



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Vegyésszmérnöki és Biomérnöki Kar  
Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék

# **Mikrobiológiai üzemanyagcella fejlesztése és alkalmazása biodegradáció kinetikai vizsgálatára**

**TDK DOLGOZAT**

**2013**

*Témavezető:*

Dr. Tardy Gábor Márk  
Egyetemi adjunktus

*Szerzők:*

Lóka Máté és Lóránt Bálint  
Biomérnök BSc hallgatók

---

# Tartalomjegyzék

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Bevezetés.....                                                                                         | 4  |
| 2. Irodalmi áttekintés.....                                                                               | 6  |
| 2.1. A mikrobiológiai üzemanyagcella .....                                                                | 6  |
| 2.1.1. Az MFC-k működésének alapjai.....                                                                  | 6  |
| 2.1.2. Mikrobiológiai folyamatok az üzemanyagcellában, az exoelektrogén anyagcsere .                      | 9  |
| 2.1.3. Elektronikai alapok .....                                                                          | 13 |
| 2.2. Az MFC-k kialakítása, és típusai .....                                                               | 17 |
| 2.2.1.MFC-kelkülönített anód és katódtérrel .....                                                         | 17 |
| 2.2.2. Léghatódos MFC-k .....                                                                             | 18 |
| 2.2.3. Egyéb, speciális típusok .....                                                                     | 19 |
| 2.3. Az MFC-k felhasználása és gyakorlati jelentősége.....                                                | 20 |
| 2.3.1. Elektromos energia termelése .....                                                                 | 20 |
| 2.3.2. Szennyvíztisztítás .....                                                                           | 21 |
| 2.3.3. Bioszenzor .....                                                                                   | 23 |
| 3. A kutatás célja .....                                                                                  | 25 |
| 4. Az alkalmazott mérési és analitikai módszerek leírása .....                                            | 26 |
| 4.1. pH és oldott oxigén koncentráció mérése .....                                                        | 26 |
| 4.2. Feszültség és ellenállás mérése .....                                                                | 26 |
| 4.3. Polarizációs görbe felvétele, teljesítmény, belső ellenállás meghatározása.....                      | 27 |
| 4.4. Teljes szerves széntartalom mérése.....                                                              | 29 |
| 5. A kísérletek leírása és az eredmények értékelése.....                                                  | 30 |
| 5.1.Két cellás (H-típusú) MFC működésének vizsgálata .....                                                | 30 |
| 5.1.1. A kísérleti rendszer leírása .....                                                                 | 30 |
| 5.1.2. A kísérleti terv ismertetése .....                                                                 | 32 |
| 5.1.3. A rendszer beoltása .....                                                                          | 33 |
| 5.1.4. A katódtérben lévő oldat összetételének hatása a cella teljesítményére .....                       | 37 |
| 5.1.5. A katód/anód felületarány és a szerkezeti anyag minőségének hatása a cella<br>teljesítményére..... | 40 |

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.2. Folytonosított anódterű cella kifejlesztése és alkalmazása kinetikai vizsgálatokra ..... | 49 |
| 5.2.1. Tervezési megfontolások és a cella kialakítása .....                                   | 49 |
| 5.2.2. Folytonos üzemeltetés tapasztalatai .....                                              | 52 |
| 5.2.3. Acetát lebontás féltelítési állandójának meghatározása félfolytonos üzemmódban..       | 53 |
| 6. Összefoglalás.....                                                                         | 60 |
| 7. Irodalomjegyzék.....                                                                       | 64 |

# 1. Bevezetés

---

Életünk minden egyes mozzanata energiát igényel. A folyamatosan növekvő népesség, valamint a dinamikusan fejlődő országok ipara egyre nagyobb mennyiségű energiát fogyaszt, ugyanakkor a Föld természetes erőforrásai végesek.

Jelenleg az emberiség energiaháztartásának egyik alapkövét képezik a fosszilis tüzelőanyagok: a kőolaj, a földgáz és a kőszén. Jólétünket és fejlődésünket ezekre alapozzuk, ám olajkészleteink a jelenlegi fogyasztási trendek mellett valószínűsíthetően az elkövetkező fél évszázadra elegendőek. A fosszilis üzemanyagok véges hozzáférhetősége mellett mértéktelen használatuk ellen szól a globális felmelegedés is, amelynek antropogén eredete egyre inkább bizonyítottnak minősül. Rendkívül fontos tehát időt és anyagiakat nem sajnálva fejleszteni a meglévő megújuló energiaforrásokon alapuló technológiákat, valamint újak után kutatni Földünk megóvásának érdekében.

Az elmúlt évtizedben a biotechnológiai kutatásokban egyre inkább teret nyerő mikrobiológiai üzemanyagcellák (Microbial Fuel Cell – MFC) alkalmazása merőben új lehetőséget teremt megújuló elektromos energia („bioelektromosság”) előállítására. A baktériumok egy speciális csoportja, az ún. exoelektrogének a szervesanyag oxidálásából nyert elektronokat – szigorúan anaerob környezetben – képesek közvetlenül egy szilárd vezető felületére transzportálni. Az exoelektrogén baktériumokból kialakított biofilm segítségével az MFC-ben közvetlenül szervesanyag lebontásból nyerhető elektromos energia.

Az MFC alapú technológiákban rejlő lehetőségek kecsegtetőek, felhasználásuk sokoldalú. **Új távlatokat nyithatnak meg a bioelektromosság előállítás, ökotoxikológiai vizsgálatok, szennyvízkezelés, hulladékfeldolgozás és szennyezés-eliminálás területén:** a nagy mennyiségű ipari és kommunális szennyvíz tisztítása a hagyományos technológiákban felettébb energiaigényes míg az MFC alapú technológiákban a szennyezés szerves szén tartalmát mikrobák segítségével eliminálva közvetlenül elektromos energia nyerhető, így a tisztítási folyamat környezetbaráttá és jelentősen költséghatékonyabbá tehető.

Az MFC-k alternatív, elsősorban az alapkutatásban jelentős felhasználási területe a bioszenzorként való alkalmazás. A kisméretű, hordozható üzemanyagcella által leadott feszültség alakulásából következtetni lehet az anódtérben zajló biodegradáció sebességére, és ebből kiindulva a betáplált közegben található vegyületek biológiai bonthatóságára, esetleges toxicitására és ennek koncentráció függésére. Hatékony MFC alapú bioszenzor kidolgozásával könnyen alkalmazható in situ mérések válnának lehetővé, ami óriási segítség

lehetne különböző szerves szennyezések MFC-ben történő hasznosíthatóságának felmérésében.

**Kutatásunkban egy, a szervesanyag lebontás kinetikai vizsgálatára alkalmas, bioszenzorként jól alkalmazható, félfolytonos, ill. folytonos üzemben működtethető cella megalkotását tűztük ki célul.** Munkánk során törekedtünk egy stabil és megbízható rendszer kialakítására. Megvizsgáltuk, hogy az elektrolit összetétele, valamint az elektródák minősége (grafitszövet ill. grafitlap), ill. a katód/anód felületaránya hogyan befolyásolja a cella teljesítményét és a kialakuló feszültséget. A vizsgálatok eredményére támaszkodva megalkottuk a szenzornak alkalmas, átfolyó anódtérrel rendelkező mikrobiológiai üzemanyagcellát. Az új technológia segítségével tanulmányoztuk az anódfelületen zajló biodegradáció kinetikáját ecetsav szubsztrát esetében.

## 2. Irodalmi áttekintés

---

### 2.1. A mikrobiológiai üzemanyagcella

#### 2.1.1. Az MFC-k működésének alapjai

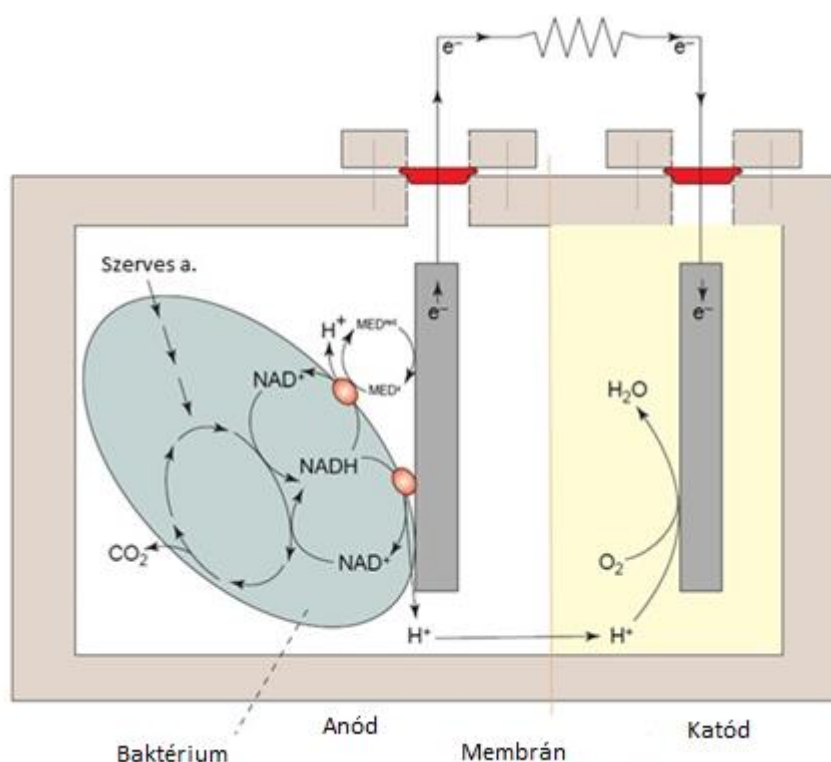
A mikrobiológia üzemanyagcella (Microbial Fuel Cell - MFC) egy speciális bioreaktor, amely **a szerves vegyületek kémiai kötéseiben rejlő energiát képes mikroorganizmusok segítségével közvetlenül elektromos árammá alakítani a biodegradáció során.** Az MFC technológia az egyik legújabb és legfejlettebb megközelítése az elektromosság előállításának, habár az első megfigyeléseket már az 1900-as évek elején feljegyezték (Potter 1911). Vitathatatlan előnye, hogy vízben oldott biodegradálható szerves szennyezőanyagokból közvetlenül képes elektromos energiát előállítani, így a széles körben alkalmazott energiaigényes konzervatív szennyezés megsemmisítési, ill. tisztítási technológiák alternatívájaként e szennyezőanyagok hasznosítását teszi lehetővé.

A heterotróf mikroorganizmusok a szerves szubsztrátokat széndioxiddá oxidálják, miközben redukált koenzimek képződnek. Ezeket légzési elektrontranszport láncuk segítségével regenerálják. A folyamat során az elektronok egy sor enzimkomplexen haladnak keresztül, aminek eredményeként a sejt az intracelluláris térből az extracelluláris térbe protonokat pumpál ki aktív transzporttal, és végső soron a kialakuló protongradiensből nyer energiát. Az elektronok végül a terminális elektronakceptorra kerülnek, ami így redukálódik. A természetben terminális elektronakceptor lehet többek között szulfát, nitrát, ám a legáltalánosabb az oxigén, ami vízzé redukálódik. **Léteznek azonban olyan baktériumok, az ún. exoelektrogének, amik képesek közvetlenül sejten kívüli szilárd fázisú terminális elektronakceptoroknak, például vas-oxidnak leadni elektronjaikat** (Gorby et al. 2006). Az exoelektrogén baktériumokból kialakított biofilm segítségével az MFC-ben közvetlenül szervesanyag lebontásból nyerhető elektromos energia.

Az MFC-ben zajló alapvető folyamatokat az 1. ábrán szemléltettük. **A rendszer működése a természetben egymást követő lépések térben való szétválasztásán alapszik.** Az anódtérben zajlanak a mikrobiális folyamatok, itt történik meg a szerves anyagok biodegradációja. **Ebben a reaktorfélben szigorúan anaerob, reduktív körülményeket kell biztosítani,** ugyanis az oxigén vagy bármely más potenciális oldott terminális elektronakceptor (pl. nitrát) meggátolja az áramtermelést, ugyanis a mikroflóra az oldott terminális elektronakceptorokat preferálja az anóddal szemben (Logan, 2008). Oldott

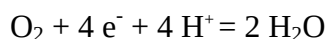
terminális elektronakceptorok hiányában azonban az életképes mikroorganizmusok spektruma jelentősen lecsökken, és ez lehetőséget ad az exoelektrogén mikroflóra elszaporodására.

A **katódtér** **aerob, intenzíven levegőztetett, és az anódtértől egy speciális, protonokra szelektív ioncserélő membránnal** (PEM: proton exchange membrane, pl. Nafion) **van elválasztva**. A membrán lehetővé teszi a protonok áramlását az anódtérből a katódtérbe, ahol azok a katódtérben lévő folyadékban oldott oxigénnel, és a katódra érkező elektronokkal vízzé alakulnak. A membrán másik szerepe az, hogy megakadályozza más vegyületek, elsősorban az oldott oxigén átjutását az anódtérbe, így biztosítva annak anaerobitását.



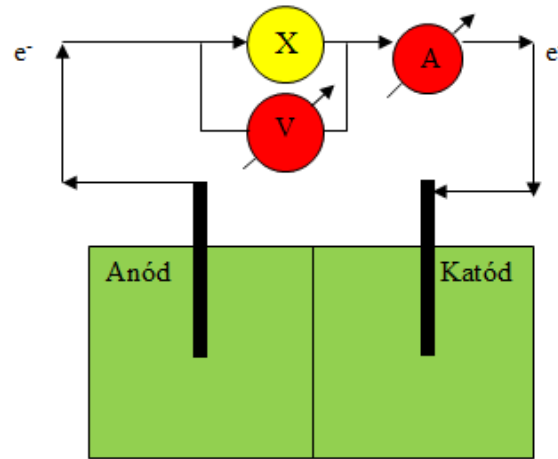
1. ábra AZ MFC-k alapvető folyamatainak sémája (Rabaey és Verstraete 2005)

Az 1. ábrán látható módon a baktériumok által leadott elektronok az anódról egy áramkörön keresztül jutnak el a katódra, ahol az oldott oxigénnel és protonnal reagálnak a következő egyenlet szerint:



A kialakuló töltéskülönbséget és protongradienst a szelektív membránon átdiffundáló H<sup>+</sup> ionok közömbösítik. Az oldott oxigén koncentrációja gyakorlatilag változatlan marad, ugyanis a levegőztetésnek köszönhetően az oxigén beoldódása a katódtérben található elektrolitba jóval gyorsabb, mint a katódreakció, így az utóbbi a sebesség meghatározó.

A természetben a sejtek membránjainak felszínén is ugyanez a reakció játszódik le, ám azzal, hogy az üzemanyagcellában sikerült térben elválasztani a folyamat lépéseit, egy áramkört kaptunk, amire a mérőeszközöket vagy épp a fogyasztót kapcsolhatjuk (ld. 2. ábra), és az MFC által szolgáltatott elektromos energia felhasználhatóvá válik.



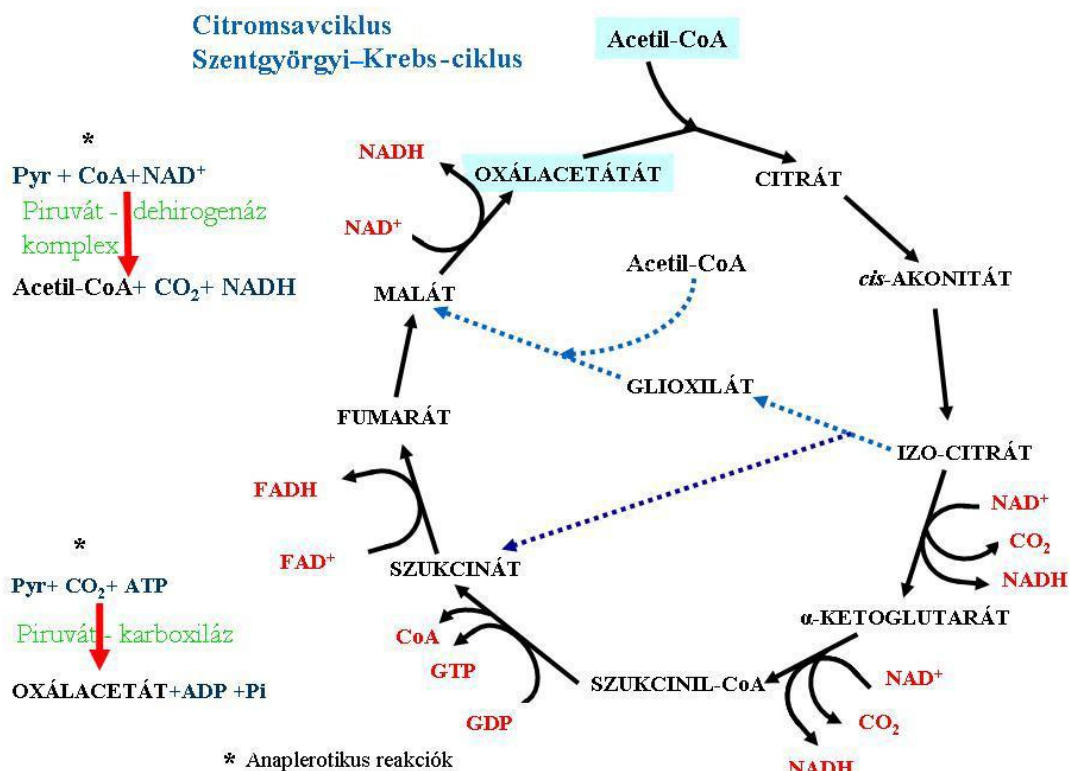
2. ábra: MFC áramkör vázlata (V: voltmérő, A: ampermérő, X: fogyasztó)

### 2.1.2. Mikrobiológiai folyamatok az üzemanyagcellában, az exoelektrogén anyagcsere

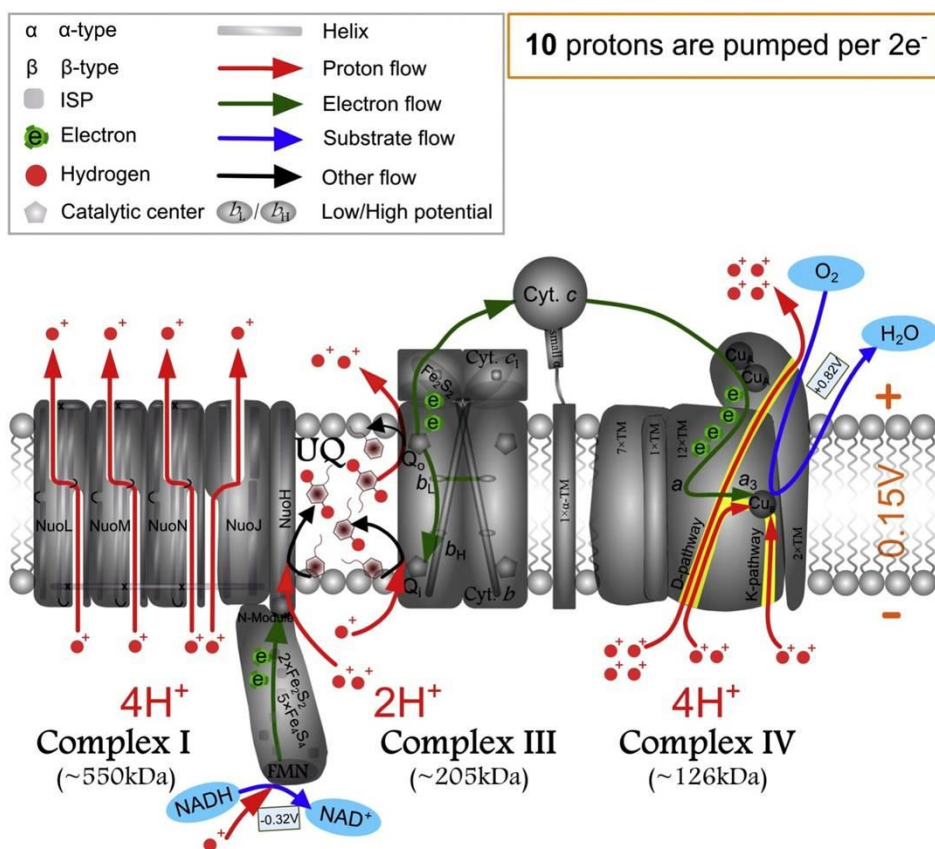
Az oxidatív anyagcserével rendelkező baktériumok, így az exoelektrogén baktériumok anyagcsere-folyamataiban is központi szerepet játszik a Szent-Györgyi-Krebs-ciklus, ismertebb nevén a citrát ciklus. A tápanyagul szolgáló szerves szénvegyületek különböző átalakulások után a citromsav ciklusba kapcsolódnak be, legtöbbször acetil-KoA formájában. A 3. ábrán vázolt módon, a soklépéses folyamat során széndioxid valamint redukált koenzimek (NADH, FADH<sub>2</sub>) képződnek. **Ha a mikroorganizmusnak nem adódik lehetősége a redukált koenzimeit regenerálni, azaz visszaoxidálni, akkor rövidesen elpusztul**, hiszen az oxidált formákra szükség van koenzimként a reakciók lejátszódásához.

A regenerálás a légzési elektrontranszport-lánc (ld. 4. ábra) segítségével egy, a baktérium membránjához kötött folyamat során megy végbe. A rendszer elektronszállítók sorozata, ami a koenzimektől átvett elektronokat a terminális elektronakceptorhoz (TEA) szállítja. A lánc 4 nagyméretű transzmembrán fehérjekomplexből, valamint több kisebb elektronszállítóból - mint például a koenzim-Q, vagy a citokrómok - áll. A transzportlánc tagjai redox párokat alkotnak, az egymást követő lépések hajtóereje a redoxpotenciál-különbség. A NADH rendelkezik a legnegatívabb, míg a TEA a legnagyobb pozitív standard redoxpotenciállal. A négy nagy enzimkomplexből 3 működése során protonokat pumpál ki a baktérium citoplazmájából a környezetét savanyítva. A transzport elektrokémiai gradienssel szemben megy végbe, így energiaigényes, ám a felvett elektronok energiája a komplexeken belül annyit csökken (redoxpotenciálja emelkedik), hogy a kapcsolt folyamat összességében termodinamikailag kedvező lesz (Chen és Strous, 2012).

A kipumpált H<sup>+</sup> ionok protongradienst hoznak létre. A protonok egyedül az ATP-szintáz enzimkomplexeken keresztül áramolhatnak vissza a sejtbe, és az így felszabaduló energiát kémiai energiává alakítva ATP-t szintetizál a komplex, ami a mikroba életben maradása, növekedése és szaporodása szempontjából kulcsfontosságú.



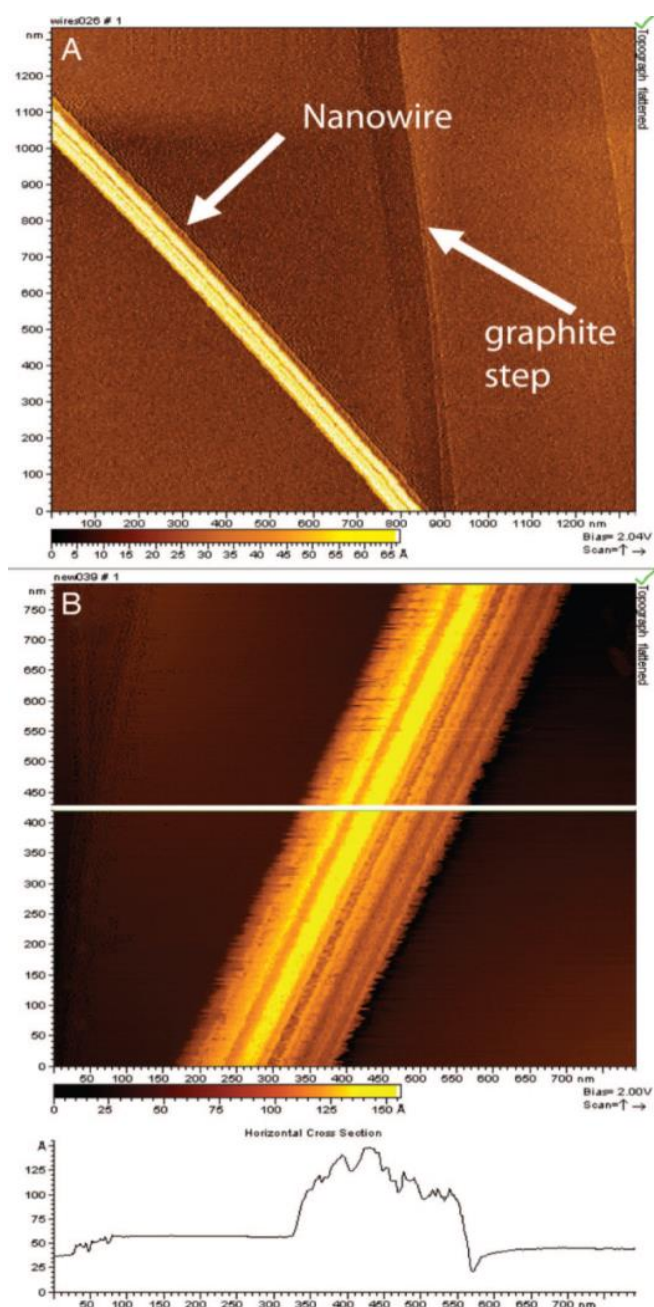
3. ábra: Citrát ciklus sematikus ábrája (Sevella, 2012)



4. ábra: légzési elektrontranszportlánc működése NADH regenerálása során (Chen és Strous 2012)

Az exoelektrogén baktériumok azért különlegesek, mert nemcsak oldott terminális elektronakceptoroknak képesek elektronjaikat leadni, hanem sejten kívüli szilárd vezető felületre is képesek elektronokat transzportálni. Az elektrontranszportnak két módja ismeretes:

- **mediátorokkal:** ezek a vegyületek **több redox állapottal rendelkeznek**, és ilyen formán képesek az elektronokat az anód felületére transzportálni.
- **vezető nanopílusokkal:** bizonyos baktérium fajok képesek **elektronszállításra alkalmas pílusokat** képezni.

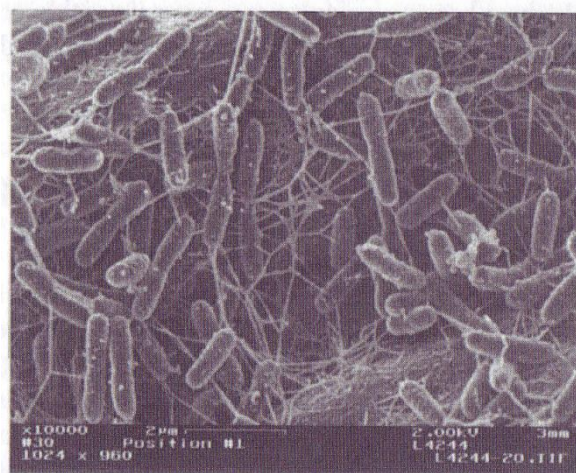


5. ábra : STM vizsgálat eredménye Gorby et al. (2006)

Egyes fajok képesek termelni mediátor funkciót betöltő vegyületeket. A *Pseudomonas aeruginosa* által termelt piocianin részben antibiotikus hatásai miatt ismert (Voggu et al. 2006), MFC-ben tenyésztett *Pseudomonas aeruginosa* kultúrájánál ugyanakkor megfigyelték, hogy a piocianin az adott körülmények között mediátorként funkcionál (Rabaey et al. 2004, Rabaey et al. 2005). Elektronszállító vegyületek ("mediátorok") adagolása esetén olyan kultúrákkal - például élesztőkkel (*Saccharomyces cerevisiae* (Jafary et al. 2012)) - is sikerült MFC-ben áramot termelni, amelyek önmagukban nem képesek elektronszállító molekulák termelésére, ennek megfelelően ilyen adalékanyagok nélkül alkalmatlanok MFC-ben való hasznosításra. Mesterséges mediátornak alkalmas az antrakinon-2,6-diszulfonát (AQDS), vagy a nátrium-ferricianid is (Bond et al. 2002).

*Geobacter* és *Shewanella* nemzetségbe tartozó fajoknál **elektromos vezetőként funkcionáló nanopílusok kialakulását** figyelték meg (Reguera et al. 2005). A nanopílusok vezetőképes függelékek a baktériumokon. STM módszerrel (scanning tunneling microscopy) vizsgálták (ld. 5. ábra) ezeket a képződményeket (Gorby et al. 2006). Reduktív környezetben, mediátorok hiányában a konduktív függelékkel rendelkező fajok biofilmet hoznak létre az elektródfelületen (6. ábra).

A mikrobiológiai üzemanyagcella anódjának a felületén növekvő, nanopílusokkal rendelkező baktériumokból álló biofilm egy igen fontos eltérést mutat egy hagyományos biofilmhez képest. Egy hagyományos biofilm felépülése során egy felszínen először kialakuló baktériumrétegen a felszíntől távolodva, az előző baktériumrétegen is telepedhetnek meg újabb sejtek, elzárván a „mélyebb” biofilm rétegeket a tápanyagoktól, és a terminális elektronakceptoroktól, azok pusztulását, és a biofilm vastagodását, majd leromlását okozva. Ezzel szemben egy MFC-ben minden sejtnak nanopílussal kell kapcsolódnia az elektród felszínéhez, illetve a tápoldattal is érintkeznie kell, hogy mind a szubsztráthoz, mind a TEA-hoz hozzáférjen. Így **egy exoelektrogén biofilm vastagsága nem lehet nagyobb, mint amilyen hosszúra a pílusok nőni képesek**, hiszen míg az első mikrobaréteg közvetlenül képes érintkezni a felülettel, addig a többi csak pílusok segítségével képes elérni azt és elektronjait leadni. **Emiatt a biomassza képződése limitált**, az elektród benépesítése után további sejtömeg nem keletkezik, csupán az esetlegesen elpusztuló sejtek helyét foglalhatják el újonnan növekvő sejtek. **Ennek következtében az exoelektrogén biomassza hozama rendkívül alacsony, ami** a szennyezés elimináció során keletkező csekély mennyiségű többlet biomassza következtében **jelentős költségmegtakarítást jelenthet pl. a szennyvíztisztításban** (ld. 2.3.2. fejezet).



6. ábra: Nanopílusokat képző *Shewanella oneidensis* MR-1 törzs egy MFC elektródon (Gorby et al. 2006)

### 2.1.3. Elektronikai alapok

Az áramforrások egyik legfontosabb paramétere az általuk leadott feszültség. Egy MFC által létrehozott feszültség nehezen jósolható meg pontosan, hiszen vegyes tenyészetek felhasználása során a feszültség nagymértékben függ a biofilm pontos összetételétől, de a feszültséget még tiszta kultúra felhasználása esetén is sok tényező (a cellában található elektrolit összetétele, a cella kialakítása, az ebből adódó belső ellenállás, stb.) befolyásolhatja. A cellában kialakuló maximális elméleti feszültségkülönbség ugyanakkor az anódon és a katódon zajló folyamatok szubsztájainak és a termékeinek termodinamikai viszonya alapján kalkulálható.

Egy kémiai reakció által szolgáltatott elektromotoros erő ( $E_{eme}$ ) a Nernst-egyenletből számolható:

$$E_{eme} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[szubsz]^s}{[term]^t} \right) \quad [1]$$

ahol  $E^0$  az elektromotoros erő standard körülmények között,  $R$  az univerzális gázállandó ( $8,314 \frac{J}{molK}$ ),  $T$  az aktuális termodinamikai hőmérséklet (K),  $n$  az átadott elektronok mólusza,  $F$  a Faraday konstans ( $F=96485$  C/mol), míg a  $[szubsz]$  és a  $[term]$  a szubsztát(ok) és a termék(ek) aktivitása a megfelelő sztöchiometriai együtthatóval ( $s$ ,  $t$ ) hatványozva. A standard körülményektől eltérő jellemző biológiai rendszerek esetén a pH (tipikusan 7-es értékre van puffereelve), a baktériumok inkubációjához használt hőmérséklet pedig legtöbbször magasabb a standard (298,15 K) hőmérsékletnél. (Logan 2008).

Mivel a 7-es pH teljesen általános, MFC-k elektromotoros erejének számításánál „7-es pH-ra normált” standard potenciállal szokás dolgozni, amit  $E'_0$ -vel jelölünk. Egy üzemanyagcella potenciálja az anód és a katód potenciáljának a különbsége, semleges pH-n

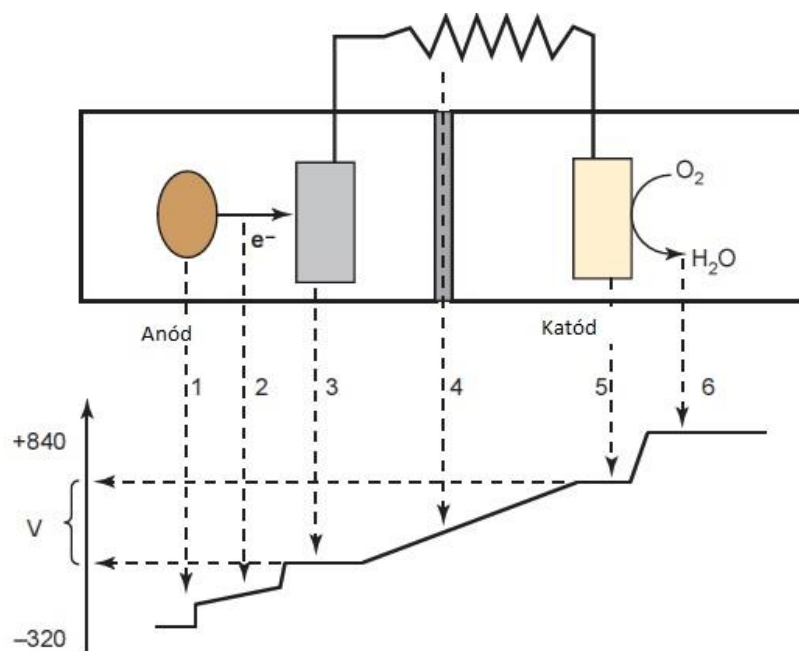
$$E'_{elm} = E'_{Kat} - E'_{An} \quad [2]$$

összefüggéssel írható le. Ahol  $E'_{Kat}$  és  $E'_{An}$  az anód illetve a katód 7-es pH értékre átszámított elektródpotenciálja.

Egy terminális elektronakceptorként oxigént használó MFC maximális katódpotenciálja 0,840 V, anódpotenciálja (a NADH/NAD redoxpotenciálja) -0,32 V 7-es pH-n. (Rabaey és Verstraete 2005). Így

$$E'_{elm} = 0,840 \text{ V} - (-0,32 \text{ V}) = 1,16 \text{ V} \quad [3]$$

az elméleti maximális potenciálkülönbség, amit egy ilyen MFC le tud adni. A gyakorlatban ennél jelentősen kisebb eredményeket lehet elérni.



7. ábra: Potenciálvesztések az MFC-ben (Rabaey, és Verstraete 2005)

Az, hogy a gyakorlatban tapasztalt értékek jelentősen eltértek az [3]-ban számoltaktól, azzal magyarázható, hogy egy MFC-ben jelentős potenciálvesztések lépnek fel. A 7. ábrán ezeket vázoltuk: 1-essel a bakteriális elektrontranszfer (mediátor vagy pílus) veszteséget, 2-es a sóoldatnak köszönhető veszteséget, 3-as az anód ellenállásán fellépő veszteségeket, 4-essel az ábrán  $V$ -vel is jelölt hasznos feszültségkülönbséget, melyet a voltmérővel mérünk, valamint a membrántranszport veszteséget, 5-össel a katódon fellépő veszteségeket és végül a 6-ossal az elektronakceptor redukciójának a veszteségét jelöltük. Ezek következtében a gyakorlatban egy MFC-ben elérhető maximális feszültség jellemzően 0,2-0,5 V között van (Rabaey és Verstraete 2005)

Egy MFC által termelt teljesítmény az általa leadott feszültség ( $U_{MFC}$ ), és egy külső ellenálláson átfolyó áramerősség ( $I$ ) szorzataként számolható:

$$P = I \cdot U_{MFC} \quad [4]$$

Az Ohm-törvényt a feszültségre rendezve azt kapjuk, hogy  $U_{MFC} = R_k \cdot I$  [5] ahol  $R_k$  a külső ellenállás nagysága. Ezt behelyettesítve [4]-be, az MFC-k teljesítményének számítására általunk alkalmazott formulát kapjuk:

$$P = I^2 \cdot R_k \quad [6]$$

Ha az  $I$  helyére behelyettesítjük az Ohm-törvény átrendezésével kapott  $I = \frac{U_{MFC}}{R_k}$  [7] kifejezést, majd egyszerűsítünk  $R_k$ -val, akkor a következő képlethez jutunk:

$$P = \frac{U_{MFC}^2}{R_k} \quad [8]$$

Az MFC teljesítménye jelentősen függ a méretétől, kialakításától, ezért az MFC által leadott teljesítmény önmagában sokszor semmitmondó adat. Mivel a cella teljesítményét meghatározó egyik legfőbb paraméter az elektródák felülete, a teljesítményértékeket az elektródfelületre szokás vonatkoztatni. MFC-k esetében általában azt feltételezik, hogy a teljesítményt meghatározó lépés az anódon zajló biodergadációs folyamat, így jellemzően anódfelületre szokás vonatkoztatni az értékeket. Így a teljesítménysűrűséget ( $P_{dAn}$ ) a következő formulával számoltuk:

$$P_{dAn} = \frac{I^2 \cdot R_K}{A_{An}} \quad [9]$$

ahol  $A_{An}$  az anód felülete. Amennyiben ezt külön nem jelöltük  $P_d$ -vel az anódfelületre normált teljesítménysűrűséget jelöljük. Az MFC teljesítményét egyes tanulmányok a katódfelületre, vagy a reaktortérfogatra normálják.

Az MFC által leadott teljesítmény nem mind a külső ellenállásra esik. Tulajdonképpen tekinthetjük úgy, hogy az áramforrás sorba van kötve egy belső ( $R_b$ ), és egy külső ( $R_k$ ) ellenállással (Logan, 2008). Soros kapcsolásnál az eredő ellenállás az egyes ellenállások összege, ezt behelyettesítve [8]-ba megkapjuk az elméleti maximum teljesítményre a következő képletet:

$$P_{elm,max} = \frac{U_{eme}^2}{(R_k + R_b)} \quad [10]$$

Használjuk fel, hogy  $U_{eme}$  az MFC elektromotoros ereje, azaz  $U_{MFC}$  maximális értéke. Adott elektromotoros erő mellett a külső ellenállásra jutó teljesítmény ( $P_k$ ) arányos a külső ellenállás és az eredő ellenállás mértékével:

$$P_k = \frac{U_{eme}^2}{(R_k + R_b)} \frac{R_k}{(R_k + R_b)} = \frac{U_{eme}^2 R_k}{(R_k + R_b)^2} \quad [11]$$

Az elektromotoros erő és a belső ellenállás is a külső ellenállás értékétől független állandó. Így a külső ellenállásra eső teljesítmény csak a külső ellenállás nagyságának egyváltozós függvénye:

$$P_k(R_k) = \frac{U_{eme}^2 R_k}{(R_k + R_b)^2} \quad [12]$$

A teljesítmény a külső ellenállás függvényében maximumos görbét ír le. A kifejezést deriváljuk, és keressük a maximum helyet (a maximum érték  $R_b$  és  $U_{eme}$  pontos értéke nélkül nem megmondható, ezért csak a szélsőérték hely paraméteres megállapítása a cél, magáé az értéké nem). Mivel  $U_{eme}$  konstans, így a négyzete is. Mivel csak a szélsőérték helyet keressük,

ezért elhanyagolhatjuk a deriválás során, valamint tört nevezőjében lévő kifejezést felbontjuk. A törtek deriválásának azonossága alapján:

$$P'_k(R_k) = \left( \frac{R_k}{R_k^2 + 2R_kR_b + R_b^2} \right)' = \frac{(R_k^2 + 2R_kR_b + R_b^2) \cdot 1 - R_k \cdot (2R_k + 2R_b)}{(R_k^2 + 2R_kR_b + R_b^2)^2} \quad [13]$$

$R_k$  és  $R_b$  pozitív számok, ezért a nevező értéke mindig pozitív, így a tört értéke akkor, és csak akkor nulla, ha a számláló nulla. Tehát a függvénynek ott van szélsőértéke ahol a következő teljesül:

$$R_k^2 + 2R_kR_b + R_b^2 - R_k \cdot (2R_k + 2R_b) = 0 \quad [14]$$

A zárójelet felbontva és az egyszerűsítéseket elvégezve a következő kifejezéshez jutunk:

$$-R_k^2 + R_b^2 = 0 \quad [15]$$

Mivel  $R_k > 0$  és  $R_b > 0$ , ezért teljesül, hogy ott lesz szélsőértéke, ahol  $R_k = R_b$ . [15]-ből az is látszik, hogy  $R_k$ -ba balról tartva a kifejezés értéke pozitív, míg jobbról tartva a kifejezés értéke negatív. Ezzel beláttuk, hogy  $R_k = R_b$  esetben a függvénynek maximumhelye van. Ez azért fontos, mert **ha a külső ellenállás függvényében ábrázoljuk a rá eső teljesítményt, akkor ennek a görbének a maximumhelye lesz a mikrobiológiai üzemanyagcella belső ellenállása.**

A leadott teljesítmény növelése mellett egy **MFC tervezésekor fontos cél az is, hogy egységnyi szerves szubsztrát felhasználása során a lehető legnagyobb mennyiségű energiát hasznosítsuk a rendszerben.** Ennek mérésére vezethetjük be a **Coulombikus hatásfokot ( $C_E$ )**. Ez azt fejezi ki, hogy a biomasszában tárolt elektronok hányad része (vagy hány százaléka) nyerhető ki a vizsgált cellával.

$$C_E = \frac{\text{Kinyert töltésmennyiség}}{\text{Összes töltés a szubsztrátban}} \quad [16]$$

Mivel  $1A = 1C/1s$  [17] ezért ha az áramerősséget idő szerint integráljuk, megkapjuk a teljes átáramlott töltésmennyiséget. Így szakaszos rátáplálású rendszer esetén, melyben egyféle szubsztrát található, a Coulombikus hatásfok a következőképpen írható fel:

$$C_E = \frac{M \int_0^t I dt}{F \cdot n \cdot v_{An} \cdot \Delta c} \quad [18]$$

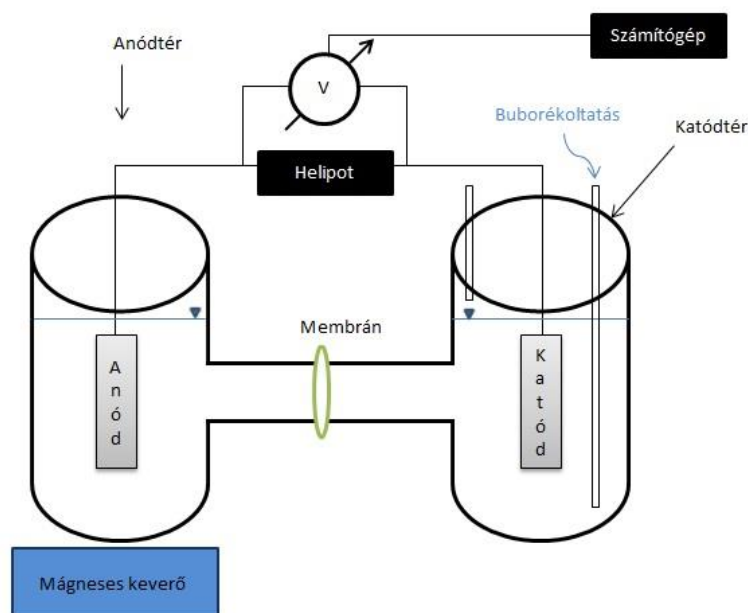
ahol  $M$  a szubsztrát moláris tömege,  $\Delta c$  a szubsztrát koncentrációjának változása  $t$  idő alatt,  $F$  a Faraday konstans,  $n$  a mólonként kinyerhető elektronok száma és  $v_{an}$  az anódtér térfogata. Vegyes szubsztrátokra ez a képlet nem alkalmazható. Ilyenkor a koncentrációváltozás helyett praktikus a szubsztrátok összesített kémiai oxigén igény (KOI) változását vizsgálni. Ebben az esetben az egyenletben az  $M/n$  értéket 8-nak tekinthetjük, mivel az oxigén molekulatömege 32 g/mol, és egy oxigénmolekula vízzé alakításához 4 elektron kell (Logan 2008).

## 2.2. Az MFC-k kialakítása, és típusai

Az MFC-k kutatásának története során nagyon sokféle anód-katód elrendezéssel próbálkoztak már a különböző kutatócsoportok. A következőkben a teljesség igénye nélkül egy rövid betekintést nyújtunk a legalapvetőbb, membránnal elkülönített anód és katódtérrel rendelkező típusokba, a légkatódos MFC-kbe, valamint néhány egyéni megoldásba.

### 2.2.1. MFC-kelkülönített anód és katódtérrel

Az elkülönített anód- és katódtérrel rendelkező MFC-eket a legegyszerűbb, úgynevezett H-típusú üzemanyagcella (ld. 8. ábra) példáján keresztül mutatjuk be.



8. ábra: H-típusú MFC sematikus ábrája

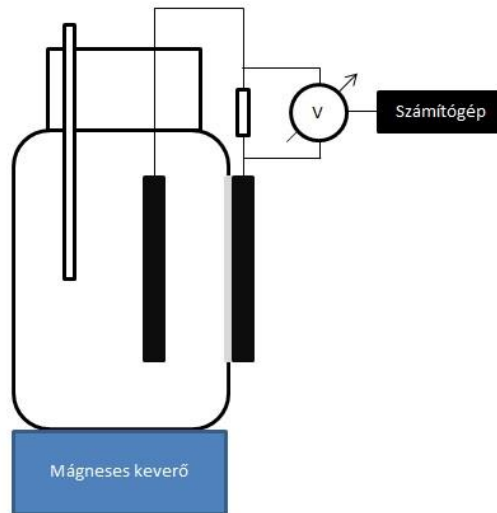
A H-típusú cellák katód és anódtér egymástól egy protonokra szelektív membránnal van elválasztva. A kutatások során a két reaktoros MFC anódtérébe jellemzően szakaszos módon juttatják be a szubsztrátokat (pl. glükóz vagy acetát) (Oh, Logan 2006). A **katódtérben lévő oldatot általában levegőztetik**, esetleg tiszta oxigént buborékolatnak át rajta, hogy **az oxigén a membránon keresztül érkező protonokkal és a katódról felvett elektronokkal hatékonyan vízzé redukálódhasson**. Mivel a membránon a protonok átjutása lassú, valamint az elektródok viszonylagosan nagy távolsága miatt a többi elrendezéshez képest **a belső ellenállása jelentősen nagyobb lehet** ( $>1000\text{ Ohm}$  (Min et al. 2005)). A H-típusú üzemanyagcellák az elrendezés egyszerűsége miatt elsősorban az alapkutatás szempontjából jelentősek.

A legtöbb kutatócsoport a **grafitlap katód felszínét platina katalizátorral vonta be** (Sharama, Li 2010 0,35 mg/cm<sup>2</sup>; Luo et al. 2009 0,40 mg/cm<sup>2</sup>), hogy növeljék a katódon zajló folyamatok reakciósebességét. Amennyiben a katód felszínét platinával vonták be, egyes kutatások (Liu, Logan 2004) **több mint 10x-es teljesítménynövekedést** is megfigyeltek egy cellás MFC felhasználása során, míg H-típusú reaktor felhasználásnál 78%-os (Oh et al. 2004) teljesítménynövekedést figyeltek meg.

A H-típusú cella kialakításában **a teljesítményt elsősorban meghatározó tényezők a katód/anód/membrán felület méretei és egymáshoz viszonyított arányaik** (Oh et al. 2004, Oh, Logan2006). A teljesítmény növelés érdekében javasolt minél nagyobb anód-, katód- és membránfelületet biztosítani. A cella **belső ellenállását az elektródák anyagminősége** mellett elsősorban a **két elektróda távolsága**, és az **elektrolitok sókoncentrációja** (ill. ebből következő vezetőképessége) határozza meg.

### 2.2.2. Léghatódos MFC-k

Az egy reaktoros MFC-k még az elkülönített anód- és katódteres MFC-knél is jelentősen egyszerűbb elrendezést és nagyobb költséghatékonyságot kínálnak. Jellemzően csak **egy anódteret tartalmaznak** a buborékoltatott katódtér nélkül, **így a buborékoltatás energiaigénye is megtakarítható**, így feltehetőleg a **legmagasabb nettó energianyereség** ilyen elrendezésekkel érhető majd el. A 9. ábrán egy ilyen MFC vázlatos képe látható (Park and Zeikus 2004). A protonok ebben az elrendezésben közvetlenül az anódtér oldalából kerülnek a membránon keresztül a porózus léghatódra, amely közvetlenül levegővel érintkezik. Katódtér hiányában a katódra jellemzően elektrolit oldatot folytatnak rá, hogy így óvják a kiszáradástól. Egy másik megoldás lehet az, amikor az anódot és a katódot ugyan abban a reaktortérben helyezik el (Liu, Logan 2004). Ebben az esetben a **hengeres reaktortérben koncentrikusan grafit rudakat** (anódok) helyeznek el egy katód körül. A katódot oly módon hozták létre, hogy egy műanyag csőre rétegezték porózus szenet, ennek a felületét platinával vonták be, majd erre vitték rá a membrán anyagát (Nafion).



9. ábra: Léghatódos MFC sematikus ábrája

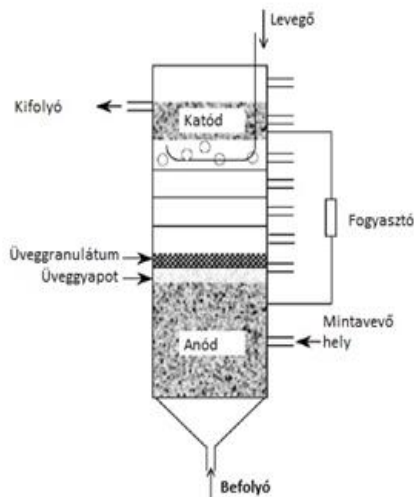
### 2.2.3. Egyéb, speciális típusok

Ahogy az MFC-k kutatásába újabb és újabb kutatócsoportok kapcsolódnak be, úgy születnek újabb és újabb MFC elrendezések is, attól függően, hogy egy adott kutatócsoportnak mi volt a pontos célja a cella kialakításakor. Mivel rengeteg különféle elrendezés létezik, meg sem kíséreljük bemutatni mindet, csupán két példát, melyeket manapság a legszélesebb körben alkalmaznak kutatási célokra.

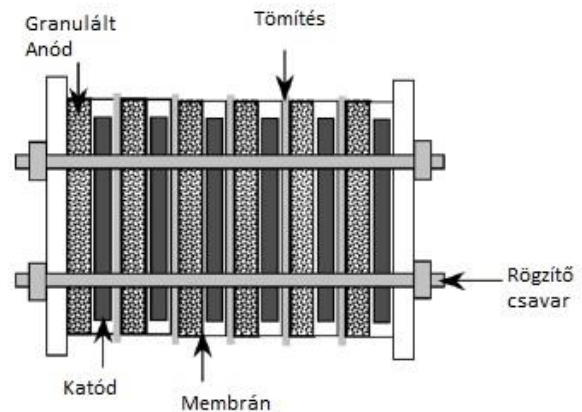
Az első említésre méltó típus az **alsó betáplálású folytonosított cella** (Jang et al. 2004, ld. 10. ábra). Jelentős eltérés az előző fejezetben tárgyalt léghatódos elrendezéshez képest, hogy itt nincs külön anód- és katódter. Az elnyújtott henger alakú reaktort középtájon üveggyapottal és üveg granulátummal választották el, így módon létrehozva a katód- és anódteret, azonban nincs külön anód- és katódoldat, hanem a **szubsztrátokat tartalmazó tápoldat áramlik felfelé az egész reaktorban**. A henger alakú grafit-szövet elektródok a reaktor tetején és alján foglaltak helyet, és az áramkört egy ellenállás közbeiktatásával zárták. A reaktor alján a beáramló tápoldat kis mennyiségű oxigént is tartalmazhat, ám az oxigén a reaktor mentén felfele haladva gyorsan elfogy, mivel az elején elhelyezkedő fakultatív anaerob organizmusok azt elfogyasztják, így módon teremtve megfelelő körülményeket a felsőbb régiókban az elektromos áram termeléséhez. A reaktor felső részén elhelyezkedő katód régiót levegőztetik.

Jelenlegi tudásunk szerint nagy lehetőségeket rejtő elrendezés az úgynevezett **rétegelt elrendezésű MFC** (ld. 11. ábra). Ebben az elrendezésben több, kisméretű (vékony) MFC „egységet” szerelnek szorosan egymás mellé. Az elrendezés megkönnyíti, hogy az egyes cellákat sorosan, ill. párhuzamosan kapcsolva vizsgáljuk az eredő feszültséget/teljesítményt.

A megfelelő kapcsolás létrehozásával az összes leadott feszültség vagy áramerősség növelhető, ugyanakkor, ha az egy cella által leadott értékeket vizsgáljuk, változás nem figyelhető meg. Ezzel szemben, az egymással párhuzamosan csatolt MFC-k felhasználásakor hatszor nagyobb Coulombikus hatásfokot figyeltek meg a kutatók (Aelterman et al. 2006).



10. ábra: Folytonosított MFC (Jang et al. 2004)



11. ábra: Rétegelt MFC (Aelterman et. al 2006)

## 2.3. Az MFC-k felhasználása és gyakorlati jelentősége

### 2.3.1. Bioelektromosság termelése

A biomassza a legrégebb óta felhasznált megújuló energiaforrásunk. Fával fűtenek sok helyen a mai napig, a mezőgazdasági hulladékokkal tüzelő erőművek vagy anaerob rothasztásból származó nagy metántartalmú biogázt felhasználó gázmotorok világszerte megtalálhatók. Utóbbi létesítmények előnye a hagyományos kőszénrel fűtő erőművekkel szemben, hogy nettó széndioxid kibocsátásuk nulla, hiszen az elégetett növényi hulladékok széntartalma mind a fotoszintézis során megkötött széndioxidból származik. Hátrányuk azonban, hogy az égés során felszabaduló energia hőenergia, amit vízforralásra, majd a keletkezett nagynyomású gőzt a turbinák megforgatására használják fel, így jutunk végül a "termékhez", az elektromossághoz. **A többlépcsős folyamat hatékonysága csupán 30-40%.**

**A mikrobiológiai üzemanyagcellák képesek a biodegradálható szerves anyagokban raktározott kémiai energiát közvetlenül elektromos energiává alakítani.** *Rhodospirillum rubrum* tiszta kultúrával 80%-os (Chaudhuri and Lovely 2003), platina katalizátorral ellátott elektródok segítségével **akár extrém magas, 97%-os coulombikus**

**hatékonyság is elérhető** (Rosenbaum et al. 2006), azaz a szerves vegyületek oxidációja során felszabadult elektronok 97%-a az anódról eljut a katódra. Hátránya, hogy a folyamat biokémiájából adódóan a cellák által produkált feszültség maximális értéke is meglehetősen alacsony, 1000 ohmon mindössze 265 mV (Chaudhuri and Lovely 2003). Erre a problémára megoldás lehet több cella sorba kötése (Oh, Gurung 2012), ill. esetleg az elektromos energia raktározása akkumulátorok segítségével.

A jövőben MFC-k működtethetnek kis energiaigényű vezeték nélküli szenzorokat és kommunikációs rendszereket (Shantaram et al. 2005). Az úgynevezett üledék MFC-ket (sediment MFC, SMFC), amelyek az élővizekben az üledék anaerob rétegében zajló folyamatokat aknázzák ki, már jelenleg is alkalmazzák pl. bóják fényforrásának energiaellátására (Tender et al. 2006). Kimondottan hasznosak lennének űrhajókon, ahol a hulladékok lebontása mellett energiával látná el az asztronautákat. A legmerészebb elképzelések szerint lehetséges lesz olyan miniatűr bioreaktorokat létrehozni, amik az emberi testbe beültetve biztosíthatnák más implantátumok (például pacemaker) áramellátását a vérben keringő tápanyagok felhasználásának segítségével (Chia, 2002).

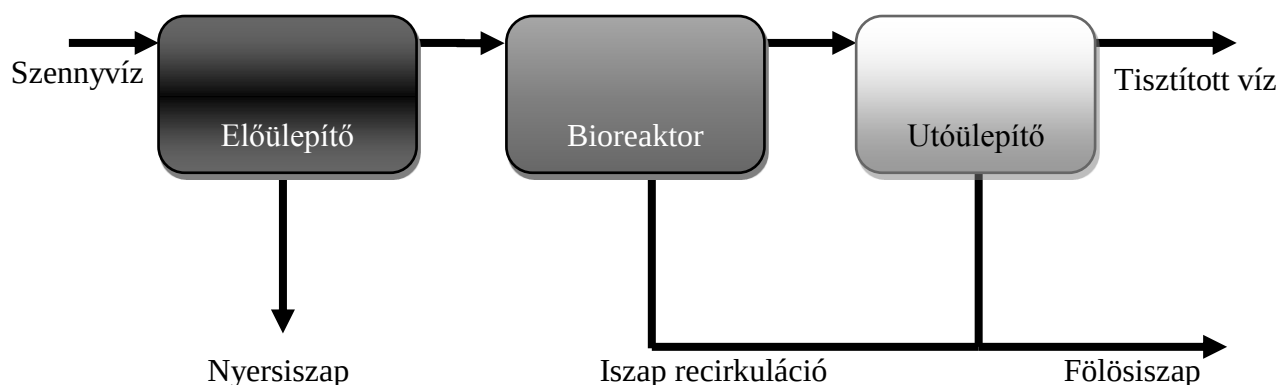
**Az MFC-k módosíthatók úgy is, hogy hidrogén gázt termeljenek.** A katód felületén ilyen elrendezésben az eddig megismert működéssel ellentétben a mikrobák által termelt protonok és elektronok nem oxigénnel reagálnak, hanem  $H_2$  gázzá alakulnak a következő triviális egyenlet szerint:  $2H^+ + 2e^- = H_2$ . A folyamat önként nem megy végbe, mivel termodinamikailag kedvezőtlen, ám külső feszültségforrást kapcsolva az áramkörre növelhető a katód potenciálja, és így a reakció is lejátszódhat. **A szükséges külső feszültség elméletileg 110 mV, ami jóval kisebb, mint a víz direkt elektrolíziséhez semleges pH-n szükséges 1210 mV,** hiszen az energia nagy része az anódtérből - a biomassza oxidációjából – származik. (Liu, et al 2005) A mikrobiológiai üzemanyagcellák 8-9 mol  $H_2$ /mol glükóz-t, míg a hagyományos fermentációs eljárások csupán 4mol  $H_2$ /mol glükóz-t képesek előállítani (Liu et al. 2005), tehát biohidrogén előállítás terén is ígéretesnek tűnik az MFC-k felhasználása.

Mint látható, a mikrobiológiai üzemanyagcellákat az élet több területén is fel tudnánk használni, a telekommunikációtól az egészségügyig. Az elterjedésüket egyelőre azonban gátolja a szükséges anyagok (platinázott elektródok, szelektív membránok) magas ára, ezért további kutatások szükségesek új katalizátorok és szerkezeti elemek kifejlesztéséhez.

### 2.3.2. Szennyvíztisztítás

Az emberi tevékenységek során keletkezett ipari és kommunális szennyvizeket megfelelő kezelésnek és tisztításnak kell alávetni a természetes vízbázisok védelme

érdekében. A szennyvíztisztítás során először a nagyobb mechanikai szennyezőket távolítják el, ezt hívják első rendű tisztításnak. Ezt követi a finom kolloid szennyezők, valamint az oldott szerves és szervetlen komponensek eltávolítása. Ennél a lépésnél leggyakrabban a biológiai módszerek használatosak, ilyen például a biofilmes technológia, ám a legelterjedtebb az eleveniszapos eljárás, melynek sematikus rajzát a 12. ábrán szemléltettük.



12. ábra: Az eleveniszapos szennyvíztisztítás sémája

Eleveniszapos tisztítás során a durva szennyezőktől megszabadított szennyvizet az előülepítőbe vezetik, ahol a lebegő anyagok nagy része kiüledik. Ezt nagy víztartalmú nyersiszap formájában vezetik el. Ezt követően a folyadék a kevert vagy levegőztetett bioreaktorba kerül, ahol a mikroba szuszpenzió a biológiailag hasznosítható komponenseket lebontja. Az utóülepítő szerepe a biomassza leülepítése, amit aztán recirkuláltatnak vagy elveszik. A nyersiszapot a fülösiszappal együtt víztelenítik majd égetik, vagy lerakják az erre kijelölt helyen. Az iszapkezelés, a levegőztetés és a szennyvíz szivattyúzása is energiaigényes feladat, így egy telep fenntartása és működtetése komoly anyagi teher egy település számára. Több modern szennyvíztisztító telepen az iszapot anaerob rothasztókba vezetik, ahol a metanogén mikroorganizmusok segítségével magas metántartalmú biogáz keletkezik. Ezt gázmotorokban eltűzelve képesek elektromos áram előállítására.

Az MFC-ket már a 90-es években alkalmasnak tartották kommunális szennyvíz kezelésére (Habermann and Pommer 1991), hiszen a **kommunális szennyvizek jellemző szerves komponensei szinte kivétel nélkül biodegradálhatók**, így a cellában **szubsztrátként hasznosíthatók**. Több tanulmány szerint egészségügyi és élelmiszeripari, például a sok gondot okozó **tej- és húsipari szennyvizek is kiválóan biodegradálhatók MFC-k segítségével** (Liu et al. 2004, Oh and Logan 2005, Zuo et al. 2006). Szervesanyag lebontást célzó MFC-s kísérletekben a KOI (kémiai oxigén igény) 80%-kal csökkent, és a

coulombikus hatékonyság a 80%-ot is elérte (Oh and Logan 2005). Szennyvíztisztítási célokra a méretnövelési kísérletek alapján elsősorban az **egyterű légkatódos és membrán nélküli konstrukciók** tűnnek a legmegfelelőbbnek (Jang et al. 2004, Moon et al. 2006).

A rothasztással szemben, ahol az előzetes biodegradáció terméke, a metán alkalmazható energiaforrásként a gázmotorban, a mikrobiológiai üzemanyagcellában közvetlenül a biodegradáció szolgáltatja az elektromos energiát. Becslések szerint a **szennyvízből MFC alapú technológiákkal kinyerhető energia egy hagyományos tisztítási eljárás áramszükségletének 50-60%-át fedezné**, azonban a megfelelő kialakítás (légkatód) alkalmazása esetén a technológia nem igényel levegőztetést, ami a hagyományos eleveniszapos technológiáknál önmagában kiteszi a villamosenergia-szükséglet csaknem felét. Fejlett MFC technológiákat alkalmazva a hagyományos eljárásokhoz képest további jelentős energiaigény-csökkenés érhető el. Rendkívül fontos érv az MFC alkalmazása mellett, hogy tisztítás során a **biomassza hozam jelentősen** - akár 80-90%-kal - is **kevesebb** (Holzmann 2005), mint a hagyományos biológiai tisztítási technológiáknál, tehát nem képződik nagy mennyiségű biomassa, ami további költségcsökkenést eredményez.

### 2.3.3. Bioszenzor

A mikrobiológiai üzemanyagcellák kutatása szempontjából fontos felhasználási területe a bioszenzorként történő alkalmazás gyors in situ szennyezőanyag analízisre (Chang et al. 2005). A cella által produkált feszültség a biológiai folyamatok sebességével függ össze, hiszen állandó ellenálláson (R) az Ohm-törvény értelmében akkor mérhetünk nagyobb feszültséget (U), ha nagyobb az áramerősség (I), azaz adott idő alatt a biofilm több elektront ad le az elektródnak (ld. részletesen levezetve az 5.2.3. fejezetben). **A minta beadagolása után mérhető feszültségváltozás utalhat a szennyezők toxicitására vagy biológiai hasznosíthatóságára.** Amennyiben egy tápanyagul szolgáló komponenst tartalmazó mintaoldatokkal kalibrációt végzünk, akkor bizonyos koncentrációtartományon belül **meghatározhatjuk** egy azonos összetételű, ámde **ismeretlen koncentrációjú oldat tápanyagtartalmát is.**

**Szennyvizek biológiai oxigénigénye (BOI) is mérhető MFC-k segítségével** (Kim et al. 2003). A módszer azon alapul, hogy a kimért áramerősség-idő függvényt a rátáplálástól a teljes biodegradáció végéig integrálva megkaphatjuk, hány mol elektron vándorolt át az áramkörön. Az értéket a cellára jellemző coulombikus hatékonysággal korrigálnunk kell, majd az így kapott eredményből már könnyűszerrel kiszámíthatjuk a biológiai oxigénigényt.

Magas BOI értékű minták esetén az eredményekre több időt kell várni, hiszen a teljes degradáció is több időt igényel. Egy viszonylag **alacsony BOI tartományon belül** azonban a mérés rendkívül gyors, mivel itt a **stabilizálódott rendszer feszültségértékéből is következtethetünk a BOI értékére**, ugyanis ilyen körülmények között az anódon lezajló mikrobiológiai folyamatokat a szubsztrát koncentráció limitálja. A módszer alkalmazható felszíni vizek, tisztítótelepek elfolyóinak és hígított magas BOI tartalmú szennyvizek mérésére, BOI értékük valós idejű figyelemmel kísérésére (Kang et al. 2004). Az MFC típusú BOI szenzorok mellett szól pontosságuk, megbízhatóságuk és stabilitásuk, ugyanis több mint 5 évig működőképesek maradnak különösebb karbantartás nélkül (Kim et al. 2003). Ez az élettartam jóval hosszabb, mint bármely más BOI szenzoré.

## 3. A kutatás célja

---

Kutatásunkban egy, a szervesanyag lebontás vizsgálatára alkalmas, bioszenzorként jól alkalmazható, félfolytonos ill. folytonos üzemben működtethető, **katalizátor és mediátor mentes mikrobiológiai üzemanyagcella** megalkotását tűztük ki célul. Fontos célunk volt a bioszenzor tervezése során az egyszerűség, és a későbbi széleskörű felhasználhatóság érdekében az **alacsony anyagköltség**, ezért a mediátorokról és a katódon alkalmazott platinakatalizátorról még a kutatás megkezdése előtt letettünk.

Vizsgálataink kezdeti szakaszában egyszerű H-típusú cellát alkalmaztunk, és célunk volt meghatározni a különböző kémiai, fizikai és szerkezeti paraméterek (elektrolit összetétel, katód/anód felületarány, elektród anyag minősége) változtatásának hatását a cella által leadott feszültségre, áramerősségre és teljesítménysűrűsége.

Ezekből a kísérletekből nyert tapasztalataink alapján kívántunk létrehozni egy **folytonos és félfolytonos üzemmódban is használható üzemanyagcellát**, ami alkalmas **szubsztrátok toxicitásának, illetve biodegradációjának kinetikai vizsgálatára**. További célunk volt az így megalkotott mérőeszközzel szerves szubsztrátok (pl. acetát) **féltelítési állandóját**, ill. esetleges inhibíciós állandóját meghatározni.

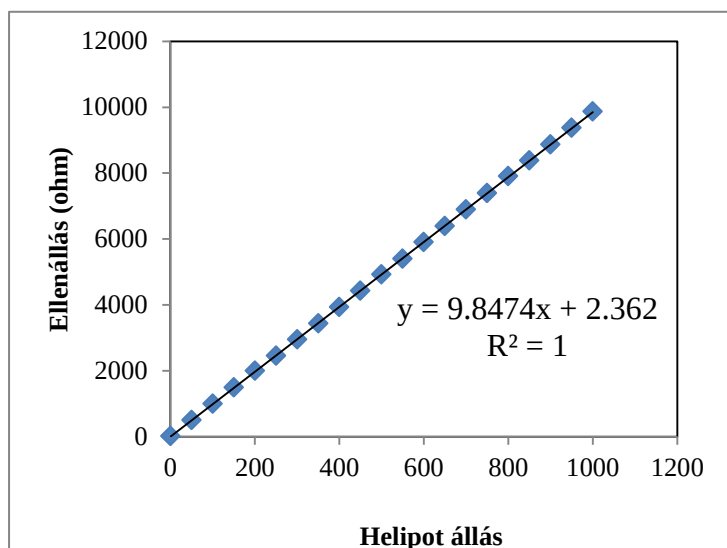
## 4. Az alkalmazott mérési és analitikai módszerek leírása

### 4.1. pH és oldott oxigén koncentrációjának mérése

Az oldatok pH-jának valamint oldott oxigén koncentrációjának méréséhez WTW gyártmányú kombinált kézi Multi 350i típusú készüléket használtunk, pH electrodesentix 41-3 illetve cellox 325 jelölésű elektródok felhasználásával.

### 4.2. Feszültség és ellenállás mérése

A feszültség és ellenállás mérést Uni-Trend 71-A típusú 4,5 digités, univerzális intelligens multiméterrel végeztük (14. ábra). A mérési eredmények rendszeres számítógépes regisztrálásához az eszközhöz járó UT71-AB programot használtuk. A regisztráció gyakoriságára 5 perces (300 másodperc) időközöket állítottunk be. Az MFC-t tartalmazó rendszer külső ellenállásaként felhasznált helipot (változtatható erősségű ellenállás) jelleggörbéjét (13. ábra) még a kísérletek megkezdés előtt ugyanezzel az eszközzel



13 ábra: Helipot jelleggörbéje



14. ábra: Multiméter

rögzítettük, majd a helipot állásokhoz tartozó ellenállás értékből és a leolvasott feszültségértékből az Ohm-törvény alapján számoltunk ki az áramerősség értékeket. A

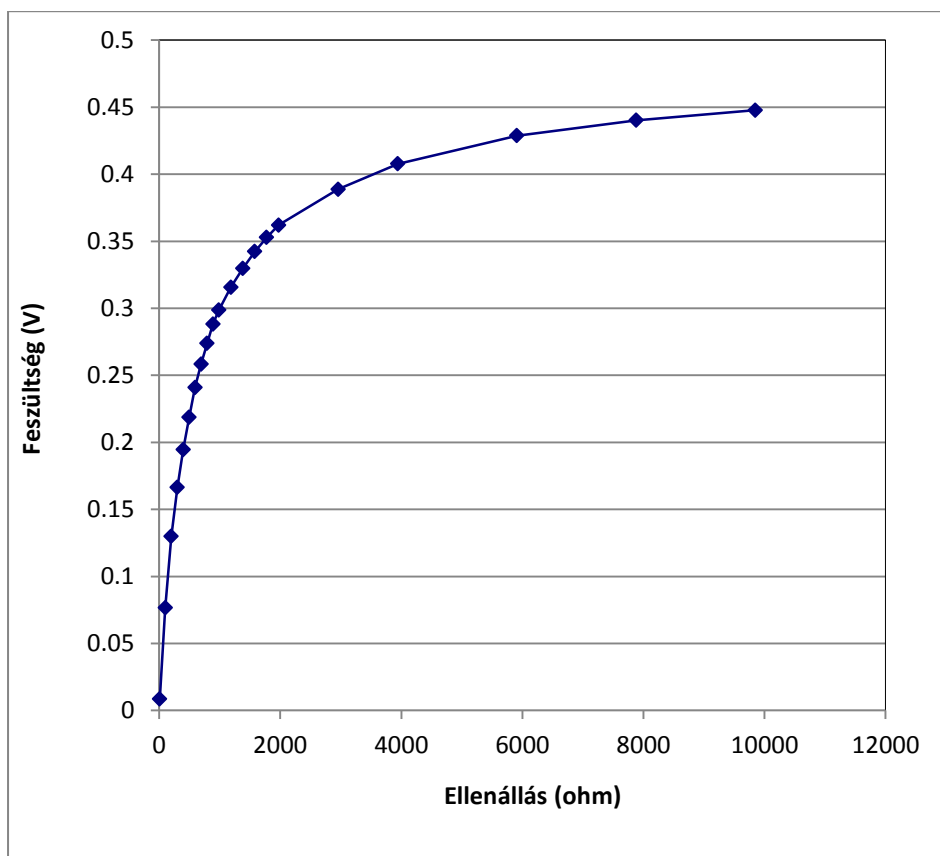
biztonságos, és hosszú távú üzemeltetés érdekében a multiméter elemét eltávolítottuk, és az eszközt egy 9 V-os egyenirányítóra kötöttük.

### **4.3 Polarizációs görbe felvétele, teljesítmény, belső ellenállás meghatározása**

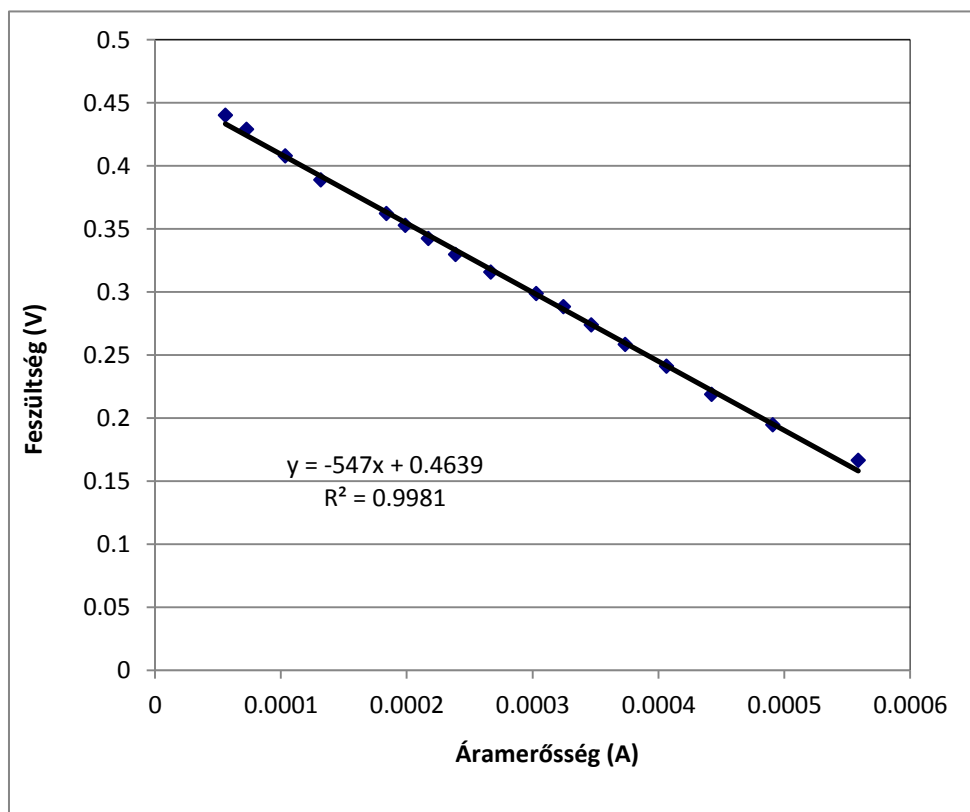
A cella részletes teljesítmény értékelése érdekében ún. polarizációs görbéket vettünk fel: különböző külső ellenállás értékek mellett vizsgáltuk a kialakuló feszültséget. A 0-1000-ig terjedő helipot állás tartomány különböző felosztásaival való kísérletezések után végül a legoptimálisabbnak az alábbi felosztást találtuk: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 300, 400, 600, 800, 1000 (az álláshoz tartozó ellenállás értékeket a 13. ábrán szemléltetett regressziós egyenes egyenletének segítségével számoltuk). A **teljesítménysűrűséget kivétel nélkül az anódfelületre vonatkoztattuk**, azaz a bruttó cella teljesítményt elosztottuk az aktuálisan használt anód felületével.

A belső ellenállás számításához a feljebb részletezett helipot állásokon rögzítettük a feszültség értékeket, majd a feltételezett belső ellenállás (amit a 2.1.2 fejezetben levezetett összefüggés alapján a teljesítménymaximumnak becsültük) közeli értékek mellett, az Ohm törvény alapján számított áramerősségek függvényében ábrázoltuk a feszültség értékeket. A pontokra Microsoft Excel felhasználásával egyenest illesztettünk. Az Ohm törvényből és az ábrázolásmódból következik, hogy ennek a **görbének a meredeksége megegyezik a belső ellenállással**.

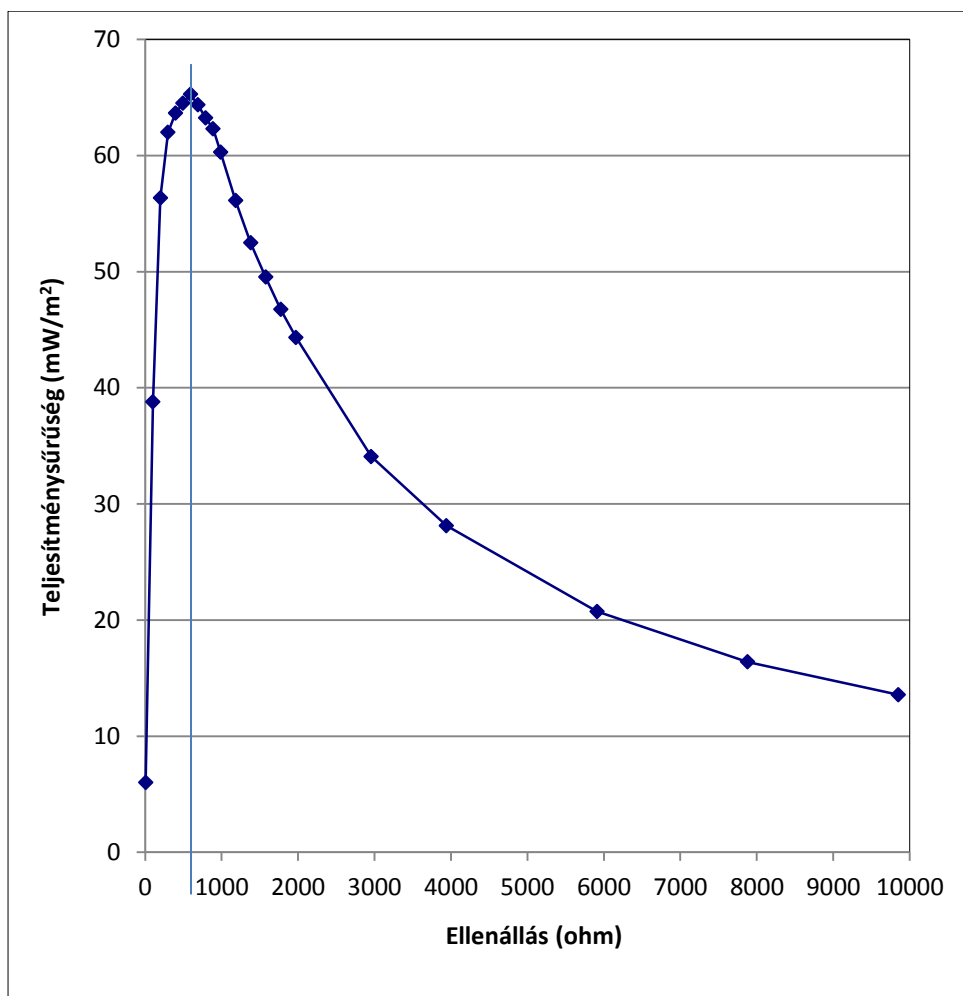
Egy jellemző polarizációs görbét (15. ábra) és a hozzá tartozó teljesítménysűrűséget a külső ellenállás függvényében ábrázoló diagramot a 17. ábrán tüntettük fel. A belső ellenállás értéke a 16. ábrán látható, melyen a feszültség látható az áramerősség függvényében. Ennek meredeksége -547, ami közelítőleg megegyezik az 17. ábrán látható görbe csúcspontjához tartozó tapasztalati külső ellenállással (vö. [15] összefüggés).



15. ábra: Példa polarizációs görbére. A feszültséget ábrázoltuk a külső ellenállás függvényében



16. ábra: A fenti polarizációs görbéhez tartozó feszültség értékek az áramerősség függvényében ábrázolva.



17. ábra: A számított teljesítménysűrűség értékek a külső ellenállás függvényében. A világoskék vonal a belső ellenállást jelöli

#### 4.4 Teljes szerves széntartalom mérése

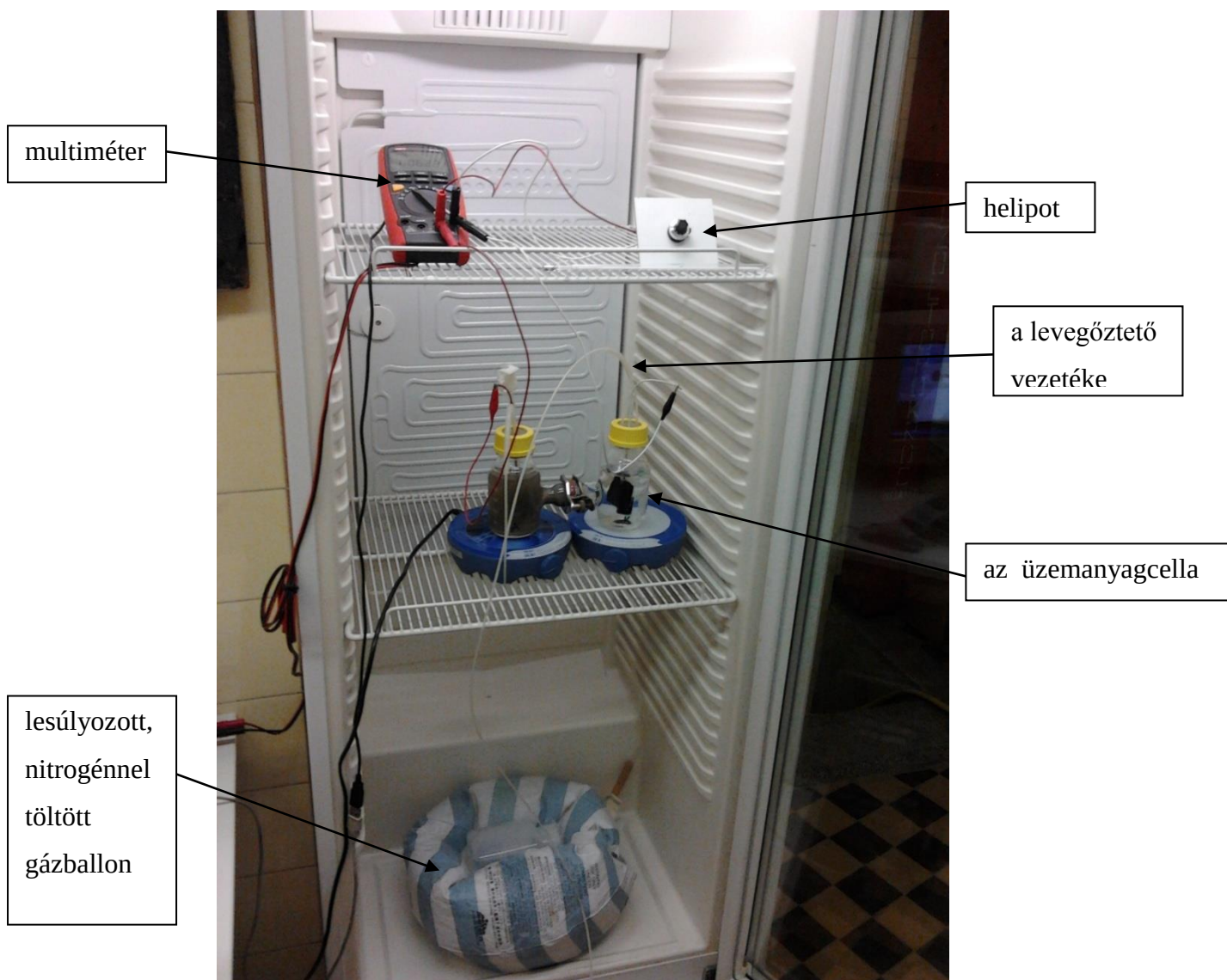
A teljes szerves széntartalmat (TOC, total organic carbon) Elementar High TOC II+N eszközzel mértük. A mérést minden esetben 13.000-es fordulatszámon 3 percig centrifugált, majd ez után szűrt mintából végeztük. Amennyiben az anódtérből vett minta széntartalmát vizsgáltuk, úgy onnan 30 cm<sup>3</sup> mintát vettünk, ezt centrifugáltuk, szűrtük, majd ebből 25 cm<sup>3</sup>-t felhígítottunk 25 cm<sup>3</sup> ioncserélt desztillált vízzel, és ezt vizsgáltuk az eszközzel, majd a kapott eredményt megszoroztuk kettővel. Erre azért volt szükség, hogy egy batch-ciklusból minél több mintát tudjunk venni. Amennyiben nagyobb mintamennyiség állt rendelkezésre (betáplálás/beoltás előtt, batch ciklus végén maradék oldat leszívásakor stb.) úgy a hígítástól eltekintettünk.

## 5. A kísérletek leírása és az eredmények értékelése

### 5.1. Két cellás (H-típusú) MFC működésének vizsgálata

#### 5.1.1. A kísérleti rendszer leírása

Kutatásunk első szakaszában két cellás H-típusú MFC-t állítottunk össze (ld. 18. ábra), amiben a hatékonyságot befolyásoló főbb paraméterek változásainak hatását vizsgáltuk.

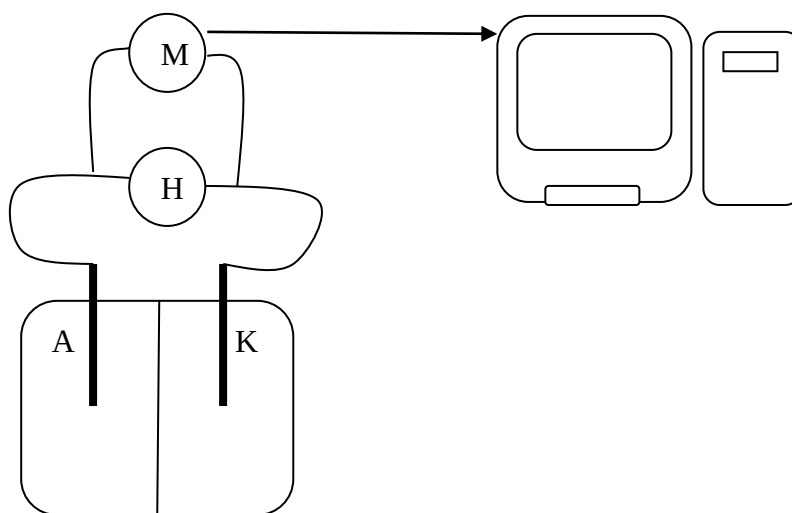


18. ábra: kétcellás H-típusú MFC-rendszerünk

A rendszert egy zárható üvegajtajú szekrényben helyeztük el. A vizsgálatok során a hőmérséklet-ingadozás elhanyagolható volt (állandó 24-26°C, ezt hőmérő segítségével

ellenőriztük). A szekrény aljába nitrogénnel feltöltött ballont tettünk, aminek kivezetése az anódtér légterére volt kötve. Súlyt helyezve a ballontra túlnyomást hoztunk létre, így tudtuk biztosítani a nitrogén atmoszférát és ezzel az anaerob körülményeket. Ezen a szinten helyeztük el a levegőztetésért felelős pumpát is. A második szinten kapott helyet maga az üzemanyagcella, két fele két külön mágneses keverőn, majd legfelül az elektronikai apparátus azaz a multiméter és a helipot az áramkörrel együtt. **A helipot tette lehetővé, hogy kísérleteink során különböző ellenállásokon mérjük a cella által leadott feszültséget.** Az egyszerű szigetelt vörösréz vezetékeket krokodilcsipesz segítségével kapcsoltuk az elektródák végéhez, az illesztéseknél és elágazásoknál pedig banándugókat használtunk.

A rendszer sémáját a 19-es ábrán szemléltettük. A multimétert usb-kábel segítségével csatlakoztattuk egy személyi számítógéphez, ami a folyamatos adatrögzítést tette lehetővé.



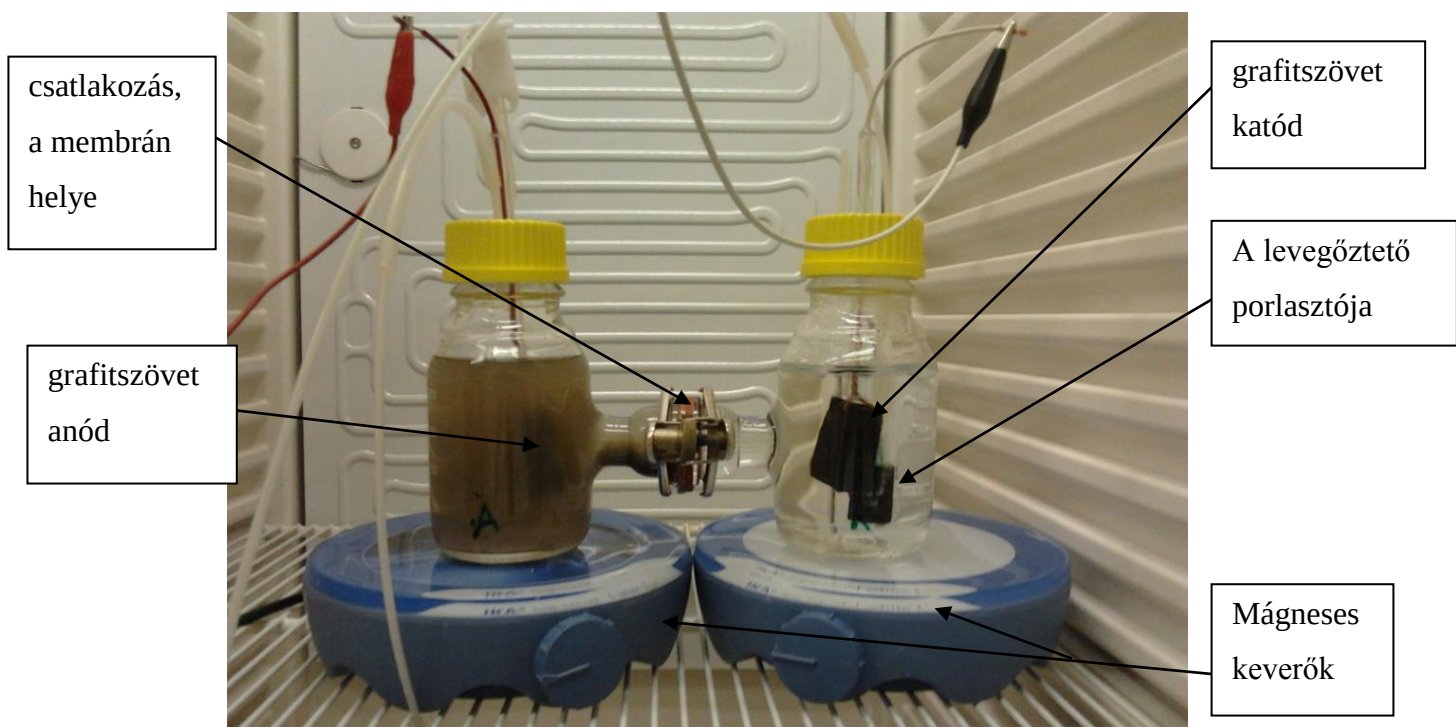
19. ábra: a kísérleti rendszer sematikus ábrája. H:helipot, M:multiméter, A:anódtér, K:katódtér

Az MFC-t (ld. 20.ábra) két teljesen egyformán átalakított 250 ml-s üvegedényből készült reaktorfélből állítottuk össze, amiket csiszolatos csonkkal tudtunk összeilleszteni. A függelékek a csatlakozási pont felé tágnak, ez egyrészt nagyobb felületet biztosít a protontranszporthoz, másrészt ide is behelyezhető egy kis keverőmágnes, ami megakadályozza a keverési holtter kialakulását. A membránt (Alfa Aesar Nafion membrane 0,05 mm vastag) felhasználás előtt kondicionálni kellett, ezért a méretre vágott darabot **3 térfogatszázalékos hidrogén-peroxidban 1 óráig, 0,5 M-os kénsavban is 1 óráig, végül ioncserélt desztillált vízben is 1 óráig főztük 80-90°C-on.** Ezután tömítőgyűrűkkel közrefogva helyeztük be a csiszolatok közé, ezzel óvva az esetleges mechanikai sérülésektől, majd egy csiszolatszorítóval rögzítettük a két felet.

Az üvegedény lezáráshoz 3 mm vastag szilikongumiból készítettünk szeptumokat, amikre szükség szerint speciális lyukasztóval vágunk megfelelő méretű és számú nyílást. A szeptumok anyaga kellően erős volt az elektródok megtartásához és stabilizálásához is. Elektródok készítéséhez kétféle anyagot használtunk fel: grafit szövetet (Alfa Aesar Graphite felt 99,9% 1,12 cm vastag) illetve grafit lapot (Alfa Aesar Graphite foil 99,8% 0,4 mm vastag).

**A kísérleteink során végig egy általunk a szakirodalom (Oh, Logan 2006) alapján készített tápsó oldatot használtunk, melynek pontos összetétele: (1 liter oldatban) 3,13 g  $\text{NaHCO}_3$ , 0,31 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,13 g  $\text{KCl}$ , 4,22 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  és 6,93 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , nyomelemek, valamint változó mennyiségű nátrium-acetát.**

A rendszer elsősorban **szakaszos kísérletekre** volt alkalmas. A tápanyagok kimerülésével az anódtér oldatát vagy le kellett szívni és frissre cserélni, vagy magas szubsztrát koncentrációjú tápoldatot kellett ráadagolni.



20. ábra: A két reaktorfél közelről

### 5.1.2. A kísérleti terv ismertetése

Kísérleteink első szakaszában céluk volt egy **működőképes és stabil mikrobiológiai üzemanyagcella** létrehozása, aminek segítségével a beoltás után tanulmányozhatjuk ezeknek a rendszereknek a működési sajátosságait: a biofilm kialakulásához szükséges időt, a

biodegradáció sebességét és a coulombikus hatásfokot. A biofilm kialakulását grafitlap anód és grafitiszövet katód felhasználásával tanulmányoztuk.

Ezt követően megvizsgáltuk, hogy az adott kísérleti elrendezés mellett hogyan befolyásolja **az elektrolit összetétele, az elektródák minősége** (grafitiszövet ill. grafitlap), **ill. a katód/anód felületaránya a cella teljesítményét és a kialakuló feszültséget**. A vizsgálatok során **először grafitiszövetet** használtunk. Ebből készítettük el az anódot és a katódot is a következő megfontolások alapján: nagy fajlagos felülettel rendelkezik a grafitlappal ellentétben, ami a katódtérben rendkívül fontos, hiszen a reakció felülethez kötött. A grafitiszövet porózus szerkezete ugyanakkor a mikrobák megtelepedésének és a biofilm kialakulásának is kedvez az anódtérben.

Második lépésben a **katódtér sóoldat-összetételének és a katód/anód arányának a megváltoztatását** terveztük. Minden módosítás után elvégeztük a kapott feszültség- és teljesítményértékek összehasonlítását, majd ebből levontuk a következtetéseket a változtatások működésre gyakorolt hatásaira.

Végül a grafitiszövet helyett megvizsgáltuk, hogy milyen eredményeket szolgáltat a **grafitlap anódként ill. katódként alkalmazva**. A különböző kombinációk (grafitiszövet anód/grafitiszövet katód, grafitlap anód/grafitiszövet katód, grafitiszövet anód/grafitlap katód) kísérletek eredményeit összehasonlítva következtetéseket vonhattunk le, hogy kutatásunk második felében melyik anyaggal folytassuk a kísérleteket.

### 5.1.3. A rendszer beoltása

A mikrobiológiai üzemanyagcellát vegyes mikroorganizmus kultúrával üzemeltettük. Döntésünket korábbi kutatások eredményeire alapoztuk, miszerint a **vegyes kultúrás MFC-kben jellemzően nagyobb teljesítménysűrűség értékek érhetők el** (Logan 2008; Rabaey és Verstrate 2005) mint a tiszta kultúrával működőkkel, továbbá így az üzemeltetés is jelentősen egyszerűbb, hiszen nem kell óvni a rendszert a mikrobiológiai kontaminációtól. A vegyes kultúrával történő beoltás hatékonysága elsősorban annak köszönhető, hogy a **kultúrában jelenlévő mikroorganizmusok közül egyértelműen azok szelektálódnak** (maradnak életben), **amelyek az adott körülményekhez legjobban képesek alkalmazkodni**.

A mikrobiológiai üzemanyagcella beoltásához szennyvíztisztító telepről származó **előülepített iszapot használtunk**. Az oltó biomassza koncentrációja 1,5-3 g/l-es tartományban volt. A szubsztrátként szolgáló **acetátot 20 mM-os koncentrációban** adtunk az elegyhez. Feltöltöttük az anódtérrel az így előkészített szuszpenzióval és légmentesen lezártuk.

Megfigyeléseink szerint a rendszer stabilitásához, azaz a biofilm kialakulásához 4-5 napra van szükség. A folyamat végét a mért feszültségérték stabilizálódása jelzi.

Több beoltást is elvégezve arra figyeltünk fel, hogy a rendszer által produkált **feszültség mindig nagyon hasonlóan és jellegzetesen futott fel**. Egy ilyen jellegzetes felfutás látható a 21. ábrán. A függvény alakja hasonló egy mikrobatenyészet növekedési görbéjéhez. Feltételeztük, hogy a mért feszültséget beoltás után a növekvő és kialakuló biofilm határozza meg egyedül. Egy idealizált rendszerben, ahol minden új sejt ugyan olyan hatékonysággal képes a felületnek továbbítani elektronjait, illetve a metabolikus sebesség sem csökken a biomassza növekedésével - azaz a sejtek nincsenek zavaró hatással egymásra – ott, ha az exoelektrogén mikroorganizmusok száma megduplázódik az anódfelületen adott idő alatt, akkor a töltött részecskék fluxusa is megduplázódik. **Tehát a sejtszám és az áramerősség**, valamint - Ohm törvénye értelmében - **a feszültség között is egyenes arányosság áll fenn**, ezt a következő két egyenlettel írhatjuk fel.

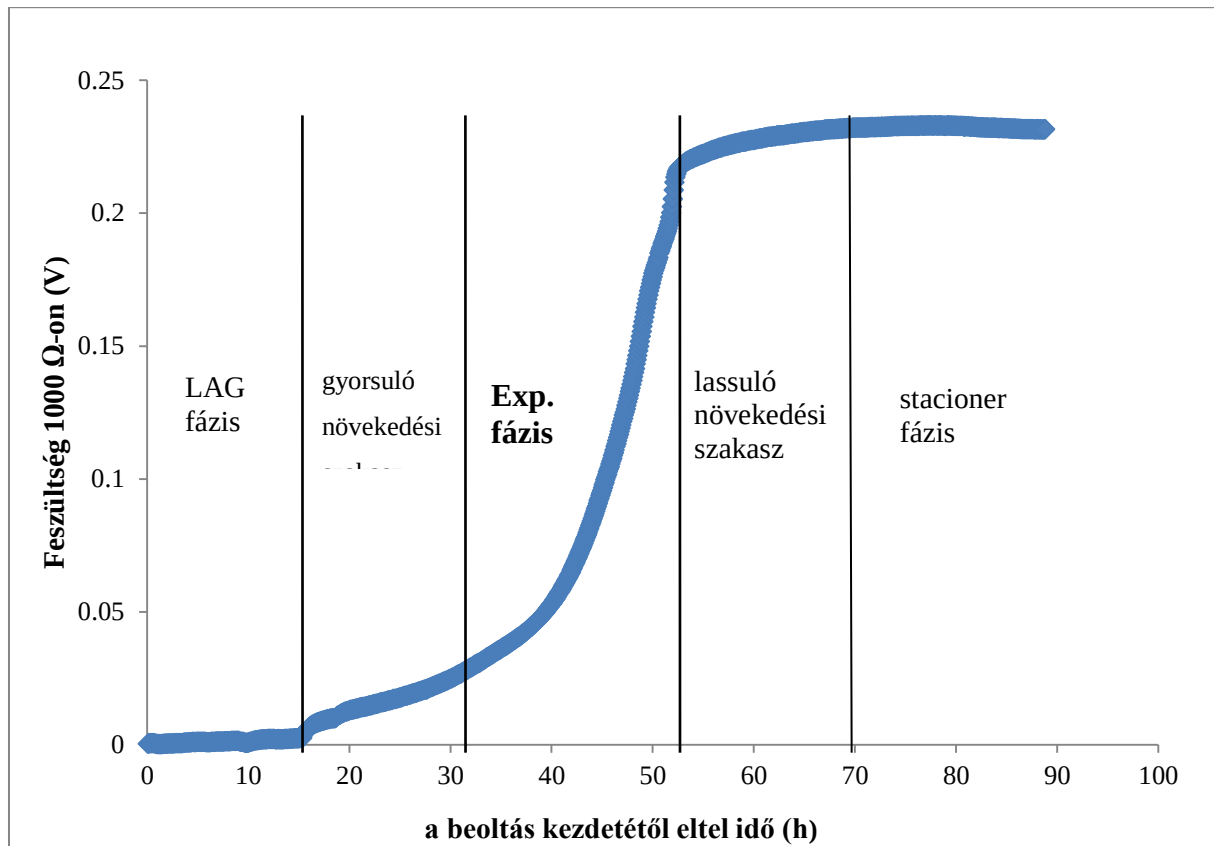
$$I = k \cdot N \quad [19]$$

illetve az Ohm-törvényt felhasználva:

$$U = k \cdot N \cdot R \quad [20]$$

Ahol  $I$  az áramerősség Amperben,  $k$  egy a rendszerre jellemző konstans [mA/db sejt],  $N$  a sejtszám [db],  $U$  a feszültség [V], és  $R$  az ellenállás [ $\Omega$ ]

Természetesen az egyes sejtek nem egyformák, így nem is egyforma sebességgel képesek elektronjaikat leadni, tehát nem is azonos mértékben járulnak hozzá az áramerősség növeléséhez. Legegyszerűbb belátni ezt egy vegyes kultúránál, ahol a különböző fajok akár eltérő enzimrendszerrel is - és így eltérő metabolikus sebességgel - rendelkeznek. A tenyésztetre azonban létezik egy átlagérték, ami megmutatja, hogy egy új sejt átlagosan mennyivel növeli az értékeket. Ez a  $k$  konstans, amit megmérni nem tudunk az MFC-ben, ám ha a beoltás folyamán a körülmények (hőmérséklet, pH, nincs limitáló szubsztrát) nem változnak, akkor  $k$  értéke valóban konstansnak tekinthető. Ez esetben az áramerősség csak az anódos folyamatokat végző aktív sejtek számától függ, így a feszültség-idő görbét a tenyészet növekedési görbéjének tekinthetjük. Ennek megfelelően a 21. ábrán feltüntettük a jellemző szakaszokat is.



21. ábra: a feszültség felfutásának jellemző alakja, 2013.05.24. oltás

Az első szakaszt lappangási fázisnak (LAG) hívjuk. Ebben a periódusban nincs mérhető növekedés, ugyanis az exoelektrogén sejteknek adaptálódniuk kell az új környezethez: nanopílusokat kell létrehozniuk és meg kell tapadniuk az elektródfelületen. Ekkor a fajlagos szaporodási sebesség ( $v$ ) nulla. Ezt követi a gyorsuló növekedés szakasza, amikor feszültségnövekedés már észlelhető: az adaptáció még zajlik, ám egyre több sejt képes a közvetlen elektrontranszportra. Ezek a mikrobák már képesek a tápanyagok felhasználására és a növekedésre, valamint fokozatosan egyre több sejt kezd el osztódni, tehát  $v > 0$ . Ebben a fázisban indul meg a felület benépesítése. Az exponenciális fázisban az anódon megtapadó sejttömeg a körülményekhez mérten a lehető legnagyobb intenzitással növekszik ( $v = v_{\max}$ ) egészen addig, amíg elég szabad felület áll rendelkezésre. A lassuló növekedés szakaszában a csökkenő szabad felület miatt egyre kevesebb mikroba képes osztódni ( $0 < v < v_{\max}$ ), míg végül az elektródot teljes mértékben befedi a biofilm ( $v_{\text{látszólagos}} = 0$ ). Ekkor a feszültség is stabilizálódik, és értéke egészen a szubsztrátok kimerüléséig jelentősen nem változik.

Az osztódó sejtekre az exponenciális fázisban a következő törvény teljesül:

$$\frac{dN}{dt} = v * N \quad [21]$$

ahol  $N$  a sejtszám,  $v$  a fajlagos szaporodási sebesség,  $\frac{dN}{dt}$  pedig az infinitezimálisan rövid idő alatti sejtszám változás. A differenciálegyenlet megoldása a következő egyenlet:

$$N = N_0 * e^{v*t} \quad [22]$$

Ha felhasználjuk és átrendezzük a 20. egyenletet, tehát a feszültséget csupán a sejtszámtól függőnek tekintjük, akkor a következő összefüggéshez juthatunk:

$$U * \frac{1}{k * R} = U_0 * \frac{1}{k * R} * e^{v*t} \quad [23]$$

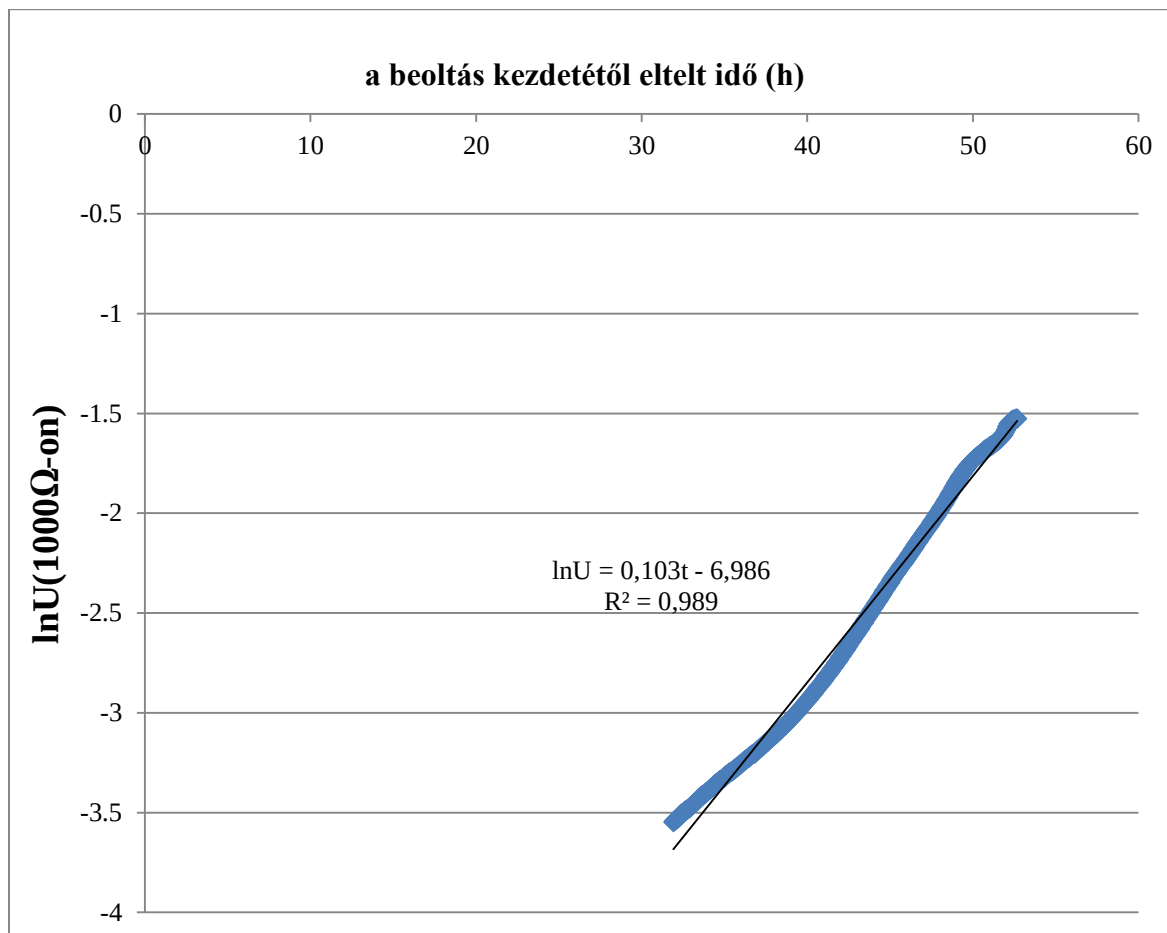
$\frac{1}{k*R}$ -rel egyszerűsítve a feszültségre azonos összefüggést kapunk mint a sejtszámról. Ezt logaritmizálva, illetve a logaritmikus azonosságokat felhasználva kaphatjuk meg a következő egyenletet:

$$\ln U = \ln U_0 + v*t \quad [24]$$

Ennek megfelelően ha az exponenciális szakasz feszültségértékeinek természetes alapú logaritmusát ábrázoljuk az eltelt idő függvényében (ld. 22. ábra), majd a pontokra lineáris regresszióval egyenest illesztünk, a regressziós egyenes meredekségéből következtethetünk a tenyészet átlagos fajlagos szaporodási sebességére. A 22. ábra alapján  $v$  értéke  $0,103 \frac{1}{h}$ -nak adódott. Ebből az

$$\frac{\ln 2}{v} = t_g \quad [25]$$

összefüggés segítségével kiszámíthatjuk a **tenyészet átlagos generációs idejét**. A műveletet elvégezve  $t_g=6,73 \text{ h}$  eredményt kapjuk. A számításokat több oltásra is elvégeztük és **a generációs idők 6,5-8,5 h közé estek**. Megjegyzendő, hogy az adott vizsgálati időszakban a feszültség növekedését a felületen szaporodó biomassza mellett a szuszpenzióból újonnan az anódfelületre kerülő és megtapadó sejtek is befolyásolják. Ennek a folyamatnak a sebessége időben állandónak tekinthető, így az exponenciálisan szaporodó sejtek mellett a hatása feltételezésünk szerint elhanyagolható.



22. ábra: a feszültségértékek logaritmusa az idő függvényében, illetve az illesztett egyenes

#### 5.1.4. A katódtérben lévő oldat összetételének hatása a cella teljesítményére

Az 5.1.1. fejezetben ismertetett elrendezéssel az első elvégzett vizsgálat egy, a katódtérben lévő oldat összetételének 1000  $\Omega$ -ra eső feszültségre, teljesítménysűrűsége illetve belső ellenállásra gyakorolt hatásának tanulmányozását célozta. A méréseket grafit-szövet anód és grafit-szövet katód felhasználásával végeztük. **A kísérletsorozat alatt négy különböző katód elektrolit oldat hatását vizsgáltuk:**

1. 0,1 m/m %-os KCl oldat
2. 1 m/m %-os KCl oldat
3. az anódtér tápsóoldatával megegyező (1 liter oldatban 3,13 g  $\text{NaHCO}_3$ , 0,31 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,13 g KCl, 4,22 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  és 6,93 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ) oldat
4. a 3. pontban ismertetett tápsó oldat, ahol a KCl koncentrációt további 1 m/m %-kal növeltük.

Egyéb tényezőket a mérés során nem változtattunk, csak a katódoldat összetételét.

Az anódtér tápoldatában a szervetlen sók koncentrációja a 3. pontban leírtakkal egyezett, szerves anyag forrásként pedig 500 mg/l nátrium-acetátot, valamint 200 mg/l peptont alkalmaztunk. Az egyes kísérletekben megvártuk a stabil feszültség kialakulását, majd eltávolítottuk a katódoldatot, és az újra cseréltük. Ezt követően miután a rendszer ismét stabil értékeket produkált, feljegyeztük az üzemeltetési ellenállásra eső potenciálkülönbséget illetve polarizációs görbe felvételével vizsgáltuk a belső ellenállását, valamint az anód felületre vonatkozó teljesítménysűrűségét.

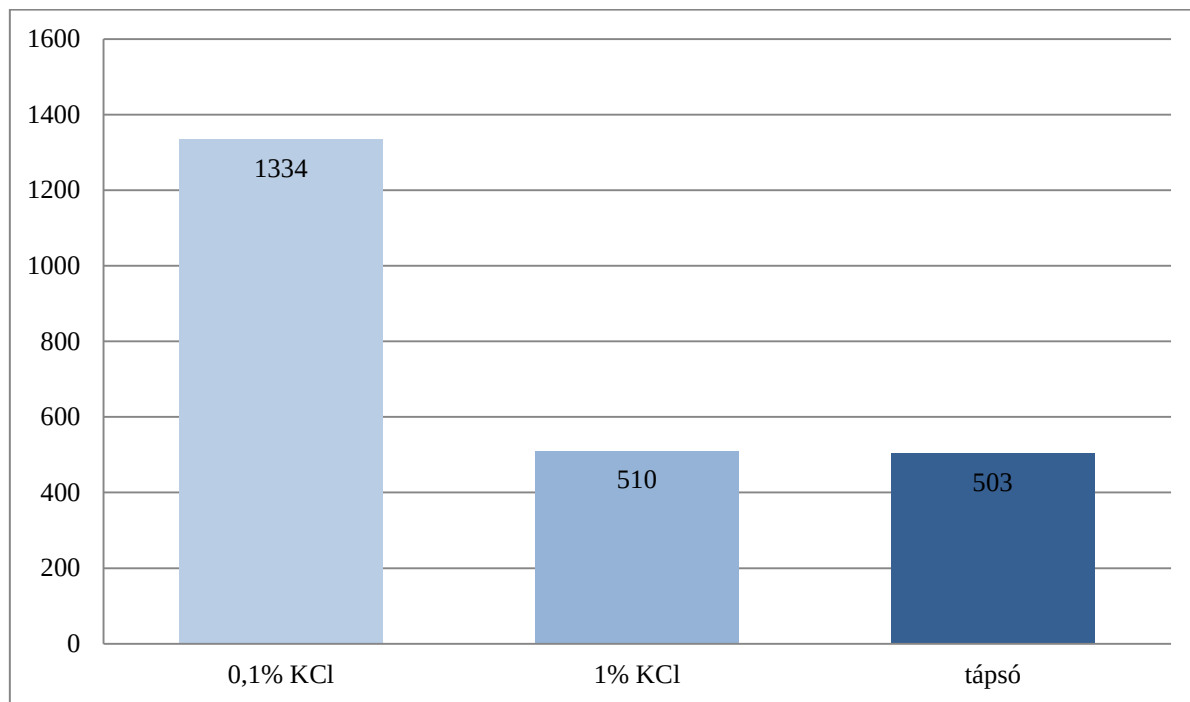
Ahogy arra számítani lehetett, a **KCl koncentráció 0,1%-ról 1%-ra történő növelésével jelentősen eltérő eredményeket kaptunk** mind a három vizsgált értékre. A **belső ellenállás (23. ábra) értéke 824  $\Omega$ -mal csökkent**. Ez azért nagyon jelentős változás, mivel így az maximális teljesítmény eléréséhez szükséges külső ellenállás is ugyan ennyivel csökkenthető. Ennek köszönhetően a maximális teljesítménysűrűség közel a duplájára nőtt (24. ábra), hiszen a belső ellenállás csökkenése a teljesítménysűrűség szempontjából optimális külső ellenállást is csökkenti, valamint az erre eső potenciálkülönbséget is növeli. **Az 1000  $\Omega$  külső ellenállásra eső feszültségérték is ennek megfelelően változva 78,1 mV-tal nőtt**, így 318,5 mV lett az értéke. (ld. 25. ábra).

Fontos még kiemelni, hogy amikor az **1%-os KCl oldatot cseréltük le a 3. pontban ismertetett tápsóoldatra, sokkal kisebb változást tapasztaltunk a belső ellenállás szempontjából, és ezzel összefüggésben a többi érték esetében is**. Az anódtérben felhasznált sóoldattal azonos összetételű elektrolit alkalmazása a katódtérben azért praktikus, mert a cella két terében lévő oldat között ebben az esetben kizárólag a szervesanyag-tartalomban és az oxigén koncentrációjában van különbség, így elkerülhető a membránra nehezedő ozmotikus nyomás. Az 1%-os KCl oldatot leváltva a tápsó oldattal belső ellenállás változása minimális, 7  $\Omega$  (23. ábra).

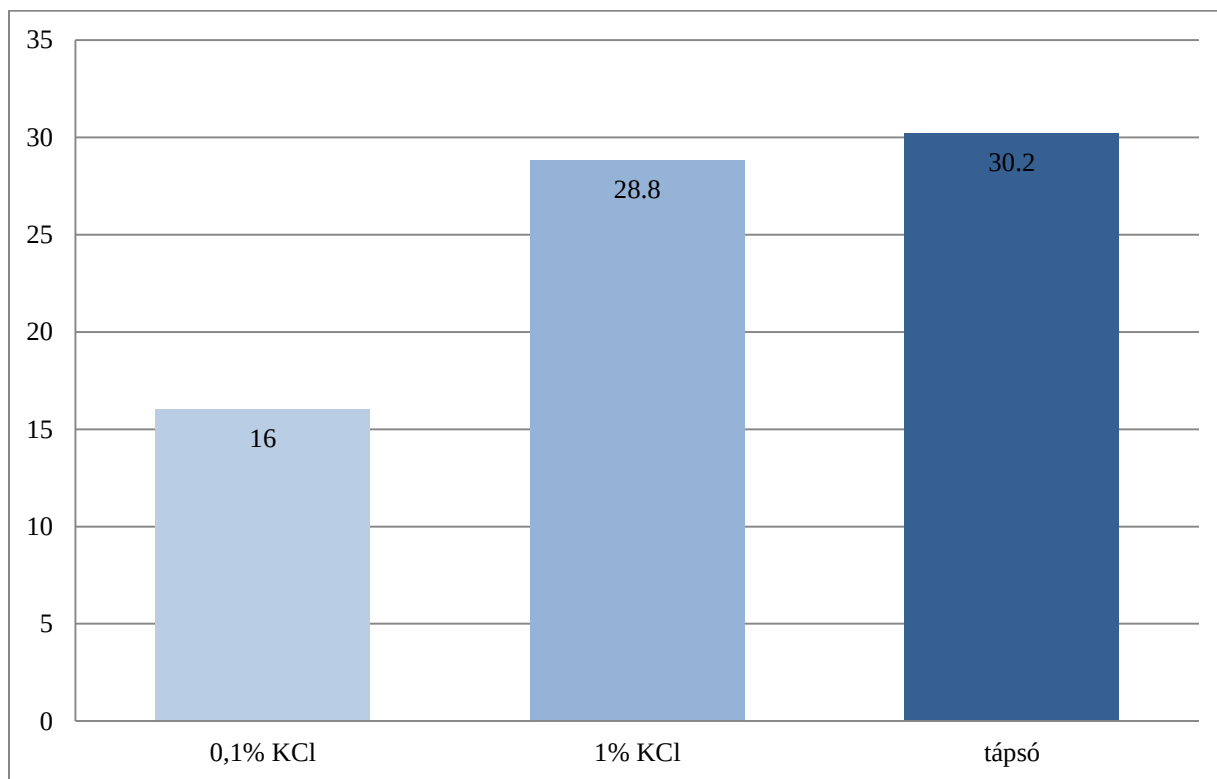
A teljesítménysűrűség és az 1000 ohmos külső ellenállásra eső feszültség változása sem jelentős. A teljesítménysűrűség mindössze 4,8%-kal, a feszültség mindössze 4,5 %-kal nő (25. ábra). Ebből arra következtettünk, hogy az **1%-os KCl-oldat és a 3. pontban ismertetett tápsóoldat alkalmazása a katódtér elektrolitjaként a cella teljesítménye szempontjából közel ekvivalens**.

Megvizsgáltuk azt is, hogy növelhető-e a cella teljesítménye, ha a 3. pontban leírt összetételű katód oldat KCl koncentrációját további 1 m/m %-kal növeljük. A sóoldat koncentrációjának növelése ezúttal nem hozott jelentős változást az üzemeltetési 1000  $\Omega$  ellenállásra eső potenciálkülönbségben. (333 mV-ról csupán 344 mV-ra nőtt a feszültség).

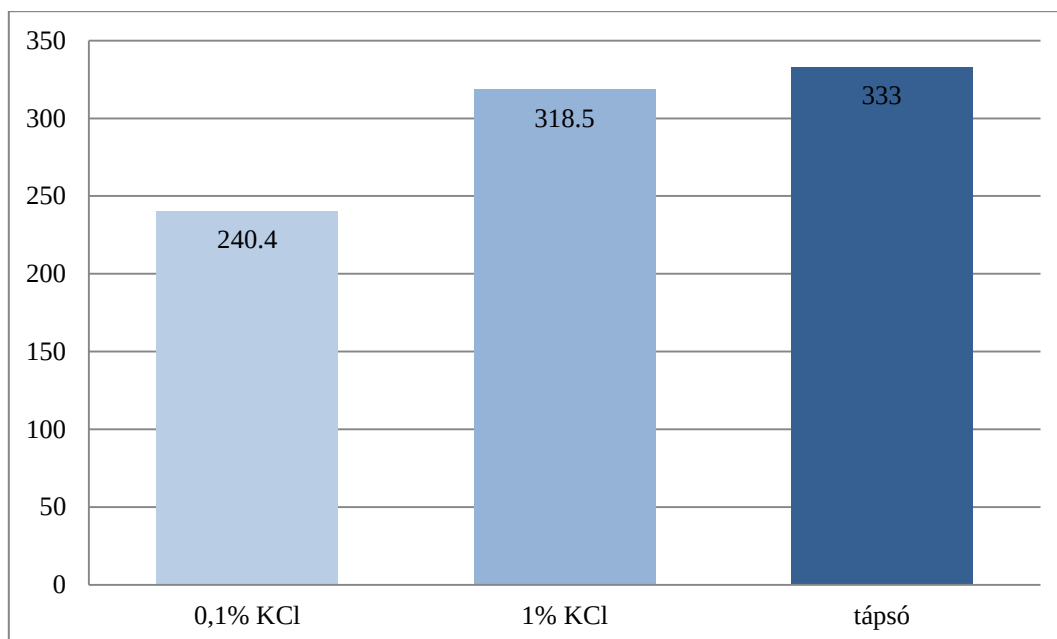
Mivel a feszültség különbsége nagyon kicsi volt, így arra következtettünk, hogy az ionerősség további emelése jelentős változást nem eredményezne a cella teljesítményében.



23. ábra: A belső ellenállás értéke Ohm-ban különböző katódoldatok esetén



24. ábra: Az anódfelületre normált teljesítménysűrűség maximális értéke (mW/m<sup>2</sup>)-ben különböző katódoldatok esetén



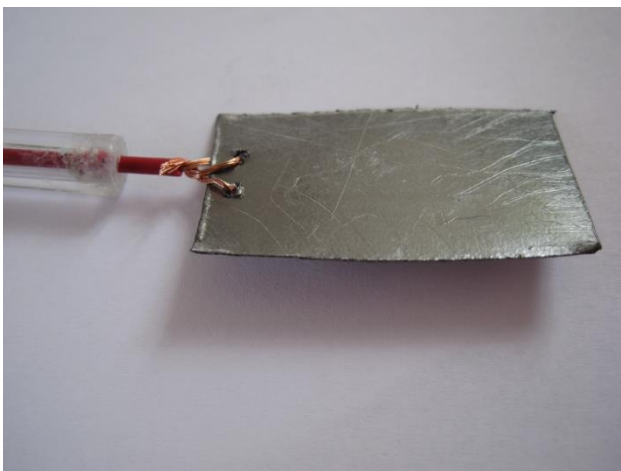
25. ábra: 1000 Ohm külső ellenállásra eső feszültség értéke mV-ban különböző katódoldatok esetén

#### 5.1.5. A katód/anód felületarány és a szerkezeti anyag minőségének hatása a cella teljesítményére

Kutatásunk végső célja egy bioszenzorként alkalmazható mikrobiológiai üzemanyagcella megtervezése és megvalósítása volt. Ám ahhoz, hogy egy kis koncentrációk mérésére is alkalmas eszközt kaphassunk, első lépésként meg kellett határozzuk az ideális katód/anód arányt, hogy a cellában zajló folyamatok **sebesség-meghatározó lépése az anódfelületen lejátszódó szervesanyag biodergradációja** legyen.

Minden elektródot kézzel készítettünk: a kívánt anyagból kivágtuk a szükséges méretet, majd egy vezetéket, amelyről egyik végén 5-6 cm hosszan eltávolítottuk a külső szigetelést, átfűztünk a grafit szöveten (Alfa Aesar, 1,12 cm vastag), vagy grafitlap (Alfa Aesar, 0,4 mm vastag) felhasználása esetén egy apró lyukat fűrtünk, és ezen fűztük át a rézvezetéket (ld. 26. ábra). A vezetéket egy üvegcsőbe húztuk bele, amelynek mindkét végét, valamint a rézvezetékek végét szilikon alapú szigetelővel vontuk be, így elkerülve az oxigén diffúzióját az anódtérbe, valamint az elektrolitvesztést. Az így előállított **elektródok ellenállása igen kicsi** (0,5-1  $\Omega$  pontos mérettől és anyagtól függően) volt.

### 5.1.5.1. Vizsgálatok grafitszövet anód és grafitszövet katód felhasználásával



26. ábra: A kísérlet során alkalmazott elektródok: jobbra – grafitlap, balra – grafitszövet

Az első kísérlet összeállításakor grafitszövetből készítettük az anódot és a katódot is. **A szövetanyag valós felülete jelentősen nagyobb a látszólagos felületnél**, de a kialakítás (az elektrolitban való helyfoglalás) szempontjából csupán a látszólagos felület lényeges, ezért a felületre normált (pl. teljesítménysűrűség) értékek esetében **ezzel az értékkel osztottunk**, és a továbbiakban, amennyiben külön nem hangsúlyozzuk, az „elektród felület” alatt ezt a látszólagos felületet értjük.

Az első kísérleti rendszer összeállításánál két grafit zövetből készítettünk hasonló méretű elektródot, melyet beépítettünk az rendszerbe. Az anód pontos mérete 2,7 x 3,5 x 1,2 cm volt (látszólagos felülete így 33,78 cm<sup>2</sup> volt), a katódé pedig 3,6 x 3,4 x 1,2 cm (látszólagos felület: 41,28 cm<sup>2</sup>) így a pontos katód/anód felületarány 1,22 volt.

A rendszert az 5.1.3. fejezetben ismertetettek szerint oltottuk be, majd a rendszer stabilizálódását követően megvizsgáltuk a cella főbb paramétereit. Ezt követően több különböző, az 1. táblázatban részletezett **katód/anód felületarány mellett tanulmányoztuk a cella teljesítményét.**

1. táblázat: A kísérletben alkalmazott katódok méretei, és a katód/anód felületarányok értékei (a, b és c a grafitszövetből kialakított téglatest élleinek hosszúsága és K/A a katód/anód arány az alkalmazott 33,78 cm<sup>2</sup> felületű anód esetén)

| a<br>[cm] | b<br>[cm] | c<br>[cm] | Katód felület [cm <sup>2</sup> ] | K/A<br>felületarány |
|-----------|-----------|-----------|----------------------------------|---------------------|
| 1         | 1         | 1,6       | 8,4                              | 0,25                |
| 3,6       | 1,4       | 1,2       | 22,08                            | 0,65                |
| 3,6       | 3,4       | 1,2       | 41,28                            | 1,22                |
| *         | *         | *         | 76,94                            | 2,28                |
| *         | *         | *         | 108,92                           | 3,22                |

Az 1. táblázatban csillaggal jelölt esetekben megfelelő méretű katódot nem tudunk létrehozni, mivel a katódtér méretei korlátozták a katód méreteit. Ezeket a méretarányokat úgy értük el, hogy két katódot párhuzamosan kapcsoltunk egymással, és így helyeztük el ezeket a cellában.

A 4.3. fejezetben leírt módon **polarizációs görbét vettünk fel**, majd a számolt értékeket az anód látszólagos felületével osztottuk, így megkapván a **teljesítménysűrűség, belső ellenállás és feszültségsűrűség** (elektromos fluxus) értékeket.

A 27. ábrán szemléltettük a cella által mutatott teljesítménysűrűség értékeket a külső ellenállás függvényében, a 28. ábrán pedig az anódfelületre eső áramsűrűségek függvényében ábrázolva a vizsgált katód/anód felületarányok mellett. Megállapítható, hogy a **katód/anód felületarány növelésével a cella anód felületre vonatkoztatott teljesítménysűrűsége egyértelműen nő**. Minden rögzített ellenállás esetén a magasabb katód/anód felületarányra magasabb teljesítménysűrűség értéket kaptunk. Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy az **ilyen katód/anód valós felületarányok felhasználáskor még a katódon zajló redukciós folyamat a sebesség meghatározó lépés**. A 2.1.3 fejezetben levezett összefüggés alapján ezeknek a függvényeknek a maximumhelyénél a külső ellenállás a belső ellenállás értékével azonos.

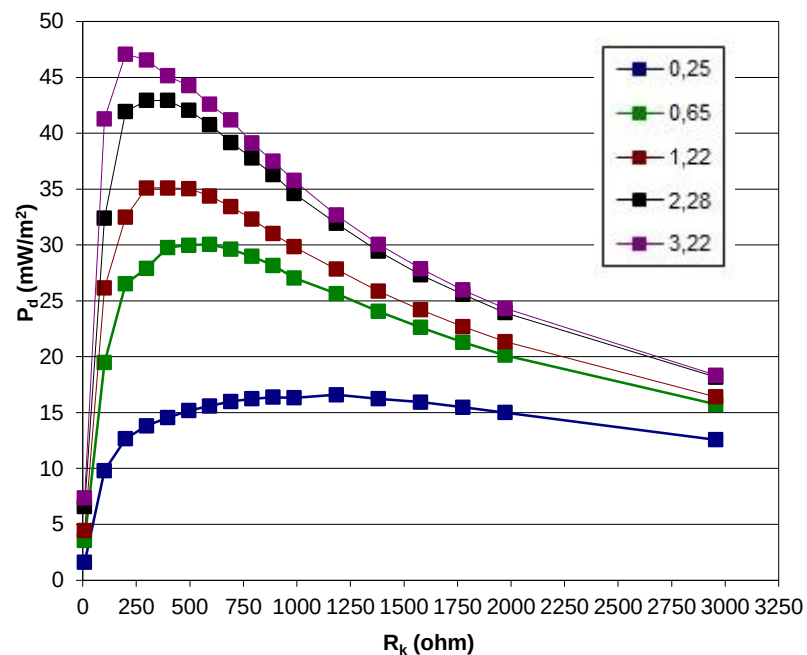
A 27. ábrán egyértelműen látható, hogy a katód/anód arányt növelve a függvény maximuma egyre kisebb ellenállásokra esik. A 29. ábrán a vizsgált katód/anód felületarány értékek függvényében ábrázoltuk a belső ellenállás (bal oldali értéktengely), valamint az általánosan alkalmazott 1000  $\Omega$  külső ellenálláson tapasztalt feszültség (jobb oldali értéktengely) értékeit. Az ábra alapján valószínűsíthető, hogy a **cellában kialakuló felszültség a katód/anód felületarány növelésével aszimptotikusan közelít egy maximum értékhez (~360 mV), ezzel párhuzamosan a belső ellenállás értéke csökken, és a ~360  $\Omega$ -os határértéket közelíti**.

A 30. ábrán a cella bruttó teljesítmény értékeit tüntettük fel a katód/anód látszólagos felületarányok függvényében 1000 Ohm külső ellenálláson. Ugyanezen az ábrán szemléltettük az adott felületarányokhoz tartozó maximális teljesítményértékeket (az általunk vizsgált helipot állások közül a belső ellenálláshoz legközelebb lévő ellenálláson). Mindkét görbéről feltételezhető, hogy az aszimptotája közelében (~18-20 mW a maximális teljesítmények esetén) van a magasabb látszólagos katód/anód felületarányok esetén. Az 1000  $\Omega$  külső ellenállásra eső teljesítmény görbéről leolvasható, hogy amikor a látszólagos felületarányt 2,28-ról 3,22-re növeltük, akkor a teljesítmény 0,1289 mW-ról 0,1332 mW-ra

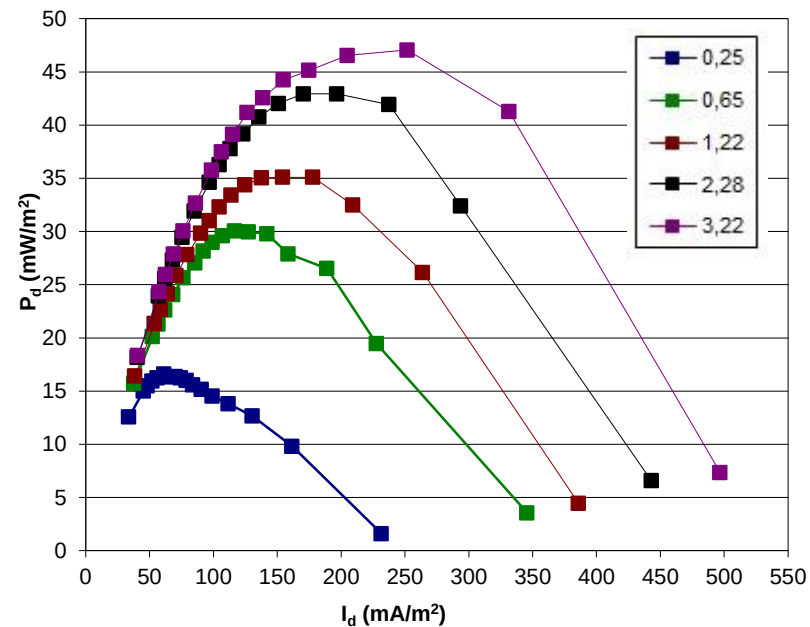
nőtt. Ez mindösszesen 0,0043 mW-os a növekedés (~3,3%), tehát feltételezhetjük, hogy **nagyobb katód/anód felületarányok esetén értékei igen közel vannak az aszimptotához.**

**Az MFC Coulombikus hatásfokát is meghatároztuk.** A számításokhoz a 2.1.2. fejezetben levezett egyenletet [21] használtuk fel. A szubsztrátfogyást két TOC mérés segítségével határoztuk meg, míg az áramkörön áthaladt össztöltés kiszámításához az ötpercenként rögzített feszültségadatokat az Ohm-törvény segítségével átszámítottuk áramerősségre, majd numerikusan integráltuk. **Eredményül 14%-os Coulombikus hatásfokot kaptunk**, ami beleillik a szakirodalomban megtalálható, katalizátor nélküli MFC-kről szóló értékek közé (2%-50% (Logan, 2008)).

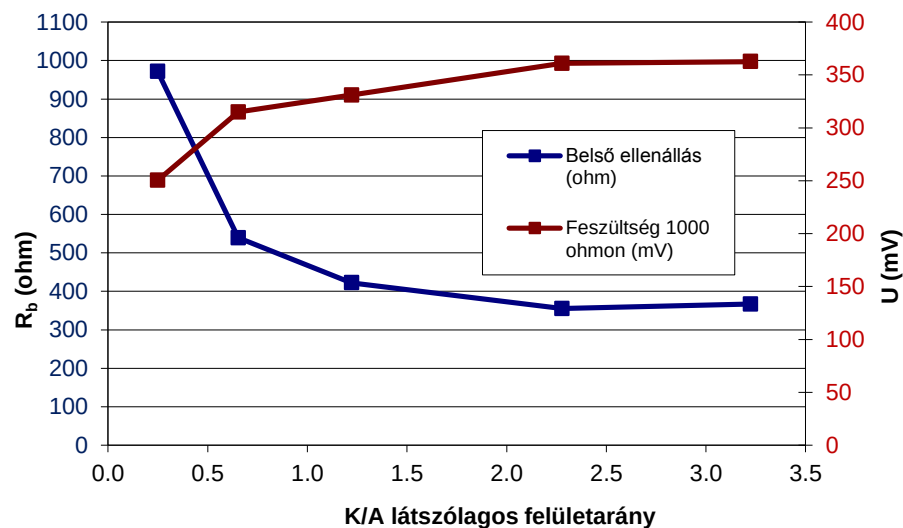
Összességében megállapítható tehát, hogy **grafitszövet** alkalmazása esetében a **katód/anód felületarányt növelve a cellában az 1000 ohmon kialakuló feszültség és a leadott teljesítmény növelhető, a belső ellenállás pedig csökkenthető.** A felület változások hatása elsősorban a 0,5-1 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> katód/anód felületarány esetében jelentős, 3 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> katód/anód felületarány felett pedig elenyészővé válik. Ebből kiindulva feltételezhető, hogy **3 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> katód/anód felületarány felett a katódon zajló redukciós folyamatok** a cellában zajló elektromos áram termelés szempontjából **nem tekinthetők többé sebesség meghatározónak.**



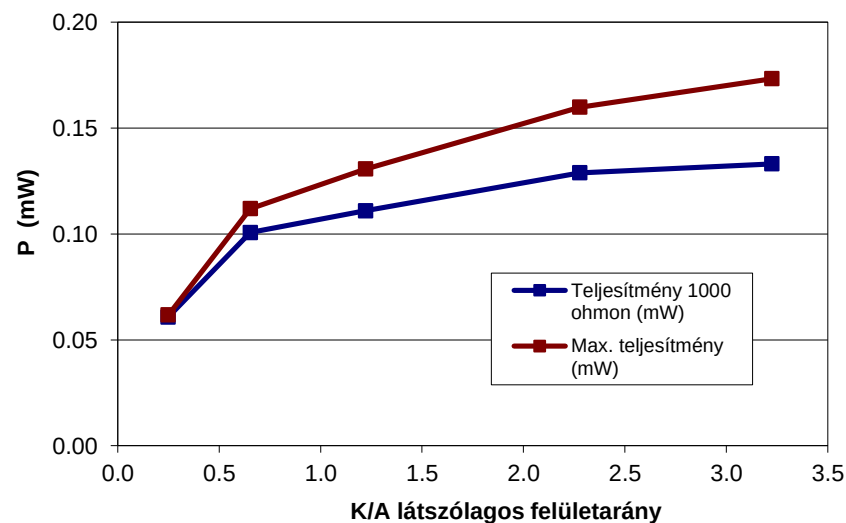
27. ábra: H-típusú üzemanyagcella által leadott teljesítménysűrűségek a külső ellenállás függvényében különböző katód/anód arányok esetén



28. ábra: H-típusú üzemanyagcella által leadott teljesítménysűrűségek az áramerősség függvényében különböző katód/anód arányok esetén



29. ábra: H-típusú cella belső ellenállásának és 1000 ohm külső ellenállásra eső feszültségének függése a katód/anód felületaránytól



30. ábra: H-típusú cella teljesítménye 1000 Ohm ellenálláson és maximális teljesítménye a katód/anód látszólagos felületarány függvényében

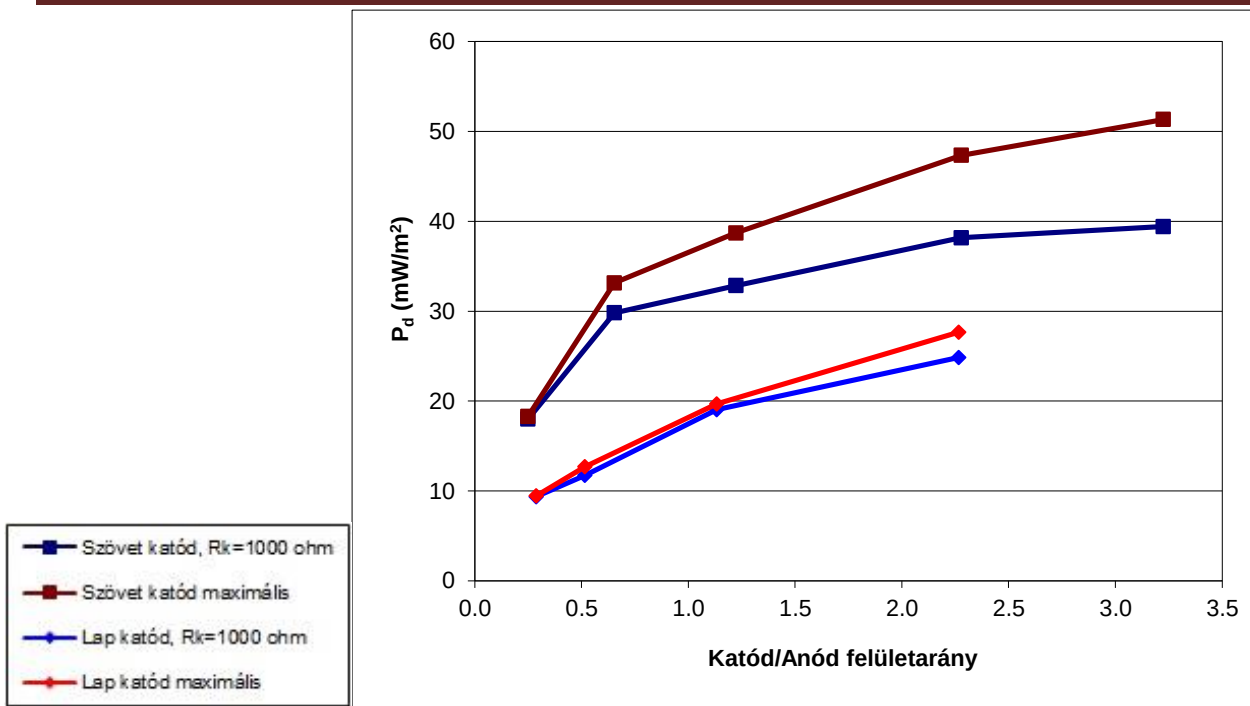
### 5.1.5.2 Vizsgálatok grafit szövet anód és grafit lap katód felhasználásával

Második kísérleti összeállításunk során **katódnak grafit lapot** használtunk, amelyeket a 5.1.5. fejezetben leírt módon készítettünk elő a használatra. Ezen mérő sorozat alatt is **ugyanazt az anódot használtuk fel**, mint a 5.1.5.1. fejezetben ismertetett mérés során, így ennek **felületét hasonlítottuk össze a katód felületével**. A belső ellenállás és a teljesítménysűrűség paraméterek meghatározásánál a 4.3. fejezetben leírtak szerint jártunk el. A pontos katód méreteket a 2. táblázat tartalmazza (a felület számítása során a grafit lap 0,4 mm-es vastagságtól eltekintettünk):

2. táblázat: A kísérletben alkalmazott katódok fizikai méretei, és a katód/anód arányok értékei (a, b a grafit lapból kialakított téglalap éleinek hosszúsága és K/A a katód:anód arány az alkalmazott 33,78 cm<sup>2</sup> felületű grafit szövet anód esetén)

| a [cm] | b [cm] | Katód felület [cm <sup>2</sup> ] | K/A felület arány |
|--------|--------|----------------------------------|-------------------|
| 2,2    | 2,2    | 9,68                             | 0,29              |
| 2,9    | 3      | 17,4                             | 0,52              |
| 2,9    | 6,6    | 38,28                            | 1,13              |
| 5,8    | 6,6    | 76,56                            | 2,27              |

A 31. ábrán a katód felület és az anód látszólagos felület arányának függvényében ábrázoljuk a teljesítménysűrűséget. Ezen a diagramon egymás mellett ábrázoljuk az előző kísérlet (grafit szövet anód - grafit szövet katód) anód felületére vonatkoztatott teljesítménysűrűség értékeit a vizsgált grafit szövet anód – grafit lap katód vonatkozó adataival, melyeket szintén az aktuális anódfelületre vonatkoztattuk.



31. ábra: Az anódra vonatkozó maximális, valamint 1000 ohmon megfigyelt teljesítménysűrűség értékei a katódfelület és az anódfelületarányának függvényében 33,78 cm<sup>2</sup>-es felületű szövet anód felhasználásával

A 31. ábrán jól látható hogy ahol a grafit-szövet katód látszólagos felülete közel megegyezik a grafitlap katód felületével, ott igen jelentős csökkenést tapasztalhatunk az elért teljesítménysűrűségben. Amikor a katód/anód felületarány 0,25 volt a grafit-szövetet alkalmazva mind katódnak mind anódnak, akkor 18,29 mW/m<sup>2</sup>-es maximális teljesítménysűrűséget értünk el. Ehhez nagyon hasonló (0,29) katód/anód felületarányánál grafitlap katódot alkalmazva, a teljesítménysűrűség csupán 9,45 mW/m<sup>2</sup>. Ez közel 50%-os teljesítmény csökkenés. Ez valószínűsíthetően annak köszönhető, hogy a grafit-szövet a grafit-szálak nagy fajlagos felülete miatt a látszólagos (általunk számszerűsített) felület értékekhez viszonyítva, a katódon zajló folyamatok szempontjából jóval nagyobb valós, aktív felületet tud biztosítani.

Megállapítható ugyanakkor az is, hogy az a vizsgált állapot, amikor a grafitlap katód felülete 1,13-szorosa volt a grafit-szövet anód felületének 19,68 mW/m<sup>2</sup> teljesítménysűrűséget eredményezett. Ez nagyon közel esik ahhoz az értékhez (18,29 mW/m<sup>2</sup>) amit grafit-szövet katódot alkalmazva 0,25-ös katód/anód felületarány mellett kaptunk. Ekkor, ha feltesszük azt, hogy a katódon zajló reakciók sebessége arányos a tapasztalt feszültséggel, és ez az arányossági együttható független az elektród anyagminőségétől (ti., hogy lap vagy szövet), akkor **arra következtethetünk, hogy a grafit-szövet aktív** (tehát a katódos folyamatokban az oxigén redukciós reakciójában résztvevő) **felülete megközelítőleg ~4,5-szerese az ugyanakkora látszólagos felületű grafitlap elektródoknak.**

A méréssorozatból tehát arra következtettünk, hogy a grafitszövet aktív felülete a nagy fajlagos felületnek (a vattaszerű anyagot alkotó szálak pontos felülete nem ismert) köszönhetően jelentősen nagyobb a grafitlapénál. **Ezt a fontos megállapítást további elrendezéseink tervezésekor felhasználtuk, hogy olyan katód/anód arányokat kapjunk, ahol már az anódon zajló folyamatok képviselik a sebesség meghatározó lépést.**

### 5.1.5.3 Vizsgálatok grafitlap anód és grafitszövet katód felhasználásával

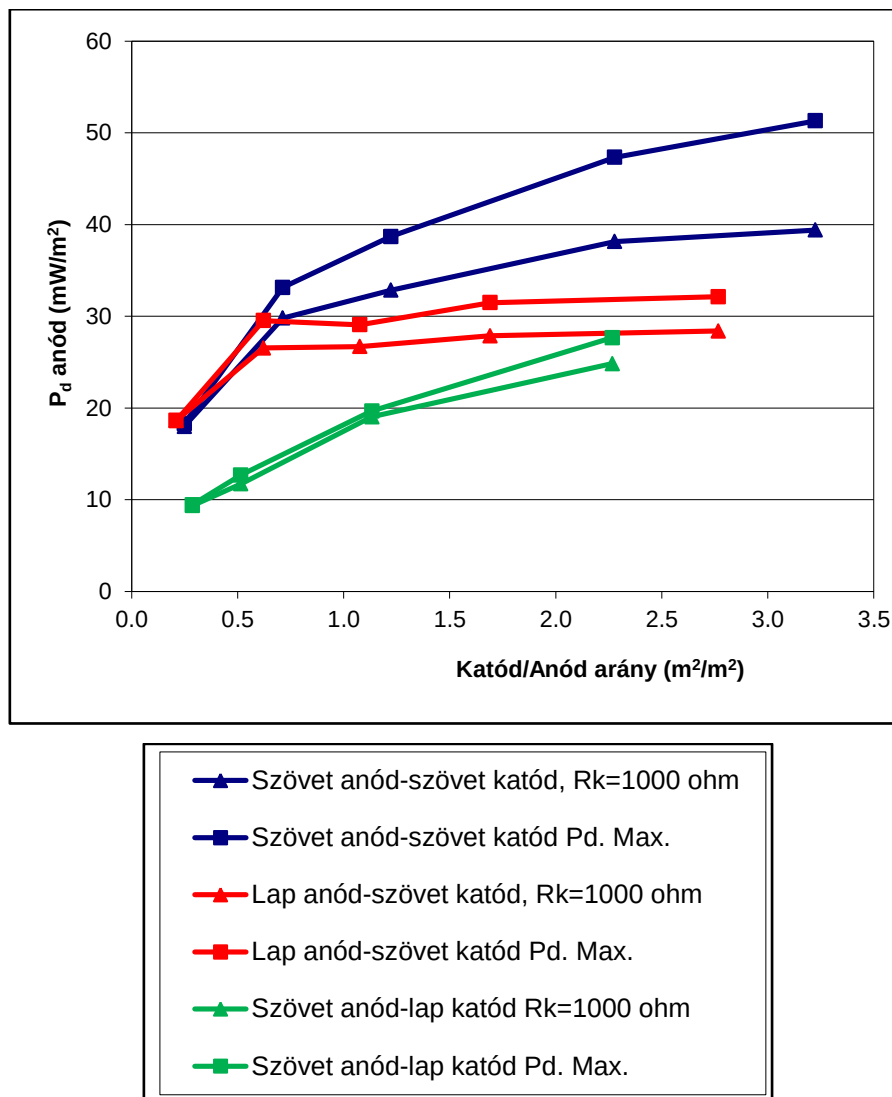
A kísérlet megkezdésekor **újra kellett oltuk a rendszert**, hiszen az anódot ebben a kísérletben lecseréltük, és így új biofilmet kellett megtelepítsünk. Az oltást az 5.1.3. fejezetben leírtak szerint végeztük. Az új grafitlap anód mérete 2,5 cm \* 4 cm volt (felülete így 20 cm<sup>2</sup> volt, 0,4 mm-es vastagságát a felület számításnál nem vettük figyelembe). Ez alatt a kísérlet alatt katódként az 5.1.5.1. fejezetben részletezett kísérlethez előkészített elektródokat használtuk. A használaton kívüli elektródokat egy, a katódtér sóoldatával megegyező oldatban tároltuk, hogy csökkentsük az időt, amire a rendszernek szüksége van a stabilizálódáshoz (elkerültük azt, hogy a sóoldatnak újra be kelljen diffundálnia a grafitszövet belsejébe). A 3. táblázat tartalmazza a felhasznált elektródok látszólagos felületarányait.

3. táblázat: Grafitlap anód és grafitszövet katód (a, b és c a grafitszövetből kialakított téglatest éleinek hossza, K/A a katód anód felületarány.

| a [cm] | b [cm] | c [cm] | Katód felület [cm <sup>2</sup> ] | K/A arány |
|--------|--------|--------|----------------------------------|-----------|
| 1      | 1      | 1,6    | 8,4                              | 0,42      |
| 3,6    | 1,4    | 1,2    | 22,08                            | 1,10      |
| 3,6    | 3,4    | 1,2    | 41,28                            | 2,06      |
| 7,4    | 2,9    | 1,2    | 67,64                            | 3,38      |
| *      | *      | *      | 108,92                           | 5,45      |

Az 3. táblázatban csillaggal jelölt esetekben megfelelő méretű katódot nem tudunk létrehozni, mivel a katódtér méretei korlátozták a katód méreteit. Ezeket a méretarányokat úgy értük el, hogy két katódot párhuzamosan kapcsoltunk egymással, és így helyeztük el ezeket a cellában.

A 32. ábrán összesítettük a különböző anyagminőségek, illetve felületarányok mellett kapott teljesítménysűrűség értékeket. (a  $P_d$  anód az anódfelületre vonatkoztatott teljesítménysűrűség).



32. ábra: Különböző elektród kombinációk és katód/anód arányok illetve az ezek által elért teljesítménysűrűség 1000 Ohm külső ellenállás esetén, illetve az elért maximális teljesítménysűrűség

Az ábrán a szövet anód-lap katód illetve a szövet anód-szövet katód értékek és így a magyarázat is megegyezik az 5.1.5.2. fejezetben leírtakkal. A kísérletünk folytatásának szempontjából azonban a lap anód-szövet katód felhasználásából nyert tapasztalatok igazán fontosak.

Megállapítható, hogy  $\sim 2 \text{ m}^2/\text{m}^2$  katód anód felületarány felett grafitlap anódot és grafit-szövet katódot alkalmazva a cella teljesítménye gyakorlatilag független a katód/anód felületaránytól, ill. a katód méretétől. Ez arra enged következtetni, hogy a katódon zajló folyamatok ilyen paraméterek mellett **nem sebesség meghatározók**.

A grafitlap katód alkalmazása esetén minden mért érték jelentősen (közel 50%-kal) elmarad attól, amiket szövet katód alkalmazása esetén kaptunk, hiszen ekkor az oxigén redukciója szempontjából aktív katódfelület még inkább korlátozó tényezővé vált (vö. 5.1.5.2. fejezet).

Grafitszövet katód mellett grafitszövet anód alkalmazásával  $>2 \text{ m}^2/\text{m}^2$  katód/anód felületarányok esetén nagyobb teljesítménysűrűség értékek érhetők el, mint grafitlap anód alkalmazásával, vélhetően a szövet felületre nagyobb mennyiségben megtapadni képes biomasszának köszönhetően. A végső célunk ugyanakkor egy megbízható bioszenzor tervezése volt, amelyhez alapvető feltétel, hogy az **anódon zajló biodegradáció legyen a sebesség meghatározó folyamat**. Ezt egyértelműen csak a **grafitlap anód és grafitszövet katód együttes felhasználásával** sikerült elérnünk. Ennek megfelelően a **bioszenzor tervezésénél grafitlap katód és grafitszövet anód felhasználása tűnt a legmegfelelőbbnek, legalább  $2,5 \text{ m}^2/\text{m}^2$  katód/anód felületarány alkalmazásával**.

## ***5.2. Folytonosított anódtérű cella kifejlesztése és alkalmazása kinetikai vizsgálatokra***

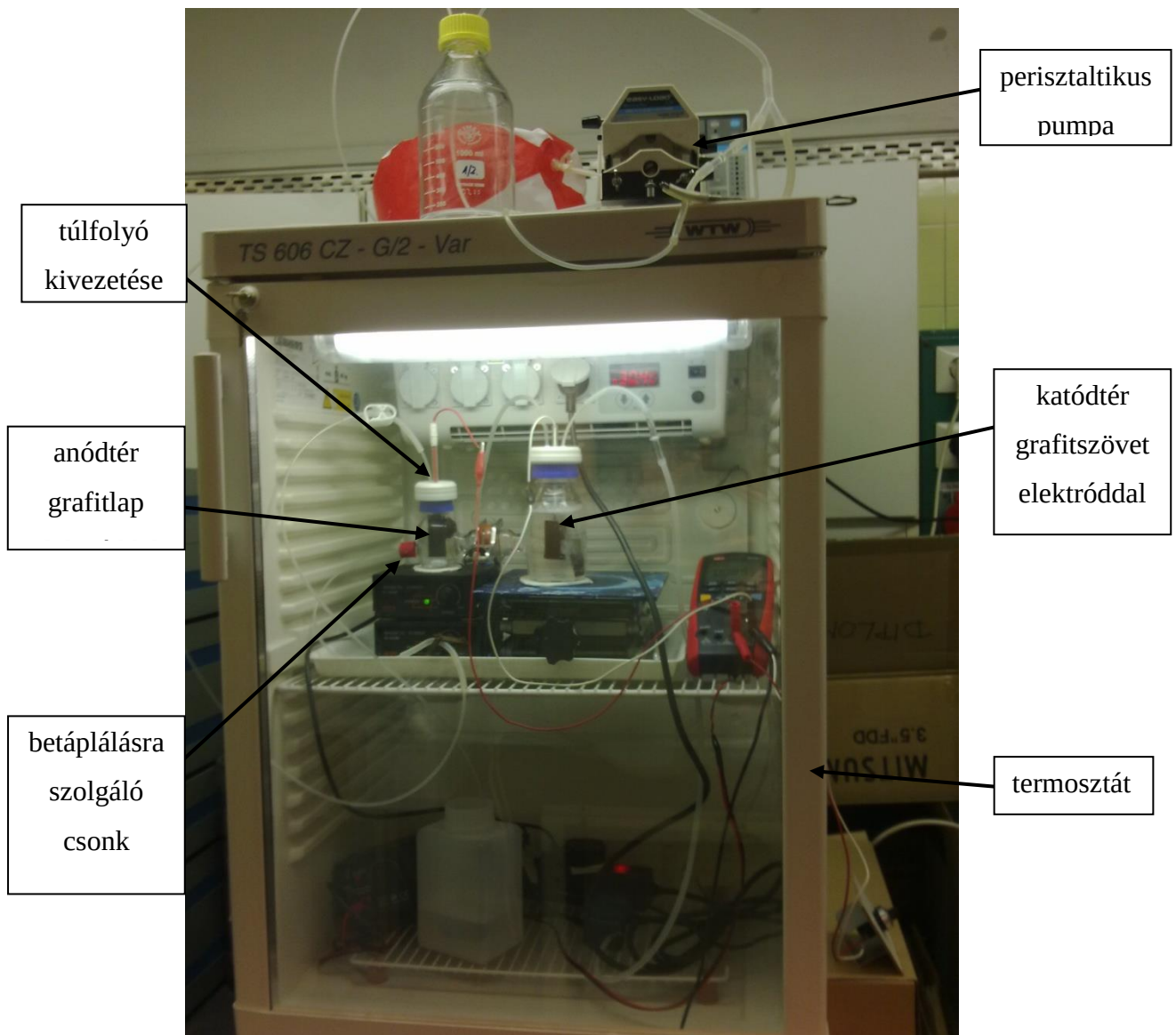
### **5.2.1. Tervezési megfontolások és a cella kialakítása**

Kutatásunk egyik fő célja volt az MFC-ben zajló biodegradációs folyamatok kinetikai vizsgálata. Ennek érdekében olyan mikrobiológiai üzemanyagcellára volt szükségünk, amiben az anódtérben lévő oldat szubsztrát koncentrációja könnyen módosítható a cella hatékonyságának visszaesése nélkül. Az 5.1. fejezetben ismertetett kísérletek során alkalmazott két folyadékteres H-típusú mikrobiológiai üzemanyagcella segítségével csupán szakaszos vagy fed batch kísérleteket tudtunk végezni. Előbbi esetben a szubsztrátok elfogyasztása után az anódtér oldatát le kellett cserélni, utóbbi esetben pedig nagy szervesanyag koncentrációjú törzsoldatból kellett kis mennyiséget a reaktorba juttatni. Szakaszos kísérlet során problémát jelentett, hogy a rendszer felnyitásával nagy mennyiségű oxigén érte a biofilmet ami így károsodott, és hosszú (több napos) regenerációs időre volt szüksége a rendszernek, míg újra elérte feszültségmaximumát. Probléma volt ennek következtében, hogy ugyan az új tápoldat szervesanyag koncentrációját pontosan be lehet állítani, ám a regenerációs idő végére a koncentráció már jelentősen megváltozhatott. Fed batch módszer alkalmazásánál a rátáplálás megvalósítható anaerob körülmények között, ám a szubsztrát koncentráció pontos beállításával adódtak problémák. Beláttuk, hogy pontos kinetikai vizsgálatokra ez a rendszer nem bizonyult alkalmasnak.

Célunk ezt követően egy olyan MFC megalkotása volt, amiben működése során a tápanyag koncentráció állandó szinten tartható, valamint a tápoldat megváltoztatásához nem kell a reaktort megnyitni. **Így jutottunk a 33. ábrán látható átfolyó cellás konstrukcióhoz.** A jelentősen **lecsökkentett anódtérre egy betáplálási csontot szereltünk.** A fedőbe méretre

fúrt lyukba illeszkedett **az elektród és a túlfolyó kivezetése**. Összeszerelésnél mindenhol ügyeltünk a megfelelő tömítésre, ami a teljes anaerobitást biztosította. Ezzel a rendszerrel már folytonosított mérések is lehetővé váltak. **Perisztaltikus pumpa segítségével** precízen beállított térfogatárammal ( $f \sim 0,5-20$  [cm<sup>3</sup>/min] tartományban) **lehetett a friss tápoldatot a rendszerbe juttatni** a csonkon keresztül. Ennek köszönhetően feltételeztük, hogy **steady-state állapot** hozható létre a rendszerben, **amikor a szubsztrát koncentráció az anódtérben időben állandó**, így az adott koncentráció-feszültség értékpárok pontosan mérhetők. Egy mérési pont felvétele után az új, eltérő tápanyag koncentrációjú oldattal lehet átmosni az anódteret. Mivel az intenzív keverésnek köszönhetően egy tökéletesen kevert folytonos (kemosztát jellegű, CSTR) reaktornak tekinthető az alkalmazott MFC, ezért a 4-5-szörös térfogatcsere esetén a folyadék 98,2-99,3%-ban lecserélődik, tehát **a szubsztrát koncentráció pontosan beállítható az anódtér felnyitása nélkül**.

Az elektródok kialakításánál és méretezésénél az előző fejezetben tárgyalt eredményeinket és tapasztalatainkat használtuk fel. A **katód**ot továbbra is **grafitszövetből készítettük (látszólagos felület: 44,6 cm<sup>2</sup>)**, mivel ennek a katódon zajló folyamatok szempontjából aktív felülete az 5.1.5.2. fejezetben megfogalmazott feltételezéseink szerint több, mint négyszer akkorának bizonyult, mint a grafitlapé. Az **anódot grafitlapból készítettük, 15 cm<sup>2</sup> felülettel**. A katód/anód felületarány ennek megfelelően közel 3 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>. Grafitlap anód és grafitszövet katód esetében az 5.1.5.3. fejezetben leírtak szerint **azt tapasztaltuk, hogy 2,5 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> körüli katód/anód felületarány esetében a teljesítmény gyakorlatilag független a katód méretétől**, tehát a katód mérete biztosan nem volt limitáló tényező.



33. ábra: Folytonosított anódtérű MFC

Anódként emellett grafitlapot használtuk azért, mert felülete sima, pórusoktól mentes. Ez a **mikroorganizmusok megtapadásának és a nagymennyiségű biomassza kialakulásának kevésbé kedvez**, ám óriási előnye, hogy a grafitcsővel szemben a tenyészetnek nincsenek eldugott, mélyen a pórusokban megtelepedett részei. Ezekre a részekre a szubsztrát csak lassan juthat el (diffúzió segítségével), illetve a tápanyag koncentráció megváltozásának hatásai is csak időben eltolva jelentkeznek, ami miatt kinetikai vizsgálatokra nem lenne alkalmas, mivel a rendszer válaszideje túl hosszú lenne. A sima felület mellett a diffúziós gátat a reaktor intenzív kevertetése is tovább csökkentette.

Feltételeztük, hogy a nagy katódfelület/anódfelület arálynak, valamint a **sima anódfelület és az intenzív kevertetés miatt** lecsökkent diffúziós gátnak köszönhetően a **rendszer által produkált áramerősség és feszültség is az anódon zajló mikrobiológiai**

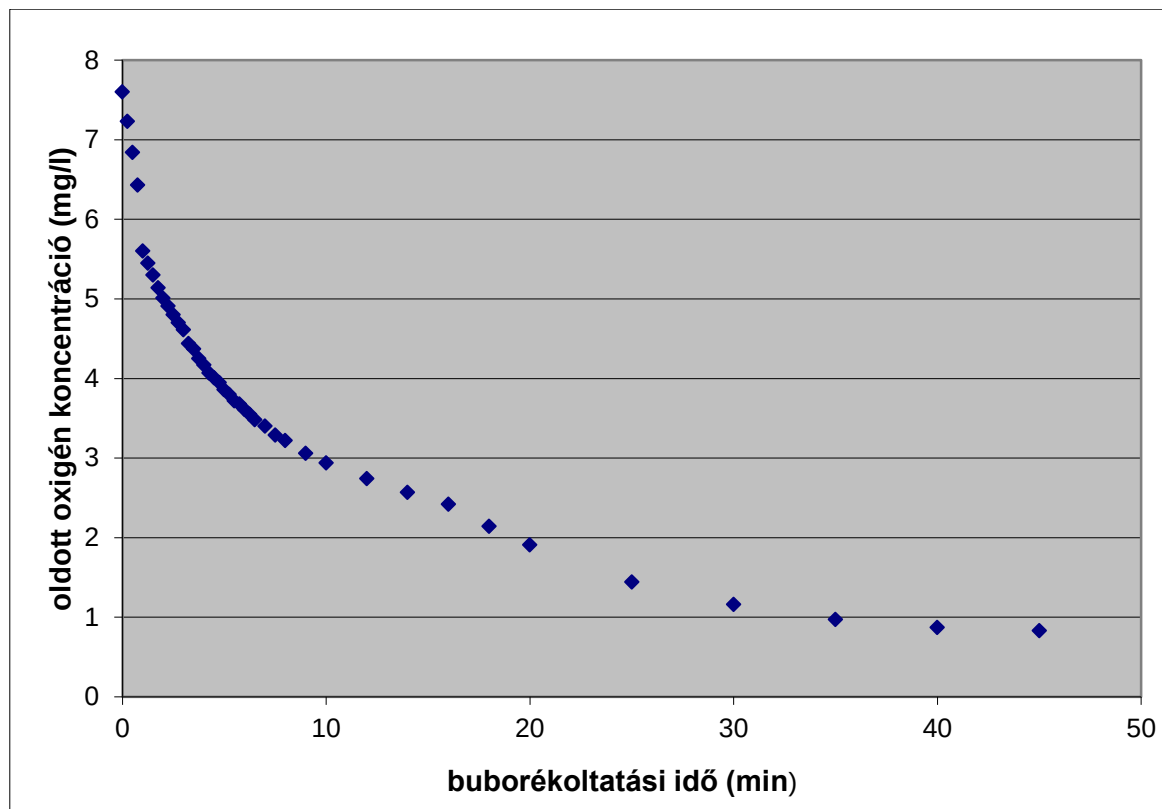
**folyamatok sebességétől függ. Ezeket közvetlenül befolyásolja a tápközeg szubsztrát tartalma, így az MFC alkalmazhatóvá válik bioszenzorként.**

### 5.2.2. Folytonos üzemeltetés tapasztalatai

A beoltás módszere azonos volt az 5.1.3 fejezetben leírtakkal, és a cella feszültségének felfutása ugyanúgy zajlott le, mint a korábbi kísérletek során. A biofilm kialakulása után rövid ideig nagy térfogatárammal átmostuk az anódteret, majd alacsony 0,54-0,56 ml/perc-es térfogatáramot beállítva friss tápoldatot áramoltattunk keresztül a rendszeren. A folytonos üzemeltetés tápoldatát az 5.1.4. fejezet 3. pontjában ismertetett sóoldat és 10 mM-os nátrium acetát képezte. **Az oldott oxigén koncentrációját nitrogén esetenként több órás átbuborékolatásával kíséreltük meg csökkenteni,** hogy az anódtér anaerobitását megtartsuk. **A mért feszültség ennek ellenére minden esetben csökkenni kezdett, és 2 napon belül 0,05 V alá süllyedt.**

Az alkalmazott térfogatáram **~3 órás átlagos tartózkodási időnek felel meg a 100 cm<sup>3</sup>-es anódtérben,** ami jóval kisebb a biomassa átlagos fajlagos szaporodási sebességénél (vö. 5.1.3. fejezet). Ez problémát jelenthetne mikroba szuszpenzió esetén, ahol a tenyészet kimosódna ilyen körülmények között, ám az MFC-kben a mikroorganizmusok az elektródfelületre vannak kitapadva, így ez a probléma nem állhat fenn. Feltételeztük, hogy a **hatékonyság visszaesését valójában a tápoldatban jelen lévő nyomnyi mennyiségű oxigén okozza.** A nitrogénnel történő buborékolatás oxigén eltávolítási hatékonyságának vizsgálata érdekében oxigén elektród segítségével végeztünk mérést, ahol az oldott O<sub>2</sub> mennyiségét vizsgáltuk a nitrogénnel történő kezelési idő függvényében. A mért eredményeket a 34. ábrán tüntettük fel.

Látható, hogy az értékek asszimptotikusan tartanak a nullához, ám a görbe már 45 percnél erőteljesen ellaposodott, így **1,5 óra nitrogénezés után is jelentős mennyiségű oxigén maradhatott az oldatban.** A szakirodalomból ismert (Grady 1998), hogy az **oxigén már igen kis koncentrációban (0,05-0,1 mg/l) is erőteljesen befolyásolhatta az anaerob folyamatokat,** mivel az anaerob mikroorganizmusokra toxikus hatással volt, a fakultatív anaerob exoelektrogén mikrobák pedig már ezt is fel tudták használni koenzimeik regenerálására, így az elektródfelületre leadott elektronok mennyisége csökken. Valószínűsíthetően ezzel magyarázható az áramerősség és ezzel együtt a mért feszültség visszaesése is. **A maradék oxigén eliminálását nátrium-szulfid adagolással kíséreltük meg,** azonban ennek ellenére **feszültség visszaesés** - kisebb mértékben ugyan, de - **jelentkezett.**



34. ábra: az oldat oldott oxigén koncentrációja a nitrogénezési idő függvényében

A felmerülő problémák miatt a folytonos üzemeltetés helyett félfolytonos üzemmód alkalmazása mellett döntöttünk.

### 5.2.3. Acetát lebontás féltelítési állandójának meghatározása félfolytonos üzemmódban

A kísérletünk utolsó szakaszában a mikrobiológiai üzemanyagcella által produkált feszültségértékeket vizsgáltuk a tápoldat acetát koncentrációjának függvényében. A mérést az aktuális koncentrációjú tápoldattal történő átmosással kezdtük. A megfelelő (98-99%-os) térfogatcsere érdekében **minden esetben közel 500 ml új oldatot áramoltattunk át a cellán.** A feszültség ugyan visszaesett, ám az átáramoltatást követően, miután a kis mennyiségű oldott oxigént felhasználták a fakultatív anaerob mikroorganizmusok, **gyorsan emelkedni kezdett és legfeljebb 10 óra elteltével elérte új egyensúlyi helyzetét.** A feszültség stabilizálódását követően jegyeztük fel az eredményeket, és hozzárendeltük a kialakult feszültséget az aktuális szubsztrát koncentrációhoz. A **mért értékek segítségével az acetát anódon zajló biodegradációjának kinetikáját vizsgáltuk,** és elsősorban az acetátra vonatkoztatott féltelítési állandót akartuk meghatározni, a következőekben ismertetett gondolatmenet alapján.

A reaktorban a szubsztrát fogyasztására a következő differenciál egyenletet írhatjuk fel (ahol  $Y$  a biomassa hozam [ $\text{g}_{\text{sejt}}/\text{g}_{\text{szubsztrát}}$ ],  $s$  pedig a szubsztrát tömege [ $\text{g}$ ]), ami kifejezi, hogy a tápanyag fogyasztásával az időben mekkora új sejt tömeg jön létre.

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{Y} * \frac{dx}{dt} \quad [26]$$

Monod-kinetikát feltételezve a  $\frac{dx}{dt}$  tagot a következő módon írhatjuk át:

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{Y} * \mu * x \quad [27]$$

ahol  $\mu$  a fajlagos növekedési sebesség,  $x$  pedig a biomassa tömege [ $\text{g}$ ].

A szubsztrátokra jellemző kémiai oxigénigényük értéke (KOI), ami megmutatja, hogy 1 g-juk teljes oxidációjához hány gramm oxigénre lenne szükség. Adott szervesanyag tartalmú oldat esetén a szervesanyag g/l-ben megadott koncentrációját „ $k$ ” konstanssal (KOI koefficiens) szorozva az oldat KOI koncentrációját kapjuk meg. **Acetát ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) esetén például ez a konstans 1,08, tehát 1 g acetát teljes oxidációjához 1,08 g  $\text{O}_2$ -re van szükség** (Grady 1998). Ahogy azt a 2.3.1. fejezetben is levezettük, a terminális oxidáció során 1 mol  $\text{O}_2$  ( $M=32 \text{ g/mol}$ ) redukálásához 4 mol elektronra van szükség, így az anódtérben 1 g KOI-nak megfelelő szerves szubsztrát elfogyasztásával  $\frac{1}{8}$  mol elektron áramlik át a katódra. Az átáramlott töltést pedig a következő egyenletekkel számíthatjuk:

$$dC_r = \frac{1}{8} * F * dS(\text{KOI}) \text{ azaz } \left[ \Delta C_r = \frac{1}{8} * F * \Delta S(\text{KOI}) \right] \quad [28]$$

$$\text{amiből } dS(\text{KOI}) = \frac{8 * dC_r}{F} \quad [29]$$

ahol  $F$  a Faraday-állandó [ $96485 \text{ C/mol elektron}$ ],  $C_r$  pedig a szubsztrát oxidációjából nyert elektronokból származó töltés [ $\text{C}$ ]. Utóbbi egyenlőség segítségével alakítsuk át a 27. egyenletet!

$$\frac{\frac{8 * dC_r}{F}}{dt} = -\frac{1}{Y} * k * \mu * x \quad [30]$$

Itt  $k$  az anódtérben lévő szubsztrátelegy KOI koefficiense. Az egyenletet tovább rendezve a bal oldalon  $\frac{dC_r}{dt}$ -t kaphatunk, ami áramerősség jellegű mennyiség ( $I$  [ $\text{Coulomb/sec}$ ]).

$$\frac{dC_r}{dt} = I = -\frac{1}{Y} * \frac{k * F}{8} * \mu * x \quad [31]$$

A mikrobiológiai üzemanyagcellában a biofilm kialakulása után az **anódon zajló folyamatokban résztvevő biomassa tömege gyakorlatilag állandónak tekinthető** (lásd

2.1.2. fejezet), Y szintén konstans csakúgy mint k és F. A konstans értékeket összevonva bevezethetjük  $\beta$  konstanst:

$$I = \beta * \mu [32]$$

Illetve az Ohm-törvény alapján

$$U = \beta * R * \mu [33]$$

ahol R a külső ellenállás [ $\Omega$ ], U pedig a feszültség [V]. Ebből a **fajlagos növekedési sebesség**:

$$\mu = \frac{U}{\beta * R} \quad [34]$$

Amennyiben feltételezzük, hogy az **adott szubsztrát biodegradálható, és nem toxikus** (ez ecetsav esetében jogos feltételezés), ez a kifejezés behelyettesíthető a fajlagos növekedési sebesség Monod-kinetika szerinti koncentráció-függés egyenletébe:

$$\mu = \frac{U}{\beta * R} = \frac{U_{max}}{\beta * R} * \frac{S}{K_s + S} \quad [35]$$

ahol  $\frac{U_{max}}{\beta * R}$  érték megfeleltethető a fajlagos növekedési sebesség maximális értékének ( $\mu_{max}$ ). Egyszerűsíthetünk  $\frac{1}{\beta * R}$ -rel, így a következő összefüggéshez juthatunk:

$$U = U_{max} * \frac{S}{K_s + S} \quad [36]$$

**azaz a féltelítési állandó meghatározható, amennyiben a feszültség értékeket vizsgáljuk a szubsztrát koncentráció függvényében.**

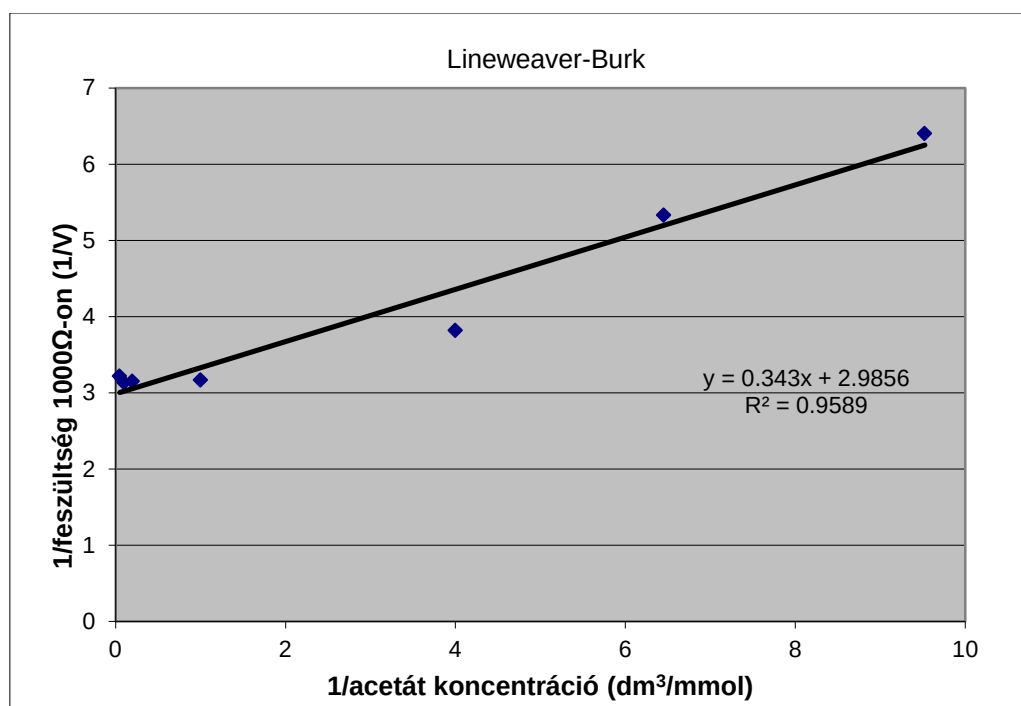
Az kísérlet során az egyes ecetsav koncentrációk mellett tapasztalt egyensúlyi feszültség értékeket az 4. táblázat tartalmazza. A mért feszültség értékeket az ecetsav koncentráció függvényében a 35. ábrán szemléltettük. A **mérési pontok elhelyezkedése igazolta feltételezésünket, miszerint az adott koncentráció tartományban az ecetsav biodegradációja Monod-kinetikát követi.**

A **maximális feszültség értékét, valamint a féltelítési állandó értékét kétféle linearizálási módszerrel határoztuk meg.**

4. táblázat: Mérési eredményeink, illetve az ezekből származtatott linearizálási módszerekhez szükséges adatok

| C<br>Acetát konc.(mmol/liter) | U<br>Feszültség 1000Ω-on (V) | 1/C      | 1/U      | U/C      |
|-------------------------------|------------------------------|----------|----------|----------|
| 20                            | 0,3111                       | 0,05     | 3,214401 | 0,015555 |
| 10                            | 0,3193                       | 0,1      | 3,131851 | 0,03193  |
| 5                             | 0,3174                       | 0,2      | 3,150599 | 0,06348  |
| 1                             | 0,3158                       | 1        | 3,166561 | 0,3158   |
| 0,25                          | 0,262                        | 4        | 3,816794 | 1,048    |
| 0,155                         | 0,1876                       | 6,451613 | 5,33049  | 1,210323 |
| 0,105                         | 0,1562                       | 9,52381  | 6,402049 | 1,487619 |
| 0                             | 0,0127                       | -        | 78,74016 | -        |

Az eredményeket először a **Lineweaver-Burk** féle linearizációs módszerrel vizsgáltuk (Sevella, 2012). A **feszültség reciprokát** ábráztuk az **acetát koncentráció reciprokának függvényében** (36. ábra).



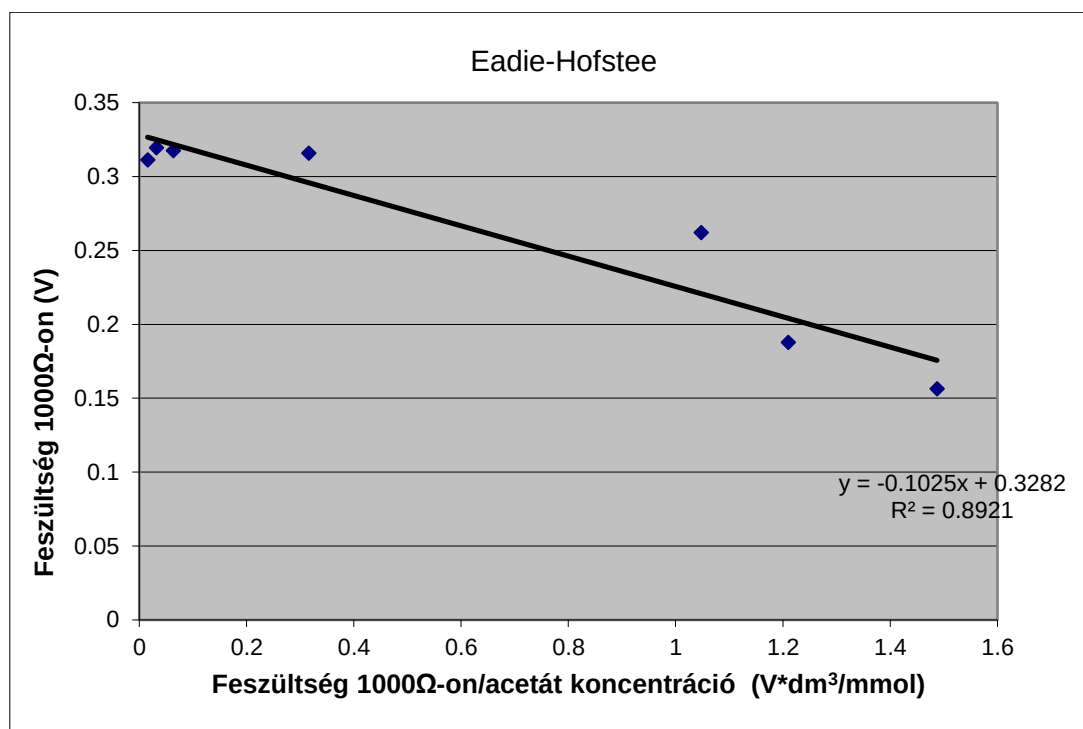
36. ábra: az eredmények ábrázolása és a paraméterek meghatározása Lineweaver-Burk módszerrel

Az egyenes meredeksége megegyezik  $\frac{K_s}{U_{max}}$  értékével, míg az y tengelymetszet  $\frac{1}{U_{max}}$ -szal egyenlő. Így a Lineweaver-Burk féle linearizálási módszerrel kapott paraméterek a következők:

$$U_{max}=0,3349 \text{ V} \quad K_s=0,115 \text{ mmol/dm}^3.$$

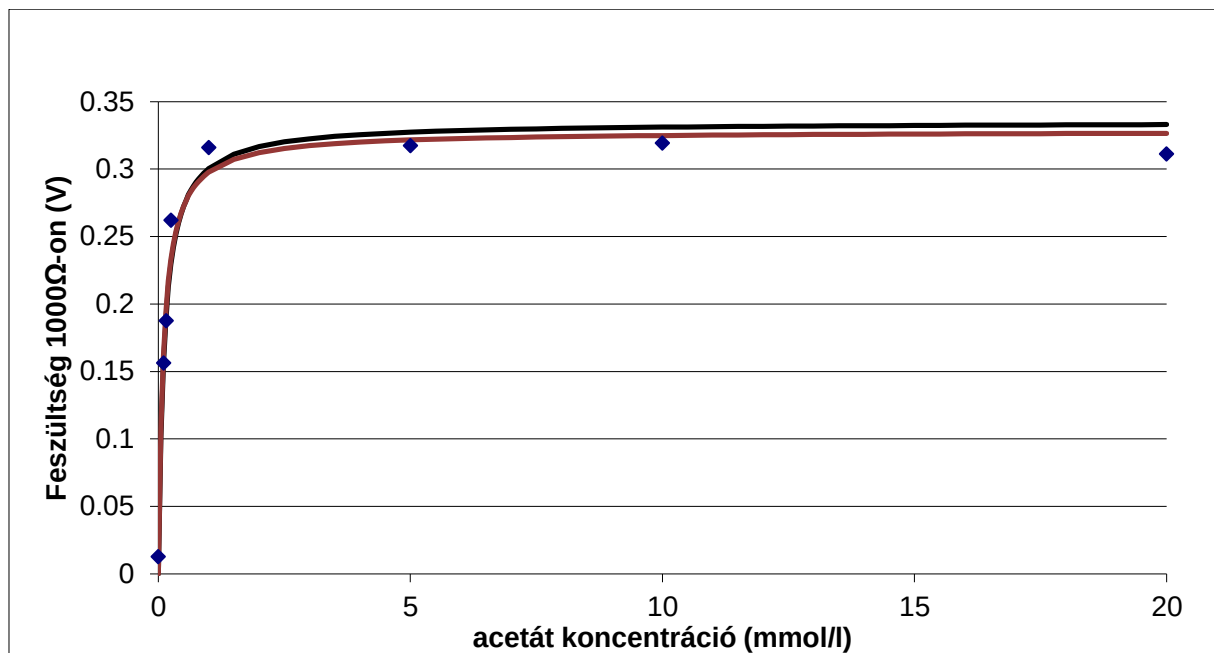
Ugyanezeket a paramétereket **Eadie-Hofstee linearizációs módszer** (Sevella,2012) segítségével is vizsgáltuk (37. ábra). Az illeszkedés ebben az esetben kevésbé pontos ( $R^2$  értéke kisebb, de még mindig közel 0,9). A módszernek megfelelően az **feszültség értékeket ábrázoltuk U/C függvényében**. Az ordináta és az egyenes metszéspontja  $U_{max}$  értéket adja meg, míg az egyenes meredeksége  $-K_s$ . Ennek megfelelően az Eadie-Hofstee linearizálási módszerrel kapott paraméterek igen közel esnek a Lineweaver-Burk módszerrel kapott eredményekhez:

$$U_{max}=0,3282 \text{ V} \quad K_s = 0,103 \text{ mmol/dm}^3$$



37. ábra: az eredmények ábrázolása és a paraméter meghatározása Eadie-Hofstee módszerrel

Eredményeink alapján feltételezzük, hogy az általunk alkotott mikrobiológiai üzemanyagcellában az acetát biodegradációjának féltelítési állandója  $\sim 0,1 \text{ mmol/dm}^3$ .



35. ábra: Az MFC-ben tapasztalt stabil feszültség értékek az acetát koncentráció függvényében. A kék rombuszok a mérési pontokat jelölik, a fekete görbe a feszültség/acetát koncentráció függvény a Lineweaver-Burk módszerrel számolt  $U_{\max}$  és  $K_s$  értékekkel, míg a piros görbe az Eadie-Hofstee féle linearizálási módszerrel meghatározott értékekkel felvett görbe

Két hasonló témakörben végzett kutatásban (Y. Sharma, B. Li 2010; J.M. Tront 2008) korábban is meghatározták ennek értékét. **Y. Sharma és munkatársai  $\sim 1 \text{ mmol/dm}^3$ -es féltelítési állandót határoztak meg** ecetsav szubsztrát esetén, valamint  **$10 \text{ mmol/dm}^3$  feletti acetát koncentrációknál feszültségesést tapasztaltak**, ezért feltételezték, hogy nagy koncentrációban az acetát gátolhatja az exoelektrogén metabolizmust. Ekkor a Monod-kinetika sem használható, eredményeik alapján feltételezték, hogy ennek a szubsztrátnak a degradációja a biodegradálható, azonban nagy koncentrációban toxikus szubsztrátok kinetikáját leíró **Andrews-kinetika szerint zajlik. Az általunk tapasztaltak ezt az adott koncentráció tartományban nem támasztják alá.**

**J. M. Tront kutatása során  $K_s$  értékét** hasonlóan Y. Sharma és B. Li munkájához  **$1,1\text{--}1,2 \text{ mmol/dm}^3$ -ben állapította meg.** Az ebben az esetben alkalmazott üzemanyagcella egy folytonos üzemeltetésű töltött oszlop volt, felszálló folyadékárammal (lásd 2.2.3. fejezetben). Ennek előnye, hogy a betáplálás helyén kialakulhat aerob/fakultatívan aerob mikroflóra, ami a beáramló tápoldat oxigéntartalmát felhasználja, így az a felsőbb régiókban nem okozza az anaerobitás elvesztését, és az exoelektrogén metabolizmus inhibícióját. Hátránya, hogy nem lehet pontosan meghatározni mennyivel csökken a szubsztrát koncentrációja az aerob szakaszon való áthaladás során, illetve töltött oszlopban a kevertetés is lehetetlen, így valószínűleg a diffúziós gátak is befolyásolták eredményeiket.

Saját kutatásunk során olyan MFC-t alkalmaztunk, amit speciálisan ilyen mérésekre optimalizáltunk. Az elektródok anyagával, a nagy katód/anód aránnyal, illetve az intenzív keverésnek köszönhetően **lecsökkent diffúziós gátat** biztosítottuk, hogy az **anódon zajló mikrobiális folyamatok legyenek a sebesség meghatározók**. Erre a másik két kísérletben alkalmazott cellák nem voltak teljes mértékben alkalmasak, valószínűsítjük tehát, hogy mérési eredményeink különbözőségét elsősorban a cella kialakítása eredményezte. Ugyanakkor feltételezzük, hogy ebből következően az exoelektrogén biomassa acetátra vonatkozó affinitását a megfelelő kialakítású cellában az általunk mért kísérleti eredmények képviselik.

Eredményeink szerint tehát az acetát féltelítési állandója az általunk alkotott MFC-ben **~0,1 mmol/l**, közel egy nagyságrenddel kisebb, mint a korábbi kutatások **~1 mmol/l**-es eredményei. Az általunk alkotott MFC-ben az acetáttal, mint teszt szubsztráttal végzett vizsgálataink alapján tehát arra következtettünk, hogy az eddigi kutatásokhoz képest **alacsonyabb szubsztrát koncentrációk esetén is hatékony lehet az exoelektrogén biomassa által végzett biodegradáció**.

Ez az eredmény a gyakorlati hasznosítás szempontjából a következőkre enged következtetni:

- Egy megfelelően kialakított MFC által leadott elektromos teljesítmény igen alacsony (akár kisebb, mint 1 mmol/l-es) szubsztrát koncentráció mellett sem esik vissza.
- MFC alapú szennyvíztisztítási technológiában a korábbi kutatásokban feltételezetteknel hatékonyabb lehet a kis koncentrációjú szubsztrátok eliminációja (ez pl. alkalmassá teheti a technológiát szennyvíztisztító telepek elfolyóinak utókezelésére).
- MFC alapú bioszenzorokkal tápanyagok/szennyezőanyagok jelenléte (élővízben, ivóvízben, szennyvízben stb.) kisebb koncentrációban is kimutatható.

Kísérleti eredményeink alapján végső soron megállapíthatjuk, hogy az **exoelektrogén biodegradáció vizsgálatára alkalmas MFC alapú bioszenzort alkottunk**. Kutatásunkat további, biodegradálhatóság és toxicitás szempontjából **különböző szubsztrátok kinetikai vizsgálatával kívánjuk folytatni**. A féltelítési állandó meghatározása mellett **toxikus szubsztrátok inhibíciós állandóját is megkíséreljük meghatározni**.

---

## 6. Összefoglalás

---

Az elmúlt évtizedben a biotechnológiai kutatásokban egyre inkább teret nyerő mikrobiológiai üzemanyagcellák (Microbial Fuel Cell – MFC) alkalmazása merőben új lehetőséget teremt megújuló elektromos energia („bioelektromosság”) előállítására. A baktériumok egy speciális csoportja, az ún. exoelektrogének a szervesanyag oxidálásából nyert elektronokat – szigorúan anaerob környezetben – képesek közvetlenül egy szilárd vezető felületére transzportálni. Az exoelektrogén baktériumokból kialakított biofilm segítségével az MFC-ben közvetlenül szervesanyag lebontásból nyerhető elektromos energia. Az MFC-k alternatív, elsősorban az alapkutatásban jelentős felhasználási területe a **bioszenzorként való alkalmazás**. A kis méretű hordozható üzemanyagcella által produkált feszültség alakulásából következtetni lehet az anódtérben zajló biodegradáció sebességére, és ebből kiindulva a betáplált közegben található vegyületek biológiai bonthatóságára, esetleges toxicitására és ennek koncentráció függésére. Kutatásunkban egy, **a szervesanyag lebontás kinetikai vizsgálatára alkalmas, bioszenzorként jól alkalmazható, félfolytonos, ill. folytonos üzemben működtethető cella megalkotását tűztük ki célul**.

Kutatásunk első szakaszában két folyadékterű H-típusú MFC-t állítottunk össze, amit egyes mikroorganizmus kultúrával üzemeltettünk. A cellát szennyvíztisztító telep előülepített iszapjával oltottuk be. Több beoltást is elvégezve a mért feszültség-idő lefutásból következtettünk a tenyészet átlagos fajlagos szaporodási sebességére, majd ennek segítségével meghatároztuk a generációs időt is. **Az exoelektrogén mikroflóra** ilyen módon **számított generációs ideje 6,5-8,5 h közé esett**.

A rendszerrel elvégzett következő vizsgálat egy, a katódtérben lévő oldat összetételének 1000  $\Omega$ -ra eső feszültségre, teljesítménysűrűsége illetve belső ellenállásra gyakorolt hatásának tanulmányozását tűzte ki célul. A KCl koncentráció 0,1%-ról 1%-ra történő növelésével igen eltérő eredményeket kaptunk mind a három vizsgált értékre. A belső ellenállás értéke jelentősen csökkent, a maximális teljesítménysűrűség közel a duplájára nőtt. Az 1000  $\Omega$  külső ellenállásra eső feszültségérték is ennek megfelelően változva közel 30%-kal nőtt. . Az 1%-os KCl oldatot leváltva a tápsó oldattal belső ellenállás változása minimális volt. **Ebből arra következtettünk, hogy az 1%-os KCl-oldat és a tápsóoldat alkalmazása a katódtér elektrolitjaként a cella teljesítménye szempontjából közel ekvivalens**. Ezután a katód oldat KCl koncentrációját további 1 m/m %-kal növeltük. A sóoldat koncentrációjának növelése ezúttal nem hozott jelentős változást az üzemeltetési 1000  $\Omega$  ellenállásra eső

---

potenciálkülönbségben és a feszültségkülönbség is csekély volt, így arra következtettünk, hogy a **további ionerősség emelés jelentős változást nem eredményez a cella teljesítményében.**

A következő kísérletsorozat az elektródanyagok valamint a katód/anód arány 1000  $\Omega$ -ra eső feszültségre, teljesítménysűrűsége illetve belső ellenállásra gyakorolt hatásának tanulmányozása volt. **Grafitszövet anóddal és katóddal végzett méréseknél** megfigyeltük, hogy a katód/anód felületarány növelésével a cella feszültsége egyértelműen nő, aszimptotikusan közelít egy maximum értékhez. Ebből **arra következtettünk, hogy kisebb felületarányok esetén még a katódon zajló redukciós folyamat a sebesség meghatározóak.** Összességében megállapítható tehát, hogy grafitszövet alkalmazása esetében a katód/anód felületarányt növelve a cellában az 1000 ohmon kialakuló feszültség és a leadott teljesítmény növelhető, a belső ellenállás pedig csökkenthető. Ám az eredményekből kiindulva feltételezhető, hogy 3  $\text{m}^2/\text{m}^2$  katód/anód felületarány felett a katódon zajló redukciós folyamatok a cellában zajló elektromos áram termelés szempontjából nem tekinthetők többé sebesség meghatározónak.

Második kísérleti összeállításunk során katódnak grafitlapokat használtunk. Ez közel 50%-os teljesítmény csökkenést okozott, ami valószínűsíthetően a grafitlap grafitszövethez viszonyított jelentősen kisebb valós fajlagos felületének köszönhető, így ennek az anyagnak katódként való felhasználását a továbbiakban elvetettük.

Grafitlap anód és grafitszövet katód felhasználásával megállapítottuk, **hogy  $\sim 2 \text{ m}^2/\text{m}^2$  katód anód felületarány felett a cella teljesítménye gyakorlatilag független a katód/anód felületaránytól,** ill. a katód méretétől. Ez arra enged következtetni, hogy a katódon zajló folyamatok ilyen paraméterek mellett nem sebesség meghatározók. Végző célunk egy megbízható bioszenzor tervezése volt, amelyhez alapvető feltétel, hogy az **anódon zajló biodegradáció legyen a sebesség meghatározó folyamat,** ennek megfelelően a bioszenzor tervezésénél grafitlap anód és grafitszövet katód felhasználása tűnt a legmegfelelőbbnek, legalább 2,5  $\text{m}^2/\text{m}^2$  katód/anód felületarány alkalmazásával.

Célunk ezt követően egy olyan MFC megalkotása volt, amiben működése során a **tápoldat megváltoztatásához nem kell a reaktort megnyitni,** így alkottuk meg **átfolyó cellás reaktorunkat.** Ezzel a rendszerrel már **folytonos ill. félfolytonos mérések** is lehetővé váltak. Perisztaltikus pumpa segítségével precízen beállított térfogatárammal lehetett a friss tápoldatot a rendszerbe juttatni. A kísérlet utolsó szakaszában a mikrobiológiai üzemanyagcella által produkált feszültségértékeket vizsgáltuk a tápoldat acetát koncentrációjának függvényében. **Elméleti megfontolások alapján jutottunk el az**

$U = U_{max} * \frac{S}{K_s + S}$  **egyenletig**, melyből következik, hogy a féltelítési állandó meghatározható, amennyiben a feszültség értékeket vizsgáljuk a szubsztrát koncentráció függvényében. A maximális feszültség értékét, valamint a féltelítési állandó értékét kétféle linearizálási módszerrel határoztuk meg. Lineweaver-Burk féle linearizálási módszerrel kapott paraméterek a következők:

$$U_{max}=0,3349 \text{ V} \quad K_s=0,115 \text{ mmol/dm}^3.$$

Az Eadie-Hofstee linearizálási módszerrel kapott paraméterek igen közel esnek a Lineweaver-Burk módszerrel kapott eredményekhez:

$$U_{max}=0,3282 \text{ V} \quad K_s = 0,103 \text{ mmol/ dm}^3$$

Eredményeink szerint tehát az **acetát féltelítési állandója az általunk alkotott MFC-ben ~0,1 mmol/l, közel egy nagyságrenddel kisebb, mint a korábbi kutatások ~1 mmol/l-es eredményei.** Saját kutatásunk során olyan MFC-t alkalmaztunk, amit speciálisan ilyen mérésekre optimalizáltunk. Az elektródok anyagával, a nagy katód/anód aránnyal, illetve az intenzív keverésnek köszönhetően lecsökkent diffúziós gáttal biztosítottuk, hogy az anódon zajló mikrobiális folyamatok legyenek a sebesség meghatározók. Erre a másik két kísérletben alkalmazott cellák nem voltak teljes mértékben alkalmasak, **valószínűsítjük** tehát, **hogy mérési eredményeink különbségét elsősorban a cella kialakítás eredményezte.** Ugyanakkor feltételezzük, hogy ebből következően az exoelektrogén biomassa acetátra vonatkozó affinitását **a megfelelő kialakítású cellában** az általunk mért kísérleti eredmények képviselik. Ez arra utal, hogy a szubsztrátok biológiai eltávolítása, valamint a kapcsolt **elektromos energia termelés MFC-kben az eddigi elképzeléseknél alacsonyabb koncentrációk esetén is hatékony lehet.**

Kutatásunkat további, biodegradálhatóság és toxicitás szempontjából különböző szubsztrátok kinetikai vizsgálatával kívánjuk folytatni. A féltelítési állandó meghatározása mellett toxikus szubsztrátok inhibíciós állandóját is megkíséreljük meghatározni. Ezen felül tervezzük a mérőcella továbbfejlesztését légkatódos MFC formájában.

# Köszönetnyilvánítás

---

Szeretnénk mindenekelőtt köszönetet mondani témavezetőnknek **Dr. Tardy Gábornak**, akinek a szakmai tudása és türelme nélkül a TDK dolgozatunk nem jöhetett volna létre. Köszönjük továbbá a laboratórium minden dolgozójának a segítségét, különösképpen **Simon Józsefnek**, akihez bármilyen problémával nyugodtan fordulhattunk, valamint **Bakos Vincének**, akire mindig számíthattunk, ha oltóanyagra volt szükségünk.

---

## 7. Irodalomjegyzék

---

- Aelterman et al. (2006) Continuous Electricity Generation at High Voltages and Currents Using Stacked Microbial Fuel Cells, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (10), 3388–3394
- Bond et al. (2002) Electrode-Reducing Microorganisms That Harvest Energy from Marine Sediments, *Science*, **295** (5554), 483–485
- Chadhuri, Lovely (2003) Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediator less microbial fuel cells, *Nature Biotechnology*, **21** (10), 1229 - 1232
- Chen J, Strous M, (2013), Denitrification and aerobic respiration, hybrid electron transport chains and co-evolution, *Biochim. Biophys. Acta*, **1827** (2), 136–144
- Chia (2002), A miniaturized microbial fuel cell, Technical digest of solid state sensors and actuators workshop, Hilton Head Island, 2002, 59–60
- Du et al. (2007) A state of art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology Advances*, **25**, 464–482
- Gorby et al. (2006), Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms, *PNAS*, **103** (30) 11358–11363
- Habermann and Pommer (1991) Biological fuel cells with sulphide storage capacity, *Applied microbiology and biotechnology*, **35**(1), 128–133
- Holzman (2005) Microbe Power!, *Environ. Health Perspect.*, **113**(11), 754–757
- Jafary et al. (2012) Investigation on performance of microbial fuel cells based on carbon sources and kinetics models, *International Journal of Energy Research*, **37** (12), 1538–1549
- Jang et al (2004) Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell, *Process Biochemistry*, **39** (8) pp. 1007–1012
- Kang et al. (2004) Improving the dynamic response of a mediator-less microbial fuel cell as a biochemical oxygen demand (BOD) sensor, *Biotechnology Letters*, **26**(22), 1717–1721
- Kim et al. (2003) Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell, *Biotechnology Letters*, **25**(7), 541–545

- 
- Liu et al. (2005) Electrochemically Assisted Microbial Production of Hydrogen from Acetate, *Environ. Sci. Technol.*, **39** (11), 4317–4320
- Liu, Logan (2004) Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane, *Environ. Sci. Technol.*, **38** (14), 4040–4046
- Liu et al. (2009) Phenol degradation in microbial fuel cells, **147**(2–3), 259–264
- Logan, Bruce E. (2008) *Microbial Fuel Cell*, Wiley and sons
- Min et al. (2005) Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells, *Water research*, **39** (9), 1675–1686
- Moon et al. (2006) Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell, **97**(4), 621–627
- Oh, Gurung (2012), The Performance of Serially and Parallely Connected Microbial Fuel Cells, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, Energy Sources*, **34**(17), 1591-1598
- Oh, Logan (2005) Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells, *Water research*, **39**(20), 4961–4968
- Oh, Logan (2006), Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells, *Applied microbiology and biotechnology*, **70**(2), 162-169
- Oh, et al. (2004) Cathode Performance as a Factor in Electricity Generation in Microbial Fuel Cells, *Environ. Sci. Technol.*, **38** (18), 4900–4904
- Park, Zeikus (2004) Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*, *Applied microbiology and biotechnology*, **59**(1), 58-61
- Potter M. C. (1911) *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Containing Papers of a Biological Character*, **84**(571), 260-276
- Rabaey et al. (2004) Biofuel Cells Select for Microbial Constortia That Self-Mediate Electron Transfer, *Appl. Environ. Microbiol.*, **70**(9), 5373-5382
- Rabaey, Verstraete (2005) *Microbial fuel cells: novel biotechnology for enegy generation*,

TRENDS in biotechnology, **23** (6) 291-298

Reguera et al. (2005), Extracellular electrontransfer via microbial nanowires, *Nature*, 435, 1098-1101

Rosenbaum et al. (2006) Interfacing Electrocatalysis and Biocatalysis with Tungsten Carbide: A High-Performance, Noble-Metal-Free Microbial Fuel Cell, *Gewandte Chemie International*, **5**(40), 6658–6661

Sevella B. (2012) *Biomérnöki folyamatok és műveletek*, Typotex Kft.

Shantaram et al. (2005) Wireless Sensors Powered by Microbial Fuel Cells, *Environ. Sci. Technol.*, **39** (13), 5037–5042

Sharma, Li (2010) The variation of power generation with organic substrates in single-chamber microbial fuel cells (SCMFCs), *Bio resource technology*, **101**(6), 1844–1850

Tender et al. (2006) Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep, *Geobiology*, **4**(2), 123–136

Voggu et al (2008) Effects of charge transfer interaction of graphene with electron donor and acceptor molecules examined using Raman spectroscopy and cognate techniques, *Journal of Physics: CondensedMatter*, **20** (47),

Zuo et al. (2006) Electricity Production from Steam-Exploded Corn Stover Biomass, *Energy Fuels*, **20**(4), 1716–1721