



**Pannon Egyetem**  
**Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola**

**A KÉN-HIDROGÉN BIOKATALITIKUS ELTÁVOLÍTÁSA  
BIOGÁZBÓL SZUSZPENDÁLT SZAKASZOS ÉS RÖGZÍTETT  
FÁZISÚ FOLYAMATOS REAKTORBAN, AEROB ÉS  
MIKROAEROB KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT**

**DOKTORI (PH. D.) ÉRTEKEZÉS**

DOI: 10.18136/PE.2015.575

**Készítette:**

**Tóth Gábor**  
**Okleveles környezetmérnök**

**Témavezetők:**

**Bélafiné Dr. Bakó Katalin**  
**egyetemi tanár**

**Dr. Nemestóthy Nándor**  
**egyetemi docens**



**Pannon Egyetem**  
**Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet**

2014



**A KÉN-HIDROGÉN BIOKATALITIKUS ELTÁVOLÍTÁSA BIOGÁZBÓL  
SZUSZPENDÁLT SZAKASZOS ÉS RÖGZÍTETT FÁZISÚ REAKTORBAN, AEROB  
ÉS MIKROAEROB KÖRÜLMÉNYEK KÖZÖTT**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

**Tóth Gábor**

\*\*Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája/  
programja/alprogramja keretében

Témavezetők: Bélafiné Dr. Bakó Katalin  
Dr. Nemestóthy Nándor

Elfogadásra javaslom (igen / nem) .....

(alíírás)\*\*

A jelölt a doktori szigorlaton .....%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... igen /nem

(alíírás)

Bíráló neve: .....) igen /nem

(alíírás)

\*\*\*Bíráló neve: .....) igen /nem

(alíírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján .....%-ot ért el.

Veszprém/Keszthely, .....

a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Az EDHT elnöke

Megjegyzés: a \* közötti részt az egyéni felkészülők, a \*\* közötti részt a képzésben résztvevők  
használják, \*\*\* esetleges

## Tartalom

Bevezetés .....	- 7 -
1 Irodalmi összefoglaló .....	- 9 -
1.1 Biogáz előállítása .....	- 9 -
1.1.1 Az anaerob fermentáció folyamata.....	- 10 -
1.1.2 A biogáz összetétele és mennyisége .....	- 13 -
1.1.3 A biogáz hasznosítása.....	- 15 -
1.2 A kén-hidrogén a biogázban .....	- 17 -
1.2.1 Eljárások a kén-hidrogén eltávolítására.....	- 18 -
1.2.2 A bemutatott kén-hidrogén eltávolítási technikák összehasonlítása .....	- 23 -
1.3 A kén-hidrogén eliminálására alkalmas mikrobák fiziológiai jellemzése .....	- 24 -
1.4 A mikroorganizmusok alkalmazása bioreaktorokban.....	- 28 -
1.4.1 A biológiai eltávolítás paraméterigényei .....	- 33 -
1.4.2 Összehasonlítás, értékelés .....	- 35 -
1.5 Célkitűzések .....	- 37 -
2 Felhasznált eszközök módszerek.....	- 38 -
2.1 Mikroorganizmusok .....	- 38 -
2.2 Alkalmazott analitika .....	- 39 -
2.2.1 Folyadékfázisbeli szulfid meghatározás .....	- 39 -
2.2.2 Optikai sűrűség mérés .....	- 40 -
2.2.3 Gáz fázis analízise .....	- 40 -
2.2.4 Fehérje analízis .....	- 42 -
2.2.5 A mérések reprodukálhatósága.....	- 42 -
2.3 Felhasznált gáz.....	- 43 -
2.4 Szabad sejtes szakaszos kísérletek.....	- 43 -
2.5 A baktériumok rögzítése .....	- 44 -
2.5.1 Felhasznált hordozók.....	- 44 -
2.5.2 Rögzítési technikák.....	- 47 -
2.5.3 Az immobilizált mikroorganizmusok működési stabilitásának ellenőrzése folyadék fázisban.....	- 48 -
2.6 Rögzített sejtes gázfázisú bioreaktorok.....	- 49 -
2.6.1 Folyamatos rendszer időszakos elárasztással .....	- 49 -
2.6.2 Folyamatos rendszer tápanyag csepegtetéssel .....	- 51 -
2.6.3 Mikroaerob, folyamatos rendszer .....	- 52 -
3 Eredmények.....	- 55 -
3.1 Szabad sejtes kísérletek szakaszos reaktorban.....	- 56 -
3.1.1 <i>Thiomonas intermedia</i> .....	- 56 -

3.1.2	<i>Thiobacillus thioparus</i> .....	- 57 -
3.2	A baktériumok rögzítése hordozókhoz folyadék fázisban.....	- 59 -
3.3	Gázfázisú bioreaktorok folyamatos rendszerben .....	- 63 -
3.3.1	Folyamatos rendszer időszakos elárasztással .....	- 64 -
3.3.2	Folyamatos rendszer tápanyag csepegtetéssel.....	- 65 -
3.4	Kísérletek Mavicell-B-n rögzített mikroorganizmussal, mikroaerob körülmények között .....	- 73 -
3.5	Egy folyamatos kén-hidrogénmentesítő reaktor tervezése és méretezése .....	- 86 -
4	Összefoglalás.....	- 88 -
5	Tézisek .....	- 91 -
6	Saját publikációk .....	- 92 -
7	Irodalomjegyzék.....	- 94 -
	Köszönetnyilvánítás.....	- 101 -

## Kivonat

Sok szakember szerint a biogáz felhasználásában rejlik az egyik legnagyobb megújuló energia potenciál, ám ennek a jelentős korlátozó tényezője az az anaerob fermentáció alatt, 0,5-2% mennyiségben keletkező kén-hidrogén. Doktori munkám során ennek az erősen toxikus és korrozív komponensnek vizsgáltam a biokatalitikus úton történő eltávolítási lehetőségeit szuszpendált szakaszos és állóágyas reaktorokban, különböző, eddig még nem próbált, hordozók felületéhez rögzítve, aerob és mikroaerob körülmények között, *Thiobacillus thioparus* és *Thiomonas intermedia* mikroorganizmusokkal.

A munka első fázisában a szakaszos reaktorban végzett kísérletek eredményei bebizonyították a két baktérium kén-hidrogén bontásának képességét, és hogy mindkét baktérium képes az alkalmazott négy hordozó (Mavicell-B, alginát gyöngy, granulált aktívszén, Kaldnes K1) felületén rögzülni.

A további kísérleteket állóágyas, rögzített fázisú, folyamatos üzemű reaktorban végeztem, ahol a táptalajt először elárasztásos módszerrel biztosítottam a baktériumok számára, majd ezt csepegtetési utánpótlás váltotta fel. Megállapítottam, hogy a *Thiobacillus thioparus* nagyobb hatásfokkal távolítja el a kén-hidrogént, ezért a további méréseket csak ezzel a baktériummal végeztem el. Az aktívszénnel, a granulátumok összetapadásának dugószerű áramlás miatt, és az alginát gyönggyel, a vízvesztés hatására fellépő összetömörödés miatt nem végeztem több kísérletet, ilyen körülmények között nem, vagy csak rossz hatásfokkal alkalmazhatók. A csepegtetési megoldással viszont Mavicell-B esetében  $30 \text{ g H}_2\text{S}(\text{m}^3\text{h})^{-1}$ , míg Kaldnes K1 esetében  $35\text{-}40 \text{ g H}_2\text{S}(\text{m}^3\text{h})^{-1}$  eltávolítási kapacitást értem el.

A munka utolsó fázisában a reaktor rendszerhez során saját fejlesztésű gázadagoló rendszert illesztettem, valamint az oxigén koncentráció szabályozott csökkentésével hatékonyan működő mikroaerob rendszert alakítottam ki.

A kísérletek során elért eredmények és tapasztalatok alapján elmondható, hogy egy potenciálisan megvalósítandó kén-hidrogén eltávolító üzem esetén a Mavicell-B hordozó a legalkalmasabb a mikroorganizmusok rögzítésére, amihez 1% kimenő oxigén koncentráció és szerves anyagot tartalmazó tápoldat adagolása társul.

## Abstract

Biogas is considered as one of the highest renewable, alternative energy potentials worldwide, but during the anaerobic fermentation hydrogen sulphide is usually formed, which hinders its application considerably. In this work biocatalytic elimination of this toxic and corrosive compound was studied. *Thiobacillus thioparus* és *Thiomonas intermedia* microorganisms were used in suspended form and immobilized on various supports, applying batch reactors and continuous packed column under aerobic and microaerobic conditions.

In the first part of research work the hydrogen sulphide elimination ability of the microbes was tested and measured, moreover the immobilization techniques of the bacteria in alginate beads and on the surface of Mavicell-B, granulated activated carbon, and Kaldnes K1 supports were elaborated.

Then experiments were carried out in packed column bioreactors in continuous mode of operation, where broth was trickling onto the microbes immobilized, while model biogas containing hydrogen sulphide was flown through the bed. *Thiobacillus thioparus* was found more effective in the process. In cases of Mavicell-B and Kaldnes K1 supports hydrogen sulphide was eliminated successfully, the elimination capacities were  $30 \text{ g H}_2\text{S}(\text{m}^3\text{h})^{-1}$  and  $35\text{-}40 \text{ g H}_2\text{S}(\text{m}^3\text{h})^{-1}$ , respectively. Finally the whole system was tested applying reduced oxygen concentration (microaerobic conditions) and we found that the bacteria immobilized on Mavicell-B was able to work effectively even at 1 % oxygen concentration.

## Résumée

Au niveau mondial le biogas est considéré comme la plus importante source énergétique renouvelable, mais pendant la fermentation anaérobie se génère l'hydrogène-sulfurée qui freine la distribution du biogas à grande échelle. Dans le cadre de cette recherche l'élimination biocatalytique de ce fortement toxique et corrosif composant a été étudiée. Pendant les travaux *Thiobacillus thioparus* et *Thiomonas intermedia* ont été utilisés sous forme suspendus et immobilisés sur différents supports sous conditions aérobies et microaérobies.

Dans la première étape de recherche la capacité d'élimination de ces micro-organismes a été étudiée et mesurée. Par ailleurs l'immobilisation de ces bactéries a été élaborée sur la surface des différents supports comme le Mavicell-B, le charbon actif en grain, la perle d'alginate et Kaldnes K1.

Ensuite les expériences ont été effectuées dans une colonne garnie où le bouillon a été percolé sur le lit immobilisé tandis que l'hydrogène sulfuré présent dans le modèle de biogas a été coulé de bas vers le haut de la colonne. *Thiobacillus thioparus* a été trouvé plus efficace pendant nos expériences. Dans le cas de support Mavicell-B et Kaldnes K1 l'élimination de l'hydrogène sulfuré était réussie, avec une capacité d'élimination de  $30 \text{ g H}_2\text{S}(\text{m}^3\text{h})^{-1}$  et  $35\text{-}40 \text{ g H}_2\text{S}(\text{m}^3\text{h})^{-1}$ , respectivement.

Finalement le système a été étudié sous les conditions de l'oxygène limité (micro-aérob) et on a trouvé que la bactérie immobilisée sur Mavicell-B est capable de travailler effectivement jusqu'à une concentration de l'oxygène de 1%.



## Bevezetés

A biogázban rejlő energia potenciál a számos „zöld”, megújuló forrás közül az egyik legígéretesebb, amely ipari szerves hulladékok anaerob degradációja során keletkezik. Az alkalmazott technológiának köszönhetően megoldást nyújt számos szerves hulladék (nagy fehérje, szénhidrát és zsírtartalmú anyagok) feldolgozására, kezelésére. Az egyik végtermék a „kirohadt” iszap, ami egy intenzív aerob mikrobiológiai eljárást (komposztálás) követően talajjavító anyagként hasznosítható. A másik igen kedvező tulajdonságokkal rendelkező végtermék a biogáz, mely az alapanyag függvényében 50-70 % metánt tartalmaz. Így egy kémiai és/vagy biológiai kezelést követően energetikailag felhasználható. A metán mennyiségéhez képest elenyésző mennyiségben van jelen más anaerob végtermék is, mint pl. a kén-hidrogén (0,5-2%). Ez a kis mennyiség a biogáz felhasználása során oxidálódik, ami kénes-, és/vagy kénsav kialakulásához vezet, ami a berendezés gyors korrózióját, tehát amortizációját idézi elő.

A kén-hidrogén eltávolítására számos fizikai és kémiai eljárást dolgoztak ki (ad/abszorpció, vegyszeradagolás, membrán szeparáció stb.), azonban megbízhatóságuk ellenére igen költséges eljárássá váltak, tekintve a tetemes vegyszerigényt (ad/abszorbens igény), valamint a hulladékként jelentkező kimerült ad/abszorbensek és a kémiai reakciók során keletkezett szerves iszapok számottevő mennyiségét. Ezek ártalmatlanítása és/vagy regenerálása, újrahasznosítása további kérdéseket és költségeket generál.

Ezzel szemben a biológiai megoldások költséghatékonyan és megbízhatóan képesek eltávolítani a kén-hidrogén jelentős részét, az erre specializálódott kemoautotróf mikroorganizmusok felhasználásával. A baktériumkonzorcium tápanyagigénye csekély, valamint a keletkezett elhasznált tápoldat újrahasznosítható és környezetterhelése alacsony.

A doktori munka során két kén-hidrogén bontó, kemoautotróf mikroorganizmust vizsgáltam különböző körülmények között és többféle reaktorban. Az egyik, a szakirodalomban gyakran vizsgált *Thiobacillus thioparus* [Chung, Y., 1996b; Oyarzu'n, P., 2003;Ramírez, M., 2009;Soreanu, G., 2005], ami jellemzően magas kén-hidrogén bontó képességgel rendelkezik. A másik, a szakirodalomban kevesebbszer említett baktérium a *Thiononas intermedia*, ami Chen [Chen, X, G., 2004] szerint potenciálisan alkalmas kén-hidrogén ártalmatlanítására.

A dolgozat és a munka célja, hogy a kén-hidrogén okozta problémák megelőzésére eltávolítására az eddigieknél hatékonyabb és környezetbarátabb alternatívát találjak. A kívánt cél elérését, a szakirodalom feltérképezése után, biológiailag aktív fázis (ágy) alkalmazásával találtam a leghatékonyabbnak. Ezt két különböző típusú és fiziológiailag eltérő mikroorganizmus hordozók felületén (Mavicell-B, Kaldnes K1, granulált alakú aktív szén, alginát gyöngy) történő rögzítésével, több részlépésen keresztül, valósítottam meg.

# 1 Irodalmi összefoglaló

## 1.1 Biogáz előállítása

Az anaerob fermentáció vagy más néven rothasztás egy, a számos biológiai és kémiai szervesanyag-kezelési és ártalmatlanítási eljárások közül, melyet főleg szennyvíztisztítási iszapok, állati hulladékok, mezőgazdasági és ipari hulladékok valamint háztartási hulladékok feldolgozása során alkalmaznak metán tartalmú biogáz előállítása céljából. Az anaerob fermentációt jellemzően olyan esetekben alkalmazzák, ahol a felhalmozódó szerves hulladék nagy mennyiségben keletkezik, és más úton történő ártalmatlanítása költséges, valamint a keletkezett vég- és melléktermékek potenciálisan veszélyeztetik a környezetet [Lacour, J., 2012]. A különböző hulladéktípusokra különböző eljárásokat dolgoztak ki az egyes hulladékfajtákból kinyerhető energia növelése érdekében, valamint az üzemeltetési költségek minimalizálása és az eljárás egyszerűsítése céljából. Az anaerob fermentációnak számos előnye van az aerob kezeléssel szemben [Cresson, R., 2006].

- Az iszap mennyiségének csökkentése
- A termelt biogáz értékesítése
- Energetikai költségcsökkentés az aerob reakciók hiánya miatt
- Magas szerves anyag tisztítási kapacitás, akár  $2-80 \text{ kg KOI}(\text{m}^3 \text{ (reaktor)} \cdot \text{nap})^{-1}$ , 80-98% tisztítási hatásfokkal
- Stabilizálatlan vagy nitrogénben és foszforban szegény iszapok kezelésének lehetősége

Ezzel szemben számos hátránnyal is rendelkezik:

- Lassú baktériumnövekedés, lassú tisztítási kinetika, hosszantartó beindítási szakasz
- A mikrobiológiai konzorcium érzékeny a zavaró hatásokra, mint az oxigénre és a nehézfémekre vagy a reaktor túlterhelésére
- Az anaerob emésztés gyakran nem elegendő ahhoz, hogy az iszapot közvetlenül a természetbe juttassuk, ezért egy aerob utókezelés is szükséges [Cresson, R., 2006].

Az anaerob szerves anyag feldolgozás két célt valósít meg egy technológiában, amit a szerves anyagok, hulladékok széles körében lehet alkalmazni (szennyvíziszap, marha trágya, sertés hígtrágya, növényi hulladékok stb.). Az anaerob fermentáció gyakorlatilag egy drága,

költséges problémát alakít át egy előnyös, profittermelő, értékteremtő megoldássá [Lacour, J., 2012].

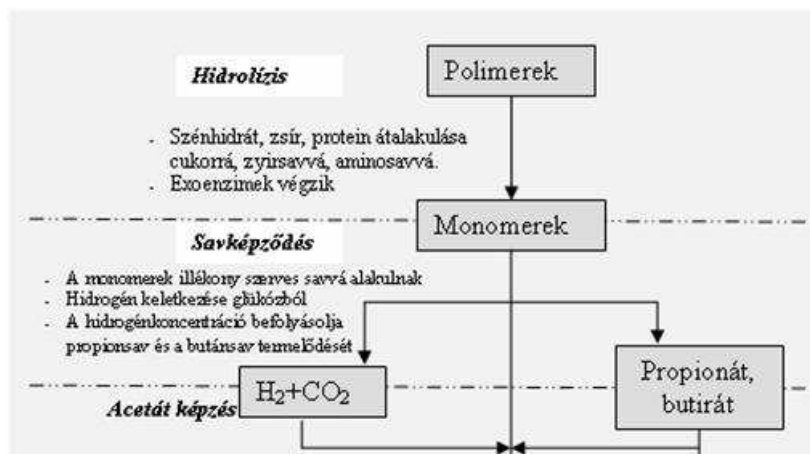
A biokémiai folyamatok során az összetett szerves anyagok átalakítása metánná és szén-dioxiddá, mind rendszertani, mind funkcionalitás szempontjából egy változatos összetételű baktériumközösségben, a mikroorganizmusok együttes fellépésének eredménye. A folyamat gyakorlatilag nem más, mint biokémiai reakciók kaszkád sorozata. A mikroorganizmus populációk nagy része valamilyen felületen biofilm vagy finomszemcsés aggregátum formájában található. Minél összetettebbek a hulladékiszapban lévő szubsztanciák, annál összetettebb baktériumközösségek találhatóak meg ezekben a közegekben [Shapiro, J. A., 1998].

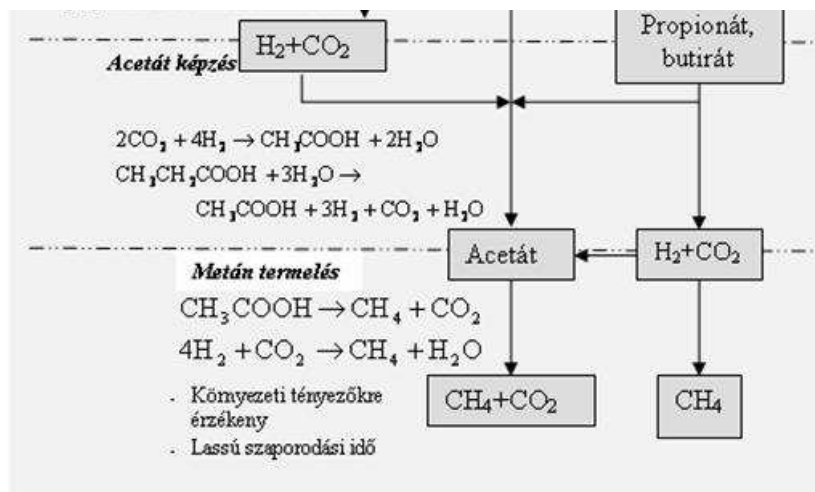
Az ipari gyakorlatban számos szerves hulladék-hasznosítási technológiát dolgoztak ki, azonban az anaerob fermentáció tűnik a legracionálisabbnak, azaz e folyamat termékei a legkevésbé agresszívok a környezet számára. Az eljárás során (részben stabilizált) kirohadt iszap és emellett biogáz keletkezik [Rousseaux, P., 2002; Bougrier, C., 2005].

Általános szabályként elmondható, hogy a magas lignin és cellulóz tartalmú anyagok kivételével szinte minden szerves anyag kisebb nagyobb mértékben rothadóképes. Ebbe a kategóriába tartozik az állati ürülék, növényi hulladék, szennyvíziszap, háztartási hulladék, élelmiszeripari és mezőgazdasági hulladékok, energianövények stb. [Lacour, J., 2012].

### 1.1.1 Az anaerob fermentáció folyamata

Az anaerob fermentáció több lépcsős folyamat, amely három fő egységre tagolható (1–1. ábra).





1-1. ábra: Az anaerob lebontás folyamata [Cresson, R., 2006]

## Hidrolízis és savképzés

A hidrolízis folyamán az óriásmolekulákat, mint a poliszacharidok, lipidek, fehérjék, és nukleinsavak, általában speciális extracelluláris enzimek hasítják el, egészen addig, amíg monomer alkotóelemeket nem kapunk (monoszacharid, zsírsav, aminosav). Azok a baktériumok, amelyek részt vesznek ebben a folyamatban, jellemzően obligát vagy fakultatív anaerob metabolizmussal rendelkeznek.

A savképződés folyamán e monomereket erjesztő mikroorganizmusok főként illékony szerves savakká alakítják át (acetát, propionát, butirát, izobutirát, valerát és izovalerát stb.), azonban már ennél a fermentációs lépésnél is kisebb mennyiségben alkoholok és az anaerob fermentáció végtermékei (kén-hidrogén, szén-dioxid, hidrogén stb.) megjelennek [Thiele, J. H., 1991; Archer, D. B., 1990].

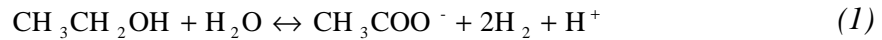
Szerves anyag túlterhelés esetén a savtermelő baktériumok gyors (jellemzően félórától néhány órás duplikációs idő) metabolizmusa köztes sav feldúsulást eredményezhet, mely az ecetsavat és metánt előállító baktériumok inhibitoraként léphet fel. Ez a folyamat gyakran a rothasztó leállításához vezet [Thiele, J. H., 1991].

## Ecetsavképződés

Az ecetsavképződés lehetővé teszi, hogy a savképzés során képződött illékony szerves savakból közvetlenül a metán prekursorait kapjuk, úgymint az ecetsavat, szén-dioxidot és hidrogént. Az ecetsav előállító baktériumoknak két csoportját különböztetjük meg:

Baktériumok, melyek obligát hidrogéntermelők és obligát anaerobok. Képesek acetátot és ezzel párhuzamosan hidrogént előállítani az illékony szerves savakból (1-3 egyenletek) [Thauer, R. K., 1977]

1. csoport:



Ezen baktériumok által katalizált reakciók csak abban az esetben mennek végbe, ha a hidrogén parciális nyomása  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  bar körüli. A hidrogén akkumulációja elkerülhetetlenül az ecetsavképződés zavarához és leállításához vezethet. Így a keletkezett hidrogén állandó eltávolítására van szükség [Wu, W. M., 1991]. Ez a hidrogéntermelő és az ezt fogyasztó mikroorganizmusok szintrófikus társulásával (két mikroorganizmus kölcsönösen függ egymás anyagsertermékétől) természetes úton kivitelezhető.

2. csoport:

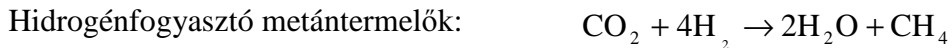
Ecetsavtermelő nem szintrófikus baktériumok, melyek főként az ecetsav közvetlen előállításáért felelnek, szén-dioxidban gazdag anaerob környezetben. E csoporton belül található azok, amelyek egyszerű cukrok lebontásából állítják elő az ecetsavat, és azok, amelyek hidrogén és szén-dioxid felhasználásával állítják elő az ecetsavat a következő, 4. egyenlet alapján [Thauer, R. K., 1977].



Metántermelés

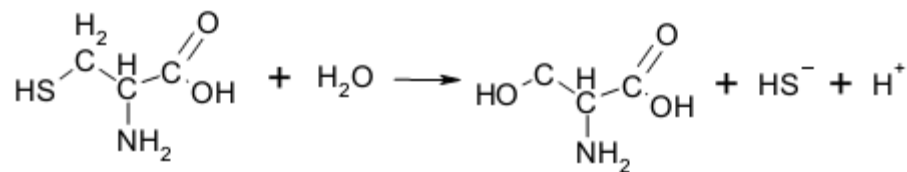
A harmadik, utolsó fázisban a keletkezett ecetsav, szén-dioxid és hidrogén átalakítása történik obligát anaerob mikroorganizmusok (*Archaea*) közreműködésével. Az *Archaea*-k

szaporodási sebessége lassú, 35 °C-on 3 nap a duplikációs idejük, ezért a fermentáció során ez a lépcső a sebességmeghatározó [Bitton, G., 2005].



### Kéntartalmú komponensek

A kén-hidrogén elsősorban a kéntartalmú szerves anyagok (fehérjék) mineralizációja során keletkezik. Például a kéntartalmú cisztein anaerob bomlása során első lépésben szerinné és kén-hidrogénné hidrolizál egy deszulfhidráz típusú enzim segítségével (1–2. ábra). Ezt a reakciómechanizmust számos baktériumnál azonosították (pl. : *Escherichia*, *Prevotella*) [Peu, P., 2011].



1–2. ábra: A cisztein anaerob bomlása [Peu, P., 2011]

Az aminosavak fermentációja során első lépésben metil-merkaptán intermedier keletkezik, ami vagy gáz alakjában távozik a folyadék fázisból vagy a metanogén archeák kén-hidrogénre és metánra bontanak tovább [Landaud, S., 2008]. Ebből kifolyólag megállapítható hogy a nagy fehérje tartalmú alapanyagok anaerob fermentációja során keletkezik nagyobb kén-hidrogén tartalmú biogáz [Huai, L., 2009; Peu, P., 2011].

A biogázban leggyakrabban előforduló kénforma a kén-hidrogén, de más szerves redukált szulfid is előfordul, mint pl. a metil merkaptán, karbonil-szulfid, dimetil-diszulfid, dimetil-szulfid stb. [Cho, K, S., 1992], melyek főleg a metil-merkaptán kémiai transzformációjából származnak.

### 1.1.2 A biogáz összetétele és mennyisége

Az anaerob iszaprothasztás folyamán kinyerhető gáz mennyiségét Spinosa [Spinosa, L., 2001] szerint az 5. egyenlettel lehet számítani.

$$V_{\text{CH}_4} = 0,35 * (\text{KOI}_{\text{be}} - \text{KOI}_{\text{ki}}) * q \quad (5)$$

Ahol

$V_{\text{CH}_4}$ : a kitermelhető metán [ $\text{Nm}^3 \text{nap}^{-1}$ ]

$\text{KOI}_{\text{be}}$ : a bemenő iszap KOI (Kémiai Oxigén Igény) tartalma [ $\text{kg m}^{-3}$ ]

$\text{KOI}_{\text{ki}}$ : a kilépő áram KOI tartalma [ $\text{kgm}^{-3}$ ]

q: térfogatáram [ $\text{m}^3 \text{nap}^{-1}$ ]

Az anaerob rothasztás folyamatainál a KOI állandó, megmaradó mennyiség. Ennek megfelelően a rothasztóba érkező KOI mennyisége azonos az abból kilépő anyagok KOI mennyiségével (az átalakítások során nem történik oxidáció). Ez azt jelenti, hogy a rendszerbe érkező szerves anyagból eltávolított KOI (a rendszer KOI terhelése) a vizes fázissal távozó KOI és a biogáz KOI egyenértékének összegével egyezik meg. A vizes fázisból eltávolított KOI mennyisége tehát a gáz KOI egyenértéke. Mivel a szén-dioxid KOI-je 0, csakis a metán KOI-je jelenti az eltávolított KOI mennyiséget [Kárpáti, Á., 2002]. Az 1-1. táblázat a metán és KOI egyenértékeket mutatja be.

**1-1. táblázat: A metán és KOI egyenértékei**

1 mol $\text{CH}_4$	2 mol $\text{O}_2$ 64 g KOI 0,0224 $\text{Nm}^3$
1 kg KOI	0,25 kg $\text{CH}_4$ 0,35 $\text{Nm}^3$ $\text{CH}_4$
1 kg $\text{CH}_4$	4 kg KOI 1,4 $\text{Nm}^3$
1 $\text{Nm}^3$ $\text{CH}_4$	2,857 kg KOI

Az alapanyag, a technológia és a környezeti paraméterek függvényében minden biogáz összetétele különböző, sőt a napi rendszerességgel mintázott biogáz komponenseinek aránya is változik. Mivel a gázösszetétel tükrözi a reaktorban végbemenő fermentációs folyamatokat, ezért a rendszeres időközönkénti mintaanalizálás elengedhetetlen. Az 1-2. táblázat három különböző alapanyag feldolgozásából származó biogáz összetételét mutatja [Rasi, S. E., 2009; Ryckebosch, E., 2011; Deublein, D., 2008].



**1-2. táblázat: Különböző forrásból származó biogáz összetétele [Rasi, S. E., 2009; Ryckebosch, E., 2011; Deublein, D., 2008]**

	Hulladéklerakó	Szennyvíziszap rothasztó	Farm méretű rothasztó
CH <sub>4</sub> (%) vol	47-67,9	57,8-65	55-70
CO <sub>2</sub> (%) vol	37-41	33-39	37-38
O <sub>2</sub> (%) vol	<1	<1	<1
N <sub>2</sub> (%) vol	<17	<3,7	<1-2
H <sub>2</sub> S ppmv	<8000	<8000	10-20000
NH <sub>3</sub> (mg(Nm <sup>-3</sup> ))	nyom	nyom	<2000
Sziloxán (mg(Nm <sup>-3</sup> ))	1-400	-	-
Relatív páratartalom (%)	100	100	100

A főkomponensek mellett nyomokban, olyan összetevők is jelen vannak a biogázban, mint pl. a kéntartalmú komponensek, sziloxánok, ammónia, víz, stb.. Annak ellenére, hogy mennyiségük a metánéhoz viszonyítva elenyésző, az immissziós levegőparaméter értékeket nagymértékben képesek negatív irányba befolyásolni. Az általuk előidézett környezeti hatás például a sztratoszférikus ózon csökkentése, az üvegházhatás és a helyi levegőminőség romlása [Rasi, S. E., 2009]. A tisztítatlan biogáz számos komponense okozhat meghibásodást egy esetleges energetikai célú hasznosítás során, ezért a tisztítás mindenképpen szükséges, aminek mértékét a gázt felhasználó berendezés üzemeltetési követelményei írják elő [Ryckebosch, E., 2011].

### 1.1.3 A biogáz hasznosítása

A biogáz energiatartalmát egyértelműen a benne található metán adja. A metán fűtőértéke 50,0 MJkg<sup>-1</sup>, ami 35,79 MJm<sup>-3</sup> (9,94 kWhm<sup>-3</sup>) normálállapotú, valamint 32,7 MJm<sup>-3</sup> (9,08 kWhm<sup>-3</sup>) standard állapotú metánnak felel meg. A biogáz fűtőértéke arányos a benne található metán mennyiségével (1-3. táblázat) [Henze, M., 2002].

**1-3. táblázat: Fűtőértékek és a kinyerhető energia a biogáz összetételének függvényében [Henze, M., 2002]**

Metántartalom	%	50	60	70	80	100	
<b>Fűtőérték</b>	kWhm <sup>-3</sup> gáz	4,88	5,86	6,83	7,81	9,77	
<b>Kinyerhető energia</b>	Áram (30%)	kWhm <sup>-3</sup>	1,5	1,7	2,0	2,3	2,9
	Hő (50%)	kWhm <sup>-3</sup>	2,5	2,9	3,4	3,9	4,9
	Veszteség (20%)	kWhm <sup>-3</sup>	1,0	1,1	1,3	1,5	1,9

Számos, a biogáz energiatartalmának hasznosítására irányuló technológiát dolgoztak ki, mint pl. a tisztán hőenergia-termelés, a tisztán villamosenergia-termelés, kapcsolt villamos-energia előállítás, gépjármű-hajtóanyagkénti felhasználás, esetleg a földgázhálózatba történő bejuttatás stb. (1–3. ábra).

## Égetés

A biogáz gázkazánban történő elégetése az egyik legrégebbi, a leggyakrabban használt, legjobban szabályozható értékesítési megoldása. Számos telep használja a betáplált szerves iszaptól előállított biogáz energiatartalmát a rothasztó műtárgyak és a kiszolgáló egységek fűtésére. A biogáz égetése egyszerre magában foglalja az eljárás egyszerűségét, a viszonylag alacsony beruházási költséget és a viszonylag gyors megtérülési időt.

Ezt a technológiát elsősorban a metántartalom befolyásolja, ami egészen 20% (V/V)-ig csökkenhet, ugyanakkor viszonylag alacsonyak az e technológiához kötött szennyezőanyag tartalomra vonatkozó üzemelési paraméterek is. Legtöbbször a gáz víztartalmát elegendő eltávolítani, de ha a környezetvédelmi és technológiai paraméterek megkövetelik, akkor a kén-hidrogént is szükséges eliminálni. A gázkazánban történő égetés során a biogázban potenciálisan rejlő energia 80-90%-a nyerhető ki, a többi veszteségként jelentkezik [Chottier, C., 2011].

