the Delft filtration characterization method. *Journal of Water Process Engineering*, 5, 35-41.
86. Loureiro, F. G., Eusébio, A., & Marques, I. P. (2021). Energy recovery from food industry sludge through anaerobic digestion. *Chemical Engineering Transactions*, 87, 481-486.
87. Luostarinen, S., Luste, S., & Sillanpää, M. (2009). Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant. *Bioresource technology*, 100(1), 79-85.
88. Malovanyy, M., Voytovych, I., Mukha, O., Zhuk, V., Tymchuk, I., & Soloviy, C. (2022). Potential of the Co-Digestion of the Sewage Sludge and Plant Biomass on

- the Example of Lviv WWTP. *Ecological Engineering & Environmental Technology*, 23.
89. Meda, V., Orsat, V., & Raghavan, V. (2017). Microwave heating and the dielectric properties of foods. In *The microwave processing of foods* (pp. 23-43). Woodhead Publishing.
90. Meng, L., Li, W., Zhang, S., Zhang, X., Zhao, Y., & Chen, L. (2021). Improving sewage sludge compost process and quality by carbon sources addition. *Scientific Reports*, 11(1), 1319.
91. Miryahaei, S., Olinga, K., Muthalib, F. A., Das, T., Ab Aziz, M. S., Othman, M., ... & Eshtiaghi, N. (2019). Impact of rheological properties of substrate on anaerobic digestion and digestate dewaterability: New insights through rheological and physico-chemical interaction. *Water research*, 150, 56-67.
92. Mortadi, A., Chahid, E. G., Nasrellah, H., Cherkaoui, O., & El Moznine, R. (2019). Dielectric and electric properties as a tool to investigate the coagulation mechanism during sludge treatment. *Environmental technology*, 40(1), 72-85.
93. Muh, E., Tabet, F., & Amara, S. (2021). Biomass conversion to fuels and value-added chemicals: a comprehensive review of the thermochemical processes. *Current Alternative Energy*, 4(1), 3-25.
94. Myszograj, S., & Fluciennik-Koropczuk, E. (2023). Thermal disintegration of sewage sludge as a method of improving the biogas potential. *Energies*, 16(1), 559.
95. Nguyen, V. K., Chaudhary, D. K., Dahal, R. H., Trinh, N. H., Kim, J., Chang, S. W., ... & Nguyen, D. D. (2021). Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Fuel*, 285, 119105.
96. Odirile, P. T., Marumoloa, P. M., Manali, A., & Gikas, P. (2021). Anaerobic digestion for biogas production from municipal sewage sludge: A comparative study between fine mesh sieved primary sludge and sedimented primary sludge. *Water*, 13(24), 3532.
97. Ohki, Y. (2022). Broadband complex permittivity and electric modulus spectra for dielectric materials research. *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 17(7), 958-972.
98. Pampillón-González, L., & Canepa, J. R. L. (2017). Biomass as an alternative for gas production. *Advances in natural gas emerging technologies*.
99. Peters, J. W. (1999). Structure and mechanism of iron-only hydrogenases. *Current opinion in structural biology*, 9(6), 670-676.
100. Prasetyo, T., Sumardiono, S., Aji, H. A., & Pratama, A. Y. (2017). Effect of C/N ratio and pH on biogas production from industrial cassava starch wastewater through anaerobic process. *Advanced Science Letters*, 23(6), 5810-5814.
101. Putro, J. N., Soetaredjo, F. E., Lin, S. Y., Ju, Y. H., & Ismadji, S. (2016). Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals. *RSC advances*, 6(52), 46834-46852.
102. Qin, M., Zhang, L., & Wu, H. (2022). Dielectric loss mechanism in electromagnetic wave absorbing materials. *Advanced Science*, 9(10), 2105553.
103. Qiu, D., Kumar, M., Ragsdale, S. W., & Spiro, T. G. (1994). Nature's carbonylation catalyst: Raman spectroscopic evidence that carbon monoxide binds to iron, not nickel, in CO dehydrogenase. *Science*, 264(5160), 817-819.

