



**XXXII. OTDK
2015**

Kémia és Vegyipar Szekció



**Mikrobiális üzemanyagcellák vizsgálata
szervesanyag-tartalmú hulladékok energetikai
hasznosítására**

Készítette:

Koók László

Biomérnök B.Sc., 4. évfolyam

Témavezető:

Bélafiné Dr. Bakó Katalin

Egyetemi tanár

Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet
Mérnöki Kar

Pannon Egyetem

Veszprém

2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. A mikrobiális üzemanyagcellák felépítése és működése	3
1.2. Alkalmazási területek	9
1.3. Exoelektrogén mikrobák.....	11
2. Anyagok és módszerek	17
2.1. Inokulum és szubsztrátok	17
2.2. Cellák felépítése	18
2.3. Mérőrendszer kiépítése.....	19
2.4. Analízis.....	19
3. Eredmények	21
3.1. Adaptáció és stabilitásvizsgálat.....	21
3.2. Présvíz energetikai hasznosítása.....	27
3.3. Mikroszűrő membrán alkalmazásának hatása	33
4. Összefoglalás	37
Jelölésjegyzék	39
Irodalom	40

1. Bevezetés

Jelen korunkban a technológia és a termelés szerepvállalása egyre nagyobb a változó társadalmi trendek kiszolgálásában és formálásában. Ennek következtében az energiára való növekvő igény nemcsak az ipari szférákban, hanem a mindennapi életben is egyaránt jellemző. Ugyanakkor a múlt század második felétől kezdve a fosszilis energiahordozókhoz kötött eljárások megújuló forrásokkal való fokozatos helyettesítése általános célként fogalmazódott meg, egyrészt a készletek végeessége miatt, másrészt pedig a fosszilis alapú energiatermeléssel járó környezeti terhelés csökkentése céljából. A környezettudatos technológiákra való áttérés komoly kihívást jelent, ugyanis ezek zöme – noha ígéretes – kutatási fázisban tart, a bevált források helyettesítésére jelenleg csak korlátozott számú használható alternatíva létezik. Éppen ezért kiemelt feladat a második generációs energiahordozók felhasználását és előállítását magas hatásfokkal és gazdaságosan megvalósító módszerek kutatása és fejlesztése.

Világviszonylatban a fosszilis tüzelőanyagok, úgymint kőolaj, földgáz és kőszén, az energiatermelésre használt forrásoknak hozzávetőleg 80%-át teszik ki, míg a megújulók csupán 10-14%-át – noha egyes országokban eléri a 20%-ot is; ez utóbbi csoportba tartozik a geotermikus (0,2-0,23%), nap- és szélenergia (0,53%, illetve 0,32%), különböző hidroenergetikai technológiák (2,2%), valamint az ún. első és második generációs biomassa (8,5-9%, illetve 1,9-2,2%) [1-3]. Általánosságban elmondható, hogy a felsoroltak közül a biomassa tekinthető leginkább homogén eloszlásúnak a Földön, éppen ezért kézenfekvőnek tűnhet az ilyen fajta megújuló forrást alapanyagként használó technológiák kifejlesztése és bevezetése. Ugyanakkor törekedni kell arra, hogy az egyes módszerek a fenntarthatóság jegyében szülessenek, azaz lehetőleg második generációs (kvázi korlátlan mennyiségben rendelkezésre álló, állandó forrású) biomassa felhasználásán alapuljanak, valamint a tradicionális eljárásokon – pl. közvetlen hőtermelés – túlmenően jelöljenek ki olyan modern hasznosítási célokat, mint például a biomassa értékes energiahordozóvá való átalakítása.

Ilyen megfontolások alapján sikeresen fejlődött ki az eljárás, mellyel növényi, állati és egyéb melléktermékek, hulladékok, szennyvíz nagy hatékonysággal biogázzá fermentálható. A biogáz fő komponense, a metán kedvező energetikai paraméterekkel bír, így a technikát már napjainkban is széles körben alkalmazzák üzemek, különböző létesítmények földgázigényének csökkentésére/kiváltására, járművek meghajtására, stb. Kevésbé kiforrott, ám annál ígéretesebb energiahordozó a hidrogén, mely a megfelelő biológiai úton

biomasszából szintén előállítható, üzemanyagcellákban felhasználható, ezáltal sokan a jövő számára az előnyös, környezetbarát energiatermelés alapanyagaként tekintenek rá. Intenzív kutatások irányulnak továbbá a lignocellulóz tartalmú biomassza egyszerű cukrokká való alakítására, melyek értékes energiaforrásul szolgálnak számos hasznos anyag fermentációjához. A növényekből előállítható bioüzemanyagok, mint a biodízel, vagy a bioetanol szintén alternatív források, azonban – mivel első generációs biomassza alapúak, tehát a felhasznált növények termőterületet foglalnak el más, főként élelem gyanánt szolgáló növények előtt – sok helyen alapvető társadalmi érdekekbe ütközik gyártásuk.

A jelen dolgozatban egy olyan, ma még gyerekcipőben járó technológia kerül bemutatásra, mely mikrobák és a szennyvízben található szerves hulladékok felhasználásával képes közvetlenül elektromos energia előállítására. Az erre alkalmas technológiai egység a mikrobiális üzemanyagcella (MÜC). A technika a biomasszából történő energiatermelésen túl hatékonynak mutatkozik továbbá a szennyvízkezelés területén is, hiszen a szennyező komponensek mikrobiális degradációjával egy időben a szennyvíz szervesanyag-tartalma jelentősen lecsökkenhet. Az olyan helyeken, ahol mind az elektromos energia ellátás, mind a szennyvízkezelés problémát jelent, a mikrobiális üzemanyagcellák egy berendezésen belül nyújthatnak praktikus megoldást.

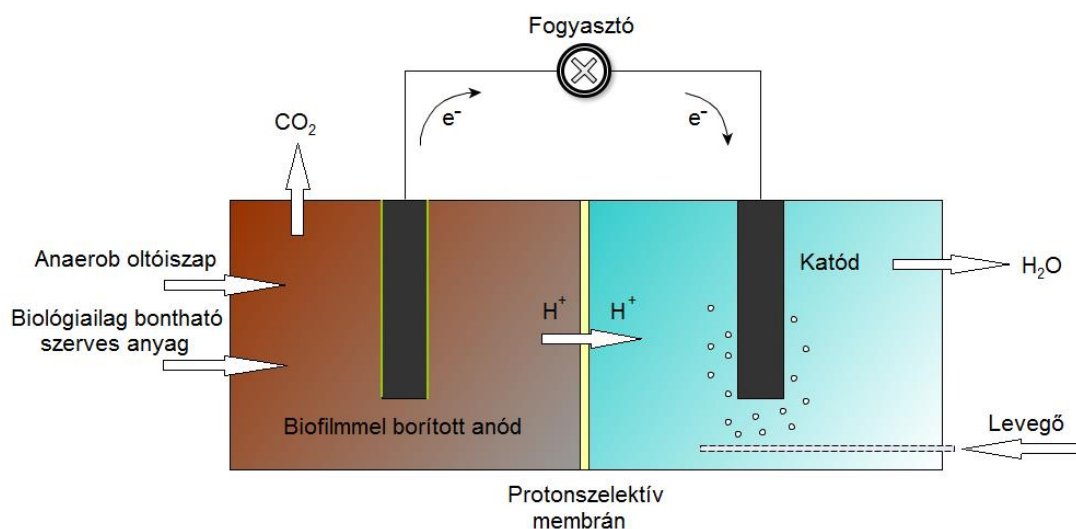
Belátható, hogy a környezettudatos energiatermelési lehetőségek bővítése időszerű kihívás. Minél több olyan technológia kerül kifejlesztésre, mely a jövő energiaellátásának fenntartható fejlődését célozza, annál stabilabb ökorendszer lesz kiépíthető. Az ilyen törekvések között a mikrobiális üzemanyagcellák merőben új és izgalmas alternatívát jelentenek, e rendszereket a jövő számára ígéretes megújuló bio-energiaforrásként tartják számon [4,5]. A mikrobiális üzemanyagcella egy olyan berendezés, ami a kémiai energiát elektromos energiává alakítja át olyan, elektrokémiaiilag aktív mikrobák biokatalitikus reakcióin keresztül, melyek a szerves tápanyag anaerob körülmények között véghezvitt oxidációjából származó elektronokat képesek a cella elektródjának átadni [6]. Noha a technológia csak a '90-es évek során vált intenzív kutatások elemévé, gyökerei valójában egészen az 1910-es évekig visszanyúlhatnak. Ekkor került leírásra először olyan biológiai rendszer, mely áramtermelésre felhasználható volt [7]. Később, a '30-as, majd '60-as és '70-es években további kutatók készítettek bioelektrokémiai cellákat [8-10], azonban a rendszer működéséről a részletes elméleti ismeretek ekkor még hiányoztak.

1.1. A mikrobiális üzemanyagcellák felépítése és működése

Mint az üzemanyagcellák általában, a mikrobiális üzemanyagcella is két elektródtérből, egy anód- és egy katódtérből áll, melyek egymástól egy szelektív kationcserélő membránnal vannak elválasztva. A legtöbb esetben protonszelektív membránt alkalmaznak. A mikrobák az anaerob környezetű anódtérben helyezkednek el, a biológiailag bontható szerves komponenseket tartalmazó tápanyag is ide kerül betáplálásra. A biodegradáció során keletkező elektronokat a membrán nem képes áteresztetni, ezért azok egy, az anód és a katód közt kialakított külső áramkörön – és a közbeiktatott fogyasztón – keresztül jutnak el a katódhoz. A katódtér általában desztillált vizet tartalmaz, melyben az oldott oxigén szint levegőztetéssel növelhető.

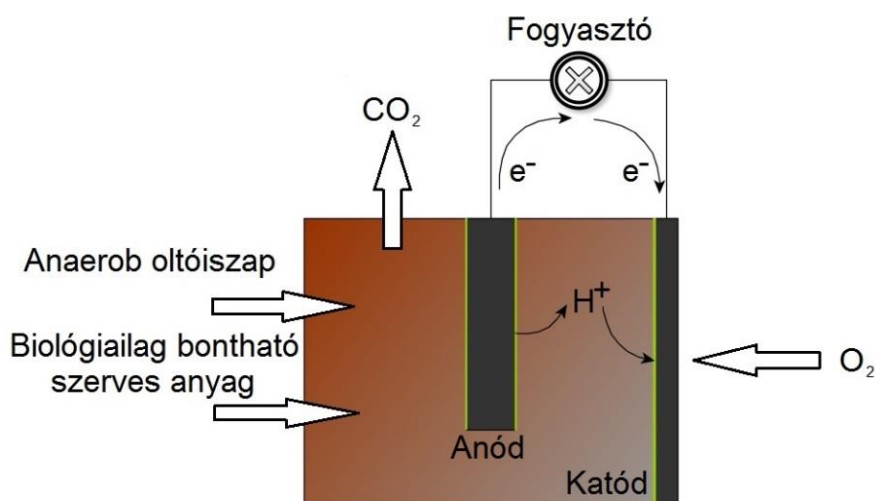
Mivel a mikrobák és az anódfelület között végbemenő elektrontranszport az egyik legfőbb lépés a működés során, így az elektród anyagi tulajdonságai az üzemanyagcella elektromos teljesítményét alapvetően meghatározzák. Az elektródok anyaga sokféle lehet, kiválasztásának legfőbb szempontjai, hogy nagy fajlagos felülettel rendelkezzen, ezáltal a mikrobák számára nagyobb szaporodási felületet biztosítva, valamint legyen biokompatibilis. A leggyakrabban használt elektródok a szén és grafit elektródok (főként szövet, vagy kefe kialakításban), illetve a platina és rozsdamentes acél [11].

A mikrobiális üzemanyagcellák kialakítása is különféle lehet. Tagoltság szempontjából beszélhetünk egy-, illetve kétkamrás MŰC-ről. Az egyik leggyakoribb, a jelen kutatásban is alkalmazott kétkamrás kísérleti mikrobiális üzemanyagcella sematikus ábrája a 1.1.1. ábrán látható.



1.1.1. ábra: Kétkamrás mikrobiális üzemanyagcella sematikus ábrája

Egykamrás cella esetében az elektródok egymástól membránnal nincsenek szeparálva, a katód jellemzően a cella szélén, az anód közepén helyezkedik el (1.1.2. ábra).



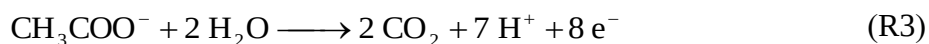
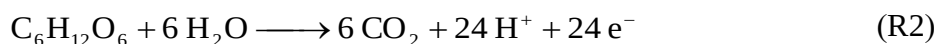
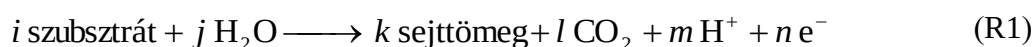
1.1.2. ábra: Egykamrás mikrobiális üzemanyagcella sematikus ábrája

Attól függően, hogy az elektrontranszport a sejtek és az anódfelület közt közvetlenül, vagy valamilyen külsőleg hozzáadott anyag (mediátor) segítségével megy végbe, a cellák további két nagy csoportra oszthatók. A betáplálás tekintetében megkülönböztetünk szakaszos és folytonos áramlású típust. Ezen kívül készült már központi katóddal ellátott egykamrás, membrán nélküli típus, valamint több cellát tartalmazó MÜC-rendszer is.

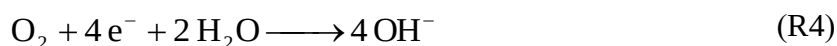
A mikrobiális üzemanyagcellák tervezése szempontjából az első komoly korlátozó tényezőnek az inokulumforrás kiválasztása tekinthető. A kívánalmak kielégítésére – elektrokémiaailag aktív mikrobákban gazdag inokulum biztosítása – több forrás is szóba jöhet. A legfontosabbak ezek közül a különböző (ipari, háztartási, stb.) szennyvizek, illetve anaerob iszap. Az összeállítás és beoltás után a rendszer által megkövetelt körülményeket biztosítani kell, úgymint a termosztálás, a mikrobák szaporodásához szükséges anyagok elérhetővé tétele, vagy az anódtérben az anaerob közeg fenntartása. Amennyiben ezek a feltételek teljesülnek, úgy a későbbi működés tekintetében kulcsszereppel bíró biofilm képződés megkezdődhet az anód felületén. Ezt a folyamatot – kivéve a tiszta kultúrával működtetett üzemanyagcellák esetében – párhuzamosan kíséri az ún. adaptációs időszak. Ekkor a mikroba konzorcium összetétele megváltozik, még hozzá olymód, hogy a kialakított rendszerben lévő körülmények között legéletképesebbnek bizonyuló törzsek aránya megnő a többihez képest.

Áramtermelési célokra a szubsztrátok széles köre kínálkozik. Ezek elsősorban kis móltömegű anyagok, mint az egyszerű cukrok (glükóz, fruktóz, xilóz, stb.), egyszerű szerves

savak (acetát, propionát, butirát, stb.), illetve alkoholok, de akár szervesetlen anyagok is alkalmazhatók (pl. szulfát). A további kutatások folyamán azonban világossá vált, hogy a MÜC-ban hatékonyan alkalmazhatók egyéb, komplex szerkezetű, biológiailag nehezebben bontható tápanyagok is. Ezzel a felismeréssel párhuzamosan indulhatott meg a különféle szennyvizek, növényi/állati hulladékok, egyszóval biomassza felhasználása a mikrobiális üzemanyagcellákban véghezvitt energiatermelésre [12]. A fenntartott körülmények közt a mikrobiális degradáció általánosan az (R1) reakcióval jellemezhető (Az i - n jelölések az általános sztöchiometriai együtthatókat jelölik). Hasonlóképpen, glükóz esetében az (R2), acetát esetében az (R3) egyenlettel írható le a reakció.



