



PANNON EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI- ÉS ANYAGTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

KÉT-KAMRÁS MIKROBIÁLIS ÜZEMANYAGCELLÁK VIZSGÁLATA

DOI: 10.18136/PE.2015.588

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

KÉSZÍTETTE:

VAJDA BALÁZS

OKLEVELES KÖRNYEZETMÉRNÖK

TÉMAVEZETŐ:

BÉLAFINÉ DR. BAKÓ KATALIN

EGYETEMI TANÁR

PANNON EGYETEM
BIOMÉRNÖKI, MEMBRÁNTÉCHNOLÓGIAI ÉS ENERGETIKAI KUTATÓ INTÉZET
2015

KÉT-KAMRÁS MIKROBIÁLIS ÜZEMANYAGCELLÁK VIZSGÁLATA

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

*a Pannon Egyetem

Doktori Iskolájához tartozóan*.

Írta:

Vajda Balázs

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

Témavezető: **Bélafiné Dr. Bakó Katalin**

Elfogadásra javasolom (igen / nem)

(aláírás)**

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javasolom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve:) igen /nem

.....
(aláírás)

***Bíráló neve:) igen /nem

.....
(aláírás)

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

Veszprém/Keszthely,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

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

.....
Az EDHT elnöke

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

Kivonat

Kutató munkám során olyan alternatív energianyerési technológiát vizsgáltam, mely biológiai folyamatok útján termeli az elektromos áramot. Ez a berendezés a mikrobiális üzemanyagcella (MÜC), mely régi-új eljárásként az ezredfordulón került ismét a figyelem középpontjába. Munkám során a berendezés működését és elektromos áramtermelő kapacitását vizsgáltam különböző baktériumkultúrák alkalmazásával.

A kísérletek elvégzéséhez három, különböző térfogatú, kétcellás, Nafion protonszelektív membránnal elválasztott MÜC-öt terveztem és állítottam össze. A termelődött elektronok áramlásának mérésére egy online adatgyűjtő rendszert hoztam létre, mely a cella által leadott feszültségadatokat gyűjt. A rendelkezésre álló adatokból meghatároztam a rendszer energiáját (E) és energia konverziós hatásfokát (EKH).

A berendezés és rendszer kiépítését követően monokultúrákkal és mikrobakonzorciummal végeztem kísérleteket. A megfelelő működési hőmérséklet és tápanyagforrás meghatározása után indirekt módon bizonyítottam a rendszerem MÜC-ként való működését.

A folyamatok részletes vizsgálata során a szénhidrát alapú tápanyagok közül a rendszerhez glükózt, xilózt, modell szennyvizet adagoltam, s megállapítottam, hogy az irodalmi adatokkal ellentétben a xilózzal üzemeltetett cella jobb EKH-t ért el, mint glükózzal (EKH: 0,75 ill. 0,46).

A kísérleti munkám fő elemeként egy magyarországi alkalmazási lehetőséget vizsgáltam, mellyel a hulladékáramok visszavezethetők a hasznos technológiai folyamatokba. A kaposvári cukoripar gyártási folyamatában keletkező hulladékvíz szubsztrátként történő felhasználását vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a hulladékvíz szerves anyag terheltségét jelentősen csökkenti a MÜC, miközben elektromosságot állít elő. Az 50-60 %-os KOI eltávolítás mellett 840 óra alatt 33 Wh/m^2 elektromos energia képződött.

A doktori munkám során végzett vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a MÜC egy konkrét élelmiszeripari folyamatba integrálható alternatív szennyvízkezelési és energianyerési technológiának tekinthető.

Abstract

The aim of my research work was to study an alternative energy yielding technology where electricity is produced by biological processes. This is the microbial fuel cell (MFC) that came to the centre of attention at the millennium again as an old-new technique. During my work I examined the operation of the installation and its electricity producing capacity with the application of different bacterium cultures.

To perform the tests, I planned and set up three 2-chamber MFC with different volumes, separated by Nafion protonselective membranes. For the measurement of the flow of the produced electrons an online data collecting system was inserted. From the available data I determined the energy (E) and energy conversion efficiency (ECE) of the system.

After setting up the system, I performed tests with monocultures and microbe consortium. After defining the proper operation temperature and nutrient source types, I proved indirectly the operation of my system as an MFC.

In the course of the detailed examination of the processes, the effects of glucose, xylose, and model waste water as nutrients were determined and it was concluded that - unlike the literary data - the cell operated by xylose reached higher ECE than the one operated by glucose (ECE: 0.75 and 0.46).

Finally I examined an application opportunity in Hungary to generate electricity from wastes. I used waste water originating from the production processes of the sugar factory in Kaposvár as a substrate. It turned out that the organic substance of the waste water was significantly reduced by the MFC, while producing usable electricity. Beside the 50-60% COD removal, 33 Wh/m² power was generated in 840 hours.

Based on the examinations of my PhD research it was confirmed that MFC is an alternative and promising energy yielding technology, which can be integrated in a specific food industrial process in Hungary.

Auszug

Während meiner Forschungsarbeit habe ich solche alternative Energieherstellungstechniken untersucht, die durch biologischen Prozesse Strom erzeugen. Diese Anlage ist die mikrobielle Brennstoffzelle, welche als altes-neues Verfahren zum Jahrtausendwechsel wieder in die Mitte der Aufmerksamkeit gelangt ist. Während meiner Arbeit wurde der Betrieb der Anlage und deren Stromerzeugungskapazität durch Anwendung verschiedener Bakterienkulturen untersucht.

Zur Durchführung der Experimente wurden drei mikrobielle Brennstoffzellen mit verschiedenen Volumen entworfen und zusammengestellt, die durch zweikammer protonselektiven Membrane aus Nafion voneinander abgetrennt wurden. Für die Messung der Strömung der erzeugten Elektronen wurde ein online Datensammlersystem erstellt, welches die von der Zelle abgegebene Spannung gemessen und gespeichert hat. Aus den zur Verfügung stehenden Daten wurden die Energie und den Energiekonvertierungswirkungsgrad des Systems auf rechnerischem Weg festgestellt.

Nach dem Ausbau der Anlage und dem System wurden Probebetriebsversuche mit Monokulturen und Mikrobenkonsortium durchgeführt. Nach Bestimmung der entsprechenden Temperatur und Nährstoffquelle wurde auf indirekter Weise bewiesen, dass mein System als mikrobielle Brennstoffzelle funktioniert.

Während der ausführlichen Untersuchung der Abläufe wurde die detaillierte Untersuchung der festgestellten Nährstoffe die Kohlenhydrat als Basis durchgeführt. Als Nährstoffe wurden zu meinem System Glukose, Xylose, und Modell Abwasser ugefügt und während dessen konnte festgestellt werden, dass im Gegensatz zu den Literaturdaten, die mit Xylose betriebene Zelle einen besseren Energiekonvertierungswirkungsgrad erreicht hat, als die die mit Glukose betriebene. (Energiekonvertierungswirkungsgrad 0,75 und 0,46)

Als Hauptelement meiner Versuchsarbeit hatte ich eine mögliche Verwendbarkeit in Ungarn untersucht, womit die Abfallströme in die nutzvollen technologischen Prozesse rückführbar sind. Die Verwendbarkeit des während des Produktionsprozesses der Kaposvarer Zuckerfabrik entstehenden Abwassers als Substrat wurde untersucht. Es wurde festgestellt, dass die mikrobielle Brennstoffzelle die organische Stoffbelastung des Abfallwassers deutlich reduziert, während nutzbare Elektrizität hergestellt wird. Bei 50-60%-er CSB Entfernung ist in 840 Stunden 33 Wh/ m² elektrische Energie entstanden.

Aufgrund der Untersuchungen im Rahmen meiner Doktorarbeit kann es festgestellt werden, dass die mikrobielle Brennstoffzelle in Ungarn in einem konkreten Lebensmittelindustrieprozess integrierbare alternative Technologie für Energiegewinnung darstellt.

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS.....	8
2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	10
2.1. ÜZEMANYAGCELLÁK.....	10
2.1.1. <i>Direkt metanolos üzemanyagcella (DMFC)</i>	<i>12</i>
2.2. MIKROBIÁLIS ÜZEMANYAGCELLÁK	14
2.2.1. <i>Rövid történeti áttekintés.....</i>	<i>14</i>
2.2.2. <i>MÜC működési alapelve</i>	<i>15</i>
2.2.3. <i>MÜC szerkezeti felépítése.....</i>	<i>16</i>
2.2.4. <i>Elektrontranszfer</i>	<i>19</i>
2.2.5. <i>MÜC-ben alkalmazott mikroorganizmusok.....</i>	<i>21</i>
2.2.6. <i>MÜC-ben alkalmazható szubsztrátok.....</i>	<i>27</i>
2.2.7. <i>Értékelés</i>	<i>30</i>
3. CÉLKITŰZÉSEK.....	31
4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK.....	32
4.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK	32
4.2. ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK	35
4.3. MÉRÉSI MÓDSZEREK LEÍRÁSA.....	40
4.3.1. <i>Cella elektromos paramétereinek meghatározása.....</i>	<i>40</i>
4.3.2. <i>Polarizációs görbe felvétele</i>	<i>41</i>
4.3.3. <i>A bioelektrokémiai folyamatok során fellépő elektrogenézis számolása</i>	<i>43</i>
4.3.4. <i>Bioelektrokémiai folyamatok nyomonkövetése.....</i>	<i>44</i>
4.3.5. <i>Mikroorganizmusok fenntartása</i>	<i>45</i>
5. EREDMÉNYEK	51
5.1. MÜC KIALAKÍTÁSA.....	51
5.1.1. <i>Mikrobakonzorcium alkalmazása.....</i>	<i>51</i>
5.1.2. <i>Monokultúra alkalmazása</i>	<i>55</i>
5.2. MÜC VS. DMFC	58
5.2.1. <i>Monokultúra</i>	<i>58</i>
5.2.2. <i>Mikrobakonzorcium.....</i>	<i>59</i>

5.3. A SZUBSZTRÁTOK HATÁSA A MIKROBIÁLIS ÜZEMANYAGCELLÁK MŰKÖDÉSÉRE	62
5.3.1. <i>Shewanella putrefaciens</i>	62
5.3.2. <i>Mikrobakonzorcium</i>	71
5.3.3. <i>Exoelektrogén baktériumok meghatározása anaerob iszapból</i>	82
5.4. MIKROBIÁLIS ÜZEMANYAGCELLA ALKALMAZÁSA IPARI SZENNYVIZEK KEZELÉSÉRE	85
6. ÖSSZEFOGLALÁS.....	89
JELÖLÉSJEGYZÉK	91
7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	92
NOVEL SCIENTIFIC RESULTS	93
IRODALOMJEGYZÉK.....	94
PUBLIKÁCIÓS LISTA	101
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	103

1. Bevezetés

Az elmúlt évezred végéhez közeledve az emberiségnek számos új problémával kellett szembenéznie. A hirtelen bekövetkezett gazdasági, társadalmi és technikai fejlődésnek számos, előre nem tervezett negatív hatása volt bolygónk egészére nézve.

A Föld lakosságának ugrásszerű növekedése az elmúlt száz évben igen nagy gondot jelent a világ energiaháztartását tekintve. Bolygónkon több mint 7 milliárd ember él, akik döntő többségben energiafogyasztók. Számuk napról napra, évről évre gyarapszik, közel 90 millióval. Ez annyit jelent, mintha minden évben Mexikó lakosságát helyeznénk el a planétán (ENSZ UNFPA jelentés, 2012). Nagyrészüket a fejlődő országok valamelyikében él, ahol a technológia robbanásszerű fejlődésével egyre nőnek az elektromos áram iránti igények. Jelenleg az áram előállítása kettő fő csoportra osztható: fosszilis és nem fosszilis energiahordozókból származóra.

A kőolaj, kőszén és földgáz eredetű energianyerési technológiák térhódítása a történelem során jelentősen érintette környezetünket, annak biotikus (élő) és abiotikus (élettelen) elemeit egyaránt. Az erőművekből, gyárakból, gépkocsikból származó fokozott károsanyag-kibocsátás (CO_2 , SO_2 , NO_x , CO) alapvetően változtatta meg légkörünk összetételét, melynek hosszútávon jelentkező negatív hatásait már napjainkban is érezhetjük. Az úgynevezett üvegházhatású gázok felhalmozódása a felső légkörben növeli az ózonréteget bontó fotokémiai reakciók mértékét (Fry, 2008). Az 1950-es évektől jelentkező tudományos-technikai fejlődés, a termelés automatizálása és fokozódása mintegy 50-szeresére nőtt, mely szükségessé tette a környezetvédelemnek, mint tudományterületnek a kialakulását (Bakos, 1996). Legfontosabb irányvonalai a környezetért érzett felelősség, a környezeti tudat kialakulása, melynek eredményeképpen definiálták a fenntartható fejlődés fogalmát. „A fenntartható – harmonikus – fejlődés a fejlődés olyan formája, mely a jelen igényeinek kielégítése mellett nem fosztja meg a jövő generációját saját szükségleteik kielégítésének lehetőségétől” (ENSZ – Közös jövőnk jelentés, 1987).

A megújuló energiaforrások felhasználását egy ideig a szén alapú gazdaságunk takarékosága mozgatta. Azonban az egyre növekvő felhasználás, illetve a környezet terhelésének mértéke miatt mára már főképp környezetvédelmi szempontokat kell figyelembe vennünk. A világ különböző területein, akár országos szinten is nagyon eltérő a megújuló források alkalmazásának aránya. Vannak országok, ahol ez a ráta meghaladja a 40 %-ot, míg néhány esetben nem éri el a 2 %-ot sem. A világ országait nézve 2010-re a megújulók részaránya átlagban elérte a 13 %-ot, mely az elkövetkező években fokozatosan emelkedni fog (Putzer, 2013). Az alternatív energiák felhasználása rendkívül szerteágazó a világban. Aszerint, hogy milyen természeti, illetve gazdasági adottságokkal rendelkezik az adott régió, különböző megújuló forrásokat alkalmaznak. A közismert technológiákon kívül (napenergia, szélenergia, vízenergia, biomassza) számos olyan alternatív energianyerési technológia létezik, melyek a jövőben hasonló hatékonysággal kecsegtethetnek. Az egyik ilyen terület az üzemanyagcellák világa, melyek nem új keletűek, hiszen már a második világháború idején is használták gépjármű-meghajtásra. Azonban nem kizárólag gépkocsik üzemeltetésére lehet alkalmazni ezeket a berendezéseket, hanem például akár az űrkutatásban vagy a meteorológiában. A terület egyik dinamikusan fejlődő ága a mikroszkopikus világ tagjaihoz szervesen kapcsolódik, hiszen a parányi egysejtűek által működtetett üzemanyagcellák szintén képesek elektromos áram előállítására. A jövőben a mikrobiális üzemanyagcellák az egyik leginkább környezetbarát energiatermelési módszerré is válhatnak.

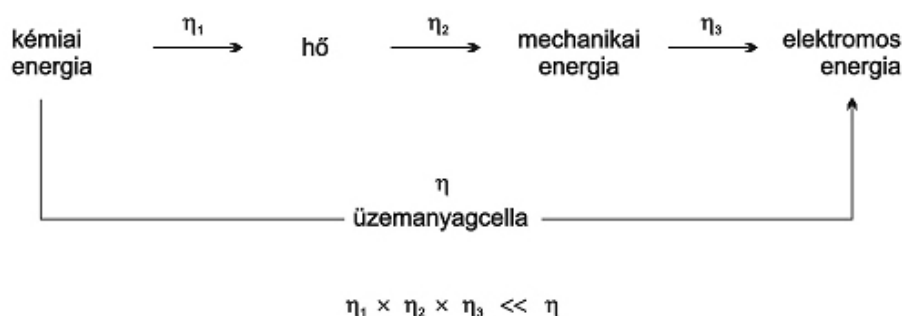
Kutatómunkám során célom volt, hogy olyan alternatív energianyerési technológiát vizsgáljak, amely Magyarországon eddig még nem volt fellelhető, s olyan területet keressek, ahol a technika alkalmazása vonzónak tűnhet. Ennek tükrében vizsgáltam laboratóriumi körülmények között a mikrobiális üzemanyagcella elektromos áram előállító kapacitását.

2. Irodalmi összefoglaló

Az üzemanyagcellák működésének alapjául szolgáló elektrokémiai kísérleteket már a 18. században is végeztek. Az első igazi áttörés Alessandro Volta nevéhez fűződött, akinek munkáját továbbgondolta William Nicholson és Antony Carlisle. Ők voltak, akik elektromos áram segítségével elsőként végeztek vízbontásos kísérletet (Carrette, 2001). Ezt folytatva Sir William Robert Grove 1839-ben szobahőmérsékleten megfigyelte, hogy ha galváncellában vizet elektrolizál, majd az áramot lekapcsolja, akkor ellenkező irányú áram kezd el folyni. Ezzel a megfigyelésével letette a modern üzemanyagcellák alapköveit, mely alapján napjainkban használható technológiaként alkalmazzák a világ számos pontján (Oláh, 2002).

2.1. Üzemanyagcellák

Az üzemanyagcella olyan elektrokémiai galvánelem, ami képes a benne lévő szerves anyagokból kémiai reakciók útján elektromos áramot generálni. Ezek a berendezések általában két elektródából, anódból és katódból, és a köztük lévő elektrolitból állnak. A folyamat során katalizátor segítségével, ami általában platina, a hidrogénmolekulák protonokra és elektronokra szakadnak szét. Az elektrokémiai folyamat során a protonok az elektroliton keresztülhaladva jutnak el a katódra, az elektronok pedig elektromos áram formájában hasznosíthatóak. A katódra érkező elektronok a katalizátor segítségével egyesülnek a protonokkal és az oxigénnel. A hőtermelő folyamat során a reakció végtermékeként víz képződik. Mivel az üzemanyagcella nem égésen alapul, hanem elektrokémiai reakción, az emissziója mindig kisebb, míg a hatásfoka nagyobb lesz (2.1.1. ábra), mint a legtisztább égési folyamatoknak (Inzelt, 2004).



2.1.1. ábra: Az energianyerés hatásfoka

Sokféle üzemanyagcellát fejlesztettek ki, de alapjában véve megkülönböztethetünk szoba hőmérsékleten és magas hőmérsékleten működőket. Az előbbiek könnyen elviselnek sok be- és kikapcsolást, ez előnyös például gépjárműveknél, míg az utóbbiak inkább folyamatos üzemben, például erőművekben hasznosíthatók. Az üzemanyag fajtáját, az elektrolit és más

komponensek minőségét, valamint a felépítésüket tekintve jelenleg számos, különböző típusú üzemanyagcella van forgalomban, melyek a 2.1.1. táblázatban láthatóak. Az üzemanyagcellákat leginkább a három fő jellegzetességük alapján szokásos csoportosítani: működési hőmérséklet, üzemanyag típusa, elektrolit fajtája (Brian, 2001).

2.1.1. táblázat: Az üzemanyagcellák elterjedtebb típusai, működési hőmérsékletük, hatásfokuk

Rövidítés	Típus	Elektrolit típusa	Működési hőmérséklet	Elektromos Hatásfok
AFC	Alkáli Elektrolitos Cella	pl. 30%-os vizes kálium-hidroxid oldat	80 °C alatt	60%-70%
PEMFC	Protonszelektív Membrános Cella	protonszelektív membrán	70-220 °C	50%-70%
DMFC	Direkt Metanol Membrános Cella	protonszelektív membrán	90-120 °C	20%-30%
PAFC	Foszforsavas Cella	tömény folyékony foszforsav	150-220 °C	50%-60%
MCFC	Olvadt Karbonátos Cella	olvadt lítium-, nátrium- és kálium-karbonát	600°C felett	50%-60%
SOFC	Szilárd Oxidos Cella	pl. Szilárd cirkónium-oxid	600-1100 °C	60%-65%
MÜC	Mikrobiális Üzemanyag Cella	protonszelektív membrán	40 °C alatt	

Több kutatócsoport munkája ellenére az üzemanyagcellák széleskörű gyakorlati alkalmazása még nem valósult meg. Üzemanyagcellákat többek között űrhajókon is használnak elektromos áramfejlesztésre, de ma már több más alkalmazási területen is megtalálhatók. Tömeges elterjedésüket alacsony energiaátalakítási hatásfokuk és magas költségük jelenleg még korlátozza, azonban néhány területen, mint például az autóiparban már megfelelő alternatívaként árusítják (www.fuelcell.org).

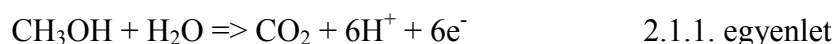
Az üzemanyagcellák körében egy régi-új terület kezdett kibontakozni a 2000-es évek elejétől kezdődően. Az üzemanyagcelláknak a mikroorganizmusokat alkalmazó változata számos dologban hasonlóan működik, mint a direkt metanolos cella, azonban alapjait tekintve mégis teljesen eltérő. Ezen típusú berendezéseket korábban a NASA tesztelte és működtetette, azonban a hétköznapi, esetlegesen ipari felhasználásuk nem következett be. A világ számos területén indítottak kutatási projekteket a témában, hogy belátható időn belül az aktívan használható üzemanyagcella technológiák közé sorolható legyen. Mivel a mikrobiális üzemanyagcellák (MÜC) alkalmazásakor a metabolikus folyamatoknál nem lehet kizárni metanol vagy egyéb alkohol keletkezését, ezért jogosan vetődik fel a kérdés, hogy a MÜC-nél tulajdonképpen az áramtermelő mechanizmus miben tér el a direkt metanolos üzemanyagcellától (Zhou, 2012).

2.1.1. Direkt metanolos üzemanyagcella (DMFC)

A DMFC rövidítés az angol elnevezésből (*Direct Methanol Fuel Cell*) származik, mely röviden utal az üzemanyagcella működési elvére. A cella elvi alapjait az 1990-es években az Oláh György professzor által vezetett Dél-Kaliforniai Egyetem Loker Szénhidrogénkutató Intézetének kutatócsoportja tette le, akik a NASA Jet Propulsion Laboratoryval közösen megépítették az első direkt metanolos üzemanyagcellát (Basri, 2011).

A berendezés egyfajta speciális protoncsere-membrános cella (2.1.2. ábra), amely közvetlenül alakítja át a metanolt vagy más folyékony szerves üzemanyagot elektromos árammá egy polimer elektrolit membrán segítségével. Működése az üzemanyag híg vizes oldatának oxigénnel, illetve levegővel történő közvetlen katalitikus oxidációján alapul. A DMFC szobahőmérsékleten is biztonságosan működik, elektromos áramot, szén-dioxidot, vizet és hőt termel. A Grove-féle hidrogén/oxigén cella sok problémájával szemben az egyik nagy előnye abban rejlik, hogy leegyszerűsített és szobahőmérsékleten is biztonságos működést biztosít, továbbá metanol és levegő betáplálásával folyamatosan üzemeltethető (Kamarudin, 2009).

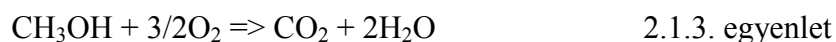
Üzemelés során a metanol híg vizes oldatát (kb. 3 %) az anódtérbe vezetik, ahol a platina/ruténium katalizátor felületén az alkohol víz jelenlétében a 2.1.1. egyenlet alapján szén-dioxiddá alakul. A reakció során felszabaduló elektronok és hidrogénionok különböző mechanizmus útján a katódtérbe vándorolnak.



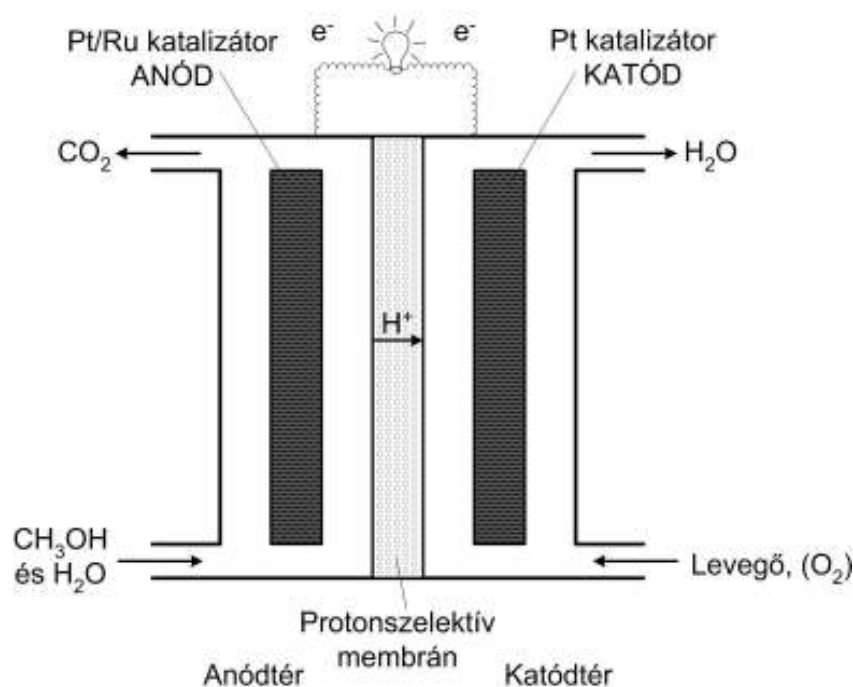
Az elektronok az úgynevezett áramszedő lemez irányába áramlanak, míg a protonok a polimer elektrolit membránon keresztül a katódtérbe vándorolnak. Ez a membrán fizikailag és kémiai is elválasztja a két térrészt, elektronszigetelő tulajdonsága révén megakadályozza az elektronok átjutását. Az anód- és katódteret is bezáró fémlemez egy külső áramkörön keresztül összeköttetésben van. A kémiai átalakulás során elektromos potenciál és áram képződik, mely a külső áramkörön keresztül folyva elektromos munkát végez. A katódteret a működtetés során vízzel töltjük fel, melybe folyamatosan levegőt vezetünk. A katód anyagát tekintve platinázott szénszálas anyag, mely katalizálja a kémiai átalakulási folyamatokat, melyek a 2.1.2. számú egyenlet alapján mennek végbe.



Jól látható, hogy a katódterbe áramló elektronok, protonok a levegő oxigénjével katalitikus úton egyesülve vizet hoznak létre. Vagyis az elektromos áramot termelő folyamat inkább környezetbarát kémiai reakció, mint a kőolajból, vagy földgázból jelen technológiai szintünkön előállított elektromosság. Ennek bruttó egyenlete a következő:



Alkalmazását tekintve előszeretettel használják kis kézi számítógépek vagy mobiltelefonok akkumulátoraként. Működése megfordítható, elektromos áram betáplálásával a DMFC felhasználható szerves üzemanyagnak, például metanolnak a szén-dioxid vizes oldatából történő előállítására. Ezért elektromos energia tárolására is alkalmas, hatásfoka jobb az ismert akkumulátorokénál (Zhao, 2009).



2.1.2. ábra: DMFC elvi felépítése és működése (www.fuelcelltoday.com)

2.2. Mikrobiális üzemanyagcellák

A mikrobiális üzemanyagcellák – magyarul rövidítve MÜC – olyan bioelektrokémiai eszközök, melyek működésük során a mikroorganizmusok metabolikus folyamataik útján közvetlenül elektromos áramot termelnek szerves anyagok felhasználása révén. Az anódtérben található mikrobák elektronokat adnak le az oxidációs folyamatok során, melyek elektromos áramot indukálnak a katódhoz áramolva. Ezek a mikrobiális cellák tehát a biomasszából közvetlenül elektromos áramot képesek szolgáltatni (Logan, 2008; Rabaey 2005).

2.2.1. Rövid történeti áttekintés

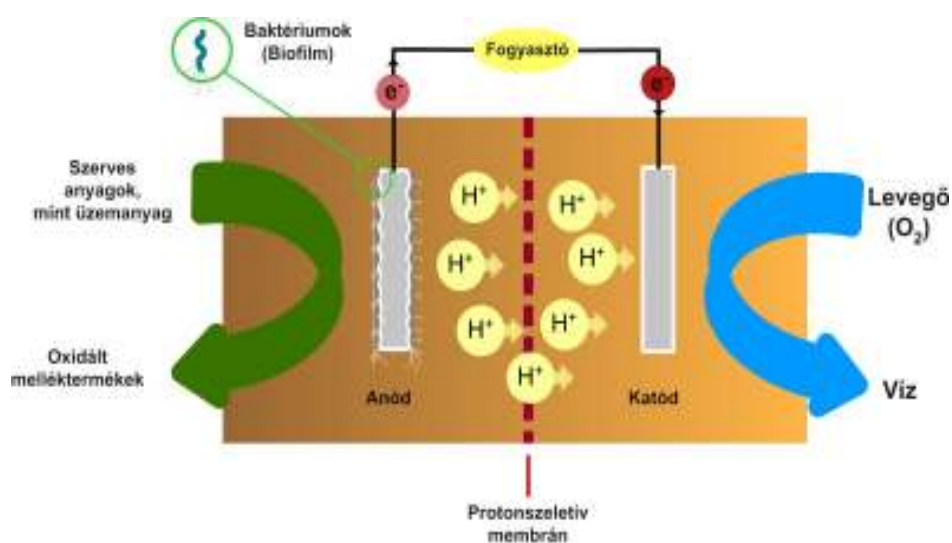
Biológiai rendszert elektromos áram előállítására elsőként M.C. Potter botanikus professzor írt le a XIX. század fordulóján. Potter a durham-i egyetemen végzett kísérleteket *Escherichia coli* baktériumokkal (Potter, 1911). A próbálkozásai során elektromos áramot mutatott ki platinaelektrodok segítségével, de nagyobb figyelmet nem kapott. Viszont 1931-ben Barnet Cohen már nagyobb érdeklődésre tett szert, amikor sorba kapcsolt készülékeivel több, mint 35 Voltot sikerült előállítania (Cohen, 1931). Azonban a keletkezett áramerősség mindösszesen 2 mA volt. Ezután egyre többen kezdtek foglalkozni ezzel a kutatási területtel, mint például DelDuca professzor a 60-as években, aki olyan energiatermelő rendszereket vizsgált, amiket glükóz fermentációjával előállított hidrogéntermeléssel kapcsolt össze (DelDuca, 1963). Habár munkáját egy japán kutatócsoporttal (Suzuki és társai) együtt egyre intenzívebben folytatta, még a 70-es évek végén sem volt teljesen világos a szakma számára a rendszer működése (Karube, 1976; Karube, 1977). Majd a londoni King Egyetem tanárai, MJ Allen és H. Peter Bennetto kezdtek részletes kutatásba a témában, akiknek megkérdőjelezhetetlen érdemei vannak a mikrobiális üzemanyagcella működésének megértésében (Allen, 1993). Hatásukra egyre több kutatócsoport kezdett el komolyabban foglalkozni a témakörrel, melynek igazi áttörése az ezredforduló idején következett be. A számos kísérleti prototípus, és különböző technológiai eljárások közül 2007-ben megépítették az első félüzemi mikrobiális üzemanyagcellát Ausztráliában, melyet söripari szennyvíz tisztítására alkalmaztak. Az eredmények áramtermelés területén még messze elmaradtak az elvártaktól, azonban a szennyvíz szennyezőanyag-tartalmát hatékonyan csökkenteni tudták. Ezzel kijelöltek egy fejlődési útvonalat a technológia jövője szempontjából.

(www.fuelcells.org/basics/types.html#mfc)

2.2.2. MŰC működési alapelve

A mikrobiális üzemanyagcella viszonylag új technológiai fejlesztés, amely a természetet másolva, baktériumok segítségével generál elektromos áramot. A természetben számos olyan folyamat, élő szervezet ismert, mely képes elektromosságot előállítani. A MŰC technológia fejlesztésével egy környezetbarát, biohatékony rendszer kiépítése a cél, mely hosszútávon nyújt segítséget bizonyos szegmensek áramtermelési problémáira.

A működési mechanizmus alapja a szerves anyagok lebontása és a különböző szerkezeti elemeken keresztül történő elektrontranszfer, melynek eredményeképp elektromosságot tapasztalhatunk (Mohan, 2008). Ezen folyamat egyszerűsített, sematikus ábrája látható a 2.2.1. ábrán.

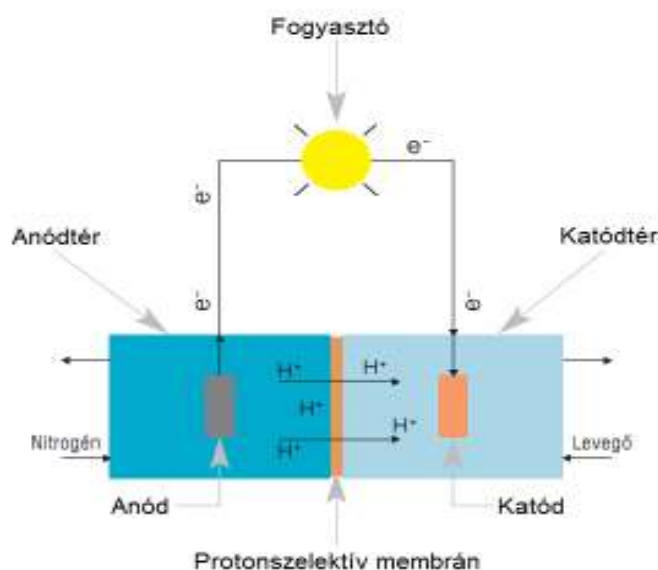


2.2.1. ábra: MŰC elvi működése

Egy átlagos üzemanyagcellában a folyamatok lejátszódásához konkrétan meghatározott „üzemanyagra” van szükség, melyből kémiai úton elektronok szabadulnak fel. Ebben az esetben a felhasználható anyagok listája nagyon hosszú. Mivel a biológiai rendszerek sajátossága, hogy milyen tápanyagot képesek redukálni, így kijelenthető, hogy a szerves hulladékok alkalmazhatósága a mikroorganizmusoktól függ. Ezen baktériumkultúrák különféle biokémiai úton lebontják, saját működésükhöz felhasználják a lebontható szerves vegyületeket, majd a számukra melléktermékként megjelenő anyagokat a cella rendelkezésére bocsájtják. Ez az egyik legfontosabb lépés, mely elindítja, generálja a bioelektromos folyamatokat. Következő lépésként a melléktermékként felszabaduló elektronok és protonok a megfelelő szerkezeti elemeken keresztül indukálják az elektromos áramot. Ezen indukció is számos anyagszerkezeti és kémiai tulajdonságtól függhet, melyekkel a következő alfejezetek részletesen foglalkoznak (Logan, 2006).

2.2.3. MÜC szerkezeti felépítése

Egy tipikus MÜC anód és katódtérből áll, amelyeket egy kationszelektív membrán választ szét (Reddy, 2010). A rendszer sémáját az 2.2.2. ábra mutatja.



2.2.2. ábra: Klasszikus (2 cellás) mikrobiális üzemanyagcella elvi sémája

Az anódtérben található mikrobák végzik a jelen levő szerves anyagok oxidálását, miközben elektronokat adnak át az anódnak, amelyek a katód felé vándorolnak. A töltéskiegyenlítés céljából eközben a keletkező protonok diffúziója történik meg hasonló irányban, a katódtér felé, a protionszelektív membránon át. A MÜC szerkezetileg tehát a következő fő részekből épül fel (Du, 2007):

- cellák
- elektródok
- membrán

E részegységek, valamint a jelenlevő mikrobák, szerves anyagok, illetve az elektrontranszfer határozzák meg a cellák működését, teljesítményét. Ezek jellemzőit mutatom be a következő fejezetekben.

➤ Cellák

A MÜC működésekor az anódtérben oxidáció játszódik le, s az elektronok rákerülnek az anódra, a protonok átdiffundálnak a membránon. Az anódtérben anaerob körülményeket célszerű fenntartani (pl. nitrogén gáz áramoltatásával), s számolni kell kis mennyiségű széndioxid képződésével.

A katódtérben ezzel szemben aerob körülmények vannak, a bevezetett oxigénből, az idevándorló protonokból és elektronokból víz képződik. Az elektronáram egy részét lehet kinyerni a cellákból, a két elektród közé épített ellenállás (fogyasztó) segítségével (Daniel, 2009).

➤ **Elektródok**

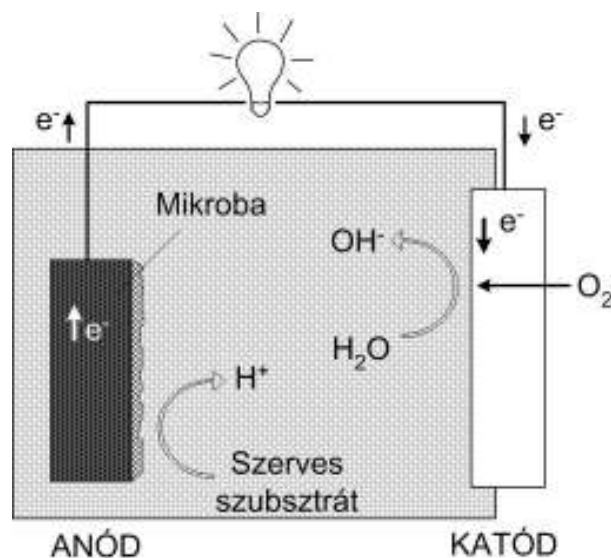
Az anód szerepe e celláknál tulajdonképpen az elektron felvételére korlátozódik. Ebben a folyamatban az anód és a mikroba közötti kölcsönhatás, „együtműködés” a legfontosabb. Kézenfekvő, hogy a mikroba akkor lesz képes a leggyorsabb elektron átadásra, ha magán az elektród felületén helyezkedik el. Ehhez célszerű minél nagyobb felületű elektródot választani, pl. grafit szövetet. A MÜC anódja tehát – a többi elektrokémiai berendezéstől eltérően – igen sokféle formájú, de mindig nagy felületű kell, hogy legyen (Akman, 2013).

A katód klasszikus esetben a katódtérben levő vizes oldatba merül, körülötte levegő buborékoltatással érik el a megfelelő oxigén koncentrációt, amelynek segítségével a vízképződés lezajlik a protonokból, elektronokból és az oxigénből. A katód anyagára nézve csak annyi a követelmény, hogy vezetőképesseggel rendelkezzen, saválló acél, grafit, ill. más fémek is megfelelőek. A katód vezetékkel van összekötve az anóddal, s az áramkörbe kapcsolt volt- ill. árammérő készülékkel mérhetjük a fellépő feszültséget, illetve áramerősséget (Pant, 2011).

➤ **Membrán**

A protonok átengedéséhez olyan kationszelektív membránokat szoktak alkalmazni, amelyeket például az elektrodialízisnél is. Ezek a membrán anyagába történő, negatív töltéssel rendelkező funkciós csoportok (pl. szulfonsav-csoport) beépítésével állíthatók elő. Ily módon a kationszelektív membrán az anionokat az elektromos taszítás miatt nem engedi át. A membrán funkciója azonban nemcsak a protonok áteresztése, hanem a két cellatér fizikai elválasztása is, valamint az oxigén anódtérbe történő diffúziójának megakadályozása (Bélafiné Bakó, 2002).

A klasszikus mikrobiális üzemanyagcella felépítésén kívül az utóbbi időben egyre nagyobb figyelem fordul az úgynevezett „egy cellás” vagy „egy kamrás” MÜC-k felé (más néven lélegző katódos), melynek sematikus felépítése a 2.2.3. ábrán látható.



2.2.3. ábra: „Lélegző” katódos mikrobiális üzemanyagcella elvi sémája

Jelentős különbség a két cellás kialakítással szemben, hogy itt egy reakciótér van, melyben mind a biodegradációs, mind az elektrokémiai folyamatok lejátszódnak. Egy cellába merül az anód, mely szintén olyan anyagú és kiképzésű, hogy annak felületén biofilm létrejöhessen. A katód azonban nem hasonló a fentebb leírt konstrukcióhoz. Itt a katód elválasztó szerepet is betölt a reakciótér és a külvilág között. Vagyis a katódon lejátszódó folyamatokhoz szükséges oxigént közvetlenül az atmoszférából veszi fel a rendszer. Ily módon csökkenthető a MÜC tényleges térfogata, kapacitása viszont megtartható a klasszikus cellák szintjén (Lee, 2010).

További fejlesztések eredményeként egykamrás berendezéseket kezdtek el vizsgálni Nimje és társai (Nimje, 2012) a szennyvíztisztításban jelentős átalakítási folyamatoknál. A szennyvíz szennyező komponenseinek döntő többségét nitrogén és foszfor alapú vegyületek adják. A munka során olyan kialakítású egykamrás MÜC-t alkalmaztak, ahol a reakciótérben a szennyvíztisztításból jól ismert denitrifikációs folyamatok játszódnak le, miközben a cella elektromos áramot állít elő (Heilman, 2006). Döntő különbség az előzőekben bemutatottakhoz képest, hogy a katód záróréteggént funkcionál, azonban a külső fala nem érintkezik a légtérrel, így biztosítva a teljes mértékű anoxikus körülményeket. Az elektród anyagát tekintve nem tartalmaz platina katalizátort, sem pedig egyéb oxikus folyamatokat elősegítő anyagot. A reakciótér alsó részén helyezkedik el az anód, amelyen kialakult biofilmben élő exoelektrogén mikrobák lebontják a szerves komponenseket. Az így képződött elektronok és protonok vesznek aktívan részt a cella felső részében elhelyezett katódon a denitrifikációban. Az anód közelében leülepedett szennyvíziszap alakul ki, mely tovább növeli a hasznos mikroorganizmusok koncentrációját az üzemanyagcellában. A folyamat lejátszódása közben pedig az anód és katód között egy külső áramkörön keresztül áram folyik.

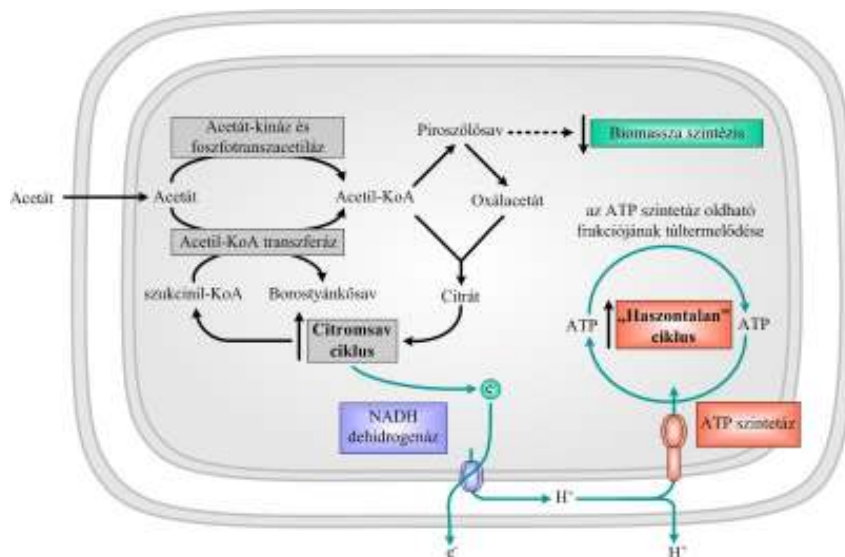
Így biztosítva egy technológián belül a két különböző környezetvédelmi szempontból pozitív folyamatot.

2.2.4. Elektrontranszfer

A cella elektrokémiai aktivitását többek között a baktériumok, a különféle vegyületek és szerkezeti elemek biztosítják. Az előző alfejezetben már részletes bemutatattam a szerkezeti elemeket, míg a többi komponens leírása a későbbi alfejezetekben olvasható. A mikrobiális üzemanyagcella több bonyolult kémiai, elektrokémiai és biokémiai folyamat útján képes számunkra használhatatlan anyagokból értékes áramot előállítani.

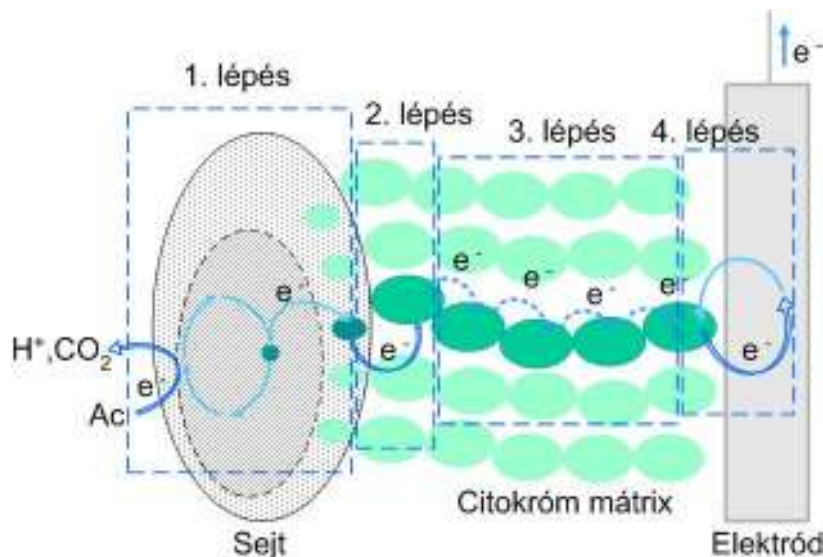
A MÜC hasznos tulajdonságát az elektronok felszabadulása jelenti. Ezen típusú üzemanyagcellákban a mikroorganizmusok metabolikus reakciói útján kerülnek felhasználható állapotba az elektronok. A baktériumok szerves hulladékok lebontása révén jutnak olyan metabolitokhoz, melyeket az elektrogenezis során fel tudnak használni. Fontos jellemzője a rendszernek, hogy bizonyos mikroorganizmusok önmaguk képesek alapvető szerves vegyületekből elektromosságot előállítani, míg mások az exoelektrogének számára szükséges tápanyagot biztosítják az összetett vegyületek lebontásán keresztül. Azonban minden esetben az exoelektrogén baktérium sejtmembránjain keresztül a környezet számára elérhető formában bocsájtja ki a negatív töltésű részecskéket. Ezen mechanizmus leegyszerűsített sémája látható a 2.2.4. ábrán.

Az ábrán látható exoelektrogén sejt egy alapvető szerves csoportot, az acetátot hasznosítja metabolikus folyamatai útján. A citromsavciklusban felszabaduló elektronok a NADH dehidrogenáz enzim közreműködésével képesek kilépni az extracelluláris térbe. Ugyanezen enzimrendszeren keresztül hasznosulnak több módon a felszabaduló protonok is, melyek egy része a sejt egyik ATP szintetizáló reakciójában hasznosul, másik részük az oldatfázisba kerül (Borsodi, 2013).



2.2.4. ábra: Klasszikus exoelektrogén mikroba elektrogenezisének folyamata

Az energiatermelő folyamat egyik fő lépése a metabolikus folyamatok révén szabaddá váló elektronok áramkörbe jutása. Az áramkör két fontos eleme az anód és a katód. A köztük kialakuló potenciálkülönbség a hajtóerő az elektronok számára. Azonban az anódtér oldat fázisában jelenlévő szabad elektronok önmagukban nem mindig képesek az anód anyagával kapcsolatba kerülni. Ehhez sokszor speciális elektrokémiai folyamatok lejátszódására van szükség. Ahhoz, hogy az anód képes legyen felvenni az elektronokat, speciális vegyületekre, úgynevezett mediátorokra van szükség, melyek kémiai átalakulás útján a baktériumokból felszabaduló töltött részecskéket az elektród anyagának megfelelően felhasználhatóvá teszik. A kezdeti kutatások során kifejezetten ilyen típusú cellákat építettek, melyekben az egyik meghatározó lépés a mediátor anyagának kompatibilitása volt. Ezen mediátorok közé sorolták a tionint, huminsavat, metilkéket és a neutrálvöröst is. Azonban a kutatások során hamar beigazolódott, hogy rendkívül költséges anyagokról van szó, s még egészségkárosító hatásuk is jelentős. Ily módon nagymértékben megnehezítik a velük történő munkálatokat. Ebből adódóan is fordult egyre nagyobb figyelem más mikroorganizmusok felé. A legújabb kutatások alapján már számos olyan baktériumtörzs ismert, amelyek nem igényelnek mediátorokat, mert elektronjaikat képesek közvetlenül az anód felületére juttatni. Egy ilyen folyamat sematikus ábrája látható a 2.2.5. ábrán is.



2.2.5. ábra: Egy átlagos exoelektrogén sejt elektrogenezise

Biológiailag több módon is végbemehet az elektron átadása a felületre. Az egyik ilyen eset, amikor a mikroba parányi nanoszálakkal rendelkezik, amelyekkel érintkezésbe kerül a grafit-szövet, és a szálakon keresztül történik meg az elektronátadás. Más típusoknál a mikroorganizmus termeli azt a vegyületet, amely segít az elektrontranszferben. Bármelyik rendszerről is beszélünk fontos, hogy ezen folyamatok a mediátorok alkalmazásával szemben tisztán biokémiai indíttatásúak, teljesen természetes úton lezajló folyamatok. Az elektronok eljuttatása az anódra többnyire többlépcsős folyamat, melyekben a citokrómmátrix molekulái döntő fontosságúak. A jelenlegi kutatások manapság már csak ebben az irányban folynak, hiszen a költséghatékonyság elvét is így lehet érvényesíteni (Sharma, 2010).

2.2.5. MÜC-ben alkalmazott mikroorganizmusok

A mikrobiális üzemanyagcellák működésének alapvető feltétele a megfelelő baktériumkultúra kiválasztása és fenntartása az anód térben. Az egyre szerteágazóbb kutatásoknak hála mára már egyre több olyan törzset ismerünk, amelyek hatékonyan képesek működtetni a cellát. Ezek a baktériumtörzsek extracelluláris elektronokat hoznak létre, vagyis a tápanyag lebontásakor képződő elektronok a sejthártyán kívüli térbe kerülnek, ahonnan útjuk az anód felé vezet. Ezeket az egysejtűeket összefoglalóan „exo-electrogen”-eknek is szokás nevezni (Logan, 2006). A különböző törzseknek különböző tápanyagigényük van, így mindig a mikrobáknak megfelelő tápoldattal kell feltölteni az anód teret a zavartalan működés érdekében. A szubsztrátok számos fajtáját próbálták már ki, mint például a különféle szénhidrátokat (glükóz, cellulóz, keményítő), szerves savakat (acetát, butirát, formiát), alkoholokat (etanol, metanol). Azonban több kutatás eredménye rámutatott arra, hogy számos mikroba együttes alkalmazásával is megfelelően működik a MÜC. A mikrobakonzorciumok a

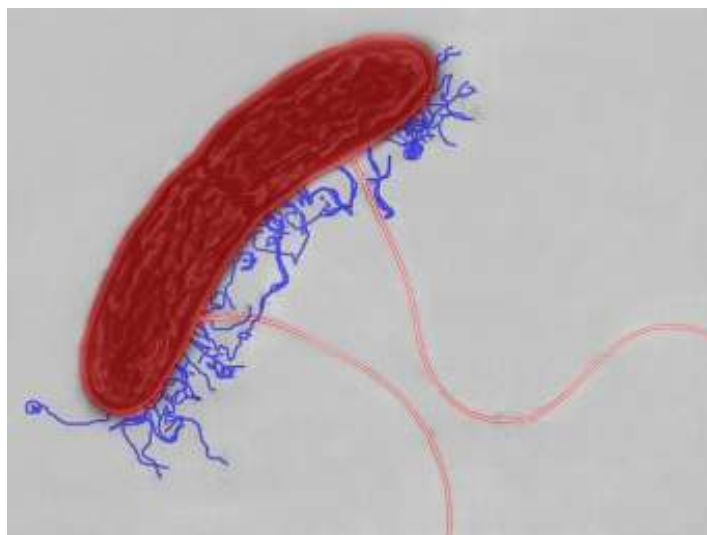
különböző tápanyagigényeik miatt összetett szerves tápanyagot képesek bontani, akár szerves hulladékot, szennyvizet (Logan, 2006). A 2.2.1. táblázat a MÜC-ben leggyakrabban használatos exoelektrogén bakteriális rendszereket foglalja össze.

2.2.1. táblázat: MÜC exoelektrogén rendszerei

Monokultúra	Mikrobakonzorcium
<i>Geobacter sulfurreducens</i>	Biogáz termelő anaerob iszap
<i>Rhodoferrax ferrireducens</i>	
<i>Shewanella putrefaciens</i>	Szennyvíz

➤ ***Geobacter sulfurreducens***

A *Geobacter sulfurreducens* gram-negatív, obligát anaerob baktérium, mely taxonómiailag a *Proteobacteria* törzsbe és *Geobacter* nemzetségbe sorolható (Caccavo, 1994). Formáját tekintve pálcika alakú, mely a 2.2.6. ábrán jól látható. A baktérium felépítését tekintve az is jól kivehető az ábrán, hogy sejtmembránjából kicsiny, úgynevezett „nanohuzalok” erednek, melyek jól kivehetőek az ábrán. Az is látható, hogy a kicsi csillókon kívül rendelkezik két hosszabb, úgynevezett pilussal, melyeken keresztül a baktériumok képesek egymással kommunikálni és „információt” cserélni. Aktív mozgásra képesek, mely a biotechnológia számára meghatározó mikroorganizmusokká teszi (Bond, 2002).



2.2.6. ábra: *Geobacter sulfurreducens* színezett elektronmikroszkópos képe (Malvankar, 2015)

A *Geobacter* nemzetséget elsőként Derek Lovley professzor fedezte fel 1987-ben Washingtonban, a Potomac folyó üledékében. Az anaerob körülmények között növekedő baktériumokat azóta széles figyelem kíséri, és számos kutatás központi témájává váltak. Szervezetük megfelelő működéséhez az oxigén jelenlétét kerülni kell, ugyanis a mikrobákra toxikus hatása van. A nemzetségen belül több faj jellegzetes tulajdonsága, hogy különböző biokémiai folyamataik útján képesek fémeket redukálni, melyeket több ipari területen végzett kutatás alapján a jövőben hasznosítani is kívánnak. A nemzetség két jellemző tagja a *Geobacter metallireducens* és *Geobacter sulfurreducens*, melyek genetikailag és morfológiailag is rendkívül közel állnak egymáshoz (Kim, 2010).

A *Geobacter sulfurreducens* metabolikus folyamatai során képes a szerves molekulákat oly módon felhasználni, hogy azokból a környezet számára hasznosítható elektronokat állít elő. Ezen tulajdonsága révén számos kutató a jövő bioakkumulátoraként is emlegeti a baktériumot. Olyan összetett, több mint 100 enzimet tartalmazó rendszerrel rendelkezik, mely többek között az acetátot is képes könnyen bontani protonig és elektronig (Esteve-Nunez, 2005; Ueki, 2007). A baktériumok többségénél ez a fajta lebontási mechanizmus jelen van, azonban nem képesek az extracelluláris környezet számára felhasználhatóvá tenni. A baktérium többek között jól használható mikrobiális energianyerő rendszerekben, így például a MÜC-ben is. Nanoszálaik révén könnyen megtapadnak az anód felületén, és megfelelő elektrokémiai kapcsolatot alakítanak ki az elektróddal. A jövő bioelektrokémiai kutatásainak egyik jelentős mikroorganizmusa (Bond, 2003, Lovely 2006).

➤ ***Rhodoferrax ferrireducens***

A *Rhodoferrax ferrireducens* gram-negatív, fakultatív anaerob baktérium, mely taxonómiaiilag a *Proteobacteria* törzsbe és *Rhodoferrax* nemzetségbe sorolható (Palmore, 2004). A mikroba hossza 3-5 µm, mely hasonlóan az előzőekben bemutatott élőlényekhez, rendelkezik egy hosszabb flagellummal, mely a 2.2.7. ábrán látható elektronmikroszkópos képen jól látható. Megfigyelték, hogy a számára kedvező körülmények között képes biofilmet létrehozni például egy elektród felületén, azonban spóráképzésre alkalmas génekkel nem rendelkezik. A tárgyalt baktérium pszichotróf, vagyis alacsony hőmérsékleti körülmények (4 °C) között is képes nagyobb generációs idővel szaporodni, azonban az optimális hőfok tartománya 25 °C körüli. Humánpatogenitását eddig nem bizonyították (Finneran, 2003).



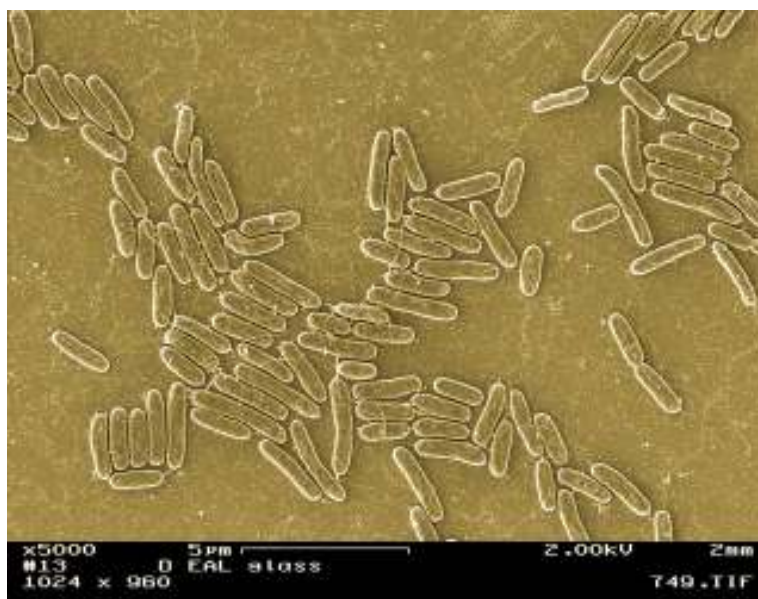
2.2.7. ábra: *Rhodoferax ferrireducens* elektronmikroszkópos képe (Finneran, 2003)

A mikroorganizmust elsőként az USA-ban található Oyster öböl környéki szedimentálódott üledékben izolálták. Majd a Massachusetts-Amherst Egyetem kutatói figyelték meg, hogy a baktérium a gyümölcsből nyert mono- és diszacharidokat is képes átalakítani elektromossággá. Bioelektrokémiai rendszerekben történő felhasználására ekkor figyeltek fel. A baktérium képes a vas(III) iont redukálni, csakúgy, mint a *Shewanella putrefaciens*, azonban ezen baktériumpopulációk szigorúan anaerob körülmények közt képesek fenntartani magukat. Ez az első olyan baktérium, mely a szerves anyag lebontását közel semleges pH-n képes hatékonyan elvégezni. Szubsztrátként rendkívül sokféle vegyületet képes felhasználni, köztük glükózt is. Azonban kutatások bizonyították, hogy glükózt kizárólag vas(III) ionok jelenlétében képes lebontani. Felhasználására irányuló kutatásokban rendszerint MÜC-k baktériumkultúrájaként vizsgálják, mivel összetett enzimrendszere révén közvetlenül képes kapcsolatot létesíteni az elektródokkal. Az eddigi kutatások alapján ezzel a baktériumtípussal érhető el a legnagyobb töltéshasznosítási arány, mintegy 80 %, szemben az átlagos 50-60 %-al. Így vizsgálatuk napjainkban szintén fő prioritást jelent a bioelektrokémiai rendszereknél (Liu, 2007).

➤ *Shewanella putrefaciens*

A *Shewanella putrefaciens* Gram-negatív baktérium, mely a tengeri élővilágban őshonos. A mikroorganizmus fakultatív anaerob, képes oxigén nélküli és oxigénben dús környezetben is életjelenségeket mutatni. Az obligát aerob mikroorganizmusokkal szemben a *Shewanella putrefaciens* képes redukálni a vasat és a mangánt oxigén felhasználása nélkül (Park, 2001). A tengeri élővilágban patogén tulajdonságokkal bír a halakra, míg humán patogén tulajdonsága csak ritkán kimutatható. A baktérium elektronmikroszkópos képén (2.2.8. ábra) is kivehető az az ostor, mellyel képes hajtani magát, illetve az elektrokémiai folyamatokban részt venni.

Ezen kívül apró csillókkal rendelkezik, mely szintén az elektronok átadásában, és a felületen történő megtapadásban játszik szerepet (Myers, 1992, Kim, 2002).



2.2.8. ábra: *Shewanella putrefaciens* elektronmikroszkópos képe (www.flickr.com)

A mikrobát elsőként Derby és Hammer izolálta tejtermékben 1931-ben. Akkor a taxonómiai besorolása alapján az *Achromobacter putrefaciens* elnevezést kapta. Egészen 1985-ig kellett várni a ma is használatos nevezéktenben történő névmódosításra. Ekkor Macdonnel és Colwell munkássága nyomán megkapta ma is használatos nevét.