104. Quan, B., Liang, X., Ji, G., Cheng, Y., Liu, W., Ma, J., ... & Xu, G. (2017). Dielectric polarization in electromagnetic wave absorption: review and perspective. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 1065-1075.
105. Raboni, M., Torretta, V., & Urbini, G. (2013). Influence of strong diurnal variations in sewage quality on the performance of biological denitrification in small community wastewater treatment plants (WWTPs). *Sustainability*, 5(9), 3679-3689.
106. Ralph, J., Lapierre, C., & Boerjan, W. (2019). Lignin structure and its engineering. *Current opinion in biotechnology*, 56, 240-249.
107. Ramaraj, R., & Dussadee, N. (2015). Biological purification processes for biogas using algae cultures: a review. *International Journal of Sustainable and Green Energy*, 4(1), 20-32.
108. Ramiro, Irastorza (2010). System Identification. Application to in vitro assessment of bone quality in human trabecular tissue. *Doktori értekezés.* (10.13140/RG.2.1.4061.9764).
109. Rao, B., Su, J., Xu, S., Pang, H., Xu, P., Zhang, Y., ... & Tu, H. (2022). Thermal and non-thermal mechanism of microwave irradiation on moisture content reduction of municipal sludge. *Water Research*, 226, 119231.
110. Riek, C., Seletskiy, D. V., Moskalenko, A. S., Schmidt, J. F., Krauspe, P., Eckart, S., ... & Leitenstorfer, A. (2015). Direct sampling of electric-field vacuum fluctuations. *Science*, 350(6259), 420-423.
111. Ríos-González, L. J., Medina-Morales, M. A., Rodríguez-De la Garza, J. A., Romero-Galarza, A., Medina, D. D., & Morales-Martínez, T. K. (2021). Comparison of dilute acid pretreatment of agave assisted by microwave versus ultrasound to enhance enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, 319, 124099.
112. Sahota, S., Shah, G., Ghosh, P., Kapoor, R., Sengupta, S., Singh, P., Vijay, V., Sahay, A., Vijay, V. K., & Thakur, I. S. (2018). Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. *Bioresource Technology Reports*, 1, 79–88.
113. Salas, W. A., Ranson, J. K., Rock, B. N., & Smith, K. T. (1994). Temporal and spatial variations in dielectric constant and water status of dominant forest species from New England. *Remote sensing of environment*, 47(2), 109-119.
114. Saqib, A. A. N., & Whitney, P. J. (2011). Differential behaviour of the dinitrosalicylic acid (DNS) reagent towards mono-and di-saccharide sugars. *Biomass and bioenergy*, 35(11), 4748-4750
115. Sebastian, M. T. (2008). Measurement of microwave dielectric properties and factors affecting them. In M. T. Sebastian (Ed.), *Dielectric materials for wireless communication* (pp. 11-47). Elsevier.
116. Seddiqi, H., Oliaei, E., Honarkar, H., Jin, J., Geonzon, L. C., Bacabac, R. G., & Klein-Nulend, J. (2021). Cellulose and its derivatives: towards biomedical applications. *Cellulose*, 28(4), 1893-1931.
117. Sembery, P. (2002). *Mezőgazdasági termények dielektromos jellemzői.* Akadémiai Kiadó, Budapest.
118. Senturia S.D., Sheppard N.F. (1986). Dielectric analysis of thermoset cure. *Epoxy Resins and Composites IV.* 1-47.

119. Sherwood, J. (2020). The significance of biomass in a circular economy. *Bioresource technology*, 300, 122755.
120. Shimizu, T., & Kobayashi, Y. (2004). Cut-off circular waveguide method for dielectric substrate measurements in millimeter wave range. *IEICE transactions on electronics*, 87(5), 672-680.
121. Siddiqui, Z., Horan, N. J., & Anaman, K. (2011). Optimisation of C: N ratio for co-digested processed industrial food waste and sewage sludge using the BMP test. *International journal of chemical reactor engineering*, 9(1).
122. Singh, R., Shukla, A., Tiwari, S., & Srivastava, M. (2014). A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 713-728.
123. Skierucha, W. (2011). Time domain reflectometry: Temperature-dependent measurements of soil dielectric permittivity. In *Electromagnetic Waves*. InTech.
124. Srivastava, R. K., Shetti, N. P., Reddy, K. R., Kwon, E. E., Nadagouda, M. N., & Aminabhavi, T. M. (2021). Biomass utilization and production of biofuels from carbon neutral materials. *Environmental Pollution*, 276, 116731.
125. Sun, J., Wang, W., & Yue, Q. (2016). Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. *Materials*, 9(4), 231.
126. Syaichurrozi, I., & Sumardiono, S. (2013). Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. *Bioresource technology*, 149, 390-397.
127. Taqi, A., Farcot, E., Robinson, J. P., & Binner, E. R. (2020). Understanding microwave heating in biomass-solvent systems. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124741.
128. Tena, N., & Asuero, A. G. (2022). Up-to-date analysis of the extraction methods for anthocyanins: Principles of the techniques, optimization, technical progress, and industrial application. *Antioxidants*, 11(2), 286.
129. Thostenson, E. T., & Chou, T. W. (1999). Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(9), 1055-1071.
130. Tian, X., Trzcinski, A. P., Lin, L. L., & Ng, W. J. (2015). Impact of ozone assisted ultrasonication pre-treatment on anaerobic digestibility of sewage sludge. *Journal of Environmental Sciences*, 33, 29-38.
131. Tibayrenc, P., Preziosi-Belloy, L., & Ghommidh, C. (2011). On-line monitoring of dielectrical properties of yeast cells during a stress-model alcoholic fermentation. *Process Biochemistry*, 46(1), 193-201.
132. Tıraş, B., Dede, S., & Altay, F. (2019). Dielectric properties of foods. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 7(11), 1805-1816.
133. Tulun, Ş., & Bilgin, M. (2019). Enhancement of anaerobic digestion of waste activated sludge by chemical pretreatment. *Fuel*, 254, 115671.
134. Valentinuzzi, F., Cavani, L., Porfido, C., Terzano, R., Pii, Y., Cesco, S., ... & Mimmo, T. (2020). The fertilising potential of manure-based biogas fermentation residues: Pelleted vs. liquid digestate. *Heliyon*, 6(2).
135. Vasić, K., Knez, Ž., & Leitgeb, M. (2021). Bioethanol production by enzymatic hydrolysis from different lignocellulosic sources. *Molecules*, 26(3), 753.

136. Venkatesh, M. S., & Raghavan, G. S. V. (2005). An overview of dielectric properties measuring techniques. *Canadian biosystems engineering*, 47(7), 15-30.
137. Vialkova, E., Obukhova, M., & Belova, L. (2021). Microwave irradiation in technologies of wastewater and wastewater sludge treatment: a review. *Water*, 13(13), 1784.
138. Wang, S., Yuan, R., Liu, C., & Zhou, B. (2020). Effect of Fe²⁺ adding period on the biogas production and microbial community distribution during the dry anaerobic digestion process. *Process Safety and Environmental Protection*, 136, 234-241.
139. Weinrich, S., Schäfer, F., Bochmann, G., & Liebetrau, J. (2018). Value of batch tests for biogas potential analysis. *Method Comparison and Challenges of Substrate and Efficiency Evaluation of Biogas Plants*, 10.
140. Yang, X., Li, X., Liang, J., & Zhu, J. (2023). Comparative study of effective pretreatments on the structural disruption and hydrodepolymerization of rice straw. *Sustainability*, 15(6), 4728.
141. Yang, Q., Yi, J., Luo, K., Jing, X., Li, X., Liu, Y., & Zeng, G. (2013). Improving disintegration and acidification of waste activated sludge by combined alkaline and microwave pretreatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 91(6), 521-526.
142. Yi-Huang, C., Ku-Shang, C., Chien-Yu, C., Hsu, C. L., Tsan-Chang, C., & Jang, H. D. (2018). Enhancement of the efficiency of bioethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* via gradually batch-wise and fed-batch increasing the glucose concentration. *Fermentation*, 4(2).
143. Yildiz, S., & Oran, E. (2019). Sewage sludge disintegration by electrocoagulation. *International journal of environmental health research*, 29(5), 531-543.
144. Zhang, J., Haward, S. J., Wu, Z., Dai, X., Tao, W., & Li, Z. (2016). Evolution of rheological characteristics of high-solid municipal sludge during anaerobic digestion. *Applied Rheology*, 26(3), 1-10.
145. Zhang, P. (2018). Biogas recovery from anaerobic digestion of selected industrial wastes. *Advances in Biofuels and Bioenergy*, 251-271.
146. Zhang, P., Zhang, G., & Wang, W. (2007). Ultrasonic treatment of biological sludge: floc disintegration, cell lysis and inactivation. *Bioresource technology*, 98(1), 207-210.
147. Zhang, Z., & Zhao, Z. K. (2009). Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquid. *Carbohydrate Research*, 344(15), 2069-2072.
148. Zhen, G., Lu, X., Kato, H., Zhao, Y., & Li, Y. Y. (2017). Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, full-scale application and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 559-577.
149. Zuo, X., Yuan, H., Wachemo, A. C., Wang, X., Zhang, L., Li, J., ... & Li, X. (2020). The relationships among sCOD, VFAs, microbial community, and biogas production during anaerobic digestion of rice straw pretreated with ammonia. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(1), 286-292.

