



Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

**ANAEROB BIOENERGETIKAI TECHNIKÁK
ALKALMAZÁSA TELEPÜLÉSI SZILÁRD HULLADÉKBÓL
SZÁRMAZÓ PRÉSLÉ ÁRTALMATLANÍTÁSÁRA**

DOKTORI (PH. D.) ÉRTEKEZÉS

DOI:10.18136/PE.2018.673

Készítette:

Rózsengerszki Tamás
Okleveles környezetmérnök

Témavezetők:

Dr. Nemestóthy Nándor
egyetemi docens

Dr. Kurdi Róbert
egyetemi docens



Pannon Egyetem
Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet

2018

ANAEROB BIOENERGETIKAI TECHNIKÁK ALKALMAZÁSA TELEPÜLÉSI SZILÁRD HULLADÉKBÓL SZÁRMAZÓ PRÉSLÉ ÁRTALMATLANÍTÁSÁRA

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

Rózsenszki Tamás

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

Témavezetők: Dr. Nemestóthy Nándor

Dr. Kurdi Róbert

Elfogadásra javaslok (igen / nem)

.....

.....

(alíírás)**

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslok:

Bíráló neve: igen /nem

.....

(alíírás)

Bíráló neve:) igen /nem

.....

(alíírás)

***Bíráló neve:) igen /nem

.....

(alíírás)

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 egy hazai térség települési szilárd hulladékkezelő központjából származó speciális szennyvízmintát vizsgáltam különféle anaerob biodegradációs eljárással. Ez a komplex anyag a települési szilárd hulladék vegyesen gyűjtött frakciójából származik, mely szervesanyag-tartalma miatt kötött energiataralommal rendelkezik. Hazánkban sajnos a lerakókba kerülő hulladékban rejlő energia nagy része kihasználatlan marad, vagy hosszú évek során a biogáz rosszabb minőségű formájában, depóniagázként kerül begyűjtésre. Indokolt tehát az olyan biológiai, környezetkímélő lebontási folyamatok kutatása, melyek csökkentik a hulladék környezetterhelési potenciálját, ugyanakkor hozzájárulnak a hulladékban lévő kötött energiataralom hasznosulásához.

A kísérletek megkezdése előtt analitikai módszerekkel feltérképeztem a Királyszentistvánon lévő hulladékkezelő telepről származó speciális szennyvízminta karakterisztikáját. Minden esetben inokulumként egy mezofil biogázüzem anaerob fermentorából származó mikroorganizmus konzorciumot alkalmaztam. A három anaerob biodegradációs módszer közül kezdetben a metanogén fermentációval végeztem kísérleteket. Az optimalizált körülmények között folytatott biogáz kísérletek során az 1:1 arányú vizsgált anyag (préslé) és inokulum mixtúra esetén 25 cm^3 préslé felhasználásával 622 cm^3 68,2 %-os metántartalmú biogáz képződött. A kísérletek folytatásaként hidrogén (sötét) fermentációt alkalmaztam a 1:1 arányú mixtúra megtartásával eltérő kezdeti pH tartományok esetén. Az irodalomban is javasolt kezdeti pH 5 értéknél történt számottevő hidrogénképződés, ahol szintén 25 cm^3 présléből 161 cm^3 gáz képződött 69,9 %-is hidrogéntartalommal. A fermentációs kísérletek pozitív eredményei után kísérletet tettem egy bioelektrokémiai rendszer, a mikrobiális üzemanyagcella alkalmazhatóságára is. A rendszerek kiépítését és az irodalomból vett biofilm kolonizációs eljárást követően elkezdtem különféle dózisban 1 cm^3 , 3 cm^3 , 5 cm^3 , 7 cm^3 , 9 cm^3 a préslé adagolását. Minden esetben a szerves anyagok oxidációjával párhuzamosan bioelektromosság indukálódott. A préslé mennyiség növelésével együtt növekedett a kumulált energia mértéke is (2,55 J – 18,25 J), azonban a működési idő is tovább tartott. Végezetül kombináltam az egyes eljárásokat a préslé lebontás és energiakihozatal szempontjából. A kombinált eljárásokkal fokozható volt a KOI eltávolítás mértéke, valamint az energiakihozatal hatékonysága is.

Kutató munkám eredményei alapján elmondható, hogy nagyobb figyelmet érdemel a települési szilárd hulladék szerves frakciójában rejlő kötött energia biológiai úton történő kinyerése, mellyel a hulladékkezelés magasabb szintjén, megújuló módon, csökkenthető egyoldalú energiafüggőségünk.

Abstract

In this research work a special waste sample from a centre of an inland communal solid waste treatment plant (Királyszentistván) was studied. The sample was taken from the organic fraction of the mixed solid waste by pressing. The aim was to use this liquid pressed waste (LPW) sample as a substrate in anaerobic degradation processes to produce energy. Thus the amount of waste will decrease (advantageous from the aspect of environmental protection) whilst the energy content of the waste can be exploited.

Before the experimental work the LPW was characterised by analytical methods. As inoculants, anaerobic sludge from a mesophile biogas plant was used, which consisted of consortia of microorganisms. From the anaerobic degradation processes, firstly measurements of methanogenic fermentation (biogas) were conducted. 622 cm³ biogas containing 68.2 % methane was produced by using LPW to inoculants ratio of 1:1 and 25 cm³ LPW. Then biohydrogen fermentation was studied under dark conditions by using similarly the ratio of 1:1 in various initial pH levels. In pH = 5 161 cm³ gas with 70 % hydrogen content was formed from 25 cm³ LPW. After the positive results of the fermentation experiments, the applicability of a bioelectro-chemical system was tested using LPW. Two chamber microbial fuel cells (MFCs) were constructed and biofilm was grown on the electrodes (colonization). Then LPW of various doses (1 cm³, 3 cm³, 5 cm³, 7 cm³, 9 cm³) were added as substrate and the voltage data were recorded. Bioelectricity was generated in all cases as the oxidation of the organic materials has taken place. Applying higher amount of LPW, more cumulated energy was obtained (2.55 J – 18.25 J), though the reaction time was longer.

Finally the anaerobic processes were used in combination and it has turned out that the degradation of the LPW was more effective by using the processes subsequently resulting in a higher degree of COD removal and enhanced energy efficiency. Based on the results of the research work it can be stated that the energy content of the organic fraction of solid waste could be transferred into energy by using anaerobic biological processes.

Auszug

Bei diesen Forschungsarbeiten wurde eine spezielle Abfallprobe aus dem Zentrum einer regionalen kommunalen Abfallbehandlungsanlage (Királyszentistván) untersucht. Die Probe wurde durch Pressen aus der organischen Fraktion des gemischten festen Abfalls entnommen. Ziel war es, diese flüssiggepresste Abfallprobe (FAP) als Substrat in anaeroben Abbauprozessen zur Energiegewinnung zu nutzen. So wird die Abfallmenge sinken (vorteilhaft im Hinblick auf den Umweltschutz), während der Energiegehalt des Abfalls genutzt werden kann.

Vor der experimentellen Arbeit wurde die FAP durch analytische Methoden charakterisiert. Als Impfstoffe wurden anaerobe Schlämme aus einer mesophilen Biogasanlage verwendet, die aus Konsortien von Mikroorganismen bestand. Aus den anaeroben Abbauprozessen wurden zuerst die Messungen der methanogenen Fermentation (Biogas) durchgeführt. 622 cm³ Biogas mit 68,2% Methangehalt wurde aus 25 cm³ FAP unter Verwendung eines Verhältnisses von FAP zu Inokulanten von 1: 1 hergestellt. Dann wurde die Biowasserstoff-Fermentation unter dunklen Bedingungen bei Verwendung von gleichen Verhältnissen von 1: 1 und verschiedenen anfänglichen pH-Werten untersucht. Bei pH = 5 wurde 161 cm³ Gas mit 70% Wasserstoffgehalt aus 25 cm³ FAP gebildet. Nach den positiven Ergebnissen der Fermentationsexperimente wurde die Anwendbarkeit eines bioelektrochemischen Systems mit FAP getestet. Zweikammer-Mikrobenbrennstoffzellen (MBZ) wurden konstruiert und Biofilm wurde auf den Elektroden gezüchtet (Kolonisierung). Dann wurden verschiedene FAP-Dosen (1 cm³, 3 cm³, 5 cm³, 7 cm³, 9 cm³) als Substrat zugegeben und die Spannungsdaten wurden aufgezeichnet. Bioelektrizität wurde in allen Fällen erzeugt, da die Oxidation der organischen Materialien stattgefunden hat. Bei Anwendung einer höheren Menge an FAP wurde mehr kumulierte Energie erhalten (2,55 J - 18,25 J), aber auch die Reaktionszeit länger war.

Schließlich wurden die anaeroben Prozesse in Kombination verwendet, und es hat sich herausgestellt, dass der Abbau der FAP effektiver war, indem die Verfahren verwendet wurden, die anschließend zu einem höheren Grad an CSB-Entfernung und verbesserter Energieeffizienz führten. Basierend auf den Ergebnissen der Forschungsarbeit kann festgestellt werden, dass der Energiegehalt der organischen Fraktion von festen Abfällen durch anaerobe biologische Prozesse in Energie umgewandelt werden kann.

Tartalomjegyzék

Jelölésjegyzék.....	6
Bevezetés és célkitűzések.....	8
1. Irodalmi áttekintés.....	10
1.1 Települési (szilárd) hulladék fogalma, eredete	10
1.1.1 Globális és hazai körkép.....	11
1.1.2 Magyarország energia termelése és jellemzői	14
1.1.3 Települési szilárd hulladék WTE felhasználási lehetősége	15
1.2 Az anaerob biodegradáció.....	17
1.2.1 Metanogén fermentáció	17
1.2.2 Biohidrogén (sötét) fermentáció	22
1.3 Mikrobiális (Biokémiai) üzemanyagcella (MÜC).....	26
1.3.1 Kémiai üzemanyagcellák.....	26
1.3.2 Mikrobiális üzemanyagcellák - rövid történeti áttekintés	29
1.3.3 A MÜC felépítése és működési elve	29
1.3.4 Exoelektrogén mikroorganizmusok.....	31
1.3.5 Elektronforrások	34
1.3.6 Elektrontranszfer mechanizmusok	35
1.3.7 Elektromos hatékonyság.....	38
2. Anyagok és módszerek	40
2.1 Felhasznált anyagok.....	40
2.1.1 A vizsgált szubsztrát.....	40
2.1.2 A biofrakcióra jellemző adatok	41
2.1.3 Inokulumként használt mikroorganizmus konzorcium	41
2.2 Alkalmazott módszerek	43
2.2.1 Laboratóriumi módszerek.....	43
2.2.2 Minta előkezelése a biohidrogén fermentációhoz	46
2.2.3 Metanogén és biohidrogén fermentációs vizsgálatok.....	46
2.2.4 Gázösszetétel meghatározása	47
2.2.5 A kísérleti mikrobiális üzemanyagcella rendszer paraméterei	49
2.3 Kalkulációk	50
2.3.1 KOI csökkentés meghatározása.....	50
2.3.2 KOI hasznosítási hatásfokszámítás	50
2.3.3 Energetikai kalkulációk	52
3. Eredmények és értékelésük.....	53
3.1 A szubsztrát jellemzése.....	53

3.2	A PBF szubsztrátként történő alkalmazási lehetőségei.....	56
3.2.1	A PBF metanogén fermentációs biogáz potenciálja.....	56
3.2.2	A PBF biohidrogén potenciálja	59
3.2.3	A PBF közvetlen bioelektromosság indukálási potenciálja	61
3.2.4	A kísérletsorozat eredményeinek összevetése	63
3.2.5	A kísérletsorozat konklúziói	64
3.3	A reinokuláció hatása a mikrobiális üzemanyagcellában	65
3.3.1	A PBF és inokulum koncentráció hatásai	70
3.3.2	Értékelés	71
3.4	Kombinált eljárások	72
3.4.1	Egyfokozatú PBF feldolgozás (S-HF, S-BF, S-MÜC).....	72
3.4.2	Culombikus hatások (CE), biofouling, oxigén inhibíció.....	76
3.4.3	Az egylépéses eljárások összevetése a PBF kezelésében.....	78
3.4.4	A kombinált eljárások eredményeinek értékelése	79
4.	Összefoglalás.....	84
5.	Új tudományos eredmények.....	87
	Irodalomjegyzék	89
	Publikációs lista	113
	Köszönetnyilvánítás.....	116

Jelölésjegyzék

BAT	<u>B</u> est <u>A</u> vailable <u>T</u> echniques - Elérhető legjobb technikák	
WTE	<u>W</u> aste to <u>E</u> nergy – Hulladékból kinyerhető energia szemlélet	
OHT	<u>O</u> rszágos <u>H</u> ulladékgyaldálkodási <u>T</u> örvény	
KSH	<u>K</u> özponti <u>S</u> tatisztikai <u>H</u> ivatal	
PBF	<u>P</u> résebt <u>b</u> iofrakció - A települési szilárd hulladék biofrakciójából présseléssel nyert szennyvíz	
VFA	<u>V</u> olatile <u>F</u> atty <u>A</u> cids - Illékony zsírsavak	
BES	<u>B</u> io <u>e</u> lectrochemical <u>S</u> ystems - Bioelektrokémiai rendszerek	
MFC / MÜC:	<u>M</u> icrobial <u>F</u> uel <u>C</u> ell / <u>M</u> ikrobiális <u>ü</u> zemanyagcella	
PAFC	<u>P</u> hosphoric <u>A</u> cid <u>F</u> uel <u>C</u> ell – Foszforsav üzemanyagcella	
SOFC	<u>S</u> olid <u>O</u> xide <u>F</u> uel <u>C</u> ell – Szilárd oxid üzemanyagcella	
PEMFC	<u>P</u> roton <u>E</u> xchange <u>M</u> embrane <u>F</u> uel <u>C</u> ell – Proton szelektív membrán üzemanyagcella	
PEM	<u>P</u> roton <u>E</u> xchange <u>M</u> embrane – Proton szelektív membrán	
MCFC	<u>M</u> olten <u>C</u> arbonate <u>F</u> uel <u>C</u> ell – Olvadtt karbonát üzemanyagcella	
HF	<u>H</u> idrogén (sötét) <u>f</u> ermentáció	
BF	<u>B</u> iogáz vagy metanogén <u>f</u> ermentáció	
HF-BF	2 ciklusos folyamat, először HF majd BF	
HF-BF-MÜC	3 ciklusos folyamat, először HF majd BF végül MÜC	
BOI ₅	Biokémiai oxigén igény	(mg L ⁻¹ ; g L ⁻¹ , g)
KOI	Kémiai oxigénigény	(mg L ⁻¹ ; g L ⁻¹ , g)
KOI _{Bemenő}	Egy folyamat kezdete előtti kiindulási KOI	(mg L ⁻¹ ; g L ⁻¹ , g)
KOI _{Maradék}	Egy folyamat végén mért KOI	(mg L ⁻¹ ; g L ⁻¹ , g)
KOI _{Azonosított}	Egy vizsgált folyamathoz köthető KOI	(mg L ⁻¹ ; g L ⁻¹ , g)
ΔKOI	Egy folyamat során csökkentett KOI	(g L ⁻¹ , g)
TS	Lebegőanyag-tartalom	(g L ⁻¹)
VS	Illékonyanyag-tartalom	(g L ⁻¹)
TOC	Összes szerves széntartalom	(g L ⁻¹)
DM	Szárazanyag-tartalom	(%)

$P_{\text{gáz}}$	A gáz nyomása	(Pa)
V	Adott gáztérfogat	(m^3)
n	A gáz kémiai anyagmennyisége	(mol)
R	Egyetemes gázállandó	($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
T	Abszolút hőmérséklet	(K)
t	Celsius-skálán mért hőmérséklet	($^{\circ}\text{C}$)
STP	0°C –ra és 1 bar nyomásra vonatkozó gáztérfogat	(m^3, cm^3)
T_M	Működési idő	(óra, nap)
R_{ell}	Elektromos ellenállás	(Ω)
U	Feszültség	(V, mV)
I	Áramerősség	(A, mA)
P	Elektromos teljesítmény	(W, mW)
A	Membránfelület	(m^2, cm^2)
jI	Áramsűrűség	($\text{A m}^{-2,-3}, \text{mA m}^{-2,-3}$)*
jP	Teljesítménysűrűség	($\text{W m}^{-2,-3}, \text{mW m}^{-2,-3}$)*
(*membrán-felületre vagy cella-térfogatra vonatkoztatva)		
E	Kumulált elektromos energia	(J)
jE	Fajlagos energiahozam	($\text{J g}^{-1} \Delta_{\text{KOI}} \text{ nap}^{-1}$)
CE	Coulombikus hatásfok	(%)
C_{ki}	Szubsztrátból kinyert Coulomb	(C)
C_{elm}	Szubsztrátból kinyerhető maximális Coulomb	(C)
M_{O}	Az oxigén moláris tömege	(g mol^{-1})
F	Faraday konstans	($96\,485 \text{ C mol}_{\text{elektron}}^{-1}$)
b	Cserélődő elektronok száma 1 mol oxigénre	(4 mol e^-)
$V_{\text{anód}}$	Az anód kamrában lévő folyadék térfogata	(L, cm^3)

Bevezetés és célkitűzések

A gazdasági, társadalmi és ipari fejlődés következtében az egyre inkább automatizált gyártási folyamatok produktivitása viszonylag rövid idő alatt igen magas értékeket ért el, és ez a tendencia a népesség növekedése mellett tovább emelkedik. Ebből következik, hogy az energetikai igények és hulladékgazdálkodási feladatok folyamatosan növekedő elvárásokat jelentenek, melyekkel nehéz lépést tartani. A hulladék kezelése a globális problémák között szerepel, mivel a rosszul kezelt (vagy kezeletlen) hulladék jelentős hatással van az egészségre, a helyi és globális környezetre, valamint a gazdaságra (Hoornweg, 2012). Sem a hulladék, sem az energia szektorban igazi áttörést még nem sikerült elérni. A felhasznált energiaforrásaink nagy része továbbra sem megújuló alapú, valamint a legtöbb országban (pl.: fejlődő országok) a hulladékgazdálkodás alacsony szintet képvisel (Kumar, 2017).

A fogyasztói társadalom kialakulásának következtében világviszonylatban a városokban keletkező hulladék mennyisége 1,3 milliárd tonna évente 3 milliárd városlakóra vonatkoztatva. Ez a mennyiség becslések szerint 2025-ben elérheti a 2,2 milliárd tonnát 4,3 milliárd városlakóval számolva (Hoornweg, 2012).

Magyarországon a képződő összes hulladék mennyisége az utóbbi években csökkenő tendenciát mutatott, jelenleg stagnálás figyelhető meg (Eurostat adatbázis). Ez többek között a rendszerváltás utáni időszak gazdasági folyamatainak hatására történő ipari struktúrájának változásaira (modern, alacsonyabb hulladék produktivitású iparágak megjelenése) vezethető vissza (OHT, 2014-2020). Ennek következtében elsősorban egyes ágazatokban (pl. járműgyártás vonatkozásában) mára a legkorszerűbbnek tekinthető gyártástechnológiai eljárást alkalmazó multinacionális cégek is megjelentek. Ezzel együtt azonban az ország gazdaságára továbbra sem a korszerű hulladékgazdálkodás, vagy hulladékszegény technológiák alkalmazása, illetve a gyártási maradékok visszaforgatása a jellemző (OHT, 2014-2020). Ezek ösztönzése nem volt megfelelő mértékű és a környezettudatosság hiányában nem rendelkezünk kellő technológiai kapacitásokkal az anyagában történő hasznosításhoz. Magyarországon, sajnos, a hulladék jelentős része lerakásra kerül, ezzel a benne rejlő erőforrások elvesznek, valamint a környezetünket és ezzel saját magunkat is nagyobb kockázatnak tesszük ki. A különböző országokra vonatkozó nemzetközi adatok azt mutatják, hogy ahol a lerakás aránya magas (Bulgária, Románia), ott fejletlen a hulladékgazdálkodás, míg a fejlett hulladékgazdálkodással rendelkező országoknál (Németország, Ausztria, Hollandia, Dánia) jelentősen magasabb a hasznosítási arány (OHT, 2014-2020).

Pozitívum azonban, hogy egyre nagyobb figyelmet kap világszerte a hulladékszegény, környezettudatos technológiák kutatása és fejlesztése, melyek elengedhetetlenek a jövőnk szempontjából. Ígéretes alternatíva továbbá a „waste to energy” (WTE) szemlélet, mely során a hulladék kezelése mellett, kvázi megújuló energiaforrásként tekintünk az általunk képződött hulladék bizonyos komponenseire.

Az Észak-Balatoni Hulladékgazdálkodási Projekt keretében 2010-ben a Királyszentistvánon lévő regionális hulladékkezelő központ újjáépítése és modernizációja történt. A szeparálási technológia során egy szerves anyagban gazdag frakció kerül elkülönítésre. Jelenleg ezt az úgynevezett biofrakciót komposztálással stabilizálják, majd takarófldként hasznosítják a depónián. A beérkező komplex hulladék kezelése során azonban a biofrakcióban rejlő energia nem kerül kihasználásra.

A feljebb már felvázolt globális növekvő hulladékképződési tendenciák, valamint az ország jelenlegi hulladékgazdálkodási szintjének növelés érdekében indokoltak tehát a hulladékkezeléssel és energiatermeléssel foglalkozó kutatások és fejlesztések.

Munkám során a WTE elv támogatása és erősítése mellett az alábbi főbb célokat tűztem ki:

1. A királyszentistváni hulladékkezelő telepre érkező, vegyesen gyűjtött települési szilárd hulladék biológiai frakciójából préseléssel nyert folyadék fázis (PBF – Préselt biofrakció) karakterisztikájának felderítését különféle analitikai módszerekkel.
2. Optimalizálási kísérletek során egy megfelelő PBF-Inokulum mixtúra meghatározását, mely alkalmas hidrogén (sötét) fermentációs és biogáz metanogén fermentációs előállítására.
3. Kétkamrás mikrobiális üzemanyagcella rendszerek összeállítását és beüzemelését, valamint azokba táplált PBF és különféle PBF-Inokulum mixtúrák hatásának felderítését.
4. A biokonverziós folyamatok előnyeinek és hátrányainak feltérképezését a vizsgált PBF mintára vonatkozóan, különös tekintettel a szerves anyagok lebonthatóságára és a folyamatokkal kinyerhető kötött energia tartalom mértékére.
5. A 4. pont eredményeinek figyelembevételével további optimalizálási módszerek vizsgálatát, melyek növelhetik az egyes rendszerek hatékonyságát.

1. Irodalmi áttekintés

1.1 Települési (szilárd) hulladék fogalma, eredete

A hazai hulladékgazdálkodási szabályozáshoz igazodó gyakorlattal összefüggésben az alábbi 1.1. táblázatban feltüntetett három fő hulladéktípust különböztethetjük meg a hulladék eredete szerint.

1.1. táblázat: A hazai hulladéktípusok főbb csoportjai eredet szerint (Árvai, 1991)

Hulladéktípus	Eredet	Jellemző
Termelési hulladék	Kitermelő, feldolgozó és szolgáltató tevékenység	Fizikai és kémiai tulajdonsága igen változó
Települési (kommunális) szilárd és folyékony hulladék	Elosztási, szolgáltató és fogyasztási tevékenység	Fizikai és kémiai tulajdonsága változó. Összetétele és mennyisége az életszínvontól és a fogyasztási szokásoktól függ
Különleges kezelést igénylő (veszélyes) hulladék	Kitermelő, feldolgozó, szolgáltató, elosztási és fogyasztási tevékenység	Mérgező, fertőző, korrozív, radioaktív, tűz-és robbanásveszélyes. A hulladék vagy bármely bomlásterméke az emberre, az élővilágra és az épített környezetre káros hatást fejthet ki

A települési (kommunális) hulladék fogalma szerint „a lakossági fogyasztási, intézményi, kiskereskedelmi és vendéglátó, valamint a közterületek tisztántartásából származik, összetétele és mennyisége erősen függ az életszínvontól és az életmódtól, ezen belül a fogyasztási szokásoktól.” (Árvai J. 1991.)

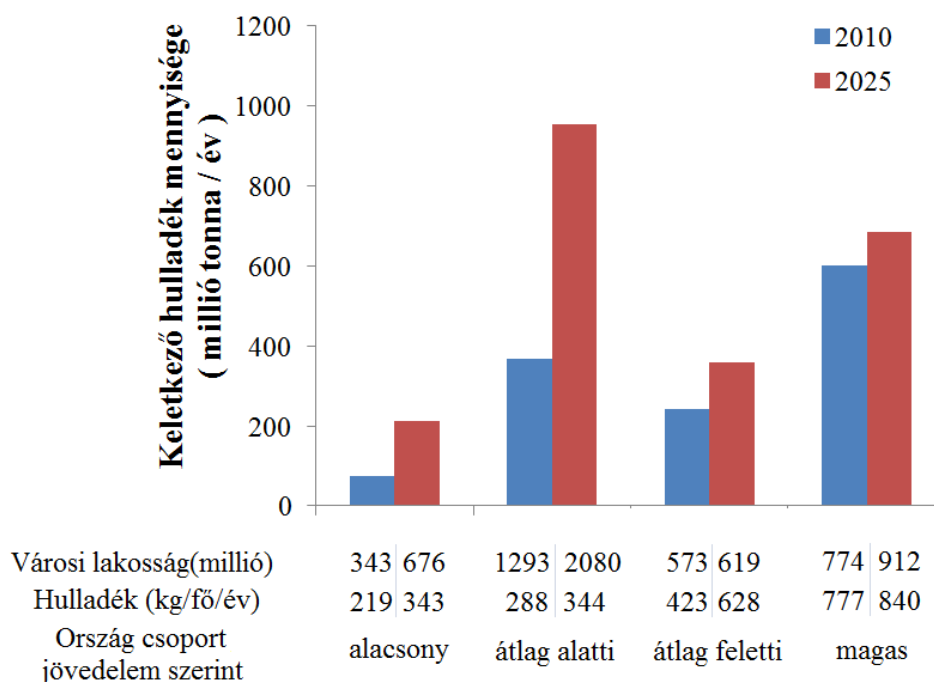
A települési hulladék részét képezi a települési szilárd hulladék, mely a termelési hulladék összetételéhez képest kisebb változatossággal jellemezhető. A továbbiakban a települési szilárd hulladékra térek ki röviden, mivel munkám során abból származó folyadék frakcióval foglalkoztam.

A települési szilárd hulladék különböző méretű, formájú és összetételű szerves és szervetlen anyagok keverékeiből tevődik össze. Származási helyeit tekintve az alábbi gyűjtőhelyekről érkezik:

- lakóépületekből (lakóházi szemét),
- közintézményekből (intézményi szemét),
- közforgalmú és zöldterületekről (utcai és piaci szemét, kerti hulladék, stb.)

1.1.1 Globális és hazai körkép

A World Bank Group átfogó tanulmányt készített a világ országait érintő települési szilárd hulladék eddigi és 2025-re becsült kihívásairól (Hoornweg, 2012). Az 1.1. ábrán látható a jövedelem szerint csoportosított országok városai által képződött hulladékmennyiség alakulása.

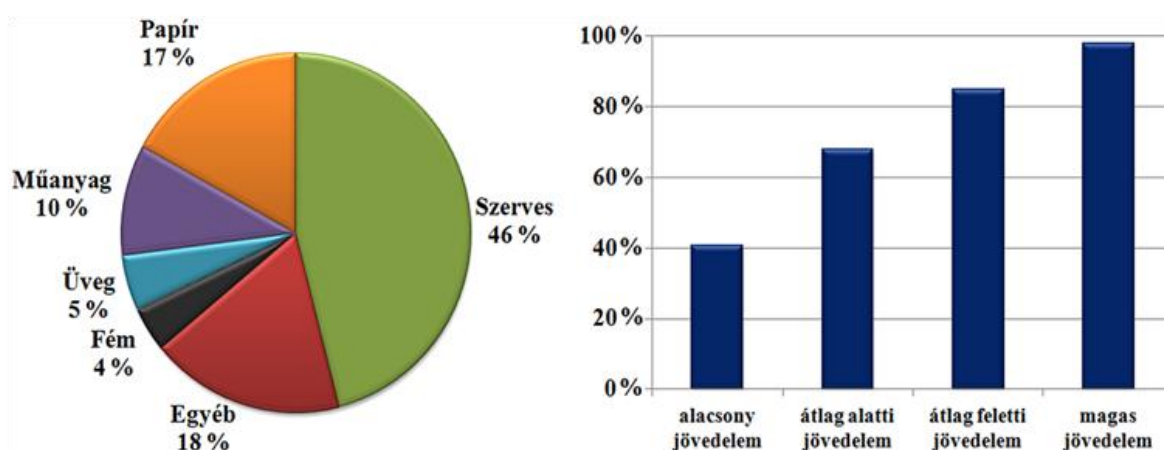


1.1. ábra: Városi hulladék keletkezése az egyes országcategóriák* szerint 2010-ben és 2025-re becsülve

*Az országok osztályozása a World Bank által egy főre jutó bruttó nemzeti jövedelem (GNI = Gross National Income) 2005 alapján. A magas: 10 726 \$ vagy több; átlag feletti 3 466-10 726 \$; átlag alatti 876-3 465 \$; és alacsony 875 \$ és alatti (Hoornweg, 2012).

Az összes esetben elmondható a hulladék mennyiségének emelkedése, a bruttó nemzeti jövedelem szerinti alacsony (Ghána, Nepál, Vietnám, stb.) és átlag alatti országoknál (India, Törökország stb.) várható a legjelentősebb változás 2025-re (Hoornweg, 2012). Ebben az esetben amellett, hogy az 1 főre jutó éves hulladékképződés 219 kg-ról 343 kg-ra (alacsony jövedelmű országok), valamint 288 kg-ról 344 kg-ra (fejlődő jövedelmű országok) emelkedik jelentős a demográfiai változás hatása is. A magasabb jövedelmű országok esetén a demográfiai növekedés kevésbé intenzív ugyan, azonban az egy főre jutó éves hulladékmennyiség többszöröse is lehet (840 kg) az alacsonyabb jövedelmű országok lakosaihoz képest (343 kg).

Fontos szempont továbbá a megfelelő hulladékgyűjtési rendszer kialakítása és működtetése, ugyanis számos problémát jelentenek az illegális hulladéklerakók okozta környezeti kockázatok. A magas jövedelmű országoknál a hulladék gyűjtése majdnem teljesen megoldott (~98 %), azonban az 1 főre eső hulladék mennyisége akár többszöröse is lehet az alacsonyabb jövedelmű országokhoz képest. Az 1.2. ábrán látható a begyűjtésre kerülő szilárd hulladék átlagos összetétele, valamint a jövedelem szerint csoportosított országok hulladékgyűjtési rátái.



1.2. ábra: A globális települési szilárd hulladék átlagos összetétele (bal oldalt), és a hulladékgyűjtési arány (%) a különféle országcategóriákban (jobb oldalt)

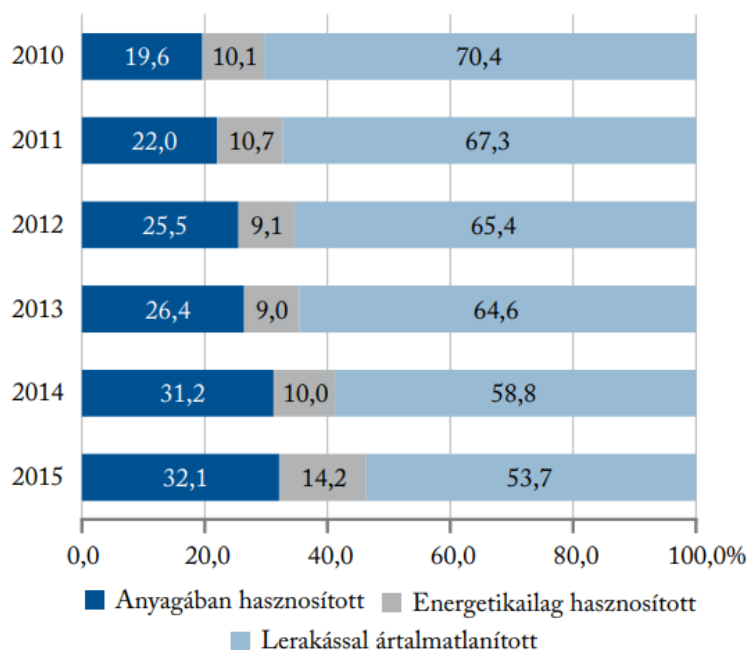
A települési szilárd hulladék jelentős része szerves komponensekből (világátlag: 46 %) tevődik össze (Edjabou, 2015; Hoornweg, 2012), ami biológiai úton is bontható. Többféle kezelési alternatíva létezik, melyek nemcsak ártalmatlanítási, hanem energetikai hasznosítási lehetőségeket is nyújtanak.

A települési (szilárd) hulladék kezelése Magyarországon

Az ország 2004-től az Európai Unió teljes jogú tagja lett és sikeresen adaptálódott az EU belső piacához. A KSH adatai szerint az elszállított összes települési szilárd hulladék mennyisége 2006-tól (4,5 millió tonna) fokozatos csökkenést mutatott 2013-ig (2,78 millió tonna). Ezt követően 2014-től növekedés figyelhető meg a következő években. A települési szilárd hulladék mennyisége 2016-ban 2,96 millió tonna volt (KSH, 2017; KSH adatbázis). A hulladék mennyiségének csökkenésének egyik oka lehet az anyagában történő hasznosítás és

a szelektív hulladékgyűjtés növekedése, valamint a 2008-ban jelentkező gazdasági világválság, mely jelentősen visszafogta gazdasági növekedés ütemét (OHT, 2014-2020; KSH, 2017).

Bár a szelektív hulladékgyűjtés emelkedő tendenciát mutat, azonban ez nem kellő mértékű. A települési szilárd hulladék 22 %-a származik szelektív gyűjtésből (2014), a nem szelektíven gyűjtött hulladék kezelése viszont nehézségekbe ütközik. A hagyományosan (vegyesen) gyűjtött hulladék bonyolultabb kezelésének következtében például 2010-ben az országban képződő települési hulladék 70,4 %-a került lerakásra, mely ráta az utóbbi években javult (2015-ben 54 %-ra), viszont még így is elmarad az európai átlagtól (1.3. ábra) (Eurostat adatbázis; KSH, 2017). A fent említett lerakási arány 2012-ben Ausztriában már például nagyjából 3,7 %, Németországban és Hollandiában pedig alig több mint 1 % volt. Amíg Magyarországon a települési hulladéknak a 2012. évi adatok alapján mintegy 25,5 %-át hasznosították anyagában, addig Belgiumban ugyanez az arány megközelítőleg 60 %, Németországban körülbelül 65 %, Ausztriában pedig 69 %-ot ért el.

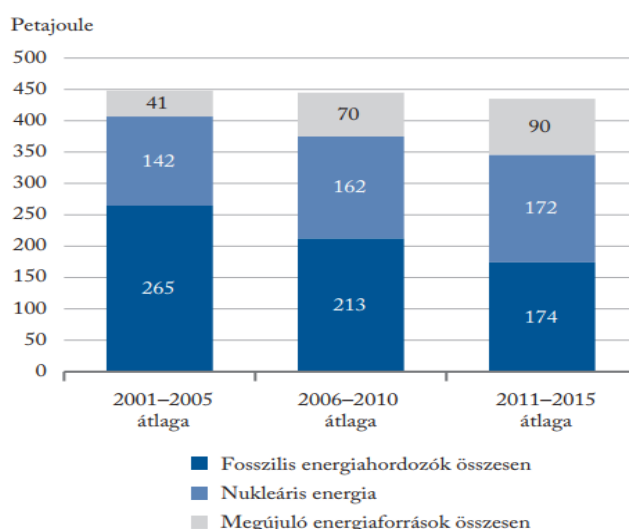


1.3. ábra: A települési hulladék megoszlása hazánkban a kezelés módja szerint (KSH, 2017)

Pozitívum azonban, ahogyan a friss adatok alapján (1.3. ábra) megállapítható, hogy a települési hulladék kezelése elkezdett fokozatosan a megújuló kezelési formák felé tolni, így az anyagában történő hasznosítás 2015-re 32 %-ra növekedett. 2015-ben Magyarország lerakóba kerülő hulladékmennyisége 202 kg / fő, míg az Eu 28 átlagos értéke 122 kg / fő (Eurostat adatbázis, 2016). Ebből érzékelhető, hogy bár jó irányba fordultunk, de a keletkezett hulladékot még nem a prioritási sorrend szerint kezeljük. Ezért megoldást kell találni a keletkezett hulladék lehető legmegfelelőbb kezelésére.

1.1.2 Magyarország energia termelése és jellemzői

Magyarország energia szektorának jellemzésére a Központi Statisztikai Hivatal által közölt dokumentumot használtam fel (KSH, 2017). A Magyar gazdaságról elmondható, hogy nagymértékben energiaigényes, az egységnyi GDP termeléséhez az EU-28 átlagánál 86%-kal kellett több energiát használnunk, amit mindössze 5 tagállam haladt meg (Bulgária, Észtország, Csehország, Lengyelország, Románia). Megjegyzendő, hogy az ilyen jellegű nemzetközi összehasonlításokat fenntartásokkal kell kezelni, mivel az értékeket jelentősen befolyásolják a gazdasági szerkezet, a felhasznált energiaforrások összetétele, és a földrajzi adottságok is. A hazai energiatermelés struktúrája az elmúlt időszakban leginkább az atomenergia és némileg a megújuló alapú energiatermelés irányába tolódott, a fosszilis energiahordozók bányászata visszaesett (1.4. ábra).

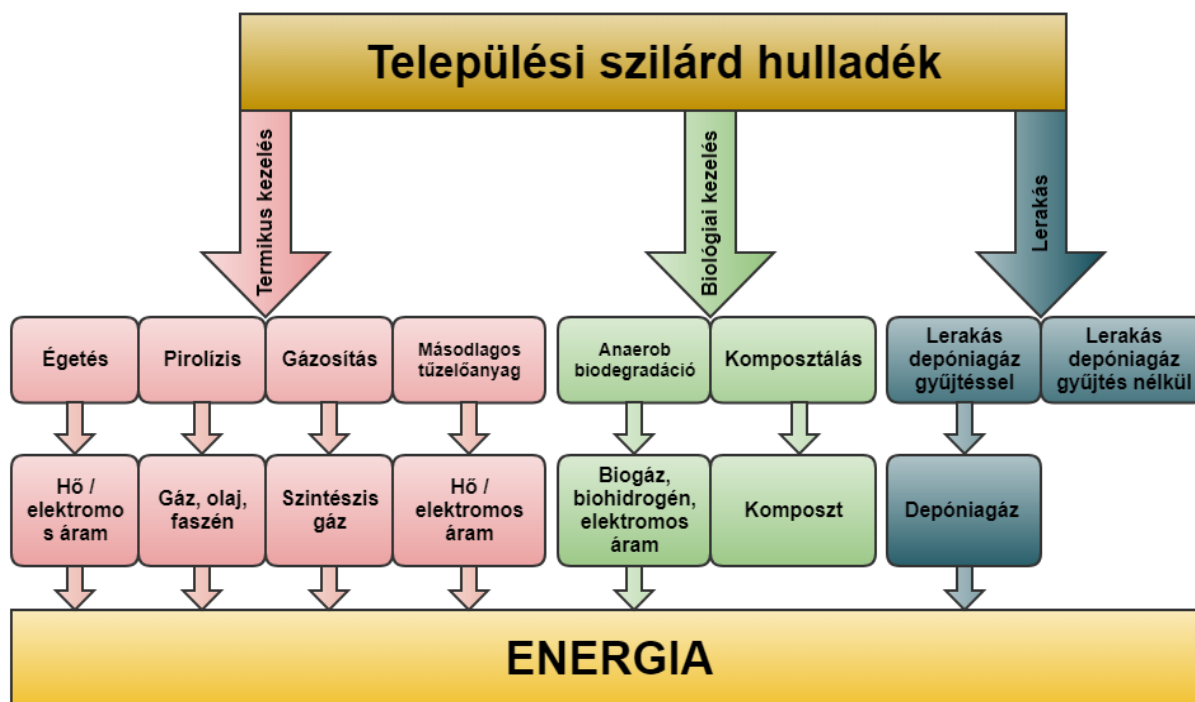


1.4. ábra: Magyarország energia termelésének megoszlása erőforrások szerint (KSH, 2017)

Uniós összehasonlításban hazánk a közepesen energiainport-függő országok közé tartozik. Energiaigényünk fedezésére szolgáló források 64%-a importból, 36%-a pedig a hazai termelésből származott 2015-ben. Ez a függőség a 2014. évi emelkedést követően 2015-ben csökkent, amihez a készletek egy részének felhasználása is hozzájárult. A megújuló forrásokból származó energia felhasználás aránya 2013-ig folyamatosan emelkedett, ezt csökkenés követte 2014-ben, 2015-ben pedig stagnálás figyelhető meg. 2015-ben a felhasználás 14,5 %-át sikerült megújuló alapú energiából fedezni. Hazánknak a 2020-ig kitűzött teljesítendő célértéket (13 %) sikerült meghaladni ezáltal, azonban ez az érték még mindig az EU-28 átlagánál (16,7 %) alacsonyabb volt.

1.1.3 Települési szilárd hulladék WTE felhasználási lehetősége

A hulladéklerakás mérséklése érdekében bevezetésre került, és 2013-ban életbe lépett a hulladék lerakási járulék (104/2013. (IV. 5.) Korm. rendelet), mely segítséget nyújthat a lerakási arány csökkentésében. A pozitív intézkedések üteme elkezdődött ugyan, de hazánkban a gazdasági szereplők és a lakosság jelentős részének gondolkodásmódja még mindig az egyre nagyobb termelés-eladást, illetve fogyasztást tekinti mérvadónak (OHT, 2014-2020). Ahelyett, hogy a hulladékból hasznos terméket, vagy energiát állítanánk elő és azokat a kereskedelmi forgalomban értékesítenénk, vagy saját felhasználásra szánánk, inkább az egyszerűbb, rövidtávon olcsóbb, és fenntarthatatlan lerakást választjuk. Ezek alapján Magyarország hulladékgazdálkodásának egyik legfőbb feladata a szelektív hulladék gyűjtés kiterjesztése és a begyűjtésre került szeparált hulladék típusok megfelelő kezelése, törekedve a preferált hulladékkezelési eljárásokra (Hulladék hierarchia). Az 1.5. ábrán látható, a települési szilárd hulladék lehetséges energiatermelő feldolgozási lehetőségei. Az esetek többségében stabilizálás mellett energia, komposztálás esetén talajjavító anyag nyerhető ki. Ezek közül a leghátrányosabb folyamat, a hulladék depóniagáz gyűjtés nélküli lerakása (Kumar, 2017).



1.5. ábra: A települési szilárd hulladék energiatermelő kezelésének lehetőségei. (Kumar, 2017).

A termikus kezelési formák általában jelentősen csökkentik a kezelt hulladék térfogatát, azonban létesítési és működtetési költségük viszonylag magas, valamint a keletkező füstgázok további kezelést igényelnek környezetvédelmi szempontból (Kumar, 2017). Az olcsóbbnak tűnő lerakással történő depóniagáz gyűjtés esetén viszont a hulladék jelentős területfoglalásával kell számolni, illetve az évek alatt képződő depóniagáz (kb. 50 %-os metántartalom) korlátozott felhasználási lehetőségei nem tűnik a legjobb megoldásnak. A biológiai kezelési típusok közül elterjedt a stabilizálásra alkalmas komposztálás, ebben az esetben a hulladékban rejlő kötött energia nem válik hasznosíthatóvá számunkra. Ezek figyelembevételével vizsgálataim az anaerob biodegradációs folyamatok felé irányultak, melyek esetén a degradáció mellett a kötött energia is elérhetővé és ezáltal felhasználhatóvá válhat.

Az anaerob biológiai hulladékkezelési lehetőségek közül a már ismert metanogén fermentációval történő biogáz előállítás, az ígéretes sötét fermentációs hidrogéntermelést és végül a viszonylag újkeletű bioelektrokémiai rendszert, a mikrobiális üzemanyagcella alkalmazásának lehetőségeit vizsgáltam, melynek főbb előnyei közé sorolható az elektrokémiai aktív mikroorganizmusok révén indukált közvetlen elektromos energia, és az ezzel párhuzamosan történő szervesanyag lebontás.

1.2 Az anaerob biodegradáció

Munkám során mind a három alkalmazott lebontási művelet az anaerob biodegradációhoz köthető, ami a jelen és jövő számára ígéretes kezelési vagy ártalmatlanítási módszer. Az anaerob lebontás biológiai folyamat, melynek kimenetelét jelentősen befolyásolják a környezeti paraméterek, úgymint a pH, hőmérséklet, toxicitás, lúgosság, szárazanyag-tartalom, stb. (De Mes, 2003). A folyamat során szabályozott körülmények között a bonyolult szerves anyagokat mikroorganizmusok segítségével lebontjuk és végeredményként számunkra hasznos anyagokat kapunk. Környezetvédelmi szempontból kiemelendő, hogy hulladék és egyéb melléktermékek (élelmiszeripari, mezőgazdasági, kommunális, települési stb.) is kezelhetők általa, csökkentve ezzel a környezet terhelését.

1.2.1 Metanogén fermentáció

Az egyik anaerob biodegradációs eljárás a biogáz-, vagy metanogén fermentáció, ami jól bevált módszer (például Németországban) a biológiai hulladékkezelés területén (Grando, 2017). A közvetett energiakinyerés egyik lehetséges útja, mely során a napenergiát biomassza formájában megkötjük és tároljuk, majd a kémiai energiát kinyerjük általa. Megoldást nyújt számos szerves hulladék (magas fehérje, szénhidrát és zsírtartalmú anyagok) feldolgozására, kezelésére. Leginkább a települési folyékony hulladék (kommunális szennyvíz) eleveniszapos biológiai eljárása során visszamaradó szennyvíziszap kezelésénél terjed el (Kárpáti, 2014), de más, biomassza alapú mezőgazdasági vagy élelmiszeripari melléktermékek kezelésében is széles körben alkalmazott módszer. Nagy előnye, hogy technológiai szempontból viszonylag egyszerű folyamat, kevés az energiaigénye, mely során a különféle szennyvíztípusok és szilárd hulladék széles köre felhasználható. A folyamat egyik végterméke a biogáz, ami megújuló energiaforrásnak tekinthető és sokoldalú felhasználási lehetőséggel rendelkezik. A kedvező tulajdonságú biogáz, mely az alapanyag függvényében 50-70 % metánt tartalmaz, felhasználástól függően kémiai és/vagy biológiai kezelést követően energetikai célokra felhasználható. A biogáz technológiák korszerűsítési piaca az utóbbi években felélénkült a gázszeparációs membránok fejlődése révén (Khan, 2017), melyek képesek a biogázban rejlő energetikai potenciál még hatékonyabb kiaknázására (például: földgázhálózatba keverés, üzemanyag). A biogáz mellett egy másik fontos végterméke, a kirohadt iszap, ami egy intenzív komposztálás követően talajjavító anyagként hasznosítható (Wang, 2017; BAT,

2015). Előnyös tulajdonságainak köszönhetően a metanogén fermentáció az egyik leghatékonyabb, környezetkímélő technológia a bioenergia kinyerési módszerek közül (Weiland, 2010, De Mes, 2003). Ventura és társai szerint (2014) az anaerob biodegradációs módszernek kevesebb a hely és energiaigénye, mint a hulladéklerakóba történő lerakási, komposztálási, vagy égetési eljárások esetén.

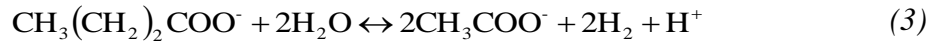
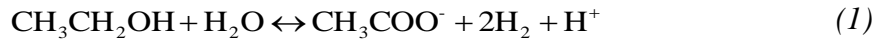
A biológiai metánképződés folyamata három különféle mikrobiológiai tevékenységre osztható. Több tucat mikroorganizmus összehangolt működése történik, melyeket természetes körülmények között nem lehet egymástól szétválasztani, minden faj külön meghatározott szerepet tölt be (Kárpáti, 2014). A három fő csoport és tevékenységük a következő:

Hidrolízis

A folyamat első lépése a hidrolízis, mely során az óriásmolekulákat (lipidek, fehérjék, poliszacharidok és nukleinsavak) általában extracelluláris enzimek széthasítják, és monomer monoszacharidokat, zsírsavakat, aminosavakat kapunk. Jellemzően obligát, vagy fakultatív anaerob metabolizmussal rendelkező mikroorganizmusok végzik a kezdeti lebontási folyamatot. A keletkezett monomerek a savképződés szakaszában erjesztő mikroorganizmusok által főként illékony szerves savakká alakulnak át (propionát, butirát, valerát, acetát, stb.), valamint már kisebb mennyiségben alkoholok és a fermentáció végtermékei is (szén-dioxid, hidrogén, kén-hidrogén) megjelennek (Bai, 2007). Magas szerves anyag koncentrációnál fennáll a sav feldúsulás veszélye, melyet a savtermelő mikroorganizmusok metabolizmusának túlműködése eredményez. Ez könnyen az ecetsav és metánt termelő baktériumok inhibitoraként léphet fel és akár az egész rothasztóra negatív hatást fejthet ki (Bai, 2007).

Acetogenezis

A metán prekursorai (ecetsav, szén-dioxid, hidrogén) a savképzés során megjelenő illékony szerves savakból alakulnak ki az ecetsavképződés révén. Két fő acetogén baktérium csoportot különböztetünk meg: Az egyik csoportban az obligát hidrogéntermelők és obligát anaerobok vannak, melyek illékony szerves savakat alakítanak át hidrogénné és acetáttá az 1-3 egyenletek szerint (Oláh, 2010).



A fenti reakciók viszont abban az esetben játszódhatnak le, ha a hidrogén parciális nyomása 10^{-4} - 10^{-6} bar körüli (Thauer, 1977). Ha valamilyen okból a hidrogén akkumulációja megtörténik, mert nem folyamatos a további átalakítása, akkor az az egész folyamat leállításához vezethet (Bai, 2007). Természetes úton a hidrogéntermelő és fogyasztó baktériumok szintrófikus társulása révén a hidrogén egyensúlya fenntartható. Szintrófizmus alatt olyan lebontási folyamatot értünk, amelyben a folyamat végrehajtásában kettő vagy több mikroorganizmus együttműködik, de a lebontási folyamatot külön-külön egyik sem tudja végrehajtani. Lényegében az egyik baktérium faj termékeiből él a másik faj, így metabolizmusuk egymástól függ (McInerney, 1979).

A másik csoport az ecetsavtermelő nem szintrófikus mikroorganizmusok. Általuk történik a szén-dioxidban dús anaerob környezetben történő közvetlen ecetsavtermelés. Egyik fajtájuk egyszerű cukrok lebontásával állítja elő az ecetsavat, másik fajtájuk hidrogénből és szén-dioxidból állít elő ecetsavat a 4. egyenlet alapján (Oláh, 2011).



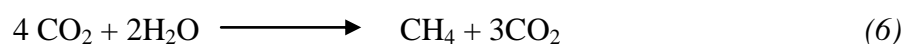
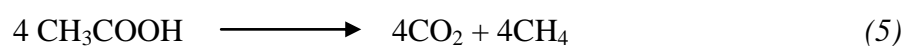
Metanogenezis

Az anaerob rothasztás során igen összetett biokémiai folyamatok sorozata játszódik le, melyeknél az anaerob mikroorganizmusok szimbiotikus és/vagy szintrófikus természete és egymásra hatása a meghatározó. A metántermelő baktériumok három csoportba oszthatók, melyek a következők:

- hidrogén-hasznosítók
- ecetsav-hasznosítók
- metilcsoport-hasznosítók

A hidrogén-hasznosítók a hidrogén parciális nyomását alacsony értéken tartják úgy, hogy a CO₂ redukciójához használják fel (Oláh, 2011). Léteznek olyan hidrogén-hasznosítók is, melyek akár szén monoxidból is képesek metánt előállítani. A hidrogén kis parciális nyomása pozitív hatással van az ecetsav-hasznosítók számára. Az anaerob metanogén fermentáció legfontosabb közbenső termékei a rövid szén-láncú zsírsavak (Aguilar, 1995). A propionsav, vajsav és más illékony zsírsavak a folyamat során ecetsavvá és hidrogénné alakulnak. Az ecetsav a metántermelés során prekursor szerepet tölt be.

Az ecetsav-hasznosítók az ecetsavból metánt és CO₂-ot képeznek. Az ecetsav hasznosítását alapvetően a *Methanosarcina* és a *Methanothrix* metántermelő baktérium fajok végzik (Oláh, 2011). A keletkező CO₂-ot pedig a hidrogén-hasznosítók képesek metántermelésre felhasználni.

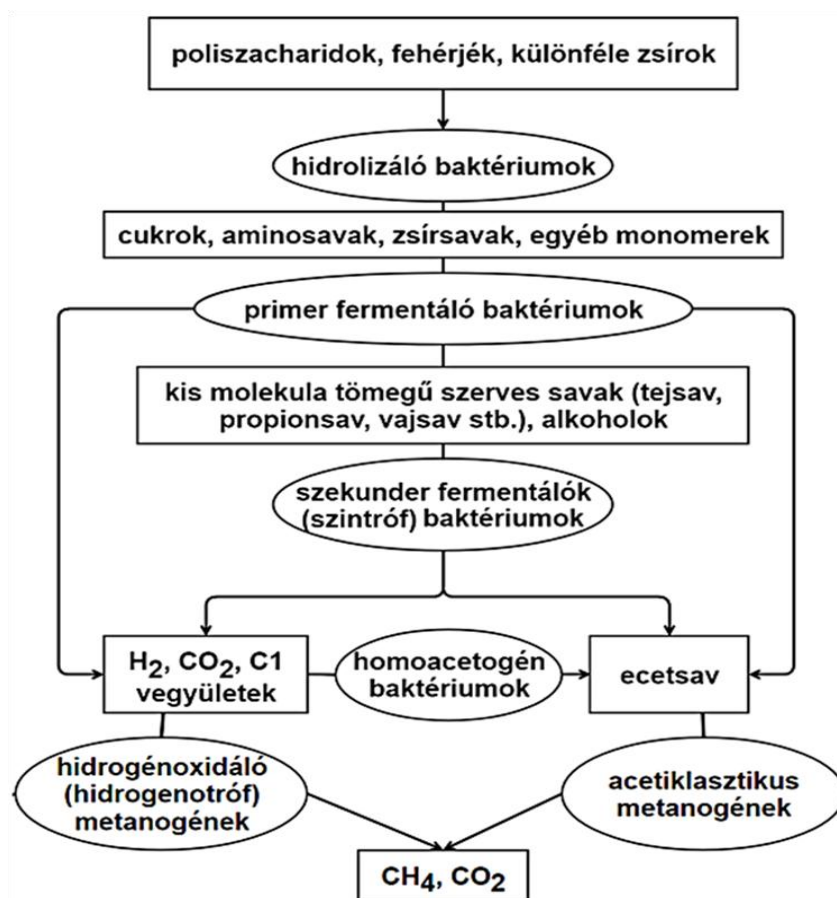


Az ecetsav-termelők szaporodási sebessége lassabb, mint a hidrogén-hasznosítóké, aminek következtében a hidrogén felhalmozódhat. Az alacsony hidrogén koncentráció kedvez az ecetsav termelők és hasznosító baktériumok számára (Oláh, 2011).

A metántermelő baktériumok többsége mezofil és termofil körülmények között szaporodik, de egyes fajok akár 100 °C fölött is képesek a szaporodásra. A metanogén kultúrák generációs ideje a hőmérséklettől függően igen változó, például az anaerob reaktorok esetén 35°C-on 3 nap, 10 °C-on akár 50 nap is lehet. Az optimális szaporodási hőmérséklet változó: *Methanobacterium* (37 – 45 °C), *Methanobrevibacter* (37 – 40°C), *Methanothermus* (83 – 88 °C), *Methanothrix* (35 – 50°C), *Methanosarcina* (30 – 40°C) (Oláh, 2011).

A kevert konzorciummal szemben a tiszta kultúrák szaporítása általában bonyolultabb feladat a sterilitás kialakításának és fenntartásának megőrzése miatt. A hagyományos labortechnika nem alkalmas a metántermelők meghatározására, mert ezek kizárólag anaerob jellegűek. Ezen feltételt a vizsgálatok során nehéz biztosítani. A szubsztrát megválasztása eleve meghatározza az adott baktérium-tenyészet szaporodását (Oláh, 2011).

A metán-termelés pH tartománya 6,6 – 7,8 érték közé tehető (Lay, 1997). Az optimális érték pH 7,0 – 7,2 között van (Oláh, 2011). Ezekről eltérve a metántermelés kapacitása döntően csökken. Tapasztalatok szerint az ammónium-N koncentráció 200 és 1500 mg/L közötti értéknél nem befolyásolja különösebben a metántermelő folyamatot. Fontos szerep jut a metántermelők mellett a hidrogéntermelő közösségnek, mivel a szén-dioxid redukciójával keletkező metán az illósavak bontása során keletkező metán 30%-át is kiteheti. A gyakorlatban az eredményes lebontáshoz nagy baktérium koncentrációt érdemes biztosítani, amit hosszabb tartózkodási idővel (10-30 nap) lehet megvalósítani. Az 1.6. ábrán látható a metanogén fermentáció egyszerűsített folyamat ábrája.



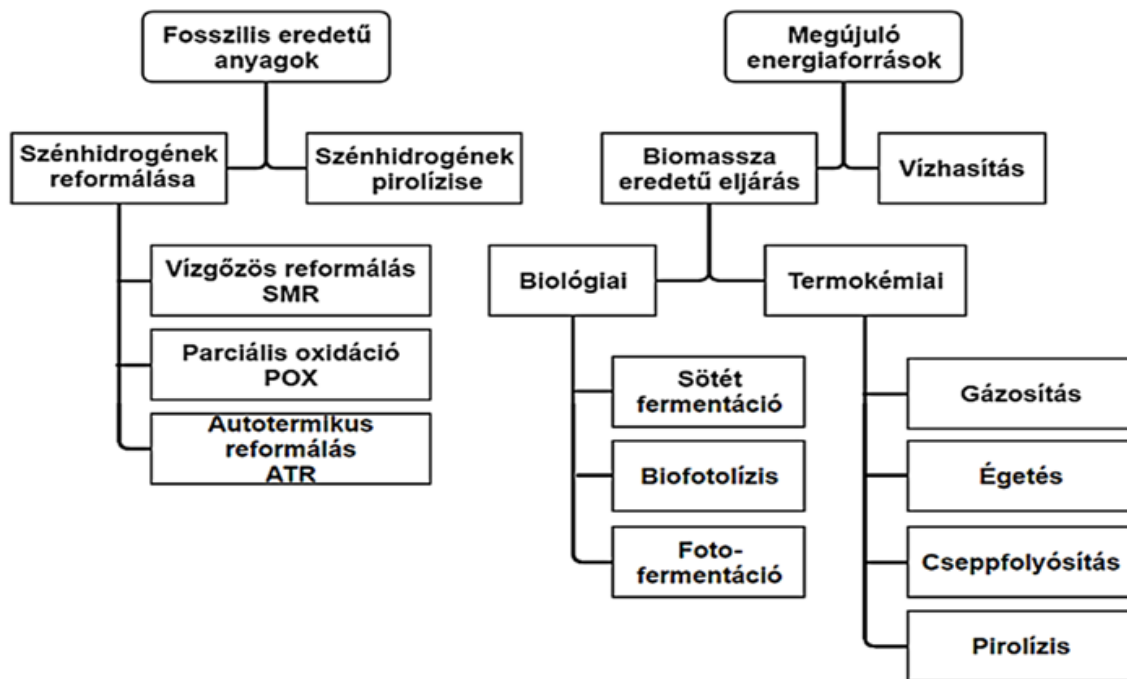
1.6. ábra: A metanogén fermentációs folyamatokban résztvevő szerves anyagok lebontásának útja (Tauber, 2014)

Mata-Alvarez és munkatársai (2014) a témában 2010 és 2013 között publikált cikkeket vizsgáltak. Megállapították, hogy állati trágya, szennyvíziszap és biohulladékok a jellemzően felhasznált szubsztrátok, valamint az élelmiszerhulladékok termikus és mechanikus előkezelése fokozza a biogáz produktivitást. Konklúzióként a trágya alapú rothasztók esetén a mezőgazdasági hulladék és települési szilárd hulladék szerves frakciójának kosubsztrátként történő felhasználását emelik ki. Rávilágítottak arra is azonban, hogy a települési szilárd hulladék szerves komponenseinek széleskörű kosubsztrátként történő felhasználása ellenére kevés szó esik róluk és emiatt limitált információval szolgált az általuk vizsgált publikációk.

1.2.2 Biohidrogén (sötét) fermentáció

A hidrogénnek, mint energiahordozónak rendkívül kedvező adottságai vannak. Tömegegységre vonatkoztatott energiatartalma (122 MJ/kg) még a metánnál is magasabb (Balat, 2010). Nemcsak energetikai, hanem egészségügyi és környezetvédelmi aspektusból is figyelemre méltó, mivel üzemanyag cellás használata során oxidációs terméke a víz, így nincs szennyezőanyag emissziója. Az üzemanyagcellás felhasználás mellett szól továbbá a hagyományos belsőégésű motorokkal szemben a jobb energia átalakítási hatásfoka ($\eta_{\text{üc}} > 60\%$) (Hydrogen and Fuel Cells Program, 2006). Környezetvédelmi szempontból fontos továbbá, hogy működésük során nincs bennük mozgó alkatrész, ezáltal csendesek, jelentősen csökkentve ezzel a zajszennyezettség lehetőségét.

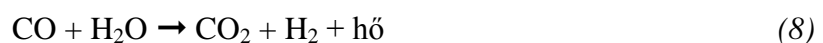
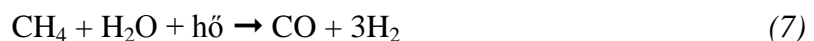
Számos technológia létezik a hidrogén előállítására fosszilis tüzelőanyagokból, ezek közül a legfőbb előállítási mód a szénhidrogén reformálás és a pirolízis (1.7. ábra). Ezek az eljárások a legfejlettebbek és széles körben elterjedtek lefedve majdnem a teljes hidrogén felhasználás mennyiségét. Az így előállított hidrogén 48 %-a földgázból, 30 %-a gázolajból és benzinből és 18 %-a szénből származik (Kothari, 2008; Balat, 2010; Dincer, 2015).



1.7. ábra: A hidrogén előállításának lehetőségei: fosszilis úton (bal oldalt) és megújuló eljárásokkal (jobb oldalt)

Az előállítási költségek miatt a földgázból való kinyerés pl.: gázreformálás a legelterjedtebb (7 USD/GJ) előállítási módja, bár még ez is magasnak számít a fosszilis energiahordozókhoz képest (a gázolaj energetikai költsége 2,5 USD/GJ) (Kalamaras, 2013). A megosztott hidrogéntermelés versenyképes lehet a központosított hidrogéntermelés mellett, ami jelentősen függ a transzport távolságtól, mivel a sűrített hidrogén szállításával a költségek is növekednek.

A jövő szempontjából mindenképp szükséges, hogy a hidrogént környezetbarát módon tudjuk előállítani. Jelenleg a felhasznált hidrogén körülbelül 96 %-a még fosszilis forrásokból képződik, metán vízgőzös reformálásával (Parthasarathy, 2014).



Ennek éves mennyisége meghaladja globálisan az 50 millió tonnát (Hidrogéntermelésről szóló jelentés, 2013). A megújuló forrásokból biológiai úton történő hidrogén előállítása tűnik ígéretes megoldásnak. A hidrogén biológiai előállításának fő lehetőségeit a 1.2. táblázatban tüntettem fel.

1.2. táblázat: A hidrogén biológiai úton történő előállítás lehetőségei, a résztvevő mikroorganizmusok, a bontást végző enzimek, a fényigény, szükséges elektronforrás és keletkező termékek feltüntetésével (Krupp, 2009)

Metabolikus folyamat	Organizmus	Enzim	Fény	Elektronforrás	Termék
Direkt biofotolízis	Zöld alga	Hidrogenáz	igen	H ₂ O	H ₂ , O ₂
Indirekt biofotolízis	Cianobaktérium	Nitrogenáz, Hidrogenáz	igen	H ₂ O	H ₂ , O ₂
Fotofermentáció	Fototróf baktérium	Nitrogenáz, Hidrogenáz	igen	Szerves anyagok	H ₂ , CO ₂
Szénmonoxid konverzió Water Gas Shift Reaction	Fototróf baktérium	Hidrogenáz	nem	CO	H ₂ , CO ₂
Sötét fermentáció	Fermentációs baktérium	Hidrogenáz, Nitrogenáz	nem	Szerves anyagok	H ₂ , CO ₂ VFA

A főbb biológiai hidrogén előállítások a közvetett és közvetlen biofotolízis, foto- és sötét fermentáció, valamint több lépcsős, vagy egymást követő foto- és sötétfermentáció. A biohidrogén előállításához szükséges anyag a víz, ahol a fotolízis során hidrogén keletkezik bizonyos baktériumok vagy algák közvetlen hidrogenáz vagy nitrogenáz enzim rendszere segítségével. A biomassza fermentációja során a szénhidrogének konvertálásával szerves savak képződnek melyekből hidrogén képződik az alkalmazott technológia során (Kapdan, 2006; Holladay, 2009).

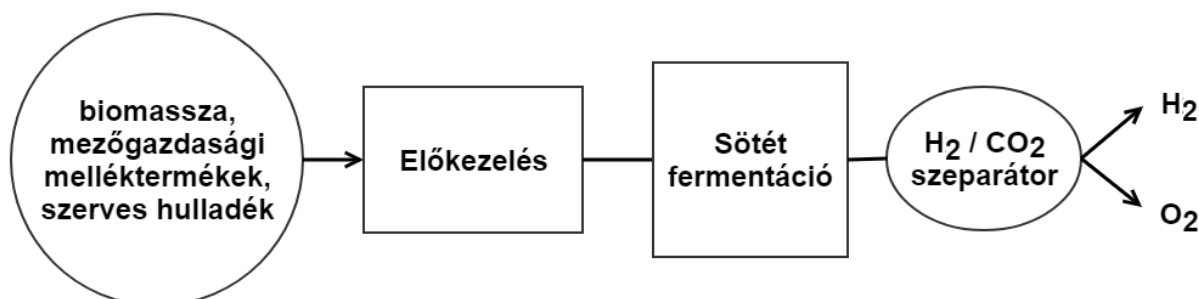
Az egyes rendszerek részletes bemutatása Dr. Bakonyi Péter PhD disszertációjában olvasható. Az 1.3. táblázatból látható, hogy a biológiai hidrogénképző módszerek közül a sötét fermentáció figyelemre méltó alternatívának tűnik, ezért a továbbiakban inkább ennek bemutatását taglalom.

1.3. táblázat: Különbféle üzemanyagcella teljesítményekhez szükséges bioreaktor térfogatok mérete az eltérő biohidrogén képző alkalmazásokkal (Krupp, 2009)

Rendszer	A szükséges bioreaktor térfogata (m ³) adott teljesítményű PEMFC működtetéséhez			
	1 kW	1,5 kW	2,5 kW	5 kW
Biofotolízis	341	512	856	1710
Fotofermentáció	149	224	374	758
Sötét fermentáció	0,2-2,9	0,3-4,4	0,5-7,3	1-14,6

Sötét fermentációs hidrogéntermelés

A sötétfermentáció során különféle heterotróf, obligát (pl.: *Clostridiaceae*), illetve fakultatív (pl.: *Enterobacteriaceae*) anaerob baktériumok tevékenykednek, mely során napenergia közvetlen felhasználása nélkül szerves anyagokból (glükóz, keményítő, cellulóz, stb.) oxigén kizárása mellett H₂, CO₂, és különféle szerves vegyületeket és melléktermékeket állítanak elő (Levin, 2004; Das, 2001, 2008; Hallenbeck, 2009).



1.8. ábra: A sötét fermentációs hidrogén előállítás sémája (Nikolaidis és társai, 2017; Das és társai, 2008)

A folyamat számára a kedvező pH érték 5 és 6 között van (Fang, 2002). A keletkező hidrogén nyomása miatt a hidrogén-képződési sebesség csökkenésnek indul, ezért a keletkező hidrogént el kell venni a rendszerből (Holladay, 2009). Mivel a folyamat nem igényel fényt, ezért maga a művelet akár éjjel is végezhető, mely szélesíti a felhasználható anyagok körét (Das, 2001).

A mezőgazdasági és ipari eredetű cellulóz/hemicellulóz/lignin tartalmú anyagok jelentős, megújuló forrásnak tekinthető alapanyagok számítanak a biohidrogén előállítás szempontjából. Ennek a növényi biomasszának a hidrogénné való fermentálásához elengedhetetlen lépése a hidrolízis, mely révén a baktériumok számára felvehetővé váló anyagok képződnek, így hozzáférhetőkké válnak, és ezáltal hasznosíthatóak lesznek. A hidrolízis megfelelő hatékonyságú működéséhez valamilyen fizikai (aprítás, darálás, ultrahangos kezelés stb.), kémiai (savas, lúgos), vagy enzimatikus előkezelést szokás alkalmazni.

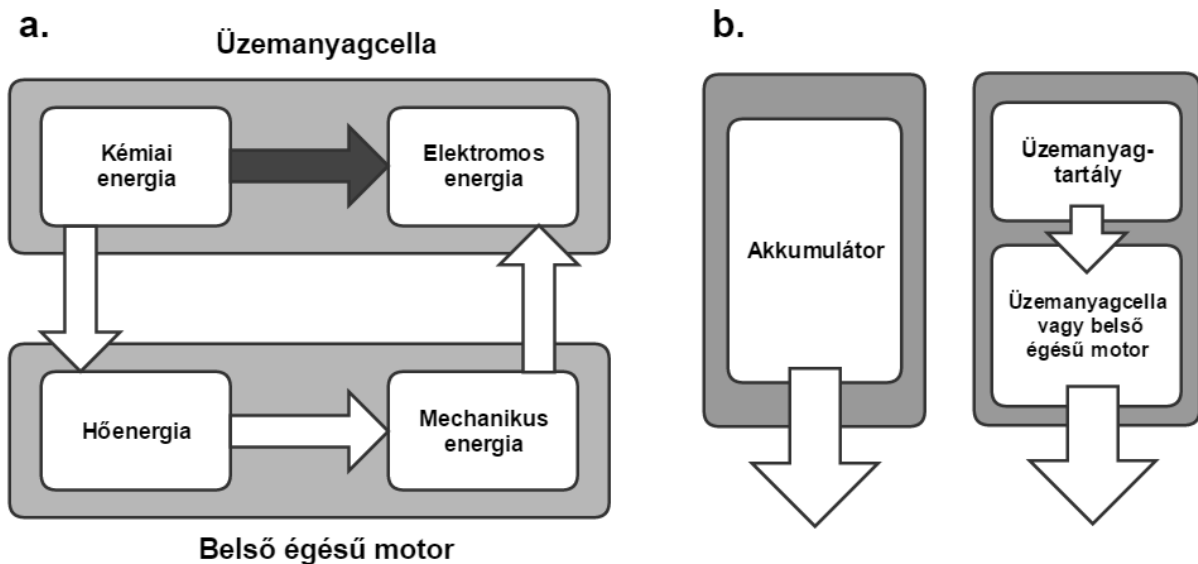
Előrejelzések szerint körülbelül 2040-2050-re a szükséges infrastruktúra, előállítási költségek, megfelelő technikai feltételek és a politikai elhivatottság elérheti azt a szintet, hogy a hidrogén energia nagymértékben képes legyen felváltani a jelenleg szinte teljes mértékben fosszilis forrásokat használó energiaellátó rendszereket (Lee, 2008).

1.3 Mikrobiális (Biokémiai) üzemanyagcella (MÜC)

A fent röviden ismertetett metanogén fermentáció és sötét fermentációs hidrogénképződés már régóta kutatott, széles körben ismert technológiák. Ezek tudatában a nagyobb hangsúlyt a kémiai üzemanyagcellák egyik speciális változatára, a mikrobiális üzemanyagcella ismertetésére fektetem. Mivel hazánkban ez friss kutatási területnek mondható, ezért a MÜC működésének könnyebb megértését a hasonló elven működő kémiai üzemanyagcellák ismertetésével kezdem.

1.3.1 Kémiai üzemanyagcellák

Az energiaválság egyik rész megoldása lehet az üzemanyagcellák alkalmazása, melynek mára igen sokféle képviselője létezik. Ezek a rendszerek ugyanis nem égésen alapuló energiaforrások, hanem elektrokémiai reakciók révén közvetlenül generálnak elektromos energiát. Ebből következik, hogy káros anyag emissziójuk elenyésző, hatékonyságuk pedig nagyobb, mint az égési folyamatokon alapuló energiaforrások felhasználásával történő áramtermelésnek 1.9. ábra. (Haile, 2003; Inzelt, 2004).



1.9. ábra: Az üzemanyagcella közvetlen energiaátalakítása a belső égésű motorokhoz képest (a) és üzemanyag utánpótlással fenntartható működési folyamata az egy idő után lemerülő akkumulátorokhoz viszonyítva (b) (O'hayre, 2016)

Általánosságban, az üzemanyag-, vagy energia cellák olyan speciális eszközök, melyekkel kémiai energiát közvetlenül elektromos energiává tudunk alakítani különféle oxidációs-redukciós reakciók során (Stambouli, 2002). Az üzemanyagcellák mellett az akkumulátorok is a villamos energiatermelésben vesznek részt. Szerkezeti felépítésük is hasonló, tartalmaznak két elektródot (anód és katód), azonban működési elvük különböző, az üzemanyagcellák elektródjai között egy szeparátor beiktatásával potenciálkülönbség alakul ki és a lejátszódó reakciók során elektródjaik nem olvadnak az elektrolitba. A szeparátor egyszerű esetekben általában elektrolit oldat, sóhíd, vagy manapság a cella típusától függően például protonszelektív membrán.

További eltérés, hogy az akkumulátorok egy idő után lemerülhetnek és feltöltést igényelnek, ezért inkább az energiatárolásban játszanak szerepet, míg az üzemanyagcellák áramszolgáltatása folyamatos működésű lehet a megfelelő üzemanyag adagolásával (1.9.b. ábra). Üzemanyagként a cellákba különböző szerves és szervetlen anyagokat, például gázokat (biogáz, hidrogén, szénhidrogének, stb.), vagy alkoholokat (metanol, etanol, butanol, stb.) alkalmaznak (Kirubakaran, 2009).

Az utóbbi évtizedekben egyes tudományágak (anyagtudomány, molekuláris biológia) és membrántechnológiák (protonszelektív membrán) fejlődésével az üzemanyagcellák is egyre versenyképesebbé váltak. Ez teret nyitott nemcsak az eddig ismert és használt cella típusoknak, hanem az új keletű és speciális üzemanyagcellák megjelenésének és intenzív kutatásának, mint ahogy az a mikrobiális üzemanyagcella esetében is történt és történik jelenleg is.

Megkülönböztetésük és csoportosításuk történhet működési hőmérsékletük, a felhasznált üzemanyag és a szeparátor vagy elektrolit fajtájával (Steele, 2001). Az 1.4. táblázatban láthatók a főbb üzemanyagcella típusok és jellemzőik.

1.4. táblázat: Az üzemanyagcellák főbb típusai és jellemzői (Kirubakaran, 2009, O'hayre, 2016).

Üzemanyagcella típus	Üzemanyag	Szeparátor	Elektromos hatásfok	Működési hőmérséklet	Katalizátor	Alkalmazás
Proton-szelektív membrán cella PEMFC	H ₂	proton-szelektív membrán	50-70 %	80 °C	platina	biztonsági és hordozható energiatároló
Alkalikus elektrolitos cella AFC	H ₂	30 % kálium-hidroxid oldat, gél	60-70 %	60-220 °C	platina	hadsereg, űrkutatás
Foszforsavas cella PAFC	H ₂	tömény foszforsav	60-65 %	200 °C	platina	elosztó rendszerek
Olvadt karbonát cella MCFC	H ₂ , Földgáz, Biogáz	lítium-karbonát, kálium-karbonát	60-65 %	650 °C	nikkel	elektromos és elosztó rendszerek
Szilárd oxid cella SOFC	H ₂ , Földgáz, Biogáz	ittrium-cirkon oxidkerámia	60-65 %	600-1000 °C	perovszkit (kerámiai)	energiaforrás, elektromos alkalmazás
Mikrobiális üzemanyagcella MFC	biológiailag bontható szerves anyagok	proton-szelektív membrán	-	30-40 °C	platina	kutatás és fejlesztés alatt

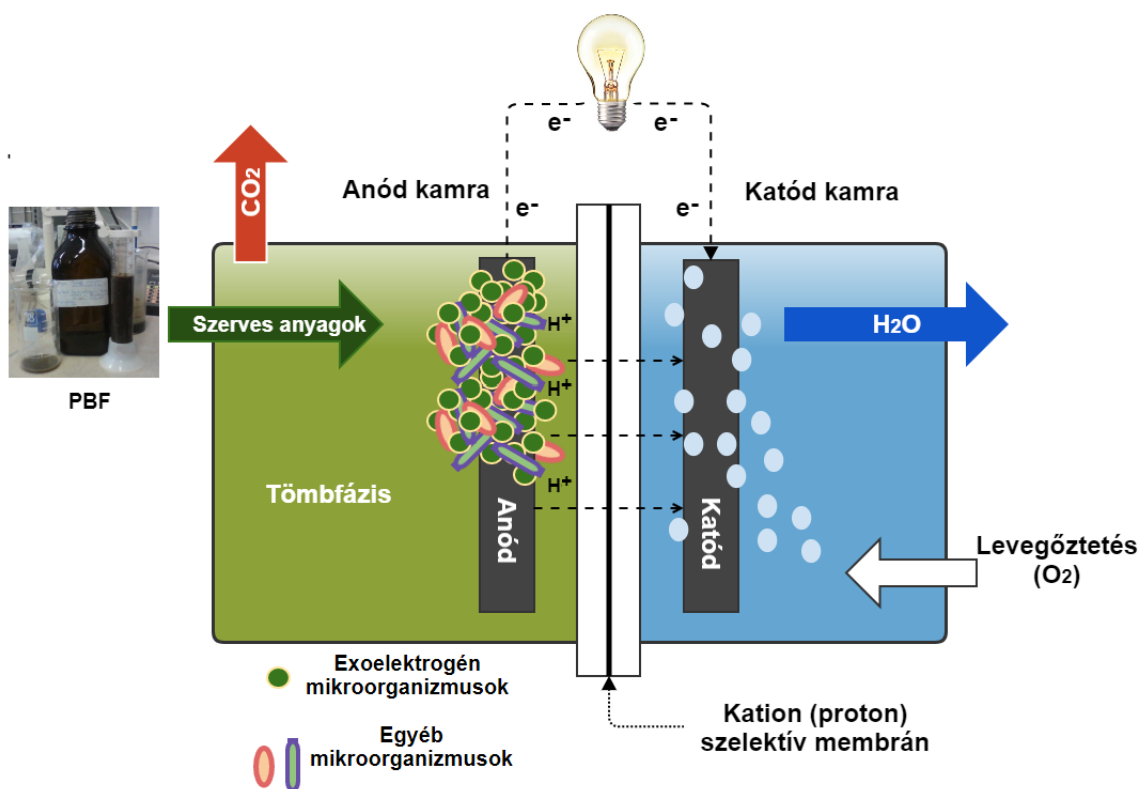
1.3.2 Mikrobiális üzemanyagcellák - rövid történeti áttekintés

Bár a mikrobiális üzemanyagcella (angolul: microbial fuel cell, MFC) az utóbbi évtizedekben kapott egyre nagyobb figyelmet, meg kell említeni, hogy gyökerei már a XX. század elejére visszanyúlnak. Jól mutatja a MÜC-ben biokatalizátorként felhasználható baktériumok széles körét, hogy Michael Cresse Potter botanikus professzor 1912-ben elektromos áramot állított elő platina elektródokkal *Escherichia coli* és *Saccharomyces* kultúrákkal (Potter, 1911). Kísérleteivel akkoriban nagy érdeklődést nem váltott ki, azonban később, az 1970-es 80-as években, az olajválság idején ismét előtérbe került a bioelektrokémiai rendszerek kutatása. Benetto, Allen (1993) és társaik figyelemre méltó eredményeket értek el a londoni King Egyetemen, ahol különféle mikroorganizmus törzseket vizsgáltak elektron mediátorok felhasználásával. Kiderült, hogy ilyen mediátorokkal a rendszerben fokozható a reakciósebesség és elektron-transzfer határfoka (Benetto, 1981, 1984; Thurston, 1985; Allen, 1993). További jelentős felfedezés volt, hogy mediátorok nélkül is történhet elektron transzfer, bizonyos baktériumok közvetlen átadásra is képesek (Lovley, 1988; Myers, 1988). Nemcsak az elektromos hatékonyság terén történt előrelépés, hanem a felhasználható szubsztrátok köre is egyre szélesedett. Az utóbbi évtizedekben a környezetvédelmi normák erősödésével a kommunális és ipari szennyvizek MÜC-val történő kezelése (hulladékból energia) is előtérbe került, mely tovább erősíti a műc kutatások létjogosultságát.

1.3.3 A MÜC felépítése és működési elve

A bioelektrokémiai rendszereknek (BES) többféle kialakítása létezik már. Ezen belül a bioelektrokémiai kezelési technikák (BET) közé tartozik a mikrobiális üzemanyagcella (MÜC) (Butti, 2016; Logan, 2012). A MÜC egy kutatási szakaszban lévő a tudományos közösségben egyre több figyelmet kapó és virágzó irány az utóbbi évtizedekben (Logan, 2008; Logan, 2006). Ezek a speciális energia-, vagy üzemanyagcellák olyan bioelektrokémiai (biokatalizált) rendszerek, melyek megfelelő alkalmazása során közvetlen elektromos áram indukálására képesek. Felépítését tekintve egyre több egykamrás változatról esik szó, de általában a kétkamrás változat a legjellemzőbb. Munkám során kétkamrás mikrobiális üzemanyagcellával dolgoztam, ezért az ilyen jellegű cellák bemutatására térek ki a továbbiakban.

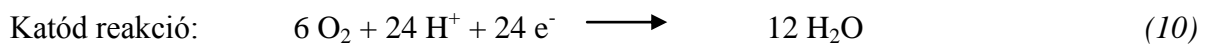
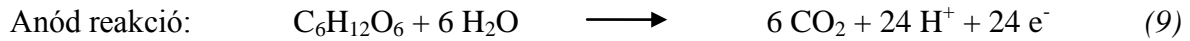
Egy kétkamrás vagy klasszikus mikrobiális üzemanyagcella felépítését tekintve három fő részre tagolható. Az oxidációs folyamatoknak helyet adó anód kamrára, egy katód kamrára és ezek közé ékelődő membránra (1.10. ábra). Az alkalmazott membrántípusok közül a legelterjedtebb a proton szelektív membránok (PEM) használata a magas proton vezetőképességük és kisebb belső ellenállásuk miatt (Zhang, 2009, a, b). Az anód kamrában az anaerob respiráció anoxikus körülmények között történik (Logan, 2012), miközben elektronok és protonok képződnek (Venkata, 2007).



1.10. ábra: A klasszikus kétkamrás mikrobiális üzemanyagcella felépítése.

A kamrákba elektródok merülnek, melyeket egy külső vezető tart összeköttetésben. Az áramtermelés az anódkamrában lévő speciális elektrokémiai aktív, úgynevezett exoelektrogén baktériumok metabolikus folyamataiból ered. Ezek a baktérium törzsek képesek szerves vagy szervetlen anyagok oxidációjára, mely során a képződő elektronokat az elektródra juttatva megkezdődik azok áramlása (elektromos áram) a katód irányába. A keletkező elektronokkal egyidőben protonok is képződnek, melyek jellemzően egy proton szelektív membránon keresztül jutnak el a katód kamrába. Az elektronok és protonok áramlása az elektroneutralitás elve alapján történik, előbbi egy külső vezetőkön, utóbbi pedig a

membránon keresztül (Lovley, 2006; Logan, 2006, 2008; Bélafi-Bakó, 2011, 2014). Az aerob, általában levegőztetett katód kamrába érkező elektronok és protonok a jelen lévő oxigénnel reakcióba lépve vizet alkotnak. A lejátszódó reakciók glükóz betáplálás esetén az alábbi, 9,10 egyenletek segítségével írhatók le (Chaudhuri, 2003):



1.3.4 Exoelektrogén mikroorganizmusok

Az eddig ismert és energiatermelésre leginkább alkalmazott elektrokémiaailag aktív törzsek a MÜC-ákban a *Geobacter spp.*, *Shewanella spp.*, *Rhodospirillum rubrum*, *Aeromonas hydrophila*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Clostridium butyricum*, *Shewanella oneidensis MR-1*, *Rhodobacter sphaeroide* and *Enterococcus gallinarum* (Barbato, 2017; Wang, 2016; Dietrich, 2006; Ghoreishi, 2014; Gorby, 2006; Jayapriya, 2012; Kim, 2005; Nevin, 2008; Park, 2001; Pham, 2003; Zuo, 2008 a,b; Saratale, 2017). A felhasználható törzsek listája folyamatosan bővül, nemrég Mercuri és társai is publikáltak olyan más típusú mikroorganizmusokról, melyek szintén képesek elektromosság indukálására a MÜC rendszerekbe (Mercuri, 2016).

A szubsztrát jelentősen befolyásolja, melyik baktérium törzs, vagy törzsek fognak dominálni. Általánosságban elmondható, hogy δ -*Proteobacteria* a jellemző az anód-elektrodon acetátban gazdag üledékkel történő inokulálás során (Holmes, 2004). Etanollal táplált kamrában viszont a β - *Proteobacteria* kerültek túlsúlyba (Kim, 2007). Ciszteinnel kezelt kamrában viszont γ - *Proteobacteria* a kerültek előtérbe (Logan, 2005), míg glükóz és glutamát adagolása további eltérő baktérium törzseket eredményezett, ami változott a szubsztrát koncentrációja esetén (Choo, 2006; Kim, 2006). Egyes kutatók szerint bizonyos baktériumok a *Geobacteraceae* családból képesek elektronokat jutatni exocelluláris elektron akceptorokhoz, mint például Fe^{+3} oxidok szerves vegyületek degradálásával (Kaufmann, 2001; Magnuson, 2000). Reguera és munkatársai arról számoltak be, hogy a *Geobacter* nemzetségben előforduló pilusok biológiai eredetű nanovezetékként működik, melyek az elektrontranszportban segítenek a sejt felület és a Fe^{+3} oxidok között (Reguera, 2005). Az elektronok extracelluláris transzportjának mehanizmusa alapján a sejthez lokalizált

citokrómok és vezető nanovezetékek (pílusok) nagy szerepet játszanak az elektron transzferben a *Geobacter* és *Shewanella* nemzetségbe tartozó baktériumok esetén (Bonanni, 2012; Gorby, 2006; Lovley, 2004; Reguera, 2005). Sun csapata megállapította, hogy a legtöbb exoelektrogén anaerob légzést folytat. Nitrátok és szulfátok szintén terminális elektronakceptorok lehetnek a *Pseudomonas aeruginosa* (Carlson, 1983), *Ochrobactrum anthropi* (Kesseru, 2002), *Desulfobulbus propionicu* (Holmes, 2004), és *Desulfi tobacterium hafniense* esetén (Milliken, 2007).

Másrészt *Geobacter sulfurreducens* (Bond, 2003) és *Desulfobulbus propionicus* (Holmes, 2004) képesek Fe^{+3} -at és szulfátot elektron akzeptorként használni. Sun és csapata (2010) szerint az *Alcaligenes monasteriensis*, *Comamonas denitrifi* és *Dechloromonas* fajták potenciális exoelektrogén mikroorganizmusokként alkalmazhatóak a MÜC-ben. Alternatív módon az egyes exoelektrogének, mint a *Pseudomonas aeruginosa* és *Geothrix fermentans* mediátorokat választanak ki, melyek segítségével történik az elektrontranszport (Bond, 2005; Rabaey, 2004).

Számos eltérő törzsfajlású baktériumról már ismert, hogy képes hozzáadott mediátor nélküli elektromos áram termelésére a MÜC-ban, melyeket az 1.5. táblázatban tüntettem fel. Látható, hogy az anód kamrában történő lebontás igen összetett folyamat. Bizonyos területek és átadási mechanizmusok nem egészen ismertek, de bizonyos paraméterek alapvetően meghatározzák és olykor megváltoztathatják a rendszer működését. Ezek közé sorolható a szubsztrát típusa, a működési körülmények, az elektród anyaga, valamint a beoltókultúra típusa (tisztá, vagy kevert kultúra) és annak működési folyamatai.

1.4. táblázat: Külső mediátor adagolást nem igénylő exoelektrogén törzsek

Baktérium törzs	Referencia
<i>Acidobacteria (Geothrix)</i>	Bond, 2005
<i>Firmicutes (Clostridium)</i>	Park, 2001
<i>α-Proteobacteria (Ochrobactrum)</i>	Zuo, 2008a
<i>β-Proteobacteria (Rhodoferrax)</i>	Chaudhuri, 2003
<i>γ-Proteobacteria (Pseudomonas and Shewanella)</i>	Rabaey, 2004
<i>δ-Proteobacteria (Aeromonas, Geobacter, Geopsychrobacter, Desulfuromonas and Desulfobulbus)</i>	Bond, 2002; Bond, 2003; Holmes, 2004; Pham, 2003

Tiszta és kevert kultúrák

A szubsztrát befolyásolja, melyik törzs lesz domináns a rendszerben. A tiszta rendszerek, mivel csak egyfajta törzsre támaszkodnak, nagyban meghatározzák a felhasználható szubsztrátok körét. Ezzel szemben egy kevert kultúra esetén a szubsztrátok sora általában szélesebb, azonban a többféle kultúra esetén számolni kell a kompetitív hatásokkal is, vagyis olyan lebontási folyamatokkal, melyek nem vesznek részt az energiatermelésben.

Takeuchi és társai, 2017-ben biokatalizátorként *Cellulomonas fimi* fajt használtak celullóz bontására MÜC-ban, ahol a maximális elektromos energia $38,7 \text{ mW m}^{-2}$ -nek adódott. Wu és társai 2014-ben publikálták, hogy *Shewanella loihica* PV-4-et alkalmaztak a MÜC-ban aerob és anaerob körülmények között. Azt tapasztalták, hogy a szubsztrát hasznosítása és biofilmkialakulása eltérő volt. A biofilmben kialakuló mikroba közösségek nagyban függenek az alkalmazott inokulum forrásától, a különféle típusú mikrobáktól (Gram-pozitív, vagy Gram negatív) és a megfelelő környezet megteremtésétől, valamint a beoltó kultúra típusától (tisztá, vagy vegyes kultúrák). Tanulmányok alapján ahol inokulumként anaerob iszapot, és egy másik rothasztóból származó iszapot használtak biofilm felnevesztésre más-más törzsek kialakulása volt jellemző. Az anaerob iszapoknál a *Geobacter sulfureducens* dominált, de a rothasztók iszapja nagyobb diverzitást mutatott retalív kisebb *Geobacteraceae* szemben (Jung, 2007; Torres, 2009). Hasonlóképpen Xing és társai, (2008) megjelenő *Pseudomonas* és *Rhodopseudomonas* dominancia lépett fel a *Geobacter* törzsekkel szemben. Wrighton, Pham és társaik (2011, 2003) szerint Gram-pozitív fajok tűnnek hasznosabbnak az elektrokémiailag aktív biofilm képődéshez.

A kevert kulturális eljárásokkal történő szimultán energiatermelést bemutató eredmények (Jung, 2007) szerint a kevert kultúrával működő MÜC-ák magasabb energiasűrűséget értek el, mint tiszta kultúra esetén, ami vélhetően a különféle közösségek közötti szinergikus hatásokból ered. Olyan baktériumok is részt vehetnek a lebontásban, amelyek nem járulnak hozzá a cella energiatermeléséhez. A kísérleteim során mikroorganizmus konzorciumot célszerű alkalmazni, mivel a PBF jellemzői alapján igen összetett szubsztrát, ezért vélhetően a konzorcium esetén nagyobb a sikeres lebontás valószínűsége.

1.3.5 Elektronforrások

Az egyik legfontosabb faktor a MÜC-ba adagolt szubsztrát kiválasztása, mely nagymértékben befolyásolhatja a rendszer működését (Pant, 2010; Reimers, 2001). Az anód térbe kerülő tápanyagokat tekintve leginkább szerves anyagok a jellemzőek elektron forrásként. A tápanyagok jelentősen befolyásolják az anód potenciált, a mikrobiális közösséget, az elfolyó minőségét, és az energetikai hatásfokot. Többféle anyagot, például acetát, glükóz, különféle szennyvíz, petróleum tartalmú keverékeket is vizsgáltak már. Egyszerűbb tápanyagok, mint például az acetát jobb energetikai hatékonyságot eredményez, mint a nagyobb összetettebb alkotóelemek, mivel a viszonylag egyszerűbb lebontási utak következtében kisebb az energiaveszteség. Kezdetben ezért a cellákban lévő organizmusok számára könnyen felvehető szubsztrátokat alkalmaztak, például szacharidokat (Chaudhuri, 2003; Kim, 2000; Bélafi-Bakó, 2014), szerves savakat (Bond, 2005; Liu, 2005; Min, 2004), alkoholokat (Kim, 2007; Bélafi-Bakó, 2011) és szervesetlen anyagokat például szulfátokat (Rabaey, 2006). A kutatások előrehaladtával azonban megjelent a különféle, összetettebb anyagok iránti érdeklődés, valamint később az ipari és kommunális szennyvíz betáplálású irányzatok is (Leano, 2012). Az ilyen szennyvizek ugyanis magas szerves anyag tartalmuk miatt potenciális tápanyagforrást jelentenek a lebontást végző mikroorganizmusoknak, többek között az exoelektrogén baktériumoknak is. Abban az esetben, ha kiindulási anyagunk szerves komponenseket tartalmazó szennyvíz, az energiatermelés mellett egy időben a vízben lévő szerves anyagok oxidációja is megvalósul, mely csökkenti azok környezetterhelési potenciálját (Angenent, 2004; Pant, 2010; Liu, 2004). Az 1.6. táblázatban látható Mercuri és társai (2016) alapján a MÜC-ban felhasználásra kerülő főbb tápanyagok.

1.6. táblázat: A MÜC-ban jellemzően felhasznált szubsztrát oldatok

Természetes tápanyagok (42 %)		Szintetizált tápanyagok (58%)	
maltóz	5 %	glicerín	3 %
szennyvíziszap	7 %	butirát	3 %
tengeri üledék	12 %	etanol	7 %
laktát	17 %	acetát	19 %
kommunális szennyvíz	38 %	glükóz	25 %
egyéb	17 %	ipari szennyvíz	20 %
		egyéb	22 %

1.3.6 Elektrontranszfer mechanizmusok

Az elektromos mechanizmusok hatékonyságának rengeteg feltétele van. Az egyik meghatározó szempont például a rendszer kialakítása során az elektródok megválasztása, mivel a nagyobb elektromos hatékonyság elérése érdekében az elektródának a következő főbb tulajdonságokkal kell rendelkeznie:

- biokompatibilitás
- elektromos vezetőképesség
- kémiai stabilitás
- nagy fajlagos felület
- magas felületi porozitás
- lehetőleg alacsony költség.

A fenti tulajdonságok tükrében a szén alapú elektródokat, mint például a karbon papír, karbon kefe, karbon filc, karbon szövet, karbon háló, grafit rúd, grafit szőnyeg, stb. elterjedten használnak erre a célra (Zhou, 2011). Egyes tanulmányok szén nanocsövekkel fejlesztett elektródokat használtak az energiatermelés növelés érdekében, azonban az eredmények alapján úgy tűnik, hogy ez a biofilm növekedésére gátló hatást fejt ki (Tsai, 2009; Margez, 2006). Bár a legelterjedtebb a szén alapú elektródok alkalmazása, Dumas és társai (2007) rozsdamentes acél alapú elektródokat is vizsgált. Így azonban csak 4 mW m^{-2} energia generálására volt képes a rendszerük, ami jelentősen elmarad a grafit alapú változatokhoz képest. Egy másik tanulmányban arany anódot alkalmaztak (Richter, 2008) *Geobacter sulfurreducens* faj esetén. Az indukált áram sűrűség majdnem megegyezett a grafit anód által elértekkel, de ehhez egy bizonyos biofilm vastagság eléréséhez volt szükség (Nevin, 2008). A titán alapú elektród összevetésére is történt kísérlet nem porózus grafittal szemben (Heijne, 2006). Platinával bevont és bevonatlan titán anódokat alkalmaztak a MÜC-ban összevetve lapos és érdes grafit anóddal szemben. Áramsűrűség szempontjából a platinával bevont elektródot találták hatékonyabbnak a bevonat nélkülihez képest, de a grafit anód hatékonysága továbbra is magasnak bizonyult. Ezek alapján úgy tűnik, hogy a titán alapú elektródok alkalmazása anódként nem célszerű a MÜC rendszerekben.

A pH is meghatározó paraméter a biofilm kialakulás és az elektromosan aktív mikroorganizmusok anyagcsere útjának szabályozásához. Általánosságban az figyelhető meg, hogy a mikrobiális enzimképződés semleges pH –n a leghatékonyabb. A semleges pH-tól való extrém eltérés mind savas vagy bázikus irányba a biofilm elektronátadó képességének jelentős csökkenésével járt. Ez főleg a citoszól pH változásától, ionkoncentrációtól, a membrán potenciáltól és a protonátadástól függ (Butti, 2016; Patil, 2012).

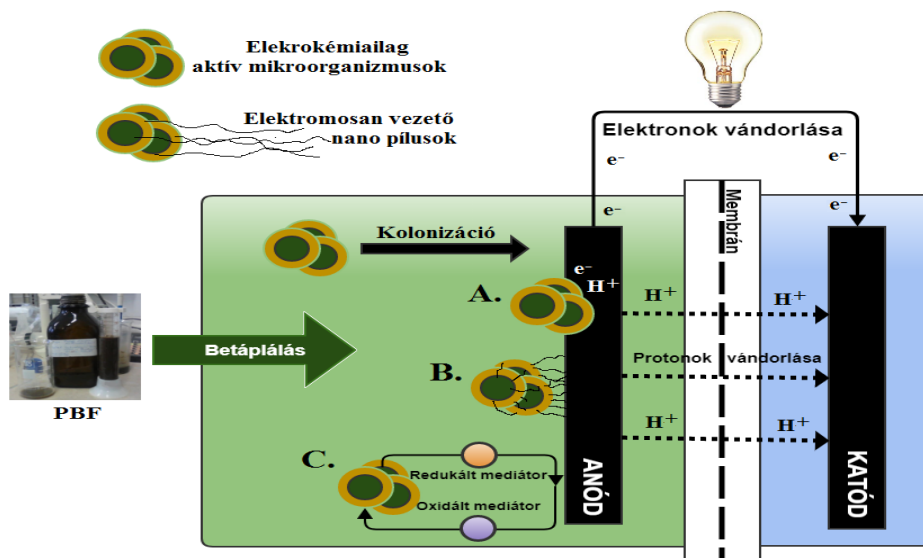
Patil társaival 2011-ben a pH 6, 7, és 9 érték hatásait vizsgálták az áramsűrűsége és a biofilm kialakulásra nézve. Ebben a tanulmányban a *G. sulfurreducens* dominált, és a maximális áramsűrűség $821 \mu\text{A cm}^{-2}$ volt 7 pH értéken. Néhány tanulmány azonban tiszta *Shewanella* kultúrával és vegyes kultúrával mutatott biofilmképződést és elektromos aktivitást pH 5-6 közötti értéknél (Borole, 2011, Patil, 2012).

A hőmérséklet fontos tényező a mikrobiális folyamatoknál, Patil és társai (2010) kísérleti úton bizonyították, hogy meghatározó szerepe van a hőmérsékletnek a biofilm növekedés és ennek következményeként az elektrontranszfer sebességének szempontjából. Vizsgálatuk során $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ és 45°C között figyelték a biofilm kialakulását, és $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ –on tapasztalták a maximális elektromos aktivitást és energiasűrűséget ($881 \mu\text{A cm}^{-2}$).

Jelentős előrelépés volt az elektrontranszfer mechanizmusok megértéséhez Benetto és társai (1984) munkája, miszerint elektron mediátor (közvetítő) anyagok adagolásával a rendszerben fokozható az áramsűrűség és az elektromos teljesítmény (Du, 2007). Más megközelítésből, ha az elektromosan aktív baktériumok által keletkezett elektronok a sejten kívülre kerülnek, átadásuk az anódra megtörténhet valamilyen mediátor anyag segítségével, például: tionin, huminsav, metilén kék, ferricianid, stb., melyek segítik az elektronátadást (Cheng, 2008; Park, 2000; Rahimnejad, 2011). Abban az esetben, ha az anód kamrában olyan baktériumok kerülnek, melyek nem tapadnak meg az anód felületén, nem képesek a közvetlen elektronátadásra. A legtöbb mikroba külső membránja nem vezető lipidből épül fel, ezek akadályozzák a közvetlen elektronleadást. Az elektron mediátorok azonban segítenek az ilyen mikroorganizmusok elektron leadásában (Davis, 2007).

A MÜC-ban viszont egyes baktériumok képesek exogén módon (saját sejtestükről), mediátor alkalmazása nélküli elektron átadásra az anód felületére (exoelektrogének) (Li, 2014). Nagy szerepet játszanak ezáltal az elektromos áram indukálásban (Kumar, 2016; Reguera, 2005). Egyes vizsgálatok szerint képesek a biofilmben lévő különféle baktériumok kommunikálni egymással lokális denzitásérzékeléssel (quorum sensing - QS) (Schaefer, 2008). Néhány tanulmány kimutatta, hogy a QS képes szabályozni a biofilmmel kapcsolatos génexpressziót *Pseudomonas aeruginosa* és egyéb exoelektrogéneknél (Coursolle, 2010; Fazli, 2014).

Az eddigi ismeretek alapján az exoelektrogén baktériumok 3 különféle elektrontranszport stratégián keresztül képesek az elektronok leadására, amiket az 1.11. ábra szemléltet. Az egyik a közvetlen átadáson alapul a sejtekhez lokalizált citokrómok révén (A), mely során az anóddal közvetlenül érintkező exoelektrogén baktériumok átadják az elektronokat az elektród felületére (Li, 2014). A másik hasonló elektrontranszport során a baktériumok (*Shewanella oneidensis MR-1*) elektromosan vezető nanoszálakkal, úgynevezett pilusok segítségével akár többrétegű biofilmet kialakítva adják át az elektronokat (B) (Logan, 2009). A harmadik közvetett átadási mód során a már fent említett mediátor anyagok (Cheng, 2008; Park, 2000; Rahimnejad, 2011) szállítják és adják le az extracelluláris elektronokat (C).



1.11. ábra: Az anód elektród felületén lejátszódó kolonizációs folyamat és az exoelektrogén mikroorganizmusok különféle elektron transzfer mechanizmusai: közvetlen elektronátadás (A), elektromosan vezető pilusokkal történő elektrontranszfer (B), mediátorral történő elektronátadás (C)

1.3.7 Elektromos hatékonyság

Az elektrontranszfer mechanizmusok összetettsége mellett az áramtermelés hatékonysága is több dologtól függ. Ezek közül az egyik az anód kamrában lévő exoelektrogén kultúrák fajtája és mennyisége. A rendszer kezdeti szakaszában a gyorsabb és hatékonyabb működés eléréséhez fel kell gyorsítani az exoelektrogének szaporodását és bizonyos esetekben a biofilm kialakulását az anód elektród felületén. Jadhav és Ghangrekar (2009) szerint a biofilm mikrobái a baktériumok, algák, gombák stb. melyek sejtjei egymáshoz tapadnak és ragaszkodnak a felülethez. Gyakran a sejtek saját maguk előállított polimer mátrixban vannak. Ez a polimermátrix általában fehérjéket, és poliszacharidokat tartalmaz (Fazli, 2014; Pamp, 2007). Mindegy hogy egy mikroorganizmus kulturáról vagy tiszta mikroorganizmus közösségről beszélünk, minden esetben biofilmet alkotnak. (Sauer, 2002). A biofilm kialakulásában és megőrzésében, valamint magának a rendszer megfelelő működésében rengeteg tényező szerepet játszik, melyeket az alábbi 1.7. táblázatban foglaltam össze. Ezek 3 fő kategóriára csoportosíthatóak, úgymint a rendszertervezéshez köthető paraméterekre, a környezeti és működési feltételekre, végezetül az exoelektrogén mikroorganizmusokhoz kapcsolódó biológiai jellemzőkre.

Mivel mikróbák által katalizált és felszabadított elektronok átadása történik az anód elektródra, ezért az egyik legérzékenyebb pontja a rendszernek az anód és exoelektrogén mikróbák közötti kapcsolat kialakítása. Erre a célra leginkább az 1.3.6.-os fejezetben már taglalt szén alapú elektródok a jellemzők, biokompatibilitásuk, nagy fajlagos felületük és viszonylag alacsony költségük miatt.

1.7. táblázat: A rendszertervezés, működési és biológiai paraméterek hatása a biofilm kialakulására és a mikrobiális üzemanyagcella elektromos teljesítményére

Elektromosan aktív biofilm képződésének befolyásoló tényezők		Irodalom
Rendszertervezés paraméterei	Elektród anyaga	Borole, 2011; Chen, 2011; Aelterman, 2008; Liu, 2010 a,b; Dumas, 2008; Cheng, 2006; Marcus, 2007; Venkata, 2014; Kumar, 2013
	Elektród tulajdonságai: vezetőképesség, porózitás, hidrofilitás, kémiai stabilitás,	
	Elektród felület és térfogat arány	
	Membrán hiánya, vagy jelenléte és annak típusa és tulajdonságai	
	Relatív anód, katód felület	
	Katód típusa	
	Cella konfiguráció és elektród távolság	
Működési paraméterek és környezeti feltételek	Működési mód: szakaszos, folyamatos	Lee, 2003; Lee, 2009; Aelterman, 2008; Woodward, 2010; Venkata, 2007, 2014; Borole, 2011; Kumar, 2013; Raghavulu, 2009; Butti, 2016; Patil, 2010, 2012; Liu, 2005; Jadhav, 2009; Hong, 2009; Marshall, 2009; Mathis, 2007; Kim, 2006; Pham, 2008
	Külső ellenállás	
	Redox potenciál	
	Nyírósebesség	
	Hőmérséklet	
	pH	
	Aerob és Anaerob folyamatok	
	Ionos koncentráció	
Tápanyag koncentráció		
Biológiai paraméterek	Mikrobiális erőforrás, sokfélesége, elérhetősége	Wrighton, 2011; Marshall, 2009; Lee, 2009; Borole, 2011; Venkata, 2014; Kumar, 2013; Bond, 2003; Zhang, 2008; Xing, 2008; Dumas, 2008; Fan, 2007; Chen, 2011, 2012; Ketep, 2014; Karthikeyan, 2015; Jung, 2007; Torres, 2009; Xing, 2008; Pham, 2003
	Mikrobiális kultúra típusa: Gram pozitív, Gram negatív kevert, vagy tiszta kultúra	
	Mikrobiális kölcsönhatások versenyhelyzet adaptálódás	
	Biofilm növekedési ütem	
	Elektrontranszfer fajlagos sebessége	
	Exoelektrogén közösségre vonatkozó adatok: sűrűségük, sokféleség és összetétel, mennyiség	
	Redox mediátorképzésre való képesség	
	Nanopílusok kialakításának képessége közvetlen elektronvezetés céljából	
	Relatív exoelektrogén populáció	
	Biofolyamatok sebessége szubsztrát lebontás szempontjából és a szubsztrát jellemzői	

A korábbi fejezetekben már esett szó a MÜC rendszereket érintő és működésüket befolyásoló tényezőkről, mint például a szubsztrát típusa és koncentrációja, az alkalmazott beoltókultúra fajtája és a rendszerhez köthető elektródok tulajdonságainak hatásai. A fenti táblázatban összefoglalt paraméterek között kereszthatások is szóba jöhetnek, ami a rendszer hatékonyság csökkenéséhez vezethet. Ezért kísérlet tervezés során érdemes minimalizálni a rendszer gyenge pontjait, mivel ezáltal egyszerűbben lehet következtetni egy adott felmerülő probléma okaira.

2. Anyagok és módszerek

2.1 Felhasznált anyagok

2.1.1 A vizsgált szubsztrát

A három eljárás összehasonlíthatóságának egyik fő szempontja az alkalmazott PBF szubsztrátként történő felhasználása volt. A MÜC rendszerekkel számos anyag lebonthatóságát vizsgálták már, melyet a 1.3.4 fejezetben részletesebben bemutattam. Ezek közül is a kommunális, vagy különféle ipari szennyvíz felhasználás irányába fordultak a kutatások (Li, 2014; Mohan, 2007; Oh, 2005). Az általam használt PBF is egyfajta komplex szennyvíznek tekinthető.

A Királyszentistvánon újjáépített hulladékkezelő telepre érkező 158 település megközelítőleg 300.000 lakosának éves 120.000 tonna települési szilárd hulladékának kezelése és elhelyezése történik. Az éves beérkező települési szilárd hulladék nagyjából egyharmada szerves eredetű. A technológia kezdeti szakaszában a hulladék egy lassú forgású 60 vagy 80 mm lyukméretű dobostára kerül. Az áthullott szerves anyagban gazdag anyagot (biofrakció) lerakás előtt jelenleg biológiai stabilizáló csarnokban ártalmatlanítják komposztálással. Az aerob kezelés során azonban csak a hulladék stabilizálása történik, mely során a benne rejlő potenciális energia felhasználatlanul átalakul. Ezért kutatásaim egyik fő célja volt, hogy egy lehetséges alternatívát mutasson ennek a hulladéknak tekintett anyagnak a felhasználhatóságára és energia visszanyerésére. Összhangban az ÉBH Észak-Baltoni Hulladékgazdálkodási Nonprofit Kft. érdeklődésével a komposztálást megelőzően a biofrakcióból préseléssel nyert koncentrált szennyvizet (préselt biofrakció folyadék - PBF) vizsgáltam meg a már említett különféle anaerob biodegradációs módszerekkel (HF, BF, MÜC).

A beérkező települési szilárd hulladék körülbelül 34 %-ából képződik biofrakció. A hulladék rostán fennmaradó része folytatja útját a további technológiai szeparálási műveletekkel. Mintavétel során a 100 kg települési szilárd hulladékból áthullott 34 kg biofrakció nyomásának hatására a frakcióból 4 liter PBF képződött. Léteznek már olyan hulladék előkezelési módszerek, melyek során egy kialakított aknában nagyméretű darálók

segítségével aprítanak egy adott hulladékfrakciót. Ha becslést teszünk a telep kapacitását figyelembe véve, akkor az évente kinyerhető 40.000 tonna biofrakcióból 4706 m³ tömény PBF képződhet.

A települési szilárd hulladék változatossága és sokfélesége miatt ezek durva becslések és több adatra van szükség egy pontos modell felállítására. Nem szabad megfedkezni a hulladék típusok időszakos, szezonális ingadozásairól sem, ezért mindenképp célszerű ilyen esetekben a testreszabott technológiák tervezése. Nagy előrelépést jelentene továbbá, ha a szelektív hulladékgyűjtés hatékonysága emelkedne és egy külön szerves (biológiailag bontható) frakció is elkülöníthetővé válna további biológiai degradációs eljárások számára. Amíg ez nem alakul ki kellőképpen, addig a hulladékkezelő telepek feladata a szeparálás és megfelelő kezelés, ami nagy kihívást és terhet jelent, mely nem teljesen megoldott feladat napjainkban.

2.1.2 A biofrakcióra jellemző adatok

Az Észak-Balatoni Hulladékgazdálkodási Nonprofit Kft. által gyűjtött 2014-es adatbázisa alapján a következő információk köthetők még a biofrakcióhoz. A beérkező kommunális hulladékból a telepen minden nap 20 kg mintát vesznek és 5 nap során begyűjtött mennyiséget összekeverve, osztásos módszerrel 20 kg átlagminta kerül szitaanalízisre. Itt méret szerinti és látószervi osztályozás történik. A szitán fennmaradó frakciót válogatják szét különböző csoportokra, amit visszamérnek. A durva nedvességtartalom meghatározás 40 °C-on 24 órás szárítással történik, a higroszkópos nedvesség meghatározása 105 °C-on 3 órás szárítással. A klór-tartalom meghatározása elem analizátorral, az égéshő meghatározása kaloriméterrel történik.

2.1.3 Inokulumként használt mikroorganizmus konzorcium

A különféle eljárásoknál a szubsztrát (PBF) mellett a másik szükséges tényező a lebontást végző mikroorganizmusok jelenléte. Mivel más és más mikroorganizmus törzsre van szükség az eltérő kezelési módoknál, ezért a korábbi kutatásnál is alkalmazott mikroorganizmus konzorciumot, az Agrospeciál kft. pálhalmi mezofil biogáz üzeméből származó anaerob iszapot használtam inokulumként. A megfelelő körülmények kialakításával

(állandó 37 °C hőmérséklet, homogenizálás és kezdeti pH 5; 5,5 a hidrogén és biogáz fermentációnál stb.) biztosítottam az éppen alkalmazni kívánt törzsek dominanciáját. A telepre érkező hulladék jellegét tekintve trágya (sertés, szarvasmarha), növényi, vágóhídi és éttermi hulladék a jellemző. A munka teljes időtartama alatt az iszap főbb paraméterei a 2.1. táblázatban láthatók.

2.5. táblázat: Az inokulum főbb paraméterei

Jellemző	Inokulum (Mikrobakonzorcium)	Pálhalmi iszap közötti eltérések (szórás mértéke)
KOI**	23,5 g L ⁻¹	6,5 g L ⁻¹
pH **	7,7	0,3

*Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék, Anyagmérnöki Intézet, Pannon Egyetemen, Veszprém ***

A kísérletek során törekedtem a minél kevesebb segédanyag, vagy vegyszer felhasználására, mivel ezek növelhetik az esetleges léptéknövelés költségét. Az analitikai méréseknél a PBF-n és inokulumon kívül szükséges vegyszereket a 2.2. táblázatban tüntettem fel.

2.2. táblázat: Felhasznált egyéb anyagok és vegyszerek listája

Megnevezés	Gyártó
Kálium-dikromát	Reanal Labor
Ezüst-szulfát	Reanal Labor
Higany (II)-szulfát	Reanal Labor
Kálium-hidrogén-ftalát	Reanal Labor
Nátrium-acetát	Scharlab
Glükóz	Merck
Kénsav	Reanal Labor
Sósav	Reanal Labor
Nitrogén gáz	Messer Hungarogáz Kft.

2.2 Alkalmazott módszerek

2.2.1 Laboratóriumi módszerek

pH és szárazanyag-tartalom mérés

Sentix 20 WTW típusú géltöltetű üvegelektrod szolgált a pH mérésére a hozzá tartozó Hanna HI 9318W mérőműszerrel. Mérések előtt kétpontos kalibrációt végeztem WTW pufferek segítségével, pH 4,01 (25 °C), valamint pH 7,00 (25 °C) pontoknál. A szárazanyag-tartalom meghatározásához az „MSZ 260/3:1973” szabvánnyal dolgoztam.

Kémiai összetétel vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal és röntgenanalizátorral

A PBF szárazanyag-tartalmának meghatározása után a mintákat a Pannon Egyetem, Anyagmérnöki Intézetével együttműködve egy FEI/PHILIPS XL30 pásztázó elektronmikroszkóppal és EDAX Genesis energiadisperzív röntgenanalizátorral meghatározásra került annak kémiai összetétele. Az elektronsugár és az anyag kölcsönhatásából keletkező jelek egyrészt képalkotásra, másrészt az összetétel elemzésére alkalmas információt hordoznak. A rugalmas szóródással keletkező visszaszórt elektronok a topográfiai információ mellett utalnak az összetételre is (a nagyobb rendszámú atomokról több elektron szóródik és fordítva). A primer elektronsugár által a maghoz közeli héjakról kiütött elektronok rekombinációjából adódó elektronátmenetek közben keletkező karakterisztikus röntgensugárzást félvezető detektorral érzékeljük és energiadisperzív röntgenanalizátorral dolgozzuk fel. A számítógéppel kiegészített rendszer pontos minőségi és mennyiségi elemzést tesz lehetővé.

BOI₅ meghatározása

Mind a három eljárás során a mikroorganizmusok metabolikus folyamatait használtam ki, ezért megvizsgáltam a PBF minta lebonthatóságát. A biológiai úton történő lebonthatóság (BOI₅) aerob feltételek mellett működő „kíméletes” szerves-anyag tartalom meghatározás. A BOI₅ mérésénél (BOI-001) a WTW OxiTop[®] Control OC 110 manometrikus mérő szettel dolgoztam (2.1. ábra).



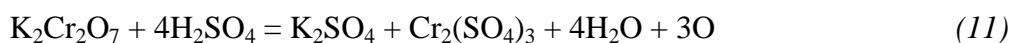
2.1. ábra: A WTW OxiTop[®] Control OC 110 manometrikus gázmérő egység melyekhez tartozik egy keverőegység, fényvédett mérőedény, manometrikus mérőfejek (bal oldalt) és kontroller (jobb oldalt)

Azt is figyelembe kell venni azonban, hogy a BOI_5 nem teljesen tükrözi az anaerob biológiai lebontás során degradálódó szerves komponensek összességét és a teljes szerves anyag tartalom csak egy részét tudja kifejezni. A BOI_5 ezért kiegészítő információval szolgált, az ártalmatlanítási hatásfok meghatározására az irodalomban is általánosságban használt kémiai oxigén igényt (KOI) vettem alapul (APHA, 1995).

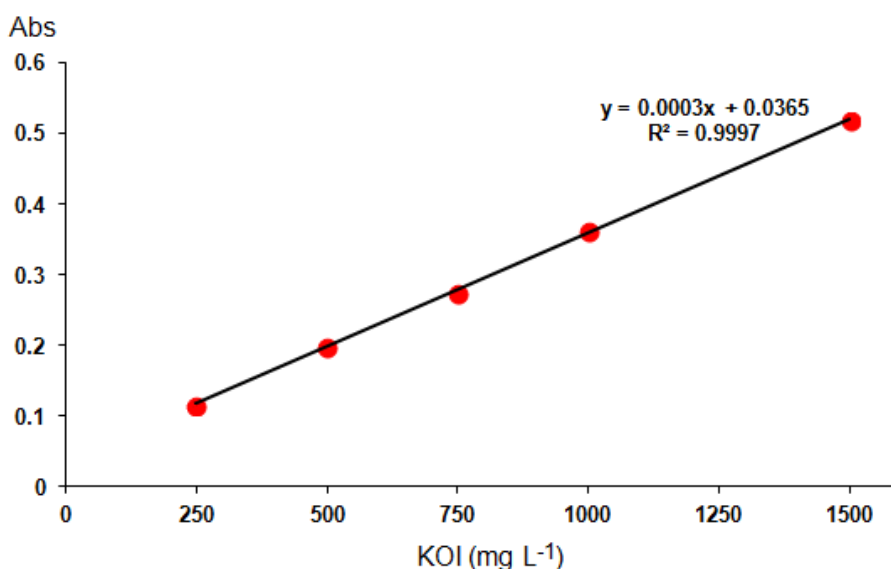
KOI meghatározása

Az említett hiányosságok miatt került előtérbe ezen a téren a KOI, vagyis a vízben jelen lévő szerves anyagok kémiai lebontásához, oxidálásához szükséges oxigén mennyiség meghatározása. Lényegében a KOI meghatározásnál erélyes oxidáló tulajdonságú vegyszerek (pl.: kálium-permanganát, kálium-dikromát) oxidációra elfogyott mennyiségének oxigén egyenértékét adjuk meg.

A kémiai oxigén igény meghatározása a munkám során a kálium-dikromátos módszerrel történt az MSZ 260/16-82 szabványnak megfelelően. A mérés során kénsavas közegben a következő reakció megy végbe az alábbi 11. egyenlet alapján (Barótfi, 2000):



A mintákat katalizátor oldat (Ag_2SO_4) és roncsoló oldat (kálium-dikromát) mellett kénsavas közegben $148\text{ }^\circ\text{C}$ -on 4 órán át roncsoltam. Ezt követően a vízfürdős hűtés után fotométerrel (PF-12) 620 nm -en megmértem a mintákban lévő kálium-dikromát felesleg (dikromát-ionok), vagy az oxidációs folyamatok révén a kálium-dikromát redukciójából megjelenő krom (III) -ionok abszorbanciáját. A mérés pontatlan lehet, ha a minta klorid tartalma az ezüst-szulfáttal reakcióba lépve ezüst-kloridot alkot, mert ennek részleges oxidációja pozitív hibát okoz. Mivel az ÉBH kft. labormérések és az általunk használt elektronmikroszkóp (Philips XL 30 ESEM) is klór jelenlétét jelezte, ezért a pozitív hiba megakadályozása érdekében higany (II)-szulfát adagolására volt szükség a KOI meghatározása során. Az előzetesen felvett kalibrációs görbe (2.2. ábra) alapján (ismert $250\text{--}1500\text{ mg L}^{-1}$ KOI tartományban) meghatározható az ismeretlen minták KOI tartalma. A kalibráló standard oldat elkészítéséhez 100 cm^3 mérőlombikba bemértem $0,6375\text{ g}$ kálium-hidrogén-ftalátot, majd desztillált vízzel jelig töltöttem a lombikot. Így megkaptam a 7500 mg L^{-1} KOI tartalmú oldatot. A törzsoldatból hígítással kalibráló sort készítettem és elvégeztem a roncsolási műveletet, majd az abszorbancia mérést és felvettem a kalibráló egyenest.



2.2. ábra: KOI kalibrációs görbe

A PBF minta igen magas KOI-el rendelkezett, emiatt azok hígítására volt szükség ennél a mérésnél. Ennek következtében minden esetben 3 párhuzamos méréssel dolgoztam, hogy kiküszöböljem a hígítások során fellépő fokozott hiba érzékenységet.

2.2.2 Minta előkezelése a biohidrogén fermentációhoz

A biohidrogén képződési kísérleteknél (HF), hasonló módszert alkalmaztam, mint a BF esetén. A fő feladat ebben az esetben a mintakeverékekben (konzorciummal beoltott PBF) lévő metanogén mikroorganizmusok tevékenységének a minimalizálása volt. Ehhez előkezelést alkalmaztam. A kezdeti pH értéket 5,6-ról 4,9 –re csökkentettem 1:6 hígítású kénsav oldat (96%) segítségével. A pH változtatás mellett korábbi tanulmányok alapján hősokkot is alkalmaztam, ahol a PBF-inokulum keverékeken ($25\text{ cm}^3 - 25\text{ cm}^3$) vízfürdőben $75\text{ }^\circ\text{C}$ -on 45 percig végeztem a hőkezelést (Bakonyi, 2014a, 2015). Ezt követően történt a mérőedényekben lévő O_2 kihajtása 15 perces N_2 áramoltatásával, végül a mérőfejek ráillesztése.

2.2.3 Metanogén és biohidrogén fermentációs vizsgálatok

A biogáz és biohidrogén képződés intenzitásának nyomon követéséhez WTW OxiTop[®] Control OC 110 mérőszettet használtam, mivel nemcsak a gáztér nyomásesökkenését (BOI_5), hanem nyomás növekedését is képes mérni. A mérőedényekben 450 cm^3 gáztérfogat mellett 50 cm^3 különböző PBF-beoltóiszap keveréket tettem. A fényvédett mérőüvegre illeszthető mérőfej alkalmas az edényben lévő gáz, vagy gázok nyomásváltozásának nyomon követésére. Kísérleteim során a gázképződés következtében bekövetkező gáztér nyomásemelkedést detektáltam. A már fent említett, különböző összetételű mintákat és mágnese keverőket tettem a mérőüvegekbe. Az anaerob körülmények kialakításához a gázmérő gázterében és folyadékfázisban lévő oldott oxigén kihajtásához a mérőedényeket nagy tisztaságú 99,9 térf. % nitrogén gázzal (Messer Hungarogáz Kft., Budapest) 15 percen keresztül át keringtettem. Ezt követően az edényekre T-Silox[®] szilikonzsírral kent gumikosarakat helyeztem a megfelelő szigetelés és illesztés végett. Az edények ezután $37\text{ }^\circ\text{C}$ -os biotermosztátba kerültek, így biztosítva a mezofil körülményt. A 7 napos mérési szakaszok során 28 percenként kaptam adatokat a gáztér aktuális nyomásáról. A gáztermelést a nyomásnövekedésből számítottam: a keletkező gázt tökéletes gáznak tekintve a kezdeti paraméterek ismeretében és a változások nyomon követésével kiszámolható a keletkezett gáz térfogata (12. egyenlet).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (12)$$

A jelölések a következők:

P – nyomás [Pa]

V – adott gáztérfogat [m^3]

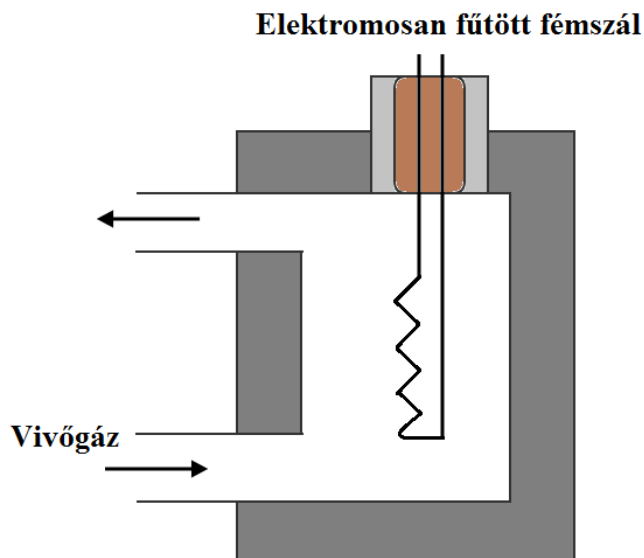
n – a gáz kémiai anyagmennyisége [mol]

R – egyetemes gázállandó [8,314 J / mol·K]

T – abszolút hőmérséklet [K]

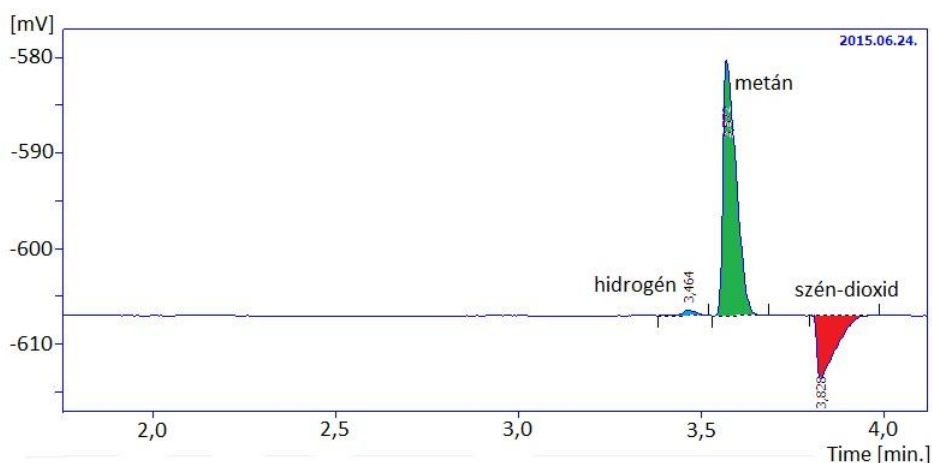
2.2.4 Gázösszetétel meghatározása

A képződött gázok összetételének meghatározására HP 5890 Series II gázkromatográfot használtam, nitrogén vivógázzal. A biogáz gázösszetétel mérésére hetente került sor, mivel törekedtem a mintavételek során a zavaró hatás kockázatának minimalizálására. A gáz mintavétel Hamilton fecskendővel történt. A beinjektált mintamennyiség 300 μl volt minden esetben melyet a hővezetőképességi detektorral (TCD) ellátott gázkromatográfba jutattam. A 2.3. ábrán látható a TCD vázlatos felépítése.



2.3. ábra: A hővezetőképességi detektor (TCD) elvi felépítése

Egy kis kamrában elhelyezett elektromosan fűtött fémszál szolgál a detektor érzékelőjeként. A fűtött fémszál hőmérséklete fordítottan arányos az ellenállásával. A fémszál hőmérséklete viszont a körülötte áramló gázok hővezető képességétől függ. A tiszta vivőgáz áramlásakor (alaphelyzet) egy adott ellenállás értéket mér a hozzá kapcsolt elektromos műszer. Rosszabb hővezető tulajdonságú gáz cellába kerülésével azonban a fémszál kevésbé hűl le, így az ellenállása, és ezáltal a fűtéséhez szükséges feszültség is csökken. A mért eredményekből meghatároztam a keletkező gázok összetételének gáztérben való eloszlását. Az ideális gáztörvényt alkalmazva és a gázkromatográf eredményei alapján megkaptam a keletkező gázok (H₂, CH₄, CO₂) minőségi és mennyiségi eredményeit. A 2.4. ábrán egy a biogáz fermentációs kísérlet egyik gázmintájának gázösszetétele látható.



2.4. ábra: Biogáz fermentálás során az egyik mérőedény gáztéréből vett minta kromatogramja

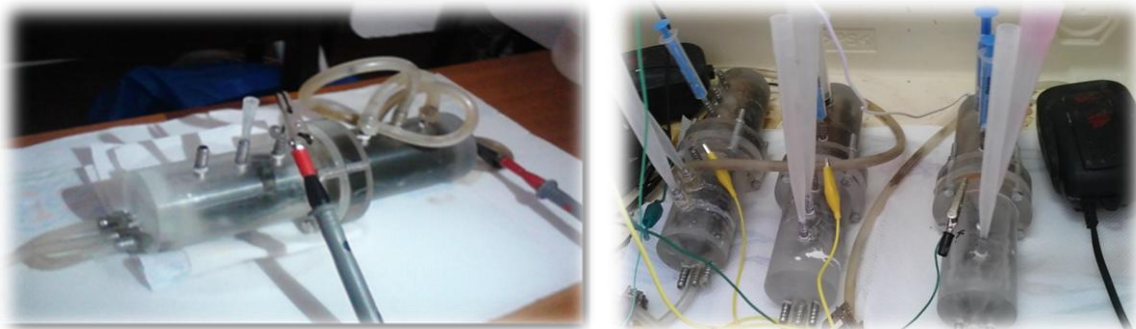
Munkám során alkalmazott eszközök és berendezések listája a következő:

- Termoroncsoló – Macherei-Nagel Nanocolor Vario compact
- Keverőegység hálózati adapterrel
- Gázkromatográf - HP 5890 Series II
- Termosztát – TS 606 CZ – G/2 – Var
- Számítógép, LabView 8.5 szoftverrel
- Adatgyűjtő rendszer (National Instruments USB-6008/6009)
- Fotométer – PF -12 kompakt fotométer
- Manometrikus gázmérő - WTW OxiTop® Control OC 110
- Mérőüveg
- Gumikosár
- Mérőhenger
- Automata pipetta
- Mágneses keverő
- Főzőpohár

2.2.5 A kísérleti mikrobiális üzemanyagcella rendszer paraméterei

A kétkamrás mikrobiális üzemanyagcella 60-60 cm³ térfogatú kamráiba grafit szövettel átszőtt grafit elektródokat használtam, a külső réz vezetékre 100 Ω ellenállás került a mérés stabilizálása érdekében. A potenciálváltozást egy többcsatornás adatgyűjtő rendszerrel (National Instruments) és egy számítógépes LABView 8.5 szoftver segítségével követtem nyomon. A kamrák közé egy 7 cm² hasznos felületű és 127 μ m vastagságú NafionTM 115 proton szelektív membránt (Sigma-Aldrich) helyeztem, ami egy szulfonált tetrafluoretilén alapú fluorpolimer-kopolimer. Kiemelkedő protonáteresztő képessége, hő és mechanikai stabilitása miatt az egyik legelterjedtebb használt membrán ezeknél a bioelektrokémiai rendszereknél.

Az összeállított MÜC rendszereket a 2.5. ábrán mutatom be:



2.5. ábra Összeállított kétkