



**Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2025**



**Mikrobiális sótolanító cellák fejlesztése és alkalmazástechnikai
vizsgálata**

Készítette: Hajgató Anna

Témavezető: Koók László

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki
Kutató-Fejlesztő Központ, Biomérnöki, Membrántechnológiai és
Energetikai Kutató Csoport

A pályamunka lezárásának dátuma: 2023. november 6.

Tartalomjegyzék

.....	1
Tartalmi összefoglaló	1
1 Bevezetés.....	2
2 Irodalmi áttekintés.....	4
2.1 Bioelektrokémiai rendszerek (BER)	4
2.2 Exoelektrogén mikrobák.....	4
2.3 Elektrontranszfer mechanizmusok.....	5
2.4 Általános cellakonstrukció.....	7
2.5 A működés alapjai és alkalmazási módok	8
2.5.1 Mikrobiális üzemanyagcellák.....	8
2.5.2 Mikrobiális elektrolízis cellák	10
2.5.3 Mikrobiális sóalanító és mikrobiális elektrolitikus sóalanító cellák	11
2.6 MDC és MEDC felépítése és működése.....	11
2.6.1 Felépítés és működés	11
2.6.2 Lehetséges fejlesztési területek, működtetési kihívások	15
2.7 Klasszikus és elektrokémiai nyomonkövetési módszerek	16
2.7.1 Egyszerű és összetett polarizációs technikák	16
2.7.2 Ciklikus voltammetria	17
2.7.3 Elektrokémiai impedancia spektroszkópia	18
3 Célkitűzés.....	19
4 Kísérleti anyagok és módszerek.....	20
4.1 Inokulumforrás és szubsztrátok	20
4.2 Az alkalmazott bioelektrokémiai cellák, működtetésük és az adatgyűjtés	20
4.3 Analízis és a rendszer jellemzése.....	25
5 Eredmények és értékelésük	28
5.1 Elektro-aktív biofilmek adaptációja.....	28
5.1.1 Biofilmnövesztési hatékonyság mikrobiális üzemanyagcellában	28
5.1.2 Mikrobiális elektrolízis cella, mint biofilm-adaptációs platform	32
5.2 MDC– mikrobiális sóalanító cella	36
5.3 MEDC – mikrobiális elektrolitikus sóalanító cella.....	42
5.4 A diffúzió hatása a sóalanító rendszerekben.....	44
6 Összegzés	45
Irodalomjegyzék	46
Köszönetnyilvánítás.....	48

Tartalmi összefoglaló

A Föld vízkészletének csupán 3%-a édesvíz, ennek is jelentős része a sarki jégtakaróban található, így a felhasználható édesvíz csupán 0,5%. A jelenlegi becslések szerint az elkövetkező 20 évben az egy főre jutó átlagos tiszta vízkészlet az egyharmadára fog csökkenni, így előtérbe kerül a sós- és félsós (brakkvíz) forrásokból történő ivóvíz előállítás.

Jelenleg a sótalanítást főként termikus módszerekkel, fordított ozmózissal és elektrodialízissel végzik. Ezek rendkívül energiaigényesek, ezért kiemelt feladat a jelenlegi technológiák fejlesztése mellett az alternatív technológiák kutatása. Ilyen ígéretes alternatíva lehet a mikrobiális sótalanító cella (MDC) és a mikrobiális elektrolitikus sótalanító cella (MEDC). Ezekben a cellákban egy középső kamrába kerül a sótalanítandó oldat, ahonnan az ionok az anód és katódterbe vándorolnak ioncserélő membránokon keresztül.

A jelen munkában 35 g/l NaCl-ot tartalmazó víz sótalanítására alkalmas bioelektrokémiai rendszereket terveztem és állítottam össze. Az ehhez szükséges biofilm adaptációt mikrobiális üzemanyag- és elektrolízis cellákban végeztem el. A hatékonysági mutatók jellemzése alapján állandósult állapotúnak tekinthető biofilmeket használtam fel a sótalanítási folyamatban. A cellákat kétféleképpen működtettem; külső elektromos rátáplálás nélküli (MDC), valamint elektród-potenciál szabályzás mellett megvalósított MEDC üzemmódban. Vizsgáltam a sótalanítás kinetikáját és hatékonyságát, továbbá elektrokémiai méréseket (polarizáció, elektrokémiai impedancia spektroszkópia) végeztem a rendszer viselkedésének jellemzésére. Megállapítottam, hogy a mikrobiális elektrokémiai rendszerek alkalmasnak bizonyultak részleges sóeltávolításra, ugyanakkor a folyamat során fokozatosan fellépő diffúziós ellenállások jelentősen lassítják az eredő sótalanítási sebességet.

Az eredmények alapján az MDC és MEDC rendszerek – elsősorban egyéb technológiákkal kapcsolatosan (pl. fordított ozmózis) – ígéretes alternatívát nyújthatnak a sótalanítási technológia energiaigényének csökkentésére, kihasználva az elektro-aktív mikrobák által generált bioelektromos energiát.

Kulcsszavak: Bioelektrokémiai rendszer; mikrobiális elektrolízis cella; mikrobiális sótalanító cella; mikrobiális üzemanyagcella; víz sótalanítás

1 Bevezetés

A globális energiafogyasztás az utóbbi közel fél évszázadban megduplázódott [1]. Ezek alapján elmondható, hogy a világ legnagyobb problémái közé tartozik az egyre növekvő általános energiaigény kiszolgálása – mind ipari, mind lakossági oldalról nézve –, amely fedezése fosszilis erőforrások felhasználásával nem fenntartható, tekintve azok végességét. Továbbá ezen erőforrások használata kapcsoltan egyéb más globális nehézségekre (klímaváltozás) is negatív hatással vannak. Ezért jelenleg is egyre nagyobb hangsúly fektetnek a megújuló energiaforrásokra és azok megfelelő kihasználhatóságára.

A megnövekedett energiaigények mellett az elmúlt évszázadokban kifejezetten megnőtt az ipari, illetve lakossági vízfogyasztás is. Ezeket a szükségleteket jelenleg a rendelkezésre álló édesvízkészletekből igyekszünk fedezni, azonban ahogy a fosszilis energiahordozók, úgy ez is egy véges forrásnak tekinthető. A Föld vízkészletének csupán 3%-a édesvíz, ennek is jelentős része (körülbelül 80%-a) a sarki jégtakaróban található, így a felhasználható édesvíz csupán 0,5%. A jelenlegi becslések szerint az elkövetkező 20 évben az egy főre jutó átlagos tiszta vízkészlet az egyharmadára fog csökkenni, így előtérbe kerül a sós- és félsós (brakkvíz) forrásokból történő ivóvíz előállítás.

Jelenleg a sótalanítást főként termikus módszerekkel, fordított ozmózissal és elektrodialízissel végzik. Ezek a módszerek jellemzően rendkívül energiaigényesek, ezért az elmúlt évtizedekben véghezvitt fejlesztések a költséghatékonyabb és megbízhatóbb rendszerek kialakítását szolgálták. Ugyanakkor a világ számos részén még jelenleg is kihívást jelent a magas technológiai energiaköltség fedezése. Mindemellett időközben egyre nagyobb figyelmet fordítanak a megújuló energiával működtethető, kisebb energiaigényű sótalanítási eljárásokra [2]. Ezért kiemelt feladat a jelenlegi technológiák fejlesztése mellett az alternatív technológiák kutatása.

Egy ilyen ígéretes alternatívát jelenthet a mikrobiális sótalanító cella (MDC) és a mikrobiális elektrolitikus sótalanító cella (MEDC) technológia. E rendszerekben speciális mikrobák bioelektrokémiai aktivitását tudjuk kihasználni egy elektromos potenciálgradiens előállítására, melynek hatására a kezelendő anyagokban található ionos komponensek elválaszthatók / visszanyerhetők. A víz sótalanítását tekintve elmondható, hogy például a (átlagosan ~35 g/l sótartalmú) tengervíz sótalanításához szükséges elméleti minimális energia körülbelül 1,0 kWh/m³, ha feltételezzük, hogy a folyamat termodinamikailag reverzibilis és a vízvisszanyerés 50%-os. Azonban még az utóbbi időben a tengervíz sótalanítására használt

Bevezetés

legenergiahatékonyabb rendszerek is $1,8-2,2 \text{ kWh/m}^3$ energiaszükségletűek [3]. Mindemellett, ha számításba vesszük az egyéb működtetési energiaszükségletet is (pl. a tápvíz rendszerbe szivattyúzásának, víz előkezelésének energiaigényét), akkor a teljes energiafogyasztás $3-4 \text{ kWh/m}^3$ is lehet fordított ozmózissal történő kezelés esetében.

Az MDC-k használata egy új megközelítést jelent a sótalánításban és felhasználásuk alapvetően az energiatermeléssel kapcsolt sótalánításra, komponens-visszanyerésre és szennyvíztisztításra terjed ki. A háztartási szennyvíz energiatartalma jellemzően $1,8-2,1 \text{ kWh/m}^3$ (amely kiaknázható a mikrobiális sótalánító rendszerekben), ami lényegében összehasonlítható a tengervíz gyakorlati sótalánításához szükséges energiaigénnyel [2], [3].

2 Irodalmi áttekintés

2.1 Bioelektrokémiai rendszerek (BER)

Egy bioelektrokémiai rendszer működési elvét tekintve biokatalizátorok felhasználásával alakít át biológiailag lebontható anyagokat, illetve a bennük tárolt kémiai energiát közvetlenül elektromos árammá, vagy közvetve más értékes termékekké. A biokatalizátorok jelen lehetnek a reaktorban egész sejtes formában vagy enzimként, illetve szabadon, izoláltan vagy immobilizáltan. Ezekben a rendszerekben jellemzően a katódreakció egy egyszerű redukció, az anódon lejátszódó folyamat pedig egy biológiai oxidáció, ahol a biológiailag lebontható szubsztrátból elektronok szabadulnak fel. Az így keletkezett elektronok kinyerhetők közvetlenül elektromos áram formájában, vagy felhasználhatók valamilyen anyag (pl. hidrogén, metán) előállítására [4].

Az első mikrobiális elektrokémiai kísérletek a 20. század első felében Michael C. Potter megfigyelésével indultak, melyben megállapította, hogy bizonyos mikrobák, többek között az *Saccharomyces cerevisiae* szubsztrát-lebontási folyamataik során képesek elektromos áramot termelni [5]. Azonban körülbelül egy évszázados kutatás volt szükséges a tényleges mechanizmusok feltárásához. Az első sótolanító cellával végzett kísérletek 2009-ben X. Cao nevéhez fűződnek [2]. A bioelektrokémiai rendszerek területén jelenleg is egyik legkiemelkedőbb kutató Bruce E. Logan, akinek rengeteg fejlesztés és tudományos cikk köszönhető [6]. Egyre nagyobb hangsúlyt kapnak általánosságban ezek a rendszerek, mint megújuló energiaforrás, mindemellett az optimalizáció, a méretnövelés, az iparba való integrálhatóság és a különböző felhasználásra módosított cellák is egyre szélesebb körben kutatott [7], [8]. Májig sok kutatás folyik a tudományterületen és dinamikus fejlődés tapasztalható.

2.2 Exoelektrogén mikrobák

Exoelektrogénnek nevezzük azokat a mikrobákat, amik szerves anyag oxidációjával nyernek elektronokat (anaerob környezetben) és a kinyert elektronokat képesek közvetlenül egy szilárd vezető felületére sejten kívül átadni [9].

A bioelektrokémiai cellákban alapvetően a kevert mikrobatenyészetek a jellemzőek, mivel a kísérletek során ezekkel sikerült eddig a legnagyobb áramsűrűséget elérni, illetve a gyakorlati alkalmazások tekintetében is ez mutatkozik a fő irányvonalnak. A kevert kultúrákat tekintve a *Geobacter* nemzetségbe tartozó *Deltaproteobaktériumok* a legeredményesebbek a

bioelektromosság termelése terén [4]. Azonban a tiszta törzsekkel végzett kísérletek is kiemelt fontosságúak, hiszen általuk jobban megismerhető a részletes működési mechanizmus. Illetve a jövő szempontjából a hatékonyságnövelésben fontos szerepet játszhatnak a géntechnológiai módszerek is. Az exoelektrogén törzsek általában könnyen hozzáférhetők valamilyen anaerob iszapból, de az anaerob üledékek, az elsődleges ipari/kommunális szennyvíz vagy a talaj is tartalmaz exoelektrogéneket [10]. A leggyakoribb szelektálási módszer az, ha a szelektálást már magában a bioelektrokémiai rendszerben a továbbiakban is használt szubsztrátokkal végezzük, így ki tud alakulni a körülményeknek és a felhasználási céloknak leginkább megfelelő mikrobakonzorcium [11].

A mikrobáknak a többi élőlényhez hasonlóan energiára van szükségük az élettevékenységeikhez. Az exoelektrogén mikrobák jellemzően két mechanizmussal nyernek energiát adenozin-5'-tri-foszfát (ATP) formájában: a szubsztrát-szintű foszforilációval és az oxidatív vagy más néven foto-foszforilációval, elsősorban szénhidrátok lebontása során [10]. Az egyik legalapvetőbb biokémiai katabolitikus folyamat a szénhidrátok bontására szolgáló glikolízis, amit legtöbbször a citrát-ciklus követ. A két ciklus végére összességében 1 mol glükózból 6 mol ATP, 6 mol szén-dioxid, 10 mol NADH + H⁺ és 2 FADH₂ keletkezik. A koenzimek regenerálása általában a mitokondrium belső membránjában történik, ahol egy sor kapcsolt reakció (légzési lánc) eredményeképpen a NADH és FADH₂ felhasználásával ATP képződik. A folyamatban fontosszerepet játszik a koenzim Q, amely az elektronokat szállítja [4]. Az exoelektrogének két fő mechanizmussal tudják az anód felületére juttatni az elektronokat: az exoelektrogén sejtek közvetlen érintkezése az anóddal (az elektronátvitel c-típusú citokrómok segítségével), vagy közvetett módon (pl. mediátorokkal) [10].

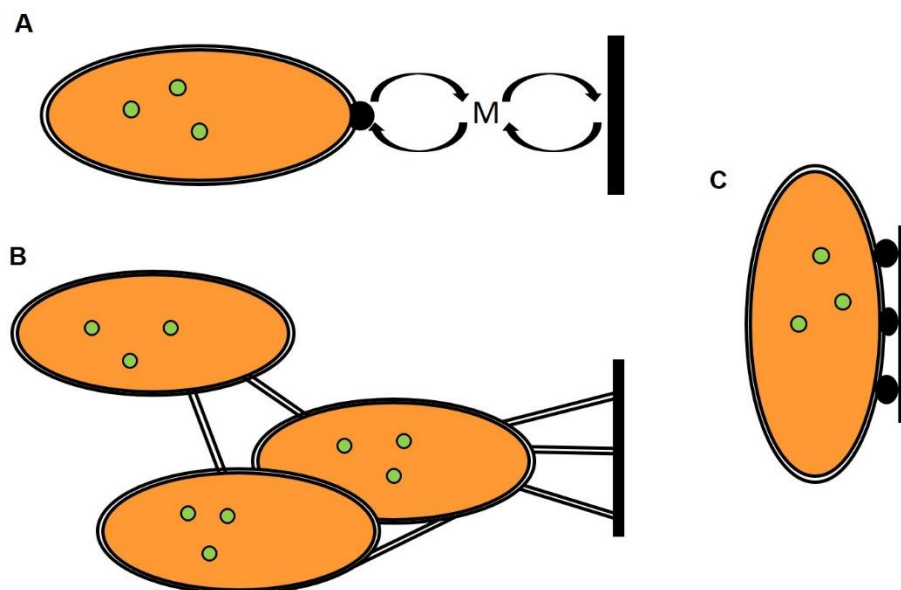
2.3 Elektrontranszfer mechanizmusok

A BER-ek működési kapacitását egyik leginkább limitáló tényező az, hogy az elektronok hogyan jutnak el a biofilmet alkotó mikrobáktól az akceptorként funkcionáló elektród felületére. Az elektronokat a baktériumok közvetetten (mediált), mediátorok segítségével, vagy közvetlenül (direkt) képesek leadni a szilárd vezető felületére [12].

Közvetett leadás esetén a mikroba által termelt vagy kémiai közvetítőanyagok – pl. antrakinon-2,6-diszulfonát (AQDS), metilénkék, viologén - adagolásával fokozható a baktériumok által ténylegesen leadott elektronok mennyisége [13]. A mikrobiális sejteket felépítő anyagok többnyire szigetelő tulajdonságúak, így maguk a sejtek sem jó vezetők. Azonban számos mikroorganizmus képes egy mediátoros MÜC-ben áramot előállítani. Illetve

sokféle mediátor ismert, azonban ezek nagyon drágák és megfelelő hatás eléréséhez szükséges koncentrációban sok esetben toxikusak a mikrobákra nézve. Így a mediátorral működő MÜC megvalósítások nem véletlen nem népszerűek és nem alkalmazzák őket nagyobb léptékben [4].

A direkt elektrontranszfer mechanizmus esetén az elektronleadáshoz fizikai kontaktus szükséges a mikroba és az anód felülete, illetve a biofilmet alkotó sejtek között. Illetve erre az elektronleadási módszerre csak az exoelektrogén mikrobák képesek. A közvetlen elektronleadás háromféle módon valósulhat meg: mediátorok termelésével (**1. ábra, A** eset), membránhoz kötött elektrontranszfer rendszereken keresztül (a külső membránon elhelyezkedő citokrómok segítségével) (**1. ábra, C** eset) és a baktérium által szintetizált fehérjenyúlványon (ún. nanoszálakon, pílusokon) (**1. ábra, B** eset), keresztül [4], [11]. A baktériumok által termelt mediátorokkal való elektronleadás alapvetően ugyan az a mechanizmus, mint a kémiai mediátorok esetén, csak a termelt mediátorok sokkal stabilabbak és nem toxikusak amellet, hogy a hatékonyságuk sem marad el a kémiai mediátoroké mellett. A citokrómok olyan fehérjék, amelyek a szervesanyag lebontásának redoxiláncában vesznek részt, mint elektronszállítók. A citokrómokon belül a c-típusúak, amik fontos szerepet játszanak a bioelektrokémiai rendszerek működésében és a legújabb vizsgálatok szerint a nagy potenciálú elektród serkenti az exoelektrogének esetében a c-típusú citokrómok génjeinek expresszióját [10]. A bakteriális nanoszálak szintetizálása és az ezekkel történő elektronátadás az exoelektrogének esetén egy általános stratégia, ami akkor valósul meg, ha a sejteknek szükségük van egy hatékonyabb elektronátadásra. Ez lehetővé teszi, hogy a mikrobák vastag biofilmet hozhassanak létre. Ma már ezt a módszert tekintik célravezetőnek a nagy áramsűrűség és az optimális baktériumnövekedés elérésének leghatékonyabb módjaként [11]. Biofilmnek nevezzük a baktériumsejtek által előállított polimer mátrixba való elrendeződését biotikus vagy abiotikus felületeken [10]. Összességében tehát fontos tényező az energiatranszfer mechanizmusok feltérképezése és leírása az energiatermelés hatékonyságának növelése érdekében.