Internetes forrásból származó ábrák hivatkozásai:

2.1-1. ábra:

https://emin.asia/web/image/763760?access_token=ef6b1323-a243-4b3e-8be7-ebd751425776, 2024.07.11.

2.1-2. ábra:

<https://www.slideserve.com/ollie/lectures-7-8-electrostatics-dielectrics>, 2024.07.11.

10. A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ KÖZLEMÉNYEK

Folyóiratcikkek:

- ❖ Jákói Z, Lemmer B, Hodúr C, Beszédes S. Microwave and Ultrasound Based Methods in Sludge Treatment: A Review. *Applied Sciences*. 2021; 11(15):7067. <https://doi.org/10.3390/app11157067>

Q2, IF=2,5, WoS-idézettség: 10

<https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000681864800001>

- ❖ Jákói, Z., Hodúr, C., Beszédes, S. Dielektromos mérések alkalmazási lehetőségei biomassza-hasznosítási eljárásokban. *MEMBRÁNTÉCHNIKA ÉS IPARI BIOTECHNOLÓGIA*, 2022; 13(2), 14-20. (MTA „A” – IV. Agrártudományok Osztálya)

- ❖ Jákói Z, Hodúr C, Beszédes S. Monitoring the Process of Anaerobic Digestion of Native and Microwave Pre-Treated Sludge by Dielectric and Rheological Measurements. *Water*. 2022; 14(8):1294. <https://doi.org/10.3390/w14081294>

Q1, IF=3, WoS-idézettség: 5

<https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000786882900001>

- ❖ Jákói Z.P, Lemmer B, Dobozi R, Hodúr C, Beszédes S. Using Dielectric Constant Measurement to Monitor Ethanol Fermentation and Anaerobic Co-Digestion of Lignocellulosic Biomass. *Fermentation*. 2023; 9(10):902. <https://doi.org/10.3390/fermentation9100902>

Q2, IF=3,3, WoS-idézettség: 2

<https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:001089882700001>

- ❖ Jákói, Z.P., Hodúr, C., Beszédes, S. Magnetic iron oxide nanoparticle enhanced microwave pretreatment for anaerobic digestion of meat industry sludge. *Scientific Reports*, 2024, 14, 10723. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61423-6>

D1, IF=4,996, WoS-idézettség: 1

<https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:001218726300028>

Válogatott konferencia-részvételek:

- ❖ *26th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, nemzetközi konferencia, tudományos kutatási eredmények bemutatása (angol nyelvű előadás), Szeged, Magyarország, 2020. november 23-24. (Előadás: Application of microwave-assisted fenton-reaction for enhanced organic matter removal in wastewater treatment)*
- ❖ *International Conference on Science, Technology, Engineering and Economy - ICOSTEE 2022, nemzetközi konferencia, tudományos kutatási eredmények bemutatása (angol nyelvű előadás), Szeged, Magyarország, 2022. március 24. (Előadás: Advanced Processes in Wastewater Sludge Treatment)*
- ❖ *50. Műszaki Kémiai Napok Jubileumi Konferencia, nemzetközi konferencia, tudományos kutatási eredmények bemutatása (magyar nyelvű előadás), Veszprém, Magyarország, 2022. április 26-28. (Előadás: Biogázfermentáció nyomon követése dielektromos és reológiai mérési módszerekkel)*
- ❖ *XXXV Scientific - Professional Conference of Processing and Energy in Agriculture, angol nyelvű plenáris előadás, Palics, Szerbia, 2023. április 23-28. (Előadás: Enhancing the Anaerobic Digestion of Sludge with Combined Pre-treatment Methods)*
- ❖ *International Conference on Science, Technology, Engineering and Economy - ICOSTEE 2024, angol nyelvű előadás, Szeged, Magyarország, 2024. május 31. (Előadás: Enhancing the Biodegradability of Meat Industry Sludge with Metal Nanoparticles Coupled Microwave Irradiation)*
- ❖ *2nd TwiNSol-CECs Workshop, angol nyelvű előadás, Újvidék, Szerbia, 2024. június 7. (Előadás: Dielectric monitoring in enhanced wastewater sludge utilization processes)*

11. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mérhetetlenül nagy hálával tartozom örökös témavezetőimnek, Prof. Dr. Hodúr Cecilia Professzor Asszonynak és Dr. habil. Beszédes Sándor Egyetemi Docens Úrnak, akik nemcsak, hogy a doktori kutatásom és tevékenységem alatt nyújtottak számtalan alkalommal rengeteg szakmai, és az élet egyéb területéről is segítséget, de a tudományos pályámon is elindítottak, mikor még csak alapszakos hallgató voltam. Emellett őszinte köszönetemet szeretném kifejezni a Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Kar valamennyi kollegájának, akik hozzájárultak ahhoz, hogy ez a doktori kutatás megvalósulhasson – kiváltképp a Biológiai Rendszerek Műszaki Intézetében dolgozó jelenlegi és volt kollégáimnak, barátaimnak, és külön köszönet illeti meg Dr. Illés Erzsébet Főiskolai Docens Asszonyt, az Élelmiszer-mérnöki Intézet munkatársát, aki önzetlenül rendelkezésemre bocsájtotta a kutatási munkámhoz elengedhetetlen magnetit-nanorészecskéket, valamint a mellékük járó rengeteg hasznos tudományos és kutatási tapasztalatot.

Emellett szintén felfoghatatlan hálával tartozom Családomnak – Drága Szüleimnek, Testvéreimnek, Kedves Páromnak, Dobozi Rékának és Családjának – akik mindvégig támogattak, mellettem álltak, bátorítottak és biztattak, bármikor is szükségem volt rá – sőt, sokszor még azon túl is. Ha Ők nincsenek mellettem, most egészen biztosan nem ott tartanék, ahol.

Egy kicsit pedig saját magamnak, pontosabban a múltbéli énemnek is szeretném megköszönni: hogy végig csinálta, és sosem adta fel, még ha voltak nehéz pillanatok is közben. Jövőbeli énemnek pedig üzenem, hogy: ez még csak a kezdet!

12. FÜGGELÉK, MELLÉKLETEK

1. sz. melléklet

ANOVA-táblázatok az egyes kísérletsorozatok eredményeinek statisztikai értékeléséhez

12-1. táblázat – A különböző mikrohullámú és kombinált kezelések által a ASKOI/TKOI értékekben okozott különbségek ANOVA-táblázata (5.1.1-es fejezet)

Variancia forrása	Szabadsági fok (<i>f</i>)	Eltérés-négyzetösszeg (SS)	Közepes eltérés-négyzetösszeg (MS)	Próba-statisztika (F-érték)	p-érték
Csoportok közötti	6	3917,14	652,86	1316,85 (>> 2,657)	1,94·10⁻¹⁸ (<< 0,05)
Csoporton belüli	14	6,94	0,50		
Teljes	20	3924,08			
Statisztikailag szignifikáns eltérés tapasztalható					

A 12-1. táblázat az önálló, valamint a magnetit-nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú kezelések (ld. 4.4-2. táblázat) SKOI/TKOI arányra gyakorolt hatásainak különbségét mutatja be a kontrollmintához és egymáshoz képest.

12-2. táblázat – A különböző mikrohullámú és kombinált kezelések által a fajlagos biogáztermelődési ütemben okozott különbségek ANOVA-táblázata (5.2-es fejezet)

Variancia forrása	Szabadsági fok (<i>f</i>)	Eltérés-négyzetösszeg (SS)	Közepes eltérés-négyzetösszeg (MS)	Próba-statisztika (F-érték)	p-érték
Csoportok közötti	7	634,71	90,67	278,86 (>>2,657)	1,66·10⁻¹⁵ (<< 0,05)
Csoporton belüli	16	5,20	0,33		
Teljes	23	639,92			
Statisztikailag szignifikáns eltérés tapasztalható					

A 12-2. táblázat az önálló, valamint a magnetit-nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú kezelések (ld. 4.4-2. táblázat) maximális napi fajlagos biogázhozamra gyakorolt hatásainak különbségeit mutatja be a kontrollmintához és egymáshoz képest.

