



Elektrokémiai N- és P- visszanyerés abiotikus- és mikrobiális elektrolízis cellák felhasználásával

TDK dolgozat

Szerző: Nagy Kristóf Bence

Vegyéssz mérnök Msc.

Témavezető: Koók László

Adjuktus, Mérnöki kar, Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató
Csoport

A pályamunka lezárásának dátuma: 2024. december. 18.

Tartalmi összefoglaló

Az elmúlt évtizedekben egyre jelentősebbé vált az ún. Mikrobiális Elektrolízis Cellák (MEC) alkalmazása és kutatása. Ezeket a cellákat eredetileg a hidrogén szennyvízből történő előállítására fejlesztették ki, hiszen a hagyományos biológiai eljárásokhoz képest képes átlépni azok termodinamikai korlátait, nagyobb elméleti hidrogén hozamra képes viszonylag enyhe körülmények között. A szennyvíz alkalmazása azért lehetséges, mert a MEC képes a szerves anyagok széles körét hasznosítani szubsztrátként.

A jelen munkában kationcserélő membránnal ellátott abiotikus elektrolízis és mikrobiális elektrolízis cellát vizsgálok szimulált vizeletből történő nitrogén és foszfor visszanyerésre. A karbamid egy szerves vegyület, melyet az iparban és gyógyászatban széleskörben felhasználnak. Az ipari előállítása egy hosszú és kifejezetten energiaigényes folyamat, mely magas hőmérsékletet és nyomást igényel. Ehhez képest az emlősök szervezete a nitrogén tartalmú vegyületek metabolizmusa során karbamidot állít elő, mely a vizelettel együtt a szervezetből képes kiürülni. A vizelettel kibocsátott karbamid hasznosítását limitálja a környezetben csaknem mindenhol előforduló karbamid-bontó enzim, az ureáz, amely karbamidot ammóniára és széndioxidra bontja. A (bio)elektrokémiai cellákban a szimulált vizeletet katolitiként alkalmazva a katódreakció során jelentkező pH-növekedés felhasználható a karbamid (vizeletben található fő N-forrás) stabilizálására az ureáz karbamid-bontó enzim inhibíciója által. Mindemellett a P-tartalom az oldatból szilárd fázisú csapadék formájában nyerhető vissza. A stabilizált karbamidos oldat és a szilárd formában kinyert foszfát széleskörű ipari felhasználási potenciállal bír, pl. a műtrágya előállítás terén. A munkában vizsgálok az abiotikus és bioelektrokémiai rendszerek közti különbségeket, különös tekintettel a hatékonyságra, befektetett energiaigényre, és a stabilizált oldatok tulajdonságaira. Az eredmények egyértelműen megmutatták, hogy az abiotikus elektrokémiai módszerek mellett a kisebb áramsűrűségeken üzemelő MEC rendszerek is képesek hatékony karbamid stabilizációra, illetve foszfor visszanyerésre.

Kulcsszavak: karbamid, foszfát, mikrobiális elektrolízis cella, elektrokémiai stabilizáció, ureáz

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés	2
2.1. A karbamid.....	2
2.1.1. Ipari előállítás.....	2
2.1.2. Biológiai előállítás.....	4
2.2. Ureáz enzim.....	5
2.3. A karbamid felhasználás területei.....	6
2.3.1. Hidrogén előállítás karbamidból	6
2.3.2. Direkt karbamidos üzemanyagcella	7
2.3.3. Karbamid felhasználása mikrobiális üzemanyagcellákban.....	8
2.4. Mikrobiális elektrolízis cellák.....	9
2.5 Szennyvíz, mint foszfátforrás	9
3. Célkitűzések.....	12
4. Anyagok és módszerek	12
4.1 Rendszerek felépítése és működése	12
4.1.1 Elektrolízis cella (EC)	12
4.1.2 Mikrobiális elektrolízis cella (MEC).....	14
4.2 Elektrokémiai mérések.....	16
4.3 pH és vezetőképesség nyomonkövetése.....	16
4.4 Karbamid permeabilitás vizsgálata	17
4.5 Kísérleti oldatok	17
4.6 Stabilitás-vizsgálat nyomonkövetése spektrofotometriás módszerrel	18
4.7 Ionkromatográfiás mérések	20
5. Eredmények és értékelésük.....	21
5.1 Abiotikus elektrolízis cella (EC)	21
5.1.1 pH növekedés az abiotikus EC-ban.....	21
5.1.2 Karbamid stabilitás-vizsgálat	24
5.2 Mikrobiális elektrolízis cellákkal (MEC) végzett kísérletek	25
5.2.1 Gömblombik reaktorban végzett vizsgálatok.....	25
5.2.2 3D nyomtatott cellás vizsgálatok	28

5.2.2.1 pH növekedés a 3D nyomtatással készült MEC-ban	28
5.2.2.2 Karbamid stabilitás.....	32
5.3 Rendszerek összehasonlítása	34
6. Összefoglalás	38
Irodalomjegyzék	40
Köszönetnyilvánítás	42

1. Bevezetés

Egy átlagos ember napis szinten körülbelül 13-14 g nitrogént bocsát ki a szervezetéből, amelyet visszanyerve tudnánk hasznosítani [1]. A tápláléknövények a fotoszintézisük során állítanak elő, de ehhez szükségük van reaktív nitrogénre, amelyet lehet ammónia, nitrát, vagy az emberi vizeletből is kinyerhető karbamid [2].

A 20. század elején Fritz Haber és Carl Bosch a levegő nitrogénjéből sikeresen elő tudott állítani reaktív nitrogén vegyületek, amelyet műtrágyaként lehetett hasznosítani. Azóta fosszilis anyagokat felhasználva, magas hőmérsékleten és nyomáson állítanak elő ammóniát a légköri nitrogént felhasználva. Az előállított reaktív nitrogénnek számos felhasználási lehetősége van, mint a robbanószer-, gyógyszer- vagy műanyaggyártás [3]. Ilyen módszerrel egy év alatt 100 milliótonna nitrogénes műtrágyát gyártunk egy év alatt [4], amely azt jelenti, hogy világszinten átlagosan 13 kg műtrágya jut minden egyes emberre [5].

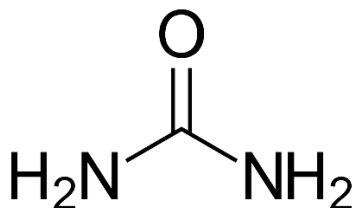
A haszonállatok növekedésével együtt megnőtt a feleslegesen felhasznált műtrágya mennyisége is. A túltrágyázás hatására a levegő és a vizek is szennyezettek lettek, amely a klímaváltozáshoz és biodiverzitás csökkenéshez vezetett [6]. További problémát jelent, hogy az árak növekedésével a Haber- Bosch módszer ára nagymértékben megemelkedett, ezért célszerű, hogy elkezdjünk új módszerek után kutatni, hogy a szükséges műtrágyát környezet barát módszerekkel elő lehessen állítani. Ilyen módszer lehet a foto-bioreaktorok alkalmazása, illetve a mikrobiális elektrolízis cellák, amelyek még fejlesztés alatt állnak [7].

A kutatás során azt vizsgáltam, hogy egy membránnal elválasztott, kétcellás elektrokémiai cellában az elektromos áram hatására időben hogyan változik a két cellatér pH-ja és vezetőképessége, és ennek milyen hatása van az oldat karbamid koncentrációjára. További célom az, hogy meg tudjam határozni, hogy mennyi idő, amíg az oldat pH-ja eléri azt a pH-értéket, amely stabilizálja az oldatban lévő karbamidot, és ezzel együtt inhibeálja az ureáz enzimet. Ezek mellett vizsgáltuk, hogy az enzimnek a különböző pH-n stabilizált oldatokban milyen az aktivitása.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A karbamid

A karbamid egy szerves vegyület, amely fontos szerepet játszik az emlősök nitrogén tartalmú vegyületeinek metabolizmusában. Ez az emlősök vizeletének fő nitrogén tartalmú anyaga. A karbamid fehérszínű, szagtalan, nem-toxikus szilárd anyag, amely vízben jól oldódik, kémhatása semleges. Az emberi test sok féleképpen hasznosítja a karbamidot, amelyek közül a legjellemzőbb a felesleges nitrogén kiürítése a szervezetből. A máj egy szén-dioxidból és két ammóniából karbamidot képez a karbamid ciklus során. A karbamidot széles körben hasznosítják, mint műtrágya és vegyipari alapanyag.



1 ábra: Karbamid szerkezeti képlete

A karbamid volt az első olyan anyag szerves anyag, amelyet laboratóriumban elő tudtak állítani. 1828-ban Friedrich Wöhler szervetlen alapanyagokból kiindulva szintetizálta a karbamidot, ezzel ellentmondva, annak az addig fennálló feltevésnek, hogy a szerves anyagok előállításához elengedhetetlen élő szervezet felhasználása [8].

2.1.1. Ipari előállítás

Az ipari előállításnak az alapjául a Basarov reakció szolgál. Basarov az ammónium-karbamáttal kísérletezett, és azt tapasztalta, hogy amennyiben nyomás alatt felhevíti, akkor egy kisebb mennyiségű karbamid keletkezik. A reakció termodinamikából eredő korlátai miatt a technológia néhány alapvető problémába ütközik. Akkor lehetne a legnagyobb hozamot elérni

a karbamid gyártás során, ha a kiindulási anyagokat teljes egészében át tudnánk alakítani karbamiddá. Ez csak és kizárólag akkor lehetséges, ha az el nem reagált reagenseket visszaforgatnánk a rendszerbe.

Amennyiben összehasonlítjuk azon eljárásokat, amelyekkel karbamidot állítanak elő, azt tapasztaljuk, hogy mindegyik esetben az alapja a Basarov-reakció, mindenhol nagy energia igényű rendszereket kell alkalmazni. A legnagyobb kihívás e rendszerek esetén, hogy megtalálják azt az ideális paramétereket a tervezésnél, amely kielégíti a következő követelményeket:

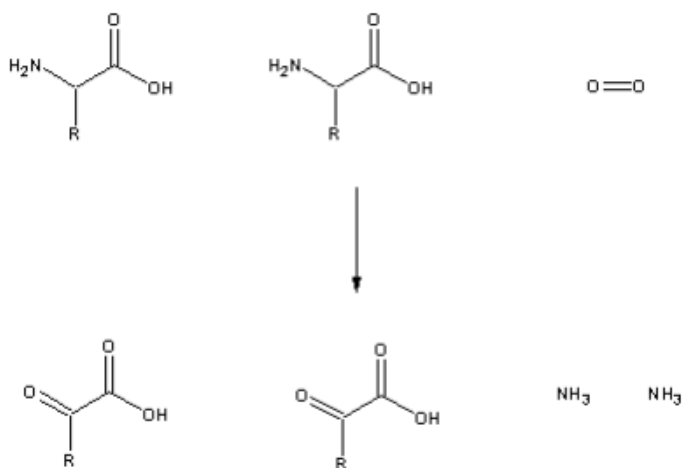
- kicsi ökológiai lábnyom,
- alacsony befektetési költség,
- magas konverziójú kiindulási anyagok megtalálása,
- alacsony fogyasztás,
- nagy megbízhatóság a működtetés során
- jó minőségű termék.

Egy másik nehézséget okoz, hogy a technológiában létrejövő köztitermék, az ammónium-karbamát az acél korrózióját okozza, ami kifejezetten a rendszer azon részein igaz, ahol a legmagasabb a hőmérséklet és a karbamátkoncentráció. A magas üzembiztonság elérése érdekében olyan technológiai feltételeket kell biztosítani és olyan építőanyagok kombinációját kell kiválasztani, amelyek meghosszabbítják az ilyen ammónium-karbamátban gazdag oldatokat kezelő berendezések élettartamát, így hosszú, megszakítás nélküli termelési folyamatokat tesznek lehetővé [9].

A karbamidgyártásnál két jelentős rendszer típus felelt meg leginkább a már korábban felsorolt feltételeknek. Ezek a rendszer típusok a konvencionális folyamatú és a strippeléses technológiát alkalmazó rendszer. A lejelentősebb eltérés a sztrippelő eljárás és a konvencionális folyamat között, hogy a sztrippelő folyamatok során a reflux teljes egészében vízmentes. Csak egy kis mennyiségű el nem reagált karbamátot és ammóniát forgatnak vissza a közepes és alacsony nyomású újrafelhasználási fázisokban. Elmondható, hogy az alacsony vízhasználású sztrippelő eljárásnak hozama a magasabb. A másik nagy előnye ennek az eljárásnak, hogy a magas nyomáson végbemenő karbamát lebomlás miatt, az a hő, amely felszabadul, azt alacsony nyomású gőz formájában hasznosítják, és ezt a downstream folyamatok során a karbamid evaporációra és szennyvízkezelésre használják fel, míg ez az energia a konvencionális folyamatok során távozna a rendszerből. Ez azt mutatja, hogy a sztrippelő eljárás energiaigénye is szignifikánsabban kisebb [9].

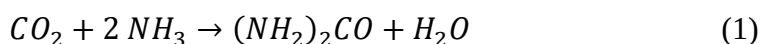
2.1.2. Biológiai előállítás

Az emlősök szervezetében a máj a felelős a karbamid előállításáért. Maga a karbamid az aminosav lebomlás a végső metabolitja. Az emberi szervezet nem képes arra, hogy fehérjét, vagy az azok bomlástermékeként keletkezett aminosavakat eltárolja. Amennyiben a szervezetbe bejutott fehérje mennyisége átlép egy bizonyos határértéket, akkor a vékonybélből a májba kerül, hogy ott aminosavakká bontsa azokat. A májban lévő sejtekben lejátszódik egy reakció sorozat, aminek az eredménye, hogy oxidáz enzim jelenlétében az aminosavakról egy amin csoport és egy hidrogén válik le, amelyek ammóniát formálnak, majd a nitrogénmentes részét a molekulának a szervezet a zsiradékokban tárolja (2. ábra).



2 ábra: Deaminizációs folyamat

Azonban az ammónia egy erősen mérgező anyag a szervezetben. A májban megtalálható speciális katalizátorok segítségével a sejtek egy szén-dioxid molekula átalakításával képesek megkötni két ammónia-molekulát (1. egyenlet).