1. ábra - Elektrontranszfer mechanizmusok

2.4 Általános cellakonstrukció

A bioelektrokémiai rendszerek (BER) alapvetően egy anód és katódtérből állnak, amelyeket egy ionszelektív (általában proton- vagy kationszelektív) membrán választ el. Az alkalmazott exoelektrogén mikrobák jellemzően heterotrófok, tehát szerves szubsztrátokat oxidálják [4]. A katódtér általában levegőztetett (kétkamrás rendszerek), vagy már maga a katód egy légkatód formában van jelen (egykamrás rendszerek). A katód többnyire valamilyen pufferoldattal van érintkezésben. Az anaerob anódtérben helyezkedik el a biokompatibilis anód (általában szén alapú), rajta az exoelektrogén mikrobákból álló biofilmmel. Ebbe a reaktortérbe kerül betáplálásra a biológiailag bontható szervesanyag (szubsztrát) [12]. Az anódtérben a szervesanyag lebontás következtében keletkező elektronok az elektródra átadva egy külső áramkörön keresztül jutnak el a katódra [6], [13].

A cella teljesítményének egyik legmeghatározóbb folyamata a mikrobák és az anód közti elektrontranszport, ezért az elektród anyagi tulajdonságai is meghatározóak. Legtöbbször anódként valamilyen grafit- vagy szénelektrodot alkalmaznak, de a platina és rozsdamentes acél, illetve kompozit elektródok is előfordulnak. A katód legtöbbször platina, de itt is előfordulhat szén-platina keverék illetve különböző nikkel tartalmú elektródok is [12].

A BER-ben a leggyakrabban alkalmazott szubsztrátok többsége (főleg kísérletek során) valamilyen könnyen lebomló szervesanyag (pl. acetát, butirát, oxalát, glükóz). Mindemellett a kommunális, ipari és háztartási szennyvizeket is alkalmazták már szubsztrátforrásként.

Alapvetően a rendszer konfigurációjától és a kutatás fókuszától függ, hogy milyen üzemeltetési módot (szakaszos, félfolyamatos, folyamatos) alkalmaznak [4], [12].

2.5 A működés alapjai és alkalmazási módok

A BER-ben alkalmazott inokulum- és szubsztrátforrásokat a cella felhasználási céljának megfelelően kell kiválasztani. Az inokulum legfőbb forrásai lehetnek különböző szennyvizek és anaerob iszapok. A cella optimális működtetésének érdekében biztosítani kell az anaerob környezetet (az anód és/vagy a katódterben), a megfelelő hőmérsékletet (termosztálással), illetve a szaporodáshoz szükséges anyagokat (tápanyagok, segédanyagok). Ha ezek teljesülnek, akkor elindul az adaptáció a rendszerben uralkodó körülményekhez és megkezdődik a biofilmképződés az elektródfelületen. Az adaptációs folyamat során a mikrobakonzorcium megváltozik, kialakulnak a domináns törzsek. A legtöbb exoelektrogén mikroba általában 6-7-es pH-n a legaktívabb és leghatékonyabb [11].

A bioelektrokémiában leggyakrabban alkalmazott cellák fajtái:

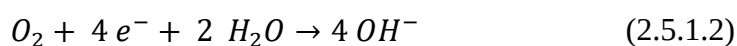
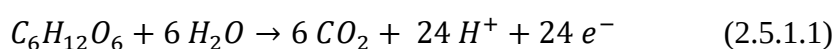
- MÜC (mikrobiális üzemanyagcella)
- MEC (H_2 termelő mikrobiális elektrolízis cella)
- MES (CO_2 -ot felhasználó mikrobiális elektroszintézis cella)
- MDC (mikrobiális sóalanító cella)
- MEDC (mikrobiális elektrolitikus sóalanító cella)

2.5.1 Mikrobiális üzemanyagcellák

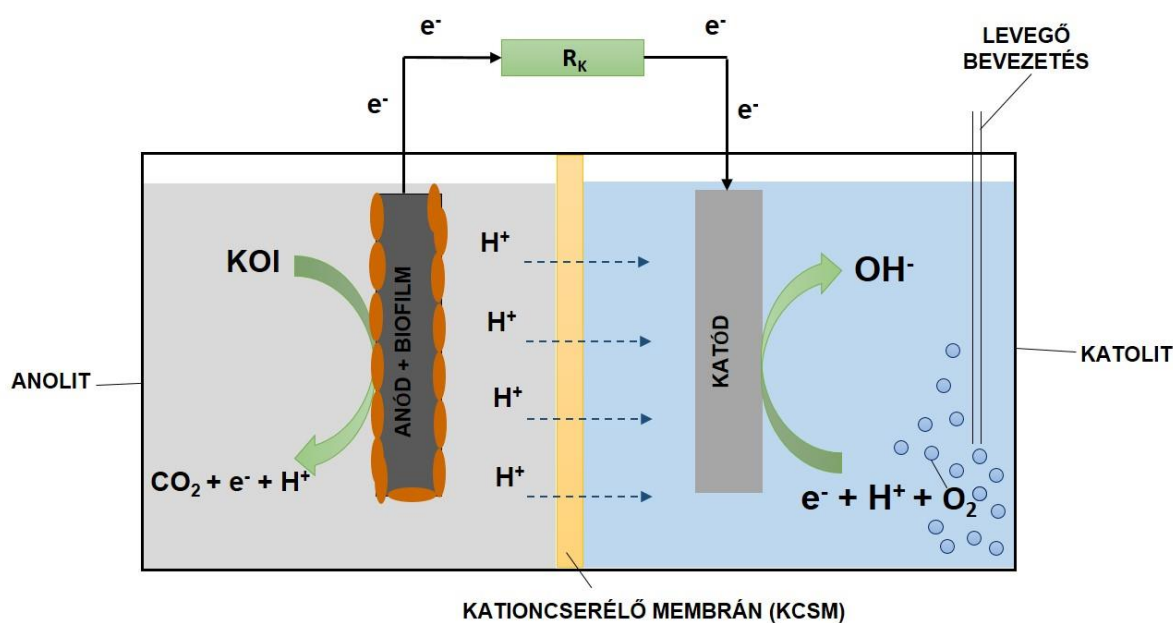
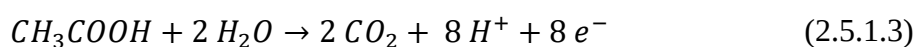
A mikrobiális üzemanyagcellák működése nagyrészt megegyezik a bioelektrokémiai celláknál általánosan ismertetett sémával. Egyik fő jellemzője az anódon történő, a szervesanyag oxidáció során végbemenő elektronfelszabadulás és a katódon az ezt követő elektronfogyasztás egyidejű fenntartása [14]. A MÜC-nak számos konfigurációja létezik, a széles körben elterjedt és olcsó kialakítás a hagyományos „H” alakú cella (**2. ábra**). Ez a kétkamrás felépítés általában két félcellából áll, melyeket egy szeparátor (ált. protoncserélő membrán) választ el. Ennek a kialakításnak a kulcsa az, hogy olyan membránt kell alkalmazni, amely átengedi a protonokat a kamrák között, de anódtérben lévő szubsztrátot vagy a katódterben lévő elektronakceptort nem engedi át az ellentétes oldalra. Ezek a rendszerek az

alapvető paraméterek kutatására, új anyagok, vegyületek szubsztrátként való tesztelésére, a kialakult mikrobiális közösségek típusainak vizsgálatára alkalmasak, de jellemzően alacsony teljesítménysűrűségűek, elsősorban a nagy anód-katód távolságok miatt [13]. A mikrobiális üzemanyagcellák felhasználhatósága sokrétű lehet, azonban a széleskörű elterjedésnek egyelőre gátat szabnak a jellemzően drága alapanyagok (membrán, platinázott elektródok) [6]. Alkalmazási területük lehet a megújuló alapú elektromos energiatermelés, a szennyezés elimináció, a bioszenzorika és akár az orvostudomány [4], [14].

Egy MŰC anód (2.5.1.1, glükózra felírva) és katódreakciói (2.5.1.2) a szubsztrát függvényében az alábbiak lehetnek [12]:



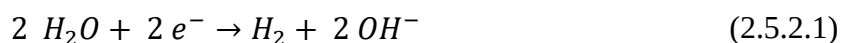
Acetát esetén az anód reakció (2.5.1.3), a katód azonos a glükóznál bemutatottal [12]:



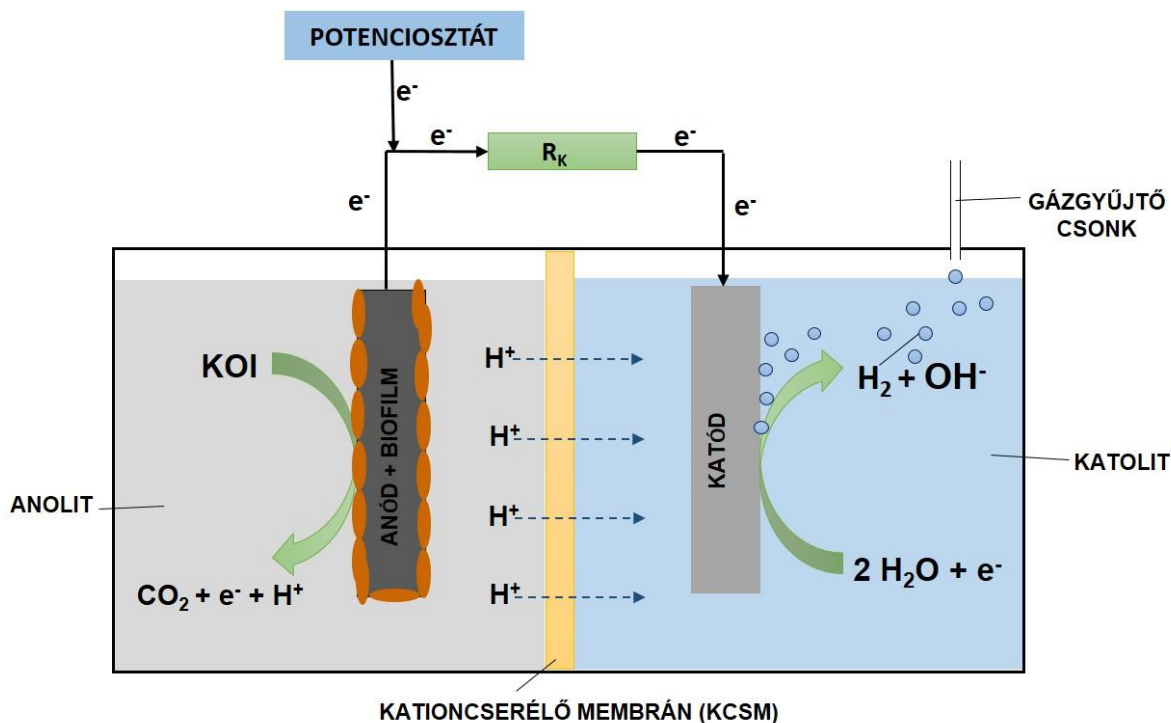
2. ábra - MŰC felépítése

2.5.2 Mikrobiális elektrolízis cellák

A mikrobiális elektrolízis cellák, lényegében olyan módosított mikrobiális üzemanyagcellák, ahol az áramkörben az ellenállás helyett egy elektromos rátáplálás foglal helyet (3. ábra). A reaktorok felépítése annyiban eltér a MÜC-hoz képest, hogy itt nem szükséges a katódtér levegőztetése, azonban a keletkező hidrogén gáz megfelelő gyűjtése megvalósítandó. Az elméletileg 0,2 V (de gyakorlatban akár 3-4-szer ekkora) segéd feszültség hatására a MEC-ben a katódon hidrogén válik le a 2.3 egyenlet szerint [12]. Noha segédenergiát alkalmazunk, ez a befektetett energiamennyiség azonban még mindig jóval alacsonyabb a víz elektrolíziséhez szükséges energiához, ráadásul a hidrogén szelektíven képződik. A MEC rendszerekben a Coulombikus hatásfok általában jobb, részben azért, mert az oxigén nem diffundál át az anódkamrába.



A MEC a MÜC-hoz hasonlóan felhasználható a szennyvíztisztításban és a hidrogén előállítás révén hasznos szerepet tölthet be a megújuló alapú H₂ technológiák közt [14].



3. ábra - MEC felépítése

2.5.3 Mikrobiális sótalánító és mikrobiális elektrolitikus sótalánító cellák

A mikrobiális sótalánító rendszerek alapvető felépítése nagyban hasonlít az általános bioelektrokémiai cellák (MÜC, MEC) felépítésére, annyi különbséggel, hogy ezekben a rendszerekben helyet kap többnyire az anód és a katódtér között egy vagy több sótalánításra alkalmazható kamra is. Alap kutatásban leggyakrabban a háromkamrás felépítést alkalmazzák, amelyben a cella két szélén helyezkedik el a már megszokott anód és katódtér és a kettő között az anódtér oldalán anioncserélő, a katódtér oldalán pedig kationcserélő membránnal leválasztott középső sótalánító kamra. Ezek a típusú cellák is egyre széleskörűbb felhasználási lehetőségeket kínálnak a bioelektrokémiai rendszereknek [15].

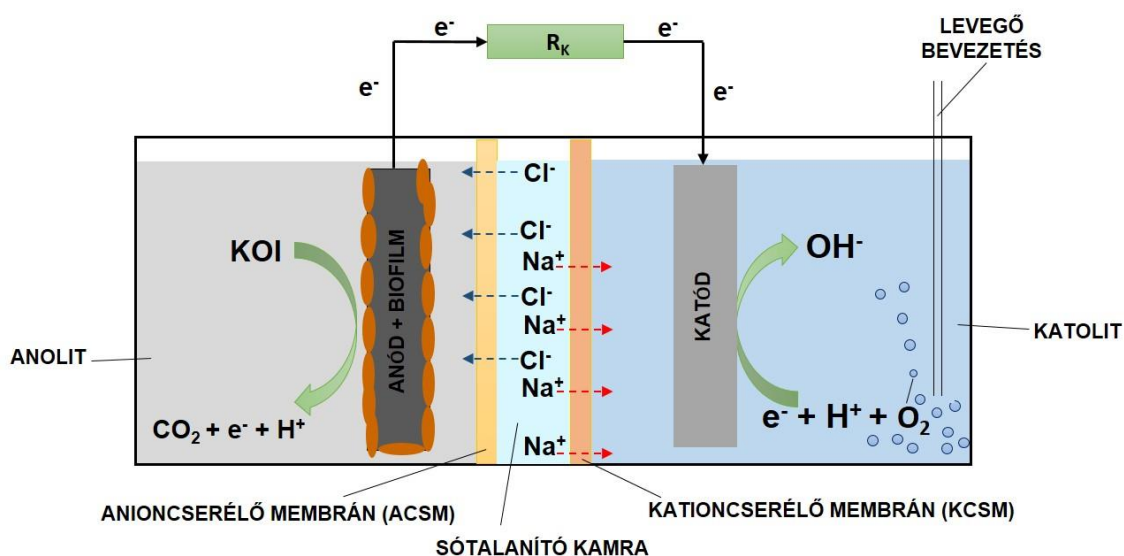
2.6 MDC és MEDC felépítése és működése

2.6.1 Felépítés és működés

Hagyományos három kamrás MDC

A legegyszerűbb MDC konstrukció alapja a MÜC-k felépítése, amely egy plusz középső kamrával lett bővítve úgy, hogy az anódtérrel egy anioncserélő membránnal, a katódtérrel pedig egy kationcserélő membránnal választották el a sótalánító kamrától (**4. ábra**) [3]. Az anódkamrában lévő szerves molekulákat az exoelektrogén baktériumok anaerob módon lebontják, ezáltal elektronokat termelnek, amelyek a külső áramkörön keresztül katódra kerülnek, hogy redukálják a terminális elektronakceptort, ami legtöbb esetben az oldott O_2 [16]. Léteznek még légkatódos MDC-k, amelyek esetében a katód közvetlenül érintkezik a levegővel, így az oxigén mint elektronakceptor nem oldott formában van jelen a rendszerben. Ezek a fajta kialakítások, ahol a légköri oxigént alkalmazzák elektronakceptorként környezeti szempontból is előnyösek a többi toxikus anyaggal szemben. Az elektródok között ebben a rendszerben körülbelül 1,1 V-os maximális elméleti elektromos potenciálgradiens jön létre nyitott áramkör (OCV) esetén [3]. Ebben a cellatípusban a középső kamra vizet sótalánít úgy, hogy a középső kamrából az anód felé a negatív töltésű Cl^- -ionok, a katód felé pedig a pozitív töltésű Na^+ -ionok vándorolnak a fellépő feszültség hatására [17]. Ezen bioelektrokémiai rendszer teljesítményének fő mozgató ereje az exoelektrogén mikrobák jelenléte és aktivitása az anódon. A háromkamrás MDC-ben elérhető akár 90%-os sóeltávolítás is egy 30-35 g/l-es NaCl tartalmú oldat esetén, azonban a nagyon magas sótartalmú oldatok esetén a sóeltávolításhoz nagy mennyiségű anolit és katolit szükséges, akár a sótalánítani kívánt víz 55-