12-3. táblázat – A különböző mikrohullámú és kombinált kezelések által a termelt biogáz mennyiségében okozott különbségek ANOVA-táblázata (5.2-es fejezet)

Variancia forrása	Szabadsági fok (<i>f</i>)	Eltérés-négyzetösszeg (SS)	Közepes eltérés-négyzetösszeg (MS)	Próbastatisztika (F-érték)	p-érték
Csoportok közötti	7	97647,94	13949,71	343,42 (>>2,657)	3,2·10⁻¹⁶ (<< 0,05)
Csoporton belüli	16	649,92	40,62		
Teljes	23	98297,85			
Statisztikailag szignifikáns eltérés tapasztalható					

A 12-3. táblázat az önálló, valamint a magnetit-nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú kezelések (ld. 4.4-2. táblázat) maximális fajlagos kumulált biogázhozamra gyakorolt hatásainak különbségeit mutatja be a kontrollmintához és egymáshoz képest.

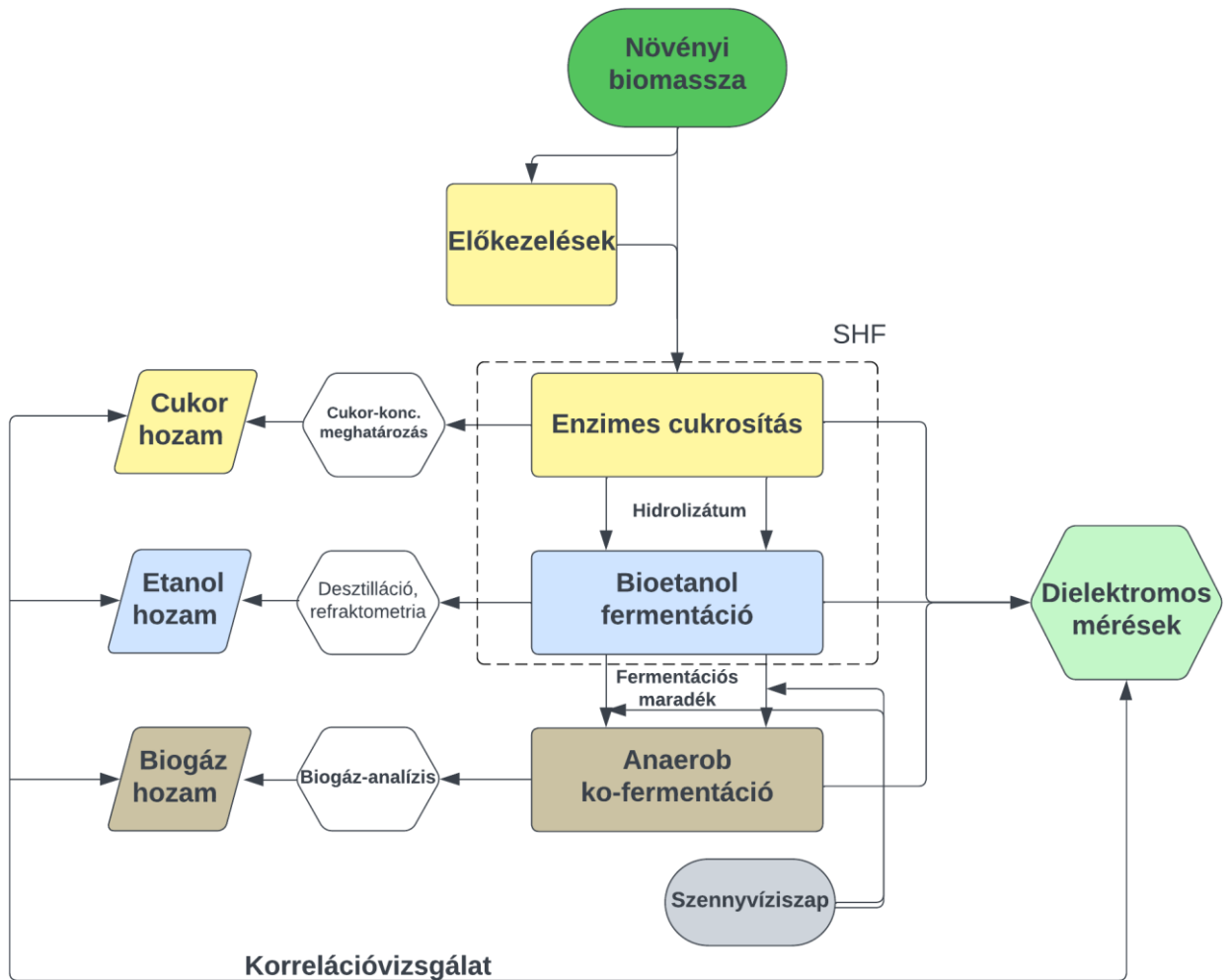
12-4. táblázat – A különböző mikrohullámú és kombinált kezelések által a fajlagos metántartalomban okozott különbségek ANOVA-táblázata (5.2-es fejezet)

Variancia forrása	Szabadsági fok (<i>f</i>)	Eltérés-négyzetösszeg (SS)	Közepes eltérés-négyzetösszeg (MS)	Próbastatisztika (F-érték)	p-érték
Csoportok közötti	7	4929,23	7042,03	2788,58 (>>2,657)	1,79·10⁻²³ (<< 0,05)
Csoporton belüli	16	40,41	2,53		
Teljes	23	49334,63			
Statisztikailag szignifikáns eltérés tapasztalható					

A 12-4. táblázat az önálló, valamint a magnetit-nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú kezelések (ld. 4.4-2. táblázat) fajlagos metántartalomra gyakorolt hatásainak különbségeit mutatja be a kontrollmintához és egymáshoz képest.

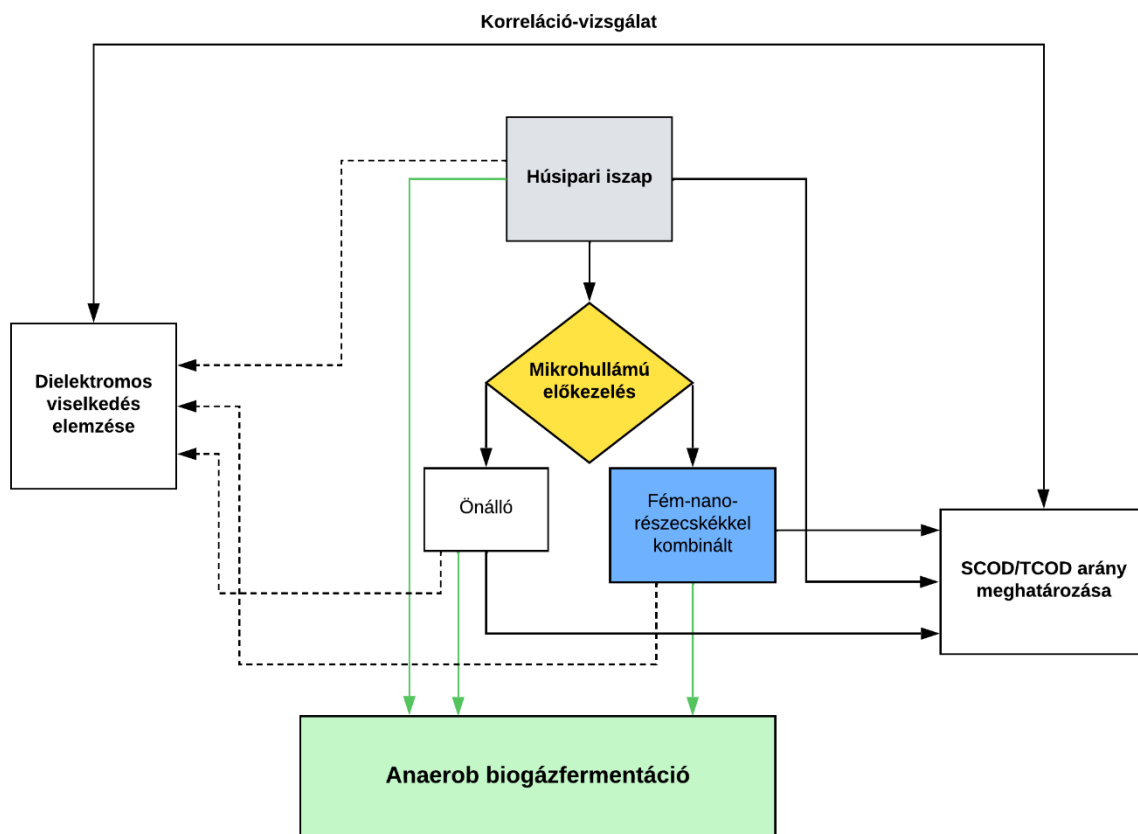
2. sz. melléklet

A komplex növényi biomassza-hasznosításhoz kapcsolódó kísérletsorozat sematikus vázlata



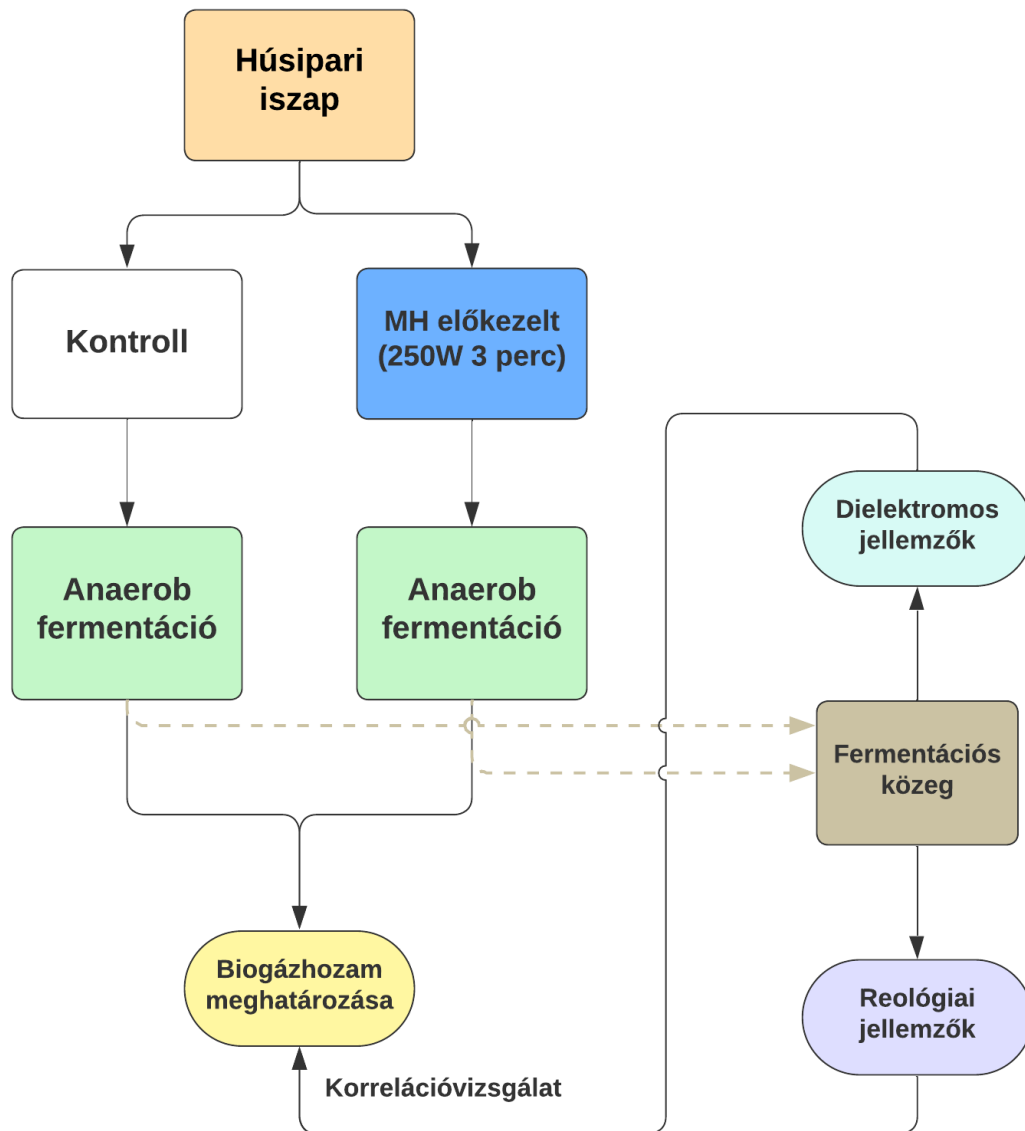
3. sz. melléklet

A húsipari iszap önálló és mágneses vas-oxid-nanorészecskékkel kombinált mikrohullámú előkezeléséhez kapcsolódó kísérletsorozat sematikus vázlata



4. sz. melléklet

Az iszapok biogázrothasztásának dielektromos és reológiai tulajdonságokon alapuló nyomon követése



5. sz. melléklet

A komplex növényi biomassza-hasznosítási folyamat műveleteinek sematikus vázlat