A karbamid a vízzel együtt bekerül a véráramba, ahol a veséhez szállítódik. A vese kiszűri a vérből, majd a vizelettel együtt távozik a szervezetből [10].

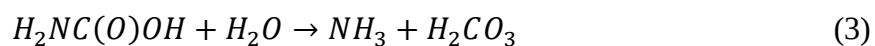
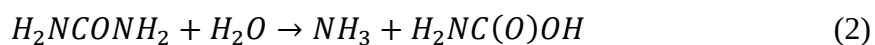
2.2. Ureáz enzim

Az ureáz (EC 3.5.1.5) egy hidrolázok és az amidohidrolázok családjának tagja. Szisztematikus neve karbamid-amidohidroláz, amely egy nikkel-tartalmú enzim. Az ureáz egy metalloenzim (aktív centrumában fémion található [12]) és megtalálható volt növényekben, gombákban, baktériumokban, de nem állatokban. Az ureáz két Ni^{2+} iont hordoz aktív helyein, és katalizálja a karbamid hidrolízisét ammóniára és karbamátra [11].

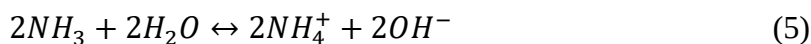


3 ábra: Ureáz enzim szerkezete

Az utóbbi vegyület spontán bomlik, és egy másik ammónia- és karbonsavmolekulát eredményez (2-3 egyenlet).



Vizes oldatokban a felszabaduló szénsav és ammónia egyensúlyban van a deprotonált, illetve protonált formájukkal. E reakciók (4-5 egyenlet) nettó hatása a pH-érték növekedése.



Az ureázt számos taxonómiaiilag különböző baktériumfaj termeli. Az ureáz egyes fajok esetében bizonyítottan erős virulenciafaktor (baktériumok és más kórokozók által termelt anyag, amely fokozza a fertőzőképességet és elősegíti a betegség terjedését, serkenti a patogén szaporodását, vagy gyengíti a megtámadott szervezet ellenálló képességét), köztük a *Proteus mirabilis*, a *Staphylococcus saprophyticus* és a *Helicobacter pylori* esetében. Az ureáz központi szerepet játszik a *H. pylori* anyagcseréjében és virulenciájában, szükséges a gyomornyálkahártya kolonizációjához. Erős immunogén, amely erőteljes immunválaszt vált ki. Ezt az enzimet taxonómiai azonosításra, valamint a kezelés utáni diagnózisra és nyomon követésre használják, és vakcinajelölt. Az ureáz érdekes modellt jelent a metalloenzim-vizsgálatokhoz. A *H. pylori* felfedezése előtt úgy gondolták, hogy az ember "gyomor-ureázt" termel. Ma már tudjuk, hogy e nevezetes fehérje forrása ez a baktérium, amely az emberek gyomor nyálkahártyáját kolonizálja [12].

2.3. A karbamid-felhasználás területei

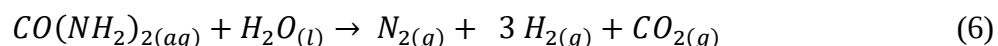
A karbamidot széleskörűen hasznosítják a különböző termékek gyártásához. A két ismertebb termékcsoporthoz a műtrágyák és a gyógyszerek. Műtrágyának azért használják, mert a vegyületnek az amid-csoportja hosszabb ideig képes kifejteni a hatását, mint más műtrágya alapanyagok, valamint a biokémia folyamatok, amelyek során átalakul nitráttá, valamint a képződött közti termékek nem mosódnak ki a talajból [13]. A gyógyszeriparban a karbamidból a kérődző állatoknak gyártanak fehérjeellátást elősegítő tápanyag kiegészítőt [14].

Ezek mellett számos technológiai felhasználása van még a karbamidnak. Felhasználható hidrogén előállítására, direkt karbamidos üzemanyagcellákban, mint kulcskomponens, valamint használható mikrobiális elektrokémiai (biotechnológiai) folyamatokban, mint tápanyag.

2.3.1. Hidrogén előállítás karbamidból

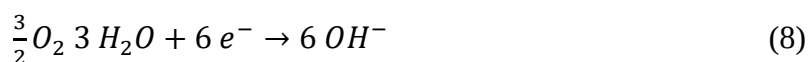
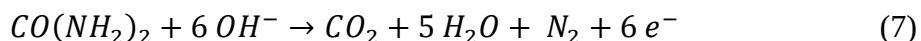
Ennek a technológiának az alapanyaga a vizelet, amely a lakossági szennyvíz legnagyobb részét teszi ki. Számos előnye lenne annak, ha képesek lennénk a karbamidból közvetlenül előállítani hidrogént, de jelenleg még nincsen olyan technológia, amely erre képes. További előnye lenne az is, hogy az így tisztított szennyvizet egyben denitrifikálnánk is. Egy olyan technológia kifejlesztése, amellyel a karbamid ammóniává való hidrolízise megakadályozható lenne, azért lenne fontos, mert akkor megelőzhető, hogy az ammónia a légkörbe jutva tovább reagáljon ammónium-szulfáttá és ammónium-nitráttá, így megakadályozható ezen anyagok egészségkárosító hatása.

Bryan K. Boggs és munkatársai elektrokémia úton nikkelt felhasználásával, segítségével képesek voltak elérni, hogy az emberi vizelet karbamid tartalmát hidrogénné, nitrogénné és szén-dioxiddá bontsa el (6. egyenlet) [15].



2.3.2. Direkt karbamidos üzemanyagcella

A direkt karbamidos üzemanyagcella (DKÜC) alkalmazása egy hatásos módszer arra, hogy a szennyvizet kezeljük, és elektromos energiát állítsunk elő. Ebben a technológiában a karbamidot, vagy az azt tartalmazó vizeletet elektrokémiai úton, lúgos közegben oxidáljuk szén-dioxiddá, nitrogénné, vízzé, valamint elektromos energiává. A karbamid az anódon oxidálódik (7. egyenlet), míg a katódon hidroxid ionok képződnek (8. egyenlet) [16].



Összeségében egy ilyen cellának az elektrokémiai potenciálja elérheti a 1,146 V-os értéket is. A rendszerben nikkelt katalizátort alkalmaznak. A nikkelt a leghatékonyabb nem-nemesfém katalizátor, de ennek a stabilitása és aktivitása elmarad a kereskedelmi forgalomba hozatalához szükséges értéktől. Hogy a teljesítményét fokozzák, a nikkelt vagy ötvözik egy másik fémmel, növelik a katalizátor felületét, vagy növelik a nyitott áramköri feszültséget új oxidáló szerek alkalmazásával, hibrid pH értékek alkalmazásával.

Az *ex situ* eredmények megmutatták, hogy a nikkellek megnő a hatékonysága, ha egy másik fémmel, például kobalttal, mangánnal vagy kadmiummal ötvözzük és megnöveljük a katalizátornak a felületét szén nanoszálakkal, nanocsövekkel vagy grafitot használva [17-23]. Ezzel szemben az *in situ* eredmények alapján az mondható, hogy a nem-hagyományos oxidálószer alkalmazunk, mint a hidrogén-peroxid, valamint bázikus anolitot, savas katolittal, akkor a rendszernek a nyílt áramkörü feszültsége megnövelhető. A karbamid oxidációja történhet mind savas, mind lúgos és semleges közegben, de a savas közeg korrozív hatása miatt a nikkellel való katalízis ebben az esetben fenntartható [16].

2.3.3. Karbamid felhasználása mikrobiális üzemanyagcellákban

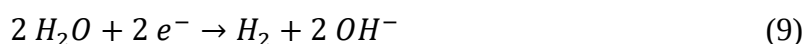
Az elmúlt évtizedben a biotechnológiai kutatásokban egyre inkább teret nyerő mikrobiológiai üzemanyagcellák (MÜC) alkalmazása merőben új lehetőséget teremt megújuló elektromos energia előállítására. A baktériumok egy speciális csoportja, az ún. exoelektrogének a szerves anyag oxidálásából nyert elektronokat – szigorúan anaerob környezetben – képesek közvetlenül egy szilárd vezető felületére transzportálni. Az exoelektrogén baktériumokból kialakított biofilm segítségével egy MÜC-ben közvetlenül szerves anyag lebontásából nyerhető elektromos energia. Az MÜC alapú technológiákban rejlő lehetőségek kecsegtetőek, felhasználásuk sokoldalú: új távlatokat nyithatnak meg a bioelektromosság-előállítás, ökotoxikológiai vizsgálatok, szennyvízkezelés, hulladékfeldolgozás és szennyezés-eliminálás területén [23,24].

A legnagyobb gátlótényezők az ilyen cellák felhasználásában, hogy jellemzően kicsi a legtöbb szennyvíz vezetőképessége és pufferkapacitása. A reakciók során további problémát okoz, hogy az anódtérben protonok keletkeznek, melyek csökkentik az oldat pH-ját, ami a biofilmet károsítja. Laboratóriumi vizsgálatok során a pufferkapacitás növelésére alkalmazott megoldás az, hogy az oldatot egy külső tartályban lévő pufferoldattal összekapcsolva cirkuláltatják, de ez egy szennyvíztisztító esetén nem kivitelezhető megoldás.

A vizelet esetében előny, hogy a legtöbb szennyvízhez képest magasabb a vezetőképessége és a pufferkapacitása. Ennek az oka, hogy a karbamid pufferként szolgálhat az ammónia hidrolízise során, amely képes semlegesíteni az oxidáció során bekövetkező pH csökkenést. Így a vizelet egy ideális szubsztrát lehet a mikrobiális üzemanyagcellák számára [25]

2.4. Mikrobiális elektrolízis cellák

Mikrobiális elektrolízis cellának (MEC) nevezzük azt a mikrobiális elektrokémiai rendszert, amelyben a mikrobák az elektronok felhasználásával valamilyen terméket állítanak elő (általában hidrogén vagy metán). A MEC-kat eredetileg szennyvízből történő hidrogén előállítására fejlesztették ki, ugyanis a MEC képes átlépni a hagyományos biológia rendszereknek a termodinamikai korlátjait, aminek az eredménye nagyobb mértékű hidrogén hozam. A MEC-ek nagy előnye még, hogy a szerves anyagok széles köre felhasználható szubsztráként, mint például a cukrok, a szerves savak sói (például acetát), alkoholok, és karbamid. Ez a rendszer jelentős mértékben képes lecsökkenteni a hidrogén termeléshez szükséges energia költségeit a víz redukcióhoz képest [26]. Például acetát oxidációja esetén az anódtérben, 0,1 V-os segéd feszültség befektetése esetén elméletileg már elérhető a hidrogén leválás, ami pedig jóval alacsonyabb, mint a hagyományos elektrolízishez szükséges feszültség (1,23 V) [27].



A rendszer működésének nagy előnye, hogy nem elektromos áramot állítunk elő, hanem egy felhalmozható energiahordozót, amelyet kétkamrás rendszer esetén nagy tisztaság mellett vagyunk képesek elérni.

2.5 Szennyvíz, mint foszfátforrás

A foszfor az élőlények számára nélkülözhetetlen kémiai elem, amely egy nem helyettesíthető erőforrás [28]. A foszfor a természetben nagy mennyiségben foszfát kőzetekben vagy foszforit formájában fordul elő, de ezek eloszlása egyenlőtlen. A természetes foszfor források kimerülése miatt a foszfor visszanyerés jelentősége nagymértékben megugrott a műtrágya használat következtében, hiszen a kitermelt mennyiséget majdnem teljes egészében erre a célra használják fel [29]. A foszfornak az ásványi kőzeteit leszámítva még a felszíni vizekben is megtalálható, mint szennyező anyag. A nagy mennyiségű kibocsátása elősegíti az algák és úszónövények elszaporodását [30]. A foszfor hiány egy megoldása lehet, ha a szennyvízből, illetve a víztisztítás során visszanyerjük. Az 1. táblázatban néhány jellemző ipari szennyvíz foszfor-tartalmát tüntettem fel

1 táblázat: Az egyes iparágak szennyvizének a foszfor tartalom [31]

Iparág	Foszfor koncentráció (mg/l)
Oliva malom	64-350
Borászat	35-77
Sertés tenyészet	194-780
Tejipari	12-266
Papíripar	0,5-2,4
Mosószeripar	10-12

3. Célkitűzések

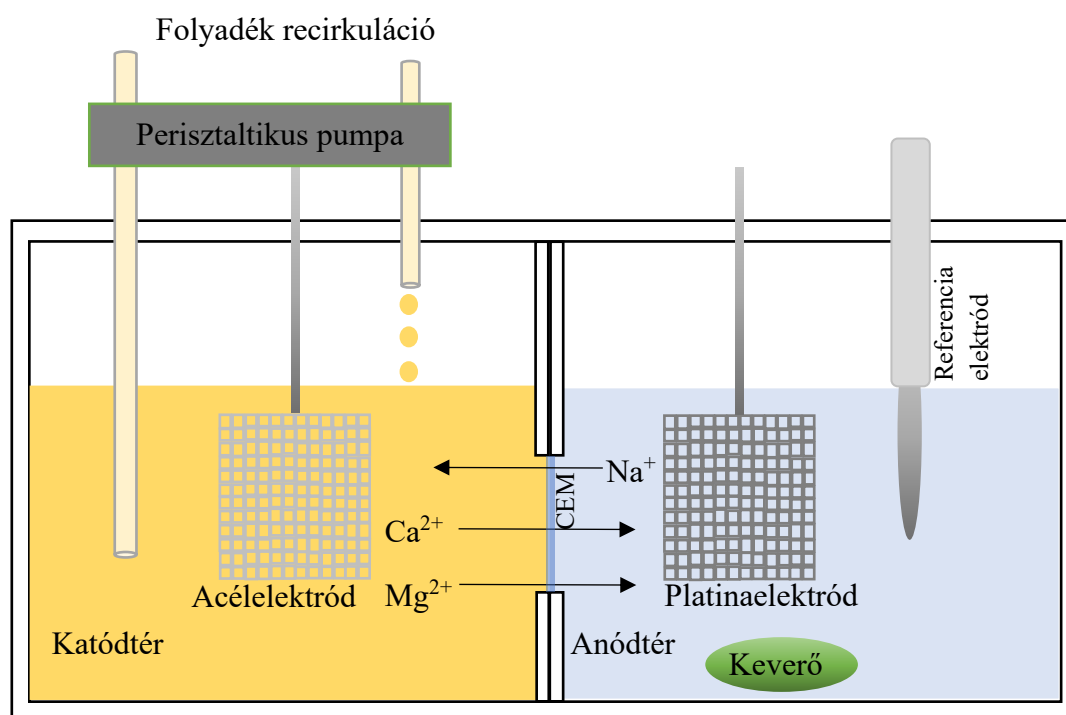
A munkám során meghatározom egy abiotikus elektrolízis- és egy mikrobiális elektrolízis cella közötti főbb különbségeket egy szintetikus karbamid és foszfátion tartalmú oldat (szintetikus vizelet) elektrokémiai pH növelése és stabilizálása során. Vizsgálom az egyes cellák hatásfokát és jellemző elektrokémiai paramétereit, az ionvándorlás mértékét, valamint a kezelt katolitokban lévő karbamid stabilitását meghatározott idő alatt.

4. Anyagok és módszerek

4.1 Rendszerek felépítése és működése

4.1.1 Elektrolízis cella (EC)

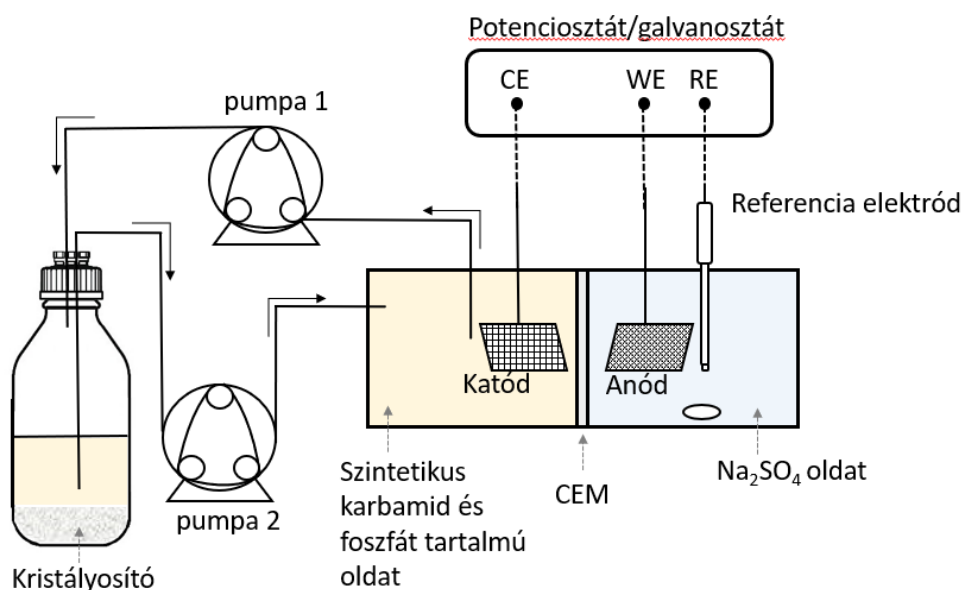
Az elektrokémiai mérésekhez egy politejsavból, 3D nyomtatással készített cellát alkalmaztam. Ezt a reaktort egy kationcserélő membrán segítségével két részre osztottam a 4. ábrán látható séma szerint.



4 ábra: Alkalmazott elektrolízis cella vázlata

A cella katódterébe egy szintetikus karbamid és foszfátion tartalmú oldatot helyeztem, aminek az összetétele a 4.5-ös fejezetben található. Ennek a cellának az elektródja egy rozsdamentes acélból és titán szálból készített elektród ($A = \sim 9 \text{ cm}^2$). Az anódtérbe egy 0,2 M-os Na_2SO_4 oldatot töltöttem, továbbá ennek a cellának az elektródja egy platinaháló-elektrod (BAS 002250, Japán) volt, aminek a felülete $A = \sim 8,75 \text{ cm}^2$. Az anódtérben a platina elektród mellett elhelyeztem egy referenciaelektrodot is, amely egy 3 mol/l KCl oldattal töltött Ag/AgCl referencia elektród (SE11, Meinsberg Sensortechnik GmbH) volt. A két félcella közé, aktiválást követően egy kationcserélő membránt helyeztem (Fumasep FKE, kereskedelmi forgalomban kapható).

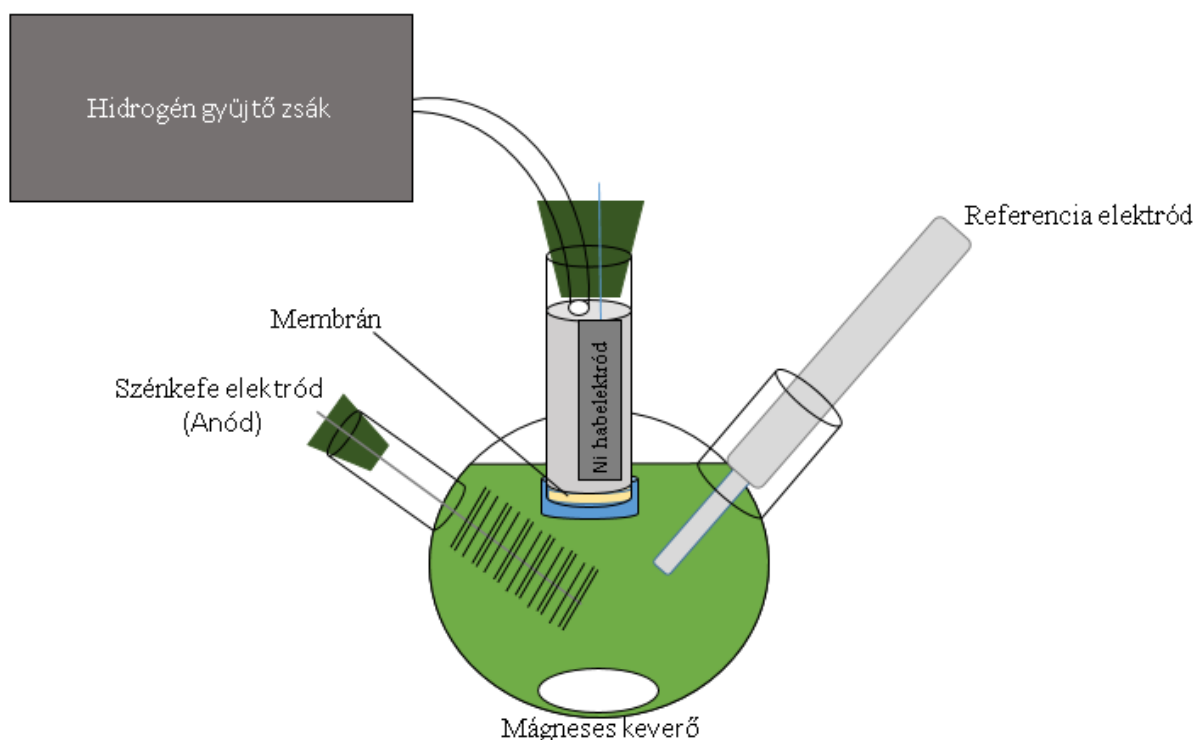
Alapvetően mindkét félcella hasznos térfogata 200 ml. Az anolit térfogata 200 ml volt, míg a 350 ml össztérfogatú katolit az elektrokémiai cella és egy külső recirkulációs edény között 200 ml – 150 ml arányban került elosztásra. A teljes térfogat áramoltatására egy perisztaltikus pumpát alkalmaztam (5. ábra). A recirkulációs edényre azért volt szükség, hogy az elektrokémiai folyamatok során keletkező csapadékot az elektródtérből eltávolítsam és tároljam.



5 ábra: A mérési rendszer sematikus ábrája.

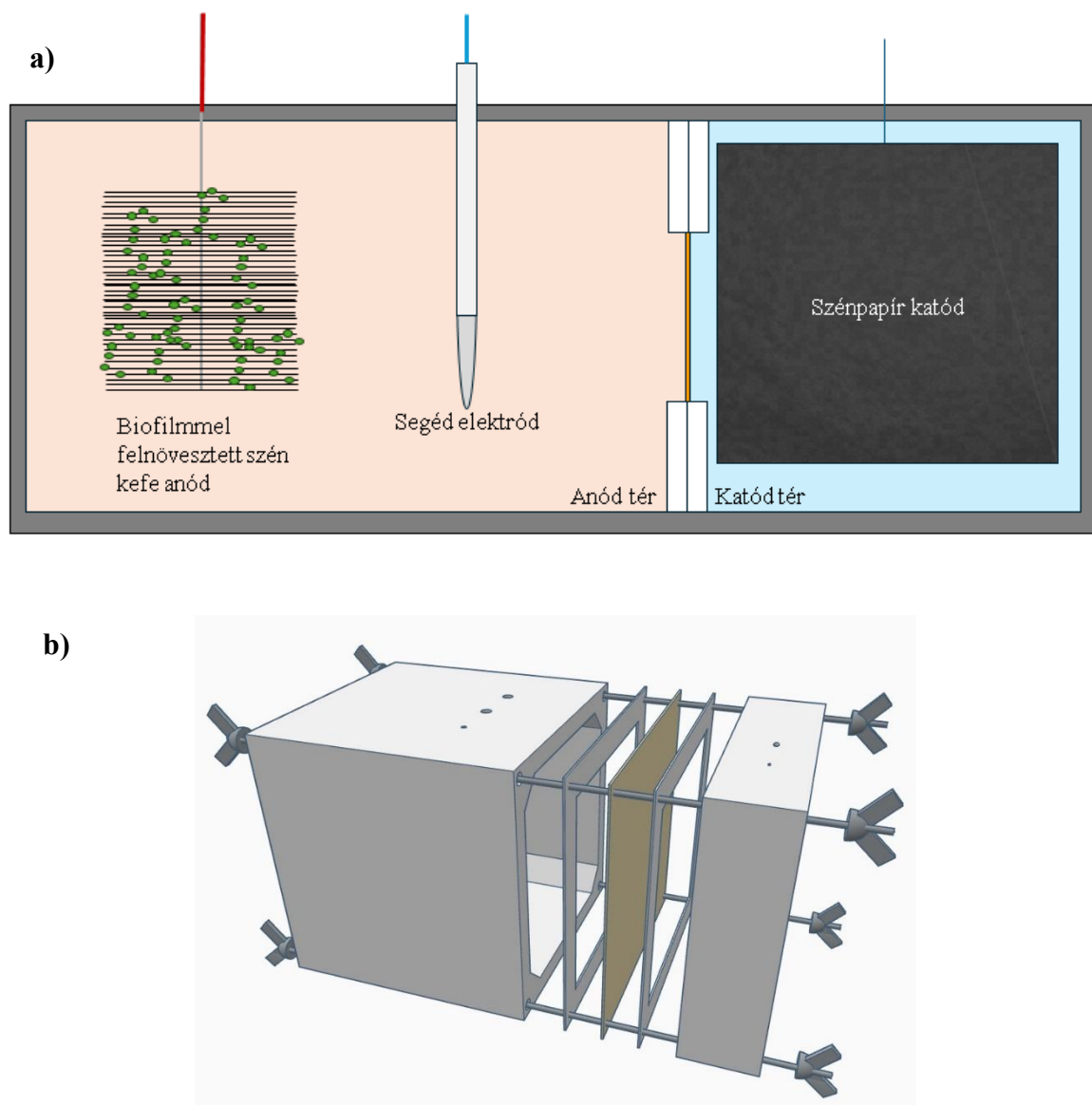
4.1.2 Mikrobiális elektrolízis cella (MEC)

A MEC kísérletek során két különböző reaktortípust is alkalmaztam. Elsőként egy módosított belső katódterű gömblombik rendszer került adaptálásra irodalmi források alapján [32]. E rendszer esetén az anódtér hasznos térfogata 250 ml, míg a katódtéré mindössze 14 ml, így a két cellatér aránya közel 1:18. A két cellatér egy nafion 115 protoncserélő membránnal választottam el. Az elektródok közül az anód ebben az esetben egy szénkefe elektród volt, míg a katódot nikkelhabból készítettem el. Az exoelektrogén mikroorganizmusokat az irodalmi protokoll ([32]) alapján a mérések előtt felneveltem. Mivel itt a katolitis térfogata alacsony volt, így a különböző mérésekhez a cellatér összekötöttem egy perisztaltikus pumpán keresztül egy külső edénnyel, így létre hozva 21 és 28 ml katolitis térfogatokat. Mérések között a katódtérbe 50 mM-os foszfát pufferoldatot töltöttem, majd mérések előtt kicseréltem az oldatot, a karbamidot és foszfátot tartalmazó oldatra, továbbá minden mérés előtt acetát adagolással 5 mM-os acetát koncentrációt biztosítottam az anolitisban.



6. ábra: Gömblombik reaktor sematikus ábrája

A MEC kísérleteim másik részben egy 3D nyomtatással, politejsav (PLA) felhasználásával készült rendszert alkalmaztam. A nyomtatott rendszer esetén a két félcellát szintén Fumasep FKE kationcserélő membránnal szeparáltam. Az anódtérben található exoelektrogén mikroorganizmusokat tartalmazó, 160 ml térfogatú inokuláló iszap, került, míg a katódtérbe 40 ml szintetikus karbamid- és foszfát-tartalmú oldat (szintetikus vizelet, 4:1 térfogatarány). Az anódtérben található egy szénkefe elektród, amelyen a mikroorganizmusok által alkotott biofilm megtalálható, valamint ebben a térben található meg az előző rendszerek esetén is alkalmazott referencia elektród. A katódtérben az elektród egy platinázott szénpapírból és titán szálból készített elektród ($A \sim 25 \text{ cm}^2$).



7.ábra: 3D nyomtatott MEC sematikus ábrája (a) és felépítése (b)

Mindkét reaktortípus esetén akkor tekintettük az adaptációs fázist lezártnak, mikor az előzetesen anaerobizált anolitserek és acetát betáplálások hatására reprodukálható és stabil áramtermelés valósult meg a cellákban.

4.2 Elektrokémiai mérések

A kronopotenciometriás méréseket az EC esetén alkalmaztam az állandó áramsűrűség mellett végzett kísérletek során. Ekkor a rendszert összeszereltem a 6.ábra alapján, majd egy PalmSens3 potenciosztát (PalmSens) és a PSTrace szoftver segítségével szabályoztam az áramsűrűség (50, 60 és 75 A/m²). A $j = 100 \text{ A/m}^2$ esetén azonban (a PalmSens3 mérési korlátai miatt) egy másik, Ivium Vertex.one potenciosztátot (IVIUM Technology) alkalmaztam. Az áramsűrűség számításánál a membrán felületére vonatkoztattam az áramerősség értékeket.

Kronoamperometriás módszert használtam a MEC mérésekhez az állandó anódpotenciál fenntartására. Az előzőhöz hasonló rendszer-összeállítás után a PSTrace programon belül beállítottam a paramétereket (0.2 V vs. Ag/AgCl anódpotenciál, 60 s-os átlagolási idő), majd elindítottam a folyamatot. A mért áramerősséget szintén a membrán felületére vonatkoztattam.

4.3 pH és vezetőképesség nyomonkövetése

A pH (PCE-228 pH meter, PCE Instruments, Meschede, Németország) és vezetőképesség (WTW Cond3110, Xylem-WTW, Burlington, MA, USA) méréshez a megfelelő szenzorokkal közvetlenül követtem nyomon a paraméterek időbeli változását. Az EC esetén az anolit és a katolit értékeit 30 percenként jegyeztem fel, valamint akkor zártam le ezt a szakaszt, amikor a pH érték elérte a 11,5 pH célértéket. Ezzel szemben a MEC esetén az adatpontokat óránként vettem fel (várhatóan lassabb pH emelkedés az alacsony áramsűrűség miatt). Ezen túl az oldatok közül az első és utolsó pontot leszámítva csak a katolit tulajdonságait követtem nyomon (az anaerob anódtér érzékeny a gyakori mintázásra, illetve az annak során előforduló oxigén bejutásra). A MEC szakaszos áramtermelésének köszönhetően a pH-változást a maximális áramsűrűség közelében eltöltött műveleti idő alatt vizsgáltam.

4.4 Karbamid permeabilitás vizsgálata

Az elektrokémiai mérések során felmerült a kérdés, hogy a karbamid képes-e átjutni a kationcserélő membránon. Ehhez az abiotikus cellát felhasználva, a méréshez felhasznált membránt (amelynek felülete 4 cm^2) elhelyeztem úgy, hogy az egyik félcellában a szintetikus oldat, míg a másikban desztillált víz volt. Ebben az esetben a rendszeren nem folyt áram, kizárólag diffúziós cellaként üzemelt. Meghatározott időnként a desztillált vizet tartalmazó félcellából mintát vettem, majd $\lambda=440\text{ nm}$ -en megmértem az abszorbanciáját. A többi méréssel ellentétben itt nem hígítottam a mintákat.

4.5 Kísérleti oldatok

A mérések elvégzéséhez a következő oldatokra lesz szükségem: szintetikus vizelet (karbamid és foszfátion tartalmú oldat), 0,2 M-os nátrium-szulfát oldat, MEC anolit, 50 mM-os foszfát puffer, valamint reagens oldat a karbamid meghatározáshoz.

Szintetikus vizelet (karbamid és foszfátion tartalmú oldat):

- 1,5 g/l karbamid ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)
- 0,2308 g/l KCl
- 0,1756 g/l NaCl
- 0,1256 g/l NH_4Cl
- 0,3855 g/l $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$
- 0,0720 g/l $2\text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ (trinátrium-citrát)
- 0,0747 g/l NaH_2PO_4
- 0,724 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$
- 0,048 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$
- 0,072 g/l $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$
- 1000 ml desztilláltvíz

Foszfát puffer (500 ml esetén):

- 2,6825 g/l K_2HPO_4
- 1,3065 g/l KH_2PO_4

- 1,425 g/l NaCl

A MEC anolit annyiban különbözik a foszfát puffertől, hogy az oldathoz hozzá kell még adni 2,5 ml *Geobacter* nyomelem oldatot, valamint 1,25 ml *Geobacter* vitamin oldatot (DSMZ 579).

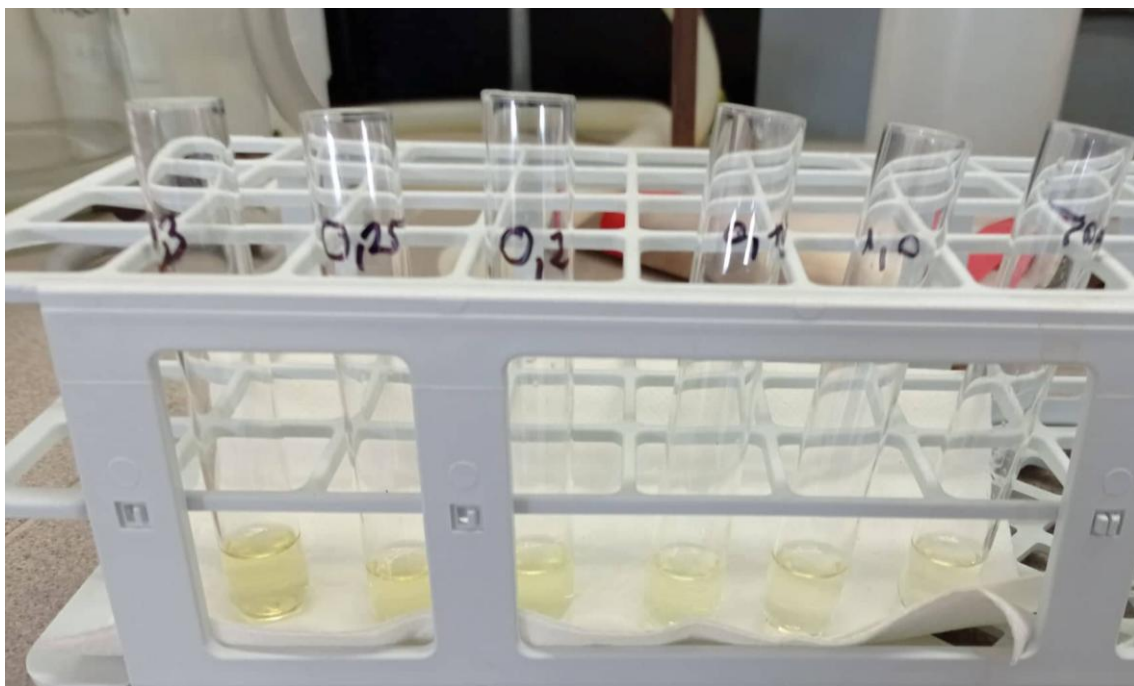
- Reagens oldat a fotometriás méréshez (25 ml esetén):
- 2 ml cc HCl oldat (37%-os)
- 23 ml abszolút -etanol
- 0,368 g 4-(dimetilamino)benzaldehyd

A karbamidkoncentráció meghatározáshoz az oldatot a reagenssel 10 percig reagáltattam, majd egy kalibrációs sor segítségével 440 nm-en megmértem az oldat abszorbanciáját, és a kalibrációs sor segítségével meghatároztam az oldat karbamid tartalmát.

4.6 Stabilitás-vizsgálat nyomonkövetése spektrofotometriás módszerrel

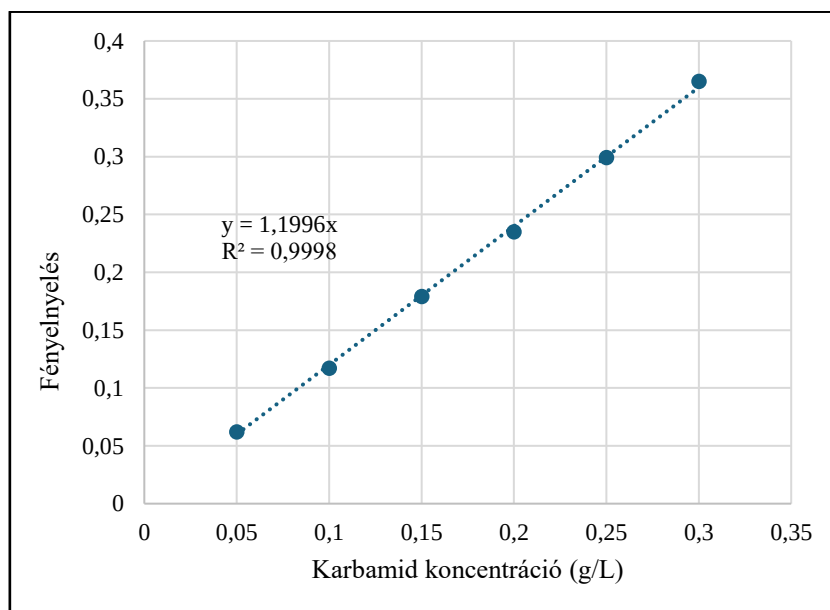
Mind az EC, mind a MEC mérések lefutása után a kezdeti, valamint a kezelt (pH növelt) oldatokból mintákat vettem egy-egy centrifuga csőbe. A minták egy részét hűtőszekrénybe helyeztem (4 °C), egy részét laborhőmérsékleten tároltam (21-25 °C), majd hetente többször megmértem az oldatok abszorbanciáját, ezzel meghatározva az aktuális karbamid koncentrációt.

A karbamidnak $\lambda = 440$ nm-es tartományon a legnagyobb a fényelnyelése. A meghatározáshoz használat reagens oldattal hígítás után 1:1 arányban elkeverve az oldat abszorbanciája meghatározható. A méréshez egy Hach Lange DR 3900 spektrofotométert használtam. A reagenst oldat alkoholtartalma miatt minden héten újra kalibráltam az oldat pontosságát. A.8 ábrán látható, hogy a reagens a karbamiddal színreakcióba lép, amelynek az intenzitása a karbamid koncentrációtól függ. Minél nagyobb a koncentráció, az oldata annál élénkebb sárga lesz.



8. ábra: Kalibráló sor karbamid koncentráció meghatározásához

Az eredmények kiértékelésénél fontos szerepet játszanak az adott reagenshez tartozó kalibrációk, és az azokhoz tartozó illesztések és mérési tartományok. A kalibráló pontokra illesztett egyenes egyenletébe (9. ábra) helyettesítve az adott mérési eredményeket visszaszámolható, hogy mekkora volt az oldatok eredeti karbamid koncentrációja.



9. ábra: Egyenes illesztése a kalibráló pontokra

4.7 Ionkromatográfiás mérések

Az ionkromatográfiás méréseket (az egyetemen belüli együttműködés keretében) Methrom 882 Compact IC plus – Anion készülékkel végeztük, amely anionok és poláris vegyületek szupresszióval történő meghatározására alkalmas. A rendszer egy soros kétdugattyús szivattyúval rendelkezik, amely stabil eluens-áramlást biztosít, és optimalizált szivattyúfejeinek köszönhetően széles áramlási tartományban (0,001–20 mL/min) működik. A minták injektálását precíziós injektáló szelep végezte, amely különböző térfogatok (1,5–1000 μ L) injektálását teszi lehetővé. Az injektálás után a minta először egy védőoszlopon haladt át, majd a Metrosep A Supp 10 - 250/4.0 elválasztó oszlopra jutott. Ez az elválasztó oszlop nagy kapacitású polisztirol-divinilbenzol kopolimert tartalmaz, amely alkalmas nagy ionerősségű, összetett minták elválasztására, és lehetővé teszi különböző koncentrációjú komponensek pontos szeparációját.

A detektálást vezetőképességi detektorral végeztük, amely a legkorszerűbb digitális jelfeldolgozási technológiával biztosítja a nagy pontosságú adatgyűjtést és jelfeldolgozást, miközben kiváló hőmérséklet-stabilitást nyújt, amely hozzájárul a reprodukálhatóság javításához.

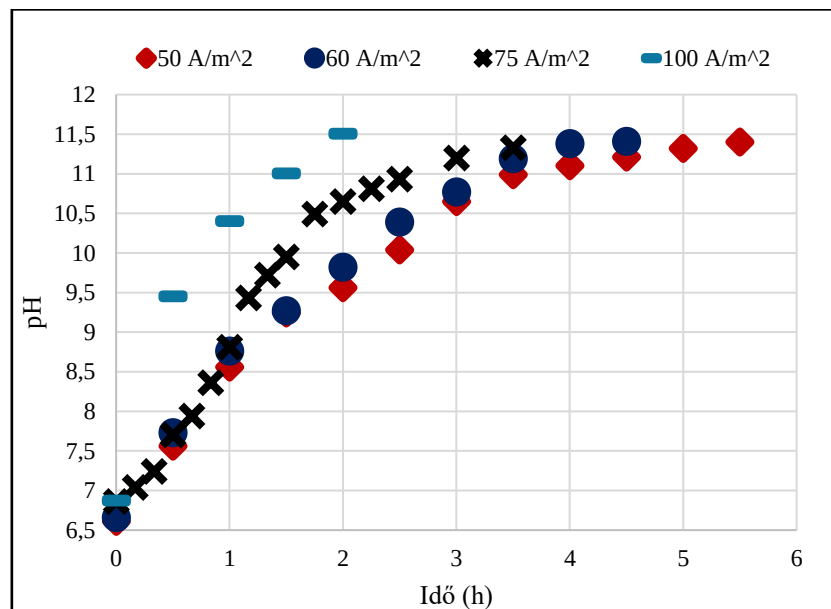
A mérések során a fluorid-, bromid-, klorid-, nitrit-, nitrát-, foszfát- és szulfácionok meghatározása 5 mmol/L Na_2CO_3 – 5 mmol/L NaHCO_3 eluens alkalmazásával történt, 1 ml/min áramlási sebesség, 45°C-os hőmérséklet és 14,26 MPa nyomás mellett. A mintainjektálás térfogata 20 μ L volt. A minták előkészítéséhez használt hígítás MilliQ ultratiszta vízzel történt, majd a mintákat 0,22 μ m-es szűrőn szűrtük, mielőtt a rendszerbe juttattuk. Az elemzéshez használt vegyszerek és szűrők a VWR International Kft.-től származtak.

5. Eredmények és értékelésük

5.1 Abiotikus elektrolízis cella (EC)

5.1.1 pH növekedés az abiotikus EC-ban

Az abiotikus elektrolízis cellában a kronopotenciometriás mérések keretein belül állandó áramsűrűség ($j=50, 60, 75$ és 100 A/m^2) mellett növeltem meg a katódtérben elhelyezkedő szintetikus vizelet pH-ját. A kísérlet során nyomon követtem, hogy a pH és a vezetőképesség az idő függvényében hogyan változtak, milyen elektrokémiai folyamatok játszódtak le.



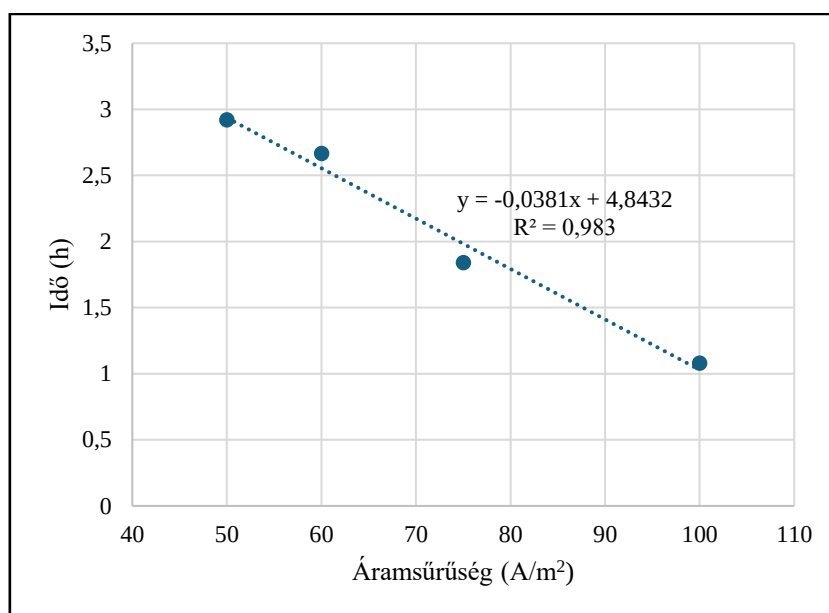
10. ábra: pH növekedés időbeli alakulása különböző áramsűrűségek mellett

Az ábrán látható, hogy $j = 50 \text{ A/m}^2$ esetén, 5,5 óra elteltével a karbamid oldat pH még nem érte el a 11,5-ös cél értéket. Az áramsűrűség növekedésével a pH növekedés is egyre gyorsabban játszódik le. Az áramsűrűség növekedésével a pH célérték eléréséhez szükséges idő folyamatosan csökken, mely a $j=100 \text{ A/m}^2$ esetén volt a legalacsonyabb. Ezen az áramsűrűség értéken elegendő volt 2 óra ahhoz, hogy a cél- pH értéket elérje az oldat.

A pH növelés során azt tapasztaltam, hogy a katolit oldatban 10,4 és 10,8-as pH tartomány között megjelenik egy fehérszínű, pelyhes csapadék. Ezt a csapadékot a korábbiakban

azonosítottuk, amelyben kiderült, hogy ez egy magnéziumot is tartalmazó, amorf Ca-foszfát csapadék, továbbá, hogy a foszfát-visszanyerés a szimulált vizeletből meghaladta a 80 %-ot [33].

A pH-idő grafikonok lefutásából meghatároztam, hogy az egyes alkalmazott áramsűrűségek mellett mennyi időre volt szükség a 11-es pH-érték eléréséhez (ami irodalom által javasolt minimum pH-érték az ureáz inhibíciójához), mely az alább látható trendet mutatta (11.ábra).



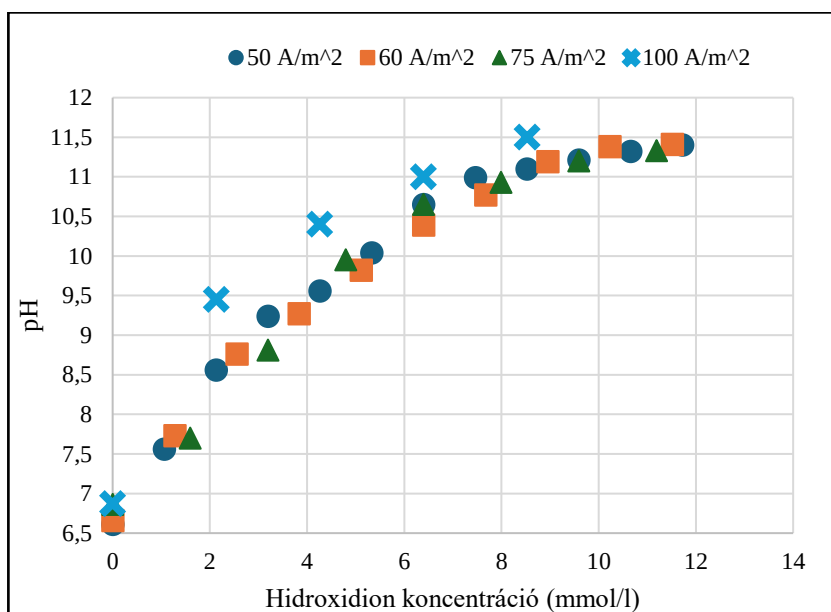
11. ábra: A 11-es katolit pH eléréséhez szükséges műveleti idő alakulása az áramsűrűség függvényében

Látható, hogy az áramsűrűség és a pH-célérték eléréséhez szükséges időtartam között a vizsgált tartományban lineáris kapcsolat áll fenn, valamint az egyenes meredeksége alapján elmondható, hogy ebben a tartományban a kétszeres áramsűrűség érték növekedés estén harmad annyi időre volt szükség a kívánt pH eléréséhez. Így ebben a tartományban előnyösebb lehet magasabb áramsűrűségeket alkalmazni. Eredményes lehet 100 A/m²-nél magasabb áramsűrűség értékekkel is vizsgálatokat végezni, keresve azt a felső j értéket, amely után az egyenesmeredeksége csökken, illetve nem függ az időtartam az áramsűrűség nagyságától.

A stabilizációs folyamat tovább elemezhető, ha meghatározzuk a pH növekedést biztosító hidroxidion koncentráció-szükségletmértékét ($\Delta[\text{OH}^-]$). Ehhez szükséges kitétel, hogy a rendszerre 100%-os Faraday hatékonyságot feltételezzünk. A $\Delta[\text{OH}^-]$ meghatározásához a következő egyenletet (10. egyenlet) használtam fel [33]:

$$\Delta\text{OH}^- = \frac{I \cdot t}{F \cdot V_K} \quad (10)$$

, ahol a „I” a rendszeren alkalmazott áramerősség, „F” a Faraday állandó és „V_K” a katolit térfogata. A $\Delta[\text{OH}^-]$ értékeket az egyes mérési pontokra meghatározva, valamint ezek függvényében ábrázolva a hozzájuk tartozó pH-értékek, az eredményeket a 12 ábra mutatja.



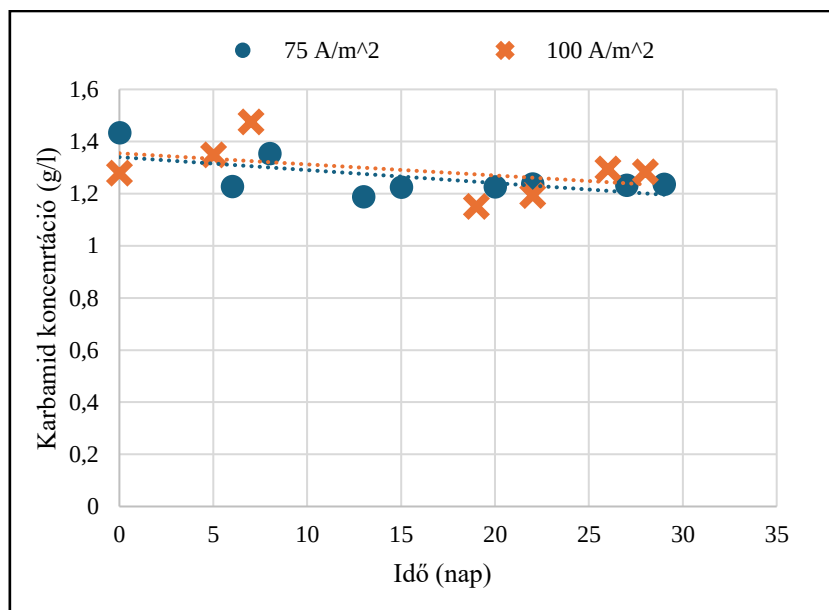
12. ábra: pH növekedés az elektrokémiai folyamatok során keletkezett hidroxidion koncentrációjának függvényében

Az ábrán látható, hogy a $j = 50$; 60 , illetve 75 A/m^2 -es áramsűrűség görbék között nincsen jelentős különbség, míg a $j = 100 \text{ A/m}^2$ hatására a pH növekedéshez kisebb mennyiségű $\Delta[\text{OH}^-]$ -ra volt szükség a kísérlet során. Például a 11-es pH eléréséhez $j = 50 \text{ A/m}^2$ esetén $7,46 \text{ mmol/l}$ hidroxidionra volt szükség, míg $j = 100 \text{ A/m}^2$ esetén elegendő volt $6,40 \text{ mmol/l}$. A vizsgálatok során kiderült, hogy a stabilizációs folyamat során az egyik legfontosabb tényező az idő, így fontos, hogy a pH növekedés folyamata minél gyorsabban végbemenjen, így kkerülhető el a

karbamid bomlása, valamint membránon keresztüli átjutása. Ebből következik, hogy célszerű magasabb áramsűrűség értéket alkalmazni az elektrokémiai karbamid-stabilizáció során.

5.1.2 Karbamid stabilitás-vizsgálat

Az előzőek során megállapítottam, hogy a magasabb áramsűrűség kedvezőbb az elektrokémiai folyamat élvégzéséhez, ezért a stabilitás-vizsgálatot csak a két legmagasabb áramsűrűség mellett kezelt mintával végeztem el. A stabilitás-vizsgálathoz a pH-növelt oldatokból vettem 3 párhuzamos mintát egy-egy zárható mintatartócsőbe, majd azokat fénytől elzárt helyen tároltam, laboratóriumi hőmérsékleten. A mintákat a mérés előtt összeráztam, majd 100 µl-t vettem belőlük, amelyet 10x-re hígítottam desztilláltvízzel. Az így kapott oldatot 1:1 arányban összekevertem a reagensoldattal és 10 perces reakcióidőt biztosítottam. A 10 perc leforgása alatt a homogenitást biztosítottam, majd a reakcióidő lejártával megmértem az oldatok abszorbanciáját $\lambda = 440$ nm-en.



13. ábra: EC-ban pH növelt oldatok karbamid koncentráció változása (~20-25 °C)

A 13. ábra bemutatja, hogy a karbamid koncentrációja hogyan változott az egy hónap leforgása alatt. Mind a kettő esetben elmondható, hogy a kiindulási koncentráció jelentős

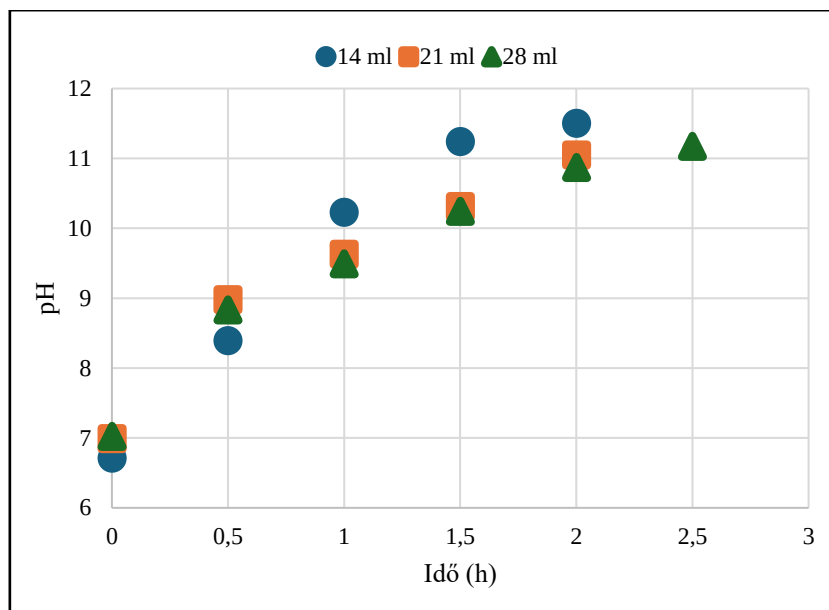
hányada megmaradt. Amennyiben a mérési pontokra trend vonalat illesztünk látható, hogy a két egyenes közel párhuzamos, így jelentős különbség a két oldat stabilitása között nincs. Megjegyzendő, hogy más típusú (pl. anioncserélő membránnal ellátott) rendszerrel végzett kísérlet során pH növelt oldat 10 hónap tárolás után mért karbamid koncentrációja mindössze kevesebb, mint 20%-kal csökkent, így kijelenthető, hogy a stabilizáció sikeres, az oldatok hosszas tárolás után is jelentős karbamid mennyiséggel rendelkeznek.

5.2 Mikrobiális elektrolízis cellákkal (MEC) végzett kísérletek

5.2.1 Gömblombik reaktorban végzett vizsgálatok

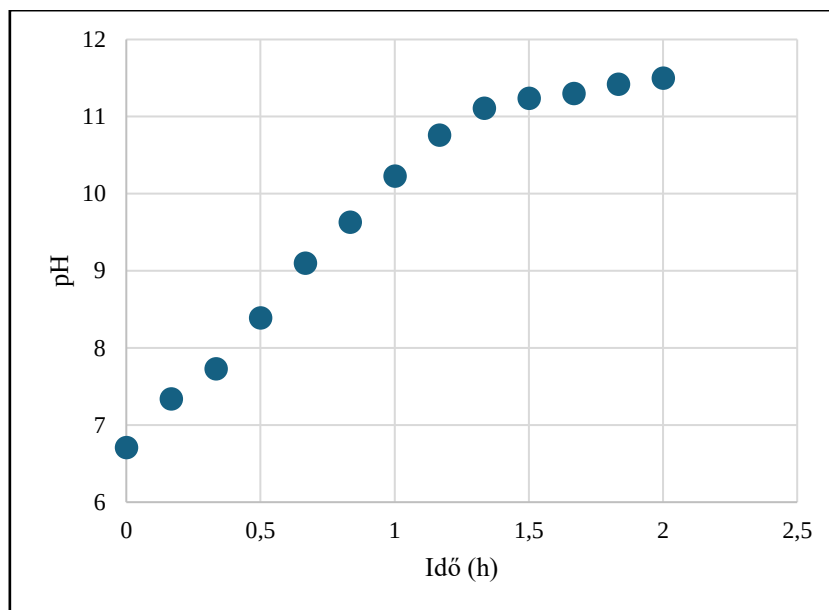
A MEC kísérletek során kronoamperometriás mérések keretein belül vizsgáltam, hogy egy bioelektrokémiai rendszer abiotikus térrészében elektrolitként (katolit) használva a szintetikus vizeletet, elérhető-e hatékony (bio)elektrokémiai karbamid-stabilizáció. Ehhez elsőként egy módosított belső katódteres gömblombik reaktort használtam, amelynek az anódterében helyezkedik el a biofilmmel borított anód, míg a katódterében a karbamid és foszfát tartalmú oldat.

A katolit térfogatát változtattam a mérések során, így kialakítva 14; 21 és 28 ml-es hasznos térfogatot a cellában. Mindegyik esetben fontos lépés volt, hogy közvetlenül a mérés előtt kellően magas áramsűrűséget kellett biztosítani a cellákban acetát szubsztrát adagolással. A pH-növelési kísérletek lefutása MEC-ben a következőképp alakult (14. ábra).



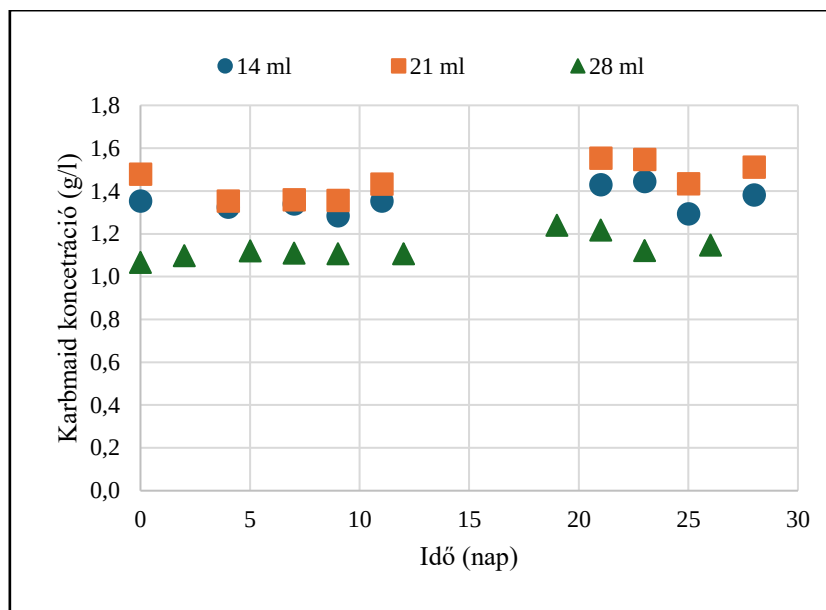
14. ábra: pH növekedés folyamata a gömblombik MEC cellában

A mérések során azt tapasztaltam, hogy a várakozásoknak megfelelően a kisebb katolit térfogat esetén a folyamat gyorsabban megy végbe, mint a nagyobb térfogatok esetén. Továbbá látható, hogy a 14 ml-es mérés során a kezdeti szakaszban (első 1 órában) a pH növekedés valamivel lassabb volt, mint a másik két esetben, ugyanakkor a 21 és 28 ml katolit térfogatoknál a későbbi szakaszban (1 órát követően) kifejezettebb csökkenés következett be a pH-növekedés sebességében. Ennek vizsgálatára elvégeztem egy további mérést, mely során a katolit pH-változását gyakoribb (10 perces) mintavételezés mellett követtem (15 ábra).



15. ábra: 14 ml-es katolit pH növekedési folyamata a gömblombik reaktorban

A 15. ábrán látható, hogy a pH-növekedés közel a célérték eléréséig kvázi lineáris. A stabilitás vizsgálatához az előzőekben bemutatott módszert követve végeztem el a méréseket, jelen esetben a mintákat hűtve tárolva ($\sim 4^{\circ}\text{C}$ -on). A 16. ábrán látható, hogy a három esetben, a pH növelés hatására, 1 hónap alatt a karbamid jelentős mennyisége megmaradt. A 28 ml-es minta esetén a vártnál alacsonyabb koncentráción stabilizálódott az oldat. Ezt a csökkenést többek között az is okozhatta, hogy a karbamid képes átdiffundálni a két elektródteret elválasztó membránon.



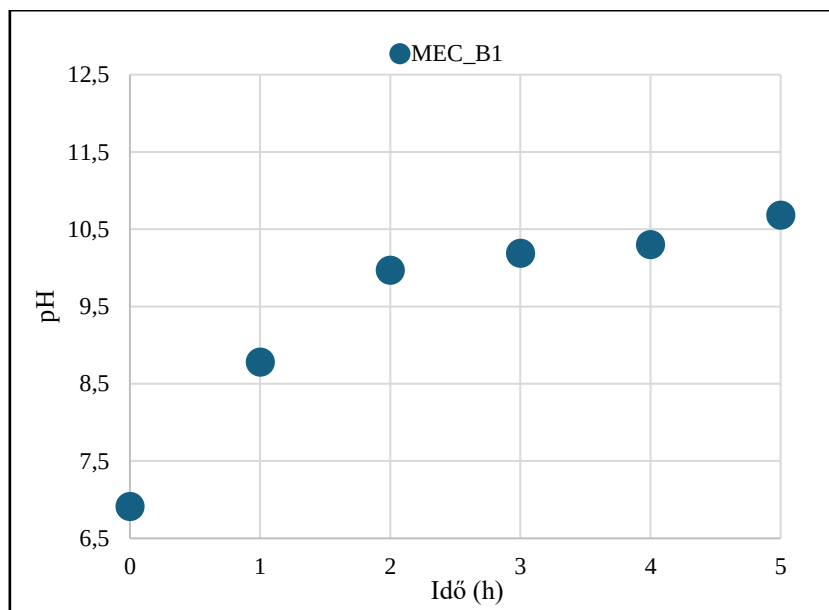
16. ábra: Gömbreaktorban pH növelt oldatok karbamid koncentráció változása egy hónapon keresztül

A mérések során kiderült, hogy ez a módosított belső katódteres gömblombik reaktor nagy belső ellenállással rendelkezik, ami csökkentheti a folyamat hatékonyságát. A hatékonyság növelése érdekében egy korábban bioelektrokémiai sótalánításra használt 3D nyomtatással, politejsavból (PLA) készített cellával is elvégeztem a vizsgálatokat.

5.2.2 3D nyomtatott cellás vizsgálatok

5.2.2.1 pH növekedés a 3D nyomtatással készült MEC-ban

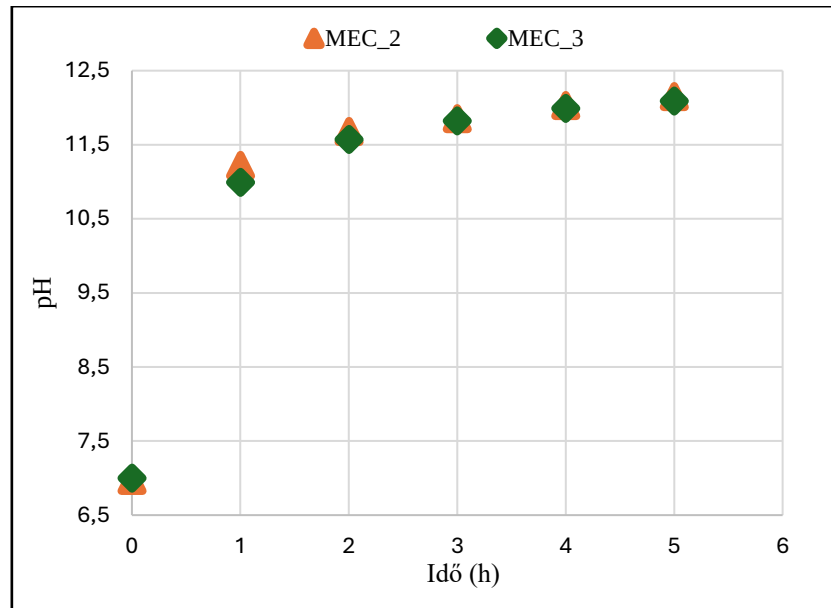
A 3D nyomtatott cella esetén minden esetben 40 ml katolit térfogattal dolgoztam. Az elvégzett mérések közötti különbség annyi volt, hogy a MEC_B1 (első betáplálás) esetén a mérést 4 nappal az anolit oldat cseréje után végeztem el, míg a MEC_B2 (második betáplálás) és MEC_B3 (harmadik betáplálás) esetén a cserét követő napon (a maximális bioelektrokémiai áramtermelés szakaszában célszerű végezni a kísérleteket). A mérések során a pH-t óránként jegyeztem fel, hogy az anaerob anódteret minél kisebb mennyiségű külsőleg bevitt oxigénnel szennyezzem.



17. ábra: Első betáplálást követő pH növelési vizsgálat

Az 17. ábrán látható, hogy a folyamat a gyors kezdést követően a 3. óra után jelentősen lelassult. Az alacsony csúcsáramsűrűség ($j = 0,5 \text{ A/m}^2$) következtében az ábrán feltüntetett 5 óra alatt a katolit pH-ja nem érte el a kívánt 11,5-ös pH értéket. A mérési folyamatot tovább folytattuk további szubsztrát hozzáadagolása nélkül, de 24 óra elteltével a pH érték csak 11,3-re emelkedett (a csökkenő áramsűrűség miatt).

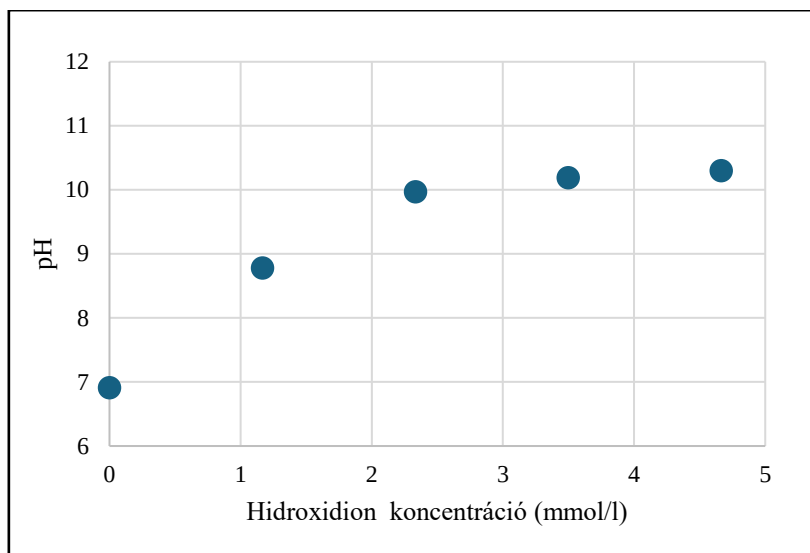
Ebben a mérésben a korábban meghatározott 11,5-ös pH célértéket 24 óra alatt sem értem el ($j = 0,5 \text{ A/m}^2$ csúcsáramsűrűség mellett).



18. ábra: pH növekedés folyamata a második és harmadik betáplálás következtében 3D nyomtatott MEC cellában

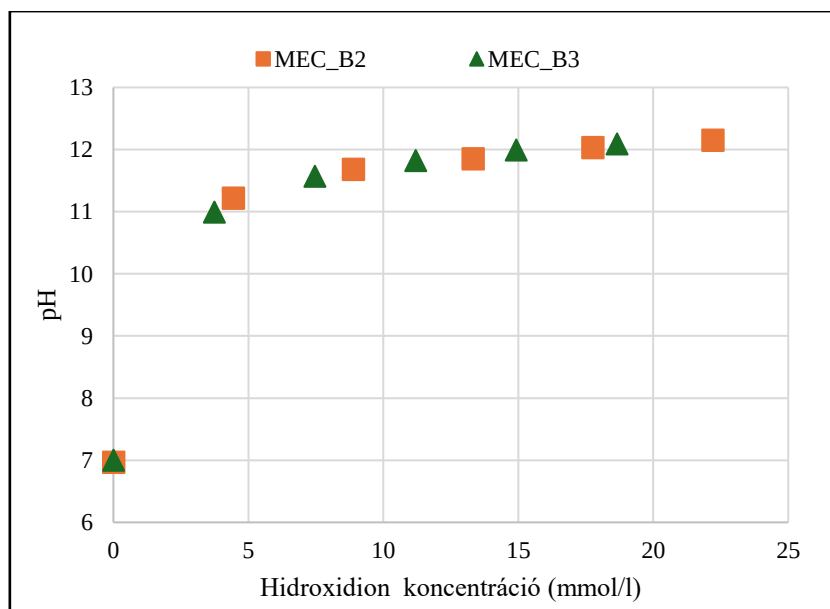
A második és harmadik esetben, amikor az anolit cseréje utáni másnap végeztem a vizsgálatot sokkal gyorsabban elértem a 11,5-ös pH értéket. A folyamat gyors lefolyása következtében a mérést nem állítottam meg 2 óra után, hanem további 3 órán keresztül folytattam a pH emelkedés nyomonkövetését. Az 18. ábrán látható, hogy a két mérés között az eltérés elenyésző. Amennyiben meghatározzuk a csúcsáramsűrűségüket (MEC_B2 esetén $j = 1,9 \text{ A/m}^2$, míg MEC_B3 során $j = 1,6 \text{ A/m}^2$), akkor látható, hogy az áramok közötti jelentős különbségből adódik, hogy az első esetben miért lassabb a pH növekedés folyamata. Az ionkromatográfiás mérések megmutatták, hogy a kiindulási foszfát mennyiség körülbelül 40-41 % eltávolítottuk (visszanyertük). A (10)-es egyenlet alapján, áramsűrűségek segítségével meghatározható, hogy az egyes esetekben mekkora mennyiségű $\Delta[\text{OH}^-]$ -ra van szükség a pH növekedéshez.

Eredmények és értékelésük



19. ábra: Első betáplálás során keletkező hidroxidion mennyiség hatása a pH növekedésre

Az 19. ábrán látható, hogy a 10 pH érték után a pH növekedés az alacsony áramsűrűség hatására lelassul. A következő 20. ábrán láthatjuk, hogy a további két mérés esetén kevesebb, mint 7, 46 mmol/l $\Delta[\text{OH}^-]$ elegendő volt a 11,5 –ös pH érték eléréséhez, de a MEC_B1 esetén 27, 98 mmol/l sem lett elegendő.

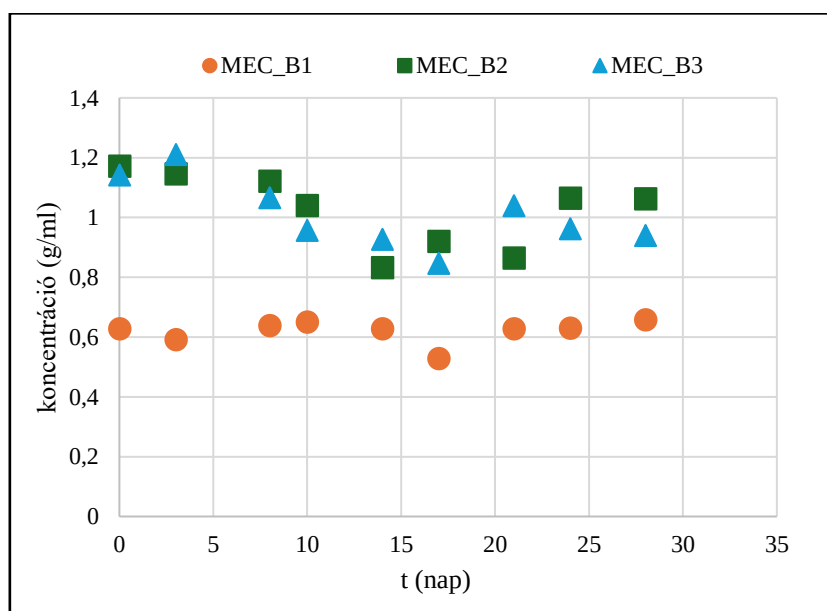


20. ábra: Második és harmadik betáplálás során keletkező hidroxidion mennyiség hatása a pH növekedésre

A 20. ábrán a két mérés görbéje között, a hasonló áramsűrűségek következtében ($j_{B2}=1,9$ A/m² és $j_{B3}=1,6$ A/m²), nincsen jelentős különbség. Amennyiben a mérési pontokra egy görbét illeszténénk látható lenne, hogy a pontok alakulása megegyezik. Továbbá látható az ábrán, hogy a 12-es pH érték eléréséhez a MEC_B3 esetén 13,9 mmol/l hidroxidionra volt szükség, míg a MEC_B2 esetén 15,9 mmol/l.

5.2.2.2 Karbamid stabilitás

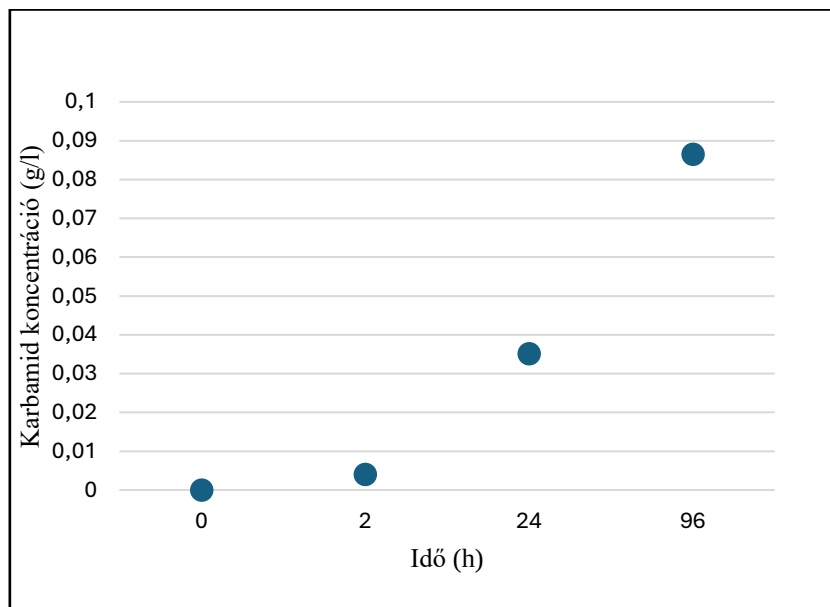
A 3D nyomtatott reaktorban mért mintákat 14. napig bezárólag hűtve (~4°C) tartottam, majd attól a naptól kezdve a mintákat laboratóriumi környezetben (~25-30°C) tartottam.



21. ábra: 3D nyomtatott cellával pH növelt minták karbamid stabilizációs vizsgálata

Látható a 21. ábrán, hogy a környezettől függetlenül a minták koncentrációja jelentős mennyiségben nem változott meg az egy hónap leforgása alatt. Az ábrán látható, hogy a MEC_B1 elektrokémiai mérés befejeztével a karbamid koncentráció a várt ~1,5 g/l helyett 0,63 g/l-re csökkent, valamint a másik két mérés esetén is csökkent a kezdeti 1,47 g/l-hez képest. A kezdeti vizsgálatok során feltételeztük, hogy a kationcserélő membrán a karbamidra nézve impermeábilis, de a jelentős csökkenés hatására ezt a feltevést leellenőriztem. Ehhez az abiotikus cellát felhasználva, a méréshez felhasznált membránt (amelynek felülete 4 cm²)

elhelyeztem úgy, hogy az egyik félcellában a szintetikus oldat, míg a másikban desztillált víz volt.

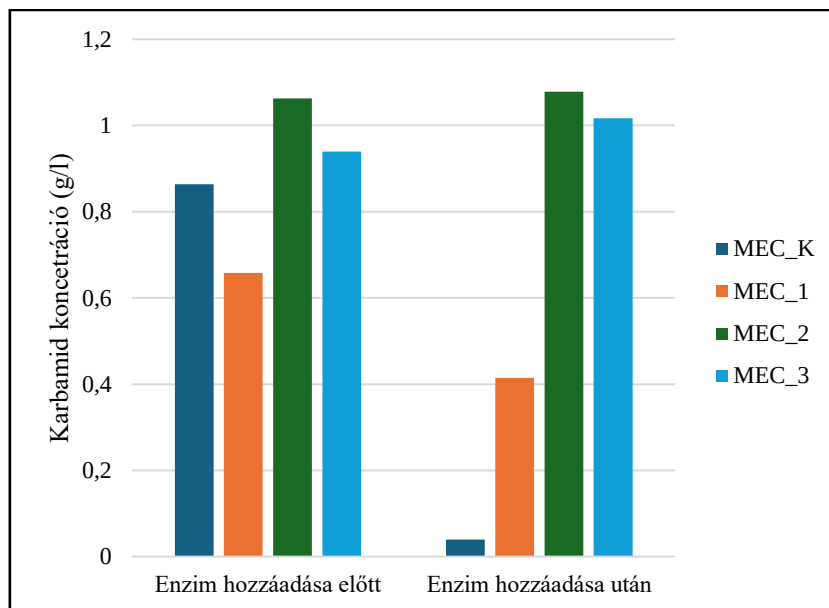


22. ábra: Membrán permeabilitási vizsgálat

A 22. ábrán látható, hogy a karbamid akceptor (desztilláltvíz) oldatban lassan, de megjelenik a karbamid. Feltételezve, hogy nem történt bomlás ez alatt a 96 óra alatt kiszámolható, hogy a kiindulási mennyiségnek $\sim 7,7\%$ -ka ment keresztül a membránon. Ez a mennyiség a méréseim jelentős részében nem számottevő, mert vagy kicsi volt a membrán felülete (4 cm^2) ahhoz, hogy ezzel számolni keljen, vagy nem tartózkodott az oldat annyi ideig a rendszerben, hogy jelentős változást eredményezzen. Azonban nem vizsgáltam, hogy milyen hatással van a permeabilitásra, ha a rendszeren elektromos áram folyik. A mérési eredményeim alapján azt mondanám, hogy ha van is hatása az áramnak erre a folyamatra, akkor az csak a nagyobb membrán felület mellett, vagy nagyobb áramsűrűség esetén jelentős, ugyanis az EC mérések esetén minimális a koncentráció különbség, míg MEC méréseknél, ahol a membrán felület $\sim 25 \text{ cm}^2$ volt, ott már 5 óra után tizedes értékű ($0,33 \text{ g/l}$) eltérés volt kimutatható.

A MEC minták esetén az egy hónap végeztével a mintatartócsövekbe Jack Beans Ureáz enzimet adagoltam. A következő ábrán láthatóak a három MEC vizsgálat során pH növelt oldatok utolsó (28.) napon mért, valamint az egy óra enzimes reakció után mért karbamid

koncentrációk. Összehasonlításképpen az ábrán feltüntettem egy nem kezelt minta koncentráció változását is az enzim hatására (23 ábra).



23. ábra: Enzim hatása az pH növelt oldatokra

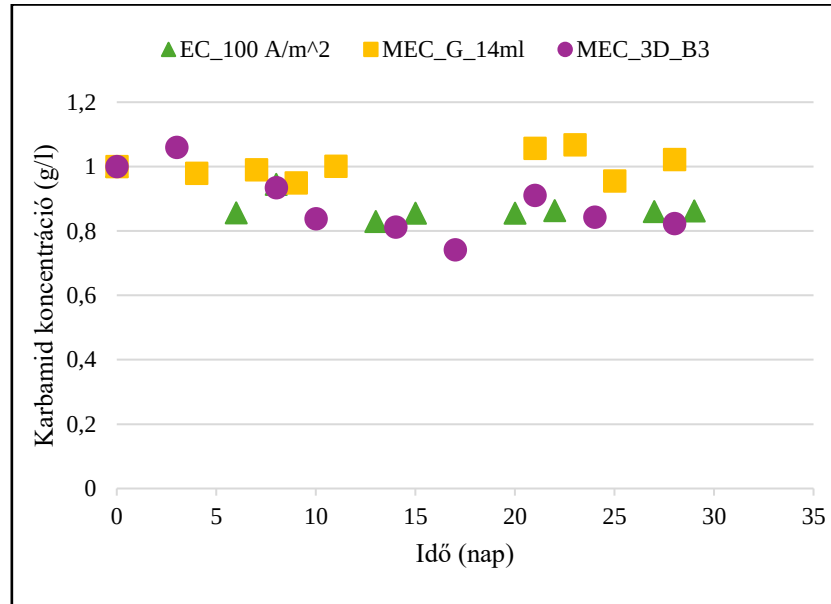
1 óra elteltével az oldatok közül a kiindulási, nem pH-növelt oldat (MEC_K) és a MEC_1 minták koncentrációja változott meg számottevően. Mivel a kiindulási mintát nem kezeltem, valamint a MEC_1 oldat pH-ja az egy hónap alatt lecsökkent 11,29-ről egészen 8-as pH körülire, ezért volt lehetséges, hogy a koncentráció lecsökkenjen az enzim hatására. Ezzel szemben a másik két minta, amelynek a pH-ja legalább 11-es volt, koncentrációja változatlan maradt, az enzim inhibeálódott.

5.3 Rendszerek összehasonlítása

A három rendszer összehasonlítása jelen esetben nem egyszerű. Az abiotikus rendszer esetén az anód-: katódfélcellák térfogat aránya 4:7-hez, míg a MEC-ek esetén az anódtér van nagyobb arányban.

A stabilitás-vizsgálathoz a szintetikus karbamid tartalmú oldatokból vettem mintákat, mind az EC-val, mind a MEC-val pH növelt oldatokból. Egy hónapon keresztül vizsgáltam, hogy az oldatok karbamid tartalma hogyan változik hűtve, laboratóriumi körülmények között,

valamint megvizsgáltam azt is, hogy milyen hatással lesz az oldatokra az, ha ureáz enzimet adok a mintákhoz.



24. ábra: Összesített stabilizációs folyamat ábra

Az 24. ábrán látható adatokat az összehasonlítás egyszerűsítése érdekében a kiindulási karbamid koncentrációra arányosítottam. Látható az ábrán, hogy a három cellakonfiguráció és működtetési mód segítségével kezelt oldatok stabilitása között nincsen számottevő különbség, mindegyik esetben az egy hónap befejeztével a kiindulási karbamid koncentráció több mint 80%-ka megmaradt.

A különböző szeparátorokkal felszerelt elektrokémiai rendszerekben ésszerű feltételezni, hogy a membrán befolyásolja a pH egyensúlyt a félcellák között, illetve az anolit és katolit ionösszetételét. A kialakuló pH eltolódás elkerülhetetlenül energiavesztéshez vezet a rendszerekben, amelyet a következő egyenlettel lehet megbecsülni (11. egyenlet).

$$E(\Delta pH) = \frac{RT}{F} \cdot \ln 10^{pH(K) - pH(A)} \quad (11)$$

, ahol „R” az egyetemes gázállandó, „T” hőmérséklet, „F” a Faraday állandó, „pH(K)” a katód-, míg „pH(A)” az anód pH-ja.

2. táblázat: pH eltolódás következtében fellépő energia veszteség (túlfeszültség) a rendszerekben

Mérési azonosító	pH eltolódás következtében fellépő energia veszteség [mV]
EC(50 A/m ²)	598,25
EC(60 A/m ²)	582,57
EC(75 A/m ²)	525,28
EC(100 A/m ²)	545,18
MEC_B1	322,65
MEC_B2	360,64
MEC_B3	340,74

A táblázat alapján kijelenthető, hogy a MEC esetén kisebb energia veszteség lép fel a mérési folyamatok során. Az EC esetén az látható, hogy az alacsonyabb áramsűrűség hatására ez a veszteség nagyobb, mint a magasabb áramsűrűség értékek esetén, ezzel szemben a MEC rendszernél viszont az ellenkezője igaz. A MEC_B1 esetén volt a legalacsonyabb ($j = 0,5 \text{ A/m}^2$) $E(\Delta\text{pH}) = 322,65 \text{ mV}$, míg a legmagasabb a MEC_B2 esetén volt ($E(\Delta\text{pH})=360,64\text{mV}$), ahol az áramsűrűség $j = 1,9 \text{ A/m}^2$.

A rendszerek továbbá összehasonlíthatók az ionos feszültségesés ($E(\text{ion})$) alapján.

$$E(\text{ion}) = j \cdot \left(\frac{d_A}{\kappa_A} + \frac{d_K}{\kappa_K} \right) \quad (12)$$

, ahol a „ d_A ” az a membrán és az anód távolsága, „ κ_A ” az anolit vezetőképessége, a „ d_K ” az a membrán és a katód távolsága, „ κ_K ” az katolit vezetőképessége.

3. táblázat: Rendszerek ionos feszültségesése

Minta azonosító	E(ionic) [V]
EC(50 A/m²)	3,68
EC(60 A/m²)	4,99
EC(75 A/m²)	4,74
EC(100 A/m²)	6,96
MEC_B1	0,030
MEC_B2	0,113
MEC_B3	0,095

Látható a 3. táblázaton, hogy az EC rendszerben létrejövő ionos feszültség esés minden esetben magasabb, mint a MEC esetén számolt eredmény. Kijelenthető, hogy a MEC esetén kisebb energiaveszteséggel megy végbe alacsonyabb áramsűrűségek mellett. Ezzel a rendszerrel célszerű további kísérleteket elvégezni. A kapott eredmények mind az $E(\Delta pH)$ mind az $E(\text{ion})$ az irodalmi adatokkal jó egyezést mutattak [33; 34].

6. Összefoglalás

A kutatásom során összehasonlítottam egy abiotikus elektrolízis cellát, illetve két mikrobiális elektrolíziscellát közül melyik. Az EC kísérletek során kiderült, hogy a nagyobb áramsűrűség hatására a pH növekedés folyamata felgyorsult, valamint megállapítottam, hogy a pH növekedéshez szükséges idő és áramsűrűség között lineáris kapcsolat áll fenn az 50 - 100 A/m²-es áramsűrűség tartományon. A MEC kísérletek során megállapítottam, hogy lehetséges a szintetikus vizeket oldat pH növelése, valamint egy előre meghatározott cél pH bioelektrokémiai úton történő elérése. A kísérleteket során megállapítottam, hogy egy 40 ml-es katolit térfogattal rendelkező cella esetén, a 11-es stabilitáshoz szükséges pH érték eléréséhez, 0,5 A/m² csúcsáramsűrűség esetén körülbelül 22 órára volt szükség, míg 1,6 – 1,9 A/m² esetén elegendő volt körülbelül 1 óra. A két rendszer áramsűrűségei alapján meghatároztam, hogy a mekkora mennyiségű hidroxidion keletkezett, amely az adott pH érték eléréséhez volt szükséges. Az eredmények alapján látható volt, hogy a MEC (második és harmadik betáplálás esetén) mérések során kisebb hidroxidion koncentráció (< 4 mmol/l) is elegendő, míg az EC esetén a legnagyobb ($j = 100 \text{ A/m}^2$) is legalább 6,4 mmol/l volt szükség. Energetikai veszteség szempontjából azt tapasztaltam, hogy az EC rendszerben kialakuló magasabb pH eltolódás, valamint a magasabb koncentrációjú anolit oldat használata miatt magasabb a túlfeszültségek értéke, mint a MEC rendszer esetében.

A karbamid- stabilizáció során azt tapasztaltam, hogy a pH növelt oldatok esetén nincsen jelentős hatása annak, hogy milyen körülmények között tároltam az oldatokat az egy hónapos vizsgálat során, mindegyik (EC-val vagy MEC-val pH növelt oldat) esetben a hónap végére oldat formában maradt a kiindulási karbamid több mint 80%-ka. A vizsgálatok során megmutattam, hogy a (bio)elektrokémiai úton pH növelt oldatokban - a kezeletlenhez képest - a karbamid bontó ureáz enzimet inhibeálódik, ezzel elősegítve a karbamid hatékony gyűjtését és tárolását. A vizsgálatok kezdetében azt feltételeztük, hogy a pH növeléshez felhasznált kationcserélő membránon (Fumasep FKE) a karbamid nem képes permeálódni, de a mérések során kiderült, hogy a hosszabb műveleti idők jelentős mértékű karbamid diffúziót eredményeznek a membránon keresztül. A kutatás további lehetőségei közé tartozik, hogy megvizsgáljuk az előzőekben bemutatott módszerekkel milyen hatása van egy 3 cellás reaktor konfigurációnak.

Jelölésjegyzék

ABS	abszorbancia	[-]
A_M	membránfelület	[cm ²]
c	koncentráció	[mol/dm ³ , g/dm ³ , mmol/dm ³]
c/c_0	normalizált koncentráció	[-]
E	energia	[J]
E_f	fajlagos energia kihozatal	[mWh/(g*m ²)]
$E(ion)$	ionos feszültség esés	[mV]
$E(\Delta pH)$	pH eltolódás okozta túlfeszültség	[V]
j	áramsűrűség	[mA/m ²]
K_M	Michaelis-konstans	[mol/dm ³]
λ	hullámhossz	[nm]
P_d	teljesítménysűrűség	[mW/cm ²]
R_k	külső ellenállás	[Ω]
σ	vezetőképesség	[mS/cm]
t	műveleti idő	[min, h]
T	hőmérséklet	[°C]
V_{max}	max. kezdeti reakciósebesség	[mol/(L*s)]

Irodalomjegyzék

- [1] Courtney-Martin, G. & Pencharz, P.B. (2016) Chapter 19 – *Sulfur amino acids metabolism from protein synthesis to glutathione*. In: Dardevet, D. (Ed.) *The molecular nutrition of amino acids and proteins*. Boston, MA: Academic Press, 265–286.
- [2] Robson, R.L., Jones, R., Robson, R.M., Schwartz, A. & Richardson, T.H. (2015) *Azotobacter genomes: the genome of Azotobacter chroococcum* NCIMB 8003 (ATCC 4412). PLoS One, 10, e0127997.
- [3] Smil, V. (2004) *Enriching the earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food production*, MIT Press.
- [4] Matassa, S., Batstone, D.J., Huelsen, T., Schnoor, J.L. & Verstraete, W. (2015a) Can direct conversion of used nitrogen to new feed and protein help feed the world? *Environmental Science & Technology*, 49, 5247–5254.
- [5] O'Beirne, D. & Cassidy, J.C. (1990) Effects of nitrogen fertiliser on yield, dry matter content and flouriness of potatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 52, 351–363.
- [6] Ladha, J.K., Tirol-Padre, A., Reddy, C.K., Cassman, K.G., Verma, S., Powlson, D.S. et al. (2016) Global nitrogen budgets in cereals: a 50-year assessment for maize, rice and wheat production systems. *Scientific Reports*, 6, 19355.
- [7] Matassa, S., Boeckx, P., Boere, J., Erisman, J. W., Guo, M., Manzo, R., ... & Verstraete, W. (2022). How can we possibly resolve the planet's nitrogen dilemma?. *Microbial Biotechnology*.
- [8] Wöhler, F., & Prout, W. (1998, July 20). *Urea*. Encyclopædia Britannica. Retrieved December 7, 2022, from <https://www.britannica.com/science/urea>
- [9] *Home*. Royal Society of Biology. (n.d.). Retrieved December 7, 2022, from <https://www.rsb.org.uk/>
- [10] Meessen, J. (2014). Urea synthesis. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(12), 2180-2189.
- [11] *Urease*. Urease - Creative Enzymes. (n.d.). Retrieved December 7, 2022, from https://www.creative-enzymes.com/similar/urease_713.html
- [12] Szilágyi, I. (2006). *METALLOENZIMEK SZERKEZETI ÉS FUNKCIONÁLIS MODELLEZÉSE* SZTE Doktori Repoitórium. Retrieved December 8, 2022, from <https://doktori.bibl.u-szeged.hu/>
- [13] *Karbamid Alapú Terméksalád Archivum*. Adexgo Kft. (n.d.). Retrieved December 7, 2022, from <https://adexgo.hu/karbamid-alapu-termeksalad/>
- [14] Boggs, B. K., King, R. L., & Botte, G. G. (2009). Urea electrolysis: direct hydrogen production from urine. *Chemical Communications*, (32), 4859-4861.
- [15] Sayed, E. T., Eisa, T., Mohamed, H. O., Abdelkareem, M. A., Allagui, A., Alawadhi, H., & Chae, K. J. (2019). Direct urea fuel cells: Challenges and opportunities. *Journal of Power Sources*, 417, 159-175.
- [16] W. Yan, D. Wang, G.G. Botte *Electrochim. Acta*, 61 (2012), pp. 25-30
- [17] R. Ding, L. Qi, M. Jia, H. Wang *Nanoscale*, 6 (2014), pp. 1369-1376
- [18] S. Periyasamy, P. Subramanian, E. Levi, D. Aurbach, A. Gedanken, A. Schechter *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016), pp. 12176-12185
- [19] M.A. Abdelkareem, Y. Al Haj, M. Alajami, H. Alawadhi, N.A.M. Barakat *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (2018), pp. 332-337

- [20] N.A.M. Barakat, M.H. El-Newehy, A.S. Yasin, Z.K. Ghouri, S.S. Al-Deya Appl. Catal. Gen., 510 (2016), pp. 180-188
- [21] N.A. Barakat, M. Motlak, Z.K. Ghouri, A.S. Yasin, M.H. El-Newehy, S.S. Al-Deyab J. Mol. Catal. Chem., 421 (2016), pp. 83-91
- [22] N. Kakati, J. Maiti, K.S. Lee, B. Viswanathan, Y.S. Yoon Electrochim. Acta, 240 (2017), pp. 175-185
- [23] Béla f yné Bakó Katalin (2017), Mikro biális üz emanyag cellák, ISBN 978-963-396-091-2
- [24] Ledezma, P., Kuntke, P., Buisman, C. J., Keller, J., & Freguia, S. (2015). Source-separated urine opens golden opportunities for microbial electrochemical technologies. *Trends in Biotechnology*, 33(4), 214-220.
- [25] De Paepe, J., De Pryck, L., Verliefde, A. R., Rabaey, K., & Clauwaert, P. (2020). Electrochemically induced precipitation enables fresh urine stabilization and facilitates source separation. *Environmental Science & Technology*, 54(6), 3618-3627.
- [26] Koók László (2021), Ionos folyadék alapú membránok szerepe bioelektrokémiai rendszerek hatékonyság növelésében
- [27] Kalauz- Simon Veronika, Bakonyi Péter (2017), Mikro biális elektrolízis cella
- [28] De Paepe, J., De Pryck, L., Verliefde, A. R., Rabaey, K., & Clauwaert, P. (2020). Electrochemically induced precipitation enables fresh urine stabilization and facilitates source separation. *Environmental Science & Technology*, 54(6), 3618-3627.
- [29] Jasinski SM (2018) Phosphate rock. US Geol Surv Miner Commod Summar 2011:118–119
- [30] Mekonnen MM, Hoekstra AY (2018) Global anthropogenic phosphorus loads to freshwater and associated grey water footprints and water pollution levels: a high-resolution global study. *Water Resour Res* 54:345–358
- [31] Carrillo, V., Fuentes, B., Gómez, G., & Vidal, G. (2020). Characterization and recovery of phosphorus from wastewater by combined technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19, 389-418.
- [32] Gimkiewicz, C., & Harnisch, F. (2013). Waste water derived electroactive microbial biofilms: growth, maintenance, and basic characterization. *Journal of visualized experiments: JoVE*, (82), 50800.
- [33] Koók, L., Nagy, K. B., Nyirő-Kósa, I., Kovács, S., Žitka, J., Otmar, M., ... & Béla fi-Bakó, K. (2023). Simultaneous Urea and Phosphate Recovery from Synthetic Urine by Electrochemical Stabilization. *Membranes*, 13(8), 699.
- [34] Cardena, R., Žitka, J., Koók, L., Bakonyi, P., Pavlovec, L., Otmar, M., ... & Buitrón, G. (2020). Feasibility of quaternary ammonium and 1, 4-diazabicyclo [2.2. 2] octane-functionalized anion-exchange membranes for biohydrogen production in microbial electrolysis cells. *Bioelectrochemistry*, 133, 107479.
- [35] Ter Heijne, A., Hamelers, H. V., De Wilde, V., Rozendal, R. A., & Buisman, C. J. (2006). A bipolar membrane combined with ferric iron reduction as an efficient cathode system in microbial fuel cells. *Environmental science & technology*, 40(17), 5200-5205.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni Koók László témavezetőmnek, aki szakértelme, türelme, segítsége és fáradhatatlan munkája nélkül nem valósulhatott volna meg a kutatás! Köszönöm még Hülberné Beyer Éva Annának, aki ellátott szakmai tanácsokkal és segítséggel a mérések egyes lebonyolításával kapcsolatban! Köszönöm dr. Meiczinger Mónikának az ionkromatográfiás mérések elvégzéséért: Köszönöm a Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Csoport további tagjainak, akik a mérések során egyéb tanácsokkal láttak el, és segítettek az egyes mérések esetén!