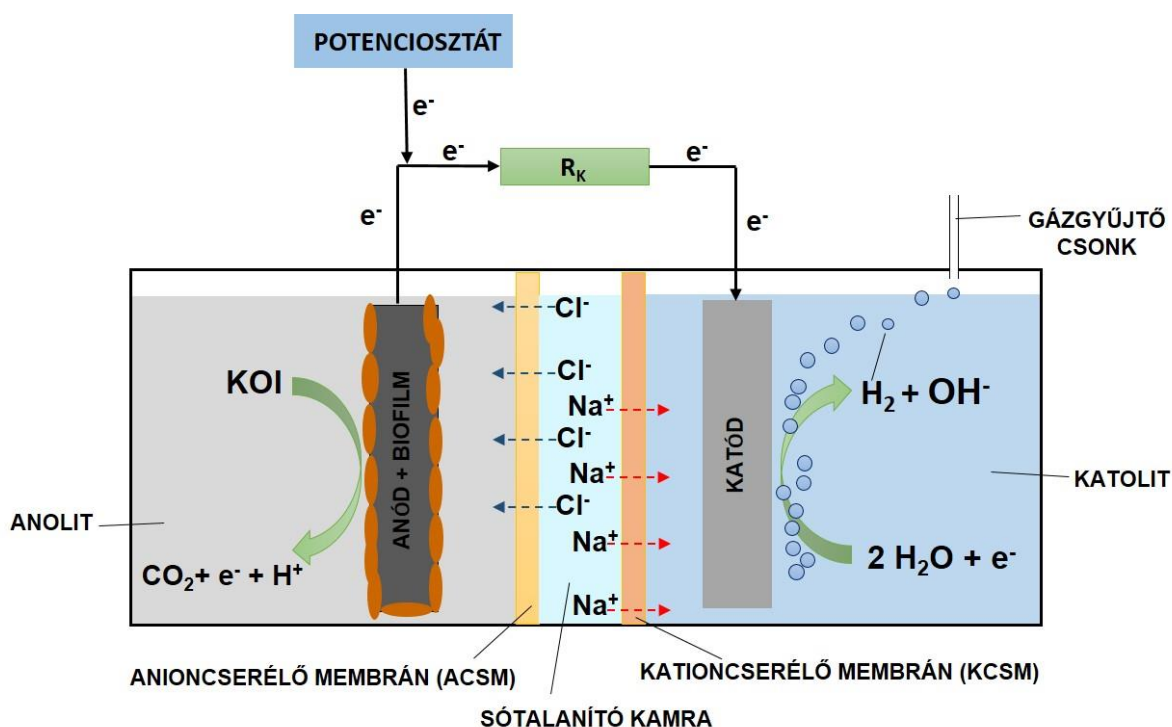
133-szorosa is lehet [3]. A hagyományos háromkamrás konstrukciót elsőként Cao és munkatársai írták le 2009-ben [2]. Azonban a későbbi kutatások során számos kihívást azonosítottak a hagyományos konstrukció esetén, ilyen például a nagy belső ellenállás, az alacsony feszültségtermelés, a pH egyensúly felborulása, a membrán elszennyeződés és fouling, illetve a vándorló ionok miatt keletkező mikrobiális gátlás [17]. Ezen problémák kiküszöbölésére elindult a kutatás és tesztelés a különböző, hagyományostól eltérő konfigurációjú, eltérő működtetési módú cellák, illetve a membránok és egyéb rendszeralkotók anyagainak fejlesztése terén.



4. ábra - Hagományos háromkamrás MDC

Mikrobiális elektrolitikus sótalánító cella

2012-ben Chen és társai a hagyományos konstrukció módosításával, egy négykamrás rendszert létrehozva kívánták csökkenteni a rendszer működését limitáló hatásokat. Az így létrehozott rendszert mikrobiális elektrolitikus sótalánító cellának (MEDC) nevezték el, amely lényegében a MEC-ek konfigurációjának módosításaként jöhet létre (5. ábra). Ez a rendszer az elektrodialízis és a mikrobiális elektrolízis cella (MEC) keveréke. A cella áll: egy anódtérből, amelyet egy bipoláris membrán választ el a savtermelő kamrától, ahova a H^+ és Cl^- ionok vándorolnak; egy sótalánító kamrából, és egy katódtérből, ahol a keletkező OH^- ionok reagálnak a kationcserélő membránon keresztül ide vándorló Na^+ ionokkal és így a rekeszben nátrium-hidroxid keletkezik [18]. A bipoláris membrán vízbontásra szolgál, ezért az anód potenciálja ebben a konstrukcióban is szabályozva van külső áramforrás segítségével. A bipoláris membránnak kulcsszerepe van továbbá a pH eltolódás kiküszöbölésében is [3].



5. ábra - MEDC általános cellakonstrukciója (Bipoláris membrán nélkül)

Stack MDC és MEDC

Az ionleválasztás hatékonysága fokozható a membránpárok számának növelésével, vagyis a stack struktúra létrehozásával. Ezzel a felépítéssel elérhető akár teljes sóeltávolítás is. Az MDC-k esetében az ioncserélő membrán-köteg váltakozó anion és kationcserélő membránokból, és az általuk létrehozott koncentráldó és sótalánító kamrákból áll. Az MEDC-k esetén a stack felépítésnek két fajtája létezik az egyik az anódteret leválasztó bipoláris membrán után csak egy anion- és kationcserélő membránt használ és ezek ismétlődnek, így létrehozva savtermelő, koncentráldó és sótalánító kamrákat [3]. A másik felépítés esetében pedig az anion- és kationcserélő membránt kiegészíti még egy bipoláris membrán is és ezek a kötegek váltakoznak létrehozva a savtermelő, lúgtermelő és a sótalánító kamrákat. [19] A bipoláris membrán használatának előnye, hogy csökkenti a Cl^- ionok által okozott gátlást, úgy hogy közben viszont a sóeltávolítás hatékonysága nő [8]. Léteznek még vizsgálatok ötkamrásra módosított hagyományos cellákra is, amelyekben a katódteret és a sótalánító kamra közé is kerül egy rekesz, ahol a vándorló Na^+ és az OH^- ionok elkülönített gyűjtése valósulhat meg [20].

Azonban ezen rendszereknek is megvan a hátránya, mivel a rendszer belső ellenállása minden egyes ionpárral egyre nő. Ellentétben az elektrodialízis rendszerekkel, ahol szabadon

szabályozható az alkalmazott feszültség, az MDC-kban a sótalánításhoz használt feszültség az elektródreakciók által termelt feszültségre korlátozódik, ez azt eredményezi, hogy a kamránkénti feszültség a membránpárok növelésével egyre csökken. Chen és munkatársai arra a következtetésre jutottak, hogy a sótalánítás sebessége 2 membránpárral gyorsabb, mint 3 membránpár használata esetén, ha a membránok közötti távolság 1 cm [21].

Recirkulációs MDC

A recirkulációs sótalánító cellák a pH eltolódást és annak a mikrobakonzorciumra való negatív hatását igyekeznek csökkenteni, a pH önszabályozási módszer segítségével [22]. A hagyományos MDC-kben a különböző kamrákat elválasztó ioncserélő membránok ionvisszatartó képessége miatt az anódtérben feldúsulnak a H^+ ionok a katódtérben pedig a OH^- ionok, amely következtében jelentős pH különbség jön létre a cella egyes részei között, ami viszont csökkenti az energiatermelés és a sótalánítás hatékonyságát [8], [23]. Kim és Logan kimutatta, hogy a katolit semleges pH-értéken túli egységnyi emelkedése 59 mV-os feszültségesést eredményezhet [3]. Ennek a megoldására egy újszerű gyakorlat a katolit és anolit keringetése a különböző egységekben. Ezáltal az elektródok közvetlen környezetében csökkenthető a felhalmozódott ionok mennyisége és kisebb lesz a teljes rendszer pH egyenlőtlensége. A kutatásokból kiderült, hogy a recirkuláció képes akár 48%-kal növelni a sóeltávolítást 50 mM foszfát puffer használata esetén [8].

Ozmotikus MDC

Az ozmózist főként a szennyvízkezelésben a sós oldatok hígítására alkalmazzák, hogy a későbbiekben megkönnyítsék a fordított ozmózissal történő vízvisszanyerést. Az ozmotikus eljárások esetén a sóoldat ún. szívóoldatként viselkedik, mivel a híg oldatokból elveszik a vizet egy ozmózis membránon keresztül. Egy háztartási szennyvíz tipikus 0,25-0,85 g/l-es ionkoncentrációja jelentős ozmotikus nyomáskülönbséget hoz létre a tengervízzel szemben [3]. Az ozmotikus MDC (MODC) konstrukciója szinte megegyezik a hagyományos háromkamrás MDC-val, azzal a különbséggel, hogy az anódtér és a sótalánító kamrát elválasztó anioncserélő membránt helyett egy ozmózis membrán kerül a rendszerbe [15]. Ez a membrán megnöveli az ozmotikus vízszállítást az anódkamrából a középső kamrába, így hígítva a középső kamra sótartalmát és növelve a víz visszanyerését.

2.6.2 Lehetséges fejlesztési területek, működtetési kihívások

Az MDC-rendszereknek is megvannak a sajátos limitáló tényezői, hasonlóan a mikrobiális üzemanyagcellákhoz. Ilyenek például a nagy belső ellenállás, a pH-egyenlőtlenség és a biofouling [17]. Fontos teljesítményt befolyásoló tényezők még az exoelektrogén mikrobák és hatékonyságuk. Bár a szakirodalomban elérhető sótalanítási százalékok sok esetben nagyon magasak, azonban ezek eléréséhez hosszú műveleti idő szükséges.

Az anód és katódterek pH ingadozása egy komoly korlátozó tényezője a technológia optimalizálásának és mértnövelésének. Általánosságban jellemző, hogy az anolit pH-ja csökken és savas tartományba kerül, míg a katolit pH-ja nő és lúgos lesz. A katódkamrától eltérően az anódkamrában lévő biofilm érzékeny a pH-ra, ezért a pH-t ≈ 7 értéken kell tartani. Több kutatás is összefüggést írt le az MDC-k alacsony energiatermelése és a pH eltolódása között, és legtöbb esetben ezt az anolit pH-jának csökkenéséhez köthették [16]. Ezek megoldására alkalmas lehet különböző pufferek (kálium foszfát pufferek, nátrium hidrogén karbonát pufferek) adagolása, az anolit ciklikus cseréje, vagy az elektrolit recirkuláció [8]. Annak ellenére, hogy számos kutatásban alkalmazzák őket, a pufferek használata ellen szólnak a gazdasági és környezetvédelmi érdekek [15].

A hidraulikus retenciós idő (HRT) általánosságban az az átlagos időtartam, ameddig a reaktánsok a reaktorban tartózkodnak, ez a reaktor térfogatának és a fázisok áramlási sebességének függvénye [16]. A HRT értékének kedvezőnek kell lennie az ionok vándorlása szempontjából is, hogy elérhető legyen a maximális eltávolítás, így elsősorban az áramlási sebességek optimalizálása a reaktor konfigurációhoz szükséges [15].

Az MDC-k tekintetében számos kutatás született már, azonban csak kevés olyan van, ahol a cella térfogata meghaladja az 1 litert. Ennek fő oka, hogy nem sikerült még egyértelmű megoldást találni a működést befolyásoló negatív jellemzők kiküszöbölésére/javítására [16]. Az MDC-k esetén leggyakrabban használt ioncserélő membránok a polimer anion-és kationcserélő membránok. Általánosságban elmondható, hogy az alacsony belső ellenállású és nagy ioncserélő kapacitású membránok javítják a sótalanítás hatékonyságát. Az ioncserélő membránokon a lerakódásokat leginkább a szervesetlen sókiválás okozza, leginkább a kalcium és a magnézium sói, amelyeknek leginkább ismert tulajdonsága a membránon (és elektródon) való leválás [15]. Ennek néhány nyilvánvaló hatása, hogy az iontranszport korlátozott lesz és megnő az ohmos ellenállás a rendszerben. Az anioncserélő membrán anódtérben lévő részére a

legjellemzőbb a biofouling, amely az anólitban lévő mikrobák által kialakított biofilmet jelenti a membránon, és ez is tovább növelve az eredő belső ellenállást.

Az O_2 a leginkább elérhető elektronakceptor a katódtérben, azonban az elektródfelületeken lassú kinetika szerint redukálódik, ezért szükséges a katódkamra körülményeinek javítása a hatékonyság növelésének érdekében [8]. Erre különböző megoldások is alkalmasnak tűnhetnek, ilyen például a fotoszintetikus vagy bakteriális biokatódok alkalmazása, a katódfelület módosítása például MnO_2 -dal vagy CuO/ZnO nanorészecskékkel. Az anód módosítása a biofilm előkészítésének és rögzítésének javításán keresztül segítheti hatékonyabbá tenni az MDC-kat [8]. Az anód ún. 3D szerkezetű szénelektródként (pl. szén nanocső) való kialakítása makropórusos szerkezetet és nagy felületet eredményez [16].

2.7 Klasszikus és elektrokémiai nyomonkövetési módszerek

2.7.1 Egyszerű és összetett polarizációs technikák

Az üzemanyagcellák elektródfolyamatai többlépéses folyamatok, amelyekből mindig a leglassabb a sebességmeghatározó. A fő lépések: a reagensek és termékek transzportja, adszorpciós-deszorpciós folyamatok, elektródreakció, töltésátlépés, illetve egyéb kémiai reakciók. Az elektródreakciók kinetikája a legjobban az ún. polarizációs görbék kimérésével vizsgálható. A polarizációs mérés során az elektród potenciálja különbözik a nyugalmi potenciáltól (Φ_e) és kialakul az ún. polarizációs potenciál (Φ_p). A két potenciál közötti különbség a túlfeszültség (η). A polarizációs görbe kétféle lehet, vonatkozhat az egész cellára (ilyenkor egyszerű polarizációs görbéről beszélünk), vagy csak egy adott elektródra (ezt diszkrét elektródpolarizációs mérésnek nevezzük). A bioelektrokémiai rendszerek esetében diszkrét elektródpolarizációs méréssel általában az anódot vizsgáljuk.

A polarizációs görbe három szakaszra bontható, ezek: az aktivációs szakasz, ohmikus szakasz és a koncentráció polarizációs tartomány. Az aktivációs szakaszban az anód felületén végbemenő töltésátlépés, mint leglassabb részlépés határozza meg a teljes sebességet. Az ohmikus szakaszban a feszültség lineárisan csökken az áramsűrűséggel, ennek oka a tömbfázisbeli ion-és elektronáramlás hatására keletkező ellenállás. Az erre illesztett egyenes meredekségéből számítható a cella teljes belső ellenállása (R_B). A koncentráció polarizációs tartományban a sebességet meghatározó folyamat az elektród felületéhez történő és a biofilmen keresztüli diffúzió.

A cellapolarizációs görbe a fent említett három szakasz együtteséből áll össze. A teljes cellapolarizáció mérése, úgy történik, hogy a külső áramkörből az ellenállást eltávolítjuk, majd várunk, amíg a nyíltköri feszültséget el nem éri a rendszer. Ekkor a külső áramkörbe különböző mértékű ellenállásokat helyezünk a nagyobb értékektől a kisebbek felé haladva és minden ellenállásnál megvárjuk, míg stabilizálódik a feszültségérték, amit feljegyzünk. A feszültség és az ellenállás ismeretében pedig Ohm törvénye alapján számítható az áramerősség [12].

2.7.2 Ciklikus voltammetria

A ciklikus voltammetria egy olyan mérési módszer, amely során a cellán áthaladó áramot mérjük egy elektród potenciálpásztázása közben. A szükséges mérőrendszer egy háromelektrods rendszer, ami egy referencia egy munka és egy segédelektrodból áll. Ez a módszer információt szolgáltat az elektróddal kapcsolatban lévő redox-rendszerek számáról, reverzibilitásáról, időbeli viselkedéséről. A mérés alapelve, hogy egy v pásztázási sebességgel változtatjuk a munkaelektrod potenciálját adott Φ_1 és Φ_2 érték között. Majd ezt elvégezzük visszafelé is és a teljes folyamat alatt mérjük a fellépő áramot. A potenciál és az áram is időfüggése miatt származtatható az I vs. Φ összefüggés, amit voltamogrammnak nevezünk [4], [24]. A Φ_1 és Φ_2 értékek megválasztásánál fontos szempont, hogy el kell érniük a vizsgálni kívánt redox reakciók (pl. biofilmben található citokrómok redukálása/oxidálása) lejátszódásához szükséges potenciált.

A pásztázást mindkét irányba elvégezve a kapott voltammogramokról leolvasható több hasznos paraméter is, ilyen az anódos csúchoz tartozó potenciál ($\Phi_{p,a}$) és áramerősség ($I_{p,a}$), illetve a redukciós katódos potenciál ($\Phi_{p,k}$) és áramerősség ($I_{p,k}$), amelyekből kiszámítható az alábbi (2.7.2.1) képlettel a redox-rendszerre vonatkozó képződési potenciál:

$$\Phi_F = \frac{\Phi_{p,a} + \Phi_{p,k}}{2} \quad (2.7.2.1)$$

Ez a képződés potenciál alapján egyértelműen meghatározhatók a rendszerben jelen lévő redox-rendszerek típusai [25].

A biokatalitikus aktivitás arányos az áramerősséggel, ezáltal lehetőség nyílik a biofilm fejlődésének és aktivitásának időbeli vizsgálatára. A mérés során az egyik legfontosabb paraméter a pásztázási sebesség helyes megválasztása, mivel túl nagy sebesség esetén „elveszhetnek” csúcsok, amik finomabb felosztás esetén jelennének csak meg. Ezzel a

módszerrel viszonylag könnyen tanulmányozhatók a bioelektrokémiai rendszerek adott körülmények között kialakult és működő redox-rendszerei, azonban pontos mennyiségi meghatározásra ez a technika csak kevés esetben alkalmazható [12].

2.7.3 Elektrokémiai impedancia spektroszkópia

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia (EIS) hatékony és roncsolásmentes vizsgálati módszer a belső ellenállás különböző komponenseinek meghatározására és a teljes impedanciához való hozzájárulásuk számszerűsítésére, ahol az állandósult állapotban a váltóáramú gerjesztő jelre adott válaszból (pl. fáziseltolódás) nyerjük ki a szükséges információkat. Az EIS-s mérést általában egy potenciosztáttal összekapcsolt frekvenciaválasz analizátorral végzik, (BER-ben kb.) 100 kHz és 1 mHz közötti tartományban, kis amplitúdójú (5-10 mV,) szinuszos áramjel segítségével [26]. A cellák a mérés során két- vagy háromelektódos elrendezésben is csatlakoztathatók a potenciosztáthoz. Amennyiben a háromelektódos mérési módot választjuk, úgy az egyedi mérésre ad lehetőséget az anód és a katód impedanciájának elemzésére. Ebben a felépítésben az anódimpedancia méréshez az anód a munkaelektród, a katód az ellenelektród, a referenciaelektrodot (általában Ag/AgCl) pedig az anód közelében helyezzük el. A teljes cella impedanciájának vizsgálásához alkalmazzák a kételektrodos mérési módot, mivel ez a mérés nem igényel külön referenciaelektrodot. A méréstől függően az egyik elektród a munkaelektród, a másik pedig az ellen- és referenciaelektród egyben. A bioelektrokémiai rendszerek esetében általában ezek a mérések a gyakorlatban nyíltkörüi feszültségen mennek, azonban ez a vizsgálati körülményeknek megfelelően változhat.

A BER esetében a belső ellenállás összetevőinek ismerete a rendszerben uralkodó részfolyamatok ellenállásának megismerése érdekében szükséges. A belső ellenállás e technika segítségével felosztható ohmikus (R_w), töltéstranszfer (R_{ct}) és diffúziós ellenállás (R_{diff}) tagokra (2.7.3.1 egyenlet).

$$R_B = R_\Omega + R_{ct} + R_{diff} \quad (2.7.3.1)$$

3 Célkitűzés

A jelen tudományos munka célja a mikrobiális sótalánító cellák megismerése és egy olyan működő, modell oldatra optimalizált kísérleti mikrobiális sóleválasztó cella létrehozása, amely a későbbiekben alkalmas lehet akár szennyvízből vagy más vizes oldatokból az oldott sótartalmat leválasztani. Ezáltal alternatívája lehet más nem megújuló alapanyagokon alapuló folyamatoknak.

Fő célunk egy saját készítésű három-kamrás sótalánító cella tervezése, megépítése, majd működésének tanulmányozása és az optimális működtetési paraméterek meghatározása. Illetve az ehhez szükséges előzetes biofilm növesztés az anódra MŰC és MEC módban, majd az ezekből kialakított sótalánító cellák sótalánítási hatékonyságának összehasonlítása. A sótalánítás bemeneti paramétereinek sótalánítási hatékonyságra gyakorolt hatásának vizsgálata (koncentráció tartomány, membránok közti távolság, membrán felület/tömbfázis térfogat arány). A MDC-ban változtatható külső ellenállás segítségével felvett polarizációs görbék alapján a belső ellenállás dinamikus vizsgálata, limitáló ellenállás tagok (pl. membrán, anyagtranszport, elektrolit stb.) meghatározása.

4 Kísérleti anyagok és módszerek

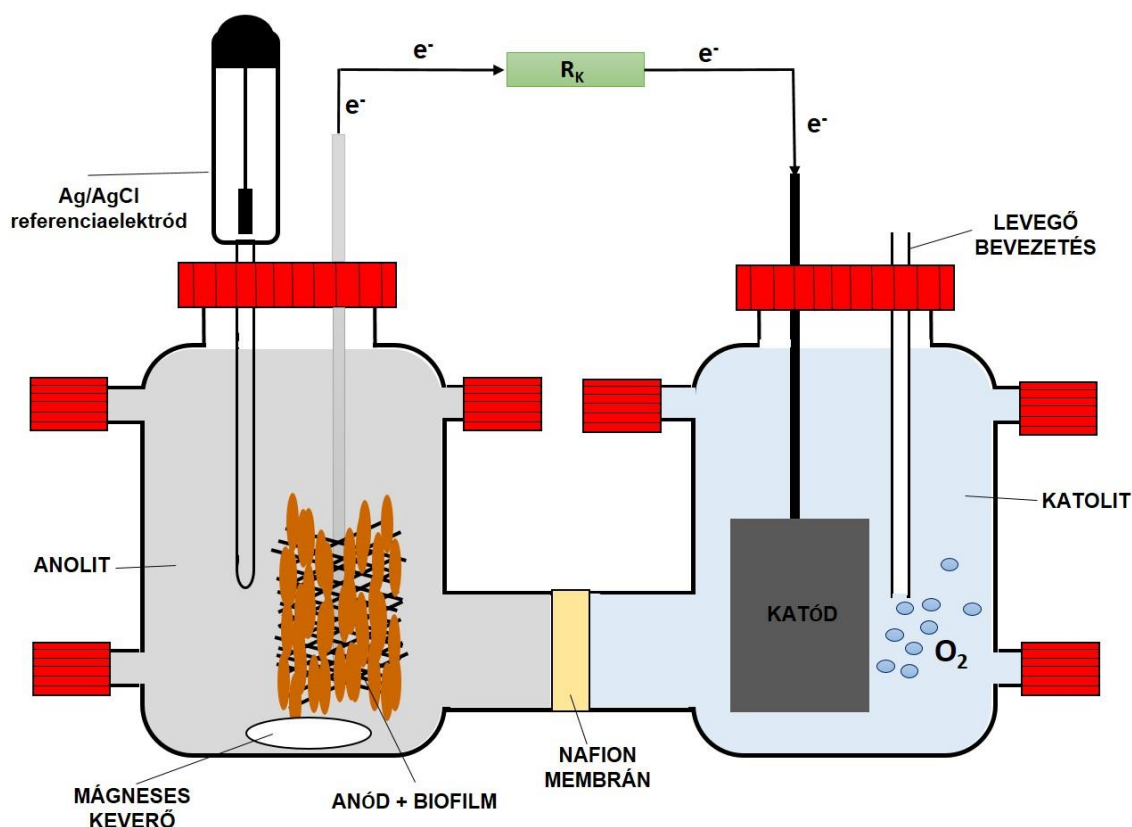
4.1 Inokulumforrás és szubsztrátok

Az anódtérbe inokulumként a Bakonykarszt Víz- és Csatornamű Zrt. veszprémi szennyvíztisztító telep lakossági kommunális szennyvízzel táplált biogáz fermentorának mezofil anaerob elfolyó exoelektrogén mikrobákban dús iszapját alkalmaztam. Az inokulum kezdeti pH értéke 7,6 volt. Az inokulum az anódtérbe kerülő elegy térfogatának 10 %-át alkotta, az anolit maradék része egy előzetesen anaerobizált, vitaminokat és egyéb segédanyagokat tartalmazó foszfát-puffer volt. Szubsztrátként 5 mmol/l-es koncentrációban Na-acetátot adagoltunk. Mivel ez egy könnyen bontható, általánosan használt modell szubsztrát, így ez bizonyult megfelelő választásnak.

4.2 Az alkalmazott bioelektrokémiai cellák, működtetésük és az adatgyűjtés

Mikrobiális Üzemanyagcella (MÜC)

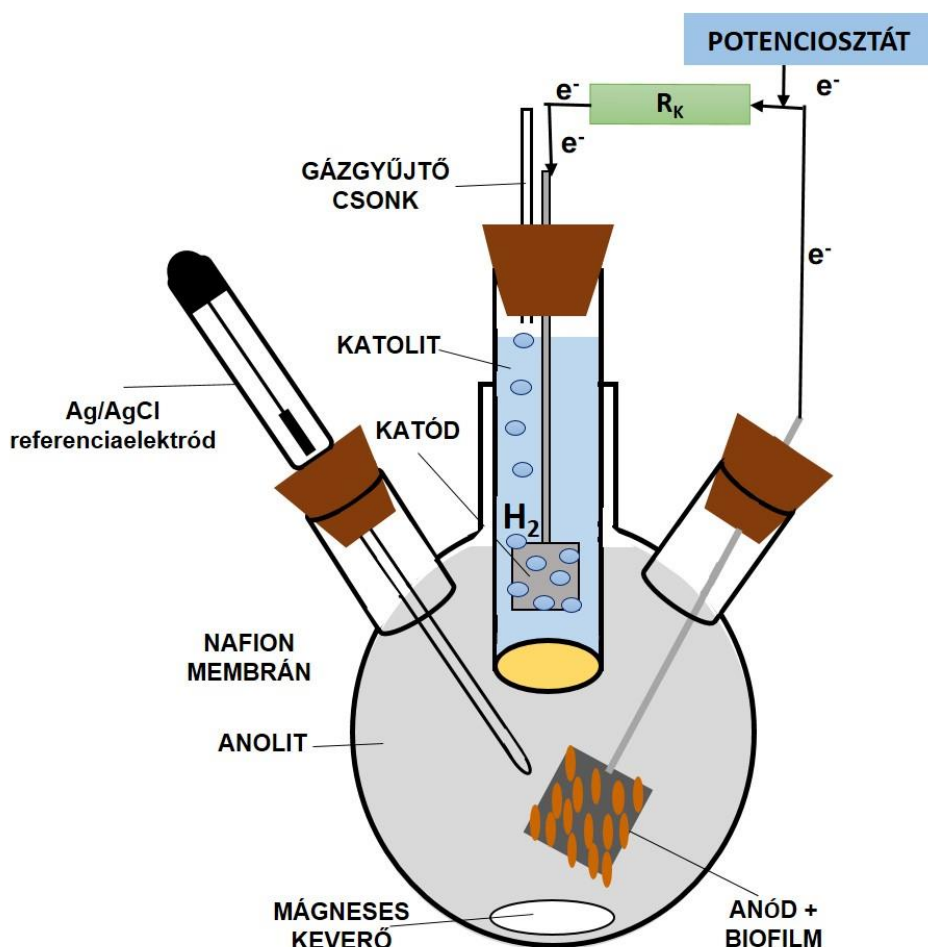
MÜC-ként két speciálisan üzemanyagcella kialakítására alkalmas 250 cm³-es üvegcellát kötöttünk össze szeparátorként Nafion membránt felhasználva (**6. ábra**). A membránt ebben az esetben használat előtt 1 M NaOH és HCl oldatokban felváltva 2-2 óráig aktiváltam, közte alapos desztillált vizes mosással. A katódtérben használt elektródként egy 0,5 mm átmérőjű titánszállra felfűzött 2,5x4 cm-es 0,5 mg/cm² Pt tartalmú szénpapír elektródot alkalmaztam, az anód egy 3,5 cm átmérőjű grafit „brush” volt. A katódteret folytonosan levegőztettem, az anódteret pedig mágneses keverő segítségével kevertettem. A rendszerben a külső áramkörben ellenállásként (R_k) 500 Ω -os ellenállást alkalmaztam. A MÜC külső ellenállásán eső feszültség percenként lett mintavételezve, majd az analóg-digitális jelátalakítást követően (National Instruments, USA) rögzítve. Az adatok feldolgozása a LabView szoftver segítségével történt.



6. ábra - A mérések során alkalmazott MÜC felépítése

Mikrobiális Elektrolíziscella (MEC)

A kísérletekben egy speciális kialakítású 250 ml térfogatú gömblobbikban létrehozott kétkamrás mikrobiális elektrolíziscellát vizsgáltunk (7. ábra), annak érdekében, hogy alkalmas lehet-e ez a fajta rendszer a sótanításra. Az anód és a katódteret egy 17 mm átmérőjű Nafion membrán kötötte össze. A membránt használat előtt 1 M NaOH és HCl oldatokban felváltva 1-1 napig aktiváltam, közte 1 nap desztillált vizes mosással. A katódtérben elektródként egy platina elektródot használtam. Az anódtérben lévő elektród egy titánszálla rögzített 2 cm x 2 cm x 0,5 cm-es szénfilc (Zoltek Kft., Magyarország, Nyergesújfalu) volt. Az anolit homogenizálására mágneses keverőt használtam. Az anódpotenciál szabályozására (0,2 V-os feszültségértéken tartva) és az adatok rögzítésére a potenciosztáthoz saját programját a PSTrace 5.7 nevű programot használtuk, mintavételezés a mérésekhez percenként történt.



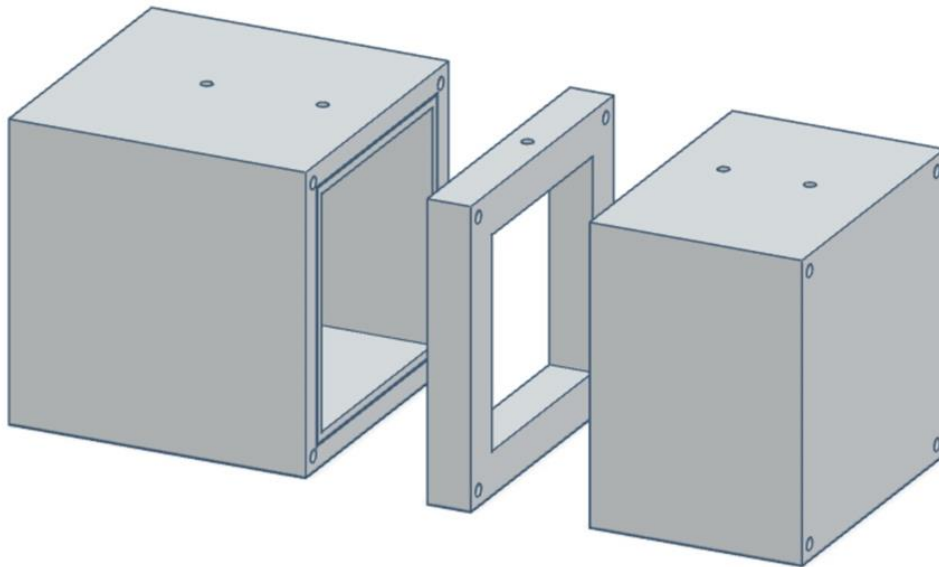
7. ábra - A mérések során alkalmazott MEC felépítése

Mikrobiális sótalánító cella (MDC) és Mikrobiális elektrolitikus sótalánító cella (MEDC)

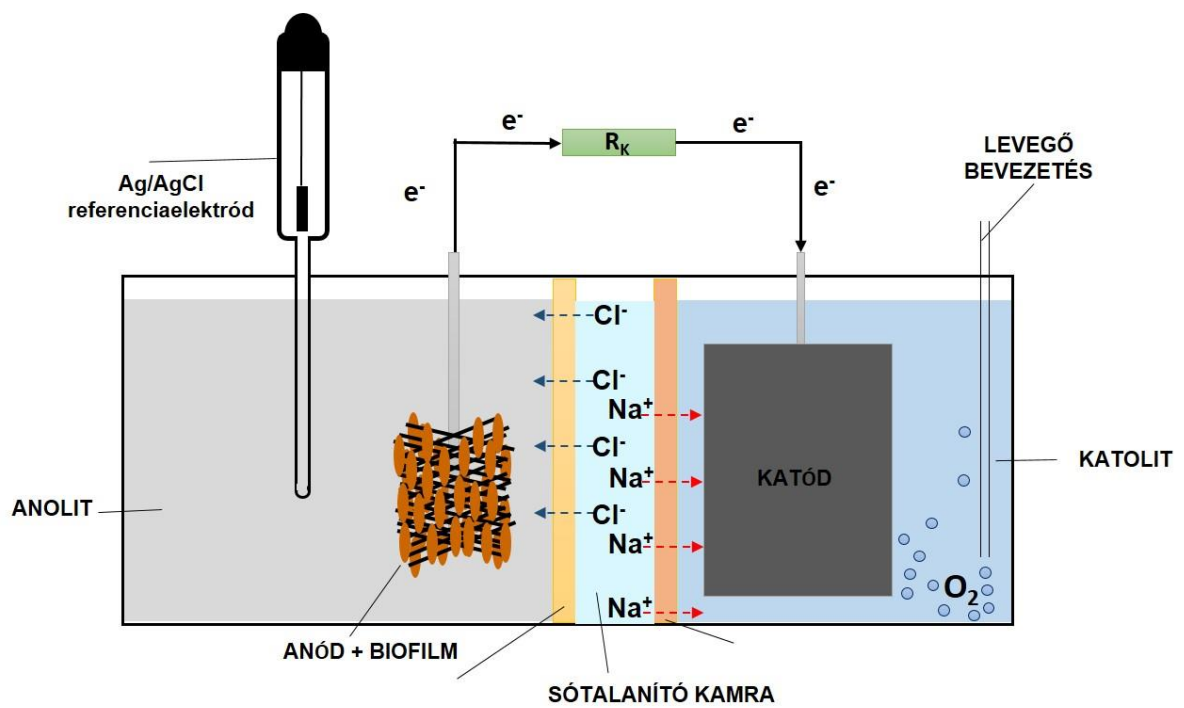
A harmadik mérési ciklus a sótalánító berendezés tervezésével (

8. ábra), majd PLA-ból 3D nyomtatási technológiával történő megvalósítással kezdődött. A kinyomtatott cella anódtérbe elektródként az előzetesen MÜC-ben felnevesztett, stacioner állapotúnak tekinthető biofilmet tartalmazó anód került. A katódtérbe itt is titánszárla felfűzött Pt-tartalmú szénpapír szolgált elektródként, azonban itt a mérete 5x5 cm-es volt. Az anódtér 165 cm³, a katódtér 100 cm³, a sótalánító kamra pedig 40 cm³ térfogatú volt (

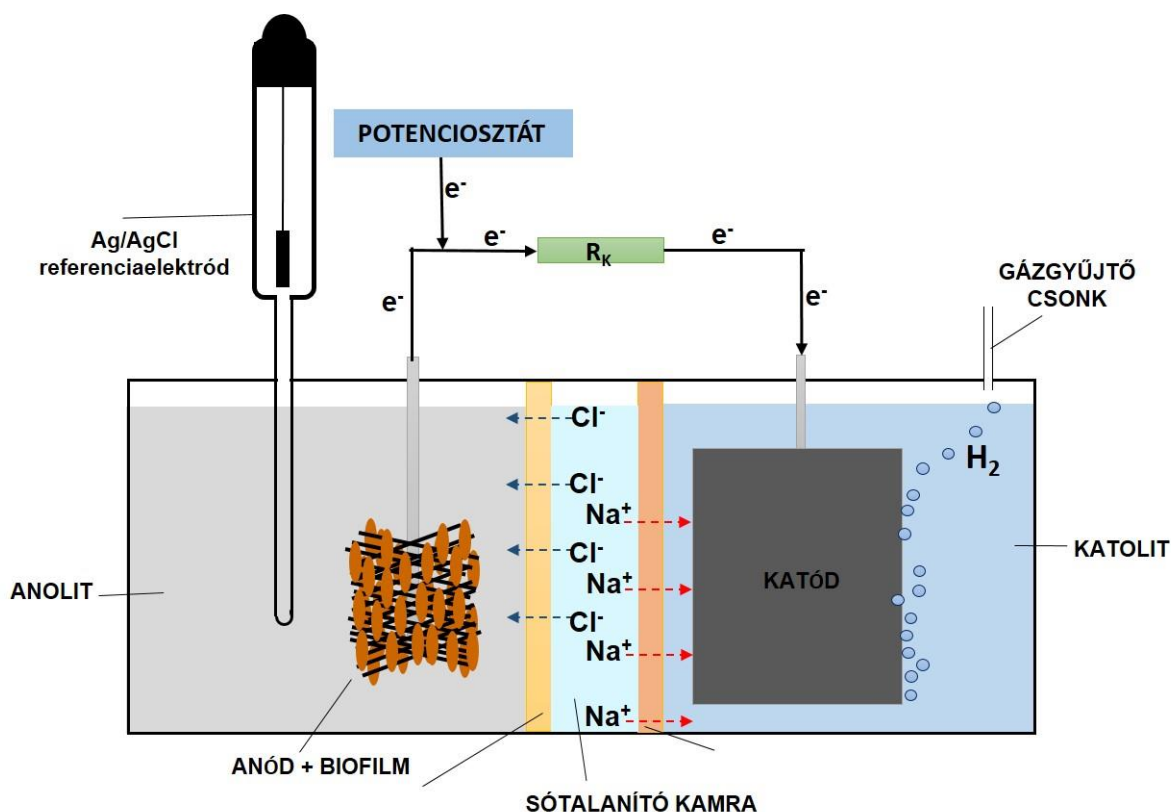
9. ábra). Az MDC konstrukcióban is a már korábban alkalmazott szilikoncsöves levegőztetési megoldást valósítottam meg. Az MEDC (10. ábra) esetén a katódtérnek is anaerobnak kell lennie, így ott nem volt szükséges a levegőztetés. Így ebben az esetben a levegőztető csövet átalakítottuk a hidrogén gyűjtésére alkalmasra és egy vízzel teli főzőpohárba fejjel lefelé helyezett szintén vízzel teli mérőhengerbe vezettük a cső végét.



8. ábra - Az MDC cella 3D terve



9. ábra - A mérések során alkalmazott MDC felépítése



10. ábra - A mérések során alkalmazott MEDC felépítése

Az MDC-ben, miután behelyeztük az anódot, hagytuk a biofilmet regenerálódni, erre az időre a középső sótalánító kamrába is foszfát-puffer került. A regenerálódási idő leteltével, szakaszos 5 mM nátrium-acetát-oldat adagolása után a sótalánító kamrában lévő foszfát-puffert lecseréltük 35 g/l-es NaCl-oldatra, majd megkezdődött a sótalánítási mérőssorozat. A három kamrából meghatározott időnként mintát véve vizsgáltuk az oldatok vezetőképességét és pH-ját, így nyomonkövetve a sótalánítási folyamatot. Az első mérés 100 óráig tartott, a második és harmadik sótalánítási ciklust azonban már csak 24 óráig vizsgáltuk.

Az MEDC kialakítása úgy történt, hogy az előtte MDC-ként működő cella anódpotenciálját 0,2 V-ra állítottuk be, majd hagytuk a rendszert pár napig adaptálódni a megváltozott üzemmódhoz. A mikrobiális sótalánító cella esetében a mikrobiális üzemanyagcellához hasonlóan a külső ellenálláson eső feszültség percenkénti mintavételezése, majd az adatok rögzítése szintén analóg-digitális jelátalakítást követően (National Instruments, USA) történt. A mikrobiális elektrolitikus sótalánító cella adatgyűjtése a MEC-hez hasonlóan, a potenciosztát saját PSTrace 5.7 nevű szoftverében történt. A mérések 24 óráig tartottak és háromszor megismételtük őket.

A termosztálás minden esetben 37 °C-on történt. Egy adott működési ciklus az acetát beadagolásakor fellépő feszültségugrástól indult és akkor ért véget, amikor a feszültségjel a kezdeti érték közelébe visszatért. Ez alól kivételt képeznek a sótalánító cellák rátáplálásos üzemmódjai, illetve a 24 órás párhuzamos mérései, mivel ebben az esetben a mérés kezdetét és végét a mérési idő szabta meg. Mindegyik mérés esetében a feszültség-idő adatoknak elkészítettük az óraátlagát, majd a további számításokhoz ezeket használtuk fel. Az átlagolás előtt az adatsorból minden esetben, ahol szükséges volt eltávolítottuk a feszültséget befolyásoló mérések (pl. polarizáció) okozta kiugró vagy eltűnő jeleket.

4.3 Analízis és a rendszer jellemzése

Számítások

A külső ellenálláson (R_k) eső feszültség (U) ismeretében a pillanatnyi áramerősség (I) meghatározható Ohm törvénye (4.3.1) alapján, majd az áramerősség felhasználásával kiszámítható a pillanatnyi teljesítmény (P) (4.3.2)

$$I = \frac{U}{R_k} \quad (4.3.1)$$

$$P = I^2 \cdot R_k \quad (4.3.2)$$

Az anolit térfogatának ismeretében megadható a térfogatra vonatkoztatott áramsűrűség (4.3.3) és a teljesítménysűrűség (4.3.4):

$$i = \frac{I}{V_{an}} \quad (4.3.3)$$

$$P_d = \frac{I^2 \cdot R_k}{V_{an}} \quad (4.3.4)$$

A cellák töltéskinyerési hatásfoka (CE) megmutatja, hogy a beadott mennyiségű szubsztrát szervesanyagtartalmából ténylegesen kinyert töltések (Q_v) hogyan aránylanak az elméletileg elérhető maximális töltésmennyiséghez (Q_e) az alábbi (4.3.5) képlet szerint:

$$CE = 100 \cdot \frac{Q_v}{Q_e} = 100 \cdot \frac{M_{O_2} \int_{t_0}^{t_v} I dt}{F \cdot b \cdot m_{KOI}} \quad (4.3.5)$$

ahol M_{O_2} az oxigén moláris tömege, F a Faraday-állandó, b ($= 4$) a kicserélődött elektronok száma. Az egyenletben szereplő integrált téglalap módszer segítségével közelítettük.

A sóeltávolítás mértékét az alábbi képlettel (4.3.6) számoltuk:

$$R_s = 100 \cdot \frac{c_0 - c_t}{c_0} \quad (4.3.6)$$

ahol R_s a sóeltávolítás mértéke %-ban, c_t a t időpillanatban mért sókoncentráció (g/l), c_0 pedig a kiindulási sóoldat sókoncentrációja (g/l).

Polarizációs mérések

A teljes cellapolarizáció mérésekor elsőként a külső áramköri ellenállást távolítottuk el, majd megvártuk, hogy az anód és a katód között mért feszültség elérje a nyíltköri feszültség (OCV) értékét, amit aztán feljegyeztük. Ezt követően a külső áramkörbe különböző mértékű ellenállásokat helyeztünk a $47 \text{ k}\Omega - 10 \text{ }\Omega$ tartományt lefedve, és minden esetben megvártuk, míg az adott ellenállásnál a feszültség stabilizálódik egy adott értéken (kb. 10-20 min). Ezeket a stabilizálódott értékeket feljegyeztük. A feszültség és az ellenállás ismeretében Ohm-törvénye alapján kiszámítható az áramerősség. A feszültség-áramerősség polarizációs görbék lineáris szakaszára egy egyenest illesztve, annak meredekségéből meghatározható a BER teljes belső ellenállása (R_B) [12]. A polarizációs mérések adatainak gyűjtését szintén adatgyűjtő kártya és szoftver segítségével oldottuk meg.

Ciklikus voltametriás mérések

Ez a mérés hatékony mód egy adott elektódon lejátszódó potenciálfüggő redox folyamatok jellemzésére. Esetünkben a mérések során az anód szolgált munkaelektrodként, az anódtérbe került egy Ag/AgCl (telített KCl) referenciaelektrod és a katód volt a segédelektrod. A mérés elvégzéséhez az elektrodokat a PalmSens3 (PalmSens, Hollandia) potenciosztát/galvanosztát megfelelő bemeneteihez csatlakoztattuk. A mérés során v pásztázási

sebességnek 1 mV/s-os sebességet alkalmaztunk, a lefedett anódpotenciál (ϕ_{an}) tartomány pedig (+) 0,25 – (-) 0,65 V (vs. Ag/AgCl) volt. A mérések szoftveres háttérét ebben az esetben is a PSTrace 5.7 program biztosította. A méréseket minden esetben ún. *non-turnover* módban valósítottuk meg, a szubsztrát lebontása utáni fázisban.

Impedancia spektroszkópiás mérések

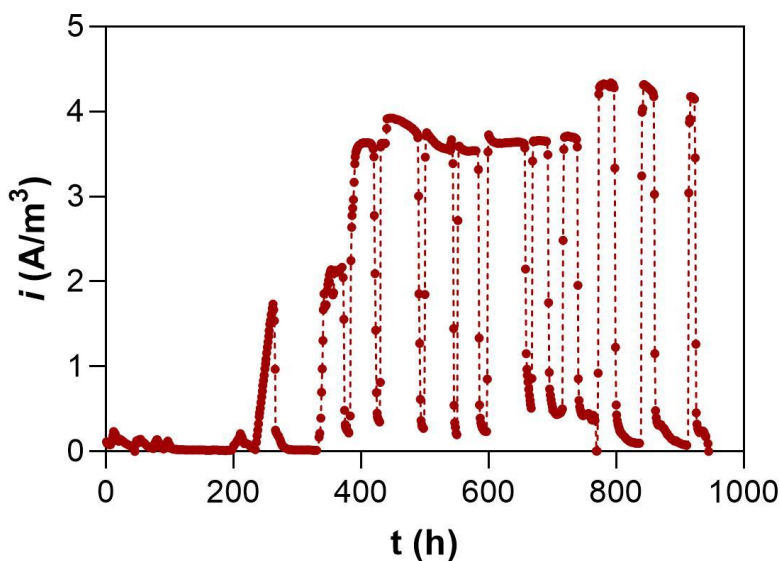
Az elektrokémiai impedancia spektroszkópiás méréseket teljes cellás, 2-elektrodos üzemmódban végeztük. Az anód töltötte be a munkaelektrod szerepét, a katód volt a segéd- és referencia elektrod is egyben. Az elektrodokat a már korábban is alkalmazott PalmSens3 potenciosztáthoz csatlakoztattuk. Mivel a cél az volt, hogy a biofilm károsítása nélkül menjen végbe a mérés, ezért egy alacsony, az irodalomban javasolt, 10 mV amplitúdójú szinuszos AC gerjesztő jelet alkalmaztunk [12]. A vizsgált frekvencia-tartomány $f = 50 \text{ kHz} - 1 \text{ mHz}$ volt. A méréseket a szubsztrát-lebontásból adódó áramcsúcs maximumán végeztük. Mérés előtt megvártuk, míg a cella beáll az OCV értékére. A rögzített impedancia spektrum pontjaira egy ekvivalens áramköri modellt illesztettünk az EIS Spectrum Analyzer szoftver segítségével (ABC Chemistry).

5 Eredmények és értékelésük

5.1 Elektro-aktív biofilmek adaptációja

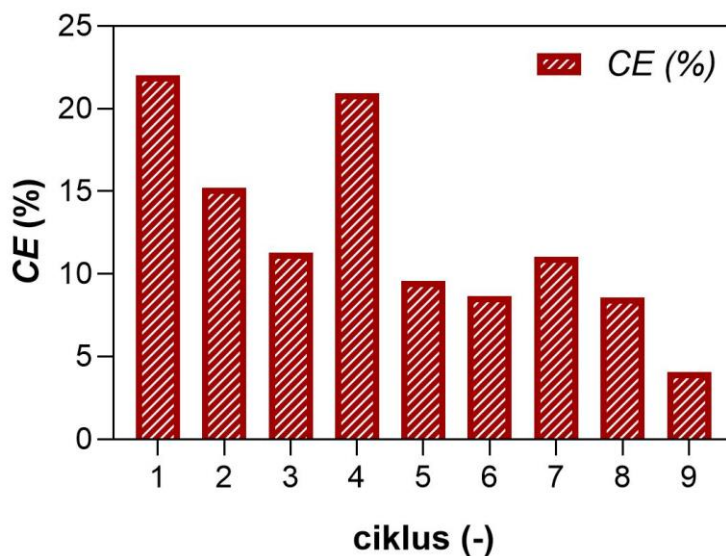
5.1.1 Biofilmnövesztési hatékonyság mikrobiális üzemanygcellában

A cella összerakása után megkezdődött az adaptálódási szakasz és a biofilmképződés a rendszerben. Ebben a kezdeti szakaszban (kb. 200 óra) nem tapasztaltunk jelentősebb áramtermelést, ez az alábbiakban (**11. ábra**) is jól megfigyelhető, és többnyire azzal magyarázható, hogy az exoelektrogének felszaporodása és az anód felületén való biofilm kialakítása viszonylag lassú folyamat. Körülbelül 200 h után graduális növekedésnek indult a mért áramsűrűség, mely arra utal, hogy fokozatosan nőtt a cella hatékonysága. Azonban steady-state – azaz időben állandósult – állapotúnak csak a ~ 400. órától tekinthető a rendszer, mivel ettől kezdve közel azonos lefutású áramsűrűség görbéket kaptunk az egyes betáplálási ciklusokban. A steady-state állapotú üzemelés alatt (kb. 400 – 945 h között) az elért átlagos áramsűrűség $3,94 \pm 0,33 \text{ A/m}^3$ volt.



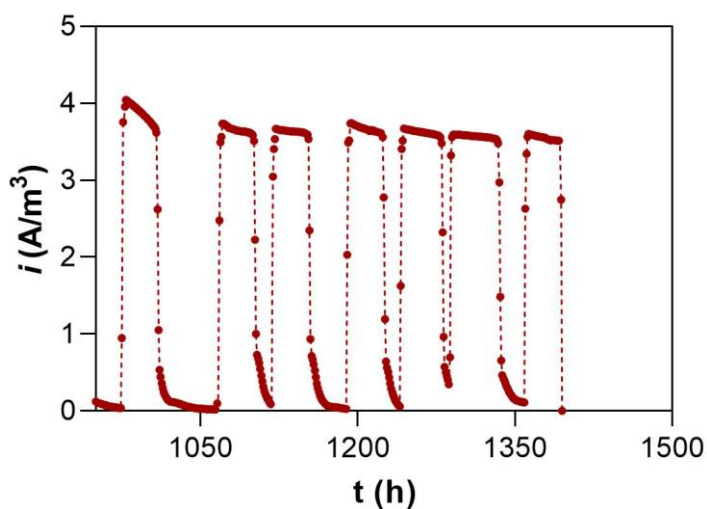
11. ábra – MÜC áramsűrűségének változása az időben

A rendszer hatékonyságának jellemzésére alkalmas módszer a Coulombikus hatásfok (CE) meghatározása. Az átlagos CE $12,4 \pm 5,9 \%$ volt, az egyes steady-state csúcsokra pedig a CE a **12. ábra** szerint alakult.



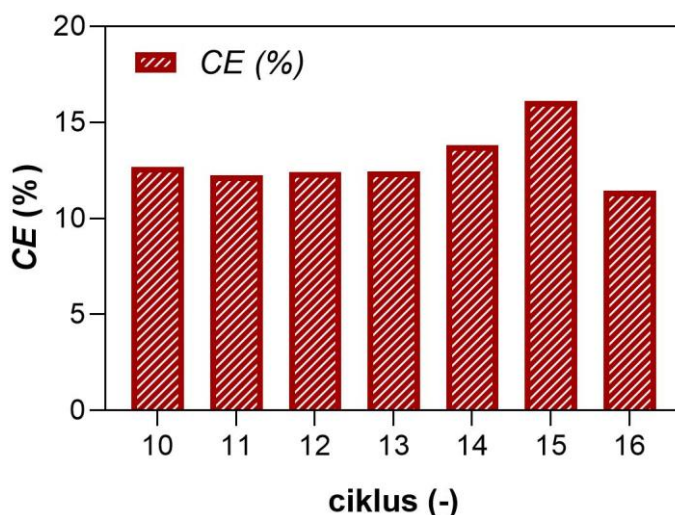
12. ábra – Az egyes betáplálási ciklusok alapján kapott Coulombikus hatásfok értékek

Mivel a kutatás szempontjából a biofilmnövesztés eredeti célja nem a MÜC-ben való alkalmazás volt, így a további mérések előtt vizsgáltuk, hogy az állandósultnak tekintett állapotban kapott áramsűrűség görbék és CE-k mennyire fenntarthatóak hosszabb időtartam esetén. Így a szükséges hatékonyságot jellemző mérések után folytattuk a ciklikus acetát adagolást és vizsgáltuk a rendszer további viselkedését még további 450 h $\approx$ 24 napon keresztül. A mérések során azt tapasztaltuk, hogy a rendszer a teljes mérési idő alatt tudta hozni az előzőekben tapasztalt $3,7 \pm 0,2$ A/m³ átlagos áramsűrűség értéket (**13. ábra**).



13. ábra – Áramsűrűség csúcsok a tarthatósági vizsgálat alatt

Az áramsűrűség görbékhez hasonlóan a rendszer hatékonyságának vizsgálata - vagyis a CE-k meghatározása - a tarthatósági mérések része volt. A CE-k esetén azt tapasztaltuk (**14. ábra**), hogy kis ingadozással ugyan, de tartják a korábbiakban számított $13,2 \pm 2\%$ -os szintet. Vagyis összességében elmondható, hogy stabil, hosszú távon is működő rendszert sikerült létrehozni, amely alkalmas arra, hogy megkezdjük vele a sóalanító cellában történő kísérleteket.