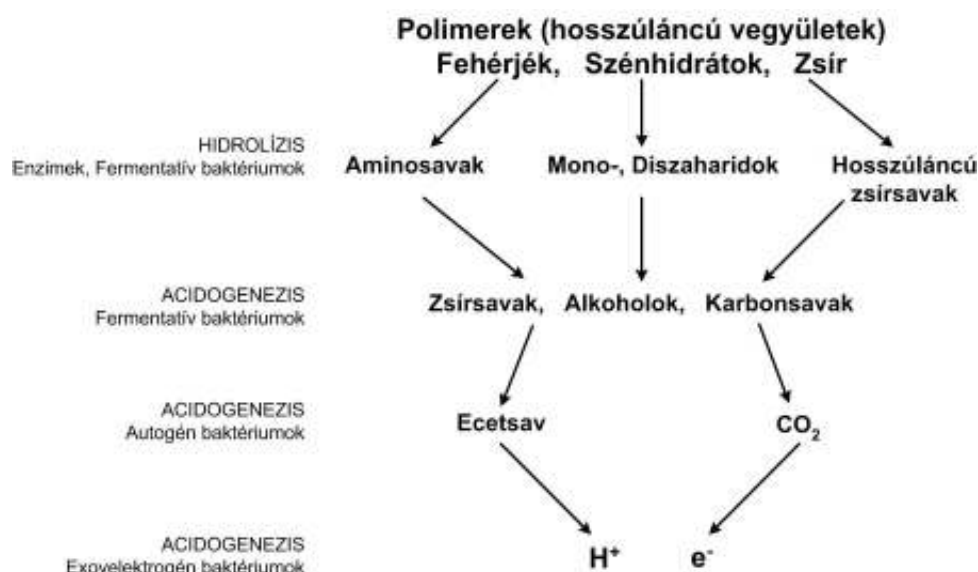
A baktériumok optimális körülmények között rövid generációs idővel rendelkeznek, mely elősegíti hasznosításukat a biotechnológiában. Mind folyékony tápközegben, mind szilárd táptalajon jól növekszik, így viszonylag könnyen kezelhető. Mezofil mikroorganizmus révén optimális hőmérséklettartománya 32-35 °C, de szobahőmérsékleten is jól szaporodik. Fémredukáló és elektrogén tulajdonságai révén is rendkívül szerteágazó felhasználása a biotechnológiában. Az egyik előremutató kutatási irány a törzzsel a mikrobiális üzemanyagcellák, illetve a bioremediáció (Min, 2005). Kutatások bizonyították, hogy a *Shewanella putrefaciens* alkalmazhatják kicsi tengeri érzékelők áramellátására, illetve atomhulladékok különböző szintű remediációjára (Kim, 1999, Bagge, 2001).

➤ **Mikrobakonzorcium**

A mikrobiális üzemanyagcellák alkalmazásakor az anódtérben alkalmazott exoelektrogén baktériumok alapvetően nem monokultúra formájában vannak jelen. Az üzemeltetés során a természetben, vagy a technológiai folyamataink során előforduló mikrobiális populációkat oltanak a MÜC-be. Az egyik leggyakrabban előforduló populációk szennyvíztisztítók, illetve biogáz erőművek anaerob rothasztójából származnak (Rozendal, 2008; Velvizhi, 2014).

Metgenomikai kutatások bizonyították, hogy az anaerob iszapok nagyon változatos mikrobiológiai összetétellel rendelkeznek (Song, 2015). Általánosan megállapítható, hogy MÜC-be helyezve a szaporítható törzsek közül a *Geobacter* és hasonló viselkedésű mikrobák aránya nő meg.

A lehető legkülönbözőbb környezeti paraméterek között működő mikroorganizmusoknak csak egy csekély része exoelektrogén. A döntő többség az összetett szerves vegyületek lebontásában, átalakításában játszik fontos szerepet (Ilori, 2007). Egy átlagos anaerob lebontási folyamat látható a 2.2.9. ábrán.



2.2.9. ábra: Mikrobakonzorcium metabolikus folyamatai

Első lépésként a fermentatív baktériumok hidrolizálják a bonyolult szerves anyagokat, hogy az acidogén baktériumok belőlük könnyebben bontható vegyületeket (karbonsavak, alkoholok) hozzanak létre. A metabolikus folyamatok egyik jelentős lépése az elektromos áram létrehozásához az acetogenezis, amikor is ecetsav, illetve szén-dioxid gáz képződik. Ezen komponenseket az exoelektrogén baktériumok már képesek könnyen elektronig és protonig bontani, melyek alapvető mozgató elemei a mikrobiális üzemanyagcelláknak (Du,

2010). Ezen folyamatok egymásra utaltsága teszi könnyen alkalmazhatóvá a rendszert, hiszen nem egy típusú baktérium végzi a feladatokat, hanem több különböző törési tartományban működő sejt éri el a kívánt hatást. Jövőbeli felhasználásuk igen előremutató az anaerob rothasztás és a szennyvíztisztítás technológiájának kiegészítéseként (Moon, 2006; Mavíz, 2008; Mungray 2010; Shoener, 2014).

2.2.6. MÜC-ben alkalmazható szubsztrátok

Ezen speciális energiatermelő technológia üzemeltetése során az eddig bemutatott paramétereken kívül fontos szerepet tölt be a mikroorganizmusok számára feldolgozható tápanyagforrás is. Több, a szakterületen kutatásokat végző tudós szerint az egyik legfontosabb vizsgálati terület az alkalmas szubsztrátok megtalálása, melyek optimalizálni tudják az áramtermelési folyamatokat. Mikrobiális üzemanyagcellákban a tápanyagok széles körét, a tiszta komponensektől kezdve a szerves anyagok keverékének széles skálájáig használhatják a cellában lévő mikroorganizmusoktól függően (Pant, 2010; Pant, 2012). A kutatómunkákban leggyakrabban használt tápanyagforrások részletes bemutatását a következő alfejezetek tárgyalják.

➤ *Acetát*

Korábbi kutatásokban előszeretettel alkalmazták energianyerő folyamatok tápanyagforrásaként az acetát vegyületeket, melyeket egyszerű felépítésük, könnyű kezelhetőségük tett annyira népszerű szénforrássá. Több baktérium törzs is képes elektrokémiai folyamataik révén hasznosítani, hogy elektromos áramot indukáljanak. Az első kísérletek során Liu és társai (Liu, 2005) egycellás berendezésben hasonlították össze a butirát és acetát típusú szubsztrátokat. Munkájuk során bizonyítást nyert, hogy a számos metabolikus folyamatban résztvevő acetáttal 66 %-kal magasabb fajlagos elektromos teljesítmény érhető el, mint ugyanazon körülmények között működtetett, butirát tápanyaggal üzemeltetett MÜC esetén. A kezdeti munkákhoz képest azért is volt jelentős a megállapítás, mert az acetát a biotechnológiában eddig a pontig metabolikus folyamatok végtermékeként szerepelt. Ez a munka azonban bizonyította, hogy az acetát típusú vegyületek metabolikus folyamatok kiindulási anyagai is lehetnek. Későbbi munkájuk során Liu és társai (Liu, 2009) összehasonlították a tárgyalt szubsztráttípust egy összetett, fehérjében dús szennyvízzel, mellyel szintén üzemeltethető a MÜC. A kísérlet során megállapították, hogy kétszer nagyobb áram indukálódik az acetáttal „táplált” cella esetében, azonban a laboratóriumi munkák során a könnyebb beszerezhetőség és az ipari helyzetek modellezése gyanánt napjainkra inkább az összetett szerves hulladékokat vizsgálják. A mikrobiális közösség sokszínűsége azonban

lehetővé teszi, hogy többféle szubsztrátot felhasználjunk. Átalakíthatunk szerves komponenseket, illetve egyszerűbb komponensek alkalmazása is lehetővé válik a MÜC-ben, mint például az acetát (Yuan, 2011).

➤ **Glükóz**

Egy másik klasszikusnak mondható tápanyagforrás a MÜC-ben fellelhető exoelektrogén baktériumok számára a glükóz, melyet előszeretettel használnak is tápanyagként a mikrobiális üzemanyagcellákban (Lovely, 2003). Kim számolt be arról először, hogy a *Proteus vulgaris*-t használó MÜC teljesítménye függ a szénforrástól (Kim, 2000). Ebben a munkában mérték a kiindulási közeggel működtetett cella elektromos teljesítményét a glükóz tápoldat hozzáadásával, illetve galaktózzal üzemeltetett mikrobiális cellák esetében mérték a reakció lefutásának periódus idejét. Az itt elért eredmények szolgáltak alapul a szénhidrát alapú szubsztrátok vizsgálatához.

Egy másik tanulmányban glükózzal és acetáttal működő MÜC energia átalakítási hatásfokát (ECE) vizsgálták. Az ECE 42% volt acetáttal, de csak 3%-ot kaptak glükózzal, ami alacsony áram és energia sűrűséghez vezetett (Lee, 2008). Chae beszámolt arról tanulmányában, hogy a glükóz táplálású cella érte el a legalacsonyabb Coulomb hatásfokot, ami az elektronhiány eredménye (Chae, 2009). Különböző bakteriális struktúrákat azonban képessé tett szélesebb körű szubsztrát hasznosításra és nagyobb energiasűrűségre. Az alacsony Coulomb hatásfok annak a ténynek tulajdonítható, hogy a glükóz fermentálható szubsztrát, és ezt különböző lebontási folyamatok során fogyasztják el a mikrobák.

➤ **Lignocellulóz biomassza**

A mezőgazdasági maradékból származó lignocellulóz a költséghatékony energiatermelés sokat ígérő tápanyagkészletévé vált. A lignocellulóz biomasszát azonban a mikrobák nem tudják közvetlenül felhasználni áramtermelésre az üzemanyagcellában, mivel azt át kell alakítani elsőként monoszacharidokká vagy más alacsony molekula tömegű komponensekké. A cellulóz MÜC-ben való vizsgálatok az áramtermeléshez olyan mikrobiális közösségre van szükség, amely cellulózbontó és exo-elektrogen aktivitással rendelkezik. Napjainkban szárított kukoricával végeztek kísérleteket egy-kamrás üzemanyagcellákban. A kísérletekből arra az eredményre következtetnek, hogy az energia kibocsátó képessége a rendszernek így kisebb, mint mikor glükózt alkalmaztak.

➤ *Szintetikus szennyvíz*

A szintetikus vagy kémiai szennyvíz jól definiált kémiai összetétellel rendelkezik. Ezen tulajdonsága alapján több kutató előszeretettel használja, mivel könnyen ellenőrizhető a pH, a vezetőképesség és töltéserősség szempontjából. Mohan munkája során ezt a típusú szennyvizet különböző adagolási arányban használta fel, hogy hasonló szerkezetű üzemanyagcellák esetén mérje a változó teljesítményeket (Mohan, 2008). A kiindulási méréseket számos új követte, melyek alapvetően meghatározzák ezen szubsztrát kutatási vonalait és mára az egyik legtöbbet kutatott alapanyagtípus lett.

Számos esetben figyelni kell, hogy a szignifikánsan nagy mennyiségű redox közvetítőt tartalmazó szennyvizek az elektrokémiai rendszerek biológiai vonatkozásait ne fedjék el. Hiszen ezen vegyületek, mint például a cisztein, vagy a nagy mennyiségű redukált kenet tartalmazó komplex oldatok abiotikus elektrondonorként funkcionálnak, ily módon elősegítve az elektrokémiai folyamatokat, melyek következtében kezdetben viszonylag magas feszültség indukálódhat. Ezért minden folyamat indulásakor célszerű ezen csoportok kizárása, vagy velük történő korrekciós kalkuláció.

Egy másik kutatási anyagban Rodrigo olyan MÜC-át épített ki, melyekben két különböző szintetikus szennyvízzel végzett kísérleteket (Rodrigo, 2009). Ezekben ugyanolyan szerves anyagok (glükóz, pepton), illetve ugyanolyan szerves anyagterhelés mellett (315 mg/dm^3) végezte munkáját. Az egyedüli különbség a gyorsan/lassan biodegradálható szubsztrátok arányában volt. A lassan biodegradálható hulladékkal táplált MÜC hatékonyabb az elektromos áram termelése szempontjából. Valószínűsíthető, hogy a köztiterméknek tulajdonítható a megfelelő mennyiségű áram kialakulása.

2.2.7. Értékelés

A mikrobiális üzemanyagcellák tudományos igényű vizsgálata és alkalmazási lehetőségeinek feltárása csak az utóbbi 10-15 évben kezdődött el. A MÜC –k tulajdonképpen csak „félíg” foghatók fel biológiai rendszernek, hiszen a katód tér abiotikus, így valójában meglehetősen robusztus készülékek (Sharma, 2010). Ráadásul viszonylag széles hőfoktartományban használhatók és látszólag szinten minden fajta lebontható szerves anyag felhasználható szubsztrátként. A mikroba szempontjából a rendszer „önfenntartónak” (*self sustainable*) tekinthető, hiszen a mikrobák „maguktól” szaporodnak („önreplikálódás”). Mindezen előnyök alapján érthető, hogy a MÜC-k tanulmányozása igen intenzív napjainkban világszerte. Úgy tűnik, hogy a vitathatlanul meglévő hátrányok (kicsi energiatermelés és energia konverziós hatások, ...stb.) kiküszöbölésére a MÜC-eket leginkább valamiféle rendszerbe építve lehetne először a gyakorlatban felhasználni, s az egyik ilyen vonzó lehetőség valószínűleg a szennyvíztisztítás. Ennek egyik oka, hogy a MÜC-k segítségével igen híg szennyvíz is kezelhető, másrészt a MÜC beépítése „bioremediációnak” fogható fel, hiszen a szennyvíztisztítás jelenleg energia befektetést igényel, MÜC-val kiegészítve viszont energia képződik. Mindezeket figyelembe véve tűztem ki e kutatómunka céljait.

3. Célkitűzések

Doktori munkám során fő célom egy teljesen újszerű alternatív energianyerési technológia, a mikrobiális üzemanyagcella (MÜC) laboratóriumi méretekben történő megtervezése, és alkalmazhatóságának tesztelése volt.

A kísérletsorozatot az alábbi fő vonalak mentén terveztem meg:

- 1) A tématerület szakirodalma alapján különböző üzemanyagcella rendszerek megtervezése és felépítése, melyek hatékonyan és könnyen működtethetők mikrobiális üzemanyagcellaként.
- 2) Különböző mikrobiális rendszerek (mikrobakonzorcium és monokultúra) laboratóriumi körülmények közti működésének vizsgálata MÜC-k esetében. Mikrobakonzorciumként egy magyarországi ipari anaerob iszap, monokultúraként pedig a *Geobacter sulfurreducens* és *Shewanella putrefaciens* törzs kijelölése aktív kultúraként.
- 3) A két hasonló elven működő, direkt metanolos- és mikrobiális üzemanyagcella elektrontermelő kapacitásai közti különbségek feltárása, és indirekt bizonyítása a kizárólagos bioelektrogenerációnak.
- 4) Különböző szerves szubsztrátoknak, többek közt xilóznak, mint újszerű tápanyagforrásnak a vizsgálata, továbbá MÜC energiatermelő kapacitására gyakorolt hatásainak vizsgálata az optimalizált energiatermelő rendszerek esetében. A vizsgálatok során a szerves anyag terheltség csökkenése és az elektromos áram termelési kapacitás közti összefüggések és arányok megállapítása.
- 5) Egy konkrét magyarországi ipari alkalmazhatóság vizsgálata. A rendszerben levő szerves hulladékok lebonthatóságának és csökkentésének megállapítása, valamint elektrontermelő kapacitás mértékének meghatározása.

4. Anyagok és módszerek

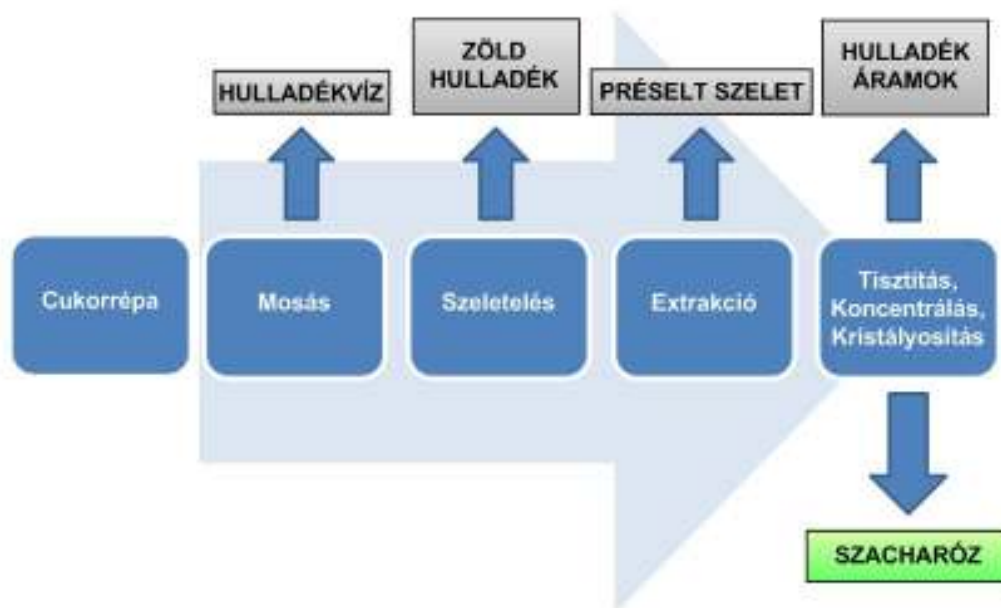
4.1. Felhasznált anyagok

A kísérleti munka kivitelezéséhez inokulumként egyrészt *Geobacter sulfurreducens*, illetve *Shewanella putrefaciens* törzset (monokultúra), másrészt anaerob fermentációs mikrobakonzorciumot használtam, amely a Pálhalmai Agrospecial Kft. biogáz üzeméből származott. Az üzemben nagyjából konyhai hulladékok, mezőgazdasági zöldhulladékok és szarvasmarha hígtrágya feldolgozása folyik. A munka 3 éves időtartama alatt az anaerob iszap a 4.1.1. táblázatban látható átlagos tulajdonságokkal rendelkezett.

4.1.1. táblázat: Pálhalmai anaerob beoltó iszap jellemzői

Paraméter	Érték
pH	7,5 – 8,5
Szárazanyag (g/l)	15 – 35
KOI (g/l)	25 – 30

A kísérleti munka utolsó periódusában a mikroorganizmusok tápanyagforrásként az AGRANA cégcsoport kaposvári cukorgyárából származó hulladékvizet használtam. Az üzem területén cukorrépából egy energiaigényes folyamat révén szacharózt állítanak elő. A cégcsoport elkötelezett híve a környezettudatos gyártástechnológia alkalmazásának, melynek eredményeképp csökkenthető a környezetbe jutó gyártásközi melléktermékek mennyisége. Az eddigi beruházások során is szem előtt tartották a levegőtisztaság-védelmet, illetve a keletkező hulladék- és szennyvizek kezelését. A termelési melléktermékek egy részét különböző célokra hasznosítják, mint például biogáz fermentor beruházással elektromos áram nyerésére, illetve műtrágyagyártásra. A gyár működését szemléltető egyszerűsített folyamatára (4.1.1. ábra) jól mutatja a különböző hulladékáramokat, melyek gondosan, jól megtervezett módon kerülnek „ártalmatlanításra”. A rendszerbe integrálható berendezés lehet a mikrobiális üzemanyagcella is, mely a keletkező hulladékvizek magas szervesanyag tartalmát felhasználva állítana elő elektromos áramot.



4.1.1. ábra: Cukorgyártás egyszerűsített folyamata

A kísérletek során a vizsgált hulladékvíz a cukorrépa áztatási folyamatából származott. A gyártási folyamat ezen lépésében a gyárba érkező cukorrépa tisztítása történik. A tisztítási fázis során az alapanyagot borító szennyeződések, a héjban található pektinek, illetve a cukorrépa szénhidrát tartalmának egy kis része a folyadék fázisba kerül. A gyár teljes szennyvíz kibocsátásának csak egy részét képezi ez a típusú szennyezett víz, így megnevezésében a hulladékvizet használtam. A hulladékvíz jellemző paramétereit a 4.1.2. táblázatban gyűjtöttem össze.

4.1.2. táblázat: Cukoripari hulladékvíz jellemzői

Paraméter	Érték
pH	5,4
Szárazanyag (g/l)	11
KOI (g/l)	12

A kísérletekben felhasznált további anyagokat, vegyszereket a 4.1.3. táblázatban foglaltam össze.

4.1.3. táblázat: Felhasznált anyagok listája

Név	Gyártó
Kálium-dikromát	Reanal Labor
Ezüst-szulfát	Reanal Labor
Higany-szulfát	Reanal Labor
Kálium hidrogén-ftalát	Reanal Labor
Nátrium-acetát	Scharlab
Keményítő	Sigma Aldrich
Glükóz	Merck
Szacharóz	Merck
Xilóz	Merck
Fruktóz	Merck
L-Ramnóz	Merck
Kalcium-hidroxid	Scharlab
Kálium-dihidrogén-foszfát	Reanal Labor
Ammónium-karbonát	Reanal Labor
Metanol	Merck
Nátrium-formiát	Sigma Aldrich
Nátrium-hidroxid	Scharlab
Sósav	Reanal Labor
Kénsav	Reanal Labor
Húskivonat	Biolab
Pepton	Biolab
Agar	Biolab
Nitrogén gáz	

4.2. Alkalmazott berendezések

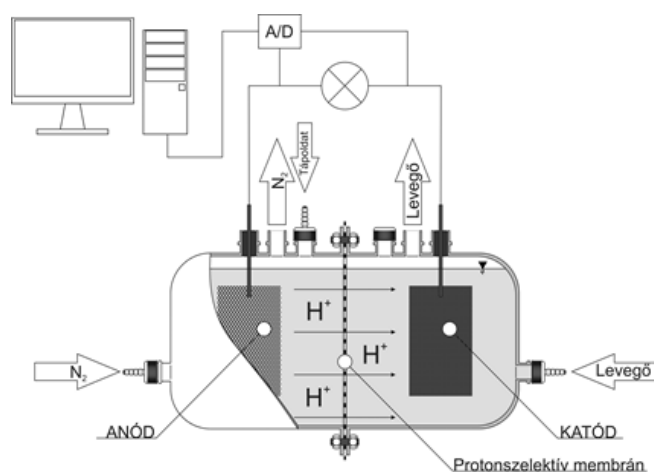
A mikrobiális üzemanyagcellák kialakítási lehetőségei rendkívül sokfélék. Valójában a berendezések célja az, ami egységes, ez pedig a mikrobák által termelt zöld áram. A kísérleti munka kezdetekor mind egyetemi, mind országos szinten újnak számító kutatási terület első lépései a berendezés megtervezésére, illetve a mérőrendszer kialakítására irányultak. A részletes irodalmi adatokat, cikketek feldolgozva döntöttem a saját tervezésű üzemanyagcellák megtervezése és legyártatása mellett.

Munkám során három különböző, kétcellás mikrobiális üzemanyagcellát használtam. A főbb jellemzőiket a 3.2.1. táblázatban foglaltam össze.

4.2.1. táblázat: A megépített cellák tulajdonságai

	térfogat (cm ³)	anyag
1. cella	800	Plexi
2. cella	480	Plexi
3. cella	180	Üveg

Az 1. és 2. cellák esetében mind monokultúrával, mind mikrobakonzorciummal végeztem kísérleteket. A 3. cellát kizárólag monokultúrák rendszerek vizsgálatára használtam. A 4.2.1.-es ábrán látható a cellák működését is ábrázoló mérőrendszer elvi sémája.

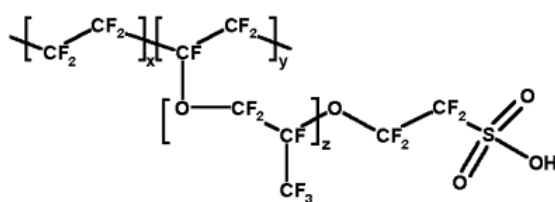


4.2.1. ábra: A kiépített mérőrendszer működési sémája

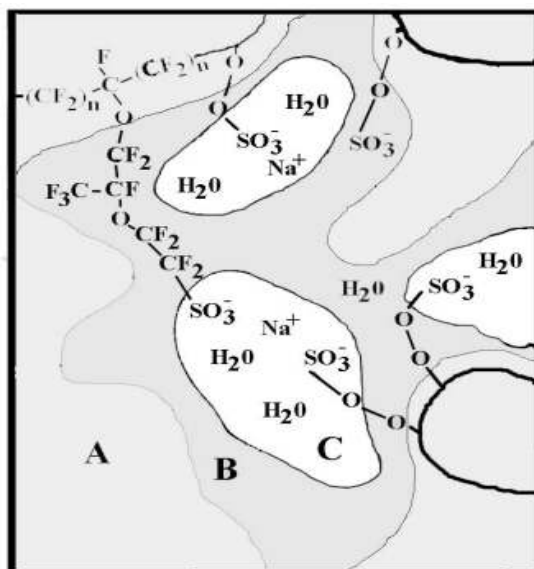
A mérőrendszer kiépítése során a cellák működtetéséhez az anódtérbe különböző felülettel rendelkező grafitiszövetet helyeztem el elektródként. A célom az volt, hogy minél nagyobb fajlagos felülettel rendelkező, jó vezető tulajdonságú anyagot válasszak, hogy a bioelektromos folyamatok hatékonyságát növeljem. Az anód a Zoltek (Nyergesújfalú) cégtől származó grafitiszövet volt, míg a katód a Prágai Egyetem által legyártott, LT 140 EWSI típusú platínával átszőtt grafitáló (a platina katalizálja a katódtérben a víz képződését).

A két térrészt elválasztó Nafion membrán tömítőgyűrűk segítségével biztosítja a fizikai gátat a cellák között. Emellett a membrán szelektív ionvezető képességgel rendelkezik, vagyis biztosítja az oldatban található H-ionok (protonok) szabad áramlását. A protonok diffúzióval lépnek át a PEM-en, hogy a katódtérben egyesüljenek az ott jelenlévő elektronokkal és oxigén molekulákkal. A mérés során használt PEM a világon leggyakrabban alkalmazott membrántípus, melyet előszeretettel használnak üzemanyagcellák működtetéséhez.

A protonok áramlását biztosító kationszelektív membrán egy Nafion N115 típusú, 125 μm vastagságú membrán. A Nafion egy szulfonált tetrafluoroetilén alapú fluorpolimer-kopolimer, melynek kémiai szerkezetét a 4.2.2. ábra mutatja (Kadhum, 2004). A Nafion a különböző kísérletek során kiemelkedő figyelmet kapott, mint lehetséges proton áteresztő anyag. Kiváló hő és mechanikai stabilitása teszi alkalmassá, hogy a világ vezető protonszelektív membránjaként alkalmazzák szerte a világon (Nemes, 2010). Ionvezető mechanizmusa a 4.2.3. ábrán látható.



4.2.2. ábra: Perfluorozott polimer gyanta, szulfonsav csoportokkal



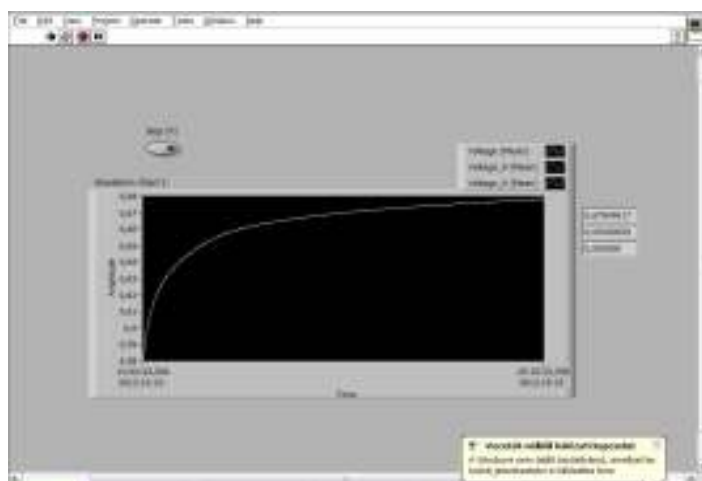
4.2.3. ábra: A Nafion membrán ionvezető képességének elvi sémája

A könnyebb kezelhetőség érdekében a plexiből készült 1-es és 2-es cellákra különböző méretben és különböző pozícióba terveztem csomópontokat. Mindkét térrész fenéklemezéhez kisméretű, mintavételezésre alkalmas csomópontokat építettem. Az anód– illetve katódter felső részére saválló acél csomópontok kerültek beépítésre, melyek közül egy-egy kisméretű, és két-két közepes méretű. A kisméretűn keresztül vezettem ki a grafit rudakat, melyek közvetlen kapcsolatban voltak a berendezés elektródjaival. Az anódter közepes csomópontjai közül az egyik a termelő gázok elvezetésére szolgált. A képződő gáz (nagyobbrészt szén-dioxid), egy vízzáró U-csőön át távozott a rendszerből. A másik nyíláson keresztül juttattam be a mikroorganizmusok tápanyagát. Ezen csomópont zárható kupakkal rendelkezett, mellyel biztosítottam két tápanyag betáplálás között az anaerob viszonyokat. A MÜC membránon túli oldalán hasonló csomópontok kerültek beépítésre, melyek közül az egyik zárt, másik nyitott állapotban volt a mérések során, hogy a befúvatott levegő távozni tudjon a rendszerből. A 3-as cella esetében minden csomópont üvegből készült, hiszen maga a cella anyaga is ez. Ebben az esetben az anódterre mindösszesen 2 csomópont lett kialakítva, egy mintavételre, egy pedig tápanyag adagolásra. A cellát rövid periódusú monokultúrák kísérletekhez használtam, míg a plexi cellák esetében mikrobakonzorciummal és monokultúrával egyaránt nyújtott időtartamú kísérletek folytak. A cellákról készített fotók a 4.2.4. ábrán láthatóak.



4.2.4. ábra: A kísérleti cellák fényképei

A berendezés két elektródja egy külső áramkör segítségével össze van kapcsolva, amelybe az adatgyűjtő (National Instruments USB-6008/6009) ellenállásán túl egy külső ellenállás is be van építve. Az adatgyűjtő egy USB kapcsolattal egy asztali számítógépre van kötve, ami LabView szoftver segítségével gyűjti és feldolgozza az adatokat. Intelligens, könnyen átlátható kezelőfelületén a rendszer 10 másodpercenként leadott feszültségét jeleníti meg. A szoftver kezelőfelülete látható a 4.2.5. ábrán.



4.2.5. ábra: Adatgyűjtő szoftver kezelőfelülete

A kísérletek elindítása előtt az anódtérben biztosítani kell az anaerob körülményeket, hogy az exoelektrogén baktériumoknak optimális környezet alakuljon ki az áramtermeléshez. Ezt úgy értem el, hogy az anaerob iszap betöltése után, a berendezésen található alsó csonkon keresztül nitrogén gázt vezettem a rendszerbe. A nitrogénnel történő átbuborékoltatás mintegy 5 perces folyamat volt. Az idő leteltével egyszerre zártam a cella alsó és felső csonkját. A mérés megindítását követően a katódtér esetében épp az ellenkező folyamatot végeztem el, vagyis aerobizáltam a cellát. Egy légbefúvó segítségével folyamatos levegőbevezetést hajtottam végre, mellyel a szükséges koncentrációban biztosítottam az oxigén mennyiségét a

katódtérben. Ezen előkészületi lépések után indítottam meg az adatok automatikus gyűjtését a fentebb bemutatott rendszer segítségével.

Kísérleteim során továbbá a következőkben felsorolt eszközöket és berendezéseket alkalmaztam még a bemutatott rendszeren kívül eredményeim elérése érdekében:

- Autokláv – Tuttnauer models 5050
- Centrifuga – Sigma 4K10
- Fotométer – Hach Lange DR3900 UV-VIS
- Lamináris boksza – Laminar Air Flow BA-900
- Termoroncsoló – Macherei-Nagel Nanocolor Vario compact

4.3. Mérési módszerek leírása

4.3.1. Cella elektromos paramétereinek meghatározása

A mérőrendszer kialakításánál arra törekedtem, hogy a kutató munkám során legfontosabb paramétert, az elektromos áram termelődését minél egyszerűbben, de minél pontosabban tudjam mérni. Ugyanis az elektronok áramlásának mértéke határozza meg, hogy az adott rendszer mennyire hatékony más, hasonló elven működő mikrobiológiai rendszerekhez képest.

Így az előző részben bemutatott adatgyűjtő szoftvert és egy többcsatornás adatgyűjtő modult választottam, mellyel egy időben akár több berendezés adatait lehet gyűjteni. A mérőrendszer az elektromos paraméterek közül a cella által leadott feszültséget méri. Mivel mikrobiológiai rendszerről van szó, a képződő elektromosság kicsinek mondható, így millivolt nagyságrendet kellett tudnia érzékelni az adatgyűjtőnek. A rendszer által leadott feszültségérték minden esetben az asztali számítógép merevlemezére automatikusan mentődött. Így, ha bármilyen üzemzavar lépett fel az adatgyűjtő bármely pontján, a munka során nem vesztek el az adatok, hiszen az üzemzavar időpontjáig minden paraméter pontosan mentődött a merevlemezre. Így biztosítottam a folyamatos mérési lehetőséget.

A rendszerbe az adatgyűjtő ellenállásán kívül építettem egy külső ellenállást is, amely minden mérésnél előre meghatározott volt. A cellákat különböző paraméterekkel szokás jellemezni, melyek közül a mért és meghatározott adatokból különböző törvényszerűségeket és egyenleteket felhasználva számítottam ki néhányat. Többek között a cella áramerősségét (I), anód felületére vonatkoztatott áramsűrűségét (J), elektromos teljesítményét (P), anód felületére vonatkoztatott teljesítmény sűrűségét (P_a), anódtér térfogatára vonatkoztatott teljesítmény sűrűségét (P_v) és a keletkező elektromos energia mennyiségét (E).

E paraméterek meghatározásához az Ohm-törvény alkalmazható:

$$R = \frac{U}{I} \quad 4.3.1. \text{ egyenlet}$$

ahol R a rendszer ellenállása (Ω), U a cella által leadott feszültség (V), I pedig a rendszer áramerőssége (A). Így az áramerősség számolható az ellenállás és feszültség értékek ismeretéből.

A cella elektromos teljesítménye P (W) az alábbi módon számolható:

$$P = U \times I \quad 4.3.2. \text{ egyenlet}$$

A MÜC áramsűrűsége (J) (A/m^2), az ismert anód felületből (A) (m^2) és a számolt áramerősségből meghatározható a 4.3.3. egyenlet szerint:

$$J = \frac{I}{A} \quad 4.3.3. \text{ egyenlet}$$

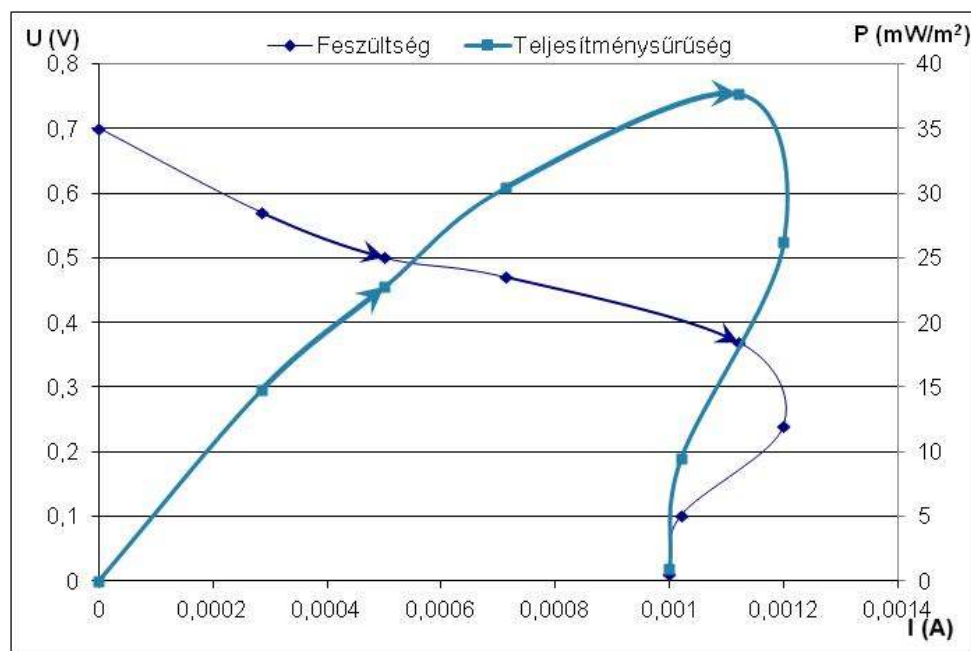
A cellában meghatározott idő alatt keletkező elektromos energia (E , Wh/m^2) az anódfelületre vonatkoztatva az alábbi egyenlet alapján számítható.

$$E = \frac{P \times t}{A} \quad 4.3.4. \text{ egyenlet}$$

ahol P az elektromos teljesítmény (W), t a mérési periódus ideje (h), A az anód felülete (m^2).

4.3.2. Polarizációs görbe felvétele

A mérések során különböző ellenállások (4.3.1. táblázat) beépítését hajtottam végre, s mértem a kapott feszültségértékeket, hogy meghatározzam a mikrobiális üzemanyagcellám azon pontját, ahol maximális teljesítmény érhető el. Ezen kísérletsorozat alatt a MÜC elektrokémiai szempontból stacioner állapotban volt, így a 4.3.1-es ábrán látható eredmények kizárólag a fizikai tulajdonságok változása miatt következtek be.



4.3.1. ábra: Feszültség és teljesítménysűrűség értékek változása különböző ellenállások esetén

A szokatlan lefutás a protonszelektív membrán viselkedésének tudható be, mely nem kizárólag MÜC esetében tapasztalható. A rendszer működését tekintve nem elhanyagolható, hogy a képződött töltésnek egy töltésekkel teli, vagy telítetlen membránon kell áthaladni, illetve a keletkezett töltés mennyisége mekkora. Egy telített membránon kevesebb töltés

átjutása az ábrázolt diagram leszálló szakaszában mutatkozik meg, ott mérhető. Míg egy telítetlen membránon áthaladó több töltésmennyiség a felszálló ágban mutatkozik. A maximum pontnál mért külső ellenállás megegyezik a cella belső ellenállásával. A PEM üzemanyag celláknál a hiszterézis mértéke függ a változtatás sebességétől, a frekvenciától. Minél kisebb a frekvencia annál nagyobb az eltérés a görbe két szára között. Az ellenállások egyedi változtatásából számolt frekvencia 1/3600 körüli, ami nagyon alacsony érték így a 4.3.1. ábrán a lehető legnagyobb eltérés látható, ebből adódik szokatlan lefutása.

4.3.1. táblázat: Különböző ellenállásokhoz tartozó teljesítménysűrűségek

R (Ω)	P_a (mW/m²)
10	0,91
100	9,46
200	26,18
330	37,71
660	30,43
1000	22,73
2000	14,77
1000000	0,01

A táblázat és a diagram adataiból kitűnik, hogy 10 Ω -nál meglehetősen kicsi teljesítményt értünk el, viszont a feszültségértékek viszonylag magasak voltak. A legnagyobb teljesítménysűrűséget a 330 Ω -os ellenállásnál tapasztaltuk (ahol viszont a feszültségértékek alacsonyak voltak).

4.3.3. A bioelektrokémiai folyamatok során fellépő elektrogenezis számolása

A MÜC-ben lezajló változások tulajdonképpen kémiai reakciók, s ezért energetikailag azokhoz hasonlóan jellemezhetők. Akkor fog végbemenni spontán a folyamat, ha a kiindulási és végállapotra vonatkozó Gibbs-féle szabadenergia (más néven szabadentalpia) változás negatív: $\Delta G < 0$. Ez alapján az anaerob energiatermelő folyamatok közül a mikrobiális üzemanyagcelláknál az elméleti maximum az alábbi egyenlet segítségével írható le (Shoener, 2014):

$$dG = -emf \cdot n \cdot F \quad 4.3.5. \text{ egyenlet}$$

ahol dG a Gibbs-féle szabadenergia, emf az elektromotoros erő, n a felhasznált elektronok anyagmennyisége, F pedig a Faraday állandó ($96485,3 \text{ C mol e}^-$).

Optimális elektrokémiai folyamatokat feltételezve 1 kg KOI átalakulásakor megadható a keletkező energia maximális értéke (Shoener, 2014):

$$dG = -0,69 \text{ V} \left(\frac{125 \text{ mol e}^-}{1 \text{ kg KOI}} \right) \left(\frac{96485,3 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-} \right) \left(\frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = \frac{8300 \text{ kJ}}{1 \text{ kg KOI}} \quad 4.3.6. \text{ egyenlet}$$

Ahhoz, hogy megállapítsuk, a cella által lebontott szerves anyag milyen mértékben hasznosul elektromos áram termelődésére, a 4.3.7. egyenlet segítségével meg kell határozni a cella elektromos munkáját:

$$W = I^2 \cdot R \cdot t \quad 4.3.7. \text{ egyenlet}$$

ahol I az áramerősség (A), R az ellenállás (Ω), t a cella periódusideje (s), W pedig a cella által végzett elektromos munka (J).

A két egyenletet felhasználva definiálható az energiakonverziós hatásfok (EKH), mely az üzemanyagcella jellemzésére megfelelően szolgáló mutató.

$$EKH = \frac{W}{dG} \cdot 100 \quad 4.3.8. \text{ egyenlet}$$

ahol W az elektromos munka (J), dG a Gibbs féle szabadenergia (J).

4.3.4. Bioelektrokémiai folyamatok nyomonkövetése

A kísérleti munka során a mikrobiális üzemanyagcella által termelt elektromos áramot a kiépített adatgyűjtő rendszer segítségével pontosan mérni tudtam. Ahhoz, hogy az elektronok képződését előidéző biokémiai, elektrokémiai folyamatokat le tudjam írni, szükségem volt néhány jól meghatározott analitikai mérésre, melyek direkt vagy indirekt módon nyújtottak információt a cellákban zajló folyamatokról.

➤ pH

A pH mérésre használt gélöltetű üvegelektród Sentix 20WTW típusú. A hozzá kapcsolódó mérőműszer a Hanna HI 9318 W digitális pH mérő volt, beépített hőmérséklet kompenzációval. Minden mérés előtt kétpontos kalibrációt végeztem WTW technikai pufferek felhasználásával, pH 4,01 (25 °C) és pH 7,00 (25 °C) értékeknél.

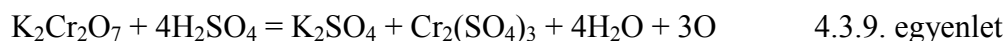
➤ Szárazanyag

A minta szárazanyagtartalmának meghatározásakor az „MSZ 260/3:1973” szabványt vettem alapul. A folyamat nyomon követésére vett mintákat első lépésként 80 °C-on bepároltam, majd 105 °C-on tömegállandóságig szárítottam. A mintákat minden esetben megfelelő homogenizálás után, adott mennyiségben Petri-csészékbe adagoltam. A mérés során KD48P típusú pid hőmérséklet szabályzóval ellátott Memmert gyártmányú szárítószekrényt használtam, melynek hőmérsékletszabályozó programja segítségével mind a bepárlást, mind a szárítást egy folyamatban végeztem. A szárított minták szobahőmérsékletre hűtésére üveg exsikkátort alkalmaztam. Az eljárás során analitikai mérlegen mértem az üres, a folyadékkal teli, és a szárítás utáni állapotban lévő Petri-csésze tömegét.

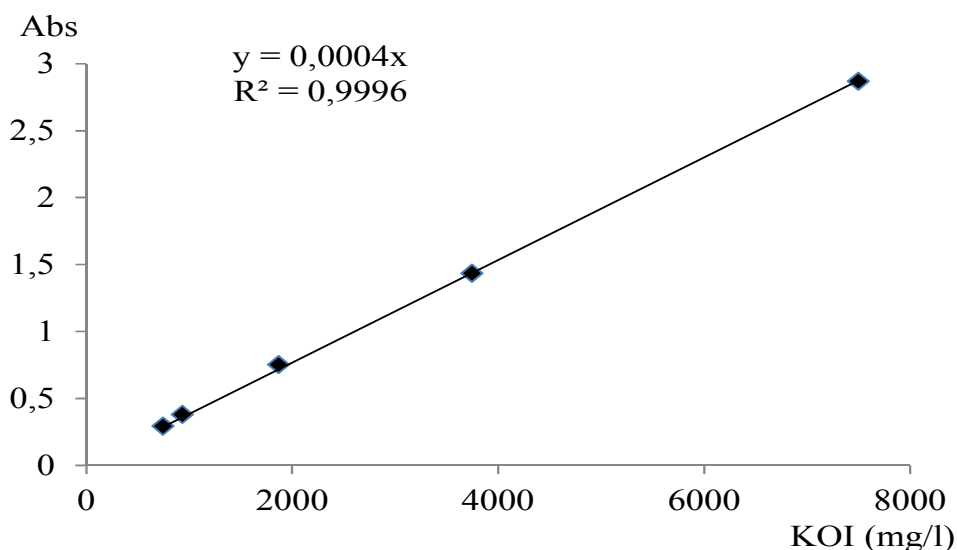
➤ Kémiai oxigénigény (KOI)

A vízben lévő szervesanyag-tartalom meghatározásának egyik módja annak biológiai úton történő lebontása (BOI₅), amely azonban az oxidáció „kíméletes” volta miatt az összes szervesanyagnak csupán egy részét méri. Ezen hiányosság miatt került előtérbe a kémiai úton történő, erélyesebb roncsolás (KOI). Tehát a KOI a vízben jelenlévő szerves anyagok kémiai lebontásához, oxidálásához szükséges oxigén mennyiséget jelenti. Az oxidációhoz különböző erélyes oxidáló hatású vegyszereket használunk, mint például kálium-permanganátot vagy kálium-dikromátot. Tulajdonképpen a KOI meghatározása során az oxidációra elfogyott vegyszermennyiség oxigénegyenértékét adjuk meg.

Munkám során a minták KOI értékeinek meghatározására a kálium-dikromátos módszert alkalmaztam (MSZ 260/16:1982). A kálium-dikromát kénsavas közegben az alábbi 4.3.9. egyenlet alapján oxidálja a szervesanyagokat (Barótfi, 2000):



A mintát kálium-dikromát és katalizátor (Ag_2SO_4 , HgSO_4) jelenlétében kénsavas közegben 145 °C-on roncsoltam. A kálium-dikromát felesleg (dikromát-ionok), vagy az oxidáció során a kálium-dikromát redukciójából keletkező króm (III)-ionok abszorbanciáját spektrofotométerrel (Hach LANGE DR 3900 Spectrometer), 600 nm-en mértem. Az előzetesen ismert KOI koncentrációjú oldatokra felvett kalibrációs görbe (4.3.2. ábra) alapján (750-3750 mg KOI/l tartományban) meghatározható az ismeretlen koncentrációjú minták KOI tartalma.



4.3.2. ábra: KOI kalibrációs görbe

4.3.5. Mikroorganizmusok fenntartása

Számos exoelektrogén baktériumtörzs alkalmazása lehetséges a mikrobiális üzemanyagcellákban. Ezek közül munkám során két baktériumtörzzsel dolgoztam. Elsőként *Geobacter sulfurreducens*t, másodszerre *Shewanella putrefaciens*t integráltam a rendszerhez.

➤ *Biotechnológiai módszerek*

A mikroorganizmusok fenntartása, a laboratóriumban végzett mikrobiológiai kísérletek steril körülményeket igényelnek. Ezért azokat az eszközöket, melyeket használunk, minden alkalommal sterilizálni szükséges használat előtt. Ezen kívül a baktériumok táptalaját is csíraamentesíteni szükséges, mielőtt az átoltás előtt felhasználjuk. A sterilizést több különböző módszerrel végezhetjük, például a száraz, illetve nedves hővel, sugárzással vagy épp fertőtlenítőszeres alkalmazásával.

Mind a kísérleti berendezést, mind a folyamatok során használt üvegeszközöket, pipetta hegyeket, tápoldatokat túlnyomásos nedves hővel (gőzzel) csírátlanító autoklávban sterilizáltuk. Az eljárás hatékonyságát biztosító idő minden esetben különböző. Függ a sterilizandó tápoldat mennyiségétől, az eszközök egyedi tulajdonságaitól (pl. falvastagság) és az alkalmazott sterilizációs hőmérséklettől. Viszonylag kis mennyiségű folyadékok esetében 115 °C-on mintegy 30 perc szükséges, azonban a hőmérséklet emelésével ez az idő akár 20 percre is csökkenhet. A folyadék térfogatának emelésével párhuzamosan nő a sterilizációs időtartam (121 °C-on 10 liter folyadék esetében 50 perc). Az általam használt berendezés látható a 4.3.3. ábrán.



4.3.3. ábra: Sterilizésre alkalmazott autokláv

A mikroorganizmusok átoltásához használt oltókacsot minden esetben kiizzítással sterilizáltuk Bunsen-égő lángja felett, mind a folyamat elvégzése előtt, mind pedig utána. Az oltókacs utolsó egyharmadát a láng felső, oxidáló részébe kell tartani mindaddig, míg el nem éri az izzási hőmérsékletet (Bakonyi, 2012).

Az autoklávvval sterilizett eszközökkel, tápoldatokkal, táptalajokkal a sterilitás megőrzése érdekében kizárólag csíra mentes körülmények között lehet dolgozni. Ezen körülmények biztosítottak lamináris box alkalmazásával. Ezek a berendezések elől nyitott szekrények, melyeken örvénymentesen áramlik keresztül a steril levegő. Az áramlás irányára nézve megkülönböztethetünk függőleges és vízszintes áramlású lamináris boxokat. Az áramló levegő szűrése HEPA (High Efficiency Particulate Air) szűrőlapokkal történik. A 0,3 μm -nél nagyobb méretű részecskéket 99,97 %-os biztonsággal szűrik ki ezek a lapok. A szűrőn kívül még a box légterének sterilitását biztosítja a boxban található UV (germicid) lámpa (rövid hullámhosszú, nagy energiájú sugárzása baktericid hatású), melyet legalább fél órával a munkálatok megkezdése előtt be kell kapcsolni a megfelelő hatás elérése érdekében. A mikroorganizmusok felnevelésével kapcsolatos munkálatokat (pl. átoltás) a 4.3.4. ábrán látható fülkében végeztem.



4.3.4. ábra: A lamináris áramlású biológiai szekrény

➤ ***Geobacter sulfurreducens***

A kísérleti munkám alatt használt *Geobacter sulfurreducens* elnevezésű baktériumtörzs a DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen) németországi törzsgyűjteményből származott. Az anaerob exoelektrogén baktérium adatlapja a 4.3.2. táblázatban látható.

4.3.2. táblázat: *Geobacter sulfurreducens* adatlapja

DSM szám	12127
Más gyűjteményi szám	ATCC 51573
Felfedezése	F. Caccavo (1995.)
Izolálási forrás	Felszíni üledék
Korlátozás	1-es veszélyességi szint
Táptalaj neve	826-os tápközeg (DSMZ)

A mikroba speciális tápközeg igényel rendelkezik, melynek leegyszerűsített összetétele a 4.3.3. táblázatban szerepel.

4.3.3. táblázat: *Geobacter sulfurreducens* tápközeg összetétele

Összetevő	Mennyiség
NH₄Cl	1,5 g
Na₂HPO₄	0,6 g
KCl	0,1 g
Na-acetát	0,82 g
Mikro –és makro tápelemek	10 cm³
Növekedési faktorok	10 cm³
Szelenit-wolframát oldat	1 cm³
Resazurin	0,5 mg
Na-fumarát	8 g
NaHCO₃	2,5 g
Desztillált víz	980 cm³

A táblázatban szereplő összetevők, különböző tápoldatok rendeltetésszerű elkészítése megtörtént. A baktérium fenntartásához elméletben szükséges eszközök, berendezések összegyűjtését elvégeztem. A lehetőségekhez képest az anaerob körülményeket lamináris boxban dolgozva biztosítottam. A törzs specifikusságára nagy figyelmet fordítva a különböző speciális munkálatokat időben és helyben is elkülönítetten végeztem a labor egy erre kijelölt területén. A törzs inkubálási ideje a meghatározottak szerint 48 óra volt, az inkubációs hőmérséklet 37 °C.

➤ *Shewanella putrefaciens*

A munkám során használt *Shewanella putrefaciens* baktériumtörzs a Budapesti Corvinus Egyetem Mezőgazdasági és Ipari Mikroorganizmusok Nemzeti Gyűjteményéből származott. Adatlapja 4.3.4. táblázatban látható.

4.3.4. táblázat: *Shewanella putrefaciens* adatlapja

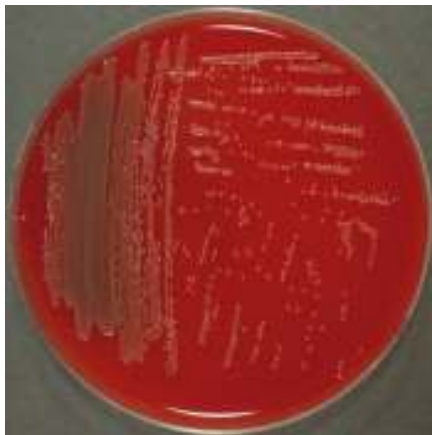
NCAIM szám	B.01122
Más gyűjteményi szám	CCM 2600
Korábbi név	<i>Alteromonas putrefaciens</i>
Izolálási forrás	Humán széklet
Korlátozás	1-es veszélyességi szint
Táptalaj neve	NCAIM 0025 – Nutrient agar

A mikroba szaporítása a Corvinus Egyetemtől kapott táptalaj leírás alapján történt, amelynek összetétele a 4.3.5. táblázatban látható.

4.3.5. táblázat: *Shewanella putrefaciens* tápközeg összetétele

Tápanyag	Koncentráció (g/100ml)
Húskivonat	0,3
Pepton	0,5
Agar	1,5

A táblázatban foglalt összetevők alapján kémcsövekben elkészített ferde agar táptalajon 48 órán keresztül inkubáltam 32 °C-on a mikroorganizmust. A felnőtt baktériumtelepeket minden alkalommal a frissen elkészített tápoldatba oltottam át steril beoltókacs segítségével. A folyamatot lamináris box alatt végeztem el, hogy elkerüljem az inokulum befertőződését. Ezt követően a lombikokat steril dugókkal zártam le, majd szintén 32 °C-on üzemelő biotermoszba helyeztem. Az inkubálás aerob körülmények között 24 óra volt. Az agar táptalajon felnevesztett telepekről készített fényképet a 4.3.5. ábra mutatja.



4.3.5. ábra: *Shewanella putrefaciens* telepek agar táptalajon

5. Eredmények

5.1. MÜC kialakítása

Az elektrontermelő rendszer működését monokultúrával és mikrobakonzorciummal is tanulmányoztam, többféle szempontból. A kísérleti munka utolsó szakaszában célt egy konkrét ipari szennyvíz vizsgálata volt, mely alapján eredményeket nyertem a technológiai használhatóságáról.

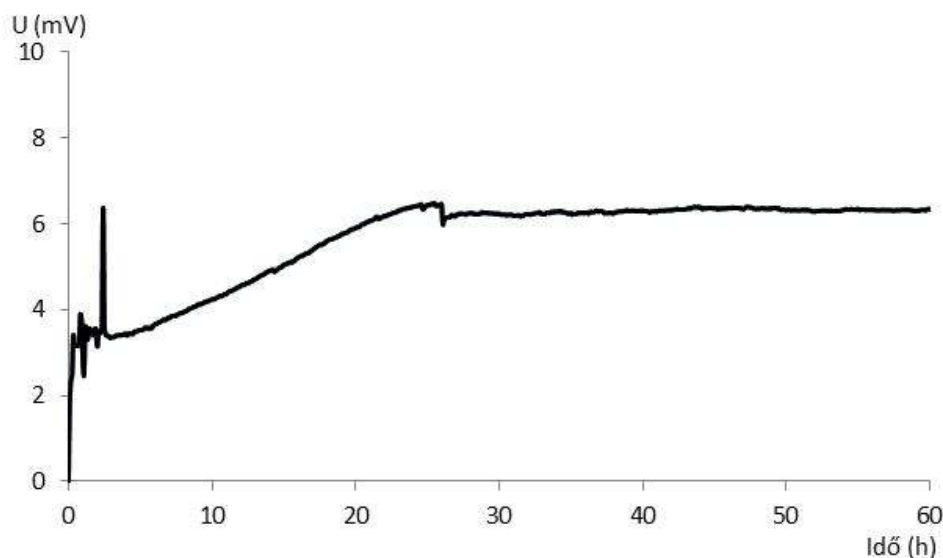
5.1.1. Mikrobakonzorcium alkalmazása

A mikrobakonzorciummal üzemeltetett rendszer kiépítésénél figyelembe kellett venni a szubsztrát, illetve a vizsgálni kívánt anaerob iszap tulajdonságait. Ahhoz, hogy értékelhető mérési eredmények születhessenek, melyekkel jó közelítésekkel lehet a számolt paramétereket megadni, a cellák közül a plexiből készítettetre esett a választás. Ez a típus kevert kultúrák esetében a könnyebb kezelhetőség miatt hatékonyabban alkalmazható, mint az üveg. Illetve jobban közelíti az esetleges ipari alkalmazási viszonyokat az üveg berendezések bekerülési költségéből adódóan is. A különböző kísérleti fázisok között, mivel a baktériumtörzsek meglehetősen masszívnak bizonyultak, a cellák belső felületét a rendszer elmosása után, de még az új kísérlet megkezdése előtt 70 %-os etanol oldattal fertőtlenítettem. A fertőtlenítési folyamatot követően töltöttem az iszapot a berendezés anódterébe. Az alkoholos fertőtlenítés kellő hatékonyságú, és kémiai tulajdonságainak köszönhetően maradványszennyezés nem marad a felületen, ami gátolná a mikroorganizmusok kísérlet alatti szaporodását.

Kétfajta cellával dolgoztam, az egyik hasznos térfogata 240 cm^3 , a másiké 400 cm^3 volt. A cellák képe a 4.2.4. ábrán látható. A kisebb cellában az anódfelület 50 cm^2 volt, míg a nagyobb változatban 110 cm^2 , a grafit szövet formálhatóságának köszönhetően. A celláknál 10Ω -os ellenállást építettem be, mivel itt célt a rendszer tanulmányozása volt, s ennél az ellenállásnál nagyobb feszültségeket tudtam elérni, s így mérés technikailag ez kedvezőbb volt számomra. A két cellában anaerob iszapot használtam inokulumként, s a beoltást követően az on-line mérőrendszerrel követtem a feszültségértékek alakulását (5.1.1. ábra).

A két különböző esetben meghatározott elektromos paraméterek számítását a 240 cm^3 térfogatú és 50 cm^2 anódfelületű berendezésen keresztül mutatom be. A cella által leadott feszültség $U = 5 \text{ mV}$, a rendszerbe épített ellenállás $R = 10 \Omega$. A mérési periódus $t = 75 \text{ h}$. Az áramerősséget a 4.3.1. egyenlet alapján számolással határozom meg, $I (\text{A}) = 0,005 \text{ V} / 10 \Omega$. Így az áramerősség értéke $I = 0,0005 \text{ A}$. Az áramsűrűség az 1 m^2 -re vetített áramerősséget jelenti,

mely esetünkben: $J = 0,1 \text{ A/m}^2 = 100 \text{ mA/m}^2$. Az elektromos teljesítményt a $P = U \times I$ képlettel határozom meg: $P = 0,005 \text{ V} \cdot 0,0005 \text{ A} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ W}$, vagyis $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mW}$ 50 cm^2 anód felület esetén. A rendszer 1 m^2 anódfelületre vonatkoztatott teljesítménye a teljesítménysűrűség: $P_a = 5 \cdot 10^{-4} \text{ W/m}^2 = 0,5 \text{ mW/m}^2$. Ezen felül meghatározható az egységnyi térfogatra számított teljesítménysűrűség is: $P_v = 1,04 \cdot 10^{-2} \text{ W/m}^3 = 10,5 \text{ mW/m}^3$. A kapott teljesítménysűrűségből a cella vizsgált periódusideje alatt termelt energia mértékét lehet meghatározni: $E = P_a \cdot t$, vagyis $E = 0,5 \text{ mW/m}^2 \cdot 75 \text{ h} = \underline{37,5 \text{ mWh/m}^2}$.



5.1.1. ábra: A MÜC (240 cm^3) feszültségértékei mikrobakonzorcium alkalmazásánál

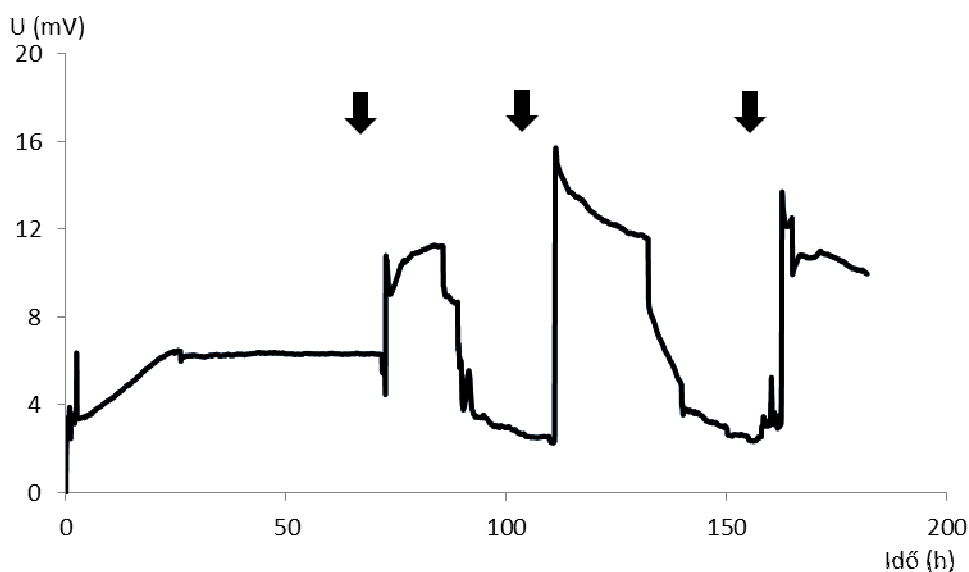
Az 5.1.1. táblázatban láthatóak a két különböző struktúrájú berendezés (Plexi 240/50 és Plexi 400/110) mérési eredményei, mely alapján kijelenthető, hogy az anód felületének növelése bizonyítottan teljesítménynövekedéssel jár, ennek további növelése azonban technikai korlátokba ütközik.

5.1.1. táblázat: A két különböző cella paraméterei

Cella típusa	$J \text{ (mA/m}^2\text{)}$	$P_a \text{ (mW/m}^2\text{)}$	$P_v \text{ (mW/m}^3\text{)}$	$E \text{ (mWh/m}^2\text{)}$
Plexi 240/50	100	0,5	10,5	37,5
Plexi 400/110	109	1,31	36	98

A rendszer jellemzését követően az inokulum adaptációja után szubsztrátot (glükózt) adagoltam a cellákba a jelölt időpontokban, s figyeltem a hatást. A 80 g/l glükóz tápoldat adagolása során a Plexi 240/50 típusú cellában mért feszültségértékek változásai láthatóak az

5.1.2. ábrán. A 35 órás mérési periódusok alatt kapott mérési adatokból számolt energia értékeket az 5.1.2. táblázatban összegeztem.



5.1.2. ábra: Glükóz tápoldat hatása a kezdeti mikrobiális rendszerre mikrobakonzorcium esetén (240 cm^3 cella)

További méréseket végeztem a glükóz mellett acetát szubsztráttal, illetve mindkét szubsztrát beadagolási koncentrációját változtatva. Ezen felül vizsgáltam még a hőmérséklet hatását, 24, 37 és 45 °C-ra temperálva a rendszereket. A kapott energiaértékeket az 5.1.2. táblázat szemlélteti.

5.1.2. táblázat: A különféle MÜC rendszerek energia értékei (mWh/m^2)

	$T_1=297 \text{ K (24 } ^\circ\text{C)}$	$T_2=310 \text{ K (37 } ^\circ\text{C)}$	$T_3=318 \text{ K (45 } ^\circ\text{C)}$
Glükóz (20 mg/l)	6	45	1
Glükóz (40 mg/l)	17,5	137	0,5
Glükóz (80 mg/l)	14	118	0,7
Acetát (20 mg/l)	2,8	25	0,2
Acetát (40 mg/l)	6,3	56,5	0,4
Acetát (80 mg/l)	4,5	50	0,3

Az eredmények tükrében megállapítottam, hogy a mikrobakonzorcium optimális hőmérséklettartománya a mezofil zóna, vagyis 32-37 °C. Szobahőmérsékleten üzemeltetett cellák esetében a leadott teljesítmény jelentősen, mintegy tizedére esik, ami bioelektrokémiai szempontból nem megfelelő. Emelt hőmérsékleti tartományban, a termofil zónában az exoelektrogén baktériumok visszafordíthatatlanul pusztulásnak indulnak. A kísérleti fázis

kémiai paramétere a tápanyagforrás volt, melyet (irodalmi adatokat követve) a glükóz illetve acetát különböző koncentrációjú oldatai képeznek. Mindkét esetben a nagyobb koncentrációjú tápoldatokkal értem el jobb eredményt, azonban tartós hatással nem kalkuláltam, hiszen a célom a két különböző típusú tápanyag közül az optimálisabb kiválasztása volt. Ennek megfelelően adagoltam kis mennyiségeket az üzemelési periódusok alatt. A teljesítményadatok alapján az optimális tápanyagnak a glükóz bizonyult, így a további kísérletsorozatok során a szénhidrátok csoportja kerül vizsgálat alá.

A mikrobiális üzemanyagcella működését tekintve megállapítottam, hogy a kísérleti munka folytatása mikrobakonzorciumot alkalmazva a 400 cm^3 hasznos cellatérfogattal és 110 cm^2 anódfelülettel rendelkező cellával történhet, melynél az optimális mezofil hőmérsékleti tartományban szénhidrát típusú tápoldatok vizsgálatának elvégzése célszerű.

5.1.2. Monokultúra alkalmazása

A *Geobacter sulfurreducens* törzs vizsgálata

Kutatómunkám következő szakaszában a mikrobiális üzemanyagcella működtetését egy, az irodalomban is gyakran használt exoelektrogén törzzsel kívántam megoldani. Munkám során a rendelkezésemre álló eszközök felhasználásával terveztem meg egy teljesen anaerob mérőrendszert.

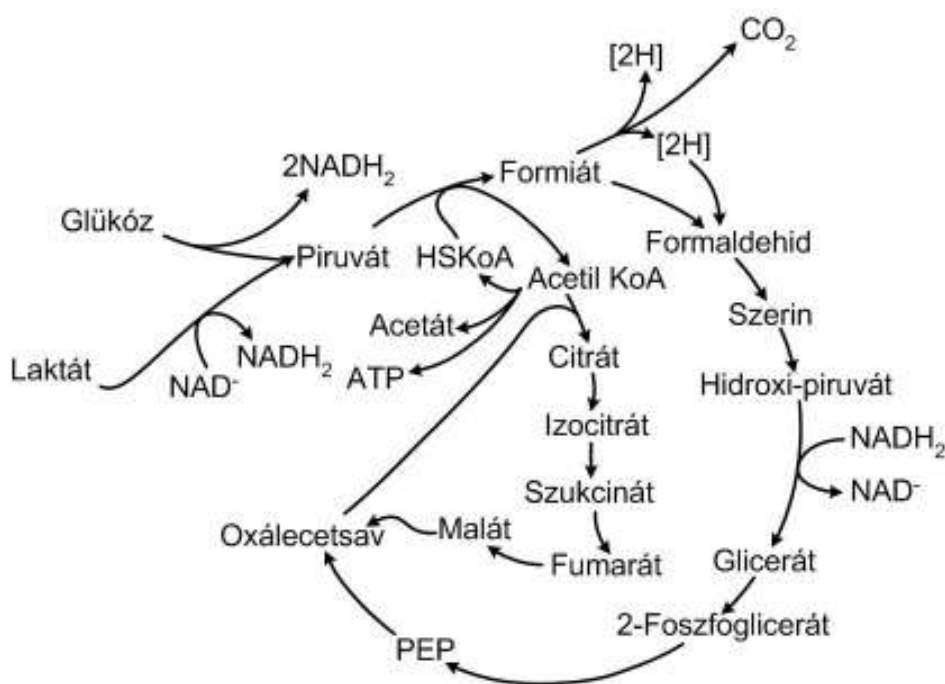
Első lépésként a feladatom volt, hogy a folyékony tápoldatban vásárolt élő baktériumkultúrát továbboltással fenntartsam. Ehhez a törzs specifikációjában meghatározott komponensekből a leírtak szerint összeállítottam egy anaerob tápközeget, melyben a mikroorganizmus életképesnek bizonyult. A folyamatokhoz alkalmazott 20 illetve 100 ml térfogatú laboratóriumi üvegeket egy szeptummal zártam le, hogy megakadályozzam az oxigén bejutását a tápközegebe. Ezt záráspróbákkal igazoltam, melyek keretein belül a szeptumon átszúrt tű segítségével nutritív tápoldatot juttattam az üvegbe. 24 órán keresztül megfelelő hőmérsékleten vizsgáltam a szedimentálódott baktériumok jelenlétét, azonban a folyamatot nem tapasztaltam. Majd minden esetben a csíracsökkenő lépésen átesett tápközeget egy steril injekciós fecskendővel adagoltam az üvegekbe. Ezek után steril szűrőn keresztül áramoltatott nitrogén gázzal átöblítettem az üveg belső térfogatát. Ezt követően steril fecskendővel a *Geobacter sulfurreducens* tartalmazó dúsítóból átoltottam a törzset. A sejttömeg-növelő lépést 48 óránként megismételtem, emelve közben a tápoldat mennyiségét. A különböző laboratóriumi üvegeket 37 °C-os termosztátban tartottam a baktérium növekedési szakaszában.

A megfelelő mértékben feldúsított baktérium kultúrával a steril üzemanyagcellát lamináris boxban csíramentes környezetben beoltottam. A hermetikusan lezárt anódtérben biztosítottam a mezofil hőmérséklettartományt és az anaerob körülményeket. A grafitcsövet anód felületén várt biofilm 72 órát követően sem alakult ki. 96 óra elteltével aerob baktériumok jelentek meg az anódtérben, melyből tisztán látszott, hogy a membrán nem képes olyan mértékben szeparálni a levegőztetett katódtértől a mikrobákat tartalmazó teret, hogy azok anaerob körülmények közti növekedése elindulhasson. Az alkalmazott törzs rendkívül érzékeny az oxigén, illetve egyéb baktériumok jelenlétére, így az aerob csírák elszaporodása meggátolta az exoelektrogén törzs fejlődését. A kísérlet többszöri megismétlése alapján kijelenthető, hogy a rendelkezésemre álló berendezések, laboratóriumi körülmények között vizsgálati célra a *Geobacter sulfurreducens* törzs nem alkalmas.

A *Shewanella putrefaciens* törzs vizsgálata

A kísérleti munka következő fázisában szintén egy, az irodalom által exoelektrogén törzsként meghatározott mikroorganizmust vizsgáltam. Alapvető különbség a korábban leírt *Geobacter sulfurreducens* szemben, hogy míg az egy szigorúan anaerob törzs, addig a *Shewanella putrefaciens* fakultatív anaerob, így kezelhetősége, illetve a rendszerhez történő adaptálása a munka során – várhatóan – jóval hatékonyabb. A különböző kísérleti rendszerekben történő alkalmazás szempontjából rendkívül fontos, hogy az általam biztosítható körülményeket milyen mértékben képes tolerálni a baktérium. Mivel a szakirodalom jóval kisebb mértékben foglalkozik e baktérium elektrontermelő képességével, ezért döntöttem részletes vizsgálata mellett.

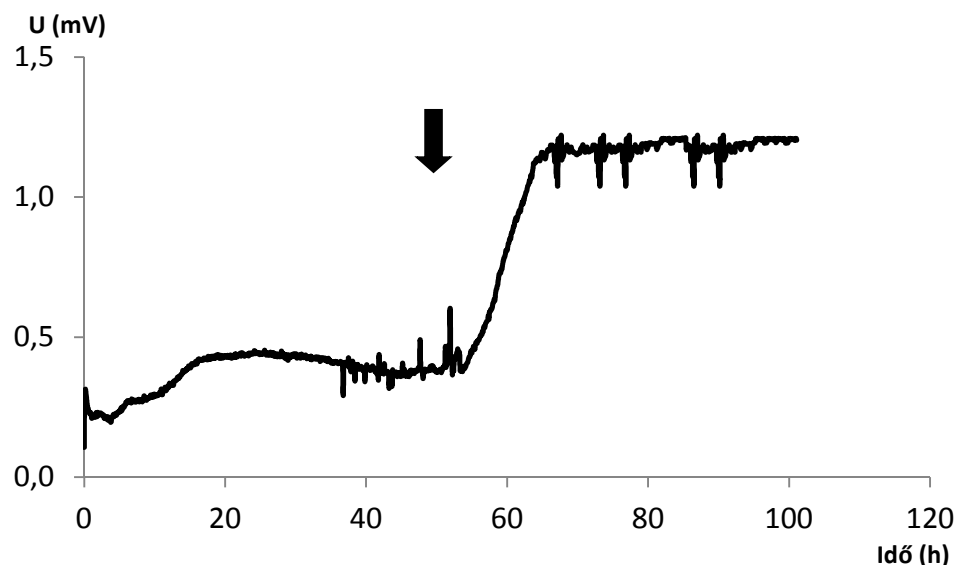
A kísérleti munka főbb irányvonalainak meghatározásához feldolgoztam a törzs legfontosabb biológiai paramétereit. Fontos tulajdonságai a metabolikus folyamatai, melyet az 5.1.3. ábrával szemléltetek (James H. Scott, 1994).



5.1.3. ábra: *Shewanella putrefaciens* metabolizmusa

A folyamatábrán látható, hogy hol vannak azok a NAD – NADH₂ átalakulási reakciók, melyek során a mikroorganizmus az extracelluláris térbe elektronokat és protonokat juttat. A szerves vegyületek lebontása, átalakítása több lépcsőben zajlik.

A monokultúrás rendszer tanulmányozása során kísérleti úton vizsgáltam a rendszer hőmérséklet függését. A vizsgálataim során a 90 cm³ cella térfogattal és 25 cm² anódfelülettel rendelkező üveg cellát alkalmaztam a baktériumkultúra könnyebb adaptálhatósága érdekében, illetve a mérések közti csíraszám csökkentő lépés hatékonysága miatt. Az 5.1.4. ábrán látható a hőmérséklet emelésének hatása a baktériumkultúra elektrontermelő kapacitására.



5.1.4. ábra: Hőmérséklet emelésének hatása a monokultúrás rendszerre

Az ábrán látható kiindulási szint a szobahőmérsékleten (25 °C) elért feszültségértéket mutatja. Ezután a rendszer hőmérsékletét megemeltem 32 °C-ra az üzemelési idő 50. órájában. A kísérlet során bizonyítani kívántam, hogy a baktérium törzs a vegetatív életfunkcióin kívül az elektrogén képességét is képes megbízhatóan fenntartani. A mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy közel háromszoros teljesítménynövekedés érhető el 7 °C-os hőmérséklet-emeléssel, mely nem egyenesen arányos a hőfokváltoztatásra fordított energia mértékével. Tehát a további kísérletek során a *Shewanella putrefaciens* exoelektrogén törzset mezofil hőmérséklettartományban és szénhidrát alapú szubsztrátokkal vizsgáltam.

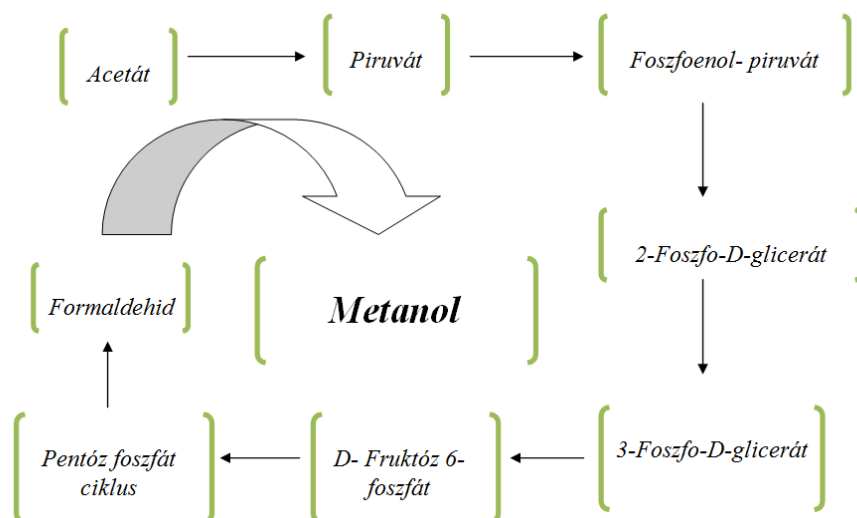
A diagram adatai azt is jól mutatják, hogy a mikrobakonzorciumos mérésekkel összehasonlítva itt jóval kisebb feszültség értékeket kaptam, még az optimális hőfokon is, tehát a monokultúrával elérhető energiatermelés számottevően kisebb, mint a multikultúrás rendszeré.

5.2. MÜC vs. DMFC

Az üzemanyagcellák egyik típusában a felhasznált üzemanyag a metanol. Kísérleti munkám során az egyik alapvető célom volt, hogy indirekt módon bizonyítsam: ezek a monokultúrák, illetve multikultúrák cellák nem metanolos üzemanyagcellák, a kísérleti berendezéseim működési mechanizmusának alapját a biológiai rendszer biztosítja.

5.2.1. Monokultúra

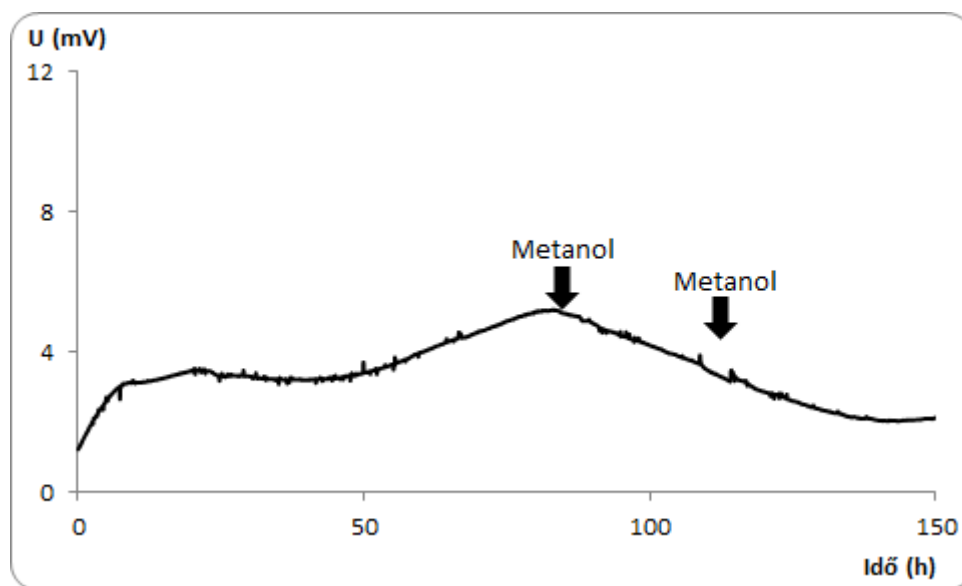
A *Shewanella putrefaciens* üzemeltetett mikrobiális üzemanyagcella esetében tisztázni kívántam tehát a metanol szerepét a bioelektromos folyamatokban. A baktériumtörzs metabolikus folyamatai révén bizonyos körülmények között képes acetát tápanyagból alkoholt, metanolt előállítani. Ezt a folyamatot ábrázolja az 5.2.1. ábra.



5.2.1. ábra: *Shewanella putrefaciens* metanol metabolizmusa

A folyamat során képződő metanol a folyadék fázisban összegyűlhet, és adott körülmények között a direkt metanolos üzemanyagcella (DMFC) „hajtóanyaga” lehet. A DMFC működési elve alapján a metanol katalizált kémiai folyamatok útján átalakul, szabad elektronok képződnek. Az elektronok a készülék anódterében a grafit elektródon keresztül áramlani kezdenek a külső áramkörön keresztül. A két üzemanyagcella (MÜC és DMFC) működési elve nagyon hasonló, ezért a MÜC rendszer részletes vizsgálata előtt összehasonlítottam a két üzemanyagcella viselkedését. Ezt adott koncentrációjú metanol oldat rendszerhez történő hozzáadagolásával végeztem. A kísérleteket a 90 cm³ térfogatú üvegcellában végeztem 35 °C-

on temperálva a rendszert. Az adatgyűjtő rendszer segítségével nyomon követtem a cella által leadott feszültségértékek változásait. Ez látható az 5.2.2. ábrán.

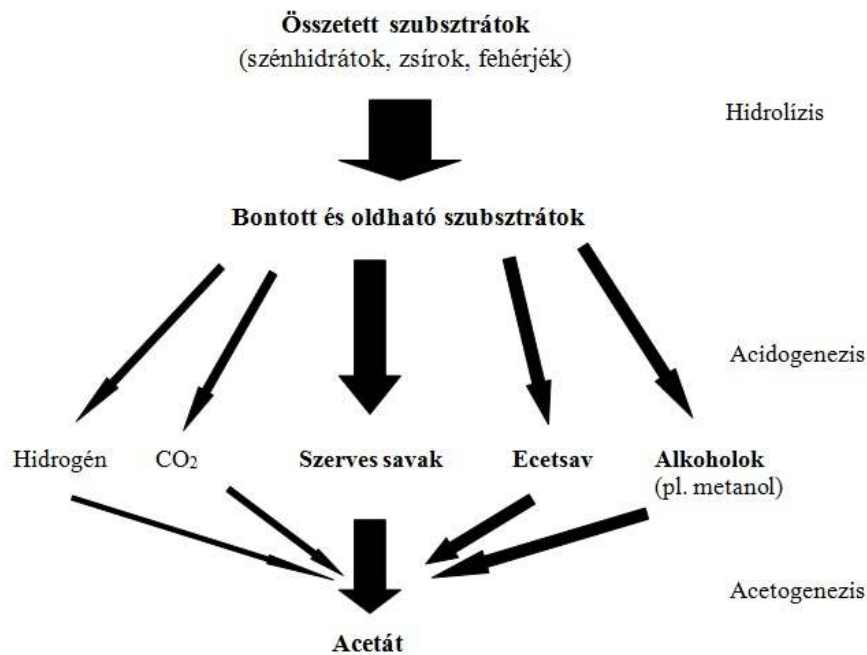


5.2.2. ábra: Metanol hozzáadásának hatása a rendszerre

Az anódtérbe injektált 1 g/l-es koncentrációjú metanol oldat hatására a cella standard 4 mV-os szintje változatlan maradt. Az előző kísérleti sorozatból ismert, hogy különböző tápanyagok (pl. glükóz, Na-formiát) hatására elektromos áram indul meg a két elektród között. Abban az esetben, ha a mikroba alkoholt termel a szubsztrátokból, és ennek hatására alakul ki az elektromos áram, akkor a rendszer a metanol hatására is hasonlóan viselkedik. Mivel a mérési periódus közel 150 órájában többszöri kemikália hozzáadásával sem változnak a működési paraméterek, kijelenthető, hogy a *Shewanella putrefaciens* beoltott üzemanyagcella működését tekintve mikrobiális üzemanyagcella.

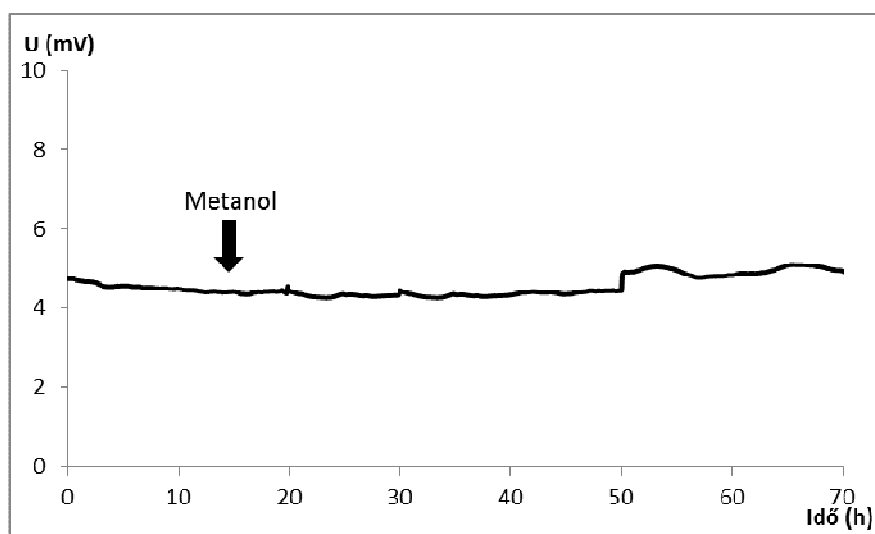
5.2.2. Mikrobakonzorcium

A kísérletsorozat fő célja, hogy tisztázza a metanol szerepét a mikrobakonzorciummal működtetett mikrobiális üzemanyagcellában. A mérések során elképzelhető volt, hogy a mikrobakonzorcium anaerob metabolikus folyamatai révén (5.2.3. ábra) a különböző alap tápanyagokból metanolt állít elő, ami üzemanyagként szolgálhat a DMFC-nél (Jung, 2012).



5.2.3. ábra: Anaerob iszap metabolikus folyamatai

Ebben az esetben is elméletileg feszültség emelkedés lenne tapasztalható a rendszerben, ha katalitikus úton a metanol lebomlik. Indirekt módon bizonyítható, hogy a kísérleti berendezés bioelektrokémiai úton állít elő elektronokat. Mérés során a feszültség értékek 5 mV, a teljesítménysűrűség értékek 1 mW/m² körül stabilizálódtak. Tápanyag hozzáadása (glükóz vagy acetát) során ezek a paraméterek emelkedést mutattak (teljesítménysűrűség 2,0 – 5,1 mW/m²). Az indirekt bizonyítás végett az egyik kísérleti periódusban előre meghatározott mennyiségű metanolt adagoltam tápanyagként a rendszerbe (5.2.4. ábra).



5.2.4. ábra: Metanol hozzáadásának hatása

Amint látható a diagramból, a metanolnak semmilyen hatása nem volt a cella elektrontermelő kapacitására, illetve a kémiai rendszerre sem. Az anódtérben nem zajlanak le katalizált kémiai reakciók, melyek során a metanol elektronokig bomlik. Vagyis indirekt módon bizonyítható, hogy a kísérleti berendezés anaerob mikrobakonzorciummal üzemeltetett mikrobiális üzemanyagcella.

A szakirodalomban található cikkek alapján a metanol szolgálhat tápanyagforrásként exoelektrogén baktériumtörzsek számára, illetve egyes törzsek esetében betölthet inhibíciós szerepet is. A kísérletsorozatból jól látszik, hogy az általam alkalmazott baktériumtörzsek számára egyik hatás sem érvényesült. A kísérletek során megállapítást nyert, hogy a mikroorganizmusok által termelt metanol sem eredményez feszültségemelkedést a MÜC-ban, vagyis az áramtermelés statisztikailag bizonyítottan egyéb úton indukálódik.

5.3. A szubsztrátok hatása a mikrobiális üzemanyagcellák működésére

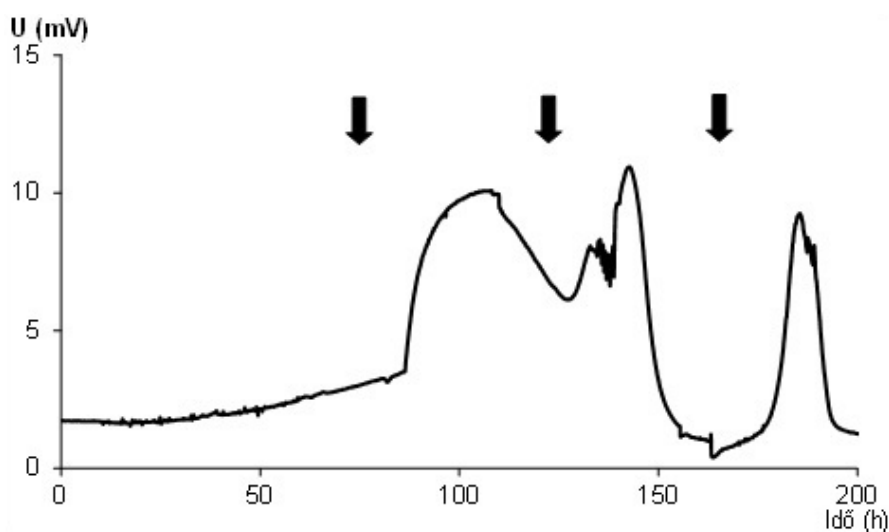
5.3.1. *Shewanella putrefaciens*

A kísérleti munka egyik felét a *Shewanella putrefaciens* exoelektrogén baktériumtörzzsel végzett kísérletek teszik ki. Ezeknél a vizsgálatokat egy speciálisan erre a célra kifejlesztett üveg alapú, 180 cm³ térfogatú (90-90 cm³ anód– illetve katódtér) berendezéssel végeztem, ahol az anód felülete 25 cm² volt. Fontos, hogy az üveg tulajdonságaiból adódóan megfelelően sterilizálható a cella, így csökkenthető a folyékony kultúra szennyeződésének valószínűsége. Protonszelektív membránként is Nafion membránt alkalmaztam a szükséges méretben.

Az első fázisban meghatároztam a törzs optimális tápanyagforrását, növekedési periódusát és hőmérsékletfüggését. Ezen előkísérletek után nyújtott működési időintervallumokban, különböző speciális szénhidrát alapú szubsztrátot felhasználva vizsgáltam a bioelektromos tevékenységet, és analitikai mérésekkel nyomon követtem a biokémiai folyamatokat.

➤ glükóz

Első lépésben a 180 cm³ össztérfogattal rendelkező üveg cellában 37 °C-on vizsgáltam a *Shewanella putrefaciens* baktérium energiatermelő képességét különböző koncentrációjú glükóz tápoldatok esetében. Az 5.3.1. ábrán látható időpontokban adagoltam a rendszeremhez a glükóz oldatokat, melynek az idő előrehaladtával fokozatosan növeltem a koncentrációját. Így az anódtérre számított tápanyag-koncentráció az első esetben 1,5 g/l volt, majd 2 g/l és az utolsó tápoldat koncentrációja 2,5 g/l volt.



5.3.1. ábra: Glükóz tápoldattal üzemeltetett monokultúrás MÜC

A szárazanyag tartalom és pH értékeket, a KOI értékeket, az elektromos paramétereket, s végül az energiakonverziós hatásokat az 5.3.1-4. táblázatokban összegeztem.

5.3.1. táblázat: Szárazanyag tartalom és pH értékek változása

Idő (h)	pH	sz.a. (g/dm ³)
1	7,9	6,6
80	7,5	2,1
125	7,6	1,8
170	7,1	2,8
200	5,2	4,9

5.3.2. táblázat: KOI érték csökkenése glükóz szubsztrát esetében

Idő (h)	KOI (mg/l)		KOI csökkenés (%)
	Tápanyag adagolás után	Időszak végén	
1-80	6650	3250	52
81-125	5850	2260	61
126-170	5210	2850	45
171-200	5600	2050	63

5.3.3. táblázat: Az elektromos paraméterek változása a mérési periódus során glükóz szubsztrát esetében

Idő (h)	J (mA/m ²)	P _a (mW/m ²)	P _v (mW/m ³)	E (mWh/m ²)
1-80	100	0,25	6,94	20
81-125	280	1,96	54,44	88,2
126-170	220	1,21	33,6	54,5
171-200	200	1	27,8	30
1-200				192,7

Az adatokból kitűnik, hogy a szárazanyag tartalom egy nagyságrenden belül változik a vizsgálat aktív szakaszában, míg a pH viszonylag állandó értéket mutat. A kezdeti időszakban tapasztalható szárazanyag mennyiségének csökkenéséből következtettem a biofilm kialakulására, a pH értékek stabilitásából pedig a biokémiai folyamatok lejátszódására

egészen az elektronok termelődéséig. A rendszer kimerülését (a feszültség értékek zuhanását) a pH csökkenése és a biofilm megszűnése jelzi, amelyet a nagyobb szárazanyag koncentráció mutat. A KOI értékek számottevő csökkenése azt bizonyítja, hogy MÜC rendszer – az elektromos energia termelésén túl – hatékonyan képes a szervesanyag tartalmat csökkenteni. A táblázatban látható hullámlás a bakteriális rendszer tulajdonságaiból adódik. A különböző koncentrációk hatására, illetve az idő előrehaladtával a kultúra nem képes szinten tartani a szervesanyag eltávolítási tulajdonságait, illetve az energiatermelő kapacitását.

Az elektromos paraméterek elérik, néhol meghaladják az irodalmi adatokat, bár azok többnyire más szubsztrátokra vonatkoznak. Az általunk kapott áramsűrűségi érték jóval magasabb, mint a glükózra leírt irodalmi adat: $0,01 \text{ mW/m}^2$ (Park, 2002).

5.3.4. táblázat: Energia-konverziós hatások a különböző elektrontermelő ciklusokban glükóz szubsztrát esetében

Idő (h)	KOI _{hasz} (g)	dG (J)	W (J)	EKH (%)
80	0,3	2549	0,18	0,01
45	0,32	2691	0,79	0,03
45	0,21	1769	0,49	0,03
30	0,23	2661	0,27	0,01

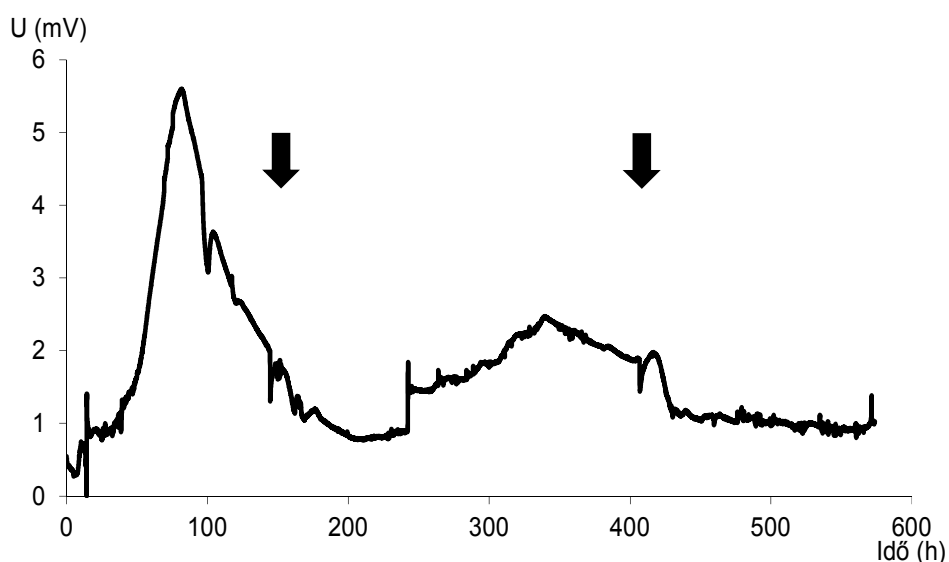
A MÜC energianyerési hatékonyságára jellemző energia-konverziós hatásfokot (EKH) a lebontott KOI energiatartalma és képződött elektromos áram aránya alapján számoltam (4.3.3. fejezet). A kapott EKH adatok meglehetősen kicsi értékeket mutatnak, de ez megfelel az irodalmi adatoknak (Park, 2002).

➤ **glükóz és nátrium-formiát**

Az összetettebb szubsztrátok (pl. szennyvíz) lebontásánál az 5.1.3. ábrán látható metabolizmus szerint a glükóz mellett formiát is képződik, ezért ebben a kísérletben e két tápanyaggal (glükóz és nátrium-formiát) végeztem mérést, hogy megvizsgáljam ezen szubsztrátok vegyes alkalmazásának hatásait ugyanazon baktériumpopuláció esetében. Az általam használt berendezés a 180 cm^3 össztérfogattal és 25 cm^2 anódfelülettel rendelkező üveg cella volt. Az 5.3.2. ábrán a hosszabb működési periódusban tapasztalt feszültségértékek változásait tüntettem fel. A nyilak a tápoldat hozzáadását jelölik.

Először 144. óránál történt 50 ml elvétel a folyadék térből, amelyet 50 ml glükóz és Na-formiát tartalmú oldattal pótoltam. Mindkét anyagból 0,5 – 0,5 g-ot oldottam fel desztillált

vízben, így az anódtérre vonatkoztatott tápanyagkomponens koncentrációja 2 g/l volt. A második esetben a 408. üzemi óránál vettem el 50 ml folyadékot, és 50 ml desztillált vízben oldottam fel 1 g glükózt, melyet betöltöttem az anódtérbe. A glükóz koncentráció 4 g/l volt ekkor az anódtérre nézve. Az 5.3.2. ábrán a tápanyagok adagolásainak hatásai jól kivehetők, melyből látszik, hogy a szénhidrát magas koncentrációjának egyértelműen negatív hatása van a rendszerre. Vegyes tápoldat esetében pedig az elvártnál kisebb mennyiségű áram termelődik.



5.3.2. ábra: Glükózzal és Na-formiáttal üzemeltetett monokultúrás MÜC

Az analitikai méréseket (szárazanyag tartalom, pH, KOI) minden mintavételkor elvégeztem. Ezen eredményeket mutatják az 5.3.5-6. táblázatok. A feszültség értékekből számolt paramétereket az 5.3.7-8. táblázatokban összegeztem. A biofilm kialakulását jól reprezentálják a mérési eredmények, amelyen látható, hogy az oldat szárazanyag tartalma csökken, miközben a leadott feszültségértékek növekedést mutatnak. A vegyes tápanyag adagolásával a kezdetben elért maximális elektromos teljesítmény már nem érhető el. A rendszer a mérési periódus utolsó harmadában lesavanyodott a karbonsavak mennyiségének növekedése miatt, vagyis a mikroorganizmusok elektrogén tulajdonságaikat elvesztették. Összességében a különböző vizsgálatok, mérések alapján a vegyes tápoldat nem bizonyult megfelelő szubsztrátnak.

5.3.5. táblázat: A szárazanyag tartalom és pH értékek változása

Idő (h)	pH	sz.a. (g/dm ³)
1	7,3	7,5
144	7,35	2,7
408	7,75	4
576	5,8	3,19

5.3.6. táblázat: KOI érték csökkenése vegyes glükóz és Na-formiát szubsztrát esetében

Idő (h)	KOI (mg/l)		KOI csökkenés (%)
	Tápanyag adagolás után	Időszak végén	
1-144	6475	1860	71
144-408	3450	2050	41
408-576	4120	3160	23

5.3.7. táblázat: Elektromos paraméterek változása a mérési periódus során vegyes glükóz és Na-formiát szubsztrát esetében

Idő (h)	J (mA/m ²)	P _a (mW/m ²)	P _v (mW/m ³)	E (mWh/m ²)
1-144	120	0,36	10	51,8
144-408	100	0,25	6,9	66
408-576	40	0,04	1,1	6,7
1-576				124,5

5.3.8. táblázat: Energia-konverziós hatásfok a különböző elektrontermelő ciklusokban vegyes glükóz és Na-formiát szubsztrát esetében

Idő (h)	KOI _{hasz} (g)	dG (J)	W (J)	EKH (%)
144	0,42	3460	0,47	0,01
264	0,13	1050	0,59	0,06
168	0,09	720	0,06	0,01

Az adatokból kitűnik, hogy a jóval hosszabb üzemeltetési idő ellenére kevesebb energiát sikerült generálni ebben a rendszerben, mint a tiszta glükóz alkalmazásánál. Az EKH értékek viszont hasonlóak.

➤ modell szennyvíz

A következő mérési ciklusban a *Shewanella putrefaciens* törzssel beoltott üzemanyagcellát közel 800 órán keresztül üzemeltettem. Ekkor tápanyagforrásként az 5.3.9. táblázatban bemutatott modell szennyvizet, illetve glükózt alkalmaztam. Működés során változtattam a tápoldat koncentrációját, melynek függvényében változott a cella elektromos hatékonysága (5.3.10. táblázat).

5.3.9. táblázat: Szacharóz tartalmú modell szennyvíz összetétele

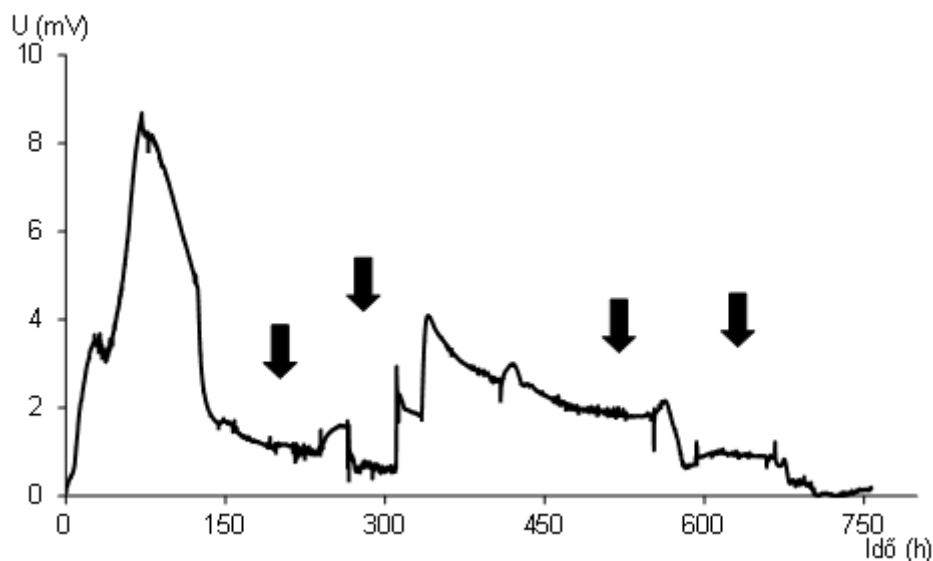
Összetevők	Mennyiség
Szacharóz	0,6 g
NH ₄ CO ₃	0,031 g
KH ₂ PO ₄	0,0130 g
Ca(OH) ₂	0,1674 g
Deszt. víz	100 ml

5.3.10. táblázat: Tápanyagforrások és koncentrációjuk különböző időpontokban

IDŐ (h)	GLÜKÓZ (g)	MODELL SZENNYVÍZ (ml)
0	0	0
210	0	40
300	0	50
520	0,5	50
640	0,56	100

Az 5.3.3. ábrán látható cella által leadott feszültségadatokon jól látszik, hogy a növekedési periódusban elektrokémiaailag a legaktívabb a mikroorganizmus. Ezt az előző mérések is bizonyítják. A ciklus során folyamatosan növeltem a szénhidrát koncentrációt a rendszerben a már említett két különböző tápoldattal. Meghatározott időközönként rátápláltam a rendszerre adott mennyiségű modell szennyvizet, illetve kevertem hozzá adott tömegű glükózt

tápanyagot. Így a rendszer egy diszacharidból és egy monoszacharidból álló kevert tápoldatot hasznosított. Ezt mutatja az 5.3.3. ábra, ahol a feszültségértékek láthatóak a működési idő függvényében.



5.3.3. ábra: Monokultúrával beoltott MÜC által leadott feszültségértékek modell szennyvíz tápanyag esetén

Az adatokból jól látszik, hogy a baktériumtörzs különböző mértékben érzékeny a tápkomponens koncentrációjának változására. A kezdeti alacsony szénhidrát koncentrációt növelve 1 g/l-es koncentrációnál értem el a mérési periódus legmagasabb feszültségértékét. Az eddigi méréseknek megfelelően ebben az esetben is van egy optimum, ahol a mikroorganizmus képes elektromosságot előállítani. A mérési ciklus második felében tovább növeltem a tápanyag adagolást, az utolsó két mintavételkor a modell szennyvíz mellett előre meghatározott mennyiségű glükózt is adtam a rendszerbe, ezzel növelve a cukrok koncentrációját. A glükóz tápoldat az egyik legkönnyebben hasznosuló szubsztrát típus a mikroorganizmus (*Sh. putrefaciens*) számára, ezért választottam kísérleti anyagnak. Jól látható, hogy a megváltoztatott körülmények miatt inhibíció lépett fel a rendszerben. Az optimális szénhidrát koncentrációt átlépve ez az exoelektrogén törzs nem képes feszültséget leadni, a baktériumok fokozatosan elhalnak a rendszerben. Az analitikai mérések is bizonyítják, hogy a mérés utolsó harmadában a mikrobák az anód felületéről fokozatosan az oldat fázisba kerülnek, és a pusztulásukkal folyamatosan savanyodik le a rendszer, s egyre kevesebb KOI lebontására képes. Ezeket az állításokat támasztják alá az 5.3.11-12. táblázatok adatai.

5.3.11. táblázat: Szárazanyag és pH értékek változása a minták esetében

Idő (h)	pH	Szárazanyag (g/dm ³)
1	7,75	5,9
210	7,25	1,6
300	7	1,7
520	7,05	1,8
640	6,5	2,2
760	5,5	3,6

5.3.12. táblázat: KOI érték csökkenése modell szennyvíz esetében

Idő (h)	KOI (mg/l)		KOI csökkenés (%)
	Tápanyag adagolás után	Időszak végén	
1-210	6265	1355	78
210-300	2629	1225	53
300-520	2845	1025	64
520-640	4500	3275	27
640-760	9724	8600	12

A KOI értékek csökkenéséből is jól kivehető, hogy a rendszer által termelt elektromosság összefüggésben van a szerves anyag csökkenéssel. A tendencia nem arányosítható, hiszen nem minden esetben fordítódik áramteremlésre a szerves anyag. Minél hatékonyabb a szerves anyag lebontás, annál több elektron szabadul fel megfelelő körülmények között.

5.3.13. táblázat: Elektromos paraméterek változása a mérési periódus során modell szennyvíz tápoldat esetén

Idő (h)	J (mA/m ²)	P _a (mW/m ²)	P _v (mW/m ³)	E (mWh/m ²)
1-210	160	0,64	17,78	134,4
210-300	44	0,05	1,34	4,4
300-520	140	0,49	13,61	107,8
520-640	72	0,13	3,6	15,6
640-760	20	0,01	0,28	1,2
1-760				263,4

Az 5.3.13-14. táblázatok a kiszámított elektromos paramétereket és EKH értékeket mutatják.

5.3.14. táblázat: Energia-konverziós hatások a különböző elektrontermelő ciklusokban
modell szennyvíz esetén

Idő (h)	KOI _{hasz} (g)	dG (J)	W (J)	EKH (%)
210	0,44	3681	1,21	0,03
90	0,13	1052	0,04	0
220	0,16	1364	0,97	0,07
120	0,11	918	0,14	0,02
120	0,10	843	0,01	0

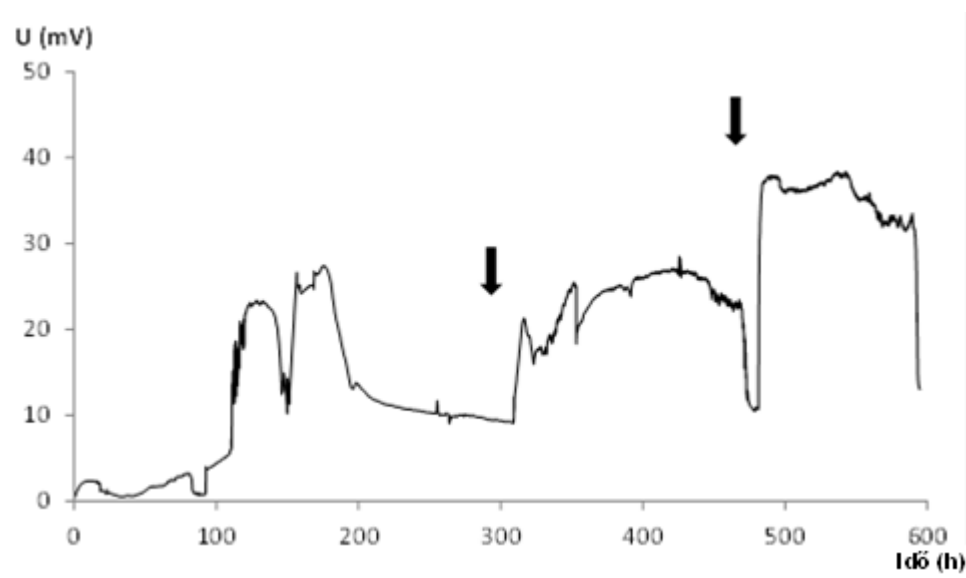
Látszik, hogy a tisztán glükózt alkalmazó méréshez képest itt is gyengébb teljesítményt értem el. A felhasznált szerves anyagból számított Gibbs féle szabadenergia (dG) értékeket alkalmazva a rendszer jellemzésére szolgáló EKH nagyságrendileg ebben az esetben is megegyezik.

5.3.2. Mikrobakonzorcium

Az előzetes vizsgálatok után, melyek a mikrobakonzorcium alapvető tulajdonságainak meghatározására irányultak, nyújtott működési időtartamban vizsgáltam a speciális szénhidrát alapú szubsztrátokat. A mikrobakonzorciumot minden esetben a pálhalmi biogáz üzem fermentorából származó anaerob beoltó iszappal biztosítottam. Ezen kísérleteket 800 cm³ össztérfogatú plexi cellában hajtottam végre, a 400 cm³ térfogatú anódtérben 110 cm² felületű grafit-szövetet alkalmazva elektródként. Az áramkörbe épített ellenállás 10 Ω volt.

➤ glükóz

Első mérésem során glükóz monoszacharidot használtam fel tápanyagként a bioelektromos rendszerben. A mérési periódus első szakasza a mért adatok alapján a növekedési időszak, mely alatt nem adtam a rendszerbe kiegészítő tápanyagot, a mikroorganizmusok kizárólag az oldatban jelenlévő különböző tápanyagokat használták fel a sejttömeg növelésére. Az első 80 órában kizárólag a mikrobák adaptálódása történt, majd ezt követően a baktériumkonzorcium már kis mértékben termelt elektromos áramot a rendelkezésére álló forrásokat felhasználva. Ez jól látszik az 5.3.4. ábrán bemutatott feszültség adatokból. Ebben megközelítőleg 70 órás időintervallumban a maximálisan leadott feszültség 27 mV volt, ami átszámítva 6,145 mW/m² teljesítménysűrűséget jelent. A 180. órát követően a rendelkezésre álló tápanyag folyamatosan csökkent, a rendszer teljesítménye pedig egy alacsonyabb szinten stagnálni kezdett. Ebben az állapotban még 75-80 órát képes működni (korábbi mérési eredmények) a cella, mielőtt a biológiai aktivitás teljesen megszűnne. Ezért a stagnáló időszakban (300 h) az előre meghatározott koncentrációjú glükóz oldatot (5 g/l anódtér térfogatára nézve) rátápláltuk a rendszerre. A tápoldat feladása során fölösiszapot nem vettem el, ugyanis 60 ml vizes oldat elvétele történt, amit a meghatározott glükóz mennyiséggel vissza is juttattunk a cellába. Ahogyan az 5.3.4. ábrán látszik, a tápanyag hatására a mikroorganizmusok elektrontermelő képessége azonnal megugrott, és folyamatos növekedésnek indult. A baktériumok mintegy 180 órán keresztül megközelítőleg képesek voltak 26 mV feszültség leadására, ami megegyezik a növekedési fázisban mért adatokkal. Az újabb csökkenést tapasztalva ismételt glükóz tápoldat feladása történt a már bemutatott módon. Ebben az esetben a glükóz mennyisége (2,5 g/l az anód térfogatára nézve) változott, amire a MÜC szintén pozitív változást produkált. A feszültségértékek maximuma 38 mV-os értéknél tovább nem növekedett, vagyis a maximális teljesítmény, amire a rendszer képes volt, 13,13 mW/m². A teljesítmény zuhanása ebben az esetben 130 óra elteltével mutatkozott.



5.3.4. ábra: Mikrobakonzorciummal üzemeltetett MÜC feszültségértékeinek változása glükóz tápanyag adagolása esetén

Korábbi méréseim során meghatároztam bizonyos monoszacharid koncentrációtartományt, melyen belül üzemeltethető a rendszer. Ebben az esetben a tartományon belül is különbséget tettem, és megállapítottam, hogy a kisebb glükóz koncentráció (2,5 g/l az anódtérre nézve) esetében nő a mikrobák produktivitása.

Az 5.3.15. és 5.3.16. táblázatok mutatják a MÜC-ből vett minták KOI, szárazanyag és pH változásait.

5.3.15. táblázat: KOI érték csökkenése glükóz szubsztrát esetében

Idő (h)	KOI (mg/l)		KOI csökkenés (%)
	Tápanyag adagolás után	Időszak végén	
1-300	8750	4080	53
300-470	7144	3125	57
470-600	4964	1200	76

Az anaerob iszap a szennyvizekhez képest kisebb KOI értékkel rendelkezik, de még így is csökkenteni kell azt, hogy a továbbiakban felhasználható legyen. A mérések alátámasztják, hogy miközben a mikroorganizmusok elektromos áramot indukálnak, a szerves anyag lebontásuk révén jelentősen csökkentik a folyadék KOI tartalmát. Megállapíthatjuk, hogy minél nagyobb fokú az energiatermelés, annál nagyobb mértékű a rendszer KOI eltávolítása. Ez jól kivehető az 5.3.15. táblázatból.

A bioelektrokémiai folyamatok indirekt nyomon követésére használt szárazanyag és pH mérések eredményeit az 5.3.16. táblázatban tüntettem fel.

5.3.16. táblázat: A szárazanyag tartalom és pH értékek változása

Idő (h)	pH	Szárazanyag (g/dm ³)
1	7,4	7,8
300	7,0	5,4
470	7,2	3,4

Az eredmények jól mutatják, hogy az üzemelési periódusban a mikrobák fokozatosan tapadnak meg az anód felületén, azon biofilmet létrehozva. Az elektrontermelő kapacitásuk egészen a mérési periódus végéig megmarad, erre lehet következtetni a pH értékek stagnálásából. A biológiai rendszer elhalása során ugyanis megnő a szerves savak koncentrációja a folyadékban, mely jelentős mértékben tolja el az anódtér pH-ját a savas tartomány felé. Ekkor nő a folyadék szárazanyag tartalma is, hiszen az elhalt exoelektrogén baktériumok nem képesek tovább az anód felületére tapadni, visszakerülnek a folyadékfázisba, és növelik a fölös iszap mennyiségét. A mérés leállításakor vett minták esetében mindkét esetben az előbb leírtakat tapasztaltam (pH: 4,5, szárazanyag: 5,6 g/dm³).

Az elektrokémiai rendszer teljesítményére vonatkozó számolt paraméterek, illetve a működésre jellemző EKH értékeket az 5.3.17. és az 5.3.18. táblázatokban gyűjtöttem össze.

5.3.17. táblázat: Elektromos paraméterek változása a mérési periódus során glükóz tápoldat esetén

Idő (h)	J (mA/m ²)	P _a (mW/m ²)	P _v (mW/m ³)	E (mWh/m ²)
1-300	109	1,3	36	393
300-470	218,2	5,2	144	890
470-600	318,2	11,2	306	1448
1-600				2731

5.3.18. táblázat: Energia-konverziós hatások a különböző elektrontermelő ciklusokban glükóz tápoldat esetén

Idő (h)	KOI _{hasz} (g)	dG (kJ)	W (kJ)	EKH (%)
300	1,87	15,55	0,02	0,1
170	1,61	13,38	0,04	0,26
130	1,51	12,53	0,06	0,46

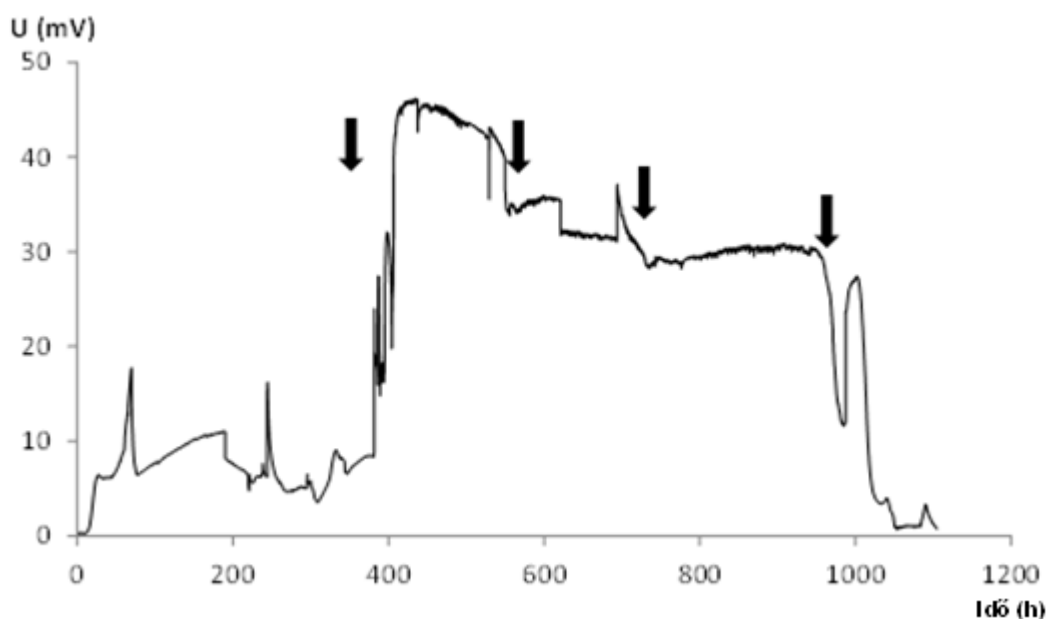
A táblázatokban szereplő adatokból is jól látszik, hogy a két különböző glükóz koncentrációjú oldat közül a kevesebb monoszacharidot tartalmazó oldat hatására nyerhetünk több energiát (1448 mW/m^2). Ez több mint 1,5-szer nagyobb, mint a nagyobb koncentráció esetén mért érték. Az energia átalakítás 0,46 %-a az eddig vizsgált hasonló rendszerekénél is nagyobb (Lee, 2007). Így megállapítható, hogy monoszacharidok vizsgálata során a glükóz, mint tápanyagforrás alkalmas lehet szakaszos, vagy félfolyamatos rendszerű mikrobiális üzemanyagcellák működtetésére.

➤ **xilóz**

A glükóz, mint szubsztrát alkalmazása gazdasági szempontból nem ideális, mindenképpen valamilyen olcsóbb melléktermék vagy hulladék (szennyvíz) felhasználása tűnik célszerűnek. A melléktermékként képződő lignocellulóz tartalmú biomassza-félék glükóz tartalmát fermentációra könnyen fel lehet használni, azonban a hemicellulózokból származó xilóz hasznosítása nehezebb. Ezért ebben a kísérletben a xilóz alkalmazhatóságát vizsgáltam meg a MÜC-ben.

A mikrobakonzorciummal végzett kísérletek során az üzemeltetési periódus kitolása, és a cella feszültségértékeinek növelése is célunk volt. A rendszerhez különböző koncentrációkban adagoltam xilózt. A feszültségre gyakorolt hatásokat az 5.3.5.-ös ábra mutatja.

Az üzemanyagcella növekedési periódusa ebben az esetben is 300 óra volt. A fentiekben bemutatott folyamatok ebben az esetben is hasonlóan zajlottak le, annyi különbséggel, hogy a leadott feszültségértékek nagyobb fluktuációt mutattak. Ez azonban egy biológiai rendszernél teljesen megszokott, és elfogadható különbség. A korábbi mérés tapasztalatai alapján ennél a munkánál is 300 óra üzemidő elteltével adtam hozzá az első tápanyag adagot a baktérium közösséghez. A rendszerre történő tápanyagfeladás során 100 ml folyadékot vettem el a cellából, amiből 10 ml-t külön analitikai mérés céljából félretettem. A maradék térfogatban az előre kiszámolt xilóz mennyiséget (1,2 g) oldottam fel, majd visszatápláltam a cellába. Az anódtérre viszonyított tápanyag koncentráció így 3 g/l volt, melyet a mikroorganizmusok azonnal fel is használtak. Rövid feldolgozási időszak után (15-20 h) a MÜC által leadott feszültség elérte a 47 mV-os értéket, ami jól látszódik az 5.3.5. ábrán.



5.3.5. ábra: Mikrobakonzorciummal üzemeltetett MÜC feszültségértékeinek változása xilóz tápanyag adagolása esetén

A maximális érték elérése után a rövid stagnáló periódust egy lassan csökkenő követte, amiben a feszültség értéke 40 mV feletti volt. A berendezés megközelítőleg 200 órán keresztül tartotta a lassan csökkenő tendenciát, azonban az üzemidő 550. órájában az értékek hirtelen zuhanásnak indultak. Ekkor került betáplálásra a 2. tápoldat. Valószínűsíthető, hogy a felhalmozott metabolikus melléktermékeknek is köszönhetően a második rátáplálást (2,5 g/l xilóz az anódtérre nézve) követő időszakban lassú intenzitásnövekedés illetve stagnálás volt megfigyelhető. Azonban még így is 35 mV érték felett teljesített a MÜC. A harmadik rátáplálás a 720. órát követően valósult meg, aminek a xilóz koncentrációja 3 g/l volt. A hirtelen bekövetkezett teljesítménycsökkenés alatt beadott tápanyagok hatására ismételt megállt a csökkenés. Hasonlóan az előző esetekhez a xilóz miatt a cella mintegy 200 órán keresztül képes volt szinten tartani, sőt kisebb mértékben növelni a teljesítményt. Ezután a legdrasztikusabb és leggyorsabb, hirtelen bekövetkezett feszültségesés az üzemidő 950. órájában történt. A cella által leadott feszültség egy nap alatt több mint a felére csökkent. Az üzemidő ekkor már jócskán meghaladta a kitűzött célt, de a 970. órában a hirtelen csökkenés miatt még egy adag tápanyagoldatot adtam hozzá a rendszerhez. A xilóz 2,85 g/l koncentrációban volt jelen az anód cellában. Hatására a feszültségértékek drasztikus emelkedésnek indultak, a kiindulási 10 mV-os értékről egészen a 26 mV-os szintre emelkedtek. Azonban az előző esetekhez képest, valószínűleg a felhalmozódott fölösiszap miatt is, a rendszer rendkívül hamar elvesztette potenciálját. Végül több mint 1100 órás üzemidőt átlépve teljesen elhaltak a mikrobák, a mérést pedig leállítottam.

A különböző analitikai mérések adatai (5.3.19-20. táblázatok) a xilózzal üzemeltetett mikrobiális üzemanyagcella esetében is jól mutatják a bioelektrokémiai folyamatokat. A KOI értékek csökkenése minden esetben meghaladja az 50 %-ot, mely jelentős eredménynek mondható. A konkrét mérési eredmények az 5.3.19.-as táblázatban találhatóak. Mind a minták szárazanyag tartalma, mind a pH értékek jól demonstrálják, hogy a mikrobák a mérési periódus elején megtapadtak az anódon, és aktívan dolgozták fel a kapott xilózt. Nagymértékű sejtpusztulás nem tapasztalható, hiszen a közel semleges pH szinte a mérés végéig kitartott. A kísérlet végén az anódtérből vett minták ugyanazt a sejtelhalást mutatták, mint a glükóz tápoldattal üzemeltetett cella esetében. Vagyis a pH 4,5-re csökkent, a folyadéktérből vett minta szárazanyagtartalma 7,5 g/dm³-re változott, ami egyértelműen az exoelektrogén baktériumok pusztulására utal.

5.3.19. táblázat: KOI érték csökkenése xilóz szubsztrát esetében

Idő (h)	KOI (mg/l)		KOI csökkenés (%)
	Tápanyag adagolás után	Időszak vége	
1-380	7500	3180	58
380-580	7675	2125	72
580-720	6620	3256	51
720-980	7750	3262	58

5.3.20. táblázat: A szárazanyag tartalom és pH értékek változása xilóz tápoldat esetén

Idő (h)	pH	Szárazanyag (g/dm ³)
1	7,4	8,4
380	6,9	3,8
580	7,0	3,4
720	7,1	2,6
980	6,5	2,4

A cella által végzett elektromos áramtermelő kapacitást jellemző elektromos paramétereket az 5.3.21. és az 5.3.22. táblázatban foglaltam össze.

5.3.21. táblázat: Elektromos paraméterek változása a mérési periódus során xilóz tápoldat esetén

Idő (h)	J (mA/m ²)	P _a (mW/m ²)	P _v (mW/m ³)	E (mWh/m ²)
1-380	109	1,3	36	498
380-580	400	17,6	484	3520
580-720	318,2	11,1	306	1560
720-980	272,7	8,2	225	2127
980-1100	91	0,9	25	110
1-1100				7815

5.3.22. táblázat: Energia-konverziós hatások a különböző elektrontermelő ciklusokban xilóz tápoldat esetén

Idő (h)	KOI _{hasz} (g)	dG (kJ)	W (kJ)	EKH (%)
380	1,73	14,38	0,02	0,14
200	2,22	18,47	0,14	0,75
140	1,35	11,2	0,06	0,55
260	1,8	15	0,08	0,56

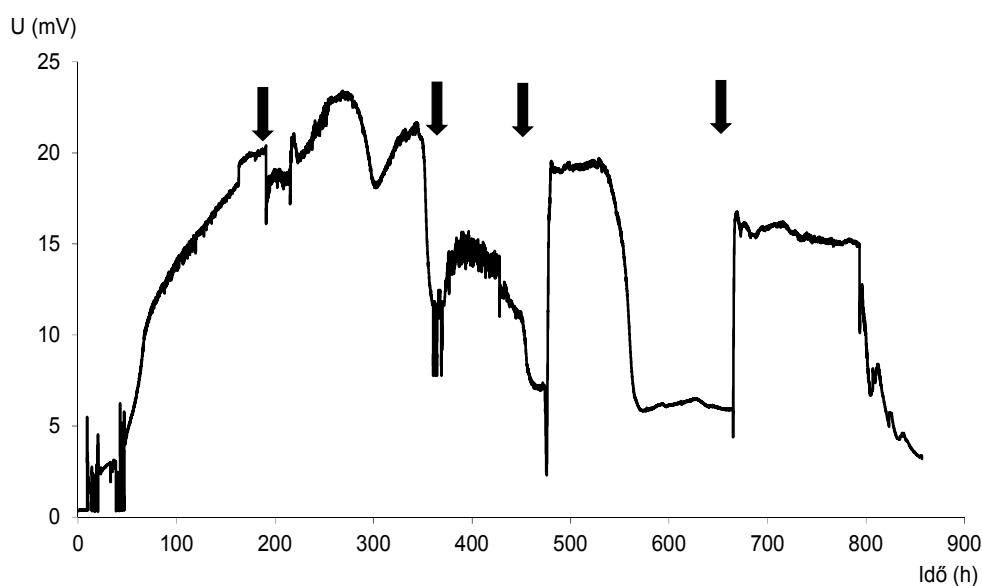
Kiemelendő a paraméterek közül, hogy a xilóz, mint lehetséges tápanyag használatával a mérési periódusok különböző pontjain az energia-konverziós hatások, illetve a cella által termelt összes energia is meghaladja az eddigi irodalmi adatokat (Huang, 2008, Lee, 2007). A különböző xilóz koncentrációk közül a mérések alátámasztják, hogy a 3 g/l tápanyag-koncentráció közelíti leginkább a cella optimumát adott körülmények között (EKH 0,75 %, E 3520 mWh/m²). Kijelenthető továbbá, hogy xilóz tápanyaggal üzemeltetett mikrobiális üzemanyagcella működési periódusa, fölösiszap elvétel nélkül, jelentősen megemelkedett. Továbbá megállapítható, hogy az általam vizsgált mikrobakonzorciumban található egysejtű élőlények számára a xilóz kedvezőbb tápanyagforrásnak tűnik, mint a glükóz.

➤ modell szennyvíz

Következő lépcsőben az anaerob iszappal beoltott cella elektromos aktivitását egy, az irodalmi adatok tapasztalatai alapján meghatározott szacharóz tartalmú modell szennyvíz beadagolásával biztosítottam, melynek összetételét az 5.3.9. táblázatban foglaltam össze.

A 0,6 %-ban szénhidrátból álló szennyvíz tartalmaz továbbá még egyéb szerves szennyező elemeket, melyek alapvetően a cukorgyártás technológiai folyamatai révén kerülhetnek a tisztítandó vízbe. A kísérlet megfelelő alapként szolgálhat, hogy a tápanyagforrás vizsgálaton kívül az ipari melléktermékek milyen gátló hatást érvényesítenek a mikrobiális rendszerre.

Ezen vizsgálatokhoz a rendszer növekedési fázisát követően minden esetben 100 ml friss szubsztrát adagolását végeztem el. Így biztosítottam a mérési periódus ideje alatt a folyamatos tápanyagbevitelt, mellyel 1,5 g/l szacharóz koncentrációt alakítottam ki. A cella reakciói az 5.3.6. ábrán láthatóak.



5.3.6. ábra: Modell szennyvíz hatása a mikrobakonzorcium elektrontermelésére

A berendezés kiindulási fázisában jól látható a mikroorganizmusok növekedésének exponenciális szakasza, mely az 50. üzemórától indulva egészen 192. óráig tart. Az eddigi kísérletek alapján megállapított közel 300 órás növekedési periódust ebben az esetben a 192. órában tápanyag adagolással megtámogattam, kissé kinyújtandó a kezdeti fázist, hiszen az előzőekben tapasztalt legmagasabb energiatermelési szakasz ezen időszakra tehető. A vizsgálatok alapján a 100 ml tápoldat hatására az eddigiekhez képest plusz 50 órával sikerült elnyújtani a kezdeti szakaszt. Emellett a cella által leadott teljesítmény közel 50 %-val

növekedett az említett időszakban. Így sikerült többlet energiát termelnie a rendszernek. A 336. üzemóránál adagoltam a következő modell szennyvíz adagot, melynek eredményeként a vártnál kisebb hatást regisztráltam. A berendezés az eddig termelt villamos energia mintegy 30 %-át állította elő. A további vizsgálatok alapján megállapítható, hogy számunkra ismeretlen gátló mechanizmus volt hatással a mikrobakonzorciumra, hiszen a további tápanyag adagolások hatására, melyek ugyanazon időkeretek között történtek, a rendszer elektromos áram termelő kapacitása átlagosnak adódott. A 100 ml tápoldattal bevitt 0,6 g szacharóz tápanyagot a mikrobák átlagosan 150 óra alatt dolgozták fel. Ezen időszakban az elektromos teljesítmény a kiindulási exponenciális szakaszhoz közelített, vagy kismértékben meg is haladta. A folyamatok nyomon követéséhez ebben az esetben is végzett analitikai mérések, melyek eredményei az 5.3.23. és 5.3.24. táblázatokban láthatóak, alátámasztják a számítógépes rendszer által gyűjtött adatokat.

5.3.23. táblázat: KOI értékek változása modell szennyvíz esetében

Idő (h)	KOI (mg/l)		KOI csökkenés (%)
	Tápanyag adagolás után	Időszak végén	
1-192	19800	4900	75
192-336	7150	2775	61
336-480	5025	3075	39
480-650	5325	1810	66
650-880	4060	1250	69

A KOI csökkenése az anódtérben korrelál a cella által leadott feszültségértékek növekedésével. A kémiai oxigénigény értékek nyomonkövetésekor figyelembe kell venni, hogy minden tápoldat injektálás a rendszer anódtérének KOI terhelését 9000 mg/l-rel növeli.

5.3.24. táblázat: A szárazanyag tartalom és pH értékek változása modell szennyvíz tápoldat esetén

Idő (h)	pH	Szárazanyag (g/dm ³)
1	6,7	35,9
192	8,25	3,9
336	7,65	1,9
480	7,55	1,6
650	7,05	1,1
880	4,45	0,9

A baktériumkultúrák a működési fázis utolsó szakaszában a 150 órás időszakot követően, mely alatt a tápanyagot energiatermelésre használták, lassú degradálódásnak indultak, melyet jól mutat a rendszer savanyodása is. Az üzemidő 800. órájától indulva gyors sejtelhalás tapasztalható, melynek következtében a cella működése leállt.

Az 5.3.25. és 5.3.26. táblázatokban láthatóak az elektrontermelő rendszer jellemzésére szolgáló elektromos paraméterek, melyeket a 4. fejezetben összefoglalt elvek alapján számítottam ki. Az EKH értékek alacsonyabbaknak adódtak, mint a glükóz vagy xilóz szubsztrát esetén.

5.3.25. táblázat: Elektromos paraméterek változása a mérési periódus során modell szennyvíz tápoldat esetén

Idő (h)	J (mA/m ²)	P _a (mW/m ²)	P _v (mW/m ³)	E (mWh/m ²)
1-192	109,1	1,31	36	251
192-336	200	4,4	121	634
336-480	127,3	1,8	49	257
480-650	118,2	1,55	42,25	261
650-880	118,2	1,55	42,25	354
1-880				1757

5.3.26. táblázat: Energia-konverziós hatások a különböző elektrontermelő ciklusokban modell szennyvíz esetén

Idő (h)	KOI _{hasz} (g)	dG (kJ)	W (kJ)	EKH (%)
192	5,96	49,6	0,01	0,02
144	1,75	14,56	0,03	0,17
144	0,78	6,5	0,01	0,16
170	1,41	11,7	0,01	0,09
230	1,12	9,35	0,01	0,15

Az eredmények alapján kijelenthető, hogy az általam mesterségesen előállított cukoripari modellszennyvíz alkalmas energiatermelő folyamatok támogatására. A gátló mechanizmusok egzakt vizsgálatához további mérésekre van szükség, a szervesetlen összetevők ilyen koncentrációban lévő jelenléte nem akadályozza az energiatermelést. Bizonyítást nyert, hogy a kezdeti fázisban, vagyis a friss mikrobakonzorciumot tartalmazó rendszerben a tápoldat hozzáadással jobb eredmény érhető el, mint egy idősebb kultúra esetén. Ez megfelelő kiindulási alap lehet a folyamatos üzemeltetésű mikrobiális üzemanyagcellák vizsgálatához.

5.3.3. Exoelektrogén baktériumok meghatározása anaerob iszapból

A biogáz üzemi anaerob iszap biológiai világát tekintve rendkívül sokszínű, nagyon sok baktériumtörzs megtalálható benne, melyek mindegyike külön profillal rendelkezik (metanogének, exoelektrogének, patogének stb.). Ez a baktérium populáció a MÜC-ben az adaptálódási folyamat során megváltozik (ld. 2.2.5. alfejezet), s e változást kívántuk nyomonkövetni. A Szegedi Tudományegyetemen elvégzett DNS alapú izolációs kísérletek eredménye az 5.3.27. táblázatban találhatóak. A vizsgálatok a kiindulási mikrobakultúra és az üzemelés végső állapotában az anódon megtelepedett mikrobák rendszertani csoportjait mutatják.

5.3.27. táblázat: Mikroorganizmusok a MÜC kezdeti és végső állapotában

Mikroorganizmusok	
Kezdeti állapotban, a folyadékban lévő mikrobák	Anód felületén megtelepedt mikrobák
<i>Clostridium perfringens</i>	<i>Trichococcus</i> sp. R210
<i>Paenibacillus polymyxa</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
	<i>Bacillus circulans</i>
	<i>Trichococcus collinsii</i> strain 37AN3

A kapott eredmények alapján elmondható, hogy a szakirodalomban is leírt alapelveket teljes mértékben követi a mikrobiális üzemanyagcella mikroflórája. Vagyis kiindulási állapotban az anaerob iszap jelentős mértékben a szennyvíztisztításból ismert humánpatogéneket és metántermelő kapacitással rendelkező metanogéneket tartalmaz. Ezeket a baktérium csoportokat eltávolítottuk a rendszerből a számukra optimális körülmények megvonásával. Így a kezdeti stádiumban lévő anódtérben kimutathatósági határon túl két baktérium fordult elő, melyek mindegyike a szennyvíztisztítás folyamata során előforduló törzs. A *Clostridium perfringens* egy patogén baktérium, mely a szennyvizekbe az állati eredetű ürülékekkel jut. Ott az anaerob körülmények között rendkívüli módon szaporodik, mely során jól tűri az alacsony hőmérsékletet és a hosszabb tartózkodási időt is. Igazi túlélő baktérium, így lehetséges, hogy az alapvetően éheztetett biogáz kultúrából még hetekkel a mintavételezés után is kimutatható szinten van. A másik törzs, mely a cella működésének kezdetekor az anaerob iszap döntő részét képezte, a *Paenibacillus polymyxa*. Ez az apathogén baktérium a szennyvíztisztítás folyamatának egyik alapvető eleme, mely a talajban, növényi gyökerek közelében nagyszámban fordul elő. Így lehetséges, hogy elhalt növényi eredetű hulladékok

biogáz termelésre történő felhasználása során nagy mennyiségben kerülhet az anaerob bioreaktorba, ahol rendkívül sokszínű enzimvilágának köszönhetően aktívan kiveszi a részét a biogenezisből. A biogáz termelés egyik legfontosabb szakaszának, az acidogenezisnek meghatározó baktériuma. Anaerob körülmények között jól szaporodik, a mikrobiális kultúrában jelentős szerepet tölt be. Fakultatív anaerob baktériumok elszaporításával, megfelelő hatóidő elteltével háttérbe szorítható. Ezt mutatja a bakteriális rendszerek izolálásának második szegmense, mely a kísérletek utolsó fázisából vett mintákat dolgozza fel. Az elvárások szerint a szigorúan anaerob törzsek száma a kimutathatósági szint alá csökken, melyek helyét átveszik a fakultatív anaerob szervezetek, melyek között ott élnek az elektromos áram termelésére is képes exoelektrogén baktériumok. A feltételezéseket méréseink is alátámasztják, hiszen a fentebb említett két anaerob törzs izolálása elmaradt a folyadékból. Ezzel szemben a meghatározott 4 baktériumtörzs mindegyike részt vesz az elektrogenezisben. A *Trichococcus* speciesek köztudottan számos biotechnológiai folyamatot katalizálnak, így fontos szerepet töltenek be a bioelektrogenezisben is. Ezen baktériumok képesek fermentációs úton a szerves hulladékban található glicerint 1,3 propándiollá alakítani az acidogenezis egyik fontos lépéseként. A *Trichococcusok* alacsony hőfokon is képesek szaporodni, azonban az optimális hőmérséklettartomány számukra a kísérletekhez alkalmazott mezofil intervallum. Az acidogenezisben szintén szerepet játszó, gram pozitív baktérium a *Bacillus circulans*, mely szintén izolált a szerves folyadékból. Ez a rendkívül gyorsan szaporodó, spórás baktérium kifejezetten az anaerob körülményeket kedveli, amely támogatja fermentatív tulajdonságait. Kedvezőtlen körülmények hatására könnyen képez spórát, így hosszabb ideig is túlél akár a talajban, akár az anaerob iszapban. Az eddig izolált mikroorganizmusokhoz képest termotoleránsnak is nevezhetjük, hiszen közel 60 °C-on is még életképes. A biológiai folyamatokban legjellemzőbb reakciója, hogy a monoszacharidokat különböző biokémiai, enzimatis reakciókon keresztül szerves savakig redukálja. A folyadékból meghatározott utolsó törzs a *Bacillus subtilis*, mely köztudottan exoelektrogén mikroorganizmus. Elektronmikroszkópos képe az 5.3.7. ábrán látható. Ezen kívül olyan enzimrendszerrel rendelkezik, mely révén nemcsak a keletkezett kis szénatomszámú karbonsavakból hoz létre extracelluláris elektronokat és protonokat, hanem a *Bacillus circulans*hoz hasonlóan képes a monoszacharidokat is redukálni, így több fermentatív lépést egymaga elvégezni. Ezen felül jó adottságokkal rendelkezik biofilmek kialakításához, vagyis az anód felületén megtapadni képes kolóniákat hoz létre.



5.3.7. ábra: *Bacillus subtilis* elektronmikroszkópos képe

Megállapítható, hogy a kísérlet során alkalmazott anaerob iszap átalakulása, az ebből tenyésztett mikroorganizmusok biológiai tulajdonságai igazolják a bioelektrokémiai folyamatokat, és az anaerob iszap ily módon történő alkalmazását (Lányi, 1980, Nimje, 2009).

5.4. Mikrobiális üzemanyagcella alkalmazása ipari szennyvizek kezelésére

Az anaerob iszappal beoltott multikultúrák MÜC utolsó kísérleti szakaszában konkrét ipari szennyvíz hatását vizsgáltam. Az eddig elért pozitív mérési eredmények alapján olyan szennyvizet választottam, amely tartalmazza az eddig vizsgált tápoldatok alapvető elemeit. Így a szénhidrátok vizsgálata alapján a Kaposvári Cukorgyár ipari hulladékvizét használtam a mikroorganizmusok elektrontermelő kapacitásának fenntartása érdekében. A hulladékvíz kifejezés kizárólag a folyamat során felhasznált mosó folyadékra vonatkozik, nem pedig a gyártás egészében keletkező szennyezett vízre. A tápoldat jellemzőit az 5.4.1. és 5.4.2. táblázat tartalmazza.

5.4.1. táblázat: Cukoripari hulladékvíz összetétele

Összetevők	Tartalom (%)
Invertcukor (glükóz, fruktóz)	0,6
Szervetlen összetevők	3

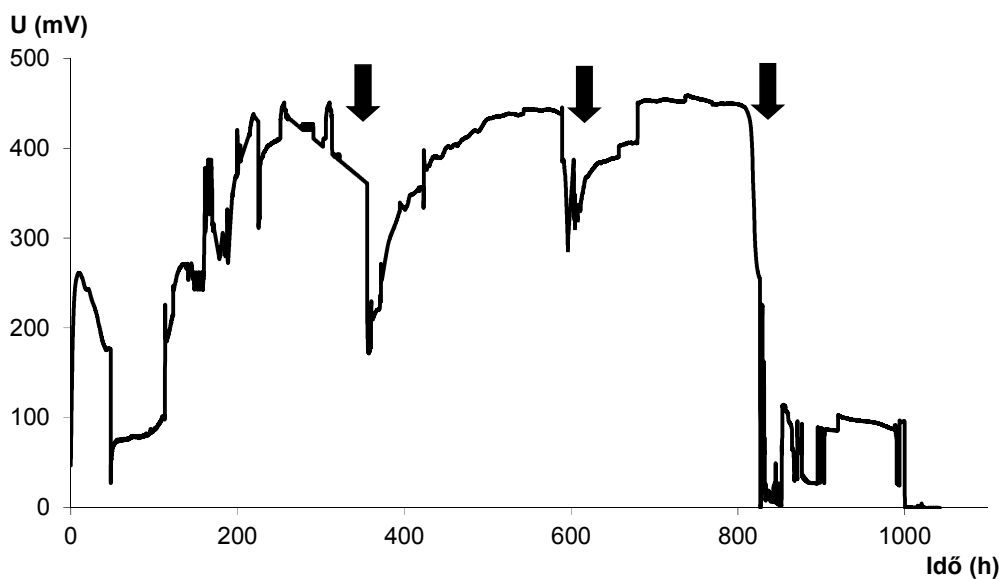
5.4.2. táblázat: Cukoripari hulladékvíz jellemzői

Paraméter	
pH	5,4
Szárazanyag	10,9 g/dm ³
KOI	12075 mg/dm ³

A hulladékvíz alacsony, savas pH tartományban van, így a vízben található cukrok invertcukor formájában vannak jelen. A berendezésbe épített ellenállás a mérési szakaszban 330 Ω volt, melyet a korábban közölt polarizációs görbe alapján választottunk ki, hiszen itt már nem a cella működésének jellemezését, hanem egy ipari rendszer félüzemi vizsgálatát kívántam elvégezni, ahol a cél a minél hatékonyabb üzemeltetés volt.

A modellszennyvízzel végzett vizsgálatok során bizonyítást nyert, hogy a friss baktériumkultúrák többlet tápanyaggal történő támogatása pozitív hatást gyakorol az elektrontermelő kapacításra. Ezzel kívántam gyorsítani az exoelektrogén baktériumok adaptálódását, a biofilm kialakulását. A rendszerben jelenlévő egyéb mikroorganizmusokkal

szembeni versengésük és térnyerésük a számukra könnyen bontható glükóz tápoldattal előnyösebb. A folyamat egészét tekintve, mivel a mikroorganizmusok a számukra könnyebben hasznosuló tápanyagot dolgozzák fel először, a kísérlet további fázisaiban nem szerepel zavaró tényezőként. Ebből adódóan a kaposvári cukoripari hulladékvíz vizsgálatakor előre meghatározott mennyiségű glükóz tápanyagot (3 g/l) injektáltam a kiindulási törzsoldatba. A vizsgálat során mért feszültség értékek az 5.4.1. ábrán láthatóak.



5.4.1. ábra: Cukoripari hulladékvíz hatása a mikrobakonzorcium elektrontermelésére

Az üzemelési periódus első szakaszában tapasztalható rövid idejű feszültség emelkedés az anaerob iszapban jelenlévő, könnyen bontható tápanyagforrások eredménye. Ezt követően a mikroorganizmus kultúra megerősítése, a biofilm kialakítása érdekében betáplált hulladékvíz tápanyagtartalmának bontása, felhasználása történt. Az analitikai úton mért KOI értékek, illetve azok csökkenése is bizonyítja az elektrontermelő kapacitás kialakulásnak a tényét. Ez látható az 5.4.3. táblázatban. A működés során először a 330. órában történt meg a hulladékvíz injektálása a rendszerbe. 270 órán keresztül vizsgáltam a feladott tápanyag hatását. A beadott tápoldat esetében a cukor koncentrációja 1,5 g/l volt, mely 50 %-a az indulási monoszacharid koncentrációnak. Az elektromos teljesítmény csökkenését tapasztalva a 600. órában ismételten, egyszeri tápanyag adagolás (hulladékvíz) történt a rendszerhez. A tapasztalt változás erősen korrelált a megelőző ciklusokkal. Mindegyik esetben az elért maximális feszültség meghaladta a 400 mV-ot, mely az ismert paraméterek szerint több mint 40 mW/m² elektromos teljesítményt jelentett.

A rendszerbe táplált különböző tápanyagok lebontását a KOI változásával követtem nyomon. Ezen értékek alapján is megállapítható az elektrogenezis, mivel a mért feszültségértékek és a KOI értékek csökkenése között arányosság fedezhető fel. A mikrobakultúra korára indirekt módon ezen értékekből is lehet következtetni, hiszen az egyre öregedő baktériumkultúra, egyre kisebb lebontási hatékonysággal rendelkezik, mely a KOI lebontási hatékonyságból is jól látszódik. Egy optimálisan működő rendszerben ez az érték a 60 %-os lebontást is meghaladhatja. A mikroorganizmusok élettevékenységeire utaló egyéb paraméterek az 5.4.4. táblázatban olvashatók.

5.4.3. táblázat: KOI értékek változása cukoripari szennyvíz esetében

Idő (h)	KOI (mg/l)		KOI csökkenés (%)
	Tápanyag adagolás után	Időszak végén	
1-330	21850	13850	37
330-600	13673	5225	62
600-840	7795	3875	50
840-1000	7975	5900	26

5.4.4. táblázat: A szárazanyag tartalom és pH értékek változása cukoripari szennyvíz esetén

Idő (h)	pH	sz.a. (g/dm ³)
1	8,1	23,9
330	8	10,8
600	7,6	3,2
840	7,1	2,5
1000	7,1	4,2

A vizsgálati periódus utolsó, negyedik szakaszában a MÜC áramtermelő kapacitása megszűnt. Az analitikai mérések alapján a mikroorganizmusok hatékonysága csökkent. A szárazanyagértékek alapján az elhalt mikroorganizmusok tömege nőtt, mely megjelent a fölösiszap növekedő tendenciájában. Ezzel szemben a rendszer pH értékei a semleges tartományban mozognak, annak ellenére, hogy elektrogenezis nem tapasztalható. A berendezés leállítása, és szétszerelése után tapasztalt változások a membrán szerkezetében, állagában arra engednek következtetni, hogy a hulladékvíz összetettebb szerves szennyezői

oly mértékben feldúsultak, hogy azok a mikroorganizmusokra, illetve a membrán szerkezetére nézve is gátló hatással voltak.

Az egyes periódusok elektrontermelő kapacitásaira vonatkozó paramétereket az 5.4.5. és 5.4.6. táblázatban tüntettem fel.

5.4.5. táblázat: Elektromos paraméterek változása a mérési periódus során cukoripari hulladékvíz esetén

Idő (h)	J (mA/m ²)	P _a (mW/m ²)	P _v (mW/m ³)	E (mWh/m ²)
1-330	96,4	33,8	928	11136
330-600	107,4	42	1152,3	11313
600-840	113	46,3	1273,5	11114
840-1000	2,8	0,03	0,8	4,4
1-1000				33563

5.4.6. táblázat: Energia-konverziós hatások a különböző elektrontermelő ciklusok során

Idő (h)	KOI _{hasz} (g)	dG (kJ)	W (kJ)	EKH (%)
330	3,2	26,63	0,44	1,66
270	3,38	28,12	0,45	1,59
240	1,57	13,05	0,44	3,37
160	0,8	6,91	0,001	0

Az adatok alapján kijelenthető, hogy a kaposvári hulladékvíz további felhasználása előtt részletesen meg kell határozni a gátló faktorokat, illetve az optimálisnak meghatározott tápoldat koncentrációt működtetés során nem szabad túllépni. A mérési eredmények azt mutatják, hogy a cukorgyári hulladékvíz ellenőrzött körülmények között alkalmas lehet alternatív áramnyerési technológiaként történő alkalmazásra, hiszen az előállított energia mennyisége és az energia konverzió hatásfoka (ΔE 33563 mW/m², EKH 3,37 %) meghaladja az egyéb ipari területeken végzett kísérletek eredményeit (Velasquez-Orta, 2011; Cercado-Quezada, 2010).

6. Összefoglalás

A különböző szerves hulladékok ipari folyamatokba történő beépítése napjainkra egyre gyakrabban használt technológiai lépés. A nagyvállalatok többsége fő célként jelöli meg a környezetvédelmet, mint a fenntartható fejlődés egyik alapvető elemét. A koncepció részeként olyan eljárásokat vizsgálunk, fejlesztünk, melyekkel környezetbarát energiát állíthatunk elő. Egyik fontos kapcsolódó terület az üzemanyagcellák fejlesztése, melyeket széles körben alkalmaznak már jelenleg is energianyerésre.

Az üzemanyagcellák kutatása nem új keletű, hiszen kevés károsanyag kibocsátását, illetve jó hatásfokát már korábban is ismerték. Az üzemanyagcellák fejlesztése kifejezetten a működtetés körülményeire, felhasználandó anyagok környezetre gyakorolt hatásaira illetve fenntartásuk gazdasági oldalára fókuszál. Ezen fő irányvonalak mentén nyer egyre nagyobb teret az alapkutatások körében a mikrobiális üzemanyagcella.

A mikrobiális üzemanyagcellák termelési folyamatokba történő beépítése reális célkitűzés. A cellák működésének alapjai azok a mikroorganizmusok, melyek a természetben egyébként is előfordulnak. A baktériumok által termelt elektromos áram fejlesztése közben a szerves hulladékok mennyisége csökken. A környezet terhelése kisebb lesz a felhasznált hulladékok és a képződő környezetbarát anyagok miatt. A cellákat különféle módon lehet üzemeltetni, felépíteni, melyek a technológia sokoldalúságát mutatják.

Kutatómunkám során az általam tervezett és felépített MÜC-kkal dolgoztam, melyek két térrészből álltak, egyenként 90, 240 és 400 cm³ hasznos térfogattal. A cellákat egy speciálisan erre a célra használható protonszelektív membránnal választottam el, hogy fizikai gátat biztosítsak a „tisztá” vizet tartalmazó katódtér, illetve a mikrobákat fenntartó anódtér között. Az adatok gyűjtéséhez egy számítógépre és egy adatgyűjtő rendszerre volt szükségem. A cellákban elhelyezett elektródok speciális grafit-szövetből készültek, hogy az elektromos vezetés megfelelő hatékonyságú legyen. A különböző méretű és térfogatú cellákban a paraméterek (térfogat- anódfelület arány, hőmérséklet, szubsztrátok) változtatásának hatását tudtam vizsgálni. Az elektródok felülete 25, 50 és 110 cm² volt a különböző térfogatú cellákban. A kedvező működési hőmérsékletet minden esetben 32-37 °C között állapítottam meg.

A MÜC egyik központi eleme az anódtér mikrobiótája, vagyis az anódon biofilmet létrehozó baktériumok összessége. Alapvetően két különböző típusú rendszerrel végeztem kísérleteket. Az egyik esetben kizárólag egy baktériumtörzzsel oltottam be a rendszert (monokultúra), és vizsgáltam a különböző tápanyagforrások hatását az elektrontermelő

kapacitásra. *Shewanella putrefaciens* baktériummal végeztem a kísérletet, mely lebontó folyamatai során glükóz szubsztrát esetében rendelkezett magas elektrontermelő kapacitással ($P_a = 1,96 \text{ mW/m}^2$, EKH = 0,07 %). A másik esetben egy előre meghatározott ipari területről (Pálhalma, biogáz fermentor) származó anaerob iszappal végeztem az anódtér beoltását (multikultúra), melynek meghatároztam a legjellemzőbb baktériumfajtaikat is. Ebben az esetben több exoelektrogén baktérium együttes működését tanulmányoztam. A mikrobakonzorcium alkalmazhatóságát több szénhidrát típusú szubsztráttal (glükóz, glükóz-formiát vegyes szubsztrát, xilóz és szacharóz tartalmú modell szennyvíz) vizsgáltam, melyek közül a xilóz tápoldat bizonyult optimális tápanyagforrásnak ($P_a = 17,6 \text{ mW/m}^2$, EKH = 0,75 %).

A munkám során indirekt módon bizonyítottam, hogy az adott szerkezetű és adott mikroflórával rendelkező kísérleti berendezéseim valóban mikrobiális üzemanyagcellaként üzemelnek, nem pedig direkt metanolos üzemanyagcellaként (DMFC).

Kísérleti munkám utolsó fázisában a MÜC egy hazai ipari rendszerhez történő adaptálhatóságát vizsgáltam. A Magyar Cukor Zrt. Kaposvári Cukorgyárának elfolyó hulladékvizével, mint tápanyagforrással végeztem kísérleteket. A rendszerbe külső ellenállásként 330Ω -t építettem be, mivel a korábban felvettem polarizációs görbe alapján ez az optimális érték. A kísérletek során a legmagasabb elektromos teljesítmény $P_a = 46,3 \text{ mW/m}^2$ volt, eközben 3,4 %-os energia konverziós hatásfokot értem el. Ezek az adatok az irodalmi értékeket meghaladják. Az élelmiszeriparból származó egyéb irodalmi adatokkal összehasonlítva megállapítottam, hogy a mikrobiális üzemanyagcella, mint energia-termelő rendszer további célzott vizsgálatok alapján beépíthető lehet az ipari folyamatokba.

Jelölésjegyzék

KOI	Kémiai oxigénigény	(mg/l)
KOI _{hasz}	Felhasznált kémiai oxigénigény	(g)
R	Elektromos ellenállás	(Ω)
U	Feszültség	(V, mV)
I	Áramerősség	(A, mA)
P	Elektromos teljesítmény	(W, mW)
J	Áramsűrűség	(A/m ² , mA/m ²)
P _a	Teljesítménysűrűség (membránfelület)	(W/m ² , mW/m ²)
P _v	Teljesítménysűrűség (cella térfogat)	(W/m ³ , mW/m ³)
A	Felület	(m ² , cm ²)
E	Elektromos energia	(mWh/m ² , Wh/m ²)
t	A cella periódusideje	(óra)
dG	Gibbs-féle szabadenergia	(J)
emf	Elektromotoros erő	(V)
n	A felhasznált elektronok anyagmennyisége	
F	Faraday állandó	(Coulomb)
W	Elektromos munka	(J)

7. Új tudományos eredmények

1. tézis

Shewanella putrefaciens törzs valamint mikrobakonzorcium felhasználásával bizonyítottan mikrobiális üzemanyagcella elven működő kétkamrás berendezést terveztem és építettem meg [1, 2, 3, 4, 7].

2. tézis

Bizonyítottam, hogy a mikrobakonzorciummal működtetett mikrobiális üzemanyagcella hosszabb idejű folyamatos működésre, több energia termelésére és nagyobb energiakonverzióra volt képes xilóz szubsztrátként történő alkalmazásával, glükózhoz viszonyítva [5].

glükóz esetében $2,73 \text{ Wh/m}^2$ energia termelés 600 órás működési idő, energia konverziós érték: 0,46, míg xilóz alkalmazásánál $7,7 \text{ Wh/m}^2$ energia termelés 980 óra működési idő, energia konverziós érték: 0,75.

3. tézis

Ipari hulladékvizet alkalmazva bizonyítottam, hogy jelentős energiatermelés mellett a szusztrátként használt hulladék víz szervesanyag tartalma is jelentősen csökkent [6].

840 órás működési idő alatt 33 Wh/m^2 energia termelődött és akár 50-60 %-os KOI értéksökkenést is sikerült elérni.

Novel scientific results

Thesis 1

2-chamber fuel cell systems were designed and built by using *Shewanella putrefaciens* phylum and microbe consortium I planned and build up an installation that operated firmly on the principle of microbial fuel cells [1, 2, 3, 4, 7].

Thesis 2

I have proven, that the microbial fuel cell operated by microbe consortium was capable of a longer term continuous operation, producing more energy and a higher energy conversion rate with the application of xylose as a substrate, compared to glucose [5].

in case of glucose 2.73 Wh/m² energy production, 600 hour operation time, energy conversion value: 0.46. While applying xylose 7.7 Wh/m² energy production, 980 hour operation time, energy conversion value: 0.75.

Thesis 3

Applying industrial waste water I have proven that beside a significant energy production the organic substance content of the waste water used as a substrate decreased significantly [6].

In 840 hour operation time 33 Wh/m² energy was produced and even 50-60% COD value reduction could be achieved.

Irodalomjegyzék

A szennyvíztisztításban rejlő energiatermelési lehetőségek. Mavíz szakmai testület, 2008

Akman, D., Cirik, K., Ozdemir S., Ozkaya B., Cimar, O.: Bioelectricity generation in continuously-fed microbial fuel cell: Effects of anode electrode material and hydraulic retention time, *Bioresource Technology*, 149 (2013) 459-464

Allen R.M., Bennetto H.P.: Microbial fuel cells: electricity production from carbohydrates, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 39/40 (1993) 27-49

Bagge, D., Hjelm, M., Gram, L.: *Shewanella putrefaciens* Adhesion and Biofilm Formation on Food Processing Surfaces, *Applied Environmental Microbiology*, 67 (5) (2001) 2319-2325

Bakonyi P.: A biohidrogén *Escherichia coli*-val megvalósított előállításának és membrános szeparálásának vizsgálata, Doktori (Ph.D.) értekezés, Pannon Egyetem, 2012

Bakos B., Darida A., Pajer J., Rakonczay Z., Szabó L., Szabóné-Willin E., Thyll Sz., Wágner J: Környezetgazdálkodás a mezőgazdaságban, Mezőgazda Kiadó, 1996

Barótfi I.: Környezettechnika, Mezőgazda Kiadó, Budapest, 2000

Basri, S., Kamarudin, S.K.: Process system engineering in direct methanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 6219-6236

Bélafiné Bakó K.: Membrános műveletek, Veszprém Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2002

Bond, D., et al.: Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments, *Science*, 295 (2002) 483-485

Bond, D., Lovley, D.: Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes, *Applied and Environmental Microbiology*, 69 (3) (2003) 1548-1555

Borsodi, A., Tóth, E., Jager, K., Makk, J.: Bevezetés a prokarióták világába, 6-8. fejezet (2013)

Brian, C.H., Steele, H., Heinzl, A.: Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 414 (2001) 345-352

Caccavo, Jr F., Lonergan, D., Lovley, D., Davis, M., Stolz, J., McInerney, M.: *Geobacter sulfurreducens* sp. nov., a hydrogen –and acetate-oxidizing dissimilatory metal-reducing microorganism, *Applied Environmental Microbiology*, 60 (1994) 3752-3759

Carrette, L., Friedrich, K.A., Stimming, U.: Fuel cells, 1 (2001) 5-39

Cercado-Quezada, B., Delia, M.L., Bergel, A.: Testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 2748-2754

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*, 100 (2009) 3518-3525

Cohen, B.: The Bacterial Culture as an Electrical Half-Cell, *Journal of Bacteriology*, 21 (1931) 18-19

Daniel, D.K., Mankidy, B.D., Ambarish, K., Manogary, R.: Construction and operation of a microbial fuel cell for electricity generation from wastewater, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 7555-7560

DelDuca, M.G., Friscoe, J.M. and Zurilla, R.W.: Developments in Industrial Microbiology. American Institute of Biological Sciences, 4 (1963) 81-84

Du, Z., Li, H., Gu, T.: A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology Advances*, 25 (2007) 464-482

Du, Z., Li, H., Gu, T.: A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology Advances*, 25 (2010) 464-482

ENSZ – Közös jövőnk jelentés, 1987

ENSZ UNFPA jelentés, 2012

Esteve-Nunez, A., Rothermich, M., Sharma, M., Lovley, D.: Growth of *Geobacter sulfurreducens* under nutrient-limiting conditions in continuous culture, *Environmental Microbiology*, 7 (5) (2005) 641–648

Finneran, K., Johnsen C., Lovley, D.: *Rhodoferrax ferrireducens* sp. nov., a psychrotolerant, facultatively anaerobic bacterium that oxidizes acetate with the reduction of Fe(III), *Int. J. Sys. Evol. Microbiol.*, 53 (2003) 669-673

Fonyó Zs., Fábry Gy., Vegyipari művelettani alapismeretek, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998

Fry, K.: The Impact of Climate Change, New Holland Publishers, United Kingdom (2008)

Heilman, J., Logan, B.E.: Production of electricity from proteins using a single chamber microbial fuel cell, *Water Environ. Res.* 78 (2006) 531-537

<http://www.fuelcells.org/basics/types.html#mfc>

<http://www.fuelcelltoday.com/technologies/dmfc#sthash.KsD4CbFI.dpuf>

<http://www.popsci.com/scitech/article/2009-08/microbial-fuel-cell-cleans-wastewaterdesalinates-seawater-and-generates-power>

<https://www.flickr.com/photos/emsl/4578856155/>

- Ilori, M.O., Adebuseye, S.A., Iawal, A.K., Oluwatoyin, A.: Production of Biogas from Banana and Plantain Peels, *Advances in Environmental Biology*, 1 (2007) 33-38
- Inzelt G.: Régi-Új Áramforrások: A tüzelőanyag-elemek, *Fizikai Szemle*, 54 (8) (2004) 252
- Jung R.K., Jung H.J., Regan J.M., Logan B.E.: Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 2568-2577
- Kadhun, A.A.H., Mohamad, A.B., Daud, W.R.W., Sitanggang, R., Harahap, N.: Water permeability study of Nafion 117 membrane after undergoing hot press machine, *Regional Symposium on Membrane Science & Technology*, (2004)
- Kamarudin, S.K., Achmad, F., Dauad, W.R.W.: Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 6902-6916
- Karube, T., Matasunga, S., Suzuki & Tsuru, S.: "Biochemical cells utilizing immobilized cells of *Clostridium butyricum*". *Biotechnology and Bioengineering*, 19 (1977) 1727-1733
- Karube, T., Matasunga, S., Suzuki & Tsuru, S.: "Continuous hydrogen production by immobilized whole cells of *Clostridium butyricum*". *Biochimica et Biophysica Acta*, 24(2) (1976) 338-343
- Kim, H.J., Moon, S.H., In, S.C., Byung, H.K.: A Microbial Fuel Cell Tyoe Lactate Biosensor Using a Metal-Reducing Bacterium, *Shewanella putrefaciens*, *Microbiology and Biotechnology Journal*, 9 (3) (1999) 365-367
- Kim, H.J., Park, H.S., Hyun, M.S., Chang, I.S., Kim, M., Kim, B.H.: A mediator-less fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, *Enzyme and Microbial Technology*, 30 (2002) 145-152
- Kim, H.J., Park, H.S., Hyun, M.S., Chang, I.S., Kim, M., Kim, B.H.: A mediator-less fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, *Enzyme and Microbial Technology* 30 (2002) 145-152.
- Kim, M-S., Lee, Y-J.: Optimization of culture conditions and electricity generation using *Geobacter sulfurreducens* in a dual-chambered microbial fuel-cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 13028-13034
- Kim, N., Choi, Y., Jung, S., Kim, S.: Effect of initial carbon sources on the performance of microbial fuel cells containing *Proteus vulgaris*, *Biotechnology Bioengineering*, 70 (2000) 109-114
- L. Huang, R. J. Zeng, I. Angelidaki: Electricity production from xylose using a mediator-less microbial fuel cell, *Bioresource Technology* 99 (2008) 4178-4184
- Lányi B.: *Járványügyi és Klinikai Bakteriológia*, Budapest, Országos Közegészségügyi Intézet, 1980
- Lee H-S., Parameswaran P., Kato-Marcus A., Torres C.I., Rittmann B.E.: Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates, *Water Research*, 42 (2008) 1501-1510

- Lee, H.S., Rittmann, B. E.: Characterization of energy losses in an upflow single-chamber microbial electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 920-927
- Li, X.M., Cheng, K.Y., Wong, J.W.C.: Bioelectricity production from food waste leachate using microbial fuel cells: Effect of NaCl and pH, *Bioresource Technology*, 149 (2013) 452-458
- Liu, H., Cheng, S., Logan, B.E.: Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell, *Environmental Science Technology*, 39 (2) (2005) 658-662
- Liu, Z., Liu, J., Zhang, S., Su, Z.: Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates, *Biochemical Engineering Journal*, 45 (2009) 185-191
- Liu, Z.D., Du, Z.W., Lian, J., Zhu, X.Y., Li, S.H., Li, H.R.: Improving energy accumulation of microbial fuel cells by metabolism regulation using *Rhodospirillum rubrum* as biocatalyst, *Applied Microbiology*, 44 (2007) 393-398
- Logan, B.E., Regan, J.M.: Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells, *Trends in Microbiology*, 14 (2006) 512-518
- Logan, B.E.: Microbial fuel cells – Challenges and Applications, *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 5161-5586
- Logan, B.E.: Microbial fuel cells, Wiley & Sons, New York, 2008
- Lovley, C.: Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells, *Nature Biotechnology*, 21 (2003) 1229-1232
- Lovley, D., Juice, B.: Harvesting electricity with microorganisms, *Nature Reviews Microbiology*, 4 (7) (2006) 497-508
- Malvankar, N.S., King, G.M., Lovley, D.R.: Centimeter-long electron transport in marine sediments via conductive minerals, *The ISME Journal*, 9 (2015) 527–531
- Min, M., Xu, H., Chen, J., Fayek, M.: Evidence of uranium biomineralization in sandstone-hosted roll-front uranium deposits, northwestern China, *Ore Geology Reviews*, 26 (3-4) (2005) 198
- Mohan Y., Muthu Kumar S.N., Das D.: Electricity generation using microbial fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 423-426
- Moldoványi Gy.: Az SI mértékegységekről, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980
- Moon H., Chang, S.I., Jang, K.K., Kim, B.H.: Residence time distribution in microbial fuel cell and its influence on COD removal with electricity generation, *Biochemical Engineering Journal* 27 (2005) 59-65

Moon, H., Chang, I.S., Kim, B.H.: Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell, *Bioresource Technology*, 97 (2006) 621-627

MSZ 260/16:1982: Szennyvizek vizsgálata: Kémiai oxigénigény meghatározása

MSZ 260/3:1973: Szennyvizek vizsgálata: Oldott és lebegőanyag tartalom meghatározása

Mungray, A.K., Murthy, Z.V.P., Tirpude, A.J.: Post treatment of up-flow anaerobic sludge blanket based sewage treatment plant effluents: A review, *Desalination and Water Treatment*, 22 (2010) 220-237

Myers, C., Myers J.: Localization of cytochromes to the outer membrane of anaerobically grown *Shewanella putrefaciens* MR-1, *Journal of Bacteriology*, 174 (1992) 3429-3438

Nemes, Á.: Nafiontartalom hatásának vizsgálata a protoncsere-membrános tüzelőanyag-cellák mikrostruktúrájára, Tudományos Diákköri Dolgozat, Eötvös Lóránd Tudományegyetem 2010.

Nimje V.R., Chen C-Y., Chen C-C., Jean J-S., Reddy A.S., Fan C-W., Pan K-Y, Liu H-T., Chen J-L.: Stable and high energy generation by a strain of *Bacillus subtilis* in a microbial fuel cell, *Journal of Power Sources*, 190 (2009) 258-263

Nimje, V.R., Chen, C-C., Chen, H-R., Chen, C-Y., Tseng, M-J., Cheng, K-C., Shih R-C. and Chang, Y-F.: A Single-Chamber Microbial Fuel Cell without an Air Cathode, *International Journal of Molecular Sciences*, 13 (2012) 3933-3948

Oh S.T., Kim J.R., Premier G.C., Lee T.H., Kim C., Sloan W.T.: Sustainable wastewater treatment: How might microbial fuel cells contribute, *Biotechnology Advances*, 28 (2010) 871-881

Oláh Gy.: Új generációjú üzemanyagcellák, *Magyar Tudomány*, 12 (2002) 1564

Palmore, G., Tayhas, R.: Bioelectric power generation, *TRENDS in Biotechnology*, 22 No. 3. (2004) 99-100

Pant D., Singh A., Van Bogaert G., Olsen S.I., Nigam P.S., Diels L., Vanbroekhoven K.: Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters, *RSC Advances*, 2 (2012) 1248-1263

Pant D., Van Bogaert G., Porto-Carrero C., Diels L., Vanbroekhoven K.: Anode and cathode materials characterization for a microbial fuel cell in half cell configuration, *Water Science and Technology*, 63(10) (2011) 2457-2461

Pant, D., Van Bogaert, G., Diels, L., Vanbroekhoven, K.: „A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production”, *Biosource Technology*, 101(6), (2010) 1533-1543

Pant, D., Van Bogaert, G., Diels, L., Vanbroekhoven, K.: A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production, *Biosource Technology*, 101 (6) (2010) 1533-1543

Park, D.H., Kim, B.H.: Growth Properties of the Iron-reducing Bacteria, *Shewanella putrefaciens* IR-1 and MR-1 Coupling to Reduction of Fe(III) to Fe(II), The Journal of Microbiology 39 (2001) 273-278

Park, D.H., Zeikus, J.G.: Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*, Applied Microbiology and Biotechnology, 59 (2002) 58-61

Park, D.H., Zeikus, J.G.: Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation, Biotechnology Bioengineering 81 (2003) 348-355

Potter, M.C.: Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. Royal Society (Formerly Proceedings of the Royal Society) B, 84 (1911) 260-276

Prased, D., Sivaram, T.K., Berchmans, S., Yegnaraman, V.: Microbial fuel cell constructed with a micro-organism isolated from sugar industry effluent, Journal of Power Sources, 160 (2006) 991-996

Putzer P.: Energia –és alternatív energiafogyasztás Magyarországon, TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0058 projekt, PTE KTK (2013) 1-10

Rabaey K., Verstraete W.: Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation, Trends in Biotechnology, 23 (2005) 291-298

Reddy, L.V., Kumar, S.P., Wee, Y.J.: Microbial Fuel Cells (MFCs) – a novel source of energy for new millenium, Current Research , Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology, (2010) 956-964

Rodrigo, M.A., Canizares, P., Garcia, H., Linares, J.J., Lobato, J.: Study of the acclimation stage and of the effect of the biodegradability on the performance of a microbial fuel cell, Bioresource Technology, 100 (2009) 4704-4710

Rosenbaum, M.A., Bar, H.Y., Beg, Q.K., Segré, D., Booth, J., Cotta, M.A., Angement, L.T.: *Shewanella oneidensis* in a lactate-fed pure-culture and a glucose-fed co-culture with *Lactococcus lactis* with an electrode as electron acceptor, Bioresource Technology, 102 (2011) 2623-2628

Rozendal, R.A., Hamalers, H.V.M. Rabaey, K., Keller, J., Buisman, C.J.N.: Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment, Trends in Biotechnology, 26 (2008) 450-459

Scott, J.H., Nealson K.H.: A Biochemical Study of the Intermediary Carbon Metabolism of *Shewanella putrefaciens*, Journal of Bacteriology, 176 (1994) 3408-3411

Sharma Suresh, K. and Bulchandani, B.D.: Comparative Study of Various Substrates and Microorganisms in a Laboratory Designed Microbial Fuel Cell, Int. Journal of Research in Chemistry and Environment, 2 (2012) 168-174

Sharma, V., Kundu, P.P.: Biocatalysts in microbial fuel cells, Enzyme and Microbial Technology, 47 (2010) 179-187

Shoener, B.D., Bradley, I.M., Cusick, R.D. and Guest, J.S.: Energy positive domestic wastewater treatment: the roles of anaerobic and phototrophic technologies, *Environmental Science: Processes Impacts*, 16 (2014) 1204-1222

Song, Y., Xiao, L., He, Z., Cuples, A.M.: Novel method to characterize bacterial communities affected by carbon sources, *Journal of Microbiological Methods*, 180 (2015) 4-11

Ueki, B., Lovley, C.: Heat-shock sigma factor RpoH from *Geobacter sulfurreducens*, *Microbiology*, 153 (2007) 838-846

Velasquez-Orta S.B., Head L.M., Curtis T.P., Scott K.: Factors affecting current production in microbial fuel cells using different industrial wastewaters, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 5105-5112

Velvizhi G., Goud, R.K., Mohan, S.V.: Anoxic bio-electrochemical system for treatment of complex chemical wastewater with simultaneous bioelectricity generation, *Bioresource Technology*, 151 (2014) 214-220

Wen, Q., Wu, Y., Cao, D., Zhao, L., Sun, Q.: Electricity generation and modelling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 4171-4175

www.fuelcell.org

www.nrl.navy.mil/code6900/bug/

Xiao B., Yang F., Liu J.: Enhancing simultaneous electricity production and reduction of sewage sludge in two-chamber MFC by aerobic sludge digestion and sludge pretreatments, *Journal of Hazardous Materials*, 189 (2011) 444-449

Yuan, Y., Zhou, S., Xu, N., Zhuang, L.: Electrochemical characterization of anodic biofilm enriched with glucose and acetate in single-chamber microbial fuel cells, *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces*, 82 (2011) 641-646

Zhao, T.S., Yang, W.W., Chen, R., Wu, Q.X.: Towards operating direct methanol fuel cells with highly concentrated fuel, *Journal of Power Sources*, 195 (2009) 3451-3462

Zhou, M., Jin, T., Wu, Z., Chi, M., Gu, T.: Microbial fuel cells for bioenergy and bioproducts, *Green Energy and Technology*, 62 (2012) 131-171

Publikációs lista

PUBLIKÁCIÓK

1. *B. Vajda, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy*: Microbial fuel cells using anaerobic sludge, *Journal of Biotechnology*, 150 (2010) 159
2. *K. Bélafi-Bakó, B. Vajda, N. Nemestóthy*: Study on operation of a microbial fuel cell using mesophilic anaerobic sludge, *Desalination and Water Treatment*, 35 (2011) 222-226
3. *B. Vajda, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy*: The role of methanol in microbial fuel cells, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 39 (2012) 387-390
4. *B. Vajda, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy*: Study on MFC operated with anaerobic mesophilic sludge using various carbohydrate substrates, *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences*, 77 (2012) 70
5. *B. Vajda, N. Nemestóthy, P. Bakonyi, K. Bélafi-Bakó*: Xylose substrate as the only nutrient in the operation of microbial fuel cells, *Environment Protection Engineering*, 40 (2013) 131-141
6. *K. Bélafi-Bakó, B. Vajda, P. Bakonyi, N. Nemestóthy*: Removal of COD by Two-Chamber Microbial Fuel Cells, In: *Technology and Application of Microbial Fuel Cells*, Intech Kiadó (2014) 77-86
7. *Bélafiné Bakó K., Vajda B.*: Mikrobiális üzemanyagcellák, *Magyar Kémikusok Lapja*, LXV/5., (2010) 151-153
8. *Vajda B., Szentgyörgyi E.*: Membránok alkalmazási lehetőségei a szennyvíztisztításban és a biogáz előállításban, *Membrántechnika XIII/2.*, (2009) 22-31
9. *Vajda B.*: Energia baktériumok segítségével?, *Természet Világa*, 142. évf. 9. szám, (2011) 426-428

PROCEEDINGEK

10. *B. Vajda, K. Bélafi-Bakó, N. Nemestóthy*: Microbial fuel cells using anaerobic sludge, 14th International Biotechnology Symposium and Exhibition, (2010) 134
11. *K. Bélafi-Bakó, Vajda B., Nemestóthy N.*: Operational stability of a microbial fuel cell using anaerobic sludge, *Permea 2010*, (2010) 133
12. *Vajda B., Bélafi-Bakó K., Nemestóthy N.*: Comparative study of two different cultures in a microbial fuel cell, 38 th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, (2011) 168
13. *K. Bélafi-Bakó, Zs. Csanádi, L. Gubicza, N. Nemestóthy, Zs. Varga, B. Vajda*: Membrane bioreactors. 2nd Congress of Applied Biotechnology and 7th Meeting of Students and Professors from Maribor and Zagreb. Conference Proceedings CD (2011)

14. *Vajda B.*, Nemestóthy N., Gubicza L., Bélafiné Bakó K.: Mikrobiális üzemanyagcella működése, Műszaki Kémiai Napok Konferencia Kiadvány, (2010), pp. 97-100
15. *Vajda B.*, Nemestóthy N., Bélafiné Bakó K.: Mono és kevert kultúrájú mikrobiális üzemanyagcellák, Műszaki Kémiai Napok Konferencia Kiadvány, (2011), pp. 192-194
16. *Vajda B.*, Nemestóthy N., Bélafiné Bakó K.: Szénhidrát típusú szubsztrátok vizsgálata mikrobiális üzemanyagcella esetében, Műszaki Kémiai Napok Konferencia Kiadvány, proceeding (2012), 150-157
17. *Vajda B.*, Nemestóthy N., Gubicza L., Bélafiné Bakó K.: Biogáz előállítása szerves hulladékokból, Műszaki Kémiai Napok Konferencia Kiadvány (2008), pp. 329-332
18. *Vajda B.*, Baki Cs., Kárpáti Á.: A pápai szennyvíztisztító telep üzemeltetési tapasztalatai, Sopron, CD (2008)
19. Cserjési P., Nemestóthy N., *Vajda B.*, Lövitusz É., Bélafiné Bakó K.: Biogáztermelés különböző szerves hulladék alapú táptalajon laboratóriumi méretű teszt fermentor-sorban Magyar Mikrobiológiai Társaság 2008. évi Nagygyűlése és XI. Fermentációs Kollokvium, Keszthely (2008)
20. *Vajda B.*, Nemestóthy N., Gubicza L., Bélafiné Bakó K.: Biometán előállítása membránok segítségével, Műszaki Kémiai Napok Konferencia Kiadvány, (2009), pp. 192-195

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, mentoraimnak, mindazon volt és jelenlegi kollégáimnak, családomnak, barátaimnak, akik nélkül a doktori disszertációm nem készülhetett volna el.

Szeretném külön kiemelni, és hálámat kifejezni témavezetőm, Bélafiné Dr. Bakó Katalin felé, aki sok-sok éve lelkesmeretesen támogat, irányít a tudomány világában. Nélküle az elvégzett kutatómunka nem állhatott volna össze kerek egészé. Szakmai és mentális támogatását a nehezebb időszakokban is töretlenül irányította felém, melyet külön köszönök!

A kutatás, a mindennapi feladatok nehézségein vezetett végig munkám során Dr. Nemestóthy Nándor, akinek széleskörű tudásbázisa, tapasztalata által a felmerülő nehézségeket hatékonyan tudtam kezelni, amiért köszönet illeti tevékenységét.

Hálával tartozom továbbá Dr. Gubicza Lászlónak, aki a kezdetektől fogva kritikus véleményeivel építette szemléletemet és stílusomat, melynek köszönhetően a munka megfelelő szintű publikációs háttere elkészülhetett. Mindig volt egy-egy jó ötlete, megfelelő időben elmondott anekdotája, ami segítette munkámat.

Az évek során a szerteágazó laboratóriumi munkák és a rendszerben történő eligazodáshoz nyújtott segítségért köszönet illeti Dr. Cserjési Petrát, Dr. Csanádi Zsófiát, Dr. Bakonyi Pétert, Lövitusz Évát, Dr. Kovács Sándort, Kelemenné Horváth Ilonát, Molnár Ferencné, valamint a Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatóintézet valamennyi dolgozóját.

Továbbá szeretném megköszönni a Műszaki Kémiai Kutatóintézetnek is, hogy a doktori témám indulásakor helyet biztosított munkámnak.

Nem juthattam volna el disszertációm megírásáig, ha a szüleimtől és nagyszüleimtől kapott feltétel nélküli támogatást nem használom fel a megfelelő pillanatokban. Folyamatos biztatásukért és segítségükért leírhatatlan hálával tartozom.

A különböző konferenciákon való részvételeimet nagyban segítették a Magyar Kémikus Egyesületének és a Magyar Mérnökakadémia Alapítvány – Rubik Nemzetközi Alapítványának hozzájárulásai. A zavartalan tudományos munka folytatásához anyagi segítséget nyújtott a TAMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 és a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0038 pályázata.