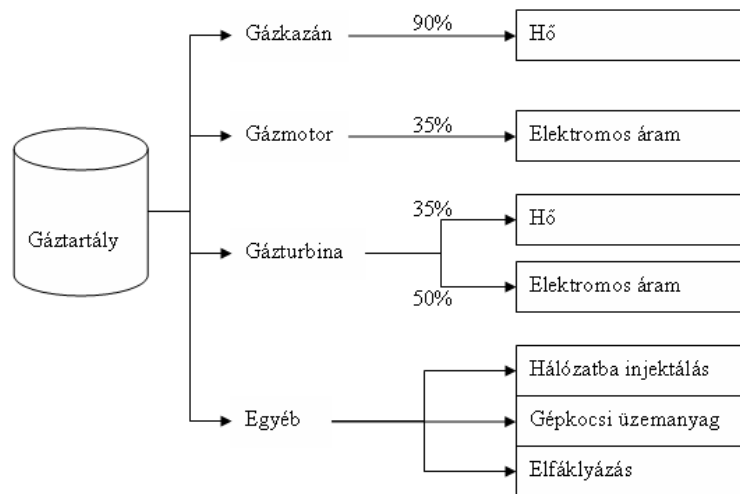
## Áramtermelés

Az elektromos áramtermelés történhet egyedül, vagy a kinyerhető energia mennyiségének növelése érdekében kapcsolt energiatermeléssel. A biogáz energiatartalmának csak villamos energiává történő átalakítása csupán 35%-os hatásfokkal valósítható meg, míg 65% veszteségként jelentkezik.

A tisztán elektromos áram előállítására leggyakrabban gázmotor használata terjedt el. Az alkalmazott gázmotorok teljesítményspektruma a néhány kW-tól a néhány 10 MW-ig terjed. A gázmotor működési elve a robbanómotorokéval megegyezik, hatásfoka a betáplált üzemanyag metántartalmától függ, de általában 30-40%. Az üzemanyag szennyezőanyag komponensekre előírt határértékek szigorúbbak, mint a gázkazán esetében, ráadásul a metántartalomnak is minimum 40%-nak kell lenni a motor megfelelő működése érdekében.

A kapcsolt energiatermelés (cogeneration) lehetővé teszi a tüzelőanyag energiatartalmának magasabb hatásfokkal történő kinyerését, elsősorban a mechanikai energia előállítása során hőenergia formájában elvesztett energia jelentős része nyerhető így vissza. Ezzel a

megoldással a kihozatal 85 %-ra emelkedik, amiből 35% elektromos és 50% hőenergia formájában jelentkezik [Chottier, C., 2011; Deublein, D., 2008].



**1–3. ábra: A biogáz felhasználásának lehetséges alternatívái [Bougrier, C., 2005]**

## 1.2 A kén-hidrogén a biogázban

A kén-hidrogén erőteljesen toxikus gáz, ami 700 ppm felett halálos is lehet. Az irodalomban a hidrogén-cianidos mérgezésekhez hasonlítják toxicitása és gyors hatása miatt. Mivel lipidekben jól oldódik, ezért mérgezés esetén az egész szervezetben megtalálható, az agyban, májban, vesében és a belekben is. A mérgezés azoknak az enzimeknek az inaktiválódásának tulajdonítható, melyek az aerob anyagcserében esszenciális szerepet játszanak [Beauchamp, R. O., 1984; Oesterhelweg, L., 2008].

A természetben is megtalálható mind aerob (vulkánok), mind anaerob (mélytengeri hidrotermális kürtök) körülmények között, aminek az oxidálására számos mikroorganizmus alkalmazkodott. A gázzal érintkező felületeken baktériumréteg, biofilm alakulhat ki, aminek a képviselői főként obligát, vagy fakultatív kemoautotróf mikroorganizmusok. Ezek képesek a kén-hidrogént, a rendelkezésre álló oxigén függvényében oxidálni [Zhang, L., 2008]. Amennyiben oxigénben szegény a környezet, akkor elemi kén, ha dús, akkor szulfát és ezzel együtt kénsav a végtermék.

Antropogén környezetben, mint például a keletkezett biogáz hasznosításakor, hasonló szulfát termék keletkezése tapasztalható. A tisztítatlan, nyers biogázt energiatermelő rendszerben (gázmotor, turbina stb.) hasznosítva előbb az abban levő kén-hidrogénből kén-dioxid, majd vízzel érintkezve kénessav és kénsav keletkezhet. A kezeletlen biogáz, az

energiahasznosító egység gyors amortizációját okozhatja, ezzel csökkentheti annak élettartamát [Diaz, I., 2010], ezért a megtermelt biogázra épülő energiahasznosító rendszer tervezésénél, figyelembe kell venni a kén-hidrogén koncentrációt is (1-4. táblázat), aminek a kezelésére szükség esetén egy megelőző technológiát kell kidolgozni [Wellinger, A., 2000].

**1-4. táblázat: Az egyes biogáz-felhasználás technológiák kén-hidrogén határkoncentrációi [Wellinger, A., 2000]**

Felhasználás típusa	H <sub>2</sub> S	Egyéb hátrányok
<b>Gázkazán</b>	<1000 ppm	Keletkezett kondenzátum eltávolítása
<b>Gázturbina</b>	<100ppm	Csak szerves-fém komplex nélkül lehetséges
<b>Mikroturbina</b>	<70000 ppm	Csak szerves-fém komplex nélkül lehetséges
<b>Üzemanyag cella</b>	<1 vagy <20 ppm	<10ppm CO; <20ppm H <sub>2</sub> O; <1 ppm halogén
<b>Stirling motor</b>	<1000 ppm	Keletkezett kondenzátum eltávolítása

### 1.2.1 Eljárások a kén-hidrogén eltávolítására

A biogáz kén-hidrogénmentesítésére számos, elsősorban „end of pipe” technológiát dolgoztak ki, amelyet jellemzően, a többi szennyezőanyaggal együttesen távolítanak el. Az egyes megoldások osztályozása igen szerteágazó. Az egyik fő megkülönböztetési szempont szerint fermentoron belüli (in situ) és azon kívüli (extern) technológiák lehetnek. Ezek alapján, az in situ megoldás pl. a levegő reaktortérbe történő juttatása (in situ biológiai), valamint az iszapba történő vas-klorid adagolása (in situ kémiai).

A külső tisztítási eljárásoknál sokkal több alternatíva jöhet szóba, mint pl. abszorpció (fizikai és kémiai), adszorpció, biológiai eljárások stb.

## In situ megoldások

### Biológiai

A kén-hidrogént parciálisan el lehet távolítani a rendszerből levegőnek közvetlenül a rothasztó gázterébe történő bejuttatásával. Ebben az esetben, 2-6% (v/v) oxigén szükséges a kén-hidrogén oxidálásához a 6 egyenlet szerint [Ryckebosch, E., 2011].



80-99% kén-hidrogén eltávolítási hatásfok figyelhető meg 20-100 ppm tartományban [Wellinger, A., 2005]. Ez a megoldás a kisebb, úgynevezett „farm” méretű rothasztók esetében működik megfelelően, azonban hátránya, hogy túl nagy oxigén koncentráció esetén (6-12%) robbanó elegy alakulhat ki. A túlzott levegő (oxigén) bevitel toxikus hatással van az anaerob mikroorganizmusokra, s ezzel csökkenti a rothasztás hatásfokát, ami elsősorban a biogáz szén-dioxid tartalmának növekedésében nyilvánul meg. További hátrány, hogy ha túl sok a bejuttatott levegő (oxigén), a baktériumok nem elemi kénét állítanak elő, hanem (az oxigén mennyiségének függvényében) szulfitot vagy szulfátot is produkálhatnak. Ez nagyban hozzájárulhat a rothasztó beton és fém részeinek erőteljes amortizációjához. A visszamaradó kén-hidrogén koncentrációja még mindig igen jelentős ahhoz, hogy a biogázt további tisztítás nélkül, a földgáz helyett használni lehessen [Schomaker, A., 2000].

### Vas-klorid adagolása a reaktorba

A másik szintén in situ megoldás a vas-klorid iszapba történő adagolása, melynek végeredményeképpen vas-szulfid és sósav keletkezik [Kapdi, S. S., 2005]. A két vegyértékű vasion ( $\text{Fe}^{2+}$ ) reagál a szulfiddal, miközben vas-szulfid keletkezik a 7 egyenlet szerint.



Ez az eljárás nagyon hatékony nagy kén-hidrogén koncentrációk csökkentésére, de nem túl előnyös azokban az esetekben, amikor alacsony érték elérése és azon tartása a cél [Krich, K., 2005].

A technológia üzemeltetési költsége elsősorban a keletkezett biogáz (azaz a rothasztóba táplált alapanyag) kéntartalmától függ. Ezzel a megoldással kb. 100-150 ppmv

koncentrációig lehet a kén-hidrogén koncentrációt eredményesen csökkenteni. A szükséges előírások, határértékek eléréséhez további tisztítási lépések beiktatása szükséges [Deublein, D., 2008; Bitton, G., 2005; Ryckeboosch, E., 2011].

## Extern megoldások

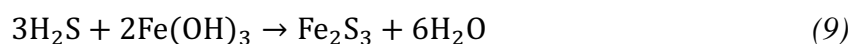
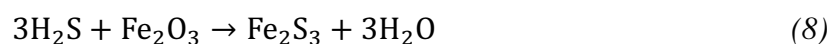
### Adszorpció

#### Fizikai

A fizikai adszorpció során gyenge egyensúlyi kötések, van der Waals intermolekuláris erők rögzítik a kén-hidrogén molekulákat az adszorbens felületére. A folyamat reverzibilis, így az adszorbeált komponens rendszerint hőközléssel inert gáz jelenlétében leszorítható. A regenerált ágy újra felhasználható. Az adszorpció hatékonyságának fejlesztésére számos adszorbenst fejlesztettek ki és teszteltek a kén-hidrogén biogázból és más nyersgázból történő egyedi, vagy a szén-dioxiddal csatolt eltávolítására. Ilyen többek között a komposzt [Zicari, M. S., 2003], a zeolitok [Cosoli, P., 2008], szárított szennyvíziszap és fémtartalmú iszapok keveréke [Bandosz, T. J., 2007], aktív szén [Bandosz, T. J., 2002] stb. A legmegfelelőbb anyagnak az aktív szén bizonyult a kén-hidrogén koncentráció csökkentésére, ami később széles körben elterjedt, köszönhetően hatékonyságának és egyszerűségének. Rendszerint a szennyező komponens igen alacsony koncentráció értéken tartásának megbízható módszere, és legtöbbször a kén-hidrogénmentesítési folyamat végén szerepel [Chottier, C., 2011]. Eltávolítási határfoka növelhető módosított felület kialakításával, ami valamilyen impregnáló anyag (kálium-jodid vagy a kénsav) felvitelével történik. Miután az aktív szén elérte adszorpciós kapacitásának végét, valamilyen regenerálási lépés követi [Devia, C. R., 2013].

#### Kémiai

A kén-hidrogén enyhén endoterm körülmények között reagál vas-oxiddal és vas-hidroxiddal a 8-9 egyenlet szerint [Zicari, M. S., 2003].



Az ezen alapuló eljárást gyakran rozsdával borított acél gypjún végzik, ami gyakorlatilag reakcióágyként szerepel. A felület/térfogat arány növelése miatt vas-oxiddal vagy vas-

hidroxiddal impregnált fachipset (kb 1-5 mm hosszúságú és 1-2 mm szélességű fa apríték, mely nagy fajlagos felülettel rendelkezik) alkalmaznak. A módszer előnye, hogy a vas-oxid exoterm körülmények között oxigén jelenlétében regenerálható [Zicari, M. S., 2003; Ryckebosch, E., 2011; Deublein, D., 2008].

## Abszorpció

### Fizikai

A fizikai abszorpció során a kén-hidrogént valamilyen folyadékban nyeletik el egyszerű fizikai beoldódást alkalmazva. A leggyakrabban használt abszorbens a víz, ami a szükséges mértékű eltávolítás függvényében igen változó mennyiségű lehet, ezért célszerű egy regeneráló egység közbeiktatása is. Nagy előnye, hogy ahol nagy mennyiségben áll rendelkezésre, ott hatékony mind a kén-hidrogén, mind a szén-dioxid koncentráció csökkentésében [Schomaker, A., 2000].

### Kémiai

A fizikai eljárás abszorpciós kapacitásának megnövelése érdekében gyakran alkalmaznak bizonyos kémiai adalékanyagokat, melynek során a folyadékba való beoldódást kémiai reakció követi. A leggyakrabban NaOH-oldatot, vas (II)-klorid oldatot vagy kelát-klorid oldatot használnak [Kapdi, S. S., 2005]. A NaOH reagál a kén-hidrogénnel, miközben csapadék formájában Na<sub>2</sub>S-ként vagy NaHS-ként távozik a rendszerből. A keletkezett nátrium sók nem regenerálhatóak, ezért ezek további kezelést igényelnek [Schomaker, A., 2000].

A vas (II)-klorid alkalmazása során oldhatatlan vas-szulfid csapadék keletkezik, ami szűréssel eltávolítható a rendszerből, de szintén további kezelést igényel.

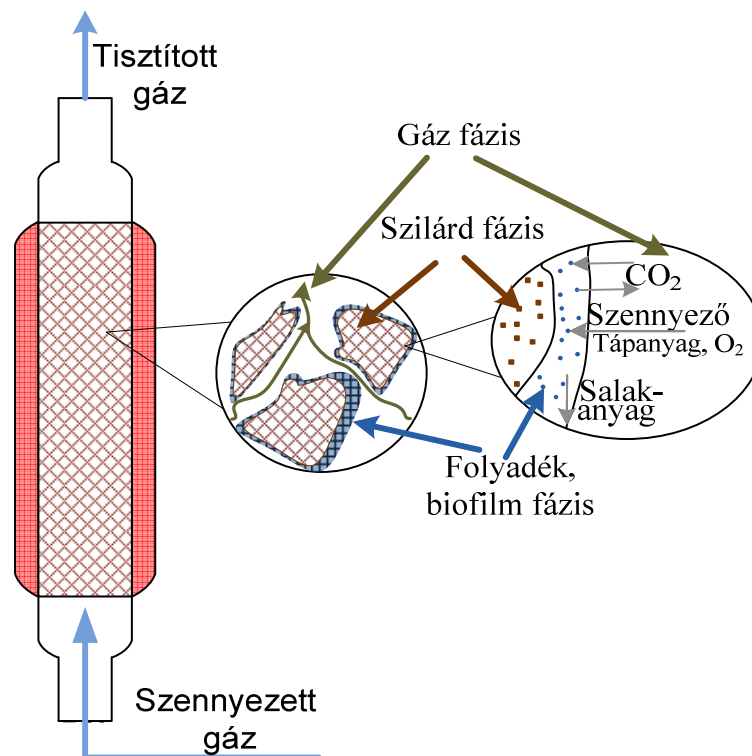
Vas (III)-EDTA katalitikus oldatot vizsgált Horikawa [Horikawa, M. S., 2004] kén-hidrogén eltávolítására. A folyamatban a kén-hidrogén elemi kénig oxidálódik, majd levegőztetéssel a vas (II) vas (III)-á oxidálható (10-11 egyenletek).



Eredményei szerint a vas (III)-EDTA komplex, mint elektron donor szerepel a reakció során [Ryckebosch, E., 2011].

## Biológiai

A biológiai megoldásokat igen intenzíven vizsgálják az utóbbi időszakban hatékonyságuknak, valamint alacsony üzemeltetési és karbantartási költségüknek köszönhetően [Tchobanoglous, G., 2003; Szentgyörgyi, E., 2010]. A módszer elve az oxigén rothasztóba történő juttatásakor alkalmazott technológiához hasonlítható, azonban itt egy különálló műtárgy, bioreaktor szolgál a kén-hidrogén ártalmatlanítására, valamint a specifikus mikroorganizmusok tárolására/rögzítésére. A betáplált biogázból a kén-hidrogén a reaktorban a gázfázisból a folyadék fázisba lép át (1–4. ábra).



**1–4. ábra: Anyagtranszport a gázfázis felől a biofilm felé [Deviny, J. S., 1999]**

Ebben a vékony folyadékrétegben alakul ki a biofilm is, ahol a kén-hidrogént elimináló mikrobák élettere található.

A kén-hidrogén biológiai ártalmatlanítása során aerob mikrobákat alkalmaznak, ehhez levegőt szoktak bejuttatni a rendszerbe. Az ilyen tisztítók robusztusak, megbízhatóan működtethetők, de a kén-hidrogénmentesített gáz nitrogént tartalmaz, amitől nagyon nehéz elválasztani, s így csak gázmotorban lehet elégetni, a „tisztá” biometán előállítása gyakorlatilag ezen az úton nem lehetséges. Levegő helyett oxigént lehetne betáplálni, de ez jelentősen megdrágítaná az üzemeltetést, így ha biometán előállítása a cél az adott üzemben,



általában nem biológiai eljárást alkalmaznak, hanem kémiai vagy fizikai módszert [Bai, A., 2007].

## 1.2.2 A bemutatott kén-hidrogén eltávolítási technikák összehasonlítása

Az előző fejezetekben bemutatásra került, a biogázban található kén-hidrogén eltávolítására kidolgozott fizikai, kémiai és biológiai eljárásokat az 1-5. táblázat foglalja össze. Általánosságban elmondható, hogy ahol a kén-hidrogén nagy koncentrációban és térfogatáramban van jelen, jellemzően valamilyen abszorpció (fizikai, kémiai) megoldást választanak, azonban célszerű ezt valamilyen biológiai megoldással is kombinálni.

1-5. táblázat: Kén-hidrogén eltávolítási technikák összehasonlítása

Eljárás	Leírás	Előny	Hátrány
<b>Oxigén/levegő adagolása a biogázhoz</b>	Oxigén mennyiség 2-6 %	Olcsó, egyszerű,	Robbanásveszélyes
<b>Fizikai abszorpció vízben</b>	Többszintes, hermetikus abszorpciós oszlop	Képes a kimutathatósági határ alá csökkenteni	Nagy vízmennyiség szükséges
		Szén-dioxidot is eltávolítja	Magas nyomás (10-30 bar)
<b>Kémiai abszorpció</b>	NaOH	Csökkenti a felhasznált víz mennyiségét	Nem lehet újrahasznosítani
	FeCl <sub>3</sub>		Részlegesen regenerálható
<b>Biológiai eltávolítás</b>	Mikroorganizmusok alkalmazása	98%-os eltávolítás, olcsó	Nitrogén tartalom
<b>Adszorpció</b>	Vas szivacs	Nagy adszorpciós kapacitás	Gyúlékony a regeneráláskor
	Vas-oxiddal impregnált hordozó		Magas regenerálási költség
	Granulált aktívszén	Akár 100%-os eltávolítás	Magas regenerálási költség

Kétségtelenül a leghatékonyabb eltávolítási módszer az aktív szenes adszorpció, amit igen alacsony koncentráció tartományban használnak, további finomítás céljából. Jellemzően más tisztítási egység előzi meg, ami a kén-hidrogén tetemes részét már eltávolította a rendszerből. Nagy hátránya, hogy alacsony az egységnyi térfogatra jutó adszorpciós kapacitása, éppen ezért gyakran kell regenerálni [Devia, C. R., 2013]. Ugyanakkor a jelenleg széles körben

alkalmazott, kémiai eltávolításon alapuló, vegyszeres technológiák üzemeltetése magas vegyszer és energiaigényük miatt drága és nem környezetbarát [Tchobanoglous, G., 2003].

A biometán előállítását célzó üzemek számára a biológiai eljárások továbbfejlesztése, újragondolása, intenzifikálása vált szükségsszerűvé [Oyarzu'n, P., 2003]. A megfelelően optimalizált, méretezett és üzemeltetett biológiai kén-hidrogénmentesítési eljárásoknak potenciálisan lehetőségük van arra, hogy a kémiai technológiák megbízhatóságán és teljesítményén felülemelkedjenek [Elias, A., 2002]. E rendszerek lelke a gondosan kiválasztott mikroorganizmus.

### 1.3 A kén-hidrogén eliminálására alkalmas mikroba fiziológiai jellemzése

A természetben megtalálható kén körfolyamat bármely szakaszában megfigyelhetők a baktériumok. Így például a kén teljes oxidációjától az elemi kénen át egészen a -2 vegyértékű kén-hidrogén képződéséig (1–5. ábra).

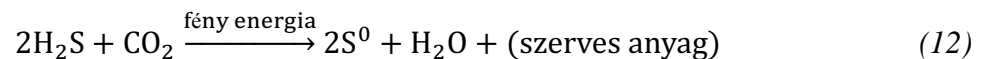


1–5. ábra: A kén bio- és geokémiai körfolyamata [Muyzer, G., 2013]

Az egyes elemek és baktériumok előfordulása, elterjedése korrelál a rendelkezésre álló oxigén mennyiségével, azaz az adott terület aerob, anoxikus vagy anaerob jellegével [Syed, M., 2006].

#### Fototrófok

A szakirodalomban fellelhető számos megoldás között autotróf, ezen belül fototróf mikroorganizmusok is teret nyertek (elsősorban laboratóriumi körülmények között), ugyanis nagy előnyük, hogy anaerob körülmények között képesek kén-hidrogént oxidálni szén-dioxid és fény valamint egyéb tápanyagok jelenlétében, a 12 egyenlet szerint [Janssen, A. J. H., 1999].



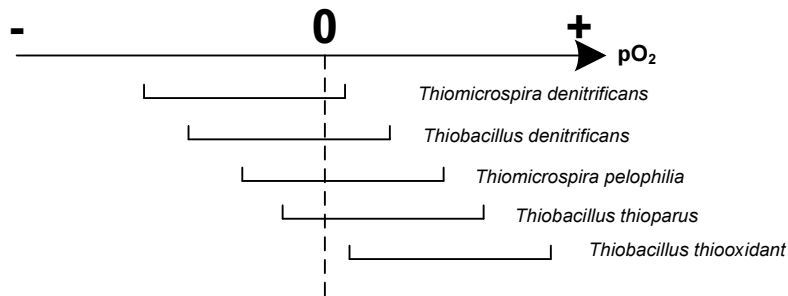
A zöld kén baktérium egyik képviselője a *Chlorobium* a kén-hidrogént használja elektron donorként a szén-dioxid redukálására. A fototrófikus szaporodás két, egymástól elkülönült reakciósorozat során megy végbe. Az egyik a „világos” reakció, amiben a fényenergiát kémiai energia formájában tárolja (ATP), a másik a „sötét” reakció, ahol a tárolt ATP segítségével redukálja a szén-dioxidot [Madigan, M. T., 2006]. A bonyolult reaktor kialakítás, valamint az optimális intenzitású fény és az ehhez szükséges energia biztosítása azonban nehézkessé teszi a kivitelezést [Syed, M., 2006].

#### Kemoautotrófok

Az angol nyelvű szakirodalom a kemolitotrófok fogalomra a következő, általánosan használt szinonimákat alkalmazza: autotróf, kemoautotróf és litotróf [Muyzer, G., 2006].

A kemoautotróf mikroorganizmusok különböző fiziológiai, morfológiai és ökológiai tulajdonságokkal rendelkeznek, és egy részük képes a redukált állapotú, szervesetlen kén komponenseket (kén-hidrogén) oxigén jelenlétében energetikailag hasznosítani. Jelentős részük a színtelen kén baktériumok (Colorless sulfur bacteria) [Winogradsky, S., 1888] csoportjába tartozik, ami számos nemzetséget ölel fel, mint pl. *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus*, *Achromatium*, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, stb. A szulfid oxidálása során szulfit vagy szulfát keletkezik, ami a közeg pH-ját bizonyos esetekben erőteljesen lesavanyíthatja, ezért közülük

számos baktérium savtűrő illetve savkedvelő. A színtelen kén baktériumok jellemzően aerob mikroorganizmusok, de egyesek, mint pl. a *Thiobacillus thioparus* és a *Thiobacillus denitrificans* anoxikus körülmények között is életképesek. Az előbbi képes a nitrátot nitritté, míg az utóbbi a nitrátot egészen elemi nitrogénné redukálni (1–6. ábra és 1-6. táblázat) [Muyzer, G., 2006; Tang, K., 2009].



**1–6. ábra: A különböző fiziológiai tulajdonsággal rendelkező baktériumok optimális redox tartománya [Muyzer, G., 2006 alapján]**

A színtelen kén baktériumokat az energia és szénforrás szempontjából négy csoportba lehet osztani. Megkülönböztethetünk obligát kemoautotrófokat, nekik szükségük van szervesetlen komponensre energianyerés céljából, amit a szén-dioxid megkötésére és beépítésre használnak. Ebbe a csoportba tartozik számos faj a *Thiobacillus* nemzetségből, valamint a *Thiomicrospira*-k összes ismert faja.

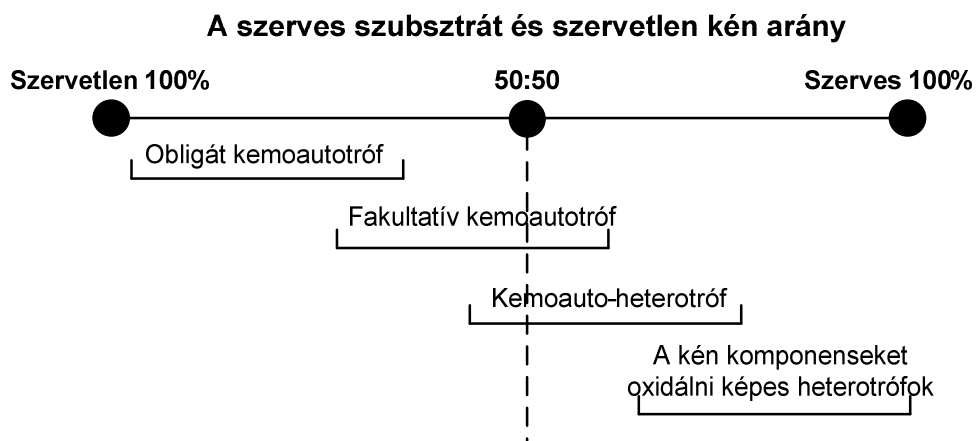
**1-6. táblázat: Néhány példa a redukált kén oxidálására képes mikroorganizmusra [Muyzer, G., 2006]**

	Trofitás		Denitrifikálás	
	Obligát	Fakultatív	Nitritig	Nitrogénig
<i>Thiobacillus thioparus</i>	+	-	+	-
<i>Thiobacillus neopolitanus</i>	+	-	-	-
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	+	-	+	+
<i>Thiobacillus novellus</i>	-	+	-	-
<i>Thiobacillus versutus</i>	-	+	+	+
<i>Thiobacillus delicatus</i>	-	+	+	-
<i>Thiobacillus perometabolis</i>	-	+	-	-
<i>Thiomonas intermedia</i>	-	+	-	-

A másik csoport a fakultatív kemoautotrófok (*Thiomonas intermedia* [Chen, X, G., 2004]) vagy más néven mixotrófok. Ebbe a csoportba azon mikroorganizmusok tartoznak, amik képesek szerves energiaforrás és szén-dioxid jelenlétében (kemoautotróf életvitel), és/vagy komplex szerves anyagok jelenlétében is életben maradni. Ebben az esetben a szerves anyagok energiát és szénforrást is biztosítanak számukra (heterotrófként). A harmadik csoportba jellemzően olyan baktériumok tartoznak, amik képesek szerves szulfid oxidálása útján energiát nyerni, de nem képesek szén-dioxidot megkötni (kemoheterotróf), ezért a szénforrás minden esetben szerves. A negyedik kategóriába gyakorlatilag olyan heterotróf mikroorganizmusok tartoznak, amik képesek a szerves szulfidot oxidálni anélkül, hogy energiát nyernének belőle. Ez elsősorban a metabolizmusuk által termelt hidrogén-peroxid detoxifikálásának eszköze [1-7. ábra]. Az 1-7. táblázat a színtelen kén baktériumok eltérő fiziológiai tulajdonságainak osztályozását mutatja be [Muyzer, G., 2006].

**1-7. táblázat: A színtelen kén baktérium különböző fiziológiai tulajdonságainak osztályozása [Muyzer, G., 2006]**

	Szénforrás		Energiaforrás	
	Szerves	Szerves	Szerves	Szerves
<b>Obligát kemoautotróf</b>	+	-	+	-
<b>Fakultatív kemoautotróf (mixotróf)</b>	+	+	+	+
<b>Kemoheterotróf</b>	-	+	+	+
<b>Kemoorganoheterotróf (heterotróf)</b>	-	+	-	+



**1-7. ábra: A mikroorganizmusok fiziológiai megkülönböztetése a szerves anyag és szerves kén arányának függvényében [Muyzer, G., 2013]**

## **1.4 A mikroorganizmusok alkalmazása bioreaktorokban**

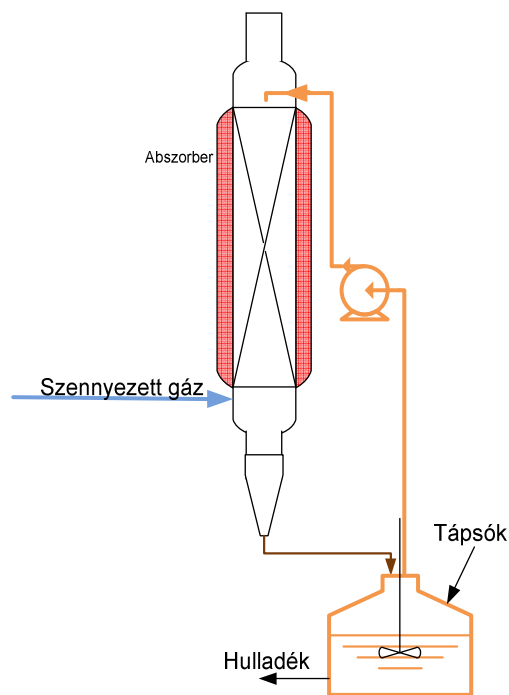
A bioreaktor (vagy biokatalitikus reaktor) alatt olyan alkalmasan kiképzett, szabályozott működtetésű berendezést értünk, amelyekben sejtekkel vagy enzimekkel katalizált reakciók, reakciósorozatok mennek végbe. Ezen belül igen elterjedtek az állóágyas oszlopreaktorok, melyek üzemeltetési költsége viszonylag alacsony, egyszerűen működtethetők, a nagy katalizátorsűrűségből adódóan pedig nagy reakciósebességre képesek. A rögzített ágy nagy előnye, hogy a hordozószemcsék nem ütköznek (a fluidizált reaktorral ellentétben), s ezzel elkerülhető a részecskék kopása, amortizálódása [Boross, L., 2008].

A kén-hidrogén eltávolító eljárások során a kezdeti szabadsejtes kialakításokat folyamatosan a rögzített megoldások váltották fel. Az ezekben alkalmazott baktériumoknak számos kritériumnak kell megfelelnie, mint pl. megbízható szulfidoxidáló képesség, minimális tápanyagszükséglet és a keletkezett oxidált vegyületek egyszerű elválasztási lehetősége a reaktorból. E paraméterek megfelelő optimalizálását számos szerző, különböző kialakítású reaktorokban próbálta meg biztosítani (biológiai gázmosó, biológiai szűrő, csepegtetőtestes szűrő stb.).

### **Biológiai gázmosó torony (bioscrubber)**

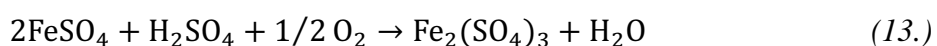
A gázmosó toronyban történő kén-hidrogén eliminálás két fő lépcsőben zajlik. Az egyik a gáz komponens(ek) oldódása vízben, amit folyadékban történő bio-oxidáció követ erre a célra kialakított térrészben (1–8. ábra).

Nishimura és Yoda többszintes gázmosót alkalmazott [Nishimura, S., 1997 et al.], hogy eltávolítsa a kén-hidrogént. Egy gáz-folyadék kontaktort és egy levegőztetett reaktorteret alakított ki, hogy a két lépést elkülönítse egymástól. Első lépésben az anaerob fermentorból érkező biogáz kén-hidrogén tartalma abszorbeálódott a vizes közegbe, amit azután egy eleveniszapos rendszerben kén-oxidáló baktériumok ártalmatlanítottak. Ezzel a kialakítással 2000 ppm kén-hidrogént távolított el  $40 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  térfogatáramú biogázból, 99% hatásfokkal.



**1–8. ábra: Biológiai gázmosó torony [Syed, M., 2006]**

Mesa és munkatársai [Mesa, M. M., 2002 et al.] kémiai és biológiai eljárás alapján gázmosót terveztek. Elve, hogy a kén-hidrogén vas(III)-szulfát oldatba abszorbeálódik, majd elemi kén és vas(II)-szulfát keletkezik. Ezt a terméket biológiai úton regenerálta, poli-uretán habra rögzített *Acidithiobacillus ferrooxidans* baktériummal (13. egyenlet). A legnagyobb problémát a keletkezett vas(III) csapadék okozta, ami a levegőztető elemekre rakódott ki, így azok gyakori tisztításra szorultak.

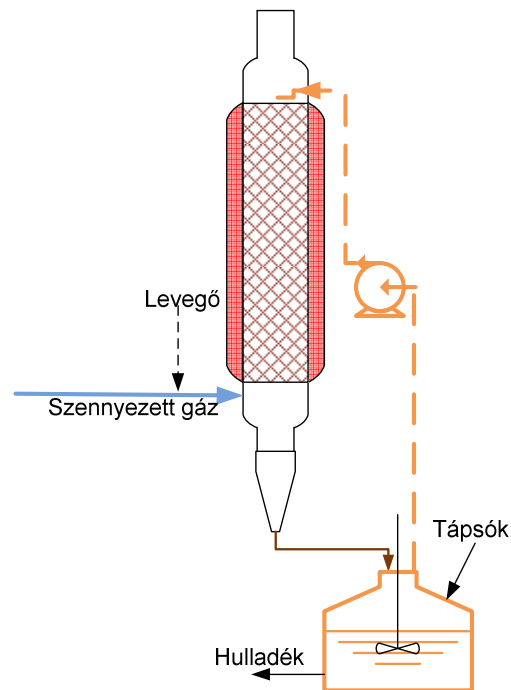


Beauchamp [Beauchamp, R. O., 1984 et al.] egy nátrium-karbonát/bikarbonát alapú gázmosó toronyról számol be. A kén-hidrogénes mosóoldat egy levegőztetett bioreaktorban került regenerálásra. Ezzel a megoldással kevesebb, mint 4 ppmv maradék kén-hidrogén koncentrációt értek el, 2000 ppmv belépő koncentráció mellett.

#### Biológiai szűrő (biofilter)

A bioszűrő egy háromfázisú (gáz, folyadék, szilárd) biológiai reaktor [1–9. ábra]. A szilárd fázis nem más, mint maga az ágy. Megválasztása során jelentős figyelmet kell fordítani a nagy porozitásra, nagy puffer kapacitásra, magas tápanyag tároló képességre, magas víz

visszatartó kapacitásra. Ezek azok a paraméterek, amik nélkülözhetetlenek, hogy a kiválasztott mikroorganizmusok a felületen, jól funkcionáló biofilmet hozhassanak létre [Dastous, P. A., 2005; Elias, A., 2002; Jorio, H., 1999; Jorio, H., 1999].



**1–9. ábra: Biofilter szakaszos táptalaj utánpótlással [Syed, M., 2006]**

Sok szerző számol be különbözőképpen felépített és üzemeltetett bioszűrőről, melyek gázellátását folyamatosan az oszlop alján vagy tetején biztosították, míg a táptalajt (jellemzően a mesterséges hordozók esetében) szakaszosan, elárasztásos megoldással juttatták a szűrőre (1–9. ábra).

Chung és munkatársai [Chung, Y., 1996b et al.] Ca-alginát gyöngybe zárt *Thiobacillus thioparus*-szal alakítottak ki biofiltert, mely során 28 s optimális retenciós időt állapítottak meg, 98% eltávolítási hatásfok mellett. Egy évvel később ugyanők [Chung, Y., 1997b et al.] *Thiobacillus novellus* baktériumot használtak bioszűrőn, mixotróf körülmények között. 99,6 % eltávolítási hatásfokot értek el, és megállapították, hogy a keletkezett termék 83,6%-a szulfát, míg 12,6 %-a szulfit, és minimális szulfid - elemi kén képződést tapasztaltak. Később, 2001-ben szintén ők [Chung, Y, 2001 et al.], co-immobilizált *Pseudomonas putida* és *Arthobacter oxydans* baktériumot alkalmaztak 5-65 ppm koncentráció tartományban párhuzamosan ammónia és kén-hidrogén eltávolítása érdekében. Ebben a tartományban 96% feletti eltávolítási hatásfokot értek el, de magasabb koncentrációknál inhibíciót tapasztaltak a kén-hidrogén eltávolításában.



Wani és munkatársai [Wani, A. H., 1999 et al.] a kén-hidrogén és más redukált állapotú kén komponensek eltávolítási karakterisztikáját írták le, három különböző biofilter használatával (komposzt, fa nyeselek és a kettő 1:1-es keveréke). 250 ppm betáplált koncentrációig nem tapasztaltak teljesítménybeli különbséget, és ebben a tartományban 100% eltávolítási hatásfokot értek el.

Shareefdeen fa alapú, kereskedelemben kapható biofiltert vizsgált [Shareefdeen, Z., 2002 et al.] kén-hidrogént, ammóniát, dimetil-szulfidot, metán-tiól és etil-amint tartalmazó levegő tisztítására. A metán-tiól (70%) kivételével, 96,6 % eltávolítási hatásfokot ért el a többi komponens esetében.

Elias és kollégái [Elias, A., 2002 et al.] sertésstrágya és fűrészpor keverékét használták szűrő közegnek, és így > 90% eltávolítási hatásfokot értek el 45 g H<sub>2</sub>S m<sup>-3</sup>h<sup>-1</sup> terhelésnél. Ezzel párhuzamosan a szűrő porozitásának felére csökkenését tapasztalták.

Kim és társai a kén-hidrogén és ammónia párhuzamos eltávolítását vizsgálták [Kim, H., 2002 et al.], fa chipset és granulált aktív szenet használva bioszűrőként. Kezdetben 99,9% eltávolítási hatásfokot tapasztaltak, de az elemi kén és az ammónium-szulfát feldúsulásának következtében, az idő előrehaladtával ez 75%-ra (H<sub>2</sub>S) és 30%-ra (NH<sub>3</sub>) csökkent.

Kleerebezem szintén ammónia és kén-hidrogén szimultán eltávolítását javasolta [Kleerebezem, R., 2002 et al.]. Egy előzetes nitrifikációs lépés után a *Thiobacillus denitrificans* nitrátból és kén-hidrogénből elemi kén és/vagy szulfátot valamint elemi nitrogént állított elő. Ez lehetővé tette a két szennyező komponens egyidejű eltávolítását.

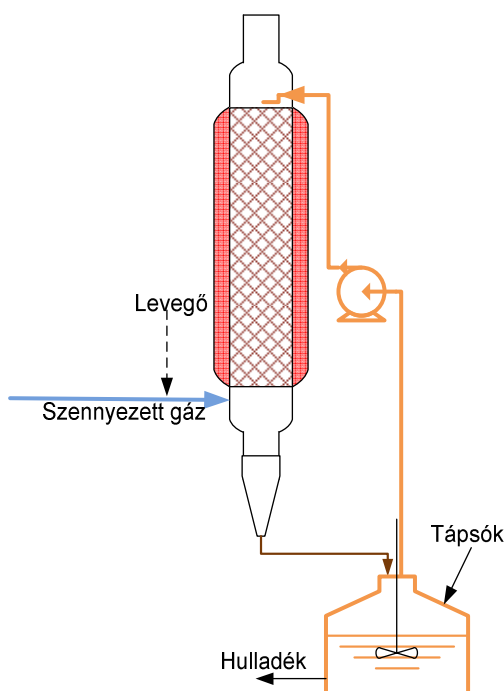
Mások tözeg, *Thiobacillus thioparus*-szal történő inokulálása után, [Oyarzu'n, P., 2003 et al.] 30Lh<sup>-1</sup> és 355 ppm betáplálás mellett teljes eltávolítást értek el. Hatásfok csökkenést csak az ennél magasabb terhelés fölött tapasztaltak.

Schieder és kollégái [Schieder, D., 2003 et al.] a kereskedelmi forgalomban kapható „BIO-Sulfex” biológiai szűrőt vizsgálták. A szűrőközeg felületén tiobaktériumokat rögzítettek, melyeket 5000 ppm-ig, 10-350 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> terhelési tartományban, több mint 90% hatásfokkal üzemeltettek.

Clark és munkatársai félüzemi méretű mezőgazdasági biofiltert építettek [Clark, O. G., 2004 et al.] szakaszos tápanyag-utánpótlással. Az ágy 75%-át polisztirol, míg 25 %-át tözegláp alkotta. Azt tapasztalták, hogy tápanyagok adagolásának nincs jelentős hatása a rendszer teljesítményét illetően.

## Csepegtetőtestes szűrők (biotrickling filter)

A szűrési mechanizmusuk hasonló a biofilterekéhez, de ebben az esetben a szakaszos elárasztást folyamatos tápoldat csepegtetés váltja fel, s így biztosítható a szükséges mikroelemek utánpótlása (1–10. ábra). A módszer előnye, hogy olyan mesterséges hordozókat is vizsgálni lehet, melyek önmagukban nem felelnek meg a mikroba konzorcium életfeltételeinek, de a szükséges tápanyagok biztosításával bizonyos esetekben jobb körülményeket lehet létrehozni, mint a természetes hordozók esetében.



**1–10. ábra: Csepegtetőtestes szűrő folyamatos tápanyag utánpótlással [Syed, M., 2006]**

Cox és munkatársai egy ilyen, polipropilén töltetű bioreaktort teszteltek [Cox, H. H., J, 2002 et al.] kén-hidrogén és toluol szimultán eltávolítására, különböző pH értéken. Megállapították, hogy a két vizsgált pH értéken (7,0 és 4,5) nem tapasztalható jelentős eltérés, a betáplált 50 ppm koncentrációjú kén-hidrogén teljes egésze eltávolítható.

[Gabriel, D., 2003 et al.] magas kén-hidrogén eltávolítási hatásfokot (98%) értek el más redukált állapotú szulfid tartalmú komponensekhez képest.

Sercu és társai [Sercu, B., 2005 et al.] *Acidithiobacillus thiooxidans* baktériummal inokulált csepegtetőtestes szűrőt vizsgáltak kén-hidrogén eltávolítására aerob körülmények között. A kén-hidrogén koncentráció 400-2000 ppm között, míg a betáplált gáz térfogatárama

30-120 Lh<sup>-1</sup> között változott. Az üzemeltetési feltételek változtatásának ellenére nem tapasztaltak eltérést, mindvégig 100% hatásfokot értek el.

Soreanu és kollégái [Soreanu, G., 2005 et al.] anaerob rendszert alakítottak ki, amiben a töltésként anaerob iszappal inokulált polipropilén labdák voltak. Oxigénforrásként nitrátot használtak. Az eredmény 500 ppm betáplálási koncentráció és 50 Lh<sup>-1</sup> térfogatáram mellett több mint 85 % eltávolítási hatásfok volt.

### 1.4.1 A biológiai eltávolítás paraméterigényei

A biológiai ártalmatlanítás során a szennyező komponensek (kén-hidrogén) a reaktorban a gázfázisból a folyadék, azaz a vékony biofilm fázisba lépnek, ahol a mikroorganizmusok energia forrásként hasznosítják. Mivel e reaktorok, rendszerek működése összetett fizikai, kémiai és biológiai eljárások összességének tekinthetők, ezért a maximális eltávolítás elérése, szinten tartása érdekében, az üzemeltetési paramétereket (pH, nedvességtartalom, hőmérséklet stb.), hordozót stb. úgy kell megválasztani, hogy az a konzorcium életfeltételének a legnagyobb mértékben megfeleljen. Néhány paramétert és értéket prezentál az 1-8. táblázat.

**1-8. táblázat: Jellemző paraméterek és értékeik a biológiai kén-hidrogénmentesítés során [Devinny, J. S., 1999]**

Paraméter	Jellemző üzemeltetési érték
Ágy hézagterfogat (%)	50
Hőmérséklet (°C)	15-30
Betáplált gáz rel. páratartalma (%)	>98
A hordozó víztartalma (% m/m)	60
pH	6-8
Jellemző eltávolítási hatásfok	60-100

#### Nedvességtartalom

A megfelelő nedvességtartalom elengedhetetlen a mikrobakonzorciumnak az életben maradáshoz, biofolyamatai fenntartásához. A nedvességtartalom a biológiai szűrő megfelelő pufferkapacitásának biztosításához is szükséges. Az optimális nedvességtartalom 20-60% között van [Williams, T. O., 1992]. Ezzel párhuzamosan megállapították, hogy a nedvességtartalma az egyik legfontosabb paraméter a bioszűrő életképességének

biztosításához. Az ágy folyamatos nedvességtartalmának biztosításához elengedhetetlen a 100%-os relatív páratartalmú gáz alkalmazása, ugyanis a vízgőzzel nem telített gáz jelentősen ki tudja szárítani hordozót, s ezzel lecsökkenteni a mikroorganizmusok számára megfelelő életteret. A vízvesztésedet időszakos locsolással is biztosítani lehet.

A túl magas víztartalom megnöveli a kialakult biofilm feletti vízréteg vastagságát, s ezzel a szaghatásért felelős komponensek anyagáramának lelassulását idézheti elő a gázfázistól a biofilmbe. Ez a limitált anyagtranszport anaerob zónák kialakulásához is vezethet, ahol az oxigén áramlása korlátozott lesz. A magas nedvességtartalom az eltávolítási hatások csökkenéséhez, s a nyomásesés emelkedéséhez vezethet [Rattanapan, C., 2009].

## pH

A legtöbb mikroorganizmus egy optimális pH tartománnyal rendelkezik, ezért ennek változása erőteljesen befolyásolja a mikroorganizmusok életkörülményeit. Egy adott mikroorganizmus egy bizonyos pH tartományban a legaktívabb. Ezen a tartományon kívül a pH inhibitor hatást gyakorol, ami elsősorban a biológiai szűrőközeg teljesítményromlásában nyilvánul meg. A szulfidoxidáló baktériumok azon kevés kivétel közé tartoznak, amik alacsony pH tartományban is képesek növekedni, ugyanis biofolyamataikból eredően hidrogén-iont és szulfátot termelnek. Ez egyértelműen a pH csökkenéséhez vezet. Ehhez a törzshöz tartoznak a *Thiobacillus*, *Acidothiobacillus*, és *Beggiota* fajok [McNevin, D., 2000].

A pH-ra való érzékenységre és hatásaira mutat rá számos a szakirodalomban fellelhető publikáció is. [Yang, Y., 1994 et al.] 99,9%-os eltávolítási hatásfokot figyeltek meg 5-2650 ppm koncentráció tartományban, de a biodegradáció során kénsav keletkezett, ami az ágy lesavanyodásához vezetett. Ennek mértéke az ágy puffer kapacitásától, valamint az eltávolított szulfid mennyiségétől függött. Francia kutatók [Degorce-Dumas, J. R., 1997 et al.] azt tapasztalták, hogy ha a pH-t a semlegeshez közeli értéken tartják, megduplázódik az ágy élettartama. Amikor a pH-t 6,6 alá csökkentették, az eltávolítási hatásfok elkezdett csökkenni a nem savkedvelő baktériumok számával párhuzamosan.

Általánosságban elmondható, hogy a pH-t érdemes 3 fölötti értéken tartani a hatékony mentesítés érdekében, ráadásul a pH semleges közeli értéken tartásával megakadályozható a berendezés korróziója, valamint a hordozó közeg gyors degradációja.

## Hőmérséklet

A hőmérséklet a legfontosabb változó a mikrobiológiai növekedés befolyásolásában. A rendszer eredményes üzemeltetése érdekében a hőmérsékletet konstans értéken kell tartani [Pagans, E., 2006]. A biológiai ágy hőmérsékletét elsősorban a tisztítandó gázáram hőmérséklete és az exoterm biológiai reakciók szabják meg. A hőmérséklet emelkedésével az anyagcsere fokozódik és a mikroorganizmusok növekedései rátája emelkedik [Yang, Y., 1994]. Egy adott hőmérsékleten egyes kulcs fehérjék inaktiválódása következik be, és a növekedés hirtelen megszakad. A mikroorganizmusok optimális hőmérséklete széles körben változik, azonban a biológiai szennyezőanyagmentesítési eljárások általában a mezofil (20 - 45 °C) hőmérséklet tartományban üzemelnek [Rattanapan, C., 2009].

## Tápanyagszükséglet

A mikroorganizmusok növekedéséhez a szén- és energiaforráson kívül számos nyomelemre, nitrogénre, foszforra van szükségük. Ezt a biológiai szűrésnél a táptalajjal, illetve a nedvesítési eljárással lehet a biztosítani. Szerves hordozó anyagok esetében (pl. komposzt) nem szükséges extra tápanyag utánpótlást végezni, ugyanis a hordozó tartalmaz elegendő ásványi anyagot a mikrobiológiai növekedéshez [Wani, A. H., 1999]. A hosszú időtartamú üzemeltetés alatt azonban ezek az ásványi anyag források is kimerülhetnek.

Amennyiben a hordozó mesterséges anyag, minden esetben szenet, nitrogént, foszfort és káliumot tartalmazó tápsót kell adagolni [Devinny, J. S., 1999]. A szulfidoxidáló baktériumok esetében a tápanyagszükséglet valamivel kisebb, ugyanis az energia fedezésére a kén-hidrogént hasznosítják [Cho, K. S., 2000; Sercu, B., 2005].

### **1.4.2 Összehasonlítás, értékelés**

A kén-hidrogén mikrobiális eltávolítása anaerob mikrobák segítségével volna ideális a metán jelenléte miatt, de ezek közül a fototrófok képesek csak erre a feladatra, amelyeknek fényre van szükséges fejlődésükhöz, ezt pedig nehézkes megoldani. A biológiai kén-hidrogénmentesítés fejlesztésének egyik útja az újabb mikrobiológiai törzsek szelektálása, tesztelése, bevonása a kísérletek közé, illetve a törzsfeljesztés lehetne. Ez azonban a

mikrobiológusok feladata. A rendszerek mérnöki oldalának fejlesztése azonban szintén hozzájárulhatna a hatékonyabb megoldásokhoz.

A biomérnöki, ipari, műszaki célokhoz elérhető mikrobák közül jelenleg kizárólag az aerob, kemoautotróf, szintelen kén-oxidáló baktériumokat alkalmazzák a kén-hidrogénmentesítésre. A kemoautotróf baktériumok elsősorban viszonylag gyors fejlődésüknek, egyszerű létfenntartási körülményeik biztosításának, alacsony tápanyagigényüknek köszönhetik, hogy számos reaktor konstrukcióban és technológiában vizsgálták őket (biológiai szűrő, biológiai mosó, csepegtetőtestes reaktor, stb.) [Krich, K., 2005; Hagen, M., 2001]. A tisztítandó gázhoz – mielőtt a biológiailag aktív ágyba lép – 4-6% [Ryckebosch, E., 2011] levegőt kevernek.

A baktériumok számára feltétlenül szükséges életkörülmények biztosítása miatt mindenképpen aerob körülmények között kell dolgoznunk, vagyis levegőt (oxigént) kell adagolnunk. A levegő (oxigén) mennyiségének csökkentésével azonban előnyökre lehetne szert tenni, több szempontból is. Egyrészt mivel a metán robbanóelegyet képezhet az oxigénnel, másrészt hogy csupán az elemi kénig történő szulfid oxidálásig menjen végbe a bioreakció, ne tovább. Ezekon felül létezik még egy speciális szempont: a képződött biogázban eredetileg jelentős mennyiségű szén-dioxid is jelen van, amelytől manapság már leginkább membrános gázszeparáció útján kívánnak megszabadulni, amennyiben biometán előállítás a végső cél. A technológia kialakítása során tehát a kén-hidrogénmentesítésnek is tekintettel kell lenni erre, s a nagy mennyiségben betáplált levegő nitrogéntartalmát nem lehet a jelenlegi gázszeparációs membránokkal leválasztani. Ezért is fontos volna tehát, hogy minél kevesebb levegő (oxigén) bejuttatásával lehessen megoldani a mikrobiális kén-hidrogénmentesítést.

E mikroaerob rendszer kialakításához szükséges egyfelől a megfelelő mikroorganizmus alkalmazása, másfelől a folyamat igen finom oxigénkoncentráció szabályozást igényel.

Az aerob, kemoautotróf, szintelen kén-oxidáló baktériumok közül a *Thiobacillus* nemzetséghez tartozó fajok képesek különböző környezeti stressz feltételek mellett is jól szaporodni, mint pl. oxigén limitáció vagy lesavanyodás, ezért potenciálisan jól alkalmazhatók olyan esetekben is, amikor alacsony pH-értéken vagy mikroaerob körülmények között kell az ártalmatlanítást elvégezni. Egy ilyen baktérium alkalmazásával csökkentett oxigén bevitel mellett várhatóan a mikroba adaptálódni tud a mikroaerob rendszerhez, s a berendezés gondos felépítésével, működtetésével, a folyamat pontos szabályozásával eljuthatunk egy előnyösebb, hatékonyan működő biológiai kén-hidrogénmentesítő rendszerhez.

## 1.5 Célkitűzések

Az általam végzett kísérletek célja, hogy megvizsgáljam egy, a biológiai kén-hidrogén eltávolításában gyakran alkalmazott (viszonylag nagy eltávolítási kapacitással rendelkező) mikroorganizmus (*Thiobacillus thioparus*) és egy, a szakirodalomban ritkán vizsgált [Chen, X, G., 2004], de ígéretesnek tűnő baktérium (*Thiomonas intermedia*) kén-hidrogén eltávolítási potenciálját. A két baktérium kiválasztásánál fontos szerepet játszottak előnyös tulajdonságaik (kis tápanyagszükséglet, stressztűrés stb.), valamint könnyebb hozzáférhetőségük.

A kísérleteket több lépcsőben, különböző kialakítású reaktorok és hordozók felhasználásával kívánom végrehajtani. Első fázisban egy szuszpendált szakaszos reaktorban szeretném végezni a vizsgálatokat. A kén-hidrogén, szén-dioxid, oldott szulfid koncentráció és optikai sűrűség paraméterek meghatározásával fogom nyomon követni a folyamatokat (mikrobiológiai aktivitás, kén-hidrogén lebontás).

A kvantitatív elimináció jellemzésére folyamatos, állóágyas, gázfázisú rendszert tervezek kialakítani, amiben különböző anyagokat (Mavicell-B, Kaldnes K1, granulált alakú aktív szén, alginát gyöngy), mint hordozókat használok fel, amelyek közül a Mavicell-B-t és a Kaldnes K1-et ilyen célra eddig még nem vizsgálták. Ehhez először a sejtek rögzítését kell elvégezni. A rögzített biokatalizátorok segítségével fogom a reaktorokat megépíteni és működtetni. A kapott eredményeket a szakirodalomban leírt és jellemzett rendszerek teljesítményével kívánom összehasonlítani. A kísérletek végső fázisaként ún. mikroaerob, azaz limitált oxigén körülmények közötti rendszer kialakítása a céлом, amelynek során a baktérium(ok) csökkenő oxigénkoncentrációhoz történő alkalmazkodását tanulmányozom. Az eredmények és tapasztalatok felhasználásával céлом egy valós biogáz adatokra épülő reaktor főbb méretezési paramétereinek meghatározása, tervezése.

## 2 Felhasznált eszközök módszerek

### 2.1 Mikroorganizmusok

A kísérletek során alkalmazott egyik kemoautotróf baktérium a *Thiomonas intermedia* a Mezőgazdasági és Ipari Mikroorganizmusok Nemzeti Gyűjteményéből (NCAIM Budapest) származik. Felnevesztéséhez a DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH) német törzsgyűjtemény által kidolgozott *Thiomonas intermedia* tápközeget használtam [dsmz.de]. Ennek az összetétele a következő ( $\text{g L}^{-1}$ ):  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  3,0;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  0,1;  $\text{CaCl}_2$  0,1;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  5,0; élesztő kivonat 1,0; 1000  $\text{cm}^3$  desztillált víz. A felnevesztés során a pH-t 5,5-6,0-ra állítottam be, majd 33 °C és 120 rpm fordulatszámmon inkubáltam. A másik, szintén kemoautotróf aerob baktérium a *Thiobacillus thioparus*, a DSMZ német törzsgyűjteményből származik. Felnevesztési paraméterei a *Thiomonas intermedia* baktériumnál leírtakkal megegyezik. A mikroorganizmusok jellemző paramétereit az 2-1. táblázat foglalja össze.

2-1. táblázat A *Thiomonas intermedia* és a *Thiobacillus thioparus* jellemző tulajdonságai

	<i>Thiobacillus thioparus</i>	<i>Thiomonas intermedia</i>
<b>Optimális pH</b>	5-9	5-7,5
<b>Optimális hőmérséklet [°C]</b>	33-35	30-35
<b>Sejt típus</b>	Gram negatív	Gram negatív
<b>Alak, méret</b>	pálca, 0,9-1,8 $\mu\text{m}$	ovális (rúd), 0,5-1 $\mu\text{m}$
<b>Energiaforrás</b>	Tioszulfát, szulfid	szulfid, tioszulfát, tetrationszulfát
<b>Oxigén szükséglet</b>	aerob	aerob
<b>Forrás</b>	[Vlasceanu, L., 1997]	[Panda, S. K., 2009 ]

A mikroorganizmusokat többszöri átoltással felszaporítottam, majd többszöri centrifugálással 0,48  $\text{g szárazanyag L}^{-1}$  *Thiobacillus thioparus*-t és 0,42  $\text{g szárazanyag L}^{-1}$  *Thiomonas intermedia*-t szárazanyag tartalmú inokulum oldatot készítettem, majd 2  $\text{cm}^3$ -es Eppendorf tároló edényekben -20 °C-on tároltam a következő felhasználásig.

A felnevesztés során 10  $\text{cm}^3$  steril táptalajhoz 2  $\text{cm}^3$  inokulumot adagoltam.

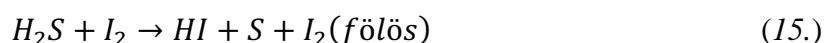
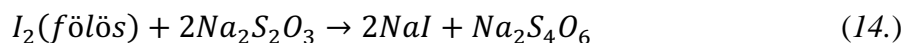


## 2.2 Alkalmazott analitika

### 2.2.1 Folyadékfázisbeli szulfid meghatározás

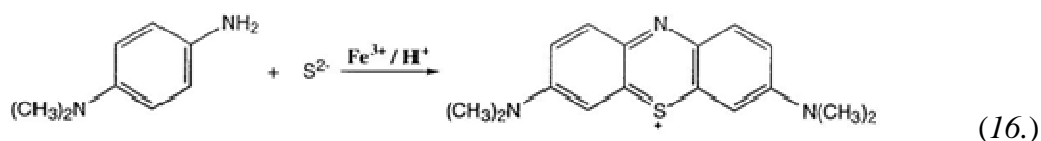
#### Jodometria

Ismert mennyiségű kén-hidrogén víz, ismert koncentrációjú jód oldatban kerül elnyeletésre akképpen, hogy a jód feleslegben maradjon. Ezt a felesleget kell megtráálni ismert koncentrációjú nátrium-tioszulfát oldattal, és a fogyásból a 14. és 15. egyenletek segítségével, az oldott kén-hidrogén mennyisége számolható [Erdey, L., 1958].



#### Metilénkékes fotometriás módszer

A kísérletsorozat során a kén-hidrogén koncentrációjának folyadékfázisbeli nyomon követésére metilénkékes, fotometriás módszert alkalmaztam (16. egyenlet). A mérés elve, hogy a szulfid savas közegben az N,N- dimetil-p-feniléndiaminnal metilénkék színreakciót ad, ami 670 nm-en 20 perc reakcióidő elteltével az 5 cm hosszúságú kuvetta felhasználásával fotometrálható (HachLange DR 3800) [Cline, J. D., 1969].



Fontos megjegyezni, hogy a reakciót számos oxidált kénforma, többek között a tioszulfát, szulfid és szulfát is befolyásolja.

## 2.2.2 Optikai sűrűség mérés

Célja a folyadék fázisban lévő mikroorganizmusok koncentrációjának nyomon követése, ami egy kalibrációs egyenes segítségével  $g_{\text{szárazanyag}}L^{-1}$  sejt koncentrációra konvertálható. A kísérletek során elvégzett optikai sűrűség mérések minden esetben 620 nm-en történtek a HachLange DR 3800 típusú fotométerrel.

## 2.2.3 Gáz fázis analízise

A gázfázis összetételét ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ) egy félvezető elven működő, mobil kén-hidrogén detektáló műszer (Dräger X-am 7000) követte nyomon (2–1. ábra).



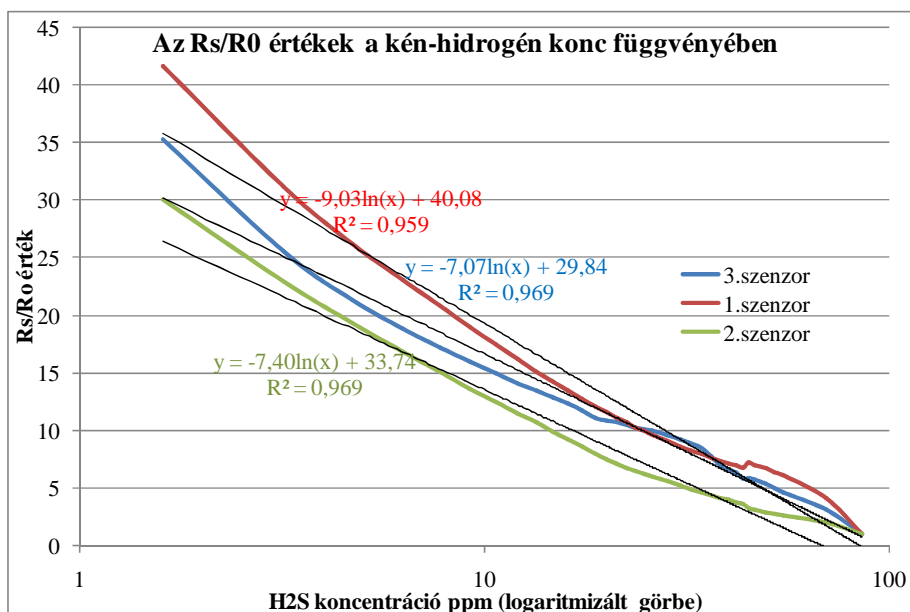
2–1. ábra: Dräger X-am 7000

Ez a méréstechnikai megoldás elsősorban  $2 L h^{-1}$ -nél nagyobb térfogatáram tartományban üzemelt. Az ennél alacsonyabb gázáramoknál FIGARO TGS825 típusú (2–2. ábra), szintén félvezető elven működő, szenzor követte nyomon a kén-hidrogén koncentrációt.



2–2. ábra: FIGARO TGS 825 [figarosensor]

A TGS (Taguchi Gas Sensor) típusú érzékelők fém-oxid bázisúak, amik valamilyen nemesfémrel szennyezettek. Ezek a nemesfémek melegítés hatására reagálnak a jelenlévő redukáló gázokkal (pl.:  $H_2S$ ), ami értékelhető jelet ad a cella ellenállásában. Minél nagyobb a gázkoncentráció, annál kisebb az ellenállás [figarosensor]. A szenzor méréshatára 0-100 ppm, és a Dräger X-am 7000 típusú hordozható gáz analizátorral lett kalibrálva (2–3. ábra).



**2–3. ábra: A Figaro TGS825 szenzor kalibrációs görbéje**

A mikroaerob kísérletek kilépő gázáramát egy BlueSens típusú IR elven működő oxigén-szén-dioxid szenzor követte nyomon (2–4. ábra). A kalibrálás a felhasználói kézikönyvnek megfelelően levegőre történt [bluesens. com].



**2–4. ábra: BlueSens oxigén és szén-dioxid érzékelő műszer [bluesens. com]**

## 2.2.4 Fehérje analízis

Folyadék fázisból

A kalibráló sor elemeit fehérje törzsoldat segítségével készítettem el. Ezek térfogata minden esetben  $0,8 \text{ cm}^3$  volt. Az így elkészült fehérjeoldatokhoz hozzáadtam  $4 \text{ cm}^3$  „C” oldatot, majd 10 perc után hozzáadtam  $0,4 \text{ cm}^3$  hígítatlan Folin-reagenst. Végül 30 perc reakcióidő után  $720 \text{ nm}$ -en mértem az abszorbanciát.

Az oszlopkokról levett folyadék minták fehérjetartalmát a kalibráció elkészítésével megegyező módon végeztem, minden esetben  $0,8 \text{ cm}^3$  mintával.

A felhasznált reagensek:

- hígítatlan Folin-reagens
- „C” oldat:  $12 \text{ cm}^3$  4%-os  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  +  $12 \text{ cm}^3$  0,2 N NaOH +  $0,2 \text{ cm}^3$  1%  $\text{CuSO}_4$  +  $0,2 \text{ cm}^3$  2% K-Na-tartarát
- marhaszérum-albumin (BSA) fehérje

Szilárd fázisból

Az előzőleg 2-3 napig szárítószekrényben,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ -on szárított hordozót, analitikai mérlegen lemértem és  $0,8 \text{ cm}^3$  desztillált vizet majd  $4 \text{ cm}^3$  „C”-oldatot adtam hozzá. A vakpróba esetében tisztán desztillált vízhez adtam a „C”-oldatot. A mérés további menete megegyezik a folyadék fázisból mért fehérje meghatározásnál leírtakkal.

## 2.2.5 A mérések reprodukálhatósága

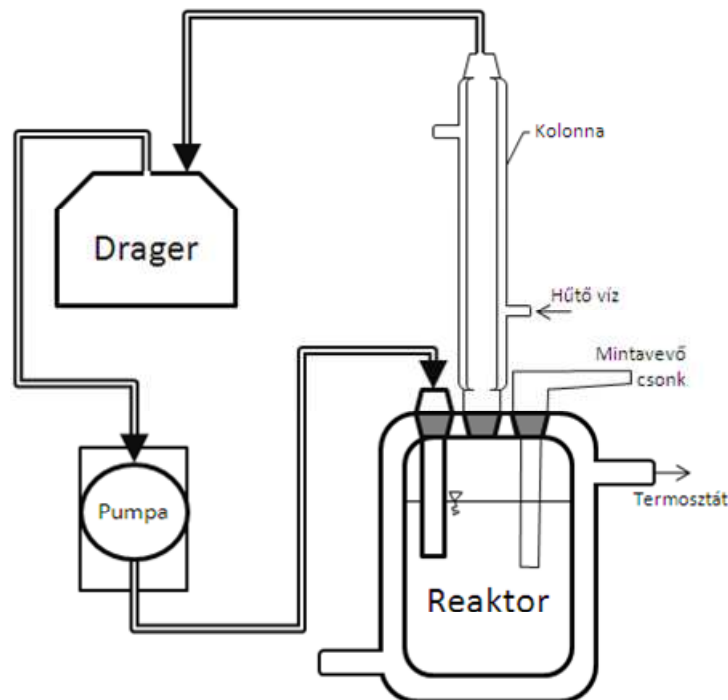
A kísérleti munka jelentős részében igen hosszú, bizonyos esetekben több hónapos kísérleti idővel kellett dolgozni, így ezen mérések megismétlésére az idő rövidsége miatt nem volt lehetőségem. Ugyanakkor az analitikánál három párhuzamos mérést végeztem általában. Számos esetben nem is volt szükség a pontos érték meghatározására, ugyanis elegendő volt a változást nyomonkövetni, pl. a kén-hidrogén (oldott szulfid) koncentrációjának változását, tendenciáját.

## 2.3 Felhasznált gáz

A kísérletek elvégzése során biztonságtechnikai okokból nem biogázt, hanem egy nitrogént, oxigént, szén-dioxidot és kén-hidrogént tartalmazó modell gázelegyet használtam. A szén-dioxid koncentrációja 40-44% (v/v), az oxigéné 1-2 % (v/v), a kén-hidrogéné 80-100 ppm, a nitrogéné 54-58 % (v/v) volt. A felhasznált gázok a Linde Gáz Magyarország Zrt.-től származtak, a gázelegy bekeverése a Pannon Egyetemen, a Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszék laboratóriumában történt.

## 2.4 Szabad sejtes szakaszos kísérletek

A kísérletek egy kb. 250 cm<sup>3</sup>-es, kettős falú temperálható reaktorban játszódtak le (2–5. ábra), ahol a folyadékfázis teljes térfogata 200 cm<sup>3</sup>, míg a gázfázis térfogata kb. 1500 cm<sup>3</sup>. A folyadékfázis 10%-a inokulum (Eppendorf csövekből felnevesztett), 5%-a kb. 2500 mgL<sup>-1</sup>-es kén-hidrogénes víz, valamint 85%-a táptalaj.



2–5. ábra: A szakaszos reaktor sematikus ábrázolása

A kísérletek során optikai sűrűség mérés, oldott szulfid koncentráció, szén-dioxid és kén-hidrogén koncentráció meghatározás történt.

## 2.5 A baktériumok rögzítése

### 2.5.1 Felhasznált hordozók

Mavicell-B

A MAVICELL-B (2-6. ábra) egy cellulózgyöngy, amely nagy adszorpciós felülettel bír, s így kiválóan alkalmas mikroorganizmusok hordozó anyagaként (2-2. táblázat).



2-6. ábra: A Mavicell-B

Az immobilizálás gyakorlatilag a mikroorganizmusok felülethez történő kötődési affinitásán múlik (anyagminőség, porozitás, érdesség stb.), s ebben az esetben a rögzítés ránövesztést jelent, és ezalatt semmilyen fizikai-kémiai rögzítés nem történt.

2-2. táblázat: A MAVICELL-B minőségi jellemzői  
[Magyar Viscosagyár, Nyergesújfalú, Hu]

Minőségi jellemzők	Érték	Minőségi jellemzők	Érték
Regenerált cellulóztartalom	45-55%	Vízgőzfelvétel 25 °C-on	80-100%
Nedvességtartalom	10-15%	Fajlagos pórustérfogat	1,5-2 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Hamutartalom	35-40%	Fajlagos pórusfelület	8-10 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Szemcseméret	2-3,5 mm	Duzzadás okozta méretnövekedés	
Halmazsűrűség	250-300 g dm <sup>-3</sup>	átmérő-növekedés	1,5-szörös
Vízfelvétel 25 °C-on	150-200%	térfogat-növekedés	3-szoros

## Alginát

Egy másik, a biotechnológiában szintén használatos hordozó az alginát gyöngy (2–7. ábra), melybe ún. gélbezárással lehet rögzíteni a mikroorganizmusokat. Az alginsav L-guluronsavból és D-mannuronsavból 1-4 kötésekkel felépülő heteropoliszacharid, amelyet különböző tengeri algafajokból vonnak ki. A karboxilcsoportokat hordozó, polielektrolit jellegű alginsav láncok 2 vagy 3 vegyértékű kationok hatására tipikus gél szerkezetet vesznek fel, amelyben a kiterjedt láncszakaszok rendezetten asszociálódnak egymással.



**2–7. ábra: A kialakult alginát gyöngyök**

A rendezett szakaszok között a kationok képeznek keresztkötéseket. A keresztkötésekkel rögzített láncszakaszok között üregek maradnak, amelyben a géledést okozó kation helyezkedik el. Az alginát gyöngy nagy előnye, hogy nem toxikus, könnyen kezelhető, semleges közegben stabil. Alkalmazásával az enzimek és baktériumok csak enyhe kezeléssel mennek keresztül [Boross, L., 2008; Sevelle, B., 2012].

A baktériumok valójában nem a felületen rögzülnek, hanem az alginát gyöngy géledése során kialakult üregekbe záródnak.

## Aktív szén

Mivel az aktív szén nagy adszorpciós képességgel rendelkezik, ezért először egy telítési folyamatnak kellett alávetni, kiküszöbölve ezzel annak adszorbeáló hatását. A használt aktív szén (2–8. ábra) jellemzőit a 2-3. táblázat tartalmazza.



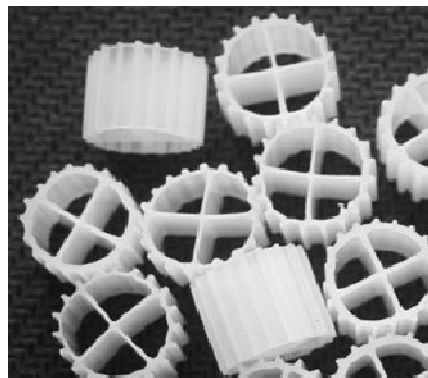
**2–8. ábra: A felhasznált aktív szén**

**2-3. táblázat: Az aktív szén jellemző paramétereit [Airwatec SA]**

Paraméter	Érték
Teljes felület (BET) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1080
pH	7
Víztartalom (%)	1,1
Hamu tartalom (%)	8,6
Szemcsék átmérője (mm)	1

#### Kaldnes K1

A negyedik hordozó egy Kaldnes K1 [Evolution Aqua Lancashire, UK] típusú polietilén gyűrű, mely igen kedvelt a rögzített filmes szennyvíztisztítási technológiák között (2–9. ábra). Hossza 7 mm, átmérője 10 mm. Mivel a hordozó átmérője és a bioreaktor oszlop átmérője hasonló nagyságrendű, tehát a mikroorganizmusok megkötésére alkalmas hasznos felület nem elég nagy, ezért a felület megnövelése érdekében a gyűrűket félbevágtam (az átmérő mentén).



**2–9. ábra: Kaldnes K1 hordozó**



## 2.5.2 Rögzítési technikák

### *Baktérium rögzítése a működésstabilitás ellenőrzésének céljából*

Mavicell-B, aktív szén és Kaldnes K1 esetében

A baktérium felszaporítása és hordozón történő rögzítése két lépcsőben zajlott. Először az inokulumot készítettem el, 35 cm<sup>3</sup> szubsztrát 5 cm<sup>3</sup> kén-hidrogénes oldat (40 cm<sup>3</sup>) és 10 cm<sup>3</sup> inokulum 33 °C-on, 24 órás inkubálás után a baktérium felnő, s később ez szolgált inokulumnak. Majd 10 cm<sup>3</sup> hordozóhoz, a desztillált vízben történő sterilizálása után, 32 cm<sup>3</sup> tápoldatot, 8 cm<sup>3</sup> kén-hidrogénes vizet és 50 cm<sup>3</sup> felnövesztett tenyészetet adtam hozzá. 24 órás 33 °C-on történő rázatás során a baktérium immobilizálódik a hordozó felületén.

A gyengén kötődött baktériumtelepeket steril desztillált vízzel öblítettem le a felületről.

Ezután 10 cm<sup>3</sup> tápoldatba (9 cm<sup>3</sup> táptalaj+ 1 cm<sup>3</sup> kén-hidrogénes víz) helyeztem a hordozót. 48 óra elteltével mindhárom lombik (Vak+*Thiomonas intermedia*+ *Thiobacillus thioparus*) folyadék fázisából mintavétel és metilénkékes szulfid-meghatározás történt az 2.2.1. fejezetben részletezett recept szerint. Ezután a maradék folyadék fázist leöntöttem a hordozóról, és újabb 9 cm<sup>3</sup> szubsztrát és 1 cm<sup>3</sup> kén-hidrogénes vízbe helyeztem, amit 48 óra rázatás majd ismét analitikai elemzés követett. A tápoldat elkészítésénél arra törekedtem, hogy a kiindulási koncentrációk azonos nagyságrendbe essenek. Fontos megjegyezni, hogy a baktériumok számára szükséges kénforrást nem a DSMZ recept által előírt nátrium-tioszulfát biztosította, hanem a kén-hidrogén. Ennek elsődleges oka az volt, hogy a tioszulfát zavarja a fotometriás szulfid meghatározást.

Ca-alginát esetében

A 50 cm<sup>3</sup> felnövesztett baktériumkultúrát, centrifuga segítségével (12000 rpm) 10 cm<sup>3</sup>-re sűrítettem be, majd ezt 50 cm<sup>3</sup> alginátba kevertem, aminek így a végső koncentrációja 3%-os lett. A kialakult 60 cm<sup>3</sup> elegyet 4%-os CaCl<sub>2</sub> oldatba csepegtetve, 2 óra várakozás után, desztillált vízzel kloridmentesre mosva kialakultak a gyöngyök, s ezzel az immobilizált biológiai rendszer is. A vak elkészítési eljárása teljesen megegyezik a nem vak sorozatokkal, kivéve a baktériummal való beoltást.

A gyöngyöket  $9 \text{ cm}^3$  táptalaj és  $1 \text{ cm}^3$  kén-hidrogénes vízbe helyeztem. A szulfid nyomon követésére itt is a fotometriás mérési módszer szolgált.

### *Baktériumrögzítés a folyamatos, gázfázisú kísérletekhez*

Mavicell-B, aktív szén és Kaldnes K1 esetében

$200 \text{ cm}^3$  felnövesztett, majd centrifuga segítségével ( $5000 \text{ rpm}$ ),  $50 \text{ cm}^3$ -re betöményített ( $0,35 \text{ g}_{\text{szárazanyag}} \text{L}^{-1}$ ) tenyészethez,  $60 \text{ cm}^3$  sterilizett hordozót és  $140 \text{ cm}^3$  steril tápoldatot adtam ( $\Sigma=250 \text{ cm}^3$ ). A lombikokat ezután 2-3 napig,  $33 \text{ }^\circ\text{C}$ -on inkubáltam, hogy a megfelelő biofilm réteg kialakulhasson a hordozó felületén. A mikroorganizmusok felnövesztése és immobilizálása steril körülmények között történt, majd az oszlopba töltés után, a kísérletek nem steril körülmények között zajlottak.

Ca-alginát esetében

A  $200 \text{ cm}^3$  felnövesztett baktériumkultúrát, centrifuga segítségével ( $12000 \text{ rpm}$ ),  $10 \text{ cm}^3$ -re sűrítettem be, majd ezt  $50 \text{ cm}^3$  alginátba kevertem, aminek így a végső koncentrációja 3%-os lett. A kialakult  $60 \text{ cm}^3$  elegyet  $1 \text{ L}$  4%-os  $\text{CaCl}_2$  oldatba csepegtetve, 2 óra várakozás után, desztillált vízzel kloridmentesre mosva kialakultak a gyöngyök, s ezzel az immobilizált biológiai rendszer is (2–7. ábra).

### **2.5.3 Az immobilizált mikroorganizmusok működési stabilitásának ellenőrzése folyadék fázisban**

A kísérletek alatt a baktériumok bizonyos hordozók felületén történt rögzülésének ellenőrzése volt a cél. .

Ebben az esetben a vakpróba a felületen történő a kén-hidrogén megkötődés és/vagy a gáz-folyadék termodinamikai egyensúly során bekövetkezett változásainak nyomon követésére, ellenőrzésére szolgált.

Az első sorozatban Mavicell gyöngy szolgált hordozóként, amit az aktív szén, a Kaldness K1 és végül az alginát gyöngy követett. A működési stabilitási kísérleteket három üvegedényben végeztem. Az egyik edény a vakpróba volt, a második a *Thiobacillus thioparus*-szal, a harmadik a *Thiomonas intermedia* –val beoltott hordozó tárolására szolgált.

A mérés indításakor a baktériumok már rögzített formában voltak a felületen, amikor friss táptalajt és ismert koncentrációjú kén-hidrogénes vizet adagoltam mindhárom lombikba (0 időpont). Ezt követően a rendszert lezártam és 2-3 nap inkubációs idő után mértem az oldott szulfid koncentrációt. Ekkor a folyadékfázist leöntöttem és ismét friss táptalajt valamint kén-hidrogénes vizet adtam hozzá. Ezt újabb 2-3 napos reakcióidő követett majd újabb mérés és ismét friss táptalaj. Erre azért volt szükség, mert az előkísérletek során azt tapasztaltam, hogy a kén-hidrogén könnyen távozik a gázfázisból (még nagyon gyors mintavétel esetében is), s mivel 25 cm<sup>3</sup>-es edényekben dolgoztam, nagyon kis kén-hidrogén „szökés” is jelentősen befolyásolta a folyadék fázis szulfid tartalmát.

## 2.6 Rögzített sejtes gázfázisú bioreaktorok

### 2.6.1 Folyamatos rendszer időszakos elárasztással

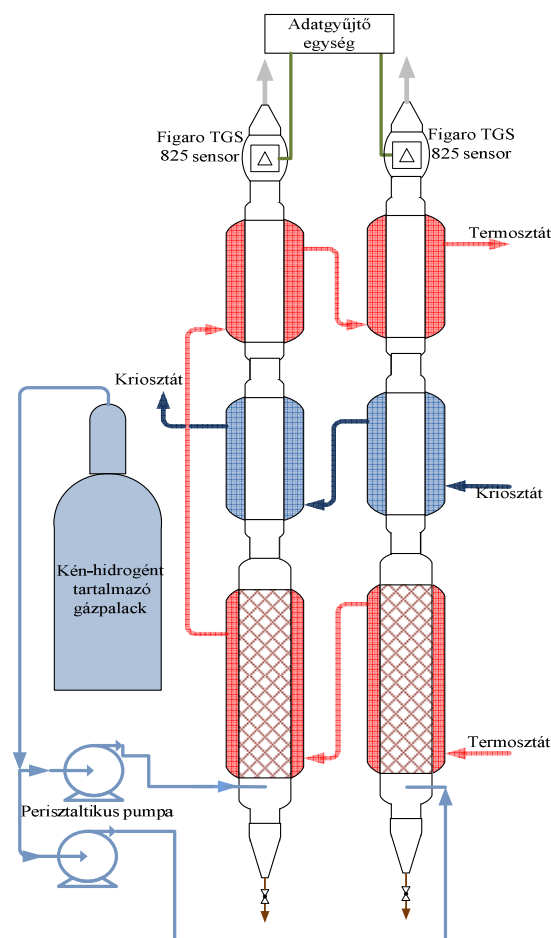
Az előző fejezetben részletesen bemutatott módon felnevesztett és immobilizált hordozót a 2–10. ábraán látható kettő párhuzamos oszlop alsó egységébe töltöttem. Az oszlop kialakításának köszönhetően lehetőség van a töltet alján történő gáz bevezetésére és a tetején történő gáz elvezetésére. Így egy ismert kén-hidrogén koncentrációjú gázkeverék bevezetésével (modell biogáz), majd a biológiailag aktív hordozón áthaladt gáz analízisével nyomon követhetők a rendszerben zajló folyamatok.

A kísérletek kettő párhuzamos oszlopban zajlottak (2–10. ábra), melyek mindegyike egyenként három különböző kolonnából épült fel. A töltetes oszlop karakterisztikáját a 2-4. táblázat tartalmazza.

**2-4. táblázat: Az elárasztásos bioreaktor jellemző paraméterei**

Jellemző tulajdonság	Érték
Az oszlopok magassága (mm)	250
Az oszlopok átmérője (mm)	20
A töltetek térfogata (cm <sup>3</sup> )	70
Mavicell-B pórustérfogata (cm <sup>3</sup> )	25
Gáz tartózkodási idő Mavicell-B esetében (min)	25
Az aktív szén pórustérfogata (cm <sup>3</sup> )	15
Gáz tartózkodási idő aktív szén esetében (min)	15
Pórustérfogat alginát esetében (cm <sup>3</sup> )	35
Gáz tartózkodási idő alginát esetében (s)	35
Pórustérfogat Kaldnes K1 esetében (cm <sup>3</sup> )	36
Gáz tartózkodási idő Kaldnes K1 esetében (s)	36
Gáz térfogat áram (cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	60

Az alsó, a temperált töltetes oszlop, ebben található az éppen alkalmazott hordozó anyag (Mavicell-B, alginát gyöngy, aktív szén stb.) az immobilizált mikroorganizmusokkal. A középső oszlop egy kondenzációs kolonna, mely a gázárammal távozó vizgőzt kondenzálja, így biztosítva a hordozó konstans nedvességtartalmát, és csökkenti az oszlop tetejére helyezett kén-hidrogén elektrokémiai szenzor (Figaro TGS 825) páratartalomra való érzékenységét [figarosensor]. A harmadik, legfelső oszlop szintén a szenzor optimális működése miatt alkalmaztam, ugyanis a hőmérséklet változása is jelentős ingadozást produkálhat a szenzor által mért jel nagyságában [figarosensor].



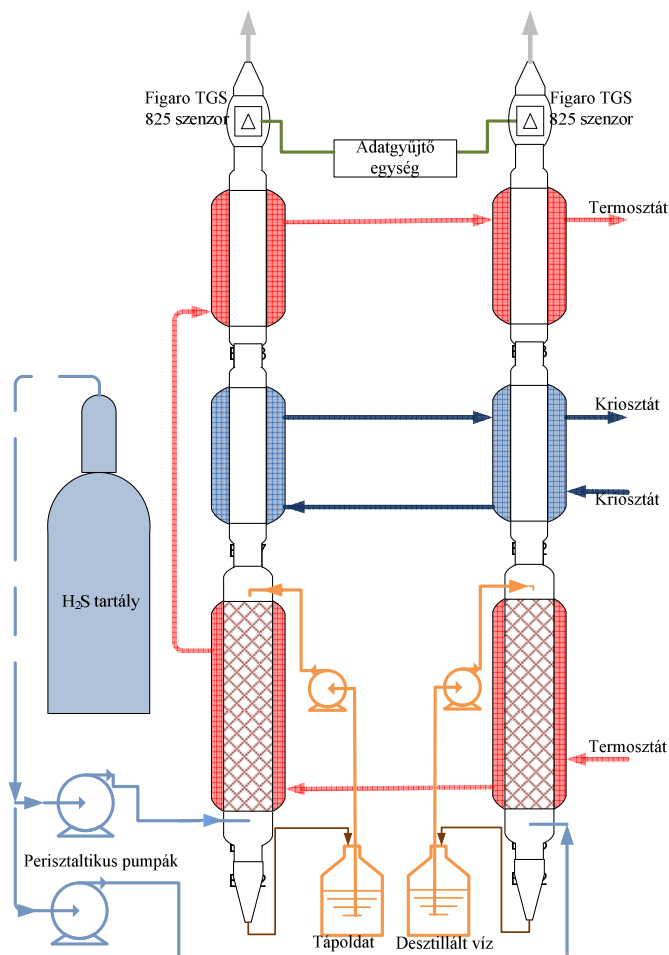
**2–10. ábra: Az időszakos elárasztásos folyamatos rendszer**

Mivel a baktériumoknak nem csak kén-hidrogénre és szén-dioxidra van szükségük, ezért a töltetes kolonnát bizonyos időközönként a már a 2.1. fejezetben említett összetételű táptalajjal „árasztottam” el, 24 óránként kb. 1 óra időintervallumra. Ez idő alatt a gázbevezetés szünetelt és a baktériumoknak lehetőségük volt arra, hogy a salakanyagot az oldatba juttassák és a szükséges tápanyagokat, mikroelemeket felvehessék. A kísérletek során, a kolonnán áthaladó

gáz térfogatárama  $60 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}$  volt, amit Tygon<sup>®</sup> típusú cső és perisztaltikus szivattyú segítségével biztosítottam gázpalackból.

## 2.6.2 Folyamatos rendszer tápanyag csepegtetéssel

A tápanyag elárasztásos rendszert továbbfejlesztve, itt is két párhuzamos oszlop szolgált a kísérletek elvégzésére, de ebben az esetben (2–11. ábra) az egyik valamelyik hordozó számára, felületén az immobilizált biofilmmel, míg a másik oszlop minden esetben a vakot tartalmazta. A tápanyag betáplálása folyamatosan, csepegtetéssel történt az oszlop tetejére,  $0,7 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$  sebességgel, ami az oszlop alján történő elvétel után visszavezetésre került a törzsoldatba. A vak oszlop fertőződését egy 1,5-2 %-os nátrium-benzoát oldat akadályozta meg.



2–11. ábra: Folyamatos rendszer tápanyag csepegtetéssel

Mindkét oszlopra azonos térfogatáramú és azonos kén-hidrogén koncentrációjú modellgáz került bevezetésre gázpalackból, aminek konstans térfogatáramát perisztaltikus pumpák és Tygon® típusú csövek biztosították. A reakcióidő 200-220 óra volt. A biológiai oszlop jellemző értékeit az 2-5. táblázat tartalmazza.

**2-5. táblázat: A tápanyag csepegtetéses bioreaktor jellemző paraméterei**

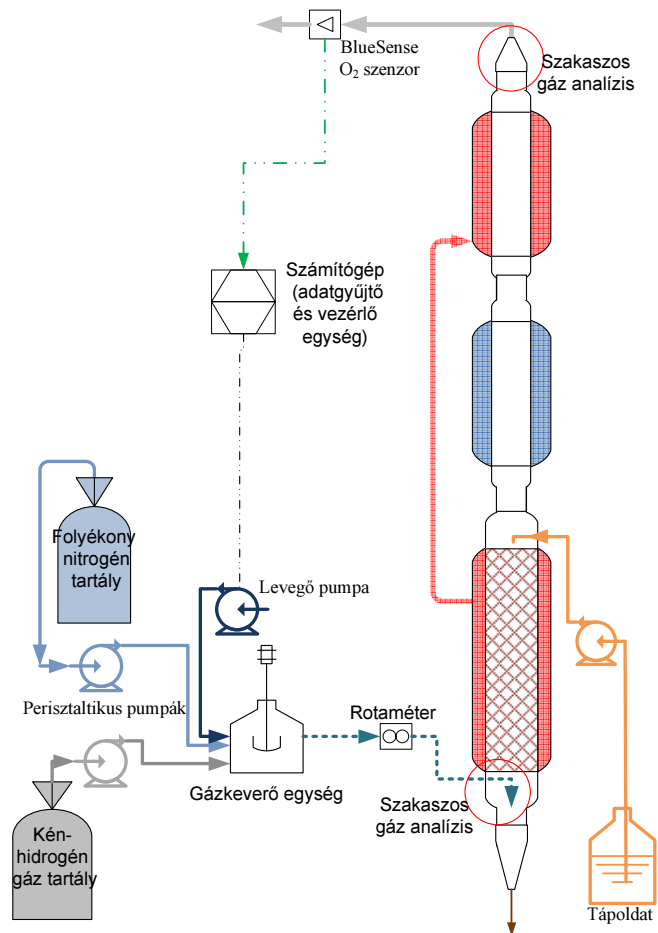
<b>Jellemző tulajdonság</b>	<b>Érték</b>
Az oszlopok magassága (mm)	250
Az oszlopok átmérője (mm)	20
A töltetek térfogata (cm <sup>3</sup> )	70
Mavicell-B pórustérfogata (ml)	25
Gáz tartózkodási idő Mavicell-B esetében (s)	4,1
Az aktív szén pórustérfogata (cm <sup>3</sup> )	15
Gáz tartózkodási idő aktív szén esetében (s)	2,45
Pórustérfogat alginát esetében (cm <sup>3</sup> )	35
Gáz tartózkodási idő alginát esetében (s)	5,7
Pórustérfogat Kaldnes K1 esetében (cm <sup>3</sup> )	36
Gáz tartózkodási idő Kaldnes K1 esetében (s)	5,9
Gáz térfogatáram (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	366
Táplódat sebesség (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	0,7
Felületi terhelés (m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	70

### 2.6.3 Mikroaerob, folyamatos rendszer

A gázpalackból történő adagolás korlátait felismerve egy saját fejlesztésű adagoló rendszert alkalmaztunk, mely részletesen az 2.3 fejezetben került bemutatásra. Az oszlopok száma tovább csökkent, ugyanis a folyamatos mérést szakaszos mintavételezés váltotta fel a betáplált és elvezetett gáz kén-hidrogén koncentrációját illetően, ezért feleslegessé vált a vak oszlop (2–12. ábra).

A berendezést úgy alakítottam ki, hogy a BlueSens oxigénérzékelő műszer a kilépő gáz oxigén koncentrációját folyamatosan analizálta, miközben a mért jelet számítógép rögzítette Labview program segítségével. Ez egy visszacsatolásnak köszönhetően szabályozta a perisztaltikus szivattyú feszültségét, ezáltal a betáplált oxigén (levegő) mennyiségét is (2–12. ábra). A célunk a minél alacsonyabb kilépő oxigén koncentráció elérése volt. Az elérendő cél koncentrációt a program felületén lehet beállítani. Kiindulási értéként 10 %(v/v)-t határoztam meg, amit 0,2 %(v/v)-ig csökkentettem bizonyos reakcióidő eltelte után.

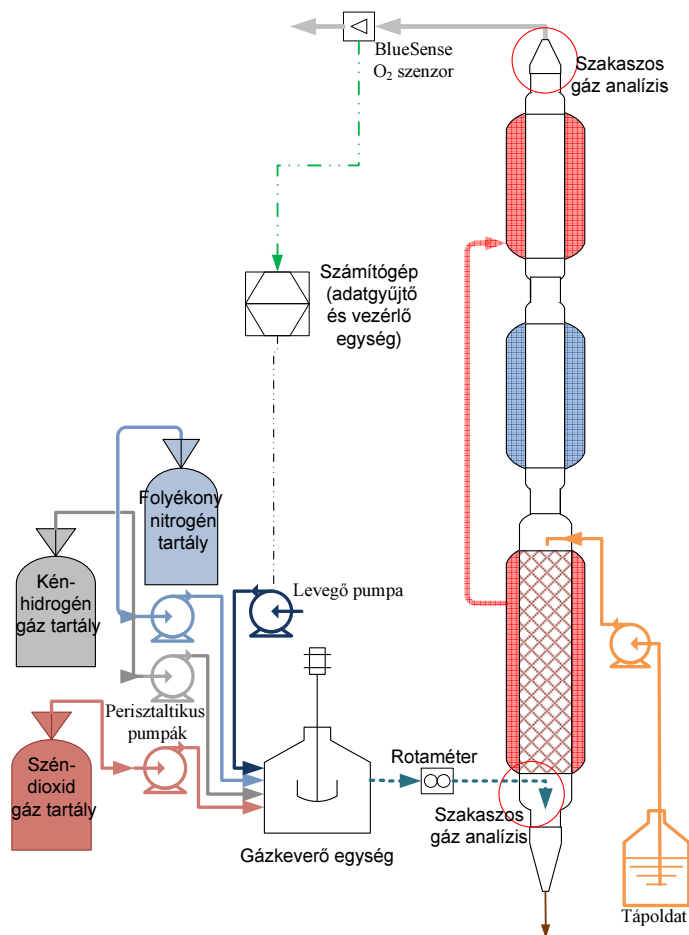
A mikroaerob rendszer jellemző értékeit a 2-6. táblázat tartalmazza.



**2–12. ábra: Mikroaerob rendszer**

Az oxigén limitált kísérletek első fázisában a betáplált táptalaj élesztőkivonat formájában tartalmazott szerves anyagot. Ez a kialakítás lehetővé tette, hogy az oszlopon más fakultatív kemoautotróf és heterotróf mikroorganizmusok is megtelepedjenek, melyek a szerves anyag oxidálásából nyerik az energiát és fedezik szén szükségleteiket. A magas kén-hidrogén (~500ppm) koncentrációnak köszönhetően azonban az erre érzékeny fajok (elsősorban heterotrófok) szaporodása gátolva volt. A kísérletet különböző betáplált kén-hidrogén koncentrációk mellett végeztem, csökkenő bemenő oxigén koncentrációk esetében.

A második fázisban az élesztőkivonat kikerült a táploldat összetevői közül, és a szénforrást 2-3% (v/v) szén-dioxid biztosította a betáplált gázba keverve (2–13. ábra). Ezzel a megoldással a heterotrófok mellett a fakultatív kemoautotrófok is háttérbe szorultak, ugyanis a számukra fontos szerves tápanyagok nem álltak továbbá rendelkezésre, és ilyen körülmények között már csak az obligát kemoautotrófok képesek életben maradni.



2-13. ábra: Mikroaerob rendszer szén-dioxid betáplálással

2-6. táblázat: A mikroaerob bioreaktor jellemző paramétere

Jellemző tulajdonság	Érték
Az oszlop magassága (mm)	250
Az oszlop átmérője (mm)	20
A töltet térfogata (cm <sup>3</sup> )	70
Mavicell-B pórustérfogata (cm <sup>3</sup> )	25
Gáz tartózkodási idő Mavicell-B esetében (s)	változó (22-45)
Gáz térfogatáram (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	változó (33-66)
Táploldat sebesség (cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	0,7
Felületi terhelés (m <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	változó (6,4-12,8)



### 3 Eredmények

A *Thiomonas intermedia* és a *Thiobacillus thioparus*, mint két színtelen kénoxidáló mikroorganizmus kén-hidrogén eltávolító képességét vizsgáltam különböző körülmények között. Az szakirodalomban számos publikáció található, mely a *Thiobacillus thioparus* (mono és/vagy mikroba konzorciumban elért) hatékonyságának vizsgálatára irányuló kísérleteket és azok eredményeit prezentálja. A *Thiomonas intermedia* ilyen típusú felhasználására jóval kevesebb közlemény található, éppen ezért a jelen dolgozat egyik célja, hogy a két baktérium teljesítményét összehasonlítsam. A dolgozat másik fő irányvonala egy olyan reaktor kialakítását és bemutatását foglalja magába, ami lehetővé teszi az adott baktérium mikroaerob, azaz limitált oxigén körülmények közötti vizsgálatát is.

Ezt a munka első fázisában egy szakaszos rendszer kialakításával valósítottam meg, ami elsősorban kvalitatív információt adott a két baktériumról. Az eredmények részletes bemutatása során látni lehet, hogy miként és milyen paraméterek változása tette lehetővé a baktériumok sikeres tenyésztésének, felnevelésének minőségbeli eredményességét.

Ezt követően, a mikroorganizmusok különféle hordozók felületén történő rögzítése után elvégzett működésstabilitási kísérletek igazolták a sikeres immobilizálást, mind a folyadék fázisbeli szulfid, mind a felületen található fehérje tekintetében.

A munka következő fázisában, miután igazolódott a baktériumok rögzülése a különböző hordozókon, a kén-hidrogén lebontás kvalitatív meghatározását a kvantitatív analízis váltotta fel, amit rögzített filmes aerob bioreaktorban végeztem. Az ilyen módon elért eredmények egyértelműen megmutatták, hogy a kén-hidrogén lebontását melyik baktérium tudja jobb hatásfokkal elvégezni.

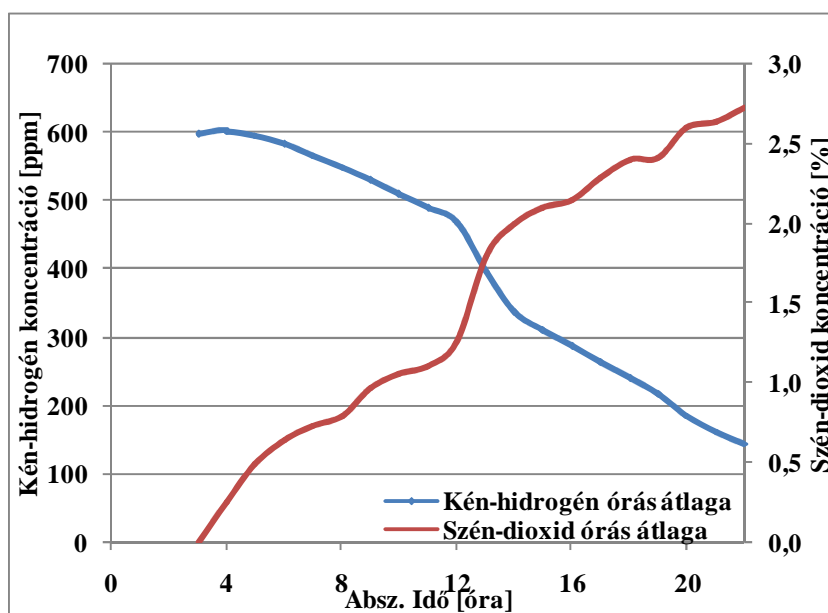
Az ezt követő kísérleteket már csak az egyik mikroorganizmussal végeztem, szintén aerob körülmények között, különböző hordozókon. A legalkalmasabb hordozó kiválasztása után limitált oxigén koncentrációs reaktort alakítottam ki a kimenő gázáramra kapcsolt oxigén szenzor közbeiktatásával, s így a rendszerben az oxigén szintet lehetett szabályozni.

### 3.1 Szabad sejtes kísérletek szakaszos reaktorban

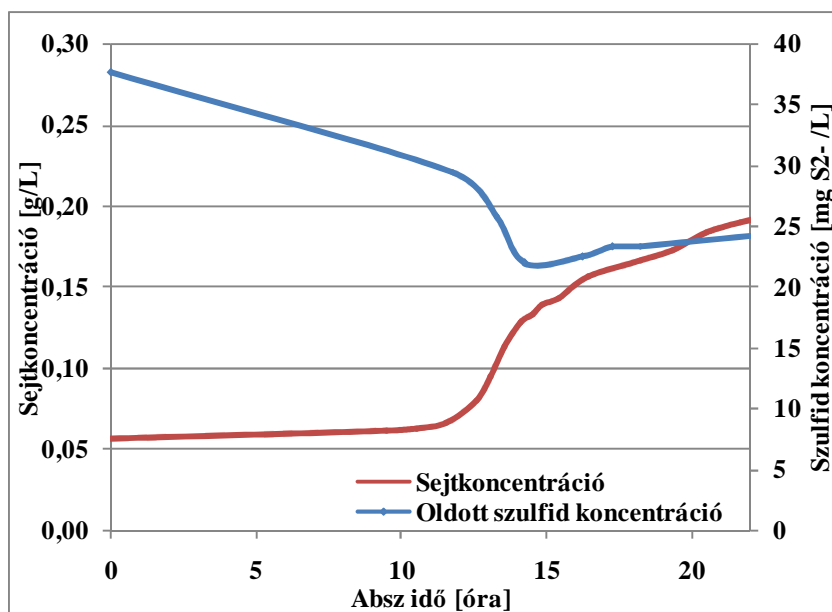
A kutatás ezen fázisának kivitelezésére egy 250 cm<sup>3</sup>-es kettős falú, temperálható reaktor szolgált, amiben a folyadék fázis 200 cm<sup>3</sup> volt (20 cm<sup>3</sup> inokulum, 180 cm<sup>3</sup> kén-hidrogén táptalaj). A reaktorhoz tartozó gáztérben (kb. 1500 cm<sup>3</sup>) kapott helyet a Dräger X-am7000 típusú kén-hidrogén szenzor is (2–5. ábra). A kísérletek során a gázfázisban kén-hidrogént és szén-dioxidot, míg a folyadékfázisban oldott szulfidot és optikai sűrűséget mértem. A folyadék minta vételezése a lappangó fázisban óránként, míg az exponenciális fázisban félóránként történt.

#### 3.1.1 *Thiomonas intermedia*

A *Thiomonas intermedia*-val elvégzett szakaszos, 24 órás kísérletek eredményeit a 3–1. ábra mutatja be. Megállapítható, hogy mind gáz fázisban, mind folyadék fázisban jól nyomon követhető a mikrobiológiai aktivitás. A baktérium egy kezdeti, 10-12 órás lappangó fázist követően eléri szaporodásának exponenciális szakaszát, ami kb. a 12-14. óráig figyelhető meg, majd a 14. óra után lassuló növekedés a jellemző, amit a szakirodalom stacioner fázisnak nevez. Az oldott szulfid koncentrációjában tapasztalható enyhe emelkedés a 18. óra körül feltehetően a detektortól visszaérkező gáz rossz hatásfokkal történő homogenizációjának tudható be.



(a)

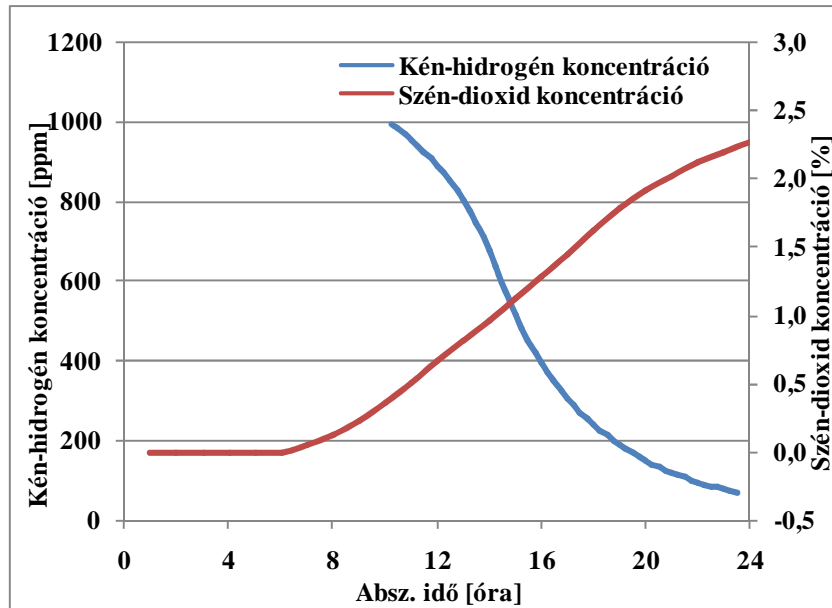


(b)

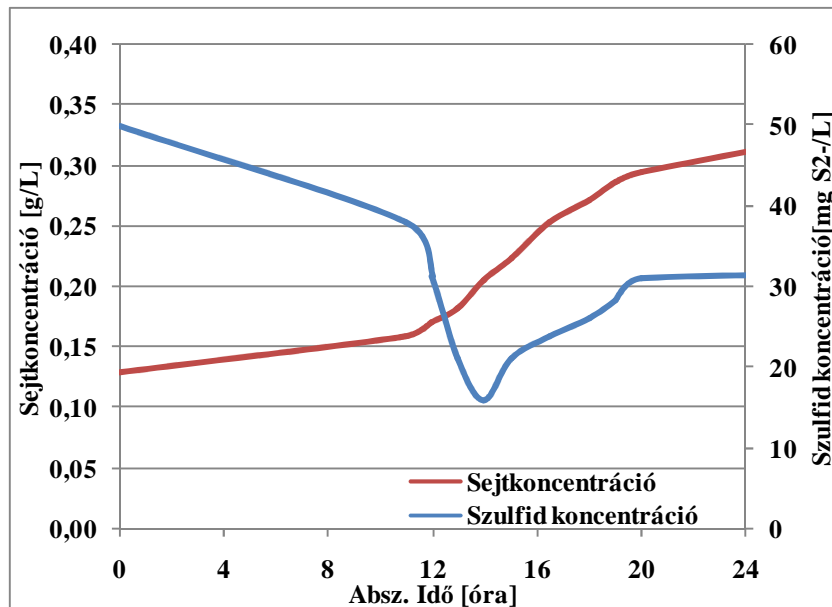
3–1. ábra: A *Thiomonas intermedia* 24 órás növekedése során mért paraméterek. Kén-hidrogén és szén-dioxid koncentráció vs. idő (a), valamint oldott szulfid és sejtkoncentráció vs. idő (b)

### 3.1.2 *Thiobacillus thioparus*

A 3–2. ábra a *Thiobacillus thioparus*-szal elvégzett 24 órás szakaszos kísérlet eredményét szemlélteti. Jól látható, hogy a görbék a *Thiomonas intermedia*-nál bemutatottakhoz hasonló lefutást mutatnak. Az egyes növekedési fázisok azonban kb. 2-3 órával korábban jelennek meg. Megállapítható továbbá az is, hogy a gáz fázisban található kén-hidrogén csökkenése jóval meredekebb és erőteljesebb, mint a *T. intermedia* esetében. Ez feltehetőleg az erősebb kiindulási kultúrának és ebből kifolyólag elért magasabb sejtkoncentrációnak tudható be.



(a)



(b)

**3–2. ábra: A *Thiobacillus thioparus* 24 órás növekedése során mért paraméterek. Kén-hidrogén és szén-dioxid koncentráció vs. idő (a), valamint oldott szulfid és sejtkoncentráció vs. idő (b)**

A szakaszos rendszert úgy alakítottam ki, hogy a gáztér térfogata (a kén-hidrogén mérő műszer (Dräger) miatt) többszöröse volt a folyadék fázisénak. A kén-hidrogén tartalmú gázt recirkuláltattam, majd a visszatérő gázáramot a folyadékfázison buborékolttam át. A gáz kén-hidrogén tartalma - a nem kielégítő homogenizáció miatt - magasabb lehetett, mint a folyadéké, ugyanis a gáz-folyadék érintkeztetés nem volt túl intenzív (nem ez volt a cél). Így előfordulhatott, hogy a gázfázisból kén-hidrogén diffundált vissza a folyadék fázisba, ami a folyadék oldali oldott szulfid tartalom enyhe növekedését okozhatta.

E baktériumról a szakirodalom sokkal szélesebb körű, mint az *intermedia* esetében, azonban a publikációk főleg a folyamatos rendszerben elért eredményeket prezentálják, jellemzően valamilyen hordozó felületére rögzített mikroorganizmus [Chung, Y., 1996b; Oyarzu'n, P., 2003; Ramírez, M., 2009] vagy esetleg eleven iszap formájában [Malhautier, L., 2003].

Megállapítható tehát, hogy a *Thiomonas intermedia* és a *Thiobacillus thioparus* is a kén-hidrogént (oldott szulfid) használja a létfenntartásához.

Ezen kísérletek elvégzése bebizonyította, hogy mindkét baktérium képes a kén-hidrogént degradálni, ugyanakkor megmutatta azt is, hogy az alkalmazott berendezés és analitika nem alkalmas arra, hogy a baktériumok kén-hidrogénbontó képességét mennyiségileg is meg lehessen határozni, ezért további, elsősorban folyamatos üzemű kísérletek elvégzését tűztük ki célul.

### **3.2 A baktériumok rögzítése hordozókhöz folyadék fázisban**

A baktériumok rögzítéséhez négyféle hordozót választottam: aktív szén, alginát gyöngy, Mavicell-B és Kaldnes K1. Az irodalomban számos helyen foglalkoznak aktív szén és alginát gyöngy, mint hordozó alkalmazásával [Chung, Y., 2000; Chung, Y., 1996b] szennyező gázkomponensek ártalmatlanításának céljából, de a Mavicell-B és Kaldnes K1 ilyen célú felhasználására irányuló publikációkat nem találtam. A négy hordozó összehasonlítása érdekében mindegyikkel elvégeztem a működésstabilitási kísérleteket. Ehhez első lépésként rögzíteni kellett a baktériumokat a különféle hordozókon (2.5.2. fejezet).

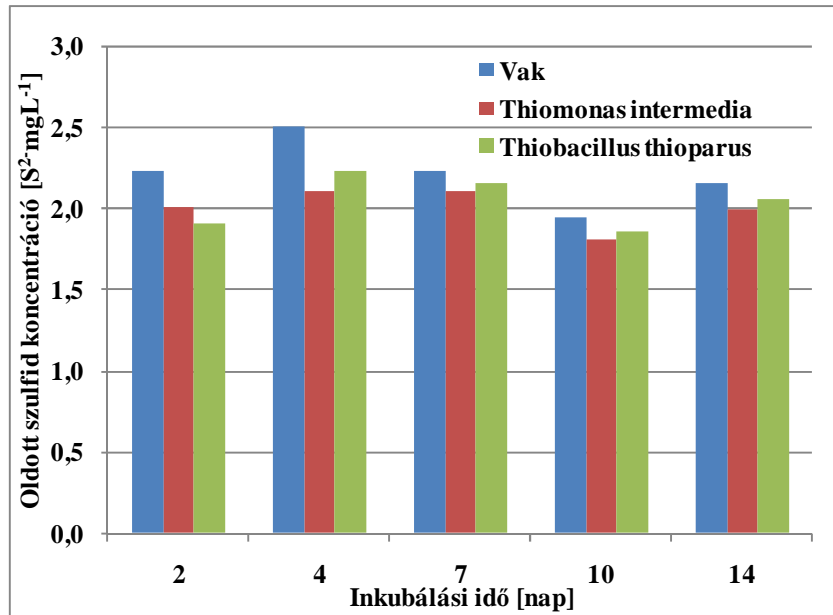
A működésstabilitási kísérletek elvégzésére 4 üvegedény szolgált: egy a vak részére, valamint 1-1 a rögzített mikroorganizmusokkal ellátott bioreaktor részére. Ebben az esetben a vakpróba szerepe az volt, hogy a hordozó anyag kén-hidrogén adszorbeáló képességét kiküszöböljem, valamint az, hogy a kén-hidrogén, gáz és folyadékfázisbeli egyensúlyának kialakulását segítsem, mivel ezzel elkerülhető az értékek torzulása. A megfelelő hígítások kialakítása végett előzetesen, a tápoldat szulfidtartalmának beállításához jodometriás titrálással nagyságrendileg behatároltam a kén-hidrogén koncentrációt.

A 3–3. ábra szemlélteti a mikroorganizmusok működésstabilitásának időbeli változását aktív szén (a), alginát gyöngy (b), Mavicell-B (c), és Kaldnes K1 (d) hordozóra rögzített *Thiobacillus thioparus* és *Thiomonas intermedia* esetében.

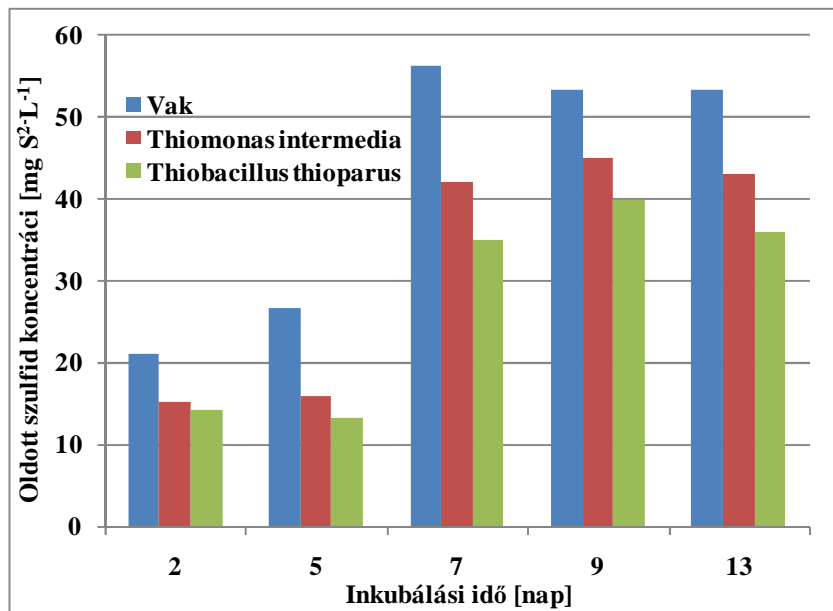
Már önmagában a „vak” értékek összehasonlítása is érdekes információt hordoz. Az aktív szén az algináthoz, a Mavicell-B-hez és a Kaldnes K1-hez képest jóval nagyobb mennyiségű kén-hidrogént képes megkötni. Ez korrelál az iparban található kén-hidrogén eltávolítási [Ryckebosch, E., 2011; Rasi, S. E., 2009; Devia, C. R., 2013] technológiákkal, ahol jellemzően a végső, alacsony koncentráció-tartományban alkalmazzák. Laboratóriumi körülmények között erre az anomáliára fókuszálnak egyes kutatók [Huiqi, D., 2006 et al.], akik mintegy 60%-al nagyobb fajlagos eltávolítási kapacitást értek el granulált aktív szén biológiai hordozóként való alkalmazásával. Ebben a témában további szerzők is végeztek vizsgálatokat [Bandosz, T. J., 2002; Rattanapan, C., 2009].

A *Thiomonas intermedia* a vakhoz képest minden esetben csökkenést mutatott, ami egyértelműen azt mutatja, hogy az alkalmazott hordozók felületén képes volt immobilizálódni. Ugyanakkor csak az aktív szén esetében volt képes kis mennyiséggel ugyan (3-5%), de több kén-hidrogént eliminálni, mint a *Thiobacillus thioparus* (3-3. ábra (a)). Ez utóbbi baktérium a kísérletek alapján mind a Mavicellen, mind az alginát gyöngyben, mind a Kaldnes K1 hordozón jobban tudott alkalmazkodni a reakció körülményekhez, s ezzel az *Thiomonas intermedia*-hoz képest, alginátban 6-16%-kal többet, míg a vakhoz képest 25-50%-át tudott többet lebontani. Mavicell-B-n, az *intermedia*-hoz képest jellemzően 15-37%-kal volt hatékonyabb, míg a vak 20-40%-át bontotta le. Kaldnes K1 esetében, az *intermedia*-hoz képest, 3-37%-kal többet bontott le, míg a vak 3-45%-át távolította el.

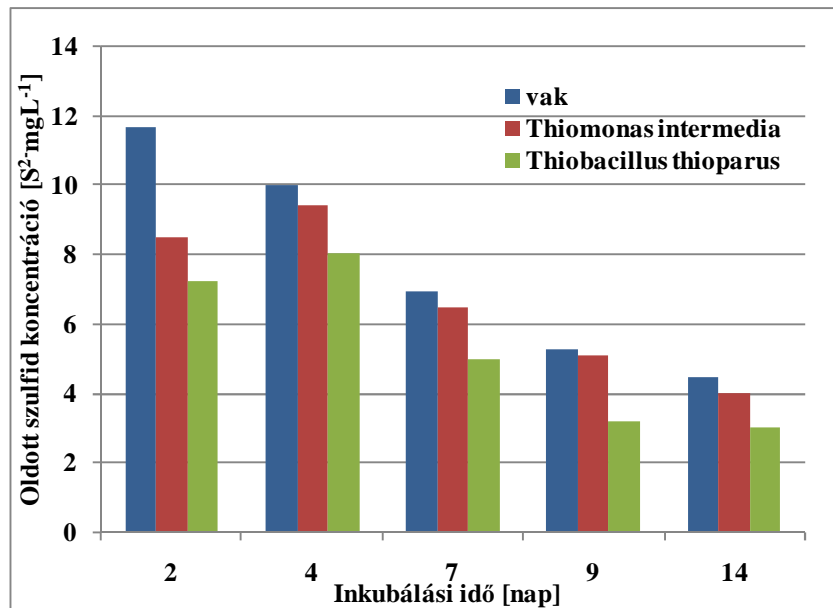
Az alginátban tapasztalt erőteljes lebontó képesség annak köszönhető, hogy a hordozó elkészítése során koncentrált mikroorganizmus tenyészet került az alginát pórusaiba, míg a másik három esetben a kialakult biofilm nagymértékben függött a baktérium felülethez való affinitásától.



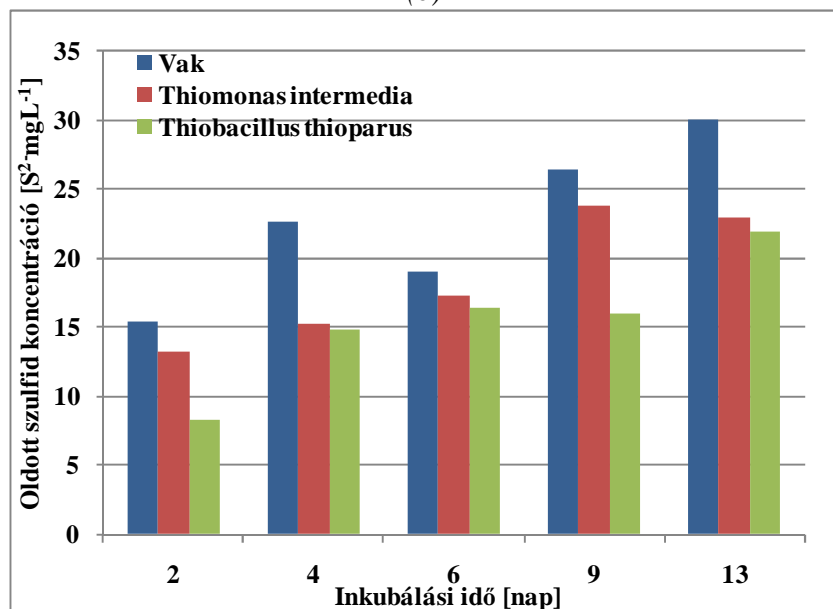
(a)



(b)



(c)



(d)

**3–3. ábra: A két baktériummal elvégzett működésstabilitás ellenőrzése aktív szénen (a), alginát gyöngyön (b), Mavicell-B-n (c) és Kaldnes-K1 (d) médián**

A 3–3. ábraákon látható ingadozás annak tudható be, hogy az egymást követő szakaszokban nem tudtam ugyanazokat a kiindulási koncentrációkat hígítással kialakítani. Azonban ennek a mérésnek a célja az volt (ld. 2.5.3 fejezet), hogy megbizonyosodjunk arról, hogy a felületen rögzített baktériumok életben vannak, szaporodnak, több napon keresztül biológiai aktivitást mutatnak a kiindulási (minden esetben a vak) értékekhez képest.

Ezt támasztja alá a 3-1. táblázat is, miszerint legtöbb fehérje, egységnyi hordozó szárazanyag tömegére vetítve, az alginátban volt. Jól látható az is, hogy a *Thiobacillus*



*thioparus* nagyobb fehérjemennyiséget produkált mind az aktívszén, mind a Mavicell-B és mind a Kaldnes K1 esetében.

**3-1. táblázat: A különböző hordozókon rögzült fehérjetartalom mennyisége**

	Mavicell-B	Ca-alginát	Aktív szén	Kaldnes-K1
<i>Thiomonas intermedia</i> [mg fehérjég <sup>-1</sup> hordozó <sup>-1</sup> ]	0,12	6,3	0,15	0,15
<i>Thiobacillus thioparus</i> [mg fehérjég <sup>-1</sup> hordozó <sup>-1</sup> ]	1,83	7,1	2,05	1,45

A méréssorozatok alatt számtalan probléma lépett fel a fotometriás analitikával, ugyanis a szulfid és tioszulfát vegyületek zavarták a metilénkék szín kialakulását [Cline, J. D., 1969]. Ezért már a baktériumok felnevesztésétől kezdve kén-hidrogénes gázt alkalmaztam, mint kénforrás, elkerülve a tápoldatban található tioszulfátot.

Megállapítható tehát, hogy a baktériumok biokonverziós folyamatainak folyadékfázisbeli nyomon követésére az ígéretesnek tűnő fotometriás meghatározás nem alkalmazható. A módszerrel elvégzett kísérletek ugyanakkor igazolták, hogy a baktériumok egyértelmű stabilitást mutatnak, miszerint az egymást követő mérések esetében a vakhoz képest csökkenés volt tapasztalható. A mennyiségbeli meghatározásra további kutatás elvégzése vált szükségessé.

Megállapítottam, hogy az általam használt két mikroorganizmus mind a négy különböző típusú hordozón képes rögzülni.

### **3.3 Gázfázisú bioreaktorok folyamatos rendszerben**

Miután bebizonyosodott, hogy a mikroorganizmusok mind a négy felhasznált hordozó felületén képesek rögzülni (3.2 fejezet), így a biológiai kén-hidrogén lebontás vizsgálata egy következő fázisba léphetett. Ezt két párhuzamos oszlopban, folyamatos rendszerben végeztem. Ezekbe töltöttem bele a hordozókat, felületükön az immobilizált mikroorganizmusokkal. A biológiailag aktív fázison áthaladva a gáz kén-hidrogén koncentrációja csökkent. A szükséges tápanyagok utánpótlását 24 óránként végeztem ún. tápanyag-elárasztásos módszerrel.

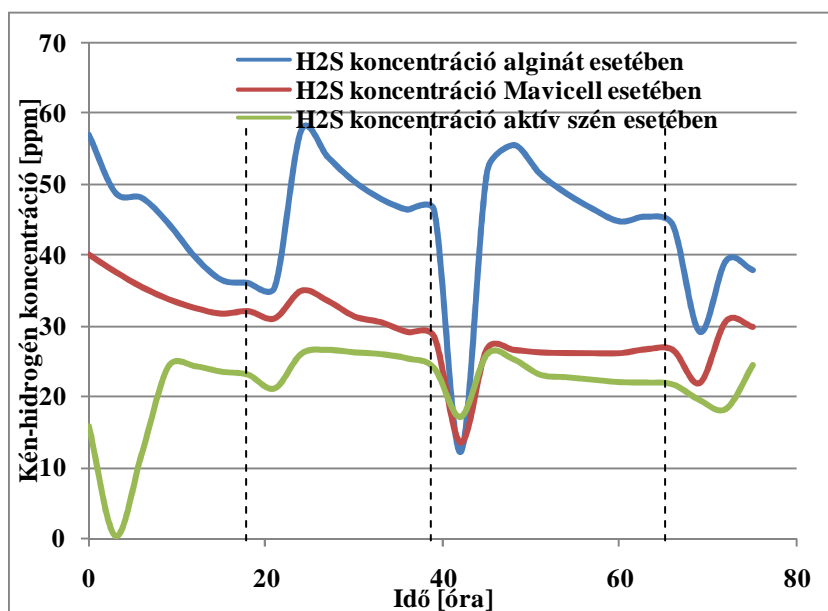
### 3.3.1 Folyamatos rendszer időszakos elárasztással

Először a *Thiomonas intermedia*-val végeztem el a mérést, kettő párhuzamosan kialakított kolonna segítségével, Mavicell-B-n, aktív szénen, Kaldnes K1-en és alginátba rögzített baktériumtenyészetekkel (a 2.6.1. fejezetben részletesen bemutatott felnevesztésnek és kialakításnak megfelelően). Az elárasztás ideje alatt a gázbetáplálás szünetelt, s a tápoldatot a maximális elárasztás érdekében alulról vezettem be, s egészen az ágy tetejéig töltöttem.

A folyamatos rendszer kísérleteinek eredményeit a 3–4. ábra mutatja be. Jól megfigyelhetők azok a beavatkozási pontok (kb. 24 óránként a függőleges szaggatott egyenesek), amikor az oszlop tápanyaggal való elárasztása történt. Az elárasztások hatására a mikrobiológiai aktivitás jelentősen romlott, majd a következő elárasztás időpontjához közeledve ismét erősödött. Ez a hullámszerű alginát esetében kb. 10-15 ppm kén-hidrogén koncentráció-ingadozást jelentett, míg Mavicellnél ez a hatás kissé gyengébben jelentkezett (0-5 ppm).

Aktív szén esetében is 5-10 ppm-nyi fluktuáció tapasztalható, valamint jól megfigyelhető a kezdeti jelentős adszorpció is, ami a kén-hidrogén tartalom gyors csökkenéséhez vezetett.

A Kaldnes K1 esetében technikai problémák adódtak, ezért az ott kapott eredményeket nem lehetett kiértékelni.



3–4. ábra: Az időszakos elárasztással kialakított folyamatos rendszer

A kén-hidrogén szenzorokat minden esetben az oszlop tetején helyeztem el. Az elárasztást követően, az oszlopban levő folyadék leeresztésének sebessége nem minden esetben volt

azonos. Ennek köszönhetően az esetlegesen gyorsabban távozó folyadék, nyomás csökkenést idézett elő, amit a rendszer a szenzor felőli nyitott oldalról egyenlített ki. Ebben az esetben a szenzor levegővel érintkezett s a detektált jel értelemszerűen lecsökkent (40. óra körüli minimum). Jóval gyengébben, de ugyan ez figyelhető meg a 20. és a 70. óra körül is

A kísérletek során az eltávolított oldatokból fehérje meghatározás is történt, aminek az eredményeit a 3-2. táblázat foglalja össze. A tápoldat fehérjetartalmához ( $0,311 \text{ mgL}^{-1}$ ) képest mindenképpen többletet tapasztaltunk mindhárom hordozó esetében, azonban ez az idő előrehaladtával nagymértékben csökkent. Az elárasztás hatására folyamatosan lemosódó baktériumok csökkenő mennyisége volt jelen a folyadék fázisban. Feltehetőleg a nem megfelelő környezeti paraméterek miatt nem szaporodtak fel a baktériumok a kívánt mértékben s ez egyre gyengülő mikrobiológiai aktivitáshoz vezetett.

**3-2. táblázat: Fehérjetartalom alakulása a folyadékfázisban**

Idő	Fehérjetartalom ( $\text{mg cm}^{-3}$ )		
	Mavicell-B	Alginát	Aktív szén
24. óra	0,917	1,664	1,261
48. óra	0,794	1,186	0,978
72. óra	0,325	0,241	0,310

Megállapítottam, hogy az „elárasztásos” tápanyag-biztosítás, hosszútávon nem fenntartható megoldás a mikrobiológiai kén-hidrogén eltávolítás szempontjából.

Mivel az elárasztásos technológia a vártnál gyengébb eredményt mutatott, ezért a *Thiobacillus thioparus*-szal ezt a kísérletet nem végeztem el. A fent bemutatott eredmények, indokok miatt, a bioreaktor további konstrukcióbeli átalakítása vált szükségessé.

### 3.3.2 Folyamatos rendszer tápanyag csepegtetéssel

A tápoldat elárasztásos reaktort a csepegtetéses tápanyag utánpótlás váltotta fel, ugyanis a tapasztalatok alapján az elárasztás során a mikroorganizmusok lemosódtak a hordozó felületéről, amit a jelentős fehérjecsökkenés, valamint a nem megfelelő kén-hidrogén eltávolítás is alátámasztott. A rögzített fázisú javított struktúrájú biológiai rendszert, a 2.6.2. fejezetben részletesen bemutatott módon alakítottam ki, két párhuzamos oszlopban.

A mikrobiológiai hordozó oszlop felső részén került bevezetésre a táptalaj, ami  $0,7 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  sebességgel csepegett az ágyra, majd az oszlop alján, gravitációs úton, visszajutott a kiindulási törzsoldatba.

A fehérje nyomon követését is módosítottam, ugyanis a folyadékból történő meghatározást szilárd anyagból történő analízis váltotta fel.

A munka első fázisában a két baktérium kén-hidrogénbontó képességét vizsgáltam, amit már a korábban bemutatott, más hordozóra is rögzített tenyészet tesztelése követett.

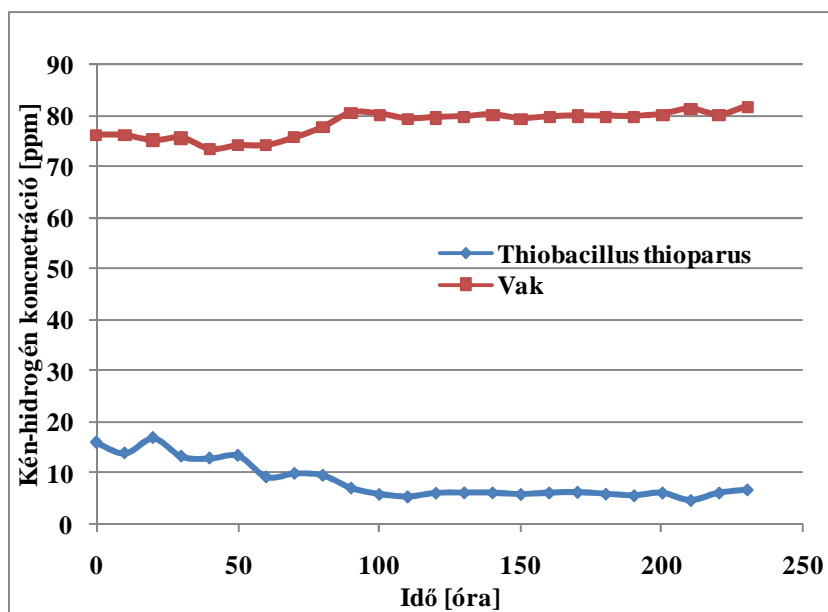
#### A két baktérium összehasonlítása

A nagyszámú és hosszúidejű kísérletek elkerülése érdekében, összehasonlító előkísérleteket végeztem a két baktérium teljesítményét illetően, Mavicell-B-re rögzített mikroorganizmusokkal (*Thiobacillus thioparus* és *Thiomonas intermedia*).

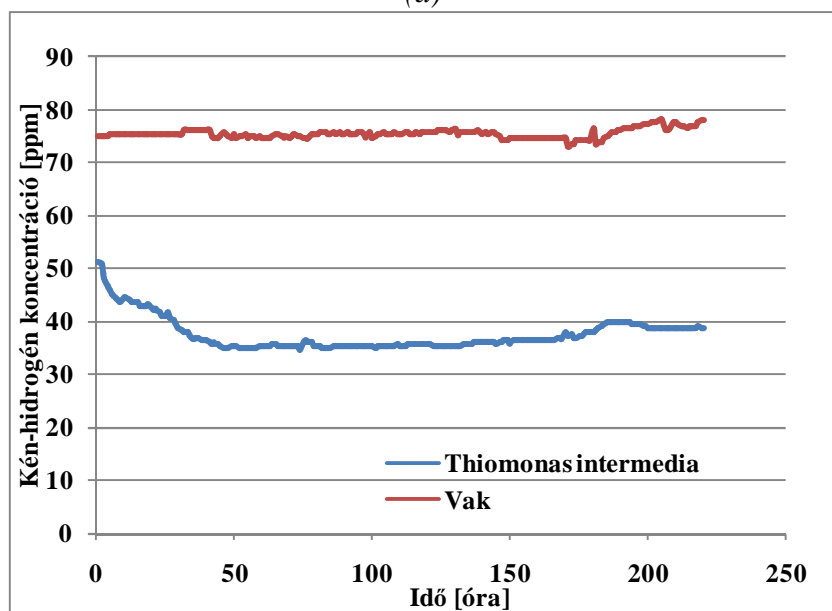
A tápanyag csepegtetési rendszer kialakítását a 2–11. ábra szemlélteti. Az így elvégzett kísérletek szintén két párhuzamos oszlopban zajlottak, de az egyik minden esetben a „vak” funkciót töltötte be. Ennek kialakításával nyomon követhetővé vált a fentről lefelé csepegő táptalajjal esetlegesen távozó kén-hidrogén, illetve a felületen lejátszódó termodinamikai jelenségek kizárása.

A *Thiomonas intermedia* és a *Thiobacillus thioparus* hatékonyságának összehasonlítása során (3–5. ábra) igen jelentős eltérést tapasztaltam. A *Thiobacillus thioparus* kén-hidrogén eltávolítási hatásfoka már a kiinduláskor észrevehetően jobb volt, mintegy 35 ppm-nyi volt a koncentráció különbség.

Meghatároztam mindkét baktérium  $\text{H}_2\text{S}$  eltávolítási kapacitását, amelyet egységnyi idő alatt, a reaktor egységnyi térfogata által eltávolított kén-hidrogén mennyiségként definiáltam. Ezek alapján ez az érték a *Thiomonas intermedia* esetében  $10\text{--}15 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$ , míg a *Thiobacillus thioparus* esetében  $25\text{--}30 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$  között változott.



(a)



(b)

3–5. ábra: A Mavicell-B-n rögzített *Thiobacillus thioparus* (a) és a *Thiomonas intermedia* (b) kén-hidrogén bontása, az idő függvényében

Megállapítható, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között a *Thiobacillus thioparus* jobban fejlődik, életképesebb (3-3. táblázat) és a kiindulási kén-hidrogén koncentráció 93 %-át távolította el a 220 órás kísérlet végére.

### 3-3. táblázat: A hordozón (Mavicell-B) mért fehérje

Eltelt idő (óra)	Fehérjetartalom <i>Thiomonas intermedia</i> (mgg <sup>-1</sup> hordozó)	Fehérjetartalom <i>Thiobacillus thioparus</i> (mgg <sup>-1</sup> hordozó)
0	6,07	7,31
72	5,71	8,07
120	6,60	8,10
216	5,67	7,61

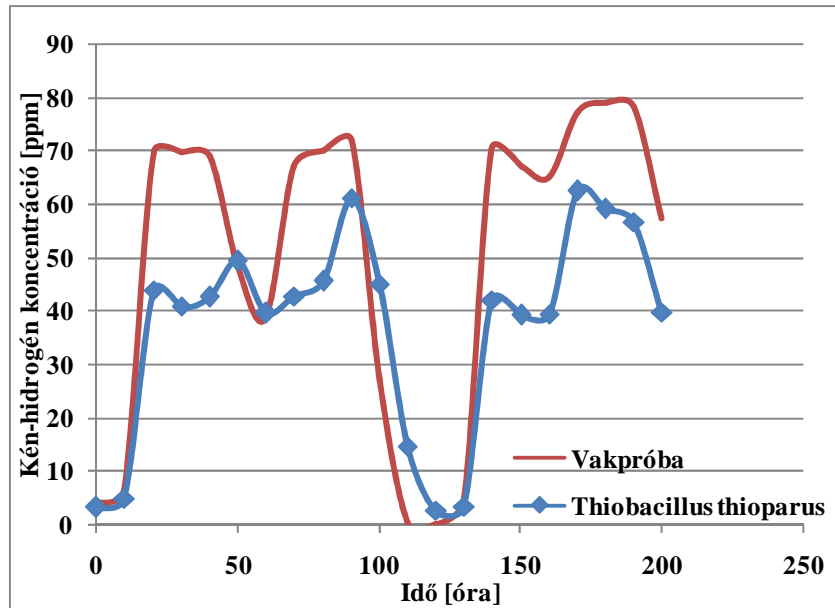
A *Thiobacillus thioparus* eredményességére való tekintettel a továbbiakban csak ezt a baktériumot alkalmaztam a folyamatos kísérletek elvégzésére alginát gyöngy, aktív szén, Kaldnes K1 és Mavicell-B esetében.

#### Alginát gyöngy

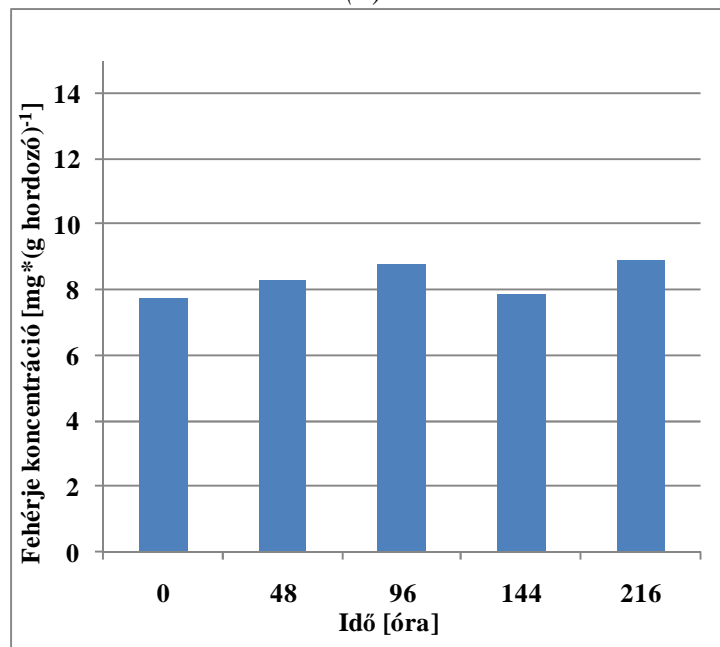
A kísérletek során az alginát megtartotta a kiindulási 6,5-7 mg fehérjeg<sup>-1</sup> hordozó szárazanyag mennyiségét, azonban a várt kén-hidrogén csökkenés nem következett be. Az oszlopot jobban megvizsgálva azt tapasztaltam, hogy a gyöngyök elvesztették víztartalmukat, s ezzel párhuzamosan rugalmas tartásukat is. A gyöngyök térfogata szemmel láthatóan csökkent, és az oszlopba töltött hordozó saját súlya alatt összetömörödött, elveszítve nagy fajlagos felületét. Chung és mts-i végeztek hasonló kísérletet [Chung, Y., 1996b] alginátba zárt *Thiobacillus thioparus*-szal. A konstrukció kialakítása során azonban vízgőzzel telítették a gázáramot, aminek következményeképpen az ágy nem vesztette el víztartalmát, megtartotta rugalmasságát.

#### Aktívszén

A második felhasznált hordozó az aktívszén, melynek eredményeit a 3–6. ábra szemlélteti. A kísérlet során az aktív szén granulátumok összetapadtak, így megakadályozták, hogy a betáplált gáz megfelelően áramolhasson a szemcsék között. A nagyobb gondot az okozta, hogy az összetapadt részek dugót képeztek (3–7. ábra), melyek a gázzal azonos irányban, lentől felfelé haladva, egészen a szenzorig felemelkedtek.



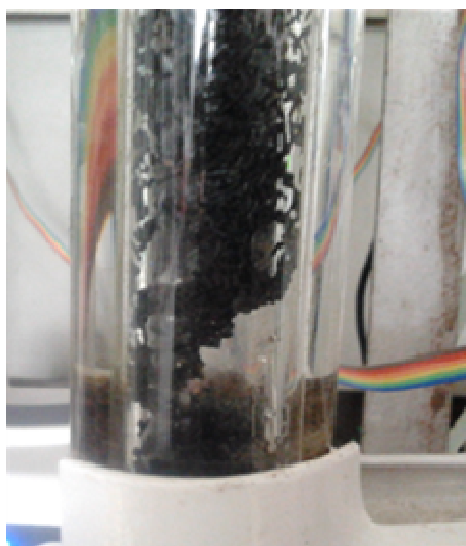
(a)



(b)

**3–6. ábra: Az aktív szénre rögzített *Thiobacillus thioparus* kén-hidrogénelimináló képessége az idő függvényében (a) valamint a hordozó felületén lévő fehérje (b) időbeni változása**

A hordozó e viselkedése nem tette lehetővé, hogy a mikroorganizmusok teljesítményét mennyiségileg is nyomon lehessen követni. Ugyanakkor a baktériumok jelenlétét a hordozó felületéről mért fehérje analízis egyértelműen igazolta (3–6. ábra (b)).



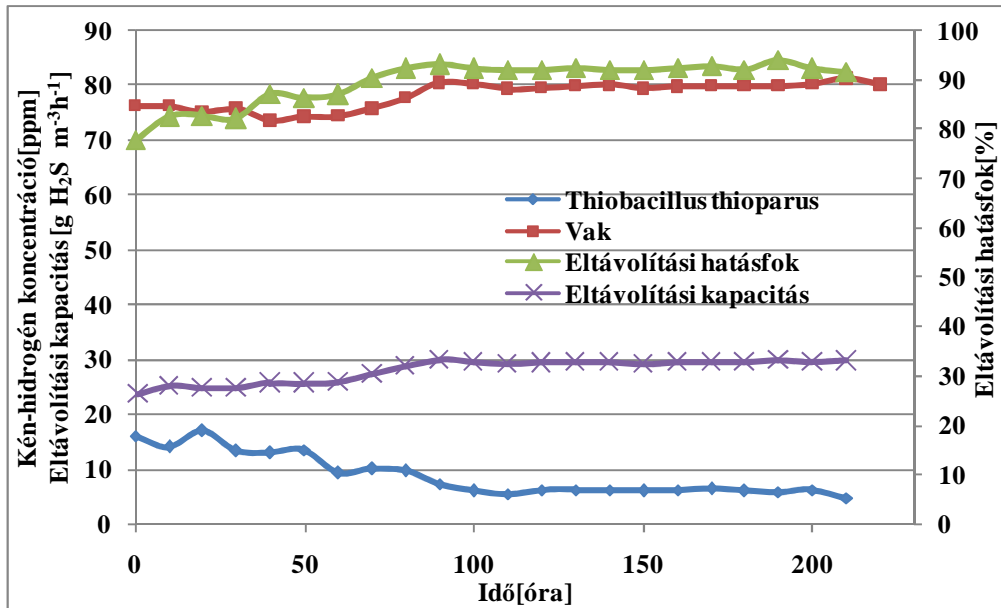
**3–7. ábra: A dugó jelenléte az oszlopban**

### Mavicell

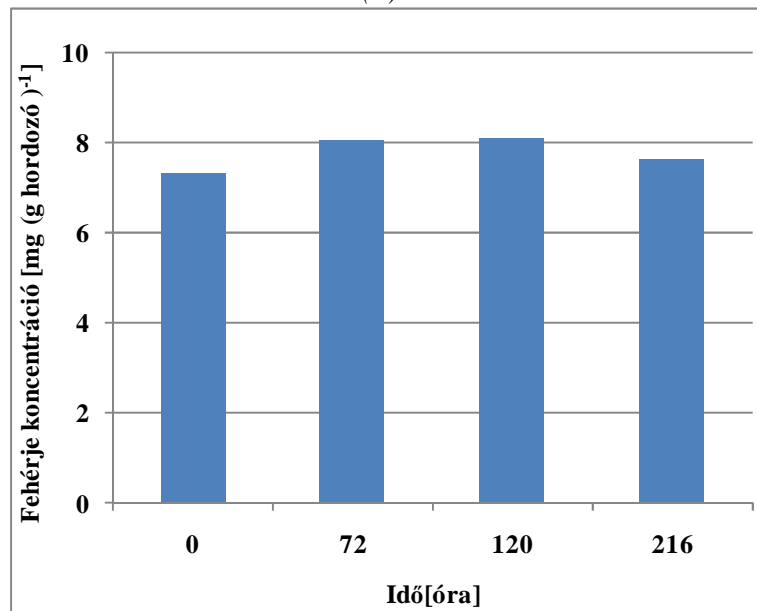
A harmadik hordozóra, a Mavicell-B-re rögzített *Thiobacillus thioparus* kén-hidrogén elimináló képességét és a hordozó felületén megkötődött fehérje mennyiségét mutatja az idő függvényében a 3–8. ábra.

A betáplálást követően a biológiailag aktív oszlopról távozó kén-hidrogén koncentrációja már a kísérlet indításakor jelentős csökkenést mutatott, ami a következő 100 órában tovább csökkent, végül a fennmaradó 120 órában 5 ppm-re állt be. Az ábra jól szemlélteti, hogy a biológiailag aktív reaktor a betáplált gáz kén-hidrogén koncentrációjának 90-95 %-át eltávolította a gázáramból. A számítások során a „Vak” oszlopon mért mennyiséget vettem a kiindulási koncentrációnak. Az egységnyi reaktor térfogat által, egységnyi idő alatt lebontott kén-hidrogén a kezdeti  $20\text{--}25 \text{ g H}_2\text{Sm}^{-3}\text{h}^{-1}$  eltávolítási kapacitásról  $30 \text{ g H}_2\text{Sm}^{-3}\text{h}^{-1}$ -ra emelkedett (3–8. ábra(a)). Ez valószínűleg a mikroorganizmusok akklimatizálódásának tudható be. Az irodalomban [Oyarzu'n, P., 2003 et al.] tözegen immobilizált *Thiobacillus thioparus*-t vizsgáltak különböző, jellemzően nagy koncentrációknál.  $30 \text{ L h}^{-1}$  térfogatáramú, 355 ppm-es betáplált kén-hidrogén esetében 100% eltávolítási hatásfokot értek el,  $30 \text{ g H}_2\text{Sm}^{-3}\text{h}^{-1}$  eltávolítási kapacitással. Mások [Ramírez, M., 2009] poliuretán habot használtak fel hordozó anyagként és értek el  $14,9 \text{ g Sm}^{-3}\text{h}^{-1}$  eltávolítási kapacitást, 99,8% hatásfokkal.





(a)

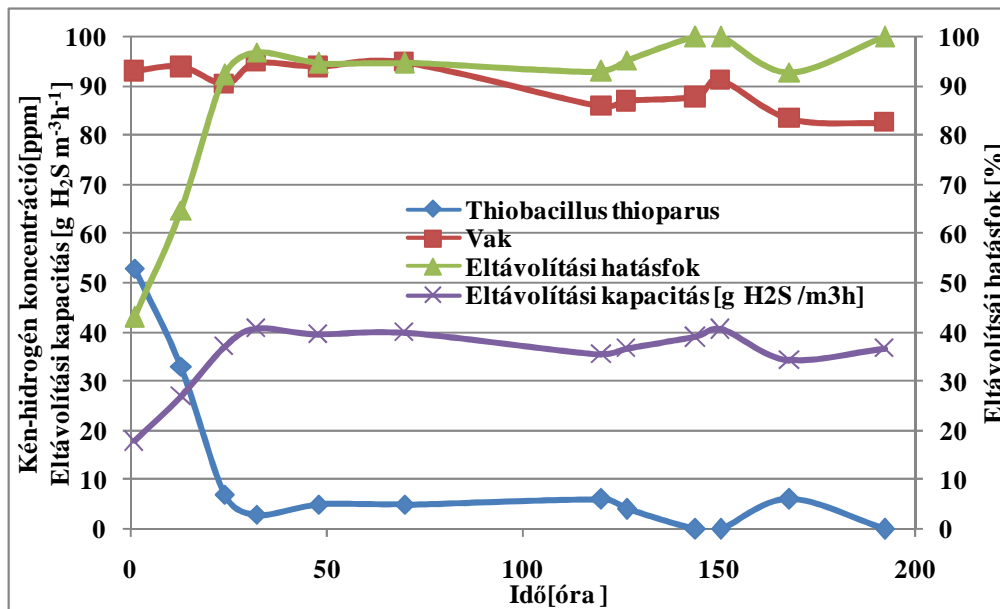


(b)

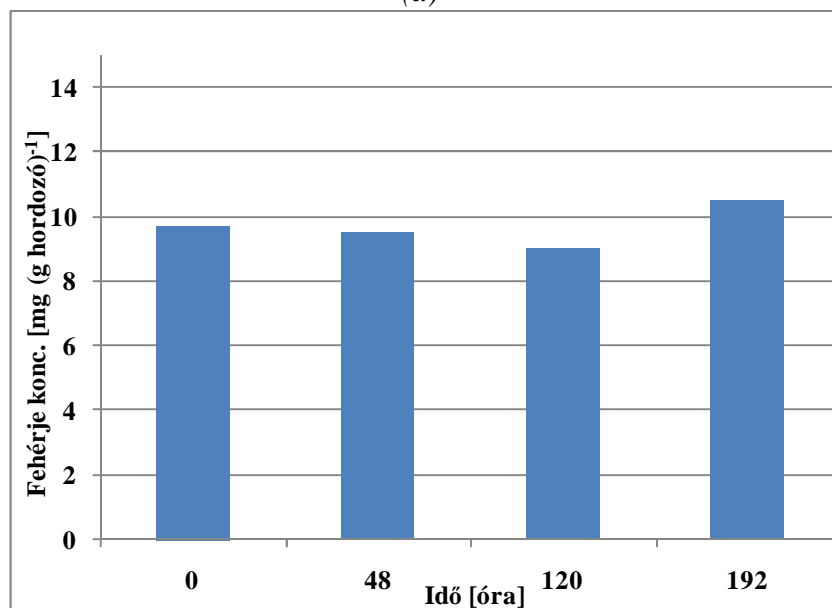
3–8. ábra: A Mavicell-B-re rögzített *Thiobacillus thioparus* kén-hidrogénelimináló képessége (a) és a felületen megkötődött fehérje mennyiségének változása (b) az idő függvényében

A mikroorganizmusok létét a fehérjemeghatározás is alátámasztotta. A protein koncentráció minimálisan emelkedett, majd csökkent, de mindvégig 7-8 mg fehérjeg<sup>-1</sup> hordozó szárazanyag között változott (3–8. ábra(b)). Az egységnyi reaktortérfogatban egységnyi fehérje által lebontott kén-hidrogén mennyisége 4 g H<sub>2</sub>S/m<sup>3</sup>hg<sub>fehérje</sub> -nek adódott.

A Kaldnes K1 hordozóanyag esetében is igen jó eredményeket értem el a Mavicell-B-hez hasonlóan (3–9. ábra).



(a)



(b)

**3–9. ábra: A Kaldnes K1 *Thiobacillus thioparus* kén-hidrogénelimináló képessége (a) és a felületen megkötődött fehérje mennyiségének változása (b) az idő függvényében**

A betáplált kén-hidrogén koncentráció 90 ppm, amit a baktérium 0-5 ppm-re csökkentett az első 25 óra után, amivel 95-100% eltávolítási hatásfokot ért el 35-40 g H<sub>2</sub>S m<sup>-3</sup>h<sup>-1</sup> kapacitással (3–9. ábra (a)).

Eredményeim hasonlóak Elias és munkatársai [Elias, A., 2002] mért eredményeihez, akik sertés trágya és fűrészpor keverékét használták hordozóként, és így  $28,5 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$  eltávolítási kapacitást értek el 95 %-os hatásfokkal, valamint  $40,5 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$  kapacitást > 90% hatásfokkal.

A Kaldnes K1 hordozón mért protein mennyisége kb. 20%-kal volt több mint a Mavicell-B cellulózgyöngyön (3–9. ábra(b)). Az egységnyi reaktortérfogatban, egységnyi fehérje által lebontott kén-hidrogén mennyisége azonban  $3,68 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3}\text{hg}_{\text{fehérje}}^{-1}$ -nek adódott, ami 10%-kal kevesebb, mint Mavicell-B esetében.

Az elvégzett kísérletek bebizonyították, hogy a *Thiobacillus thioparus* a felhasznált hordozókon jól képes rögzülni, ezen belül is legjobban a Mavicell-hez és a Kaldnes K1 médiához.

Mivel ezekkel a hordozókkal nem találtam ilyen irányú publikációt, ezért a szakirodalomban fellelhető más hordozókhoz viszonyítottam. Megállapítottam, hogy számos szerző számolt be hasonló eltávolítási kapacitásról ( $14,9\text{--}40,5 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$  [Elias, A., 2002; Oyarzu'n, P., 2003; Ramírez, M., 2009]), így a felhasználását tekintve, a többi anyaghoz hasonlóan ezek is alkalmasak rögzített fázisú biológiai kén-hidrogén mentesítő reaktorok hordozó anyagaként történő alkalmazásra.

A *Thiobacillus thioparus* ipari körülményekre adott reagálását további hosszú távú, elsősorban nagy kén-hidrogén koncentrációjú és oxigén limitált környezetben elvégzett kísérletek kivitelezésével lehetséges javítani.

Megállapítható, hogy az egységnyi fehérje mennyiségre vetített, eltávolított kén-hidrogén mennyiség a Mavicell-B esetében volt nagyobb. Ezt azt jelenti, hogy ez a hordozó porozitásának, puffer kapacitásának, jelentős tápanyagtároló képességének, alapanyagának [Elias, A., 2002; Jorio, H., 1999; Dastous, P. A., 2005] stb. köszönhetően jobban meg tud felelni a baktérium életfeltételeinek. Ebből kifolyólag a további kísérletek során a Mavicell-B cellulózgyöngyöt alkalmaztam.

### **3.4 Kísérletek Mavicell-B-n rögzített mikroorganizmussal, mikroaerob körülmények között**

A folyamatos rendszerben elért mérési eredményekből levont következtetéseknek és megállapításoknak köszönhetően a mikroaerob kísérleteket csak Mavicell-B-n rögzített *Thiobacillus thioparus*-szal végeztem el. A mérések során ez a baktérium tűnt az

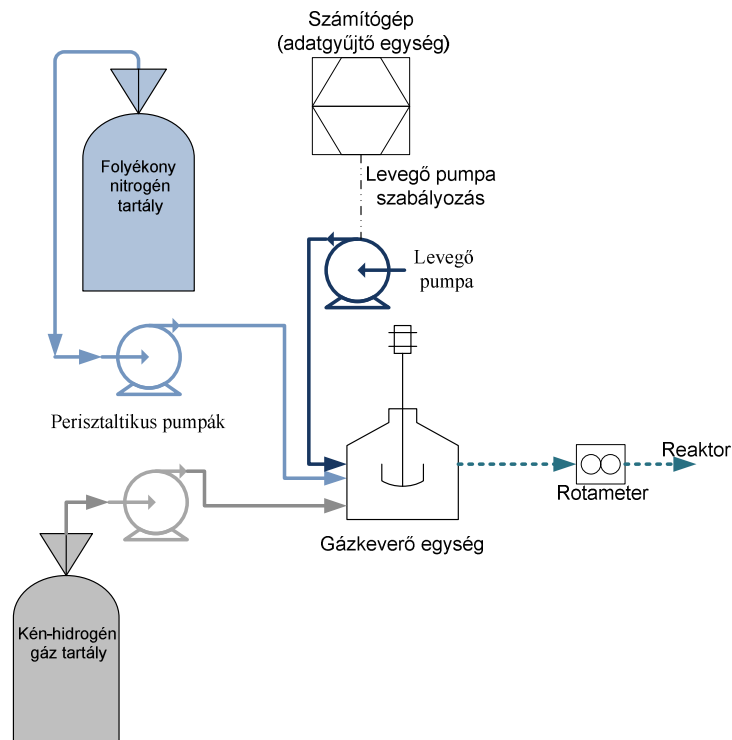
életképesebbnek, valamint az eredmények alapján ez tudott olyan biofilmet létrehozni a Mavicell-B felületén, amivel a legjobb a kén-hidrogén eltávolítási határfokot érte el.

E kísérlet sorozat célja, hogy a rögzített fázisú biofilm a rendelkezésre álló oxigént minél nagyobb arányban hasznosítsa a gáz fázisból. A gyakorlatban ez annyit jelent, hogy a baktériumoknak egyre csökkenő mennyiségű oxigén jelenlétéhez kell adaptálódnuk. Ez a kilépő oxigénkoncentráció nyomon követésével és az oxigén pumpához történő visszacsatolásával érhető el, így biztosítható a kívánt célkoncentráció szinten tartása is. Ennek köszönhetően a kilépő mennyiséget csökkenteni lehet (elméletileg) a sztöchiometriailag szükséges oxigén eléréséig.

#### Saját fejlesztésű kén-hidrogén és szén-dioxid adagoló kialakítása

A folyamatos állóágyas kísérletek során számos hátrányát ismertem meg a gázpalackba történő gázbekeverésnek (pl. a kisebbkén-hidrogén (ppm) és oxigén koncentrációk (1-2%) nehezen állíthatók be ilyen tartományban, ezek koncentrációja erősen függ a páratartalomtól stb.) és a palackból történő gázszabályozásnak. Ezért egy olyan saját „házi” fejlesztésű gázkeverő egységet (3–10. ábra) dolgoztam ki, amely megbízhatóan, konstans térfogatárammal és összetétellel adagolja az oszlopra a kívánt gázkeveréket.

A folyamatos üzemű mikroaerob kísérleteket a 2.6.3. fejezetben található paraméterekkel végeztem el. A vizsgálat, több mint 60 napot felölelő, megszakítás nélküli kísérlet sorozat volt. Ezt a periódust két fő (egyenlő) részre lehet osztani, ugyanis az első 30 nap alatt az ágyra folyamatosan szerves anyagot tartalmazó tápoldat csepegett szén-dioxid adagolás nélkül, míg a második 30 napban a szerves anyag helyett szén-dioxid biztosította a szükséges szénforrást, 2-3% (v/v) mennyiségben a gázba keverve.

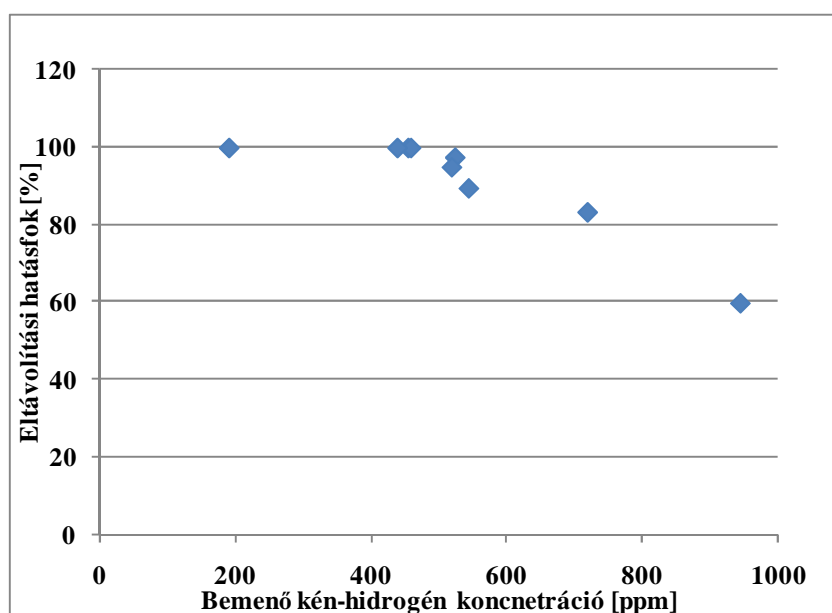


**3–10. ábra: A saját fejlesztésű gázkeverő egység**

A rendszer lényege, hogy laboratóriumi szinten kén-hidrogént gázt fejlesztettem (vaszulfidra sósavat csepegtetve), amit egy kb. 30 L-es alumínium filmmel bevont ballonban fogtam fel és tároltam. Ehhez olyan mértékben kevertem nitrogén gázt (szabályozható feszültségű, perisztaltikus adagolószivattyú segítségével), hogy a végső koncentráció a kívánt értékű legyen. A folyamatos nitrogén ellátást folyékony nitrogén biztosította. Ebbe merült a nitrogén gázcső vége, biztosítva a megfelelő hígítási arányt. A későbbiekben ehhez a rendszerhez egy szén-dioxidot tartalmazó ballont is csatlakoztattam, ami a szükséges szénforrást biztosította a mikrobakonzorciumnak.

Szerves anyagot tartalmazó tápoldat felhasználásával

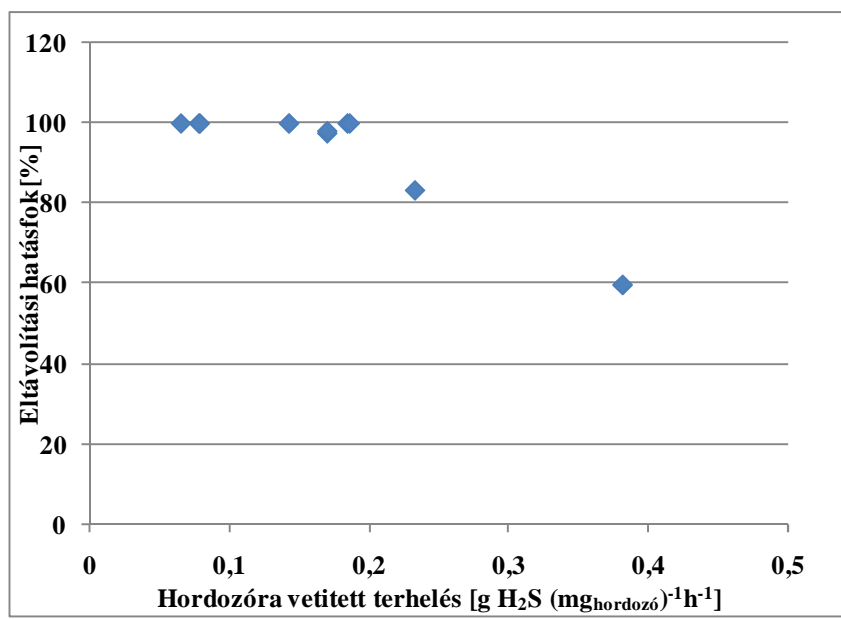
A kísérlet első fázisában adott (állandó oxigénkoncentráció) mellett változtattam a belépő kén-hidrogén mennyiségét, és így meghatározható egy olyan optimális belépő kén-hidrogén koncentráció, melyet a reaktor még 100% -ban képes lebontani. A 3–11. ábra jól szemlélteti, hogy ez a határkoncentráció 450-500 ppm körül található. Az ennél magasabb értékek eliminálása csökkenő eltávolítási hatásfokot mutat, olyannyira, hogy 950 ppm-nél már csak 60%-át képes a belépő gázáramból kivenni.



**3–11. ábra: A *Thiobacillus thiooparus* kén-hidrogén eltávolítása mikroaerob körülmények között**

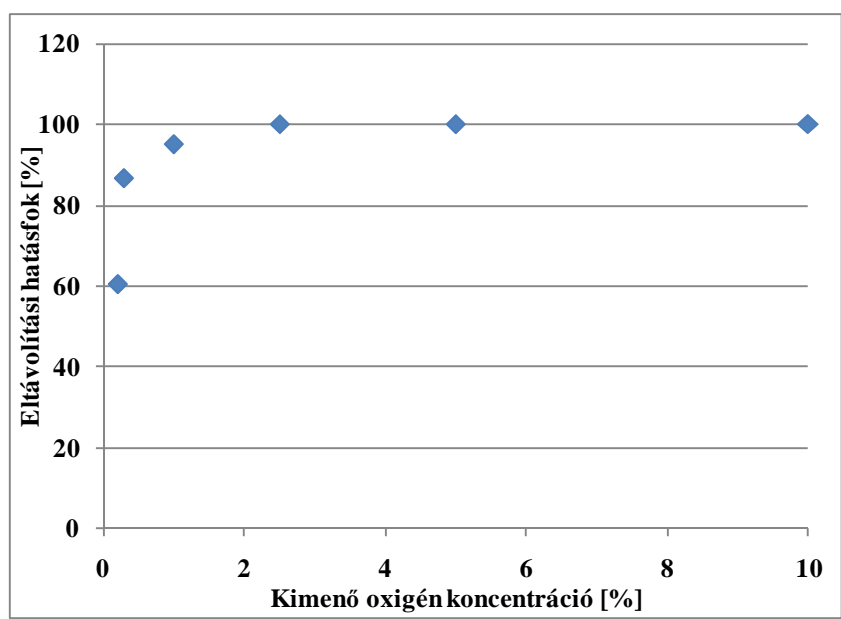
A következő lépésben az eltávolítási hatásfokot határoztam meg egységnyi hordozó tömegére vetített terhelés függvényében (3–12. ábra). Ez az érték nem veszi figyelembe a reaktor térfogatot és a reaktor kialakítási karakterisztikáját sem. Jellemzően a hordozó felületén lévő élő, aktív mikroorganizmus jellegével és a hordozó immobilizálásra való alkalmasságával függ össze az ily módon kialakított fajlagos. Ezek alapján elmondható, hogy egy óra alatt 0,18-0,2 g kén-hidrogént képes 100%-ban eltávolítani 1g hordozón lévő *Thiobacillus thiooparus*. Kétszeres terhelésnél ( $0,4 \text{ g g}_{\text{hordozó}}^{-1}\text{h}^{-1}$ ) ugyanez a paraméter már csupán 60 %.

Ez az érték akár már egy tervezési paraméternek is megfelelhethetne, ugyanakkor ez még nem ad számot a rendszer oxigénszükségletéről.



**3–12. ábra: Az eltávolítási hatások az egységnyi hordozóra vetített terhelés függvényében**

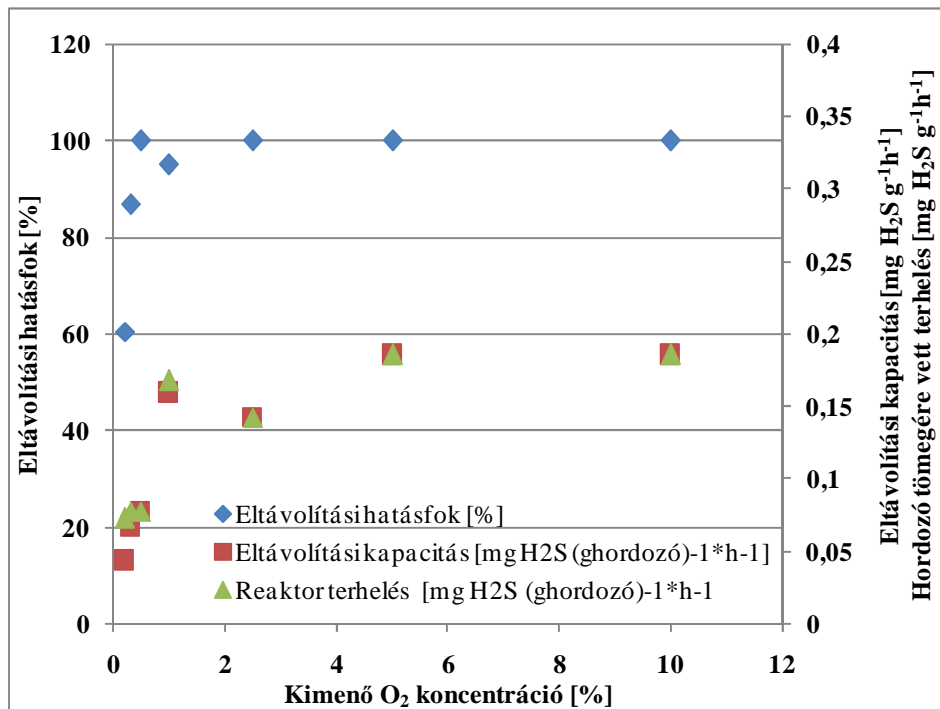
A harmadik lépésben a kísérletet 400-450 ppm betáplált kén-hidrogén koncentrációval és 4 L h<sup>-1</sup> betáplálási térfogatárammal üzemeltettem, az oxigén tartalom fokozatos csökkentésével (3–13. ábra). Megállapítható, hogy kb. 2% (v/v) kimenő oxigén koncentrációig a 100% eltávolítási hatások teljesíthető, azaz az oxigén koncentráció nem befolyásolja a mikroorganizmusok teljesítményét.



**3–13. ábra: Az eltávolítási hatások a kimenő oxigén függvényében**

Az ennél kisebb koncentrációk tartományában azonban hatásfok csökkenés tapasztalható. 1 és 0,5% kilépő koncentrációnál a baktérium tömeg már csak a kén-hidrogén 95, illetve 85 %-át képes a rendszerből eltávolítani. Amennyiben a biológiai tisztító, mint előtisztító működik, e két érték is jónak mondható, ugyanis az ipari gyakorlatban a bejuttatott levegő mennyisége 2-6% (v/v) [Ryckebosch, E., 2011], mellyel 20-100 ppm csökkenés érhető el 80-99% hatásfokkal [Wellinger, A., 2005; Krich, K., 2005].

Egy, a rendszer globális teljesítményét ábrázoló diagramot prezentál a 3–14. ábra. A csökkenő oxigén koncentráció (x tengely) függvényében követhető nyomon az eltávolítási hatásfok (elsődleges y tengely), valamint az egyes oxigén értékeknél alkalmazott, egységnyi hordozó tömegére vett terhelés és eltávolítási kapacitási értékek.



**3–14. ábra: A reaktor teljesítménye (eltávolítási kapacitás, hatásfok) a kimenő oxigén függvényében (0-10%)**

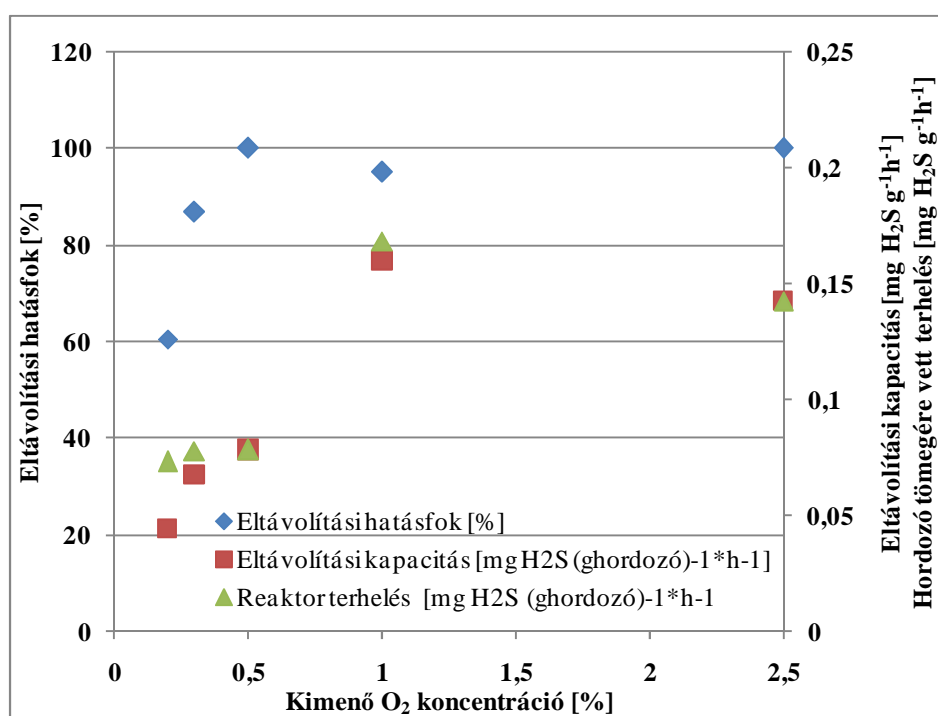
A kísérlet első két pontjánál, 10 és 5% kilépő oxigén koncentráció esetében, kb. 0,18 mg H<sub>2</sub>S (g<sub>hordozó</sub>)<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> terhelést alkalmaztam, és mivel az eltávolítási hatásfok 100%-nak adódott, ugyanennyi eltávolítási kapacitás értéket kaptunk. Az oxigént tovább csökkentve 2,5%-ra, a terhelést azonos nagyságrendben tartva (0,15 mg H<sub>2</sub>S (g<sub>hordozó</sub>)<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>), még mindig 100% eltávolítási hatásfokot tapasztaltunk. Ez azt jelenti, hogy a terhelés konstans, 0,15-0,18 mg H<sub>2</sub>S (g<sub>hordozó</sub>)<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> értéken tartása esetén, 2,5 és 10% közötti kimenő oxigén koncentráció tartományban nem befolyásolja az eltávolítási hatásfokot.



Tovább, 1%-ra csökkentve a kilépő mennyiséget (3–15. ábra), már a hatásfokban is gyengülés mutatkozik (95%).

Ennek gyakorlati értelmezése során megállapítható, hogy a *Thiobacillus thioparus* képes 1-2% körüli értéken is hatékonyan eltávolítani a kén-hidrogént. Ez azért fontos, mert az oxigénszint alacsonyabb értéken tartásával elkerülhető a robbanó gázelegy kialakulása, valamint minimalizálható a levegővel bevitt szennyező anyagok (elsősorban a nitrogén) mennyisége is.

Ez az érték az ipari, biológiai mentesítési technikák között kiemelkedőnek mondható, ugyanis más szerzők [Ryckebosch, E., 2011, et al.] [Deublein, D., 2008 et al.] 2-6%, illetve 4-6%-ot (levegő) említenek a kívánt eltávolítás függvényében.



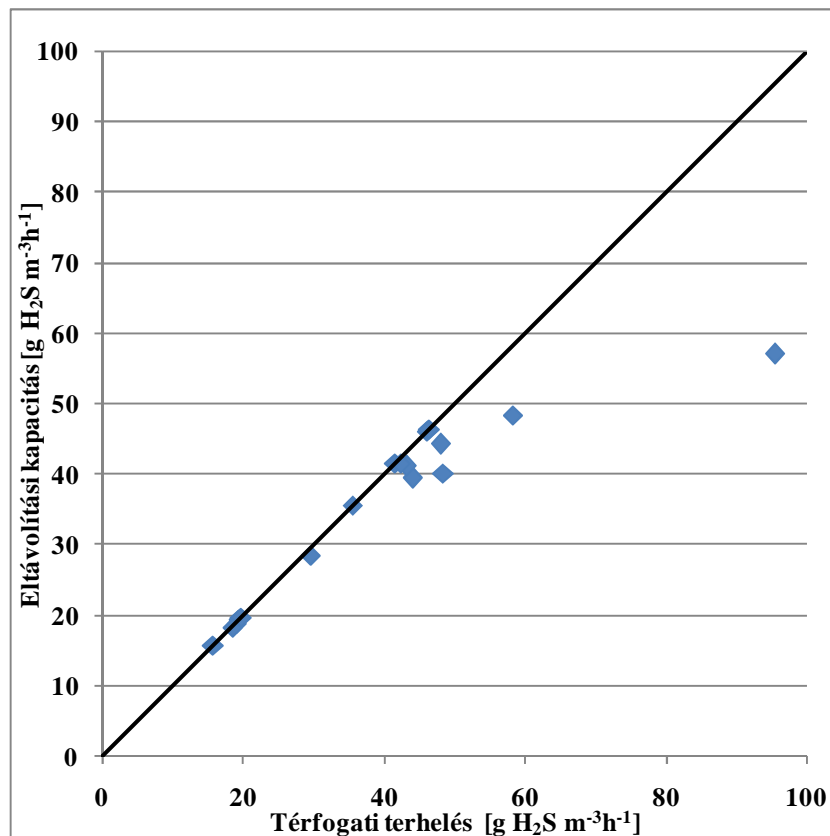
3–15. ábra: A reaktor teljesítménye (eltávolítási kapacitás, hatásfok) a kimenő oxigén függvényében (0-2,5%)

Az oxigén koncentrációt tovább, 0,5%-ra csökkentve ismét 100% eltávolítási hatásfokot értem el, de csak az egységnyi tömegű hordozóra vett terhelés felére csökkentésével (0,08 mgH<sub>2</sub>S (g<sub>hordozó</sub>)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>). Ehhez hasonló terhelés alkalmazásával és további oxigén koncentráció csökkentésével az eltávolítási hatásfok gyors zuhanása figyelhető meg. 0,2 kimenő oxigénnél már csak 60 % az eltávolítási hatásfok.

Megállapítható, hogy a *Thiobacillus thioparus*-nak a megfelelő életfolyamatai működtetéséhez bizonyos mértékű oxigén feleslegre van szüksége. Nem képes a sztöchiometriai mennyiségű oxigénnel eltávolítani a kén-hidrogént (ld. 6. egyenlet).

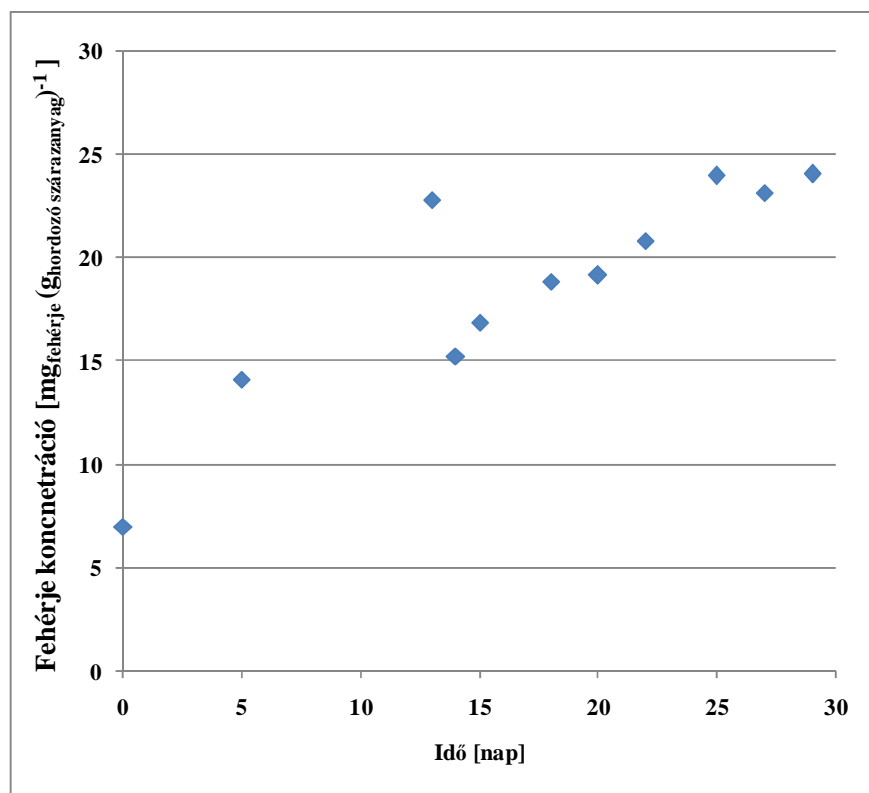
Egy esetleges biológiai kén-hidrogén eltávolító reaktor tervezésekor fontos, irányadó értéként kell szerepelnie a kívánt tisztítási mérték meghatározásának, aminek alapján definiálható a reaktor terhelése és oxigén (levegő) igénye is.

A 3–16. ábra a térfogati terhelés és az eltávolítási kapacitás összefüggését mutatja. Ebben az esetben a reaktor egységnyi térfogatára számoltam a terhelés és kapacitás értékeket  $\text{gH}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$  mértékegységben. A egyenes a 100% eltávolítási határfokhoz tartozó terhelést és kapacitásokat jelöli. Látható, hogy kb.  $45 \text{ gH}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$  terhelés értékig 100%-os a határfok. Ennél nagyobb terhelés esetén az eltávolítási kapacitás jelentősen csökken.  $95 \text{ gH}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$  terhelésnél már csak  $57 \text{ gH}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$  az eltávolítás (60%). [Oyarzu'n, P., 2003] 30, 45 és 55  $\text{gH}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$ -ig ért el 100% határfokot, ugyanakkor számos szerző *Thiobacillus thioparus*-szal végzett kísérletekben ezeknél az adatoknál jóval alacsonyabb értékeket ért el [Chung, Y., 1996a; Chung, Y., 1996b; Chung, Y., 1997a].



**3–16. ábra: Az eltávolítási kapacitás a térfogati terhelés függvényében**

A 31napos kísérlet alatt rendszeres mintavételezés történt a hordozóból, a szilárd fázison lévő fehérje-meghatározása céljából (2.2.4. fejezet). Az eredményt a 3–17. ábra szemlélteti.



**3–17. ábra: A fehérjekoncentráció változása az idő függvényében**

A baktériumok mennyiségének időbeli változása jól korrelál a hordozón mért fehérje mennyiségével, ugyanis a kiindulási kisebb fehérje mennyiség gyengébb kén-hidrogén eltávolítást eredményezett. A kezdeti 7 mg g<sup>-1</sup> fehérje mennyiségének növekedése lassuló tendenciát mutat, ami a 25. napig emelkedik, majd stagnál a 23 mg g<sup>-1</sup> fehérje értéknél.

A fehérje analízis eredményei alapján megállapítható a mikrobiológiai jelenlét a Mavicell-B hordozó felületén.

Az elvégzett oxigén limitált kísérletek lehetővé tették, hogy a felhasznált baktérium kultúra oxigénszegény körülményekhez való alkalmazkodó képességét is megismerhessük. Ennek eredményét a 3–18. ábra mutatja be.

Az x-tengelyen az idő, az elsődleges y tengelyen az eltávolítási hatások, a másodlagos y tengelyen a reaktor (hordozó tömegére vett) terhelése található. Az oxigénkoncentráció változását az ábra felső részén tüntettem fel.

A kiindulási oxigén koncentráció 10% (v/v) volt. Ebben a tartományban több terhelési pontot vizsgáltam (0,08, 0,18 és 0,38 mgH<sub>2</sub>S (g<sub>hordozó</sub>)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>), és megállapítható, hogy a

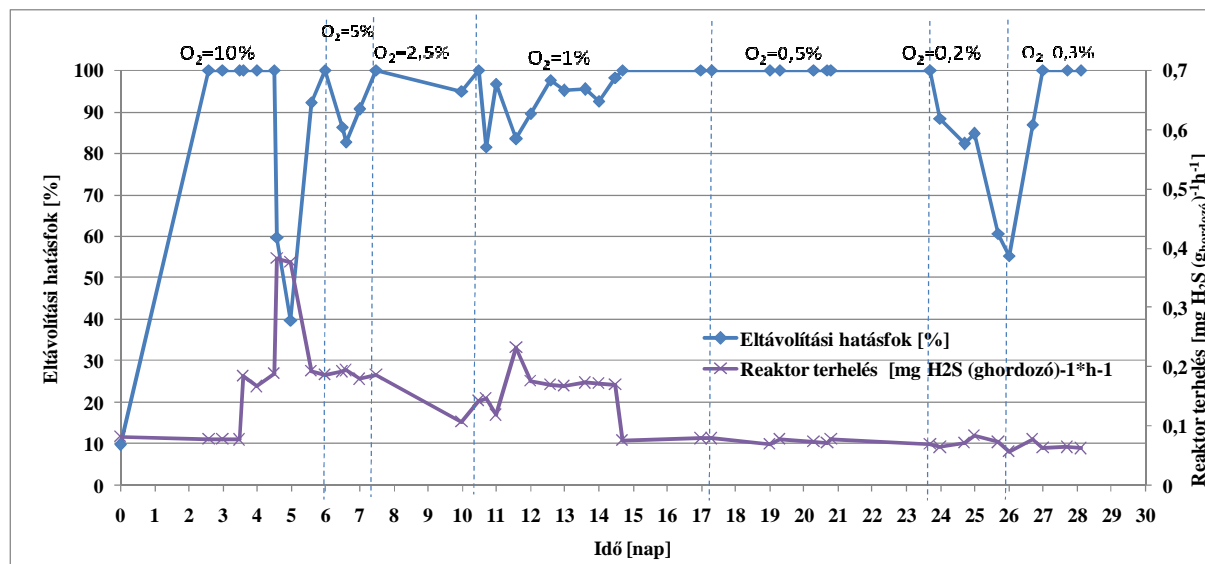
baktérium teljesítményében csak a  $0,38 \text{ mg g}^{-1}$  terhelés okozott jelentő változást, egyébként a másik két pontnál nem befolyásolta az eltávolítási hatásfokot.

Az oxigént 5%-ra csökkentve közel 20%-os hatásfokcsökkenés tapasztalható, de a kultúra 1,5 nap elteltével alkalmazkodott a megváltozott körülményekhez, és ismét 100%-ra emelkedett a hatásfok.

Ezt követően az oxigént 2,5 %-ra csökkentettem. Jó láthatóan ez is törést okozott a baktériumok oxigén háztartásában, azonban 3 nap elteltével szintén el tudták távolítani a kénhidrogén teljes mennyiségét.

Az oxigént 1%-ra csökkentve, a baktériumok adaptálódáshoz kb. 3-4 nap volt szükséges, de ebben az esetben már csak kb. 95% hatásfokot tudtak elérni. Ezt követően (tartva az 1%-os oxigén szintet), a terhelést felésre csökkentettem ( $0,8 \text{ mg g}^{-1}$ ). Ennek hatása rövid időn belül érzékelhető volt, ugyanis a hatásfok ismét 100%-ra emelkedett. Hasonló eredmény volt  $0,5\%$  kilépő oxigén esetében is.

Meredek zuhanás vette kezdetét, amikor az oxigén szintet  $0,2\%$ -ra csökkentettem, ekkor a hatásfok  $100\%$ -ról,  $55\%$ -ra csökkent, és 2,5 nap elteltével sem tapasztaltam javulást. Ekkor az oxigént  $0,3\%$ -ra növeltem, ami láthatóan elegendő a  $0,8 \text{ mg g}^{-1}$  terhelés teljes eltávolításához.



**3–18. ábra: A baktériumok adaptálása az oxigénlimitált környezethez szerves anyagot tartalmazó táptalaj adagolása mellett**

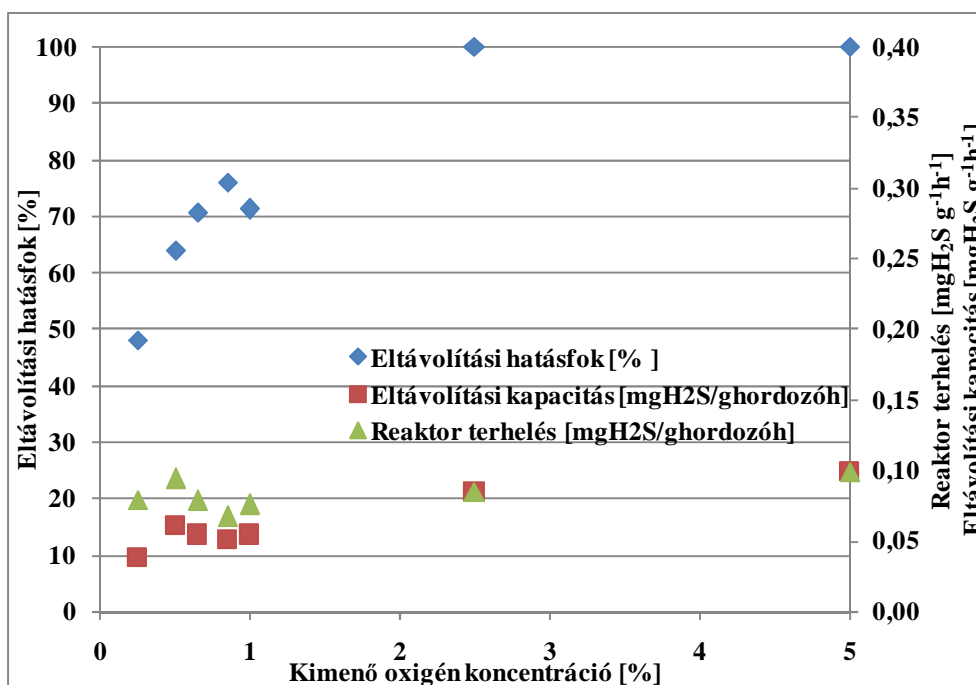
Megállapítható, hogy a felületen rögzült mikroorganizmus kultúra részben képes adaptálódni a limitált oxigén jelenlétéhez, azonban a sztöchiometriailag szükséges oxigénmennyiség nem elegendő az életben maradásához.

Szerves anyagot nem tartalmazó tápoldat felhasználásával

Az előző 30 napos kísérlet folytatásaképpen, a szerves szénforrást szervesetlen, széndioxid váltotta fel. Ebben az esetben a kiindulási oxigén koncentráció 5% volt, amit fokozatosan csökkentettem a 30 nap alatt. A reaktor globális teljesítményét a 3–19. ábra mutatja be.

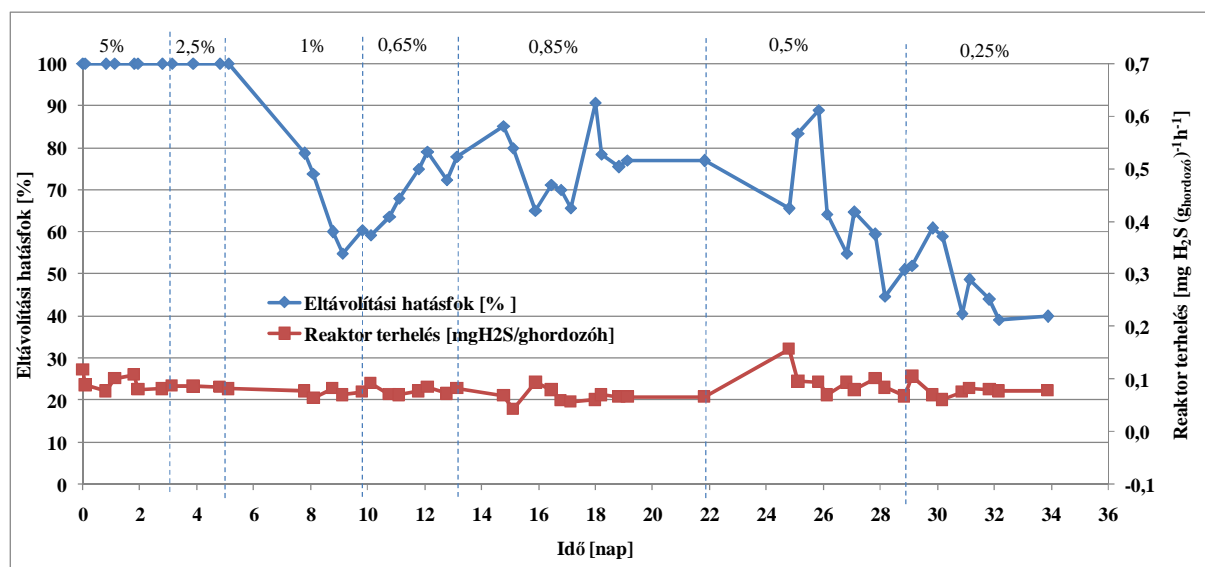
A reaktor terhelését konstans,  $0,08 \text{ mg H}_2\text{S}(\text{ghordozó})^{-1}\text{h}^{-1}$  értéken tartva nyomon követhető az eltávolítási hatások a kilépő oxigénkoncentráció függvényében. Ezek alapján megállapítható, hogy 2,5% és 5% esetében nem tapasztalható változás a hatásokban, azonban 1% alatt jelentős csökkenés következik be. 0,25%-nál már kevesebb, mint 50% az eltávolítási hatások.

Az ilyen módon biztosított szénbevitel jelentősen csökkentette a reaktor teljesítményét. Összehasonlítva a 3–14. ábra adataival megállapítható, hogy ez utóbbi esetben 1% kimenő oxigén esetében már csak 70% az eltávolítási hatások, szemben a 95%-kal  $0,17 \text{ mg H}_2\text{S}(\text{ghordozó})^{-1}\text{h}^{-1}$  terhelésnél. Az oxigént tovább csökkentve (0,5%-ra), azonos terhelésnél az első esetben 100%-ra emelkedett az eltávolítási hatások, míg az utóbbinál további csökkenés figyelhető meg (64%).



3–19. ábra: A reaktor teljesítménye (eltávolítási kapacitás, hatások) a kimenő oxigén függvényében (0-5%)

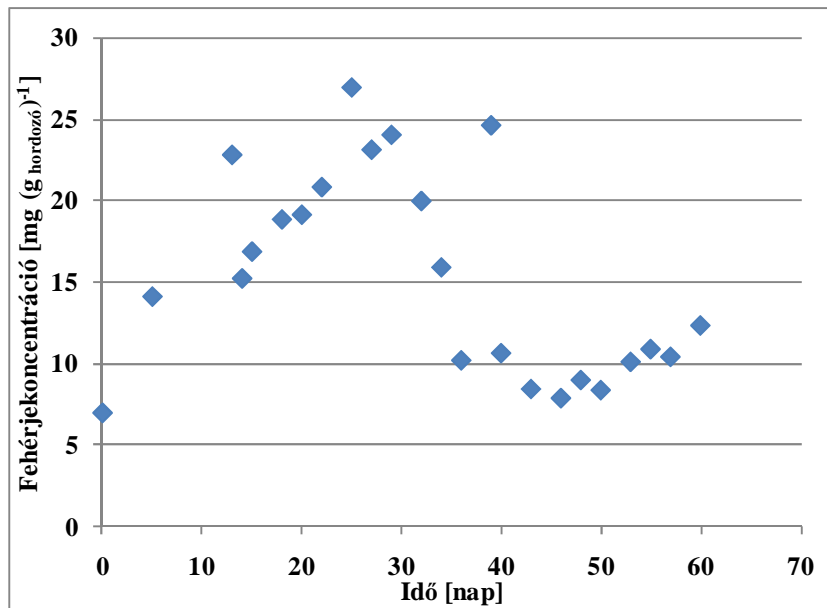
A mikroorganizmusok limitált oxigénhez való alkalmazkodásában (3–20. ábra) is jelentős eltérést tapasztalható. 5 és 2,5% kilépő oxigénkoncentráció nem okozott változást a hatásfokban, ugyanakkor azt 1%-ra csökkentve, jelentős csökkenés következett be (55%), amit – ebben a tartományban – nem követett emelkedés.



**3–20. ábra: A baktériumok adaptálása az oxigénlimitált környezethez szerves anyagot tartalmazó táptalaj adagolása mellett**

A baktériumok alkalmazkodó képességét jól szemlélteti, hogy az oxigén további csökkentésével (0,65 és 0,85%) nem következett további gyengülés, hanem valamelyest emelkedés, majd stagnálás volt tapasztalható (75-80%). Viszont 0,5% alatt az oxigén hiány egyértelmű jelei mutatkoznak az eltávolítási hatásfokban, ugyanis értéke 75-80%-ról 40%-ra csökkent.

A kísérletsorozat 29. napjánál, a tápoldatból a szerves anyag kikerült az összetevők közül. Ennek következményét a 3–21. ábra jól szemlélteti. A gyors csökkenés elsősorban a felületen megkötődött élesztőkivonat távozásának tudható be, a lassú csökkenést pedig a távozó mikroorganizmusok okozhatják. Azonban ez az ábra is alátámasztja a mikroorganizmusok adaptálódását, ugyanis a 45-50. naptól a fehérje mennyiségében gyenge emelkedés tapasztalható. Ez a megváltozott körülményekhez alkalmazkodott mikroorganizmus jelenlétét igazolja.



**3–21. ábra: A fehérjekoncentráció változása a 60 napos kísérlet során**

A mikroaerob kísérletek jól szemléltetik a mikroorganizmusok alkalmazkodó képességét mindkét kísérlet sorozat alatt, ugyanakkor elmondható, hogy a szerves anyag hatása egyértelműen kedvezően befolyásolta a mikrobiológiai aktivitást az elvégzett 60 napos kísérlet alatt. A szerves anyag adagolása olyan mikroorganizmusoknak is életteret biztosít, amelyek nem obligát kemoautotrófok, így a rögzített *Thiobacillus thioparus* mellett elszaporodhattak, a fakultatív kemoautotróf (mixotróf) vagy a kemoheterotróf baktériumok is (1–7. ábra és 1-7. táblázat). Ennek következményeképpen hozzájárulhattak a kén-hidrogén lebontásához, növelve annak eltávolítását, azaz a reaktor teljesítményét. Mivel a szerves anyag kikerült a tápoldat összetevői közül, így ezek a mixotróf fajok háttérbe szorultak, és csak az obligát kemoautotróf *Thiobacillus thioparus* volt képes életben maradni.

Az oxigénlimitált körülmények között elvégzett kísérletek lehetővé tették, hogy a szakirodalomban eddig még nem található új oldaláról, jellegzetességéről ismerhessük meg a *Thiobacillus thioparus*-t. A vizsgálatot a 2.6.3. fejezetben leírtaknak megfelelően végeztem, azaz , ismert kén-hidrogén koncentrációjú gázt vezettem be az oszlop alján, amivel ellenkező irányba tápoldat csepegett a hordozóra.

Az adatok kiértékelése során számos paramétert meghatároztam, mint pl. az eltávolítási hatásfok vs. bemenő kén-hidrogén koncentráció (3–11. ábra), eltávolítási hatásfok vs. egységnyi hordozóra vett terhelés (3–12. ábra) stb. Ugyanakkor egy potenciálisan megvalósítandó reaktor esetében sokkal „beszédesebb” információt hordoz egy, az eltávolítási

hatásfokot és eltávolítási kapacitást vs. oxigénkoncentrációt bemutató diagram (3–14. ábra). Ezek alapján megállapítható, hogy 1% kimenő oxigén koncentrációnál igen jó hatékonysággal (95%) távolítható el a kén-hidrogén ( $0,17 \text{ mg H}_2\text{S (g}_{\text{hordozó}})^{-1}\text{h}^{-1}$ ). Ennél jobb hatásfokot csak fele ekkora terheléssel sikerült elérni (3–18. ábra), ami fele akkora gáz tartózkodási időt, és kétszer akkora reaktorteret von maga után.

### 3.5 Egy folyamatos kén-hidrogénmentesítő reaktor tervezése és méretezése

A tervezett kén-hidrogénmentesítő üzem a Veszprém Városi Szennyvíztisztítóban termelt szennyvíziszapot feldolgozó, anaerob fermentorban előállított biogáz mennyiségi és minőségi paramétereire támaszkodik. A rothasztóban termelt biogáz valós adataira (3-4. táblázat) alapozva határoztam meg az üzem méretezési paramétereit az általam elért eredmények alapján.

3-4. táblázat: A tervezés során felhasznált paraméterek [Tóth, G., 2009]

Paraméter	Érték
<b>Rothasztóra feladott iszapmennyiség [<math>\text{m}^3 \text{ nap}^{-1}</math>]</b>	171
<b>Becsült HRT a rothasztóban [nap]</b>	20
<b>Rothasztó térfogata [<math>\text{m}^3</math>]</b>	3 500
<b>Napi átlagos biogáz mennyiség [<math>\text{m}^3 \text{ nap}^{-1}</math>]</b>	2 117
<b>Becsült/mért összetétel <math>\text{CH}_4</math> [v/v%]</b>	55
<b>Becsült/mért összetétel <math>\text{H}_2\text{S}</math> [ppm]</b>	950

Ezek alapján a napi átlagos tisztítandó biogáz mennyisége  $2117 \text{ m}^3$ , amire 10%-os biztonsági hibahatárt számolva, kb.  $2400 \text{ m}^3$  napi biogáz mennyiséget kell kezelni. Ez 24 órás viszonylatban  $100 \text{ m}^3$  gáznak felel meg óránként. Az elvégzett vizsgálatok alapján mindenképp szerves táptalaj adagolása szükséges, a nagyobb eltávolítási hatásfok és az ehhez tartozó alacsonyabb oxigén (levegő) bevitel miatt. Ebben az esetben 1 % kimenő oxigén mellett  $0,16 \text{ mg H}_2\text{S (g}_{\text{hordozó}})^{-1}\text{h}^{-1}$  eltávolítási kapacitás teljesíthető, 95%-os hatásfok mellett (3–15. ábra). A  $100 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  gáz, (az egytetemes gáztörvényt felhasználva),  $4022 \text{ mol gáz h}^{-1}$ -nak felel meg. Ebben  $950 \text{ ppm}$  kén-hidrogén van, ami  $3,82 \text{ mol h}^{-1}$ , azaz  $130 \text{ g H}_2\text{S h}^{-1}$ . (Ennek 95%-át lehet eltávolítani, ami  $123 \text{ g h}^{-1}$ -nak felel meg.)



Ezek alapján megállapítható a mikroorganizmusok rögzítésére szolgáló ágy tömege (az eltávolítási kapacitás  $(0,16 \text{ mg H}_2\text{S (g}_{\text{hordozó}})^{-1}\text{h}^{-1})$  és az eltávolítandó mennyiség felhasználásával  $(123 \text{ g h}^{-1})$ , ami 768 kg Mavicell B-nek adódik. Ez a halmazsűrűségéből  $(275 \text{ g dm}^{-3}$ , 2-2. táblázat) számolva  $2,8 \text{ m}^3$  reaktornak felel meg. Ezzel meghatározható a teljes reaktor tartózkodási ideje (1,7 min). Ebből és a reaktor térfogatból tetszőleges reaktor konstrukciót lehet tervezni, de egy megvalósítandó berendezésben csak akkor értelmezhető az eltávolítási paraméterek, ha az oszlopreaktor kialakítása (magasság és sugár arány) megfelel a laboratóriumi körülmények közötti értékek, ami a jelen esetben 25-nek adódott. A kiszámolt szükséges reaktor térfogatot ráhagyással  $3 \text{ m}^3$ -esre tervezve az adott gázáram kén-hidrogénmentesítéséhez egy  $0,33 \text{ m}$  sugarú és  $8,41 \text{ m}$  magasságú oszlopreaktorra lenne szükség.

Ha a kívánt eltávolítási hatásfok  $100 \%$  lenne  $1\%$  kimenő oxigénkoncentráció mellett, akkor a meghatározott hordozó mennyiségét és reaktor térfogatát a duplájára kellene emelni. Ez jelentősen megemelné az eltávolító egység beruházási költségeit is. Mivel jellemzően a bioreaktort a kén-hidrogén eltávolítási folyamat *részegységeként* alkalmazzák, ezért egy kisebb, de viszonylag magas eltávolítási hatásfokkal és alacsony oxigén igénnyel üzemelő biológiai berendezés megvalósítása a célszerű. A maradék kén-hidrogén koncentrációjának további csökkentését egy utómentesítő egység beiktatásával lehet megoldani.

## 4 Összefoglalás

A doktori munkámban kén-hidrogén lebontó/oxidáló mikroorganizmusokkal végeztem számos kísérletet, biogáz biológiai kén-hidrogénmentesítése céljából. A folyamatot szuszpendált szakaszos és rögzített fázisú biológiai reaktorokban vizsgáltam, aerob és mikroaerob körülmények között. A dolgozat és a doktori munka célja, hogy megvizsgáljam egy, a biológiai kén-hidrogén eltávolításában gyakran alkalmazott (viszonylag nagy eltávolítási kapacitással rendelkező) mikroorganizmus (*Thiobacillus thioparus*) és egy, a szakirodalomban ritkán vizsgált baktérium (*Thiomonas intermedia*) kén-hidrogén eltávolítási potenciálját. A kísérleteket több lépcsőben, különböző kialakítású reaktorok és hordozók felhasználásával végeztem.

A munka első lépésében a mikroorganizmusok felnevesztése, életben tartása valósult meg, majd szuszpendált szakaszos reaktorban végeztem kísérleteket, hogy a szakirodalomban fellelhető adatok helyességét alátámasszam. Ezek alapján megállapítottam, hogy mindkét baktérium képes a kén-hidrogént lebontani, s ezzel potenciálisan alkalmazhatók egy továbbfejlesztett folyamatos, rögzített fázisú biokatalitikus rendszerben is.

A gázfázisú, rögzített baktériumokkal történő állóágyas kísérletek során biztonságtechnikai okokból minden esetben modell biogázt alkalmaztam, amit az oszlop alján vezettem be „upflow” (lentől felfelé történő) kialakítással, majd biológiailag aktív fázison és az analitikai műszer(ek)en keresztülhaladva jutott a légtérbe. Összetétele reaktor kialakításonként változott, de a jellemző tartományok a következők voltak: 100-1000 ppm kén-hidrogén, 2-3% szén-dioxid, 0-10% oxigén és nitrogén. A gázt palackból juttattam az oszlopra, perisztaltikus szivattyú segítségével. A mikroaerob kísérletek során a szükséges gázt egy saját fejlesztésű, szabályozható kén-hidrogénadagoló egység biztosította.

Az immobilizációs kísérleteket négy hordozó felhasználásával végeztem: A Mavicell-B cellulózgyöngyöt, granulált alakú aktívszenet, kalcium alginát gyöngyöt valamint Kaldnes K1 hordozót használtam, melynek alkalmazása elsősorban a szennyvíztisztítás területén elterjedt.

A gázfázisú, állóágyas kísérletek első fázisában a mikroorganizmusoknak számára szükséges mikroelemeket 24 óránként, úgynevezett elárasztásos megoldással biztosítottam. Ez idő alatt a baktériumoknak lehetőségük volt a szerves és szervetlen anyagok felvételére. A periodikus elárasztás erőteljesen befolyásolta a mikroorganizmusok „életét”, ugyanis 15-20 ppm-nyi fluktuációt idézett elő a kilépő kén-hidrogén koncentrációjában. Az elárasztás

hatására az immobilizált mikroorganizmus telepek lemosódtak, így a kívánt elimináló hatás elmaradt. Az eredmények kiértékelése során megállapítottam, hogy az így kialakított reaktor nem alkalmas a baktériumok teljesítményének kvantitatív jellemzésére.

Az elárasztásos oszlopreaktort továbbfejlesztve egy, a tápanyagot csöpögtetés útján biztosító rendszert alakítottam ki. A vizsgálatok során összehasonlítottam Mavicell-B hordozón a két baktérium teljesítményét és megállapítottam, hogy a *Thiobacillus thioparus* a betáplált kén-hidrogén mintegy 95%-át távolította el a gázáramból, szemben a *Thiomonas intermedia* 55-60%-val. Ezt követően csak a nagyobb hatásfokú baktériumot vizsgáltam további hordozókon. A hordozók közül a rögzítést követően az aktív szén granulátumok összetapadtak az oszlopreaktorban, és dugószerűen haladtak az oszlopban felfelé, lehetetlenné téve a kén-hidrogén eliminációt, így az aktív szenet kizártam a további mérésekből. Az alginát gyöngy hordozó a távozó gáz páratartalmának kondenzálása ellenére elvesztette víztartalmát, így rugalmasságát és nagy fajlagos felületét is, s ezzel párhuzamosan a hordozó saját súlya alatt összetömörödött. Ezért a további kísérletekben az alginát gyöngy sem szerepelt a hordozók között.

A vizsgálatok eredményeként a két, eddig a szakirodalom szerint nem vizsgált Mavicell-B és a Kaldnes K1 hordozó bizonyult a legalkalmasabbnak a mikroorganizmus számára, amit a kén-hidrogén bontó kapacitásuk is alátámasztott. A Mavicell-B esetében  $30 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$ , míg a Kaldnes K1 esetében  $35\text{-}40 \text{ g H}_2\text{S m}^{-3}\text{h}^{-1}$  eltávolítási kapacitást értem el. Megállapítottam, hogy az elért eredmények a szakirodalomban található teljesítmény értékekhez hasonlóak, bizonyos esetekben jobbak. Ezek alapján mindkét hordozó alkalmas a szilárdfázisú biokatalitikus reaktorok töltő, hordozó anyagaként.

Mivel az egységnyi fehérje mennyiségére vetített lebontott kén-hidrogén mennyisége a Mavicell-B esetében több volt, ezért a mikroaerob kísérleteket csak ezzel a hordozóval végeztem el. A mikroaerob kísérletek lényege, hogy a mikroorganizmusok a rendelkezésre álló oxigént minél nagyobb arányban hasznosítsák a gáz fázisból, ennek köszönhetően kevesebb oxigén/levegő bejuttatása is elegendő egy adott kén-hidrogénmentesítő egységbe.

A vizsgálatokat szerves anyagot (élesztőkivonat) tartalmazó tápoldat használatával és azt nem tartalmazó oldat csepegtetésével is elvégeztem. Ez utóbbi esetben a szükséges szénforrást szén-dioxid formájában biztosítottam a gázáramba keverve 2-3 % (v/v) mennyiségben. Ezzel a fakultatív kemoautotróf és mixotróf mikroorganizmusok háttérbe kerültek, és csak az obligát kemoautotróf fajok képesek életben maradni. Ezt nagyon jól szemlélteti a 60 napos kísérlet során nyomon követett fehérje mennyisége is (3–21. ábra). Megállapítottam, hogy a szerves anyag pozitívan befolyásolja az oszlopban lévő

mikroorganizmusok „életét”, ami elsősorban az eltávolítási kapacitásban és a fehérje mennyiségében ( $\text{mg fehérje (g}_{\text{hordozó}})^{-1}$ ) nyilvánul meg. Továbbá megállapítottam, hogy az immobilizált mikroorganizmusok képesek részben adaptálódni a megváltozott oxigén mennyiségéhez, amit egyértelműen alátámasztottak az oxigén limitációs vizsgálatok.

Az elvégzett vizsgálatok során kapott eredmények felhasználásával, valamint a Veszprémi Városi Szennyvíztisztító rothasztójában termelt biogáz valós adatainak segítségével egy biológiai kén-hidrogén mentesítő reaktort terveztem. Ennek során meghatároztam az eltávolító egység főbb méretezési paramétereit.

## 5 Tézisek

**1. tézis: Mavicell B és Kaldnes K1 hordozó anyagokról bebizonyítottam rögzített sejtes technológiában történő alkalmazhatóságukat.**

Biogáz kén-hidrogén tartalmának eliminálására alkalmas baktériumokat (*Thiobacillus thioparus* és *Thiomonas intermedia*) sikeresen rögzítettem a szakirodalom szerint ilyen célra még nem alkalmazott Mavicell B és Kaldnes K1 hordozókra, és megállapítottam, hogy aktivitásuk és mérhető fehérjetartalmuk 200 óra alatt sem változott.

**2. tézis: Állóágvas, gázfázisú, csepegtetési tápoldat adagolással folyamatosan működtetett oszlopreaktorban, Mavicell B hordozóra rögzített mikroorganizmusok esetében bizonyítottam, hogy a *Thiobacillus thioparus* jobb eltávolítási hatékonysággal és jobb eltávolítási kapacitással működik, mint a *Thiomonas intermedia*.**

*Thiobacillus thioparus* a 80 ppm kiindulási koncentrációjú H<sub>2</sub>S 93 %-át, míg a *Thiomonas intermedia* 57 %-át távolította el. *Thiobacillus thioparus* kén-hidrogén eltávolítási kapacitása 25-30 g H<sub>2</sub>S m<sup>-3</sup>h<sup>-1</sup>-nak, míg a *Thiomonas intermedia*-é 10-15 gH<sub>2</sub>Sm<sup>-3</sup>h<sup>-1</sup>-nak adódott.

**3. tézis: Egy speciális, újszerű gázadagoló és –keverő rendszert terveztem és építettem meg a mikroaerob rendszerű kísérletekhez szükséges modell biogáz komponenseinek pontos adagolásához.**

Az új adagoló rendszerrel elértem, hogy külön-külön szabályozható az egyes gázkomponensek mennyisége. Ezzel a megoldással megbízhatóbb, hosszabb ideig tartó, konstans kén-hidrogén koncentrációt lehet biztosítani a rendszerben.

**4. tézis: Bizonyítottam, hogy a mikro-aerob kísérletek során a Mavicell B hordozóra rögzített *Thiobacillus thioparus* az állóágvas, gázfázisú, csepegtetési tápoldat adagolással folyamatosan működtetett oszlopreaktorban képes volt alkalmazkodni az oxigén-limitált feltételekhez.**

Az oxigén koncentrációt 1 %-ig csökkentve az eltávolítási határfok 95 % felett maradt a 0,15-0,18 mgH<sub>2</sub>Sg<sub>hordozó</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> (38-40 g H<sub>2</sub>Sm<sup>-3</sup>h<sup>-1</sup>) reaktorterhelési tartományban.

## 6 Saját publikációk

### Idegen nyelvű publikáció

1. G. Tóth, É. Lövitusz, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó: Biocatalytic Hydrogen-sulphide Removal from Gaseous Streams, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry* Veszprém Vol. 41 (1) pp 23-27 (2013)
2. G. Tóth, É. Lövitusz, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó: Microbial hydrogen-sulphide elimination in continuous biotrickling reactor by immobilized *Thiobacillus thiooparus*, *Environment Protection Engineering*, Elfogadva, Megjelenés 2015.
3. Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Tóth, G., Bélafi-Bakó, K.: Feasibility Study of Gas Separation Membranes for Biohydrogen Separation, (Euromembrane) *Procedia Engineering* (proceedings), Volume 44, (2012), Pp 976-979
4. L. Koók, Á. Szabó, P. Bakonyi, G. Tóth, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy: Process simulation of integrated biohydrogen production: hydrogen recovery by membrane separation, *Journal of Agricultural Informatics*, 2014 Vol. 5, No. 2:45-54
5. G. Tóth, É. Lövitusz, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó: Biocatalytic hydrogen-sulphide removal under microaerobic condition (összeállítás alatt)

### Magyar nyelvű publikáció

1. Tóth Gábor, Nemestóthy Nándor, Lövitusz Éva, Bélafiné Dr. Bakó Katalin: Biokatalizált kén-hidrogén eltávolítás gázáramokból, *Membrántechnika és Ipari Biotechnológia*, III (2012) pp. 46-54.
2. Tóth Gábor: Gázszerációs membránok, *Élet és Tudomány* 2011/46, pp. 1460-1461.

### Idegen nyelvű előadások és poszterek

1. Gábor Tóth, Katalin Bélafi-Bakó, Nándor Nemestóthy : L'élimination d'hydrogen sulfuré des courants gazeux par biocatalyse, *11<sup>ème</sup> Symposium International Environnement, Catalyse et Génie des Procédé*, Book of Abstracts, 2013
2. L. Gubicza, D. Németh, G. Tóth, J. Madarász, J. Bakos, Enzymatic production of biolubricant in a continuous flow reactor using different non-conventional media, DEHEMA, Boppard (Németország), 2012. 10. 8-10. Book of Abstracts p. 48.

3. G. Tóth, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy: Elimination of hydrogen sulphide from gaseous streams by biocatalysis. 2nd Conference on „Applied Biocatalysis“ and 7th Meeting of students and university professors from Maribor and Zagreb – November 2011, proceedings, CD-ROM
4. G. Tóth, N. Nemestóthy: Application of photoacoustic equipment for the characterization of gas separation process *ICOM* Amszterdam, 2011, Book of Abstracts

### **Magyar nyelvű előadások**

1. Tóth Gábor, Bélafiné Bakó Katalin, Nemestóthy Nándor, Csanádi Zsófia: Biokatalitikus kén-hidrogén eltávolítás gázáramokból, 2013, *Műszaki Kémiai Napok*, Veszprém, Kiadvány, p.103
2. Tóth Gábor, Nemestóthy Nándor, Lövitusz Éva: Biokatalitikus kén-hidrogén eltávolítás gázáramokból, *Műszaki Kémiai Napok*, Veszprém, 2012, Kiadvány, p.194
3. Tóth Gábor, Nemestóthy Nándor, Lövitusz Éva: Biokatalizált kén-hidrogén eltávolítás gázáramokból, *PhD hallgatók anyagtudományi napja XII.* PE. 2012, Veszprém,
4. G. Tóth, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy: Fotoakusztikus mérőműszer alkalmazása a gázszeperáció jellemzésére, *Műszaki Kémiai Napok*, Veszprém, 2011, Kiadvány, p. 196
5. G. Tóth, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy: Kén-hidrogén biológiai eltávolítása, *PhD hallgatók anyagtudományi napja XI.* PE. 2011, Veszprém

## 7 Irodalomjegyzék

- Airwatec SA  
Archer, D. B., 1990  
Bai, A., 2007  
Bandosz, T. J., 2007  
Bandosz, T. J., 2002  
Beauchamp, R. O., 1984  
Benschop, A., 2002  
Bitton, G., 2005  
bluesens.com  
Boross, L., 2008  
Bougrier, C., 2005  
Chen, X. G., 2004  
Cho, K. S., 1992  
Cho, K. S., 2000  
Chottier, C., 2011
- Airwatec S.A. Belgium  
Archer, D. B., Kirsop, B. H.: The microbiology and control of anaerobic digestion., In: Wheatley, A.: Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology, Elsevier Applied Science, London, 1990.  
Bai, A.: A biogáz, Szaktudás Kiadó Ház zRt., 2007  
Bandosz, T.J., Yuan, W.: Removal of hydrogen sulfide from biogas on sludge-derived adsorbents, *Fuel*, 86, 2007, 2736–2746.  
Bandosz, T.J.: Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures, *Journal of Colloid and Interface Science*, 246, 2002, 1–20.  
Beauchamp, R.O., Jr., Bus J.S., Popp, J.A., Boreiko, C.J., Andjelkovich, D.A.: A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity, *Crit Rev Toxicol*, 13, 1984, 25-97.  
Benschop, A., Janssen, A., Hoksberg, A., Seriwala, M., Abry, R., Ngai, C.: The shell-Paques/THIOPAQ gas desulphurization process: Successful start up first commercial unit, 2002, <http://www.paques.nl>  
Bitton, G.: Wastewater Microbiology [Third Edition], John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2005, pp.345-371.  
www.bluesens.com  
Boross, L., Sisak, Cs., Szajáni, B.: Szilárd fázisú biokatalizátorok - Előállításuk, tulajdonságaik és gyakorlati alkalmazásuk, Akadémiai Kiadó, 2008  
Bougrier, C.: Optimisation du procédé de méthanisation par mise en place d'un co-traitement physico-chimique : Application au gisement de biogaz représenté par les boues d'épuration des eaux usées, Doktori [PhD] értekezés, 2005.  
Chen, X-G., Geng, A-L., Yan, R., Gould, W.D., Ng, Y-L., Liang, D.T.: Isolation and characterization of sulphur-oxidizing Thiomonas sp. and its potential application in biological deodorization, *Letters in Applied Microbiology*, 39, 2004, 495–503  
Cho, K-S., Hirai, M., Shoda, M.: Degradation of hydrogen sulfide by Xanthomonas sp. strain DY44 isolated from peat, *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 1992, 1183–1189.  
Cho, K-S., Ryu, H.W., Lee, N.Y.: Biological Deodorization of Hydrogen Sulfide Using Porous Lava as a Carrier of Thiobacillus thiooxidans, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 90, 1, 2000, 25-31.  
Chottier, C.: Composés Organiques Volatils du Silicium et sulfure d'hydrogène, Doktori [PhD] értekezés, 2011.



- Chung, Y., 1996a Chung, Y., Huang, C., Tseng, C.: Microbial oxidation of hydrogen sulfide with biofilter, *J Environ Sci Health [A]*, 31, 1996, 139-55.
- Chung, Y., 1996b Chung, Y-C., Huang, C., Tsengb, C-P.: Operation optimization of Thiobacillus thioparus CH1 biofilter for hydrogen sulfide removal, *Journal of Biotechnology*, 52, 1996, 31-38.
- Chung, Y., 1997a Chung, Y., Huang, C., Tseng, C.: Removal of Hydrogen sulphide by immobilized Thiobacillus sp. strain CH11 in a biofilter, *J ChemTechnol Biotechnol*, 69, 1997, 58-62.
- Chung, Y., 1997b Chung, Y.C., Huang, C., Li., C.F.: Removal characteristics of H<sub>2</sub>S by *Thiobacillus novellous* CH 3 biofilter in autotrophic and mixotrophic environments, *Journal of Environmental Science and Health*, 32, [5], 1997, 1435-1450.
- Chung, Y., 2000 Chung, Y-C., Huang, C., Tseng, C-P., Pan, J.R.: Biotreatment of H<sub>2</sub>S- and NH<sub>3</sub>-containing waste gases by co-immobilized cells biofilter, *Chemosphere*, 41, 2000, 329-336.
- Chung, Y, 2001 Chung, Y.C., Huang, C., Tseng., C.P.: Biological elimination of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> from waste gases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria, *Chemosphere*, 43, 2001, 1043-1050.
- Clark, O. G., 2004 Clark, O.G., Edeogu, I., Feddes, J., Coleman, R.N., Abolghasemi, A.: Effects of operating temperature and supplemental nutrients in a pilot-scale agricultural biofilter, *Canadian Biosystems Engineering*, 46, 2004, 6.7-6.16.
- Cline, J. D., 1969 Cline, J.D.: Spectrophotometric Determination of Hydrogen Sulfide in Natural Waters, *Limnology and Oceanography*, 14, 1969, 454-458.
- Cosoli, P., 2008 Cosoli, P., Ferrone, M., Pricl, S., Fermeglia, M.: Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption: Part I. GCMC molecular simulations *Chemical Engineering Journal*, 145, 2008, 86–92.
- Cox, H. H. J, 2002 Cox, H.H.J., Deshusses, A.M.: Co-treatment of H<sub>2</sub>S and toluene in a biotrickling filter, *Chemical Engineering Journal*, 87, 2002, 101–110.
- Cresson, R., 2006 Cresson, R.: Étude du démarrage de procédés intensifs de méthanisation Impact des conditions hydrodynamiques et de la stratégie de montée en charge sur la formation et l'activité du biofilm, Doktori [PhD] értekezés, 2006.
- Dastous, P. A., 2005 Dastous, P.A., Soreanu, G., Nikiema, J., Heitz, M.: Biofiltration of three alcohols on a mature bed compost, In: *Air & Water Management Association Annual Conference Proceedings CD-ROM*, Paper #1038. Pittsburgh, 2005.
- Degorce-Dumas, J. R., 1997 Degorce-Dumas, J. R., Kowal, S., Le Cloirec, P.: Microbiological oxidation of hydrogen sulphide in a biofilter, *Can. J. Microbiol.*, 43, 1997, 264.
- Deublein, D., 2008 Deublein, D., Steinhäuser, A., *Biogas from Waste and Renewable Resources*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2008.
- Devia, C. R., 2013 Devia, C.R.: Biogaz en vue de son utilisation en production d'énergie : séparation des siloxanes et du sulfure d'hydrogène, Doktori [PhD] értekezés, 2013.

- Deviny, J. S., 1999 Deviny, J.S., Deshusses, MA., Webster, TD.: Biofiltration for Air Pollution Control, Lewis Publishers, Florida, 1999.
- Diaz, I., 2010 Diaz, I., Lopes, A.C., Perez, S.I., Fdz-Polanco, M.: Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion, *Bioresource Technology*, 101, 2010, 7724-7730.
- dsmz.de [www.dsmz.de](http://www.dsmz.de)
- Elias, A., 2002 Elias, A., Barona, A., Arreguy, A., Rios, J., Aranguiz, I., Peñas, J.: Evaluation of a packing material for the biodegradation of H<sub>2</sub>S and product analysis, *Process Biochemistry*, 37, 2002, 813-820.
- Erdey, L., 1958 Erdey, L.: Bevezetés a kémiai analízisbe, Tankönyvkiadó Vállalat, 1958.
- Evolution Aqua Lancashire, UK Evolution Aqua, Lancashire, UK
- figarosensor [www.figarosensor.com/](http://www.figarosensor.com/)
- Gabriel, D., 2003 Gabriel, D., Deshusses A.M.: Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H<sub>2</sub>S emission control, *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 100, 11, 2003, 6308–6312.
- Hagen, M., 2001 Hagen, M., Polman, E., Jensen, J., Myken, A., Jönsson, O., Dahl, A.: Adding gas from biomass to the gas grid, Swedish Gas Center, Malmö, Sweden, 2001.
- Henze, M., 2002 Henze, M., Harremoës, P., Jansen, J.I.C. Arvin, E.: Wastewater treatment. Biological and chemical processes. 3rd ed. Springer, Berlin, 2002.
- Horikawa, M. S., 2004 Horikawa, MS., Rossi, F., Gimenes, ML., Costa, CMM., da Silva MGC.: Chemical absorption of H<sub>2</sub>S for biogas purification, *Braz J Chem Eng*, 21, 3, 2004, 415-422.
- Huai, L., 2009 Huai, L., Chen, N., Yang, W., Bai, G.: Metabolic control analysis of L-cysteine producing strain TS1138 of *Pseudomonas* sp. *Biochemistry*, [Moscow], 74: 2009, 288-292.
- Huiqi, D., 2006 Huiqi, D., Lawrence, C.C. K., Rong, Y., Xiaoge, C.: Biological treatment of H<sub>2</sub>S using pellet activated carbon as a carrier of microorganisms in a biofilter, *Water Research*, 40, 2006, 2629 – 2636.
- Janssen, A. J. H., 1999 Janssen, A.J.H., Lettinga, G., de Keizer, A.: Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases by biological conversion to elemental sulphur Colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, 1999, 389–397.
- Jorio, H., 1999 Jorio, H., Heitz, M.: Traitement de l'air par biofiltration, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 26, 1999, 402-424.
- Kapdi, S. S., 2005 Kapdi, S.S., Vijay, V.K., Rajesh, S.K. Prasad, R.: Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context, *Renewable Energy*, 30, 2005, 1195-1202.

- Kárpáti, Á., 2002 Kárpáti, Á.: Szennyvíziszap rothasztás és komposztálás, Ismeretgyűjtemény No. 6. Veszprémi Egyetem, Környezetmérnöki és Kémiai Technológia Tanszék, egyetemi jegyzet, 2002.
- Kim, H., 2002 Kim, H., Kim, Y.J., Chung, J.S.: Long-Term Operation of a Biofilter for Simultaneous Removal of H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub>, *Air & Waste Manage. Assoc.* 52, 2002, 1389–1398.
- Kleerebezem, R., 2002 Kleerebezem, R., Mendez, R.: Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post-denitrification, *Water Science and Technology*, 45, 10, 2002, 349-356.
- Krich, K., 2005 Krich, K., Augenstein, A., Batmale, J., Benemann, J., Rutledge, B., Salour, D.: Upgrading Dairy Biogas to Biomethane and Other Fuels In: Andrews, K., [Ed.] Biomethane from Dairy Waste - A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California, California, Clear Concepts, 2005.
- Lacour, J., 2012 Lacour, J.: Valorisation de résidus agricoles et autres déchets organiques par digestion anaérobie en Haïti, Doktori [PhD] értekezés, 2012.
- Landaud, S., 2008 Landaud, S., Helinck, S., Bonnarme, P.: Formation of volatile sulfur compounds and metabolism of methionine and other sulfur compounds in fermented food. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 77, 2008, 1191-1205.
- Madigan, M. T., 2006 Madigan, M.T., Martinko, J.M.: Brock Biology of Microorganisms, 11th edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2006.
- Magyar Viscosagyár, Nyergesújfalu, Hu  
Malhautier, L., 2003 Magyar Viscosagyár, Nyergesújfalu, Hu.  
Malhautier, L., Gracian, C., Roux, J-C., Fanlo, J-L., Le Cloirec, P.: Biological treatment process of air loaded with an ammonia and hydrogen sulfide mixture *Chemosphere*, 50, 2003, 145–153.
- McNevin, D., 2000 McNevin, D., Barford, J. (2000): Biofiltration as an odour abatement strategy, *Biochem. Eng. J.*, 5, 231-42.
- Mesa, M. M., 2002 Mesa, M. M., Macías, M., Cantero, D.: Biological iron oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 16[2], 2002, 69-73.
- Muyzer, G., 2006 Muyzer, G., J. Kuenen, G., Robertson, L. A.: Colorless Sulfur Bacteria In: Dworkin, M., et al. [eds.]: A Handbook on the Biology of Bacteria, Third Edition Springer Science+Business Media, New York, 2006.
- Muyzer, G., 2013 Muyzer, G., J. Kuenen, G., Robertson, L. A.: Colorless Sulfur Bacteria In: Rosenberg, E. et al. [eds.]: The Prokaryotes – Prokaryotic Physiology and Biochemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, 555-588.
- Nishimura, S., 1997 Nishimura, S., Yoda, M.: Removal of hydrogen sulfide from an anaerobic biogas using a bio-scrubber, *Water Science and Technology*, 36[6-7], 1997, 349-356.

- Oesterhelweg, L., 2008 Oesterhelweg, L., Puschel, K.: Death may come on like a stroke of lightning: phenomenological and morphological aspects of fatalities caused by manure gas. *Int J Legal Med*, 122, 2008, 101-7.
- Oyarzu'n, P., 2003 Oyarzu'n, P., Arancibia, F., Canales, C., Aroca, G. E.: Biofiltration of high concentration of hydrogen sulphide using *Thiobacillus thioparus*, *Process Biochemistry*, 39, 2003, 165-170.
- Pagans, E., 2006 Pagans, E., Font, X., Sánchez, A.: Emission of volatile organic compounds from composting of different solid wastes, Abatement by biofiltration, *J. Hazard. Mater*, 131, 2006, 179-86.
- Panda, S. K., 2009 Panda, S. K., Jyoti, V., Bhadra, B., Nayak, K. C., Shivaji, S., Rainey, F. A., Das, S. K.: *Thiomonas bhubaneswarensis* sp. nov., an obligately mixotrophic, moderately thermophilic, thiosulfate-oxidizing bacterium, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 59, 2009, 2171-2175.
- Peu, P., 2011 Peu, P.: La gestion des effluents d'élevage et la production d'hydrogène sulfuré, cas particulier de la méthanisation, Doktori [PhD] értekezés, 2011.
- Ramírez, M., 2009 Ramírez, M., Gómez, J. M., Aroca, G., Cantero, D., Removal of hydrogen sulfide by immobilized *Thiobacillus thioparus* in a biotrickling filter packed with polyurethane foam, *Bioresource Technology*, 100, 2009, 4989–4995.
- Rasi, S. E., 2009 Rasi, S. E.: Biogas composition and upgrading to biomethane, Doktori [PhD] értekezés, 2009 ISBN 978-951-39
- Rattanapan, C., 2009 Rattanapan, C., Boonsawang, P., Kantachote, D.: Removal of H<sub>2</sub>S in down-flow GAC biofiltration using sulfide oxidizing bacteria from concentrated latex wastewater, *Bioresource Technology*, 100, 2009, 125–130.
- Rousseaux, P., 2002 Rousseaux, P., Suh., Y.-J.: An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios, *Resources, Conservation and Recycling*, 35, 2002, 191 – 200.
- Ryckebosch, E., 2011 Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren, H.: Techniques for transformation of biogas to biomethane, *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 5, 2011, pp. 1633-1645.
- Schieder, D., 2003 Schieder, D., Quicker, P., Schneider, R., Winter, H., Prechtel, S., Faulstich, M.: Microbiological removal of hydrogen sulfide from biogas by means of a separate biofilter system: Experience with technical operation. *Water Science and Technology*, 48, 4, 2003, 209-212.
- Schomaker, A., 2000 Schomaker, A., Boerboom, A., Visser, A., Pfeifer A.: Anaerobic digestion of agro-industrial wastes: information networksetechnical summary on gas treatment, Nijmegen, Nederland, 2000.
- Sercu, B., 2005 Sercu, B., Núñez, D., Langenhove, V.H., Aroca, G., Verstraete, W.: Operational and microbiological aspects of a bioaugmented two-stage biotrickling filter removing hydrogen sulfide and dimethyl sulfide, *Biotechnology and Bioengineering*, 90, 2, 2005, 259-269.

- Sevella, B., 2012 Sevella, B., Biomérnöki műveletek és folyamatok, Typotex Kft, Budapest 2012.
- Shapiro, J. A., 1998 Shapiro, J. A.: Thinking About Bacterial Populations as Multicellular Organisms, *Annu. Rev. Microbiol.*, 52, 1998, 81–104.
- Shareefdeen, Z., 2002 Shareefdeen, Z., Herner, B., Wilson, S.: Biofiltration of nuisance sulfur gaseous odors from a meat rendering plant, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 2002, 1296-1299.
- Soreanu, G., 2005 Soreanu, G., Al-Jamal, M., Béland, M.: Biogas treatment using an anaerobic biosystem In: Proceedings of the 3rd Canadian Organic Residuals and Biosolids Management Conference, 2005, 502-513. Calgary, AB
- Spinosa, L., 2001 Spinosa, L., Vesilind, P.A.: Sludge into Biosolids. Processing, Disposal and Utilization, IWA Publishing, London, 2001.
- Syed, M., 2006 Syed, M., Soreanu, G., Falletta, P., Béland, M.: Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review, *Canadian Biosystems Engineering Journal*, vol. 48, 2006, 2.1-2.14.
- Szentgyörgyi, E., 2010 Szentgyörgyi, E., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K. (2010.): Application of membranes in biogas production, *Desalination and Water Treatment*, 14, 112-115.
- Tang, K., 2009 Tang, K., Baskaran, V., Nemati, M.: Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries, *Biochemical Engineering Journal*, 44, 2009, 73–94
- Tanji, Y., 1989 Tanji, Y., Kanagawa, T., Mikami, E.: Removal of Dimethyl Sulfide, Methyl Mercaptan and Hydrogen Sulfide by Immobilized Thiobacillus thioparus TK-m, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 67, 1989, 4, 280.-285.
- Tchobanoglous, G., 2003 Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. (2003.): Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, 4th edition, McGraw-Hill Companies, New York, 14, 1505-1532.
- Thauer, R. K., 1977 Thauer, R. K., Jungermann, K., Decker, K.: Energy Conservation in Chemotrophic Anaerobic Bacteria *Bacteriological Reviews*, 41/1,1977, pp. 100-180.
- Thiele, J. H., 1991 Thiele, J.H.: Mixed-culture interactions in methanogenesis In: Zeikus, G., Johnson, E. A., Mixed cultures in biotechnology, Mc Graw Hill, New York, 1991, pp.261-292
- Tóth, G., 2009 Tóth, G., (2009): Az anaerob szennyvíziszap rothasztás során kinyerhető energia és annak hasznosítási tapasztalatai néhány hazai tisztítóban, Diplomadolgozat
- Vlasceanu, L., 1997 Vlasceanu, L., Popa, R., Kinkle., K.B.: Characterization of Thiobacillus thioparus LV43 and its distribution in a chemoautotrophically based groundwater ecosystem. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, 8, 1997, 3123-3127.

- Wani, A. H., 1999 Wani, A.H., Lau, A.K., Branion, M.R.: Biofiltration control of pulping odors – hydrogen sulphide: Performance, microkinetics and coexistence effects of organo-sulfur species, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1999, 9-16.
- Wellinger, A., 2000 Wellinger, A., Linberg, A.: Biogas Upgrading and Utilization. International Energy Association, Paris, France, 2000, 3618-1
- Wellinger, A., 2005 Wellinger, A., Lindberg, A.: Biogas Upgrading and Utilisation, IEA Bioenergy Task 24: Energy From Biological Conversion of Organic Waste, 2005.
- Williams, T. O., 1992 Williams, T.O., Miller, F.C.: Odor control using biofilter, *Biocycle*, 33, 1992, 72-7.
- Winogradsky, S., 1888 Winogradsky, S.: Beitrage zur Morphologie und Physiologie der Bakterien, Heft 1. Zur Morphologie und Physiologie der Schwefelbakterien, *Arthur Felix Leipzig*, 1888, 1:120.
- Wu, W. M., 1991 Wu, W. M., Hickey, R. F., Zeikus, J. G.: Characterization of Metabolic Performance of Methanogenic Granules Treating Brewery Wastewater: Role of Sulfate-Reducing Bacteria, *App. and Env. Mic.* 57/12, 1991, 3438-3449.
- Yang, Y., 1994 Yang, Y., Allen, E. R.: Biofiltration control of hydrogen sulfide 1. Design and operational parameters, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 44, 1994, 863.
- Zhang, L., 2008 Zhang, L., De Schryver, P., De Gussemme, B., De Muynck, W., Boon, N., Verstraete, W.: Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review, *Water Research*, 42, 2008, 1-12.
- Zicari, M. S., 2003 Zicari, M.S.: Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost, Doktori [PhD] értekezés, 2003.

## Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni Bélafiné Dr. Bakó Katalin intézetigazgató egyetemi tanárnak szakmai és emberi tanácsaiért és javaslataiért, melyek nagyban segítettek a dolgozat előrehaladásában, továbbá, hogy lehetőséget biztosított a kutatás megvalósításához és kidolgozásához a Biomérnöki Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézetben.

Köszönet illeti Dr. Nemestóthy Nándor egyetemi docent, akinek a széleskörű szakmai ismerete és tapasztalata hozzásegített a kísérletek gyakorlati előrehaladásához kivitelezéséhez.

Szeretném megköszönni, Dr. Gubicza László egyetemi tanárnak építő jellegű kritikáit, javaslatait, amik a disszertáció színvonalát emelték.

Szeretném megköszönni a Biomérnöki Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet valamennyi munkatársának odaadó segítségét, amivel a disszertáció elkészüléséhez hozzájárultak. Külön köszönet illeti Lövitusz Évát, akinek a több évtizedes biotechnológiai tapasztalata elősegítette a kísérletek gyakorlati kivitelezését.

Végül, de nem utolsó sorban, köszönetemet fejezem ki családomnak, barátaimnak, akik az elmúlt három évben támogattak és pozitív gondolatokkal segítettek a disszertáció elkészítésében.