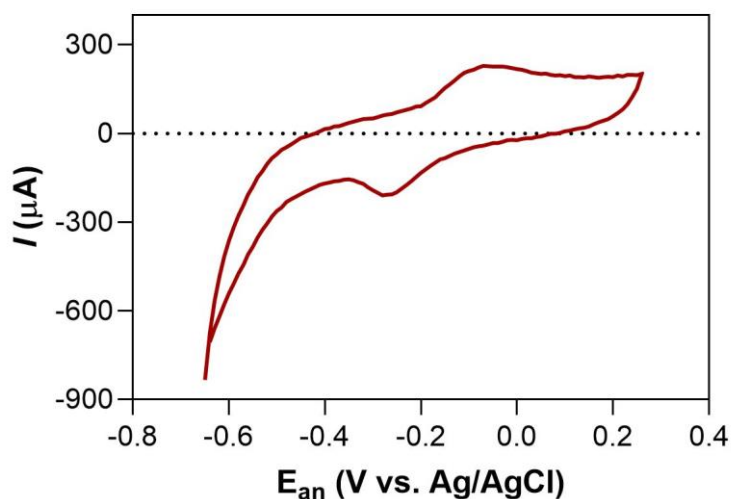


14. ábra – CE-k a tarthatósági vizsgálat során

Mindkét mérés során az elért áramsűrűség és Coulombikus hatásfok adatok jól illeszkednek az irodalomban is fellelhető értékekhez. Például Yang és munkatársai [27] Nafion membránnal üzemelő kétkamrás MÜC esetében $\sim 4,2 \text{ A/m}^3$ áramsűrűség mellett $17,8 \pm 4,3\%$ -os CE-t értek el acetát lebontása során. Hasonlóképpen, acetáttal táplált kétkamrás MÜC esetében Chae és munkatársai [28] $1,5 \text{ A/m}^3$ áramsűrűség mellett $\text{CE} \approx 20\%$ -ot értek el.

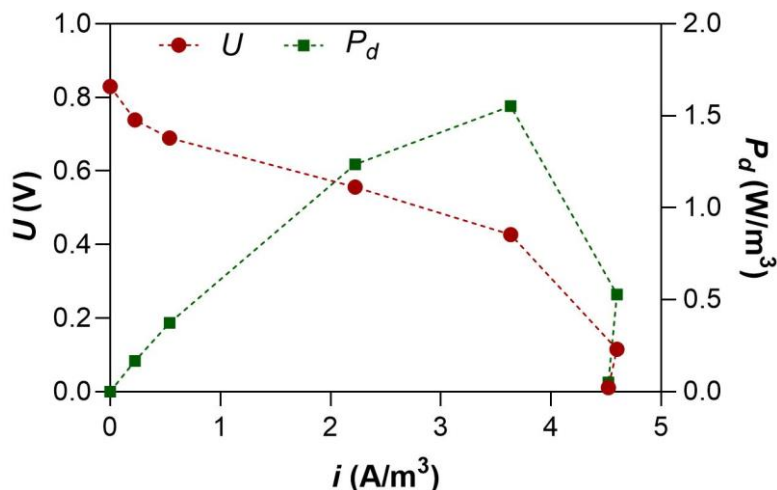
Az előbbieken bemutatott eredmények alapján a jellemzett biofilm (és ezáltal a rendszer is) hatékonynak tekinthető. A bioelektrokémiailag aktív anódfelületi biofilm jelenléte ugyanakkor közvetlen módszerekkel is kimutatható. A ciklikus voltammetriával meghatározhatók a biofilm azon redox-aktív komponensei (pl. a sejtek külső membránjaiban található citokrómok, vagy extracelluláris mediátorok), amelyek kapcsolatban állnak az elektróddal. A CV mérés alapján a MÜC anódfelületi biofilmjében egy redox-aktív komponens jól láthatóan megjelenik a voltamogrammon (**15. ábra**). A ciklikus voltammogrammról leolvasható az adott redox rendszer ún. képződési potenciálja, amely alapján bizonyos határokon belül beazonosítható a típusa. Jelen esetben a meghatározott képződési potenciál az oxidációs és redukciós csúcsáramokhoz tartozó elektródpotenciál értékek alapján $(-)0,165 \text{ V}$

(vs. Ag/AgCl). Ez a szakirodalommal egyetértésben a főbb exoelektrogének (pl. *Geobacter*) citokrómjainak is megfelelő potenciáltartományban helyezkedik el [29]. A jellemző csúcsáramok a $\pm 200 - 300 \mu\text{A}$ tartományban alakultak.



15. ábra – MÜC non-turnover ciklikus voltammogram

A rendszer hatékonyságának jellemzéséhez egy BER esetén szükséges a belső ellenállások ismerete, mely a cella és az abban zajló különböző folyamatok eredő ellenállását, azaz a veszteségek mértékét adja meg. A polarizációs görbe felvételével (16. ábra) meghatározható a rendszer maximális teljesítménysűrűsége és a hozzá tartozó áramsűrűség értéke is. Ezek a mérések az állandósult állapotban, áramsűrűség csúcsmaximumon történtek. A jelen rendszerben a maximális teljesítménysűrűség $1,55 \text{ W/m}^3$, valamint a hozzá tartozó áramsűrűség pedig $\sim 3,6 \text{ A/m}^3$ volt. A feszültség-áramerősség görbe lineáris szakaszára egyenest illesztve, annak meredeksége megadja a rendszer belső ellenállását (R_B). Ezzel a módszerrel meghatározva $R_B = 339,5 \approx 340 \Omega$ -nak adódott.

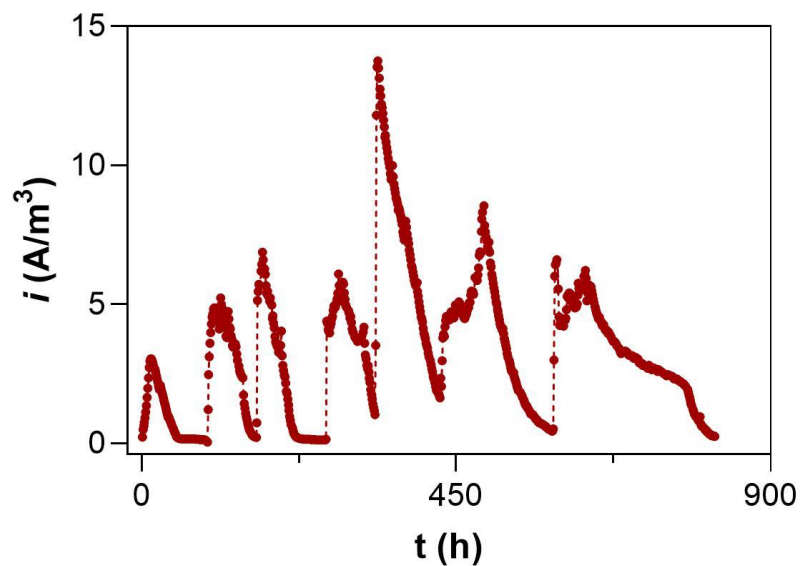


16. ábra – MFC polarizációs görbe

A polarizációs görbe alapján továbbá az is megállapítható, hogy a steady-state működés során milyen nyíltköri feszültséget (OCV-t) tudunk elérni, s ez hogyan viszonyul az elméletileg elérhető, kb. 1,1 V-os potenciálkülönbséghez. Megállapítható, hogy az OCV értéke esetünkben 0,83 V, ami az irodalmi adatokkal összevetve is magasnak mondható, alátámasztva ezzel a hatékony biofilm-adaptációs folyamatot.

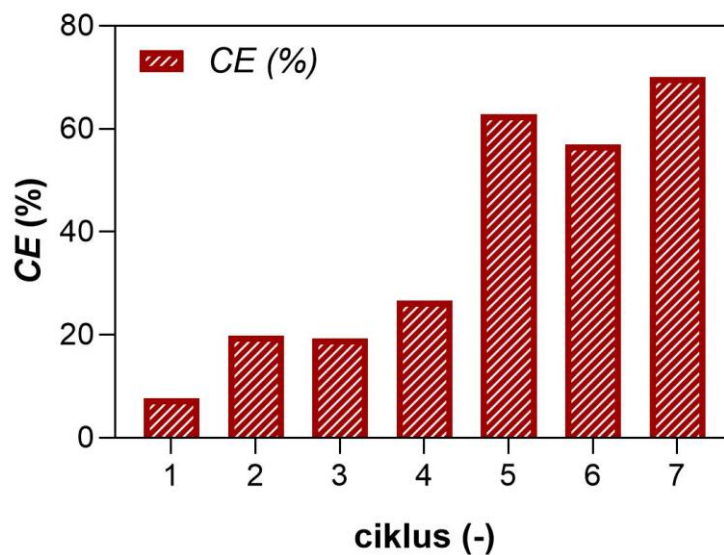
5.1.2 Mikrobiális elektrolízis cella, mint biofilm-adaptációs platform

A cellaindítás után ebben az esetben is megkezdjük a ciklikus acetát adagolást. Az áramsűrűség csúcsok fokozatos növekedése itt is jellemző volt, viszont hosszabb műveleti ideig fennmaradó csúcsokat ebben az esetben is kb. 400 h után kaptunk (17. ábra). Az időbeli lefutás jól mutatja, hogy az állandósult állapotban kapott áramsűrűség értékek nagyobbak, mint a MFC esetén, a steady-state állapotban átlagosan $9,62 \pm 3,69$ A/m². A nagyobb i értékek oka a két rendszer működési elve közti különbség, azaz, hogy míg MFC esetében tisztán bioelektromos áramról beszélünk, addig MEC-nél az elektródpotenciál szabályzás útján segédenergiát viszünk a folyamatba. Ugyanakkor megjegyzendő, hogy a szükséges segédenergia akár a MEC-hez integrált MFC-kal is előállítható.



17. ábra – MEC áramsűrűség görbék az idő függvényében

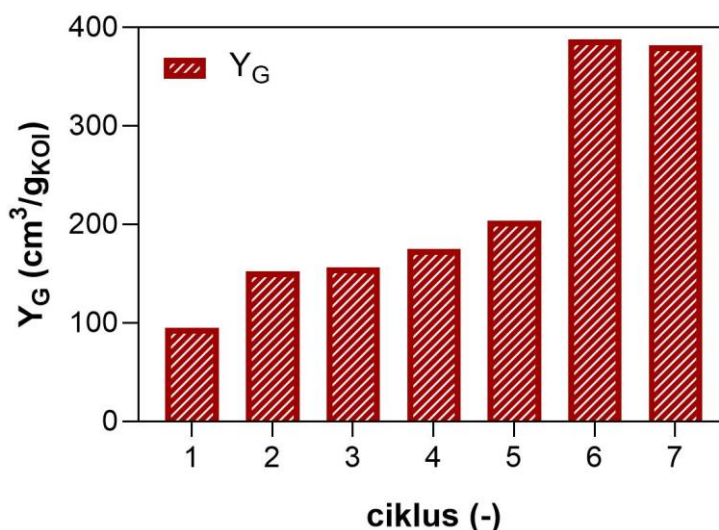
A MEC hatékonyságának jellemzésére ebben az esetben is praktikus módszer a CE értékek származtatása (18. ábra). Az egyes bátáplálások során kapott áramcsúcsok görbe alatti területével arányos CE átlagosan $63,26 \pm 6,54$ % volt.



18. ábra – Az egyes betáplálási ciklusok alapján kapott Coulombikus hatásfok értékek

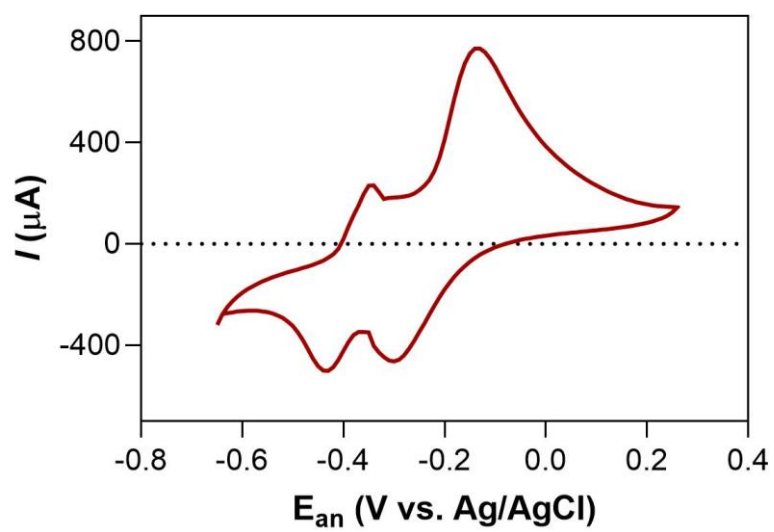
A fentebb taglalt okokból kifolyólag a MÜC-nél tapasztalt CE értékekhez képest MEC esetén szignifikánsan magasabb CE-ket értünk el. Ugyanakkor azt is meg kell említeni, hogy a

MEC rendszer mellett, hogy segédenergiát igényel, a katódreakcióban szelektíven állít elő egy számunkra hasznos energiahordozót, hidrogén gázt. A **19. ábra** jól mutatja, hogy méréseinkben az elért áramsűrűség növekedésével fokozatosan nőtt a katódon leváló gáz mennyisége is, amelyet a szubsztrátból származó egységnyi szervesanyag (KOI) tömegre vonatkoztatva adtunk meg. A reakció szelektivitása (2.3 egyenlet) alapján a keletkezett gáz feltehetően H_2 . Ugyanakkor ennek vizsgálatára részletesen nem tértünk ki a mérések során, mivel a kutatás fókusza nem erre irányult, noha ezen aspektus vizsgálata érdekes lehet a jövőbeni méréstervezések szempontjából.



19. ábra – Az egyes MEC ciklusok katódos gáztermelése

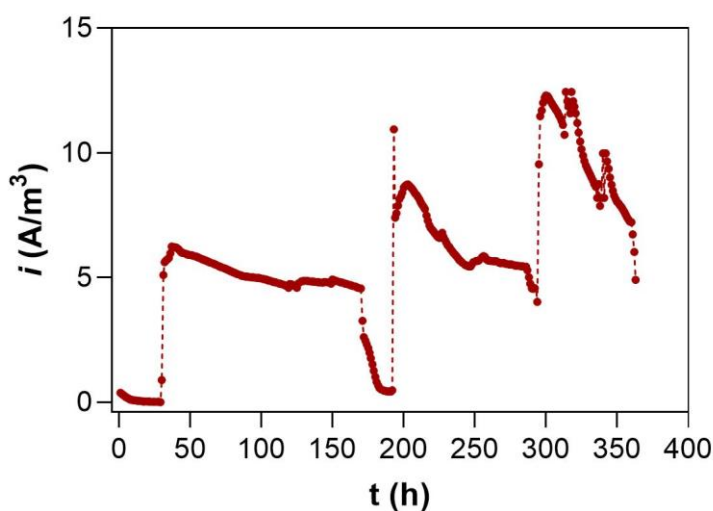
A hatékony rendszerműködés háttérében MEC esetében is kulcsfontosságú a bioelektrokémiaailag aktív anódfelületi biofilm kialakítása. Ennek vizsgálatára a CV mérések kivitelezése – a MÜC mérésekhez hasonlóan – hatékony módszernek bizonyult. A ciklikus voltammogramot (**20. ábra**) tekintve egyértelműen látható, hogy ebben az esetben két elkülöníthető redox csúcspár jelenik meg. Ez arra utal, hogy a rendszerben két eltérő, az elektróddal kapcsolatban álló elektrokémiaailag aktív redox rendszer található a biofilmben. Ezek képződési potenciálja rendre -0,385 V és -0,215 V (vs. Ag/AgCl), amelyek szintén belesznek a főbb exoelektrogének citokróm képződési potenciáljait is lefedő tartományba.



20. ábra – MEC non-turnover ciklikus voltammogram

5.2 MDC– mikrobiális sótelenítő cella

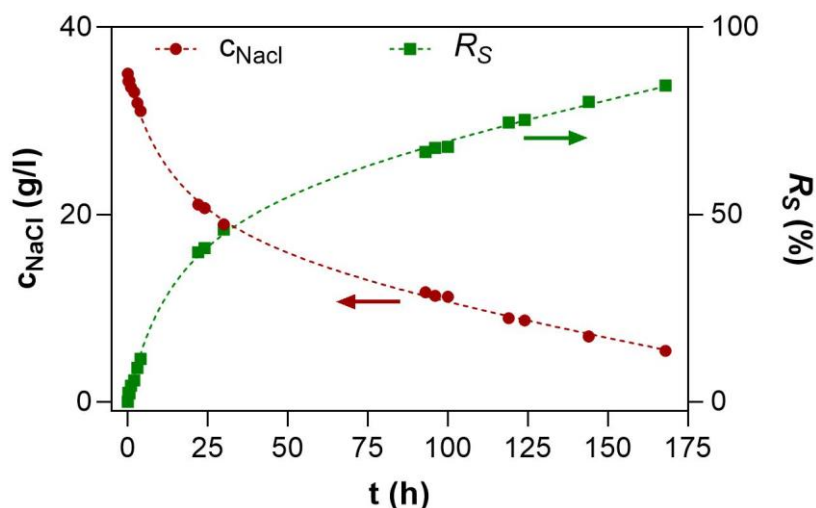
Mivel a MÜC-ben kialakult állandósult állapotú biofilmet hatékonynak és stabilnak értékeltük (a korábban leírtak alapján), így áthelyeztük a sótelenítő cellába, majd megkezdődhetett az adaptáció a körülményekhez, ciklikus szubsztrát adagolás mellett. Az adaptáció során a későbbi működéssel ellentétben a sótelenítő rekeszbe is katolit (foszfát-puffer) került a sóoldat helyett. Az adaptációs szakasz (**21. ábra** első csúcsa) ebben az esetben rövidebb volt ($200\text{ h} \approx 8\text{ nap}$) a korábbiakhoz képest, hiszen itt már kialakult biofilmmel dolgoztunk. Az első sótelenítő mérési ciklus ($t = 200\text{ h} - 363\text{ h}$) során kíváncsiak voltunk a rendszer által belátható időn belül maximálisan elérhető sóeltávolításra, ezért ún. fed-batch (rátáplálásos) működtetést alkalmaztunk (**21. ábra** második és harmadik csúcsa), így nem a szubsztrát fogyása határozta meg a sótelenítési ciklust. Ez annyit jelent, hogy egy mérési ciklus alatt - amikor azt láttuk, hogy megfogyatkozott a működéshez szükséges rendelkezésre álló szubsztrát mennyisége, akkor egy újabb egység szubsztrátot adagoltunk be. A szubsztrátfogyásra az áramsűrűség görbék alakulásából következtettünk. A fed-batch mérési szakasz $12,44\text{ A/m}^3$ átlagos áramsűrűséggel volt jellemezhető.



21. ábra – Az adaptációs szakasz és a rátáplálásos üzemeltetés áramsűrűség görbéi

A rátáplálásos sótelenítési ciklusban kapott eredmények alapján ábrázolva a NaCl koncentrációt és a sóeltávolítást az időben - amelyet az alábbi, **22. ábra** mutat - látható, hogy a NaCl koncentráció kezdetben meredeken csökkenő, majd egyre inkább ellaposodó görbe szerint alakult (**22. ábra**, piros görbe). A sóeltávolítási százalék ezzel párhuzamban kezdetben

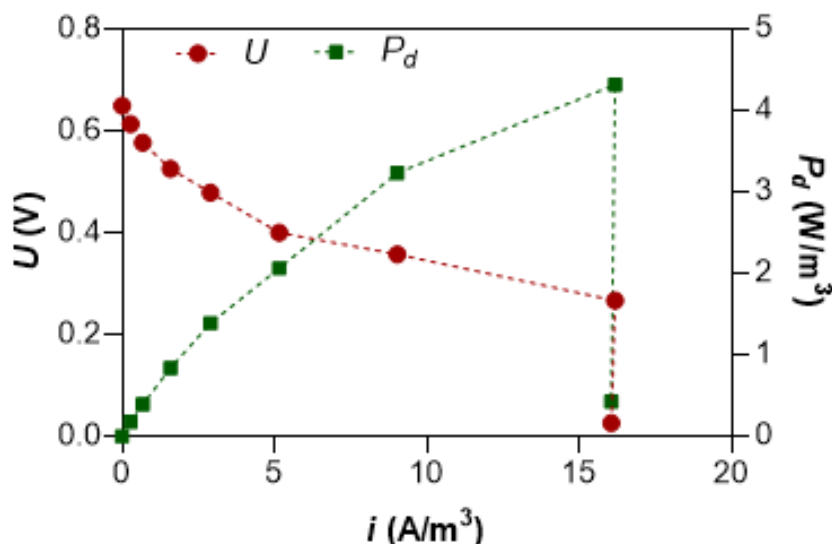
meredeken növekvő, majd egyre inkább ellaposodó tendenciát mutatott (**22. ábra**, zöld görbe). Az ábráról leolvasható, hogy a meredeken csökkenő szakasz kb. 24 h-ig tart és ez idő alatt ~ 40%-os sóeltávolítást értünk el. Ahhoz, hogy megkésztesszük ezt a sóalanítási hatásokat (80 %-ot érjünk el), további 120 h műveleti idő biztosítása volt szükséges.



22. ábra – A NaCl koncentráció és a sóeltávolítás időbeli változása

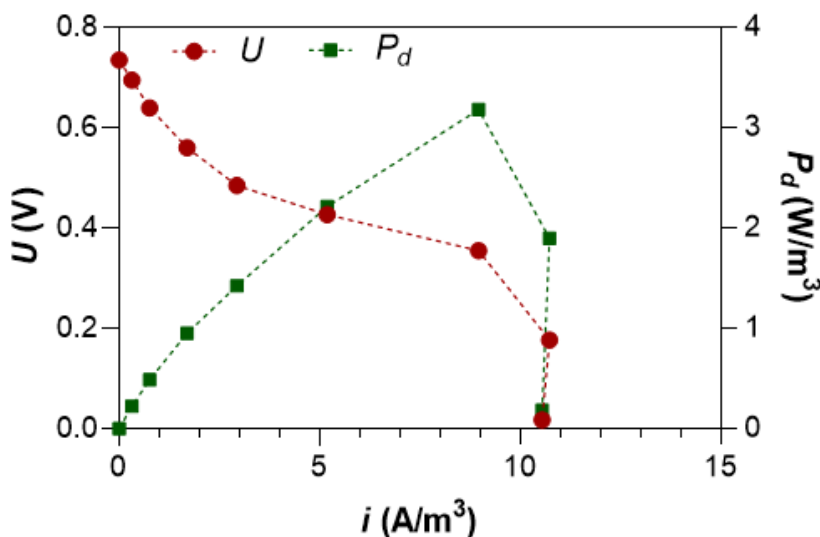
Ez alapján megállapítható, hogy ugyan a sóeltávolításban elérhető akár >80% is, azonban az ehhez szükséges műveleti idő jelentősen megnő. Tehát hatékony sóeltávolítási szakasznak ezek alapján csak az első 24 h tekinthető, mivel a további 40% eltávolítása ötször annyi időt igényelt, mint az első 40 %. Ezek a mérési eredmények az irodalmi adatok alapján is jónak bizonyulnak. Bo Ye és munkatársai például $81,2 \text{ A/m}^3$ mellett érték el 40% -os sóeltávolítást 24 h alatt hasonló MDC-ben [30].

A mérés alapján egyértelműen megállapítható volt, hogy az első 24 h alatt történő sóeltávolítás tekinthető hatékornak az irodalmi adatok alapján is, így célszerűnek láttuk a későbbi lassulás okát is megvizsgálni. Feltehetően a sóalanítás lassulását a belső ellenállás növekedése okozza, ezért megfelelő mérési módszernek bizonyult a polarizációs mérés. Ahogy azt a **23. ábra** mutatja a sóalanítás elején ($t = 0$) a rendszer által maximálisan elért teljesítmény $4,3 \text{ W/m}^3$ volt $16,2 \text{ A/m}^3$ áramsűrűség mellett. A belső ellenállás pedig $73,6 \Omega$ -nak adódott.



23. ábra - MDC polarizációs görbe sóatlanítás előtt

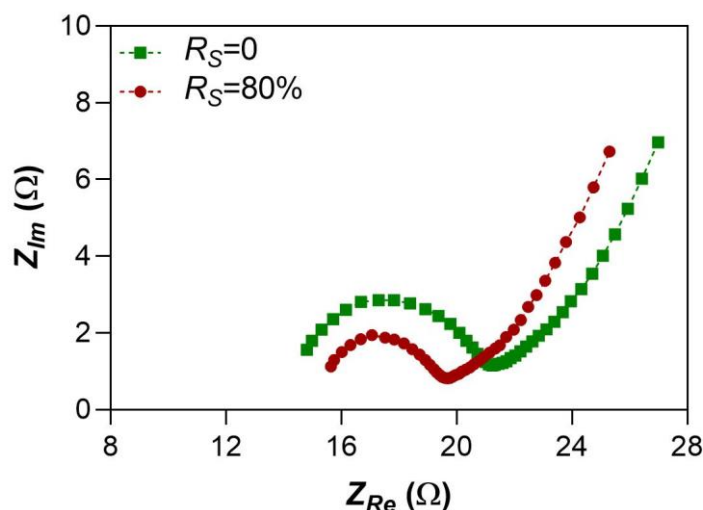
A 24. ábra a 80%-os sóeltávolítás ($t = 144$ h) esetén mért maximális $3,2 \text{ W/m}^2$ teljesítményt és a hozzá tartozó 9 A/m^2 áramsűrűséget mutatja. Az ehhez tartozó belső ellenállás pedig $129,2 \text{ } \Omega$ -nak adódott. Vagyis egyértelműen látszik, hogy a sóeltávolítási százalék növekedésével a belső ellenállás is nőtt.



24. ábra - MDC polarizációs görbe 80%-os sóeltávolításnál

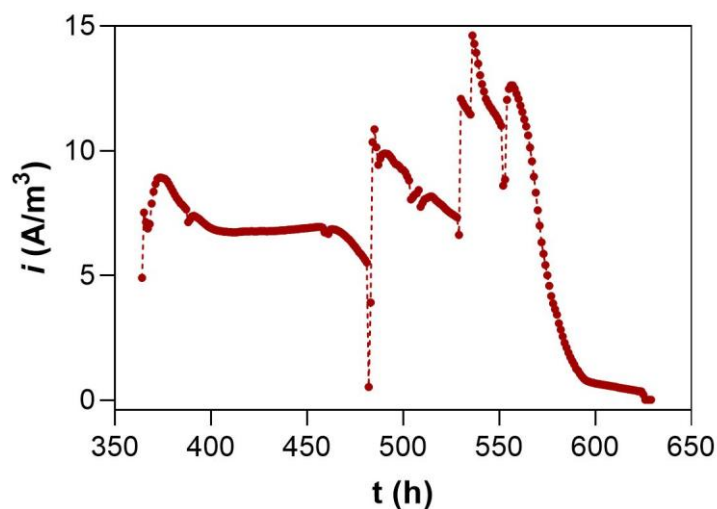
A polarizációs mérések alapján egyértelművé vált, hogy a lassulás fő oka a belső ellenállás növekedése. Ezért megfelelőnek tűnt a belső ellenállás komponenseinek elektrokémiai impedancia spektroszkópiás (EIS) meghatározása. Ez a mérési módszer nem csak az együttes belső ellenállás meghatározására alkalmas, hanem annak különböző tagjainak

(ohmos, diffúziós, koncentráció transzfer) és azok nagyságának meghatározására is. A mérés kezdetén a sóatlanítás előtt a belső ellenállás tagjai a következőképp alakultak: az ohmos ellenállás 14,8 Ω -nak, a koncentráció transzfer ellenállás 6,32 Ω -nak, a diffúziós ellenállás pedig 52,5 Ω -nak adódott. (25. ábra, zöld jelölés). Az elért 80%-os sóatlanításnál pedig az ohmos ellenállás 15,3 Ω -nak, a koncentráció transzfer ellenállás 4,1 Ω -nak, a diffúziós ellenállás pedig 109,8 Ω -nak adódott. (25. ábra, piros jelölés). Vagyis megállapítható, hogy a belső ellenállás növekedéséhez a diffúziós ellenállás növekedése járult hozzá a legnagyobb mértékben. Ennek pedig az az oka, hogy a membránon keresztüli iontranszfer az ionok sóatlanító kamrából való fokozatos fogyása miatt egyre lassabban megy végbe.



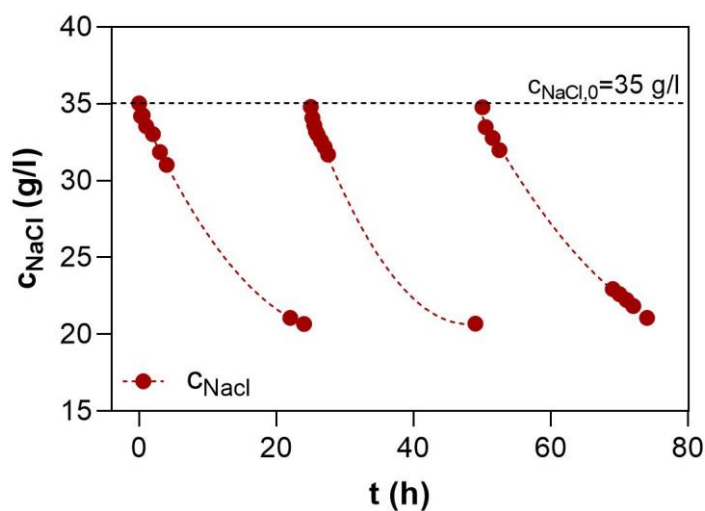
25. ábra – Az MDC EIS mérésének eredménye sóatlanítás előtti és 80%-os sóeltávolítás esetén

Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia és a polarizációs mérések eredményei megerősítették azt az állítást, miszerint csak a 24 h alatt lezajló sóeltávolítás tekinthető hatékornak, így a további mérések során ezt az időtartamot érdemes nézni. Így fontosnak tartottuk vizsgálni, hogy ezek a mérések és a rendszerben zajló folyamatok mennyire reprodukálhatók. A reprodukálhatóság vizsgálatának érdekében három egymást követő 24 h-s ciklusban vizsgáltuk a sóeltávolítást és a hozzá tartozó áramsűrűség értékeket (26. ábra). A mérések során kapott átlagos áramsűrűség $8,2 \pm 2,1$ A/m³ volt.

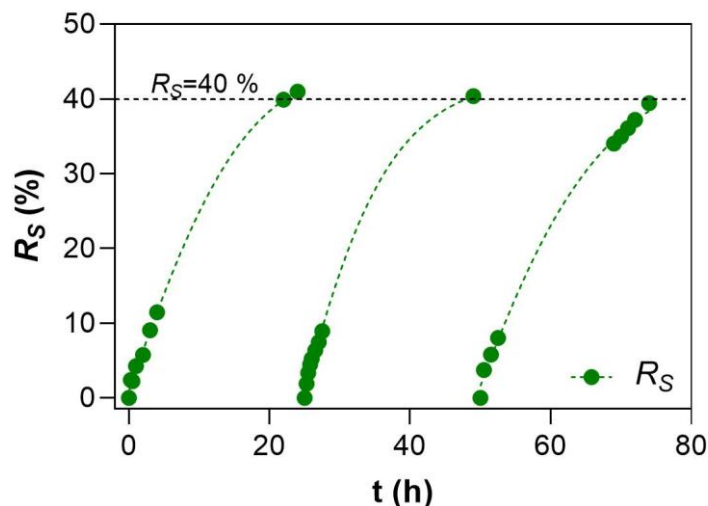


26. ábra – A 24 h-s párhuzamos mérések áramsűrűség görbéi az időben

A sóalanító cellában a 24 h-s mérések során a sókoncentráció időbeli alakulását a 27. ábra mutatja, az ehhez tartozó sóeltávolítási százalékokat pedig a 28. ábra. Ezek alapján egyértelműen kimondható, hogy a rendszer reprodukálhatósága kifejezetten jónak bizonyult. A sóeltávolítási százalékot tekintve a rendszer stabilan tudta tartani a $40,3 \pm 0,8$ %-ot, a kamrában maradó NaCl koncentrációt tekintve pedig a $20,8 \pm 0,2$ g/l-t.

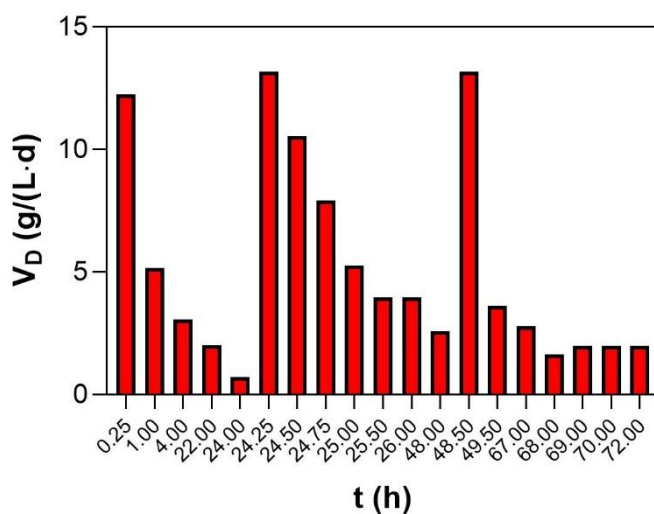


27. ábra – A 24 órás mérések során a NaCl koncentrációjának alakulása



28. ábra – A 24 órás mérések során a sóeltávolítás alakulása

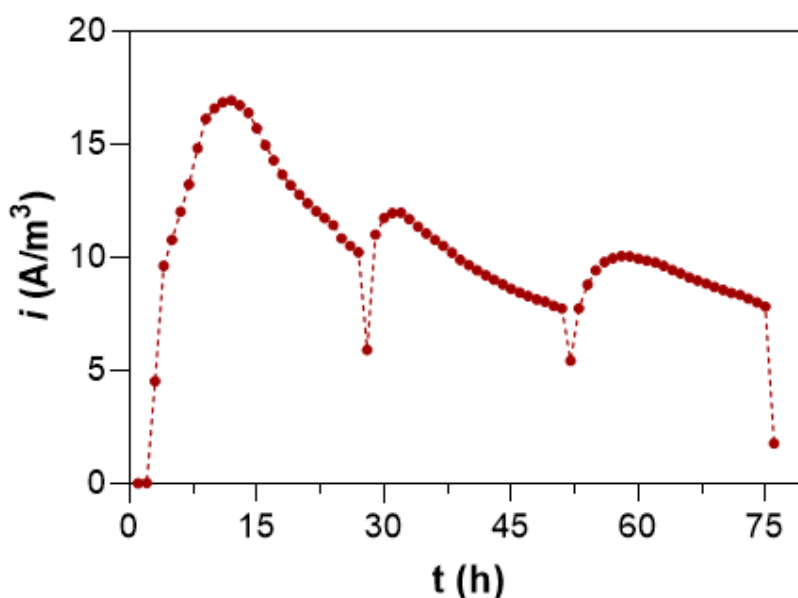
A korábbiakban már tárgyaltuk, hogy a sótelenítés sebessége az első 24 h után szignifikánsan csökken. Ezt mutatja az alábbi **29. ábra** is, amely a 24 h mérések során a betáplálási ciklusok sóeltávolítási sebességét (v_D) ábrázolja g/l·d mértékegységben az eltelt idő függvényében. Az ábrán jól látszik, hogy az egyes betáplálási ciklusok kezdetén a sóeltávolítási sebesség igen magas, a ciklusok során átlagosan elérheti akár a 13 g/l·d értéket is. Azonban ezt követően fokozatosan csökken, majd stagnál. Ez a korábbi eredményeket tekintve, illetve a továbbiakra nézve is bizonyítja, hogy megfelelő a 24 h-s ciklusok vizsgálata, a cél érdekében.



29. ábra – Az MDC sóeltávolítási sebességének alakulása az időben

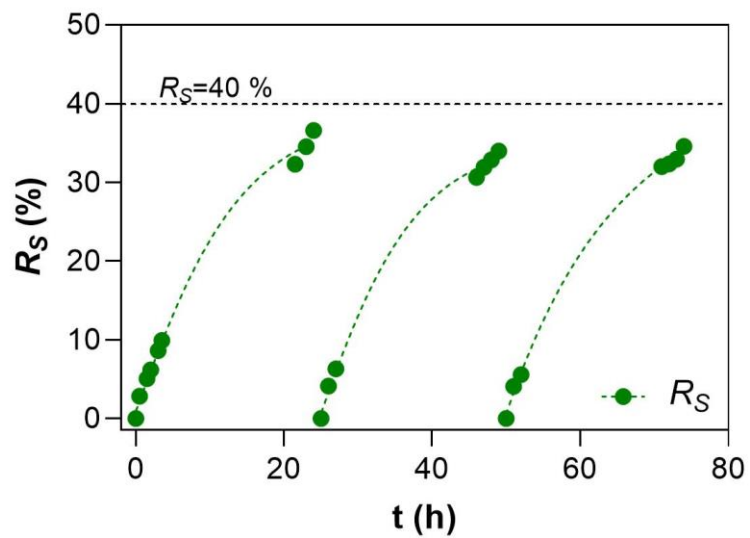
5.3 MEDC – mikrobiális elektrolitikus sótelenítő cella

Az MDC mérések alapján meg akartuk vizsgálni, hogy a feszültség rátáplálásnak van-e befolyása a sótelenítés hatékonyságára, így elvégeztünk méréseket MEDC üzemmódban is. Az MEDC méréseket úgy végeztük, hogy a korábban MDC-ként üzemelő cella anódpotenciálját segédfeszültség segítségével 0,2 V-ra állítottuk. Majd rövid adaptáció után megkezdjük a 24 h-s reprodukálhatósági vizsgálatokat és néztük a kapott áramsűrűség értékeket (**30. ábra**), illetve a sótelenítő kamrában maradó NaCl koncentrációját (**32. ábra**) és a sóeltávolítási százalékot (**31. ábra**). A mérések során kapott átlagos áramsűrűség $10,4 \pm 3,2 \text{ A/m}^3$ -nek adódott.

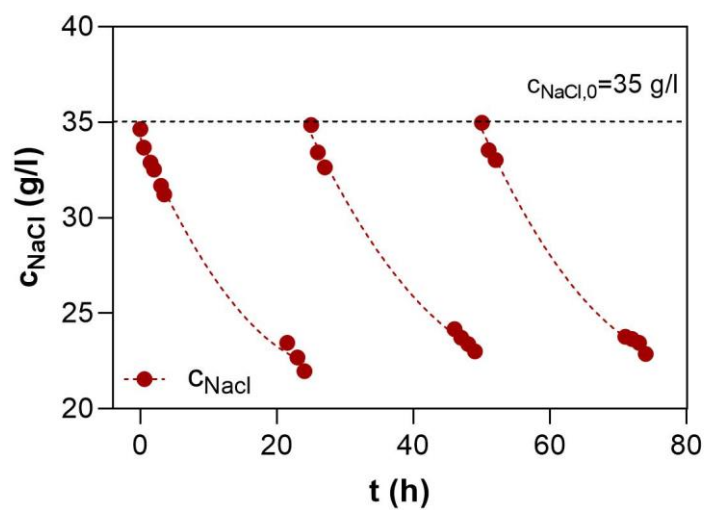


30. ábra - MEDC 24 h-s párhuzamos mérések áramsűrűség görbéi az időben

A 24 h reprodukálhatósági mérések során a rendszer stabilan tudja tartani a sóeltávolítási százalékot tekintve a $35,1 \pm 1,4 \%$ -ot, ezt a jól mutatja a **31. ábra**. Hiba! A hivatkozási forrás nem található., a kamrában maradó NaCl koncentrációt tekintve pedig a $22,6 \pm 0,6 \text{ g/l}$ -t, amit pedig a **32. ábra** mutat. A mért adatok illeszkednek az irodalomban található adatokhoz. Például M. Mehanna és munkatársai [31] 60 A/m^3 mellett érték el $37 \pm 4\%$ -os sóeltávolítást kétkamrás elektrolitikus sótelenítő kamrában.



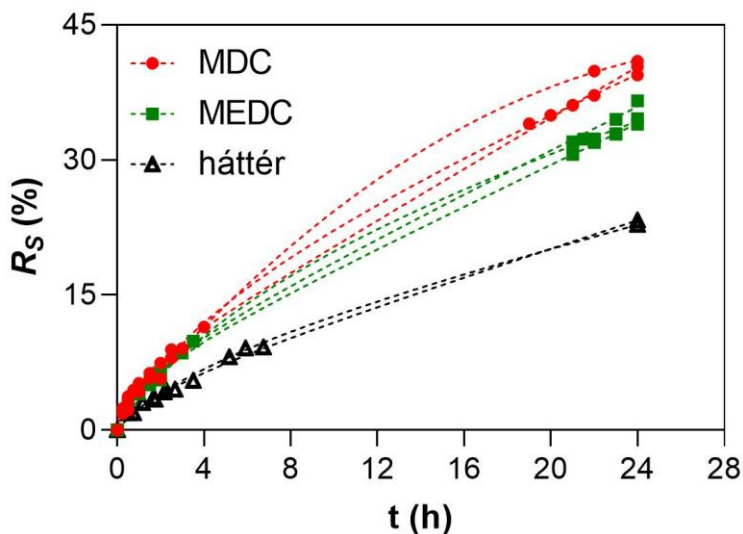
31. ábra - Az MEDC 24 h-s párhuzamos mérései során a sóeltávolítási százalék alakulása az időben



32. ábra - Az MEDC 24 h-s párhuzamos mérései során a sókoncentráció alakulása a sóalanító kamrában

5.4 A diffúzió hatása a sótalánító rendszerekben

A sótalánítás során a koncentrációkülönbség miatt felmerül a kérdés, hogy milyen egyéb folyamatok befolyásolhatják a mérések során ez elért sóeltávolítási százalékokat. A sótalánítás folyamata során keletkező magas koncentrációgradiens magával hozza az ozmózisnyomás változását a rendszerben, amely azt eredményezi, hogy az ionvándorlással ellentétes irányba megindul a víz áramlása. Ezért szükségesnek éreztük ennek vizsgálatát is. A sótalánítási mérések után teljesen az anód és a katód elektromos összeköttetése nélkül hagytuk a rendszert 24 óráig működni. Ebben az esetben így csak a diffúziós erő segítségével történik meg a sótalánítás, ezáltal vizsgálható a szerepe a teljes sótalánítási folyamatban. Ebből a mérésből is mértünk párhuzamost, majd a mérések átlagát figyelembe véve állapítottuk meg a diffúzió hatását a teljes folyamatra. Az eredmények alapján megállapítottuk, hogy a teljes sóeltávolítás kb. 20%-át tette ki az ionok diffúzióval való vándorlása a membránokon keresztül, ez látható az alábbi (33. ábra) ábrán is fekete jelöléssel. Ez az adat az irodalomban található adatoktól nem tér el különösebb mértékben. Például Bo Ye és munkatársai [30] 80%-os sóeltávolítási hatásfok esetében 40%-os diffúziós hatásról számoltak be, szintén 24 h- mérések során.



33. ábra - A diffúzió hatása a sótalánításra

6 Összegzés

Az irodalmi kutatás és a kísérletek alapján tehát összességében elmondható, hogy a mikrobiális sótalánító rendszerek ígéretesek lehetnek a jövőben, mint sótalánítási technológia. Azonban még rengeteg fejlesztés a jelenlegi korlátok (pl. drága építőanyagok, nagy belső ellenállás) leküzdése szükséges, hogy a technológia teljes értékűen felhasználható legyen az iparban, a szennyvíztisztításban vagy az ivóvíz előállításban. Jelen állás szerint inkább a jelenleg is alkalmazott magas energiaigényű sótalánító rendszerek energiaköltségeit lesznek hivatottak csökkenteni. Ezt igazolják az irodalomban fellelhető kísérletek is, mivel a 24 h-s mérések alatt elért sótalánítási százalékok egy előkezelő technológiában, akár jelentős energiaigény csökkenést idézhet elő az esetleges további fordított ozmózis, vagy más sóeltávolítási technológia használata esetén.

Az általunk elvégzett kísérletek is az irodalmi következtetéseket igazolják, miszerint a technológia megfelelő előkezelésnek bizonyulhat a jövőben. A 24 h mérések során elért 40%-os sóeltávolítás 35g/l-es NaCl-oldat esetén egy jó adatnak bizonyul. Mindemellett az sem mellékes, hogy mindkét rendszer esetén valamilyen, a sóeltávolítás szempontjából mellékes, azonban egyéb szempontokból fontos melléktermék keletkezik. Az MDC-k esetén a keletkező áram az egyre növekvő energiaigények miatt semmiképp nem elhanyagolható előnyt jelent. Az MEDC-k esetében pedig a keletkező hidrogén energetikai szempontokat tekintve értékes komponens.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy mind a MÜC, mind a MEC konstrukció alkalmas a sótalánító cellák számára biofilmadaptációs platformnak. Ezt egyértelműen megmutatták a ciklikus voltammetriás mérések is, amelyekből kiderült, hogy a MÜC esetén egy, a MEC esetén pedig két detektálható redox-aktív rendszert is ki tudunk mutatni. A sótalánítás során kapott eredményekből kiderül, hogy az MDC és az MEDC esetén nincs szignifikáns különbség a sóeltávolítási százalékot tekintve. Mindkét rendszer stabilan képes tartani a 35-40%-os sóeltávolítási százalékot. A sótalánítási ciklus során elért áramsűrűséget tekintve is elég hasonlóan teljesített a két rendszer, míg az MDC maximális áramsűrűsége $8,2 \pm 2,1 \text{ A/m}^3$ volt, addig az MEDC (segédenergiával) $10,4 \pm 3,2 \text{ A/m}^3$ -t produkált. A mérésekből az is egyértelműen kiderült, hogy a diffúzió hatása a folyamatra kb. 20%-os sóeltávolítást jelent.

Mindezek alapján elmondható, hogy a mérések sikeresnek bizonyultak az irodalom alapján is, ezért érdemes a jövőben további méréseket és fejlesztéseket végrehajtani a témában.

Irodalomjegyzék

- [1] T. Kober, H.-W. Schiffer, M. Densing, és E. Panos, „Global energy perspectives to 2060 – WEC’s World Energy Scenarios 2019”, *Energy Strategy Reviews*, köt. 31, o. 100523, szept. 2020, doi: 10.1016/j.esr.2020.100523.
- [2] X. Cao és mtsai., „A New Method for Water Desalination Using Microbial Desalination Cells”, *Environ. Sci. Technol.*, köt. 43, sz. 18, o. 7148–7152, szept. 2009, doi: 10.1021/es901950j.
- [3] Y. Kim és B. E. Logan, „Microbial desalination cells for energy production and desalination”, *Desalination*, köt. 308, o. 122–130, 2012, doi: 10.1016/j.desal.2012.07.022.
- [4] Bélafiné Bakó Katalin, *Mikrobiális üzemanyagcellák*, 2017. kiad. Veszprém: Pannon Egyetemi Kiadó.
- [5] M. C. Potter, „Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds”, *Proc. R. Soc. Lond. B.*, köt. 84, sz. 571, o. 260–276, szept. 1911, doi: 10.1098/rspb.1911.0073.
- [6] B. E. Logan és J. M. Regan, „Microbial Fuel Cells—Challenges and Applications”, *Environ. Sci. Technol.*, köt. 40, sz. 17, o. 5172–5180, szept. 2006, doi: 10.1021/es0627592.
- [7] C. A. Ramírez-Vargas, A. Prado, C. A. Arias, P. N. Carvalho, A. Esteve-Núñez, és H. Brix, „Microbial Electrochemical Technologies for Wastewater Treatment: Principles and Evolution from Microbial Fuel Cells to Bioelectrochemical-Based Constructed Wetlands”, *Water*, köt. 10, sz. 9, Art. sz. 9, szept. 2018, doi: 10.3390/w10091128.
- [8] A. S. Jatoi és mtsai., „A comprehensive review of microbial desalination cells for present and future challenges”, *Desalination*, köt. 535, o. 115808, aug. 2022, doi: 10.1016/j.desal.2022.115808.
- [9] D. Lovley, „Microbial Fuel Cells Powered by Electricigens”, *Meet. Abstr.*, köt. MA2006-01, sz. 13, o. 573, febr. 2006, doi: 10.1149/MA2006-01/13/573.
- [10] L. Guang, D. A. Koomson, H. Jingyu, D. Ewusi-Mensah, és N. Miwornunyuie, „Performance of Exoelectrogenic Bacteria Used in Microbial Desalination Cell Technology”, *IJERPH*, köt. 17, sz. 3, o. 1121, febr. 2020, doi: 10.3390/ijerph17031121.
- [11] B. E. Logan, R. Rossi, A. Ragab, és P. E. Saikaly, „Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems”, *Nat Rev Microbiol*, köt. 17, sz. 5, Art. sz. 5, máj. 2019, doi: 10.1038/s41579-019-0173-x.
- [12] Koók L., „Ionos folyadék alapú membránok szerepe bioelektrokémiai rendszerek hatékonyságnövelésében”, phd, Pannon Egyetem, 2022. Elérés: 2023. október 20. [Online]. Elérhető: <https://doi.org/10.18136/PE.2021.805>
- [13] B. E. Logan és mtsai., „Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology”, *Environ. Sci. Technol.*, köt. 40, sz. 17, o. 5181–5192, szept. 2006, doi: 10.1021/es0605016.
- [14] S. Srikanth, M. Kumar, M. P. Singh, és B. P. Das, „Bioelectro Chemical Systems: A Sustainable and Potential Platform for Treating Waste”, *Procedia Environmental Sciences*, köt. 35, o. 853–859, jan. 2016, doi: 10.1016/j.proenv.2016.07.102.
- [15] A. Z. Imoro, M. Mensah, és R. Buamah, „Developments in the microbial desalination cell technology: A review”, *Water-Energy Nexus*, köt. 4, o. 76–87, jan. 2021, doi: 10.1016/j.wen.2021.04.002.
- [16] S. Aber és mtsai., „Microbial Desalination Cell for Sustainable Water Treatment: A Critical Review”, *Global Challenges*, köt. 7, sz. 10, o. 2300138, 2023, doi: 10.1002/gch2.202300138.
- [17] S. Rahman és mtsai., „Towards upscaling microbial desalination cell technology: A comprehensive review on current challenges and future prospects”, *Journal of Cleaner Production*, köt. 288, o. 125597, márc. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125597.
- [18] S. Chen, G. Liu, R. Zhang, B. Qin, és Y. Luo, „Development of the Microbial Electrolysis Desalination and Chemical-Production Cell for Desalination as Well as Acid and Alkali Productions”, *Environ. Sci. Technol.*, köt. 46, sz. 4, o. 2467–2472, febr. 2012, doi: 10.1021/es203332g.
- [19] S. Chen, G. Liu, R. Zhang, B. Qin, Y. Luo, és Y. Hou, „Improved performance of the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell using the stack structure”, *Bioresource Technology*, köt. 116, o. 507–511, júl. 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.03.073.
- [20] S. Chen és mtsai., „Integrated utilization of seawater using a five-chamber bioelectrochemical system”, *Journal of Membrane Science*, köt. 444, o. 16–21, okt. 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.05.027.
- [21] X. Chen, X. Xia, P. Liang, X. Cao, H. Sun, és X. Huang, „Stacked Microbial Desalination Cells to Enhance Water Desalination Efficiency”, *Environ. Sci. Technol.*, köt. 45, sz. 6, o. 2465–2470, márc. 2011, doi: 10.1021/es103406m.
- [22] D. A. Koomson és mtsai., „Comparative Studies of Recirculatory Microbial Desalination Cell–Microbial Electrolysis Cell Coupled Systems”, *Membranes*, köt. 11, sz. 9, Art. sz. 9, szept. 2021, doi: 10.3390/membranes11090661.
- [23] K. S. Jacobson, D. M. Drew, és Z. He, „Use of a Liter-Scale Microbial Desalination Cell As a Platform to Study Bioelectrochemical Desalination with Salt Solution or Artificial Seawater”, *Environ. Sci. Technol.*, köt. 45, sz. 10, o. 4652–4657, máj. 2011, doi: 10.1021/es200127p.

- [24] F. Harnisch és S. Freguia, „A Basic Tutorial on Cyclic Voltammetry for the Investigation of Electroactive Microbial Biofilms”, *Chemistry An Asian Journal*, köt. 7, sz. 3, o. 466–475, márc. 2012, doi: 10.1002/asia.201100740.
- [25] A. J. Bard, G. Inzelt, és F. Scholz, Szerk., „Electrochemical Dictionary”, in *Electrochemical Dictionary*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2008, o. 175–264. doi: 10.1007/978-3-540-74598-3_5.
- [26] H. Wang és mtsai., „Electrochemical impedance spectroscopy applied to microbial fuel cells: A review”, *Frontiers in Microbiology*, köt. 13, 2022, Elérés: 2023. október 18. [Online]. Elérhető: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2022.973501>
- [27] E. Yang, K.-J. Chae, és I. S. Kim, „Assessment of different ceramic filtration membranes as a separator in microbial fuel cells”, *Desalination and Water Treatment*, köt. 57, sz. 58, o. 28077–28085, dec. 2016, doi: 10.1080/19443994.2016.1183523.
- [28] K. J. Chae, M. Choi, F. F. Ajayi, W. Park, I. S. Chang, és I. S. Kim, „Mass Transport through a Proton Exchange Membrane (Nafion) in Microbial Fuel Cells”, *Energy Fuels*, köt. 22, sz. 1, o. 169–176, jan. 2008, doi: 10.1021/ef700308u.
- [29] T. C. Santos, M. A. Silva, L. Morgado, J. M. Dantas, és C. A. Salgueiro, „Diving into the redox properties of *Geobacter sulfurreducens* cytochromes: a model for extracellular electron transfer”, *Dalton Trans.*, köt. 44, sz. 20, o. 9335–9344, máj. 2015, doi: 10.1039/C5DT00556F.
- [30] B. Ye és mtsai., „Seawater desalination using the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell with monovalent selective cation exchange membrane”, *Desalination*, köt. 523, o. 115394, febr. 2022, doi: 10.1016/j.desal.2021.115394.
- [31] M. Mehanna, P. D. Kiely, D. F. Call, és Bruce. E. Logan, „Microbial Electrodialysis Cell for Simultaneous Water Desalination and Hydrogen Gas Production”, *Environ. Sci. Technol.*, köt. 44, sz. 24, o. 9578–9583, dec. 2010, doi: 10.1021/es1025646.

Köszönetnyilvánítás

Elsőként szeretném megköszönni a Pannon Egyetemért Alapítvány támogatását és motiválását a kutatásban, a TDK ösztöndíj formájában. Mindemellett köszönöm a témavezetőmnek Koók Lászlónak azt a rengeteg tudományos és hétköznapi segítséget, amelyet a munka során folyamatosan, a körülményektől függetlenül kaptam tőle. Köszönöm a Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Csoport tagjainak a támogató légkört, a közvetlenséget, és a tudományos háttérrel, amellyel az ott töltött idő alatt találkoztam. Köszönöm a páromnak Fekete Kristófnak, hogy mindig mellettem állt és mindenben segített. Köszönöm Rolya Alexandrának és Gábri Fanninak a baráti támogatásukat és hogy mindig számíthatok rájuk.