A szubsztrátból nyert energia egy része szaporodásra, sejttömeg-növekedésre fordítódik. A reakcióegyenletek jobb oldalán az adott anyagcseretermékek közt protonok és elektronok is szerepelnek. Míg a protonok a kationcserélő membránon keresztülhaladva jutnak a katódterbe, addig a keletkezett elektronok az anódra, mint végső akceptorra adódnak át. Innen a külső áramkörön keresztül jutnak a katódhoz, ahol (R4) szerint végbemegy az oldott oxigén redukciója, melynek végterméke – H^+ ionok jelenlétében – nem más, mint víz. Az elektronok ily módon megvalósított áramlásával a rendszerből közvetlen elektromos energia nyerhető ki.



Ha a reakcióból kinyert energia teljes mértékben munkavégzésre fordítódik, akkor a maximálisan kinyerhető hasznos munkára igaz, hogy megegyezik a szabadentalpia változással:

$$W_{\max} = -\Delta G \quad (1)$$

Továbbá egy reakció szabadentalpia-változására felírható:

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln(K^*) \quad (2)$$

ahol ΔG^0 a reakció standard szabadentalpia-változása, R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, K^* pedig az aktuális (nem egyensúlyi) aktivitásokkal definiált egyensúlyi állandó.

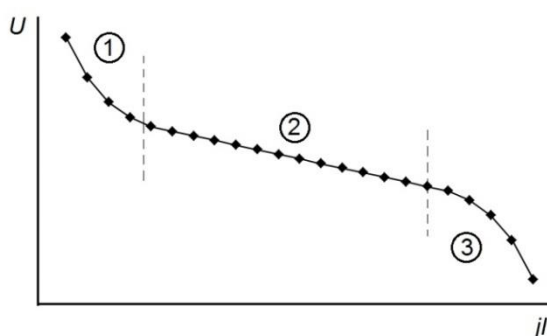
Egy galvánelemként működő elektrokémiai cella esetében W_{max} értékét a katód és az anód közti egyensúlyi elektromos potenciálkülönbség (elektromotoros erő; $\varepsilon = \Phi_{katód} - \Phi_{anód}$) és a reakció során átvitt töltésmennyiség (zF) szabja meg, ahol $\Phi_{katód}$ és $\Phi_{anód}$ a katód- és anódpotenciál, z a reakcióban átvitt elektronok mennyisége (mol), F pedig a Faraday-állandó ($9,65 \cdot 10^4$ C/mol), ami egy mol elektron töltésének abszolút értékét adja meg. Ezek alapján a cella elektromotoros ereje kifejezhető (3) szerint.

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (3)$$

Ebbe a (2) egyenletet behelyettesítve az ún. Nerst-egyenlethez jutunk, mely megadja a kapcsolatot a cella elektromotoros ereje, a rendszerben lévő ionaktivitások és a standard elektromotoros erő (ε^0) között:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln(K^*) \quad (4)$$

Az üzemanyagcellákban végbemenő elektródfolyamatok mindig több részlépés eredőjeként értendők, melyek közül a leglassabb határozza meg az észlelt sebességet. A főbb részlépések: reagensek és termékek transzportja, adszorpciós-deszorpciós folyamatok, elektródreakció, illetve egyéb megfigyelhető kémiai részreakció. Galvánelemek esetében felvehető az elektródreakciók kinetikai karakterisztikája az ún. polarizációs görbék kimérésével (1.1.3. ábra).



1.1.3. ábra: Galvánelem polarizációs görbe (U : feszültség; jI : áramsűrűség)

Egy működő elektród potenciálja eltér a nyugalmi potenciáltól, ekkor polarizációról beszélünk. A két potenciál különbsége a túlfeszültség (η).

Az ábrán 1-es számmal jelzett tartomány a kis áramsűrűségeknél jellemző, ún. aktivációs polarizációs szakasz, amelyben a sebességet az elektronátlépési reakció, mint leglassabb részlépés határozza meg [13]. Tekintve, hogy egyensúlytól eltérő elektródok esetében az eredő áramsűrűség az anódos és katódos részáramsűrűségek abszolútértékének különbsége, az elektródreakcióhoz tartozó túlfeszültség és az áramsűrűség kapcsolata leírható a Butler-Volmer-Erdey-Grúz-egyenlettel:

$$jI = jI_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right) \right\}, \quad (5)$$

ahol jI_0 az ún. csereáramsűrűség, α pedig az átlépési tényező.

Az ohmikus szakasz látható 2-es számmal jelölve. Itt a feszültség lineárisan csökken az áramsűrűséggel. Ezt a jelenséget a tömbfázisban és a cella vezető komponensein való ion- és elektronáramlás következtében fellépő ellenállás okozza [14]. Az egyenes meredekségéből a cella teljes belső ellenállása megállapítható.

A 3-as jelölt szakasz az ún. koncentráció polarizációs tartomány. Ebben az esetben a sebességmeghatározó lépés az elektródtól x irányban adott δ távolságból az elektród felületéhez történő diffúzió. Az áramsűrűség ekkor:

$$jI = -DzF \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = -D \frac{zF(c - c^*)}{\delta}, \quad (6)$$

ahol D az diffundáló ion diffúziós tényezője, c és c^* az ionkoncentráció a tömbfázisban és az elektródfelületen. Mivel a diffúz rétegben változik az ionkoncentráció, elektromos potenciálkülönbség (koncentrációs túlfeszültség) lép fel (7) szerint.

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{c}{c^*}\right) \quad (7)$$

A polarizációs görbe e három fő effektus eredőjeként áll elő, a mért cellafeszültség tehát (8) szerint:

$$U = (\Phi_{K,0} - \eta_{K,AKT} - \eta_{K,KONC}) - (\Phi_{A,0} - \eta_{A,AKT} - \eta_{A,KONC}) - IR_B, \quad (8)$$

ahol $\Phi_{K,0}$ és $\Phi_{A,0}$ a katód és az anód egyensúlyi potenciálja, $\eta_{k,akt}$ és $\eta_{k,konc}$ a katódon, $\eta_{a,akt}$ és $\eta_{a,konc}$ pedig az anódon jelentkező aktivációs és koncentrációs túlfeszültség, I az áramerősség, R_B pedig a cella teljes belső ellenállása.

Az elmúlt 10-15 év alatt számos kutatás irányult a MÜC teljesítményét meghatározó paraméterek feltérképezésére, melyek első közelítésben a következő csoportokba sorolhatók:

- (i). Az alkalmazott működési körülmények és szerkezeti tulajdonságok
- (ii). Inokulum tulajdonságai
- (iii). Szubsztrát tulajdonságai

A működési körülmények tekintetében viszonylag könnyen lehet megállapításokat tenni, hiszen legtöbbjük változtatása egyszerű, hatásuk egyértelmű. A Pennsylvanai Állami Egyetem kutatói megvizsgálták a fő paramétereket, úgymint ionerősség, hőmérséklet és reaktor konfiguráció teljesítményre való hatását [15]. Az eredmények arra utaltak, hogy az anódtérbe adagolt NaCl oldat által 4-szeresre növelt ionerősség a kimenő teljesítményt csaknem duplájára emelte. Az elektródok közti távolság csökkentésével hasonló eredmények érhetők el, mindez a cella teljes belső ellenállásának ily módon véghezvitt minimalizálásával. A MÜC egyik fő funkcionális elemének, a membránnak a felületmérete szintén szignifikánsan befolyásolja a cella teljesítményét [16]. Az elektródok anyagi tulajdonságainak fontosságáról a korábban már szó esett. Az elektród anyagának és méretének kiválasztásán túlmenően azonban további elektródkezelésekkel is hozzá lehet járulni az energiatermelés fokozásához. Ilyenek az ammóniás kezelés [17], vagy pl. sav-, illetve hőkezelés [18]. Kétkamrás MÜC esetében a levegőztetés kérdése a működést tekintve kulcsfontosságú. Arra kell törekedni, hogy a katódtérben kellően nagy, lehetőleg a *steady-state* állapothoz tartozó oldott oxigén szint biztosítva legyen. Ez azért fontos, mert az (R4) katódreakció által generált teljesítmény a (9) egyenlet szerinti Monod típusú kinetikával jellemezhető, ahol a szubsztrát a beoldott oxigén [19].

$$P = P_{\max} \frac{[O_2]}{K_{O_2} + [O_2]}, \quad (9)$$

ahol $P_{\max}$ a maximális teljesítmény, $[O_2]$ az oldott oxigén koncentráció, K_{O_2} pedig az oxigénre vonatkozó féltelítési állandó.

Az elektrontranszportot redox mediátorok segítségével megvalósító mikrobiális üzemanyagcellák esetében főként a kiválasztott mediátor tulajdonságai határozzák meg a cella hatékonyságát, ugyanis ennél a típusnál a mikrobák nem képesek az anodofil viselkedésre, vagy külső elektron-transzportáló ágens szintézisére. Éppen ezért a lehetséges mediátorok körét a felhasznált mikroba igénye szabja meg. A néhány leggyakrabban alkalmazott redox mediátor a 1.1.1. táblázatban látható.

1.1.1. táblázat: Gyakran alkalmazott redox mediátorok [20,21]

Molekula csoport	Mediátor
Fenazinok	„Neutral Red” festék szafranin fenazin-etoszulfát
Fenotiazinok	metilénkék toluidinkék thionin
Fenoxazinek	resorufin gallocyanine
Kinonok	2-hidroxi-1,4-naftokinon antrakinon-2,6-diszulfonát
Kelát-komplex	vas(III)-EDTA

Figyelembe kell venni azonban, hogy a felsorolt szintetikus mediátorok zöme toxikussága miatt nem preferált a MÜC-ban való alkalmazásra.

A hőmérsékletet és általában a pH-t célszerű a felhasznált mikrobák optimumához igazítani. Ezek a paraméterek az inokulum típusától függenek, kimérésük szükséges az üzemanyagcellákban való felhasználás előtt. A működés során továbbá a szubsztrát szerepe is meghatározó, nem csupán a cella teljesítményének tekintetében, hanem annak dinamikai tulajdonságai terén is.

1.2. Alkalmazási területek

A mikrobiális üzemanyagcellák kifejlesztésének fő célja az volt, hogy a környezetbarát, alternatív energiaforrások köre egy olyan rendszerrel bővüljön, amely közvetlenül képes elektromos energia előállítására. Így a MÜC elsődleges feladata maga az áramtermelés, noha erre a kizárólagos célra elterjedten még nem sikerült laboratóriumi méreteken túl hatékonyan

alkalmazni. Az amerikai haditengerészet olyan berendezést készített, mely a tengeri üledék mikroba- és szervesanyag-tartalmát használja áramtermelésre, ezáltal különféle alacsony fogyasztású analitikai és mérőműszereket képesek üzemeltetni [22].

Annak felismerése, hogy a cellák összetett szubsztrátok, különböző ipari és egyéb ágazatokból származó szennyvizek, hulladékok hasznosítására is alkalmasak lehetnek, gyorsan felkeltette az érdeklődést a technológia iránt. A kutatások számos ágazat melléktermékére kiterjedtek és a legtöbbjükéről elmondható, hogy sikerrel adtak módszert azok felhasználására. Hamarosan kiderült, hogy a szennyvízkezelés terén elért eredmények alapján érdemes a méretnövelt berendezések irányába lépéseket tenni. Ilyen célokra a kellő hatékonysághoz folyamatos üzemű cellák fejlesztése szükséges. A legtöbb reaktor konfiguráció a vegyiparban ismert típusok sémájára készült. Ausztráliában az alapkutatásokat követően [23] sikerrel helyeztek üzembe egy közel 1 m^3 ösztérfogatú, 12 db, egyenként 3 m magas csőmodulból álló pilot méretű MÜC-rendszert, mely söripari szennyvíz kezelését végzi [24]. A cellákban szénszál as anódokat és grafit katódokat használtak.

A mikrobiális üzemanyagcellákban alapvetően az (R4) katódreakció játszódik le. Kézenfekvőnek tűnhet azonban a keletkező protonok és elektronok átalakítása a katódtérben hidrogéngázzá. Erre a célra azonban jellemzően plusz elektromos energia befektetés szükséges, jóllehet ez az érték (ált. $>200\text{ mV}$) alacsonyabb a víz elektrolízisével nyert hidrogén előállításához szükséges energiánál, valamint e technikával magasabb hidrogén kihozatal érhető el [25]. Az ilyen cellákat mikrobiális elektrolízis cellának (MEC) hívják. További előnyük, hogy az energiát jól tárolható formában nyerhetjük ki, valamint – ellentétben a MÜC-nál tapasztaltakkal – az anódtérbe jutó oxigén nem hátráltatja a folyamatot, helyette a metanogenezis részleges visszاسzorításával a fajlagos hidrogén termelést támogatja, többek között ezért is gyakoriak a membrán nélkül működő cellák. A connecticuti egyetem kutatói segítségével egy szintén pilot méretű MEC tesztelése mehetett végbe. A méretnöveléshez granulált grafit anódot és platinázott szénszövetből készült katódot használtak [26].

A hidrogén termelés külsőleg biztosított extra feszültség alkalmazása nélküli megvalósítása hibrid eljárások bevezetésével valósulhatott meg. Az első jelentős áttörést e téren Bruce Logan és munkatársai érték el az ún. mikrobiális reverz-elektrodialízis cella (MREC) megalkotásával [27]. Az anód- és katódtér között elhelyezett reverz-elektrodialízis cella az anion- és kationcserélő membránok közt áramoltatott sós víz és édes víz sókoncentráció különbségéből kinyert feszültséggel hozzájárul a teljes cellafeszültséghez. Így a hidrogén előállításához szükséges feszültség közvetlenül elérhető.

A mikrobiális üzemanyagcellák valamilyen betáplálásra az annak hatására termelt árammal – illetőleg annak hiányával – adnak választ. Ez a tulajdonság az energetikai és szennyvízkezelési felhasználásuk mellett érdekessé teszi a cellákat a bioszenzorika terén is. Ennek feltétele, hogy képesek legyenek valamely hatásra szelektíven, egyértelműen és kalibrálhatóan reagálni, azaz minőségi-mennyiségi tartalommal bíró elektromos jelet produkálni. Úgy találták, hogy bizonyos koncentráció-tartományokban lineáris kapcsolat van az adott szennyvíz biológiai oxigénigénye (BOI) és az átvitt töltésmennyiség közt, valamint telítési jellegű az összefüggés a BOI és a fellépő áramerősség közt [28], ezáltal egy olyan BOI-szenzor koncepciója alakult ki, mely *real-time* módon is használható, szemben az 5 napos BOI mérési módszerrel. Ugyanezen kutatók fejlesztettek ki *Shewanella putrefaciens* tiszta kultúrájával működő laktát bioszenzort [29]. Tekintve, hogy élő biológiai rendszerekről van szó, könnyen elképzelhető továbbá olyan toxicitási szenzor, mely a mikrobákra káros anyagok kimutatását az elektromos jel csökkenésével/megszűnésével valósítja meg.

A MÜC-rendszerek egy tudományos szempontból is nagyon érdekes alkalmazási területe a robotikai felhasználás. Ezek a robotok energiájukat a beépített mikrobiális üzemanyagcelláikban nyert áramból fedeznék úgy, hogy a szubsztrátokat maguk táplálják be, látszólag egyfajta önellátó viselkedést tükrözve [30].

1.3. Exoelektrogén mikrobák

Számos olyan mikroba ismert, mely képes a szubsztrátok lebontásából nyert elektronokat az anód felületére különféle mechanizmusok útján átadni. Ezeket gyűjtőnéven exoelektrogén (elektrokémiailag aktív) mikrobáknak hívjuk. A mikrobiális üzemanyagcellákban is alkalmazott exoelektrogénekről elmondható, hogy legtöbbjük – több kivétellel – a proteobaktériumok osztályainak valamelyikébe, illetve a *Firmicutes* baktérium-törzsbe sorolható.

Az adott témakörben az egyik legtöbbet vizsgált mikroba a δ -proteobaktériumok osztályába tartozó obligát anaerob *Geobacter sulfurreducens*. Ez a baktérium, ahogy a *Geobacter* nemzetség többi tagja is, közetekben, földben él, az ott található fémek átalakításával nyer energiát. A bioremediációban és a radioaktív hulladékok ártalmatlanítása terén is nagy potenciállal bír. Grafit elektródon filmet képezve a tiszta kultúrából, acetát adagolás mellett vizsgálva megállapították, hogy igen magas energetikai mutatók érhetők el a baktérium alkalmazásával [31].

Az exoelektrogén mikrobák közül széles körben ismert és kutatott a γ -proteobaktériumok osztályához tartozó *Shewanella* nemzetség több tagja is. A fakultatív anaerob, vas és mangán metabolizálásra is képes *Shewanella putrefaciens*-el végzett kísérletek megmutatták, hogy a baktérium anaerob környezetben való felnevelés során külsőleg biztosított mediátor hiányában is elektrokémiai aktivitást mutat [32]. A mikrobiális üzemanyagcellákban való felhasználás terén nagy érdeklődés irányul továbbá a *Shewanella oneidensis*-re.

Ezen néhány fő exoelektrogénen kívül számos más faj is megtalálható egy szennyvízzel működő, kevert kultúrák MÜC anódfelületén, többek között a *Pseudomonas* vagy a *Rhodospirillum rubrum* nemzetség képviselői, de olyan mikrobák is képesek áramtermelésre a cellákban, mint az *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris* vagy a *Clostridium butyricum*. Ez utóbbi baktérium Gram-pozitív, ugyanakkor az exoelektrogén mikrobák túlnyomó része Gram-negatív.

A MÜC technológia azzal válik széleskörűen is praktikussá és ígéretessé, hogy mikroba konzorciummal is képes hatékonyan működni, ráadásul arra is fény derült, hogy a kevert kultúrák rendszerek rendre jobb hatásfokot képesek elérni a tiszta kultúrák cellákhöz képest [33]. Ez a tulajdonság nemcsak, hogy alkalmassá teszi a MÜC-t a szennyvizek és szerves hulladékok energetikai hasznosítására, hanem kifejezetten ezt az utat jelöli ki a jövőbeli felhasználásra. Ugyanakkor nagyobb figyelmet kell fordítani a mikrobák együttélésének vizsgálatára, valamint, hogy a cellákban milyen tényezők befolyásolják a törzsek közti egyensúlyt. Az alkalmazott oltóiszapok, szennyvizek forrásuktól függően akár több száz különféle mikrobát is tartalmazhatnak. A mikrobiális üzemanyagcellák anódterében azonban az aktuális környezetet leginkább preferáló, legéletképesebb fajok szaporodnak el nagyobb mennyiségben az elektródfelületen, a mikroba konzorcium összetétele megváltozik. Az ily módon kialakuló biofilm fejlődésével párhuzamosan az áramtermelés is fokozatosan stabilizálódik. Ezeket a folyamatokat adaptációs folyamatoknak nevezzük, melyek a mikrobiális üzemanyagcellák életciklusában az első komoly meghatározó lépések.

Mivel általában a cellák adott feladatra való optimalizálása is a célok közt szerepel, az adaptációs folyamat szerepe felértékelődik a tervezési szempontokat illetően – a rendszerben megfigyelt alapvető jelenség helyett már konkrét technológiai lépésként célszerű kezelni. Ehhez pedig fel kell térképezni azokat a paramétereket, melyekkel az adaptáció tudatosan befolyásolható.

Az, hogy kiválasztunk egy adott inokulumforrást, máris korlátozást jelent, ugyanakkor annak összetétele rendszerint változó, ezáltal mindenképpen bekerül a tervezésbe egy nehezen kezelhető faktor. Következésképpen a további technológiai paraméterekre célszerű hagyatkozni. A legtöbb MÜC-ban felhasznált oltóiszap mikroba összetétele lehetővé teszi,

hogy a cellákat enyhe körülmények közt, akár jóval 30-40 °C alatt is lehessen működtetni. Ráadásul a szennyvízből nyert konzorcium jellemzően széles optimum tartománnyal rendelkezik a legtöbb környezeti tényezőre nézve. Az a paraméter azonban, ami láthatóan az adott forrásból származó mikroba konzorcium adaptációs folyamatainak eredményét alapvetően meghatározza, nem más, mint az adaptáló szubsztrát. A 1.3.1. táblázatban különböző szubsztrát adagolása mellett végzett adaptációs folyamat eredményeként nyert törzs szintre bontott mikroba összetétel látható.

1.3.1. táblázat: Különböző szubsztrátok mellett végzett adaptációval nyert mikroba összetétel (Jelölések: a.m.i.: anaerob mezofil iszap; a.sz.: aktivált szennyvíziszap; D-MÜC: kétkamrás MÜC; C-MÜC: folyamatos üzemű kétkamrás MÜC)

Inokulum	Reaktor	Szubsztrát	Proteobakt. (%)				Firmicutes (%)	Egyéb (%)	Ref.
			α	β	γ	δ			
a.m.i.	D-MÜC	glükóz	10	34	0	18	2	36	[34]
a.m.i.	D-MÜC	propionát	4	18	14	2	60	2	[34]
a.m.i.	D-MÜC	butirát	18	59	0	13	5	5	[34]
a.m.i.	D-MÜC	acetát	2	49	0	31	0	8	[34]
a.sz.	C-MÜC	acetát	23	7	21	21	7	21	[35]

Azonos üzemanyagcella típus és oltóiszap esetében a glükózzal való adaptáció igen változatos, széles spektrumú eredményt nyújtott, míg a propionát, butirát és acetát hatására egy-egy törzs vált dominánssabbá. Megfigyelhető továbbá, hogy propionát jelenlétében a Gram-pozitív baktériumok szaporodtak fel a biofilmben döntő többségben. A különböző inokulumforrás és cella konstrukció hatására egy adott szubsztrát mellett teljesen eltérő összetétel tapasztalható, ahogy a táblázat utolsó két sorában látható.

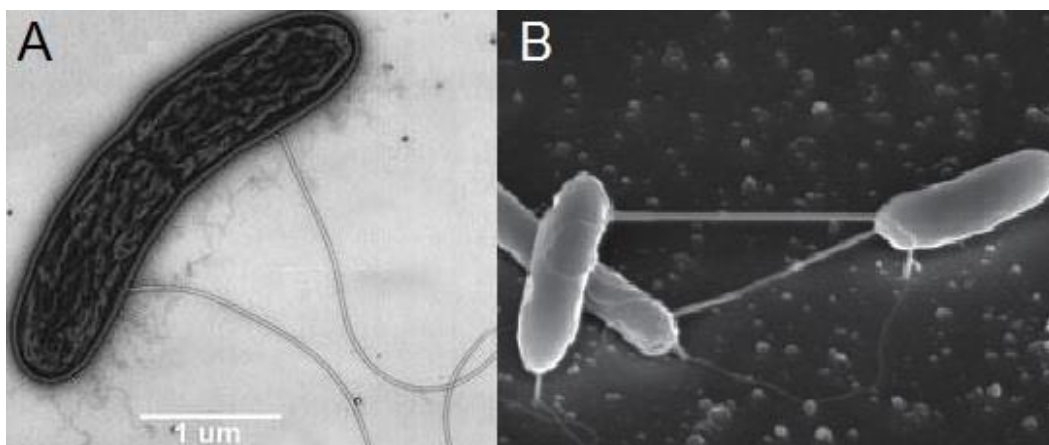
A megfigyelések alapján az adaptáció, mint technológia lépés praktikusán egy konkrét oltóforrásra tervezhető, valamint erre a célra az adaptáló szubsztrát igények szerinti megválasztása jó eszközként szolgálhat.

A mikrobiális üzemanyagcellák működése azon alapszik, hogy az anód felületén biofilmet képező exoelektrogén mikroorganizmusok elektronokat képesek átadni az elektród felületére. Az első közelítésben egyszerűnek tűnő átadási folyamat azonban egy igen összetett rendszerben valósul meg.

A citokrómok a szervesanyag lebontása során a redoxiláncban végbemenő folyamatokban vesznek részt, funkciójuk az elektronok szállítása. Több típusuk van (*a,b,c*), melyek közül a *c*-típusúak igen fontos szerepet játszanak az üzemanyagcellákban alkalmazott mikrobák által végzett elektromos energiatermelésben. Az exoelektrogének *c*-típusú citokrómjai nagy számban lokalizáltak azok külső membránjában, ezáltal válnak képessé elektronokat transzportálni az elektródra. A külsőleg hozzáadott mediátor nélkül működő mikrobiális üzemanyagcellákban végbemenő elektrontranszport mechanizmus lehet:

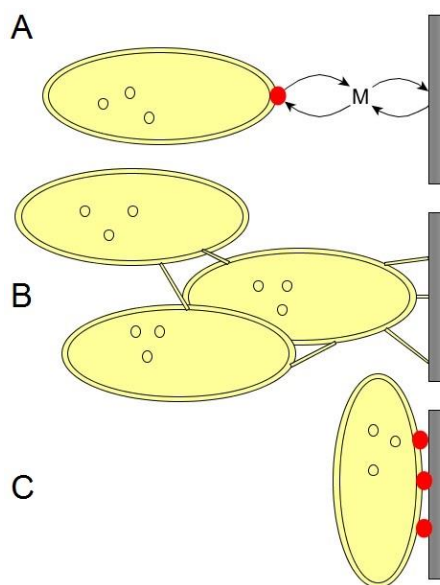
- (i). Mediált elektrontranszport (MET)
- (ii). Direkt elektrontranszport (DET)

Egyes mikrobák képesek arra, hogy különböző elektrontranszportáló vegyületeket válasszanak ki, ezáltal viszik véghez a MET-ot. Ezek a vegyületek többek között lehetnek huminsav típusú anyagok, kinon típusú molekulák, melanin, riboflavin (B2-vitamin) vagy annak foszfátja, a riboflavin-5'-foszfát is [36]. A mechanizmus kedvező olyan szempontból, hogy általa az elektródfelülettel és/vagy a biofilmmel közvetlenül nem érintkező mikrobák is hozzájárulhatnak az áramtermeléshez. A DET esetében nincs szükség speciális transzportvegyületek kiválasztására. A sejtek a külső membránba ágyazott citokrómok segítségével közvetlenül is képesek az elektronátadásra, illetve megfigyelték, hogy egyes fajok bakteriális pílusokat szintetizálnak (1.3.1. ábra).



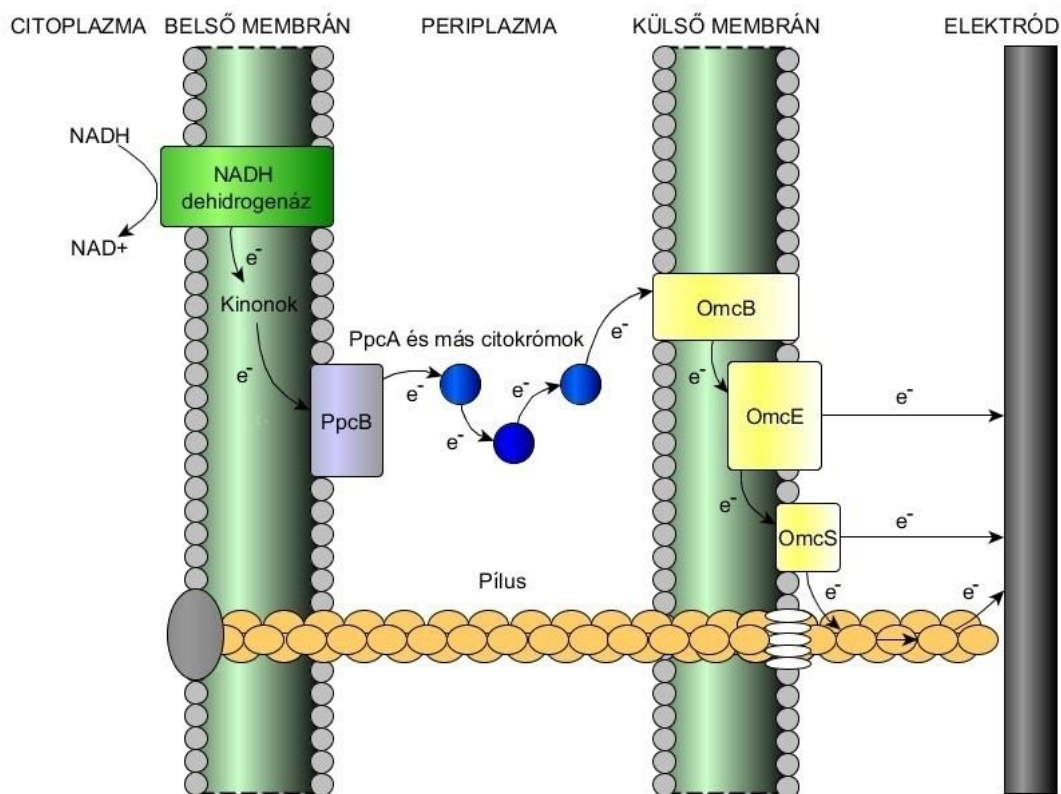
1.3.1. ábra: Vezetőképes bakteriális pílusok (A: *Geobacter sulfurreducens*; B: *Shewanella oneidensis*)

A pólusok egyrészt rögzítik a sejteket az elektródhoz és a többi sejthez, másfelől pedig elektromos vezetőképességükkel fogva direkt elektrontranszportot biztosítanak nemcsak az elektródfelületre, hanem a biofilmet alkotó sejtek között is. A MET és DET mechanizmusok sematikus rajza az 1.3.2. ábrán látható.



1.3.2. ábra: Exoelektrogén mikrobák különböző elektrontranszfer mechanizmusai (A: MET; B: DET bakteriális pólusokkal; C: DET közvetlen citokróm-elektród kapcsolattal)

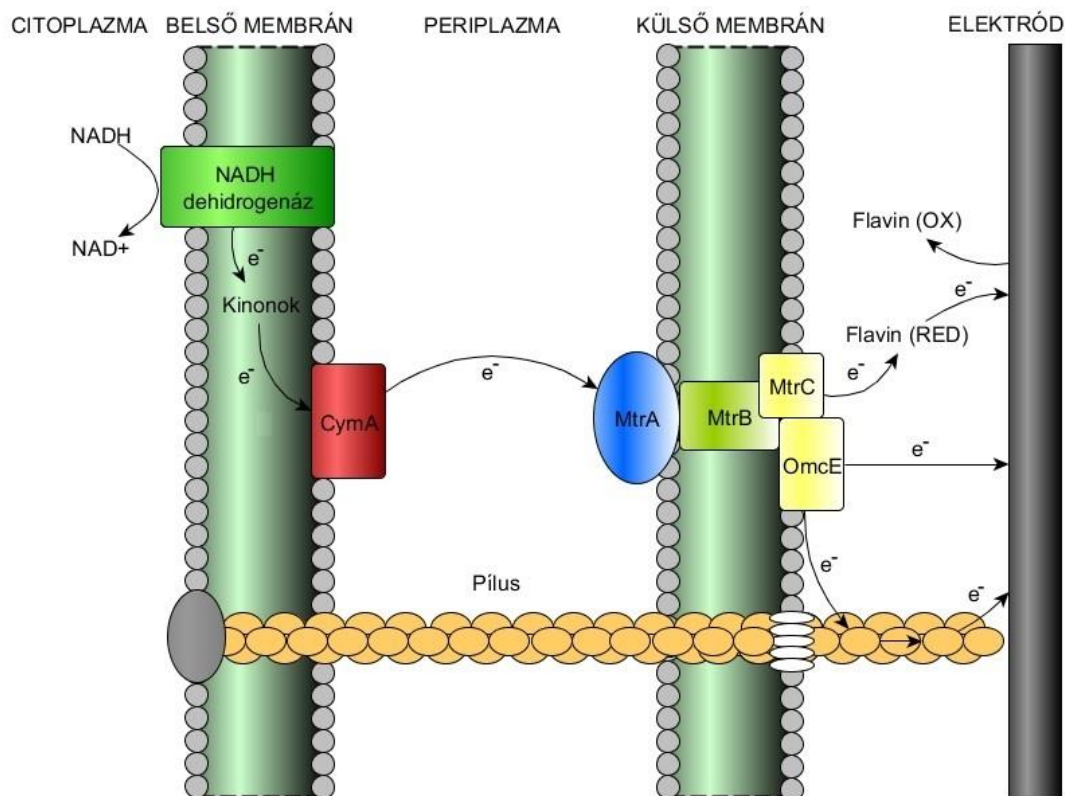
Egy-egy exoelektrogén mikroba akár többféle elektrontranszfer mechanizmussal is rendelkezhet. A folyamat a szubsztrát lebontásával kezdődik. Az anyagcsere során a citoplazmában keletkező redukált koenzimeket (pl. NADH) a belső membránban (Gram-pozitívok esetében sejtmembránban) lévő dehidrogenáz enzimek oxidálják, majd az elektronok a kinon gyűjtőmedencébe kerülnek. A belső membránból a periplazmába, majd a külső membránba (Gram-pozitívok esetében a sejtfalhoz) a transzportot már a különböző citokrómok biztosítják. A teljes transzportfolyamat sémáját a Gram-negatív *Geobacter sulfurreducens* példáján az 1.3.3. ábra mutatja be [37].



1.3.3. ábra: *Geobacter (sulfurreducens)* extracelluláris elektrontranszport mechanizmusa

A *Geobacter*-ek esetében a belső membránból a periplazmán át végbemenő transzport során a *PpcB* és *PpcA* c-típusú és néhány egyéb citokróm játszik fontos szerepet. Az elektronok a külső membránba ágyazott *OmcB* citokrómra kerülnek. A *Geobacter sulfurreducens* innen kétféle mechanizmussal képes az elektródot elektron-akceptorként használni. A felszíni c-típusú citokrómok segítségével egyrészt közvetlen kapcsolaton alapuló DET útján, másfelől pedig bakteriális pílusok segítségével adhatja át az elektronokat az elektródra.

Az exoelektrogén *Shewanella* fajok esetében az elektrontranszport elve hasonló [38], de találhatók benne eltérések (1.3.4. ábra). Itt a periplazmatikus elektrontranszport a belső membrán felületi *CymA* és a külső membrán *MtrA* citokrómjai közt valósul meg. A *Shewanella* fajok rendelkeznek mindkét típusú DET mechanizmussal, valamint MET-ra is képesek, ugyanakkor ezek aránya az egyes specioseknél eltérő.



1.3.4. ábra: *Shewanella* (*putrefaciens* és *oneidiensis*) extracelluláris elektrontranszport mechanizmusa

Míg a *Shewanella putrefaciens*-re főleg a DET a jellemző, addig pl. a *Shewanella oneidensis* esetében a flavin típusú molekulák kiválasztásával véghezvitt MET dominál [39].

2. Anyagok és módszerek

2.1. Inokulum és szubsztrátok

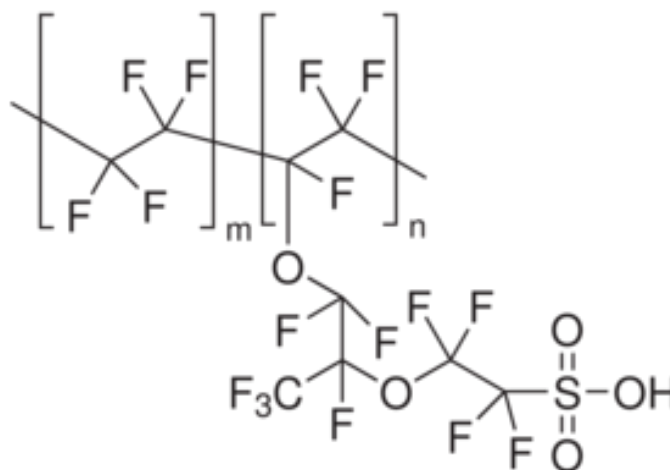
A kísérletek során az üzemanyagcellák beoltó közegeként a Pálhalmai Agrospeciál Kft. biogáz üzeméből származó mezofil anaerob iszap szolgáltat, mely az üzembe kerülő mezőgazdasági és konyhai hulladékok, valamint szarvasmarha hígtrágya kezelése során kapott szennyvíziszap. Kezdeti szervesanyag-tartalma 30416 mg/l, kezdeti pH értéke pedig 7,8 volt. A legtöbb kísérletben általános adaptáló szubsztrátként különböző koncentrációjú Na-acetát oldat szolgáltat egy, vagy több ismétlődő ciklusban. A szerves hulladék energetikai hasznosíthatóságának vizsgálatához a királyszentistváni hulladékkezelő telepről származó

települési hulladék biofrakciójának présleve került felhasználásra, melynek kiindulási KOI értéke 116320 mg/l volt, tehát magas szervesanyag-tartalommal jellemezhető.

2.2. Cellák felépítése

Az alkalmazott, plexiből készült, hagyományos kísérleti kétkamrás üzemanyagcellák 60-60 ml térfogatú elektródkamrákkal rendelkeztek. Az elektródok grafit rúdon rögzített grafit szövetből készültek; mind az anód, mind a katód felülete 25 cm^2 volt.

A kamrák szeparálására szulfonált teflonszármazék alapú, $127\text{ }\mu\text{m}$ vastagságú Nafion N 115 kationcserélő membrán (Sigma) került felhasználásra, melyet elterjedten alkalmaznak üzemanyagcellákban a kedvező protonvezető tulajdonságai miatt. A reverzibilis protonmegkötést a Nafion szulfonsav funkciós csoportjai biztosítják. Ezek aktiválásához a membránt savval és bázissal felváltva kell kezelni több ciklusban (ez esetben 5 ciklus, ahol az egyes 8 órás sav/bázis kezelést 16 óra desztillált vízben tartás követte). A Nafion kémiai szerkezete az 2.2.1. ábrán látható. A kationcserélő membrán helyettesítését célzó kísérletekben polivinil-difluorid mikroszűrő membrán lett felhasználva az anód- és katódtér szeparálására. A membrán felülete minden esetben 7 cm^2 volt.

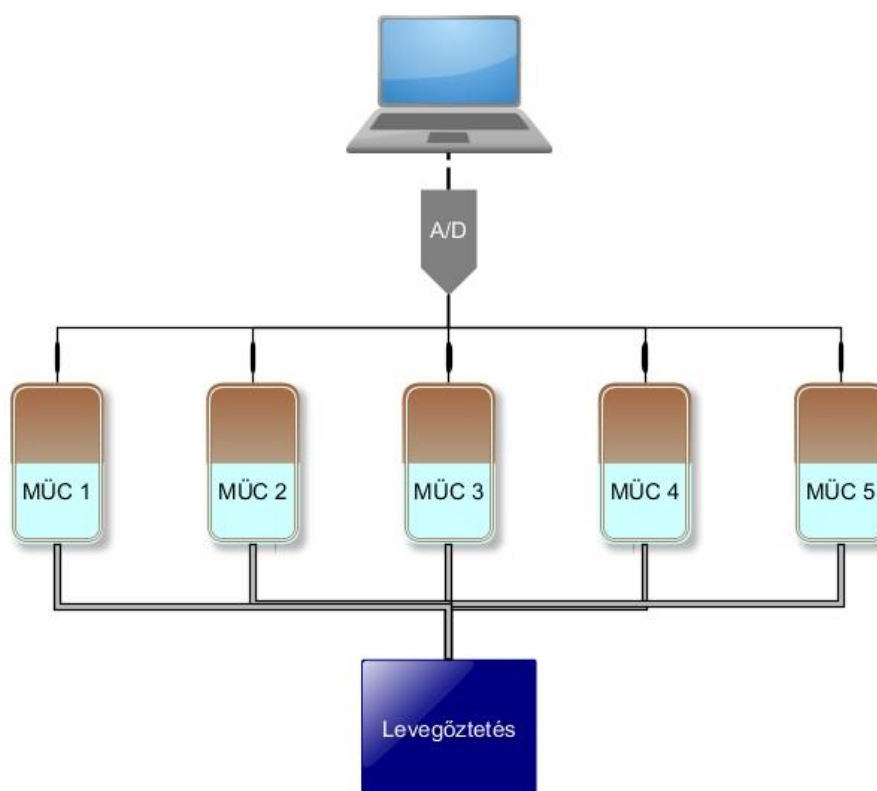


2.2.1. ábra: Nafion kémiai szerkezete

A cellák katódtérébe desztillált víz került, melyben az oldott oxigén szintje pumpák segítségével biztosított levegőztetéssel lett dúsítva. A katódtér belsejébe vezetett porlasztó csomak használatával az oxigén-átadási felület tovább volt növelhető.

2.3. MÉRŐRENDSZER KIÉPÍTÉSE

A kísérleti mérőrendszer egy erre a célra szolgáló biotermoszban lett összeállítva, a mezofil mikroba konzorcium számára optimális 37 °C-os állandó termosztálás mellett. A legtöbb kísérletben 5 db üzemanyagcella üzemelt egymással párhuzamosan. A kialakított külső áramkörben a közbeiktatott ellenállás értéke minden esetben $R_o=100\ \Omega$ volt. Az üzemanyagcellák elektródjai közt fellépő potenciálkülönbséget egy adatgyűjtő eszköz folytonosan regisztrálta, majd egy A/D konverterrel történő jelátalakítás után az értékek számítógépes rögzítése LabVIEW programmal valósult meg. A kiépített mérőrendszer ábrája a 2.3.1. ábrán látható.



2.3.1. ábra: A kialakított mérőrendszer sematikus ábrája

2.4. Analízis

Az on-line feszültségmérés adatai alapján a cellákban zajló biokémiai folyamatok közvetve követhetők. A görbék időbeli lefutása jól mutatja az egyes elektródterekben megjelenő változásokat: feszültségcsökkenés jelzi a tápanyag fogyását, vagy pl. a katódtérben

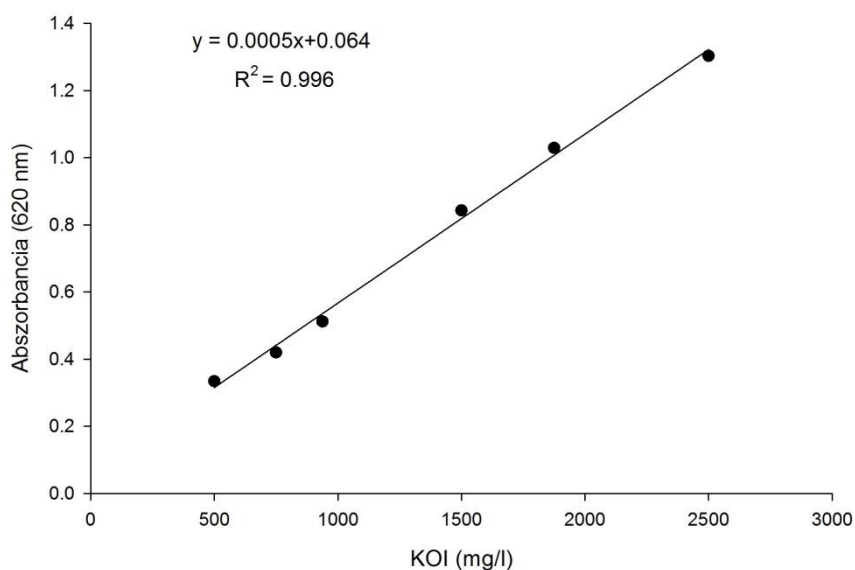
lévő víz oldott oxigénszintjének elégtelenségét, a jel növekvő tendenciája pedig az anódtérben meginduló mikrobiális konverziót.

A feszültség értékek és az ellenállás mértékének ismeretében Ohm törvénye szerint ($R_0 = U/I$) kiszámíthatók az áramerősség (I) adatok, valamint a $P(t) = U \cdot I$ összefüggésből nyert pillanatnyi teljesítmény görbe alatti terület integrálásával a rendszerből kinyert kumulált energia (E) meghatározható. Továbbá praktikusán származtathatók az egységnyi (általában 1 m^2) anódfelületre bevitt szubsztrát mennyiségre vonatkoztatott fajlagos áram- és teljesítménysűrűség (jI , jP) illetve fajlagos energia kihozatal értékek (jE).

A szervesanyag-tartalom változása a kémiai oxigénigény mérésével (kálium-dikromát módszer), off-line módon követhető. Ennek alapját az (R5) reakció adja:



A cellák anódtéréből levett minták szerves komponenseit a kálium-dikromát erős savas közegbeli forralásos roncsolás során oxidálja [40]. A redukált Cr^{3+} ionok abszorbanciáját $\lambda = 620 \text{ nm}$ -en spektrofotometriásan mérve, kalibrációs egyenes alapján a minta KOI értéke meghatározható. A kalibrációs egyenes kálium-hidrogén-ftalát különböző koncentrációjú oldatainak abszorbancia értékének alapján készült, melyekhez ismert KOI tartozik (2.4.1. ábra).



2.4.1. ábra: Kalibrációs egyenes a kémiai oxigénigény meghatározásához

A mérés elején (KOI_0) és végén (KOI_v) mért értékekből számított KOI változás – $\Delta KOI = KOI_0 - KOI_v$ – alapján a szervesanyag lebontás jellemezhető a (10) egyenlet szerint megadott, hatásfok jellegű KOI eltávolítással:

$$KOI \text{ eltáv.} = \frac{\Delta KOI}{KOI_0} 100\%. \quad (10)$$

3. Eredmények

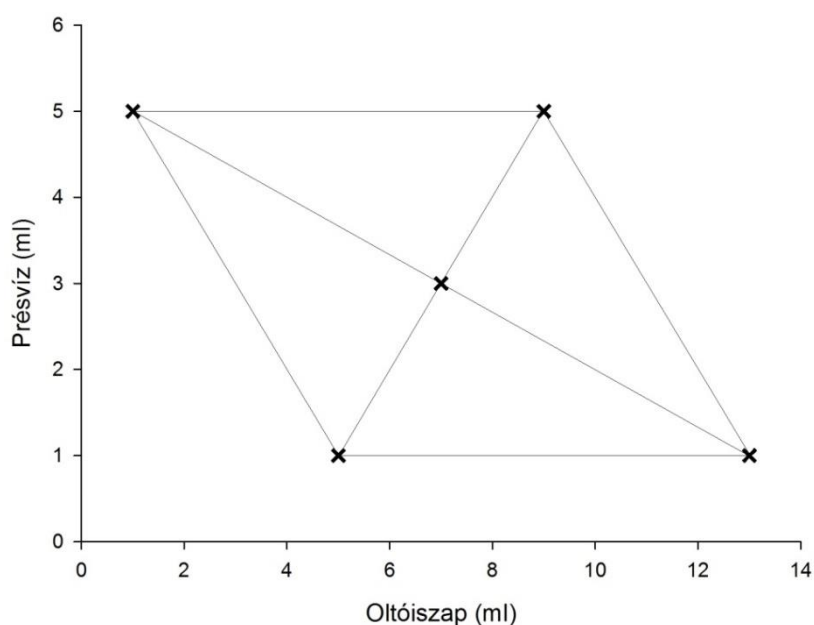
3.1. Adaptáció és stabilitásvizsgálat

Ahogy már látható volt, a mikrobiális üzemanyagcellák kialakítása során a biofilm-képződést kísérő adaptáló szubsztrát minőségi jellege a jövőbeli működést tekintve alapvetően meghatározó; egy-egy megfelelően stabil biofilmmel borított anód – és maga a cella – akár évekig is fenntartható, tovább javítva ezzel a kívánt mikroba összetételt. Ezt figyelembe véve a korábbi megfigyelésekre és eredményekre való támaszkodás hasznosnak tűnhet. Ilyen gondolatmenet alapján a jelen kísérletben az acetát, mint adaptáló tápanyag került kiválasztásra. A cellák összeállítása utáni szakaszban a beoltóiszapban található szerves tápanyagok lebontásával kezdeti feszültségnövekedés tapasztalható, melynek jellemző lefutási ideje 4-6 nap. Az adaptáláshoz két ízben 1-1 ml 50 g/l koncentrációjú Na-acetát oldat lett injektálva. Az egyes betáplálások mikrobiális lebontása ~200 órát vett igénybe. Annak vizsgálatára, hogy a kialakított biofilm összetétele kellően stabil-e, illetve, hogy a cella a présvizet képes-e hasznosítani, egy 5 pontos kísérleti terv lett összeállítva. A két független változó a betáplált présvíz és a friss oltóiszap mennyiség (és azok anódtérbeli koncentrációja) volt (3.1.1. táblázat), ezek változó összetételű adagolásának függvényében került kiszámításra a kumulált energia.

3.1.1. táblázat: Betáplált anyagmennyiségek és térfogati hányaduk az anódtérben

MÜC ID	Présvíz (ml)	Oltóiszap (ml)	Présvíz konc. (V/V%)	Oltóiszap konc. (V/V%)
1.	5,0	9,0	8,33	15,00
2.	1,0	5,0	1,67	8,33
3.	1,0	13,0	1,67	21,67
4.	3,0	7,0	5,00	11,67
5.	5,0	1,0	8,33	12,01

Az így kialakított kísérleti terv mindkét független változóból egy-egy alacsony, egy-egy magas, valamint közepes értéket választ meg. Grafikus reprezentációja az 3.1.1. ábrán látható.

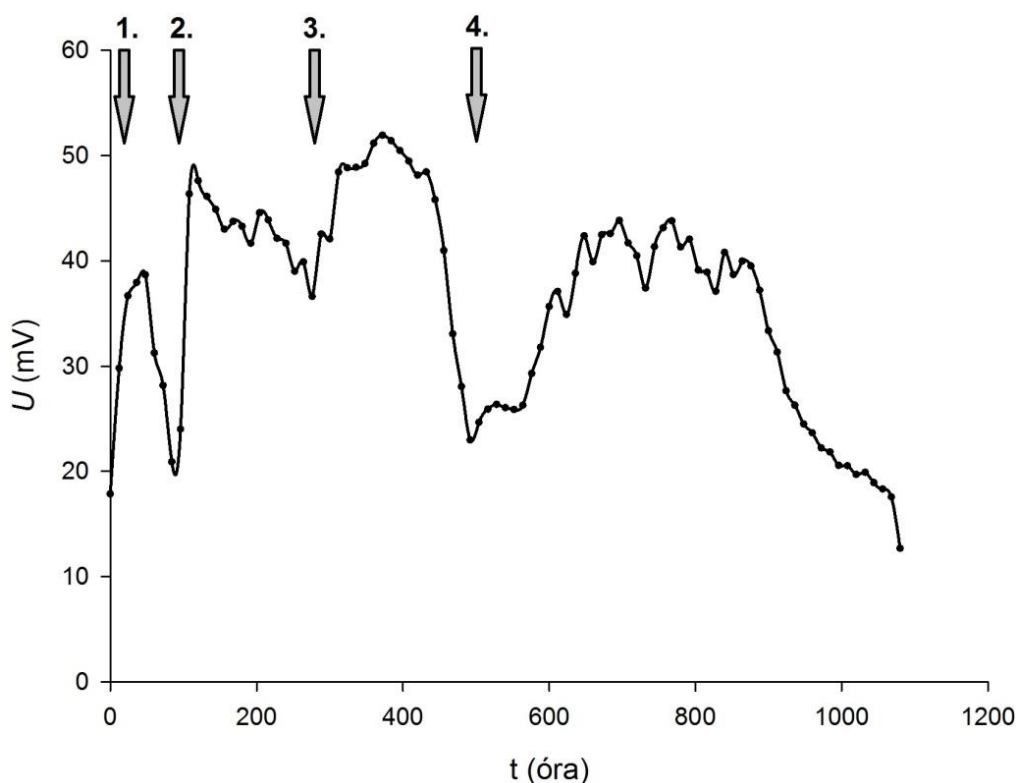


3.1.1. ábra: Kísérleti terv mérési pontjainak grafikus vázlata

A mérési pontok megválasztásánál az volt a fő szempont, hogy a présvíz jelenlétére adott mikrobiális válaszreakció megfigyelésével egyidejűleg a rendszer információt szolgáltatson az adaptációs folyamat során kialakult biofilm stabilitásáról. Mivel erre közvetlen módszer csak nehezen, a cella megbontásával kivitelezhető (elektronmikroszkópiás felvételek, törzsek meghatározása genetikai információk alapján, PCR), közvetett megoldásként a friss oltóiszap adagolásának hatására fellépő változások elemzéséből levont következtetés adódott. A vizsgálat alapját az a feltevés képezte, mely szerint a rendszerbe juttatott „nyers” összetételű

mikroba konzorcium hatására a még nem megfelelően stabil anódfelületi biofilm aktuális állapota megbomlana, mely effektus az adaptációs folyamattal szembemenő jellegű, a hatékonyságban visszaesést okoz. Továbbá a betáplálás tápanyag komponenseit olyan mikrobák is felhasználják, melyek nem az elektródfelületen lokalizáltak. Ennek a jelenségnek a dominanciája azt jelentené, hogy az adaptációs folyamatot több ciklusban szükséges elvégezni.

A kísérlet során az egyes betáplálási lépések hatására megfigyelhető feszültség lefutásokra mutat példát az 3.1.2. ábra, melyen jól láthatók az említett részlépésekre kapott válaszreakciók. Az ábrán alkalmazott számozások: **1:** inokulálás 60 ml oltóiszappal, **2,3:** 50 mg nátrium-acetát adaptáló szubsztrát adagolás, **4:** présvíz/friss oltóiszap keverék adagolás.



3.1.2. ábra: Az egyes műveletek során jelentkező feszültség értékek időbeli lefutása (présvíz:oltóiszap arány = 5 ml:9 ml esetben)

Jól látható, hogy a kezdeti feszültségnövekedés után az értékek hamar csökkenni kezdenek, majd az acetát hatására ismét meredeken emelkednek. Megfigyelhető továbbá, hogy a második acetát betáplálásból nyert jel már stabilabbnak látszik az elsőnél. Ez a jelenség egyben arra is utalhat, hogy a biofilm a kívánalmaknak megfelelően fejlődik. A

présvíz/oltóiszap keverék adagolása kisebb ingadozásoktól eltekintve szintén egyértelmű csúcsot eredményezett. Mivel a présvíz és az oltóiszap is komplex összetételű, a feszültségbeli fluktuációk magyarázhatók a szubsztrát különböző frakcióinak eltérő időben való hozzáférhetővé válásával.

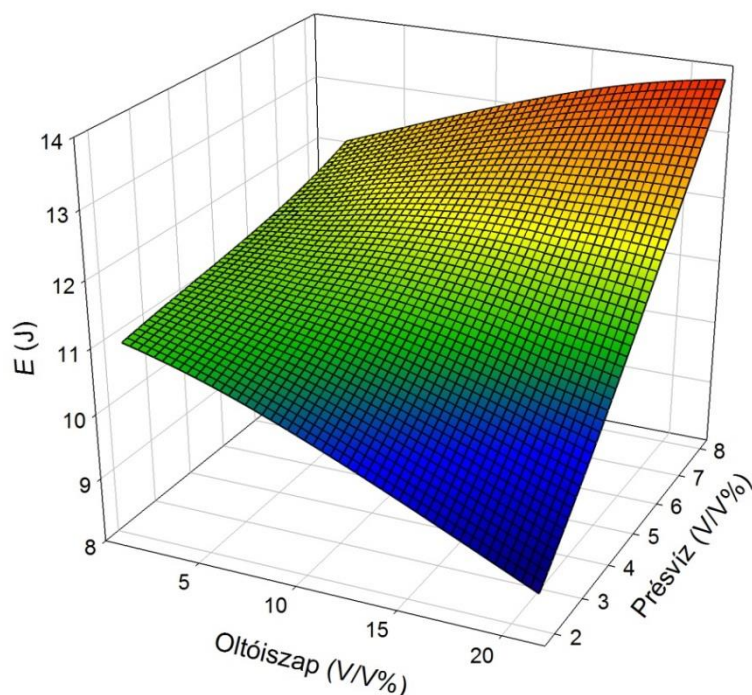
A feszültség adatokból kiindulva a főbb energetikai jellemzők kiszámíthatók (3.1.2. táblázat). Az eredményül nyert értékek párhuzamban állnak az irodalomban is fellelhető, különféle ipari hulladékok mikrobiális üzemanyagcellákban való felhasználása során kapott értékekkel [41].

3.1.2. táblázat: A kísérleti terv eredményeül kapott energetikai jellemzők értéke

MÜC ID	Présvíz:oltóiszap (ml:ml)	U (mV)	jI (mA/m ²)	jP (mW/m ²)	E (J)
1.	5:9	22,9-43,8	91-175	2,1-7,7	13,4
2.	1:5	21,9-54,6	88-218	1,9-11,9	10,6
3.	1:13	17,9-47,8	72-191	1,3-9,2	8,8
4.	3:7	20,5-49,9	82-200	1,7-10,0	11,6
5.	5:1	21,5-38,0	86-152	1,8-5,8	12,0

Mindezek alapján elmondható, hogy az összeállított üzemanyagcellák működőképesek voltak, valamint a présvíz, mint szubsztrát jelenlétére a mikrobák pozitívan reagáltak.

Azonban annak eldöntésére, hogy a kialakult biofilm megfelelő módon adaptálódott és stabilizálódott, vagy sem, a kísérleti terv független változóinak együttes hatásvizsgálata szükséges. A keresett összefüggések jellemzéséhez a függő változót (E) célszerű ábrázolni a két független változó – jelen esetben a betáplált présvíz és friss oltóiszap anódtérbeli koncentrációja – függvényében. Ily módon a mérési pontokra egy felület illeszthető, melyről könnyedén megállapítható a vizsgált faktorok együttes minőségi és mennyiségi hatása. A présvíz/oltóiszap keverék adagolására készített kísérleti terv eredményei grafikusan az 3.1.3. ábrán láthatók.

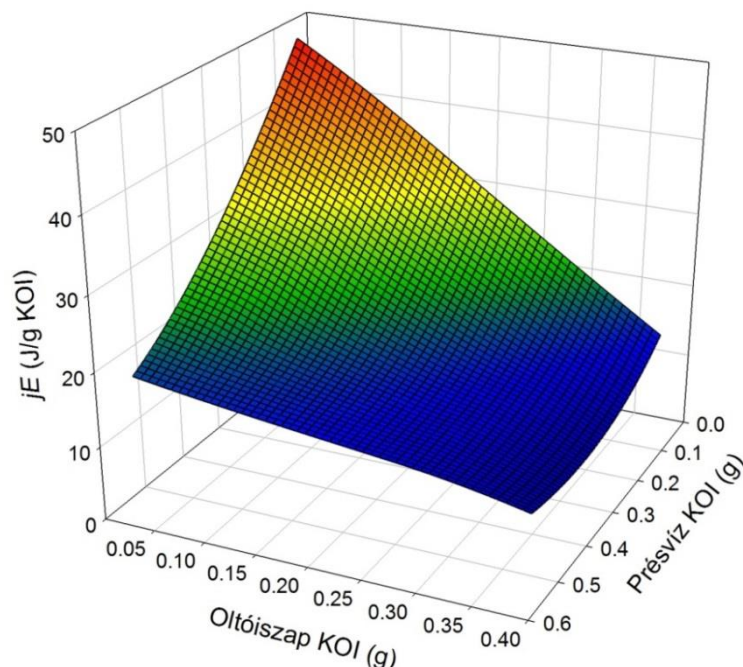


3.1.3. ábra: Présvíz és oltóiszap betáplálásának hatása az energiatermelésre

A grafikonon jól látható a két, egymással ellentétes hatás. A présvíz anódtérbeli koncentrációjának növelése egyértelműen pozitív irányban változtatja meg a célfüggvény értékét, ahogy az várható is volt. Az adatokból az volt kiolvasható, hogy rögzített, magas présvíz koncentráció esetében annál nagyobb energia nyerhető ki a rendszerből, minél több oltóiszapot tartalmaz a betáplálás. Ugyanakkor az alacsonyabb présvíz koncentráció mellett ez a tendencia gyengül, majd csökkenő jellegűvé változik. Mindezek értelmében megállapítható, hogy a feltételezéseknek megfelelően a friss oltóiszap adagolás negatívan befolyásolja az anód felületén képzett biofilm működését, egyensúlyát, valamint a tápanyag elektromos teljesítménnyé konvertálását abban az esetben, ha a mellette bevitt szubsztrát mennyisége csekély. Azonban, ha a présvíz koncentrációját növeljük, már alacsony anódtérbeli koncentrációknál is érvényesül az energiatermelést növelő hatása. Tekintve, hogy a cella célirányos használata során ez utóbbi eset lesz jellemző, az eredmények értelmében elmondható, hogy a két ízben véghezvitt acetátos adaptáció során kellően stabil biofilm alakult ki az anód felületén.

Az oltóiszap és présvíz KOI értéke alapján a betáplálás a kettő egyesítésével, tömegegységben megadott KOI-ként kezelhető (a bevitt KOI-t szubsztrátként kezelve). Ilyen megfontolás

alapján a teljes bevitt KOI-ra vonatkoztatott fajlagos energia kihozatal számítható (3.1.4. ábra).



3.1.4. ábra: A fajlagos energia kihozatal alakulása különböző mennyiségű présvíz és oltóiszap által betáplált KOI hatására

Az eredmények egyértelműen megmutatták, hogy jelentősen nagyobb energia kihozatal érhető el alacsony értékű KOI betáplálások mellett. Ez a jelenség feltehetően abból adódik, hogy amennyiben a biofilmben lévő mikrobák lebontó kapacitását meghaladó mennyiségű tápanyag kerül a rendszerbe, úgy nagyobb valószínűséggel indulnak meg az áramtermelést nem támogató, egyéb biodegradációs folyamatok. Ha a leírt hatás jelentős, – és a kísérletben látottak alapján semmiképp sem elhanyagolható – akkor a szubsztrát hígítása és a hígítás mértéke a fő változók közé sorolható egy esetleges tervezési folyamatban.

A mikrobiális üzemanyagcellák egyik fő előnye, hogy kiemelkedő hatásfokkal rendelkeznek a KOI csökkentés területén, még igen komplex és nehezen bontható szubsztrátok esetében is. A mikrobiális szervesanyag-lebontás hatékonyságának ellenőrzése a KOI eltávolítás értékek kimérésével történt. Az eredményeket a 3.1.3. táblázat tartalmazza.

3.1.3. táblázat: Az egyes cellák KOI paraméterei

MÜC ID	KOI betáplálás (mg)	Kezdeti KOI (mg/l)	Végső KOI (mg/l)	KOI eltávolítás (%)
1.	855,3	44665	2309	94,8
2.	268,4	34883	5114	85,4
3.	511,7	38938	4106	89,5
4.	561,8	39773	8523	78,6
5.	612,0	40610	4839	88,1

Az öt cellában mért KOI eltávolítás átlagosan 87,3 % volt, egy esetben pedig meghaladta a 94 %-ot is. Az értékek irodalmi adatokkal összehasonlítva is magasnak mondhatók [42,43], a korábbi, jelen kutatást megelőző egyéb forrású szennyvizek felhasználását vizsgáló intézeti munka eredményeit pedig rendre meghaladják [44]. Az KOI eltávolítás átlagos, térfogategységre vonatkoztatott sebessége (ν) jól jellemzi a cellák lebontó kapacitását. A kísérletek során összeállított üzemanyagcellák esetében ez a mutató az $\nu = 1,2\text{-}1,9$ kg KOI/m³d tartományban változott, az értékeket az anódtér térfogatára vonatkoztatva.

Az kutatás első célja az volt, hogy a mikrobiális üzemanyagcellák összeállítására és működtetésére alkalmazott módszerek helyességét mérési adatokkal alátámasztva lehessen ellenőrizni. Mind az adaptált mikroba konzorcium stabilitására, mind pedig a szubsztrátként felhasznált présvíz alkalmazhatóságára elvégzett kísérletek alapján kijelenthető, hogy a leírtak szerint működőképes MÜC-rendszer építhető ki. Ilyen következtetések nyomán pedig tovább lehet indulni egy, a présvíz által üzemelő rendszer részletesebb tervezése irányába.

3.2. Présvíz energetikai hasznosítása

Ahogy az előzőekben látható volt, az összeállított laboratóriumi méretű mikrobiális üzemanyagcellák ígéretesnek bizonyultak mind a présvíz energetikai hasznosítása, mind a KOI eltávolítási kapacitás terén. Ennek további vizsgálata a cellák tisztán présvíz betáplálás alapú működésére tett kísérlet összeállításával valósult meg.

A beadott szubsztrát mennyiségének hatása az energiatermelésre az egyik legkézenfekvőbb kérdés, hiszen tervezési szempontból könnyen meghatározó lehet, amennyiben a különböző betáplálások mellett telítés vagy optimum mutatkozik. Ugyanakkor – tekintve, hogy viszonylag lassú folyamatról van szó – a különböző mennyiségű szubsztrát lebontásához szükséges műveleti idő (τ) is hasznos információkkal szolgálhat. Ezen hatások

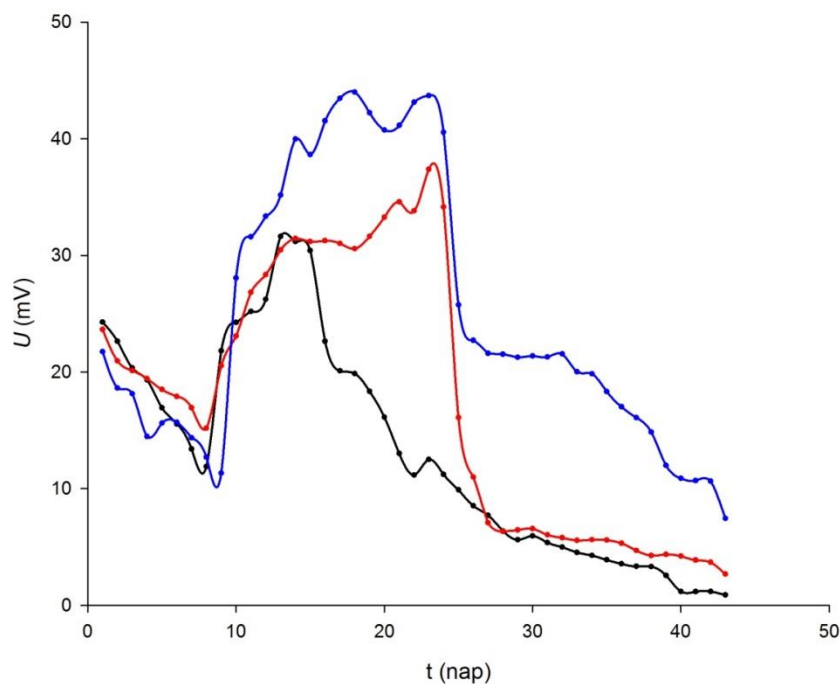
elemzésére a párhuzamosan működő cellákba 1-9 ml tartományban megválasztott présvíz adagolás történt, ezzel az anódtérben a legmagasabb vizsgált présvíz koncentráció elérte a 15 térfogatszázalékot. Az alkalmazott körülmények az eddigiekkel azonosak voltak. Az így megválasztott betáplálás lényeges paraméterei a 3.2.1. táblázatban láthatók.

3.2.1. táblázat: Présvíz betáplálás paraméterei

MÜC ID	Présvíz (ml)	Présvíz koncentráció* (V/V%)	KOI betáplálás (mg)
1.	1,0	1,67	116,3
2.	3,0	5,00	349,0
3.	5,0	8,33	581,6
4.	7,0	11,67	814,2
5.	9,0	15,00	1046,9

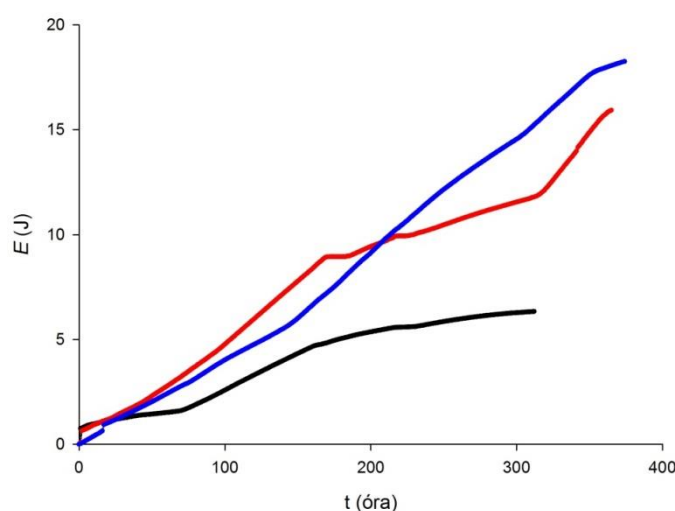
* a koncentráció az anódtér térfogatára vonatkoztatva értendő

A présvíz adagolás hatására a cellákban mért feszültség ebben az esetben is ugrásszerűen emelkedett, tehát ezzel együtt már a negyedik betáplálási periódus zajlik le működőképesen (a két kísérlet teljes időtartama közel 80 nap volt). A feszültség időbeli lefutására mutat példát a 3.2.1. ábra három kiválasztott üzemanyagcella esetében.



3.2.1. ábra: Feszültség időbeli változása különböző mennyiségű présvíz adagolás mellett (fekete: 3 ml; piros: 7 ml; kék: 9 ml)

A feszültségjelekben megjelenő csúcsok ismét egyértelműek és stabilak voltak. Megfigyelhető, hogy a különböző betáplált mennyiségekre a rendszer jellegzetes választ ad, azaz az energia termelés arányos a présvízben biztosított lebontható anyagmennyiséggel, legalábbis a jelen mérési tartományban. A kettő közti összefüggésről pontosabb jellemzés az egyes energetikai adatok kiszámításával adható. Ez ebben az esetben is az előzőekben leírtak szerint, a feszültség és áramerősség tartományok megadásával és a teljesítmény görbe integrálásával történt. Az így származtatott értékek és a 3.2.1. ábrán is szereplő három üzemanyagcella időbeli energia termelésének profilja a 3.2.2. ábrán, az összesített eredmények pedig a 3.2.2. táblázatban láthatók.



3.2.2. ábra: Az energia termelés időbeli profilja különböző mennyiségű présvíz adagolás mellett (fekete: 3 ml; piros: 7 ml; kék: 9 ml)

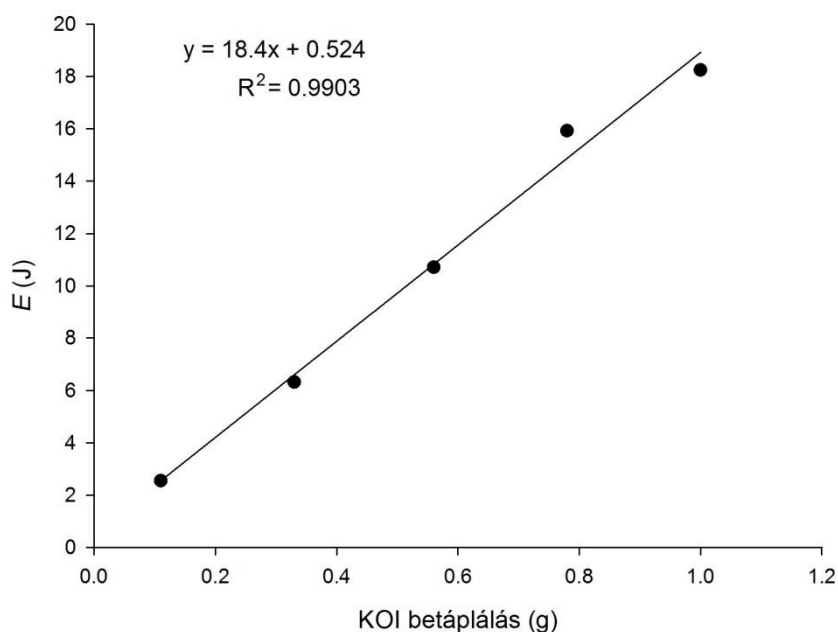
Az energia termelés a generált elektromos áram stabilitásától függően változik az idő függvényében. A kísérlet során a legmagasabb kumulált energia érték meghaladta a 18 J-t (9 ml présvíz betáplálás esetében).

3.2.2. táblázat: Présvíz adagolással végzett kísérletek során nyert eredmények

MÜC ID	Présvíz (ml)	U (mV)	jI (mA/m ²)	jP (mW/m ²)	E (J)	jE (J/g KOI)
1.	1	38-40	152-160	5,8-6,4	2,55	21,9
2.	3	26-32	104-128	2,7-4,1	6,32	18,1
3.	5	30-35	120-140	3,6-4,9	10,71	18,4
4.	7	31-38	124-152	3,8-5,8	15,93	19,6
5.	9	32-44	128-176	4,1-7,7	18,25	17,4

Az energetikai mutatókról elmondható, hogy a kísérleti tervben kapott eredményekhez képest szűkebb tartományban változtak, ugyanakkor nagyságrendileg teljesen hasonlóak. Ez egyben visszajelzésként is felfogható a cellák működési stabilitásán túl a mikrobiológiai képességek jó időbeli megőrzésének tekintetében is.

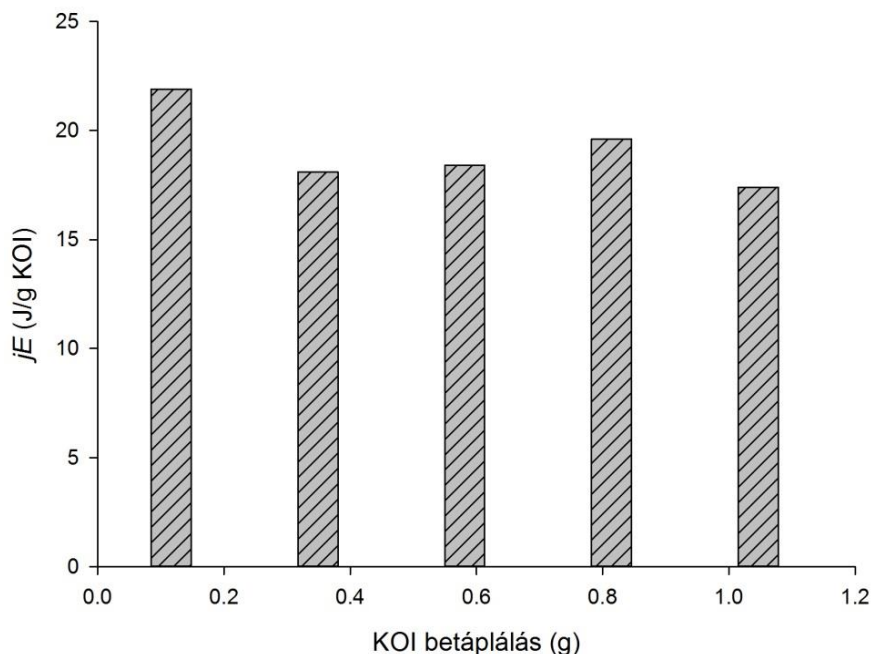
A cellák termelésének egy fontos megfigyelt jellemzőjét mutatja be a 3.2.3. ábra. A présvíz által bevitt KOI mennyiség és az ennek mikrobiális lebontásából nyert energia között lineáris összefüggés volt tapasztalható a vizsgált mérési tartományban.



3.2.3. ábra: A szubsztrát mennyisége és a kinyert energia közti összefüggés

Annak vizsgálata azonban, hogy ez a függés milyen szubsztrát mennyiség mellett változik telítési jellegűvé, a jelen kutatás – és a jövőbeli felhasználás – tekintetében nem feltétlenül szükséges. Egyrészt azért, mert az ilyen típusú üzemanyagcellák esetében a magas szubsztrát koncentráció inkább kerülendő, mintsem indokolt. Ugyanis a mikrobiális lebontó kapacitás határának közelében feltehetően nem ugrásszerűen, hanem fokozatos átmenettel változik a közvetlen áramtermeléshez tartozó anódfelületi és az elektrokémiai szempontból kedvezőtlen tömbfázisbeli reakciók aránya. Másfelől pedig a kísérletek során 1,67-15 térfogatszázalékos anódtérbeli koncentráció volt elérhető, ezáltal a jelen munka elképzelései tekintetében kellően nagy tartomány lett bejárva. Fontos megemlíteni továbbá, hogy az előbbi kijelentés egyben az előkísérletek eredményei által sugallt következtetésen is nyugszik, miszerint a fajlagos energia kihozatal tekintetében a hígítottabb rendszer sokkal előnyösebb. Ezt a présvíz felhasználásával kapott adatok részben meg is erősítik. Ahogy a 3.2.4. ábrán is látható, ismét a

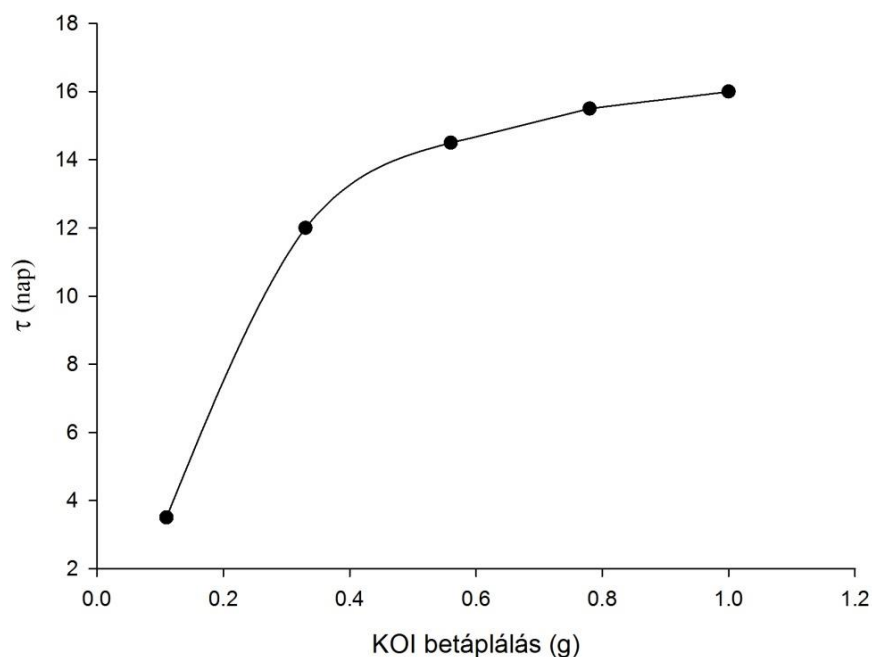
legkisebb szubsztrát koncentráció alkalmazása eredményezte a legmagasabb fajlagos energia kihozataalt.



3.2.4. ábra: Energia kihozatal az egyes KOI betáplálások mellett

Noha a betáplálás mennyiségének növelésével nem jelentkezett olyan egyértelmű csökkenő tendencia, mint amilyen a kísérleti terv kiértékelésében látható volt, annyi mindenestre mégis elmondható, hogy a legalacsonyabb szubsztrát koncentráció melletti működtetés optimálisnak bizonyult, a többi érték mellett kapott fajlagos energia kihozataalt átlagosan 11-20 %-al haladta meg. Ez a megfigyelés további, nagyobb hígítások alkalmazásával végzett szubsztrát adagolási kísérletek alapjaként szolgálhat a jövőben.

Az egyes betáplálások mikrobiális lebontásához szükséges műveleti idő további információkkal szolgálhat egy működő rendszer tervezését illetően. Az eredmények azt mutatták, hogy a szubsztrát mennyiség növelésével a műveleti idő is meredeken növekszik, majd ~0,4-0,5 g KOI betáplálás felett telítésbe megy át (3.2.5. ábra).



3.2.5. ábra: A lebontáshoz szükséges műveleti idő változása a szubsztrát mennyiség függvényében

A szervesanyag-tartalom változásának meghatározása ismét a KOI értékek segítségével történt. Az egyes jellemzők értékét a 3.2.3. táblázat tartalmazza.

3.2.3. táblázat: Az egyes cellák KOI paraméterei

MÜC ID	Kezdeti KOI (mg/l)	Végső KOI (mg/l)	KOI eltávolítás (%)	ν (kg KOI/m ³ d)
1.	4535	1686	62,8	0,81
2.	11791	1750	85,2	0,84
3.	15234	2500	83,6	0,88
4.	24103	3061	87,3	1,36
5.	24870	4289	82,8	1,29

Látható, hogy az átlagos KOI eltávolítás értékek – egy cella kivételével – tisztán présvíz betáplálás mellett is 80 % felett voltak. A KOI eltávolítás sebessége a kísérleti tervben látottakhoz képest némileg csökkent egyes cellák esetében, de nagyságrendileg továbbra is ~1 kg KOI/m³d körül mozog. A szervesanyag eltávolítására jellemző mutatókban tapasztalt csökkenés ugyanakkor nem meglepő, hiszen ezek magukban foglalják a tömbfázisban

lejátszódó összes biokémiai reakciót is, ezért a kísérleti terv során a friss oltóiszappal bevitt mikrobák jelenléte egyértelműen hozzájárult a magasabb értékekhez.

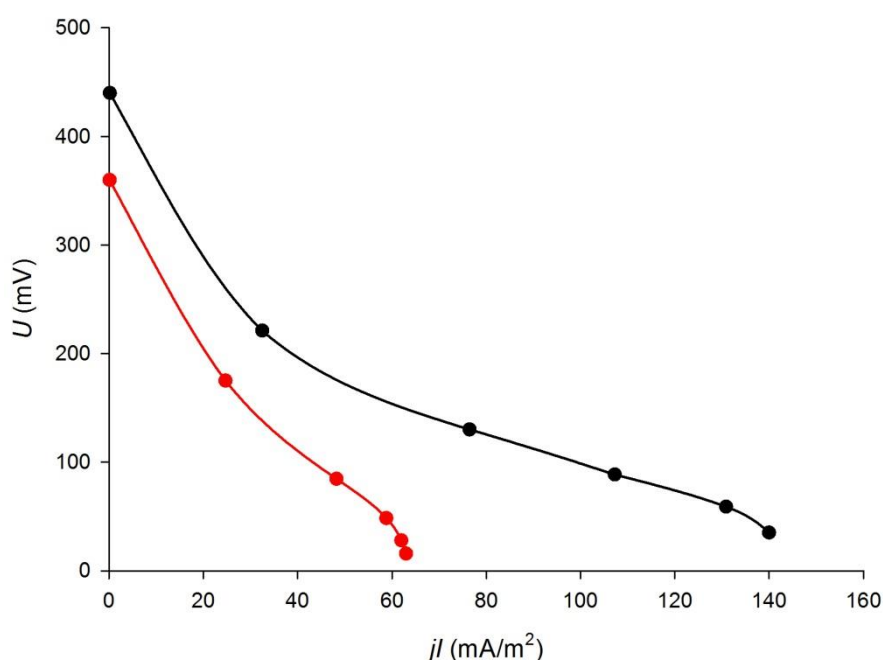
Az eredmények alapján elmondható, hogy az üzemanyagcellák tisztán présvíz alapú betáplálás mellett is hatékonyan képesek működni mind az energia termelés, mind a szervesanyag-tartalom csökkentése terén, valamint, hogy a vizsgált tervezési változók összefüggései alapján az igényeknek megfelelő, optimalizálható MÜC-rendszer építhető ki.

3.3. Mikroszűrő membrán alkalmazásának hatása

A mikrobiális üzemanyagcellák alapvetően kationcserélő membránokkal működnek (főként protoncserélő membránnal). Szerepük kettős, hiszen a két elektródtér szeparálását és a szelektív protontranszport fenntartását egyaránt biztosítják. Azonban e membránok a cellák költségének igen jelentős részét teszik ki. Éppen emiatt számos kutatás irányult olyan üzemanyagcellák kifejlesztésére, melyek membrán nélkül működnek, az anód- és katódtér térbeli elválasztásával, szakaszos vagy folyamatos üzemben [45-47]. A törekvések a méretnövelés és költségcsökkentés tekintetében hatékonyak bizonyultak, ugyanakkor a MÜC egyéb alkalmazási aspektusaiban (pl. laboratóriumi méretű kísérleti cellák, bioszenzorika) kézenfekvő lehet a membrán kiküszöbölése helyett annak típusán keresztül növelni a gazdaságosságot [48].

Ennek vizsgálatára két párhuzamosan működő cella lett összeállítva, az egyikbe Nafion kationcserélő (PEM-MÜC), a másikba mikroszűrő membrán került (MFM-MÜC), melyek mérete – ahogy a cellák többi paramétere is – azonos volt (az előző kísérletekhez képest az anód felületét 32 cm^2 -re növeltem). A kísérlet során az volt a fő cél, hogy választ kapjunk rá, hogy az alacsonyabb költségű membrán alkalmazása miként befolyásolja az üzemanyagcella alapvető működését, illetve milyen hatással van annak elektrokémiai viselkedésére.

Mindkét cella 25 mg Na-acetát adagolás mellett üzemelt. A szubsztrát adagolást követő jel legmagasabb kezdeti szakaszában lett megmérve a különböző nagyságú ellenállások mellett fellépő feszültség, ami alapján kiszámítható a hozzá tartozó áramsűrűség érték. Az így felvett polarizációs görbék a 3.3.1. ábrán láthatók.



3.3.1. ábra: Különböző membránnal működő cellák polarizációs görbéje
(fekete: Nafion, piros: mikroszűrő)

Az ábrán mindkét cella esetében jól megkülönböztethető a polarizációs görbékre jellemző három fő szakasz. Látható továbbá, hogy a Nafion membránt tartalmazó üzemanyagcellában magasabb feszültség és áramsűrűség értékek voltak elérhetők. A görbék lefutásából arra lehet következtetni, hogy a mikroszűrő membrán a kisebb elektromos áramtermelésen túl negatívan befolyásolta, azaz növelte a cella teljes belső ellenállását. A lineárisan változó ohmikus szakasz pontjaira illesztett egyenes meredekségéből a belső ellenállás (R_B) számszerűen is meghatározható. Ezek értékeit a 3.3.1. táblázat tartalmazza.

3.3.1. táblázat: Az egyes membránok vastagsága és a cellák belső ellenállás adatai

MÜC ID	Membrán vastagság (μm)	Ohmikus tartomány (mA/m²)	R_B (Ω)
PEM-MÜC	127	50-125	523,5
MFM-MÜC	~150	30-55	1525,5

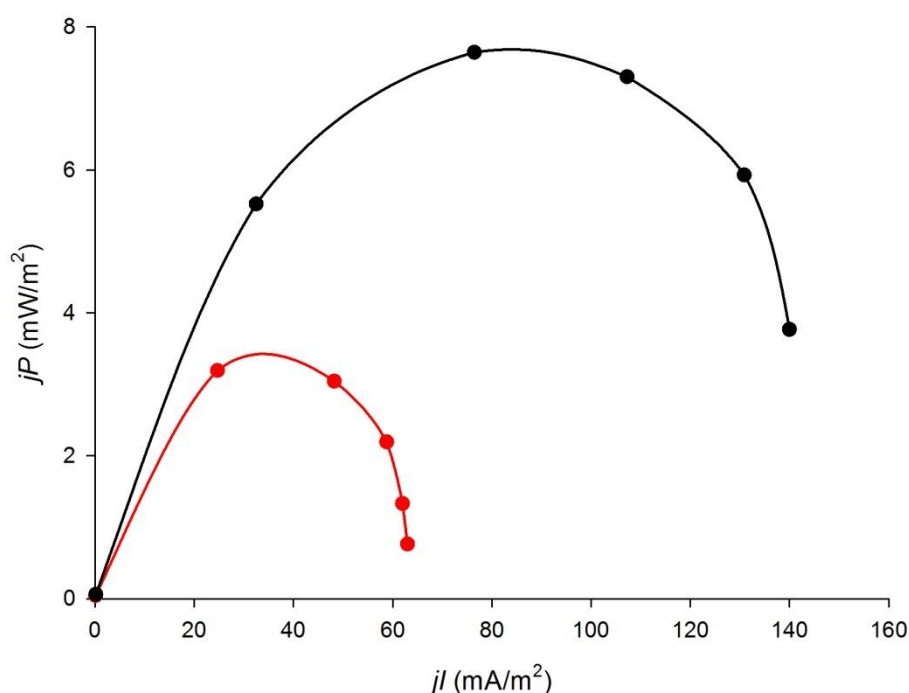
Látható, hogy a mikroszűrő membrán használata esetében háromszor szűkebb a polarizációs görbe ohmikus szakasza, valamint közel háromszor akkora belső ellenállást eredményez, mint a Nafion membrán. Az energiatermelés és teljesítmény tekintetében ez igen jelentős visszaesést produkál. Ez részben annak köszönhető, hogy a mikroszűrő membrán képes

átengedni a pórusain a mikrobák által kiválasztott extracelluláris elektrontranszfert végző molekulákat. Erre utalt a katódtérbeli elszíneződés (KOI áteresztés) is. Ugyanakkor a cellák alapvető működésében, úgymint a betáplálásra adott egyértelmű válaszreakcióban és jelstabilitásban minőségbeli különbség nem volt tapasztalható. Ezen megfigyelés alapján azt lehet mondani, hogy a mikroszűrő membránok felhasználása jelentősen hozzájárulhat a mikrobiális üzemanyagcellák költségcsökkentéséhez abban az esetben, ha a cellák üzemeltetése során nem az elektromos energia mennyiségi termelése a fő cél, hanem valamilyen biokémiai folyamat hatására fellépő azonosítható elektromos jel előállítása.

A polarizációs görbék és a belőlük származtatható energetikai mutatók a különböző felépítésű vagy különböző betáplálás mellett üzemelő cellák viselkedésének összehasonlításán túl alkalmasak például arra is, hogy egy adott cella esetében meghatározzuk az optimális működtetéshez tartozó külső ellenállás mértékét. Az összetartozó feszültség és áramsűrűség adatok alapján kiszámíthatók az aktuális teljesítménysűrűség értékek, melyek ábrázolása az áramsűrűség függvényében egy maximum hellyel jellemezhető görbét eredményez. A 3.3.2. táblázat az egyes ellenállások mellett mért és számított adatokat, a 3.3.2. ábra pedig az áramsűrűség és teljesítménysűrűség kapcsolatát mutatja be.

3.3.2. táblázat: Különböző ellenállások mellett mért és számított értékek

MŰC ID	PEM-MŰC			MFM-MŰC		
R_o (Ω)	U (mV)	jI (mA/m ²)	jP (mW/m ²)	U (mV)	jI (mA/m ²)	jP (mW/m ²)
10	1,5	46,2	0,07	1,3	40,6	0,05
33	9,6	89,5	0,86	4,4	41,1	0,18
100	35	107,7	3,77	15,8	48,5	0,76
180	58,9	100,7	5,93	27,9	47,7	1,33
330	88,5	82,5	7,30	48,5	45,2	2,19
680	130	58,8	7,65	84,6	38,3	3,23
2720	221	25,0	5,53	175	19,8	3,46
1000000	440	0,135	0,06	360	0,110	0,04



3.3.2. ábra: A teljesítmény- és áramsűrűség kapcsolata
(fekete: Nafion, piros: mikroszűrő)

Ahogy a táblázatban és az ábrán is látható, mindkét típusú cella esetében a nagyobb ellenállások ($R_o > 600 \Omega$) alkalmazása mellett figyelhető meg a legmagasabb elért teljesítménysűrűség. A Nafion membránnal működő cellánál ez az érték meghaladta $7,5 \text{ mW/m}^2$ értéket, míg a mikroszűrő membrános cella ennek kevesebb, mint a felét, közel $3,5 \text{ mW/m}^2$ -t produkált.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy az elkövetkező kísérletek során célszerű nagyobb külső ellenállás beiktatása mellett végezni a méréseket a jobb teljesítmény elérése érdekében, valamint, hogy a mikroszűrő membrán alkalmazásával – noha az energetikai mutatókat drasztikusan csökkentve – működőképes mikrobiális üzemanyagcellák készíthetők gazdaságos módon. Ennek következtében a cellákban alkalmazott membrántípusok helyes megválasztása közvetlenül hozzájárulhat az egyelőre még magas költségek csökkentéséhez, amely az egyik legfontosabb vezérfonal a technológia iparba való fokozatos integrálásának érdekében. A bemutatott kísérlet az általános következtetések levonásán túl egyúttal ebbe az irányba is kezdeti lépéseket kívánt tenni.

Egyik oldalról az ilyen és ehhez hasonló fejlesztések szükségesek ahhoz, hogy a közeljövőben a szakterületen dolgozó kutatóknak sikerüljön gazdaságosabbá tenniük a mikrobiális üzemanyagcellákat, s ezek várhatóan – felismerve a MÜC-ban rejlő potenciált –

együttal további, a cellák robusztusságát és hatékonyságát növelő módosítások bevezetését is indukálják majd. A kétirányú törekvések (költségcsökkentés és teljesítmény-intenzifikálás) együttes hatása pedig egyértelműen arra az útra vezeti a cellák fejlesztését, amelynek végén egy gazdaságos, hatékony és környezetbarát, valamint széles spektrumú alkalmazási területtel rendelkező alternatív technológia válhat elérhetővé.

4. Összefoglalás

A jelen munkában mezofil anaerob iszappal inokulált mikrobiális üzemanyagcellák összeállítását és magas szervesanyag-tartalmú szennyvíz (présvíz) energetikai hasznosítására irányuló alkalmazástechnikai vizsgálatát végeztem el. A kísérletek az adaptációs folyamatok ellenőrzésére, a présvíz alapú üzemelés lehetőségeire, valamint a Nafion kationcserélő membrán mikroszűrő membránnal való kiváltására terjedtek ki.

A mikroba konzorcium adaptálását két ciklusban adagolt Na-acetát oldattal valósítottam meg. Az anód felületén végbemenő biofilm képződés, valamint a présvízre adott válaszreakció szimultán vizsgálatára különböző arányú présvíz/oltóiszap keverék adagolásán alapuló kísérleti tervet készítettem. Az adatok azt mutatták, hogy a présvíz adagolásra pozitívan reagáltak a mikrobák, a mennyiség növelésével a termelt energia értéke is nőtt. Megmutattam, hogy az alacsony szubsztrát koncentráció mellett adagolt friss oltóiszap az energia kihozatalt csökkentti, feltételezhetően a tömbfázisban végbemenő, nem elektród-csatolt lebontási folyamatok miatt. A betáplált présvíz mennyisége dominált az oltóiszap mennyiségi hatásaival szemben. Ebből arra lehet következtetni, hogy a két ciklusban végzett adaptációs folyamat során kellően stabil biofilm alakult ki. A fajlagos energia kihozatal tekintetében a legkisebb KOI betáplálás bizonyult optimálisnak. Az összeállított cellák hatékonynak mutatkoztak a szervesanyag-lebontás terén is, a legmagasabb elért KOI eltávolítás érték magasabb volt, mint 94 %, $\nu = 1,9 \text{ kg KOI/m}^3 \text{ d}$ átlagos KOI eltávolítási sebesség mellett. Az elvégzett előkísérletek eredményei alapján a módszer alkalmasnak bizonyult egy présvíz alapú rendszer tesztelésére.

A tisztán présvizet felhasználó üzemanyagcellák eredményeiből megállapítható volt, hogy a cellák működésében a közel 80 napos kísérletek alatt sem lépett fel hiba, valamint, hogy a vizsgált 1,67-15 V/V%-os anódtérbeli koncentráció-tartományban a betáplált KOI mennyiségével a kumulált energia lineárisan nőtt, 9 ml présvíz adagolás esetén $E = 18 \text{ J}$ volt elérhető. Ugyanakkor az egyes betáplálások lebontásához tartozó műveleti idő a szubsztrát

menyiségével telítési jelleggel változott. Az áram- és teljesítménysűrűség tartományok a kísérleti terv adataival egy nagyságrendbe estek, a cellák átlagosan $jI \approx 140 \text{ mA/m}^2$ és $jP \approx 5 \text{ mW/m}^2$ értékeket produkáltak az anód felületére vonatkoztatva. Az energia kihozatal ebben az esetben is a legkisebb KOI betáplálás mellett volt a legmagasabb ($jE \approx 22 \text{ J/g KOI}$), noha a szubsztrát adagolás növelésével nem mutatott egyértelmű csökkenő tendenciát. A szervesanyag-lebontás tekintetében a cellák továbbra is hatékonyan üzemeltek, a KOI eltávolítás az esetek többségében meghaladta a 80 %-ot. A présvíz/oltóiszap keverék adagoláshoz képest a KOI eltávolítási sebesség értékek csökkentek ($v_{\max} = 1,36 \text{ kg KOI/m}^3 \text{ d}$), ami az oltóiszappal bevitt mikrobák hiányának tudható be. Az eredmények alapján elmondható, hogy az összeállított cellák mind a présvíz energetikai hasznosítása, mind a szervesanyag-tartalom csökkentése területén hatékonyak bizonyultak.

A Nafion protoncserélő membrán mikroszűrő membránnal való kiváltására tett kísérlet adatai azt mutatták, hogy a mikroszűrő membránnal üzemelő cella teljes belső ellenállása közel háromszorosára emelkedett a protoncserélőt tartalmazó cellához képest, valamint arányosan szűkebb és alacsonyabb áramsűrűség értékek voltak elérhetők. A két cella legmagasabb teljesítménysűrűségei közt több, mint 50 %-os különbség volt. Megállapítottam, hogy a cellák jobb teljesítményt képesek elérni nagyobb külső ellenállások alkalmazása mellett. A szerényebb energetikai mutatóktól eltekintve elmondható, hogy a mikroszűrő membrán alkalmazásával gazdaságos módon állíthatók össze működő üzemanyagcellák, amennyiben azok elsődleges feladata nem az elektromos energiatermelés (hanem pl. bioszenzorika).

Jelölésjegyzék

c	ionkoncentráció	[mol/dm ³]
D	diffúziós állandó	[-]
E	kumulált energia	[J]
F	Faraday-állandó	[C/mol]
G	szabadentalpia	[J/mol]
I	áramerősség	[mA]
jE	energia kihozatal	[J/g KOI]
jI	áramsűrűség	[mA/m ²]
jP	teljesítménysűrűség	[mW/m ²]
K^*	egyensúlyi állandó	[mol/dm ³]
K_{O_2}	oxigén feltelítési állandó	[mol/dm ³]
P	teljesítmény	[mW]
R	egyetemes gázállandó	[J/mol K]
R_o	ohmos ellenállás	[Ω]
R_B	teljes belső ellenállás	[Ω]
t	idő	[h]; [d]
T	abszolút hőmérséklet	[K]
U	feszültség	[mV]
W	munka	[J]
z	átvitt elektronmennyiség	[mol]

Görög betűk:

α	átlépési tényező	[-]
δ	diffúz rétegvastagság	[m]
ε	elektromotoros erő	[V]
η	túlfeszültség	[V]
λ	hullámhossz	[nm]
ν	KOI eltávolítási sebesség	[kg KOI/m ³ d]
τ	műveleti idő	[d]
Φ	elektródpotenciál	[V]

Irodalom

- [1] BP p.l.c. BP Statistical Review of World Energy. 2014. Elérhető itt: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf>. (2014.09.27.)
- [2] Chu, S., & Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*. **2012**, 488(7411), 294-303.
- [3] Goldemberg, J. Ethanol for a sustainable energy future. *Science*. **2007**, 315(5813), 808-810.
- [4] Logan, B. E., & Regan, J. M. Microbial fuel cells – challenges and applications. *Environmental Science & Technology*. **2006**, 40(17), 5172-5180.
- [5] Logan, B. E. *Microbial fuel cells*. John Wiley & Sons, New York, 2008.
- [6] Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science & Technology*. **2006**, 40(17), 5181-5192.
- [7] Potter, M. C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Containing Papers of a Biological Character*. **1911**, 260-276.
- [8] Cohen, B. The bacterial culture as an electrical half-cell. *Journal of Bacteriology*. **1931**, 21(1), 18-19.
- [9] Del Duca, M. G., Fuscoe, J. M., & Zurilla, R. W. Direct and indirect bioelectrochemical energy conversion systems. *Developments in Industrial Microbiology*. **1963**, 4, 81-91.
- [10] Karube, I., Matsunaga, T., Tsuru, S., & Suzuki, S. Biochemical fuel cell utilizing immobilized cells of *Clostridium butyricum*. *Biotechnology and Bioengineering*. **1977**, 19(11), 1727-1733.
- [11] Wei, J., Liang, P., & Huang, X. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. **2011**, 102(20), 9335-9344.
- [12] Pant, D., Van Bogaert, G., Diels, L., & Vanbroekhoven, K. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology*. **2010**, 101(6), 1533-1543.
- [13] Liszi J. *Fizikai kémia*. Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1993.
- [14] Barbir, F. *PEM fuel cells: theory and practice*. Academic Press, 2013.

- [15] Liu, H., Cheng, S., & Logan, B. E. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental Science & Technology*. **2005**, 39(14), 5488-5493.
- [16] Oh, S. E., & Logan, B. E. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2006**, 70(2), 162-169.
- [17] Cheng, S., & Logan, B. E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*. **2007**, 9(3), 492-496.
- [18] Feng, Y., Yang, Q., Wang, X., & Logan, B. E. Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*. **2010**, 195(7), 1841-1844.
- [19] Oh, S., Min, B., & Logan, B. E. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*. **2004**, 38(18), 4900-4904.
- [20] Schröder, U. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2007**, 9(21), 2619-2629.
- [21] Tanaka, K., Vega, C. A., & Tamamushi, R. Thionine and ferric chelate compounds as coupled mediators in microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. **1983**, 11(4), 289-297.
- [22] Tender, L. M., Gray, S. A., Groveman, E., Lowy, D. A., Kauffman, P., Melhado, J. & Dobarro, J. The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: powering a meteorological buoy. *Journal of Power Sources*. **2008**, 179(2), 571-575.
- [23] Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelterman, P., & Verstraete, W. Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environmental Science & Technology*. **2005**, 39(20), 8077-8082.
- [24] www.microbialfuelcell.org/www/index.php/Applications/MFC-Pilot.html (2014.10.27.)
- [25] Logan, B. E., Call, D., Cheng, S., Hamelers, H. V., Sleutels, T. H., Jeremiasse, A. W., & Rozendal, R. A. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. *Environmental Science & Technology*. **2008**, 42(23), 8630-8640.
- [26] Jiang, D., & Li, B. Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): a design suitable for large-scale wastewater treatment processes. *Biochemical Engineering Journal*. **2009**, 47(1), 31-37.
- [27] Kim, Y., & Logan, B. E. Hydrogen production from inexhaustible supplies of fresh and salt water using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **2011**, 108(39), 16176-16181.

- [28] Kim, B. H., Chang, I. S., Gil, G. C., Park, H. S., & Kim, H. J. Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell. *Biotechnology Letters*. **2003**, 25(7), 541-545.
- [29] Kim, H. J., Hyun, M. S., Chang, I. S., & Kim, B. H. A microbial fuel cell type lactate biosensor using a metal-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Journal of Microbiology and Biotechnology*. **1999**, 9(3), 365-367.
- [30] Wilkinson, S. “Gastrobots”—benefits and challenges of microbial fuel cells in foodpowered robot applications. *Autonomous Robots*. **2000**, 9(2), 99-111.
- [31] Bond, D. R., & Lovley, D. R. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*. **2003**, 69(3), 1548-1555.
- [32] Kim, H. J., Park, H. S., Hyun, M. S., Chang, I. S., Kim, M., & Kim, B. H. A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme and Microbial Technology*. **2002**, 30(2), 145-152.
- [33] Jung, S., & Regan, J. M. Comparison of anode bacterial communities and performance in microbial fuel cells with different electron donors. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2007**, 77(2), 393-402.
- [34] Chae, K. J., Choi, M. J., Lee, J. W., Kim, K. Y., & Kim, I. S. Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. **2009**, 100(14), 3518-3525.
- [35] Lee, J., Phung, N. T., Chang, I. S., Kim, B. H., & Sung, H. C. Use of acetate for enrichment of electrochemically active microorganisms and their 16S rDNA analyses. *FEMS Microbiology Letters*. **2003**, 223(2), 185-191.
- [36] Stams, A. J., De Bok, F. A., Plugge, C. M., Eekert, V., Miriam, H. A., Dolfing, J., & Schraa, G. Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities. *Environmental Microbiology*. **2006**, 8(3), 371-382.
- [37] Lovley, D. R. Bug juice: harvesting electricity with microorganisms. *Nature Reviews Microbiology*. **2006**, 4(7), 497-508.
- [38] Carmona-Martínez, A. A., Harnisch, F., Kuhlicke, U., Neu, T. R., & Schröder, U. Electron transfer and biofilm formation of *Shewanella putrefaciens* as function of anode potential. *Bioelectrochemistry*. **2013**, 93, 23-29.
- [39] Kotloski, N. J., & Gralnick, J. A. Flavin electron shuttles dominate extracellular electron transfer by *Shewanella oneidensis*. *mBio*. **2012**, 4(1), 132-137.
- [40] MSZ 260/16:1982: Szennyvizek vizsgálata. Kémiai oxigénigény meghatározása.

- [41] Cercado-Quezada, B., Delia, M. L., & Bergel, A. Testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*. **2010**, 101(8), 2748-2754.
- [42] Mohan, S. V., Raghavulu, S. V., Srikanth, S., & Sarma, P. N. Bioelectricity production by mediatorless microbial fuel cell under acidophilic condition using wastewater as substrate: Influence of substrate loading rate. *Current Science*. **2007**, 92(12), 1720-1726.
- [43] Rengasamy, K., & Berchmans, S. Simultaneous degradation of bad wine and electricity generation with the aid of the coexisting biocatalysts *Acetobacter aceti* and *Gluconobacter roseus*. *Bioresource Technology*. **2012**, 104, 388-393.
- [44] Belafi-Bako, K., Vajda, B., Bakonyi, P., Nemestothy, N. Removal of COD by Two-Chamber Microbial Fuel Cells. *Technology and Application of Microbial Fuel Cells*, Prof. Chin-Tsan Wang (Ed.), InTech, 2014. Elérhető itt:
<http://www.intechopen.com/books/technology-and-application-of-microbial-fuel-cells/removal-of-cod-by-two-chamber-microbial-fuel-cells> (2014.10.17.)
- [45] Jang, J. K., Pham, T. H., Chang, I. S., Kang, K. H., Moon, H., Cho, K. S., & Kim, B. H. Construction and operation of a novel mediator-and membrane-less microbial fuel cell. *Process Biochemistry*. **2004**, 39(8), 1007-1012.
- [46] Ghangrekar, M. M., & Shinde, V. B. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. *Bioresource Technology*. **2007**, 98(15), 2879-2885.
- [47] Du, F., Xie, B., Dong, W., Jia, B., Dong, K., & Liu, H. Continuous flowing membraneless microbial fuel cells with separated electrode chambers. *Bioresource Technology*. **2011**, 102(19), 8914-8920.
- [48] Tang, X., Guo, K., Li, H., Du, Z., & Tian, J. Microfiltration membrane performance in two-chamber microbial fuel cells. *Biochemical Engineering Journal*. **2010**, 52(2), 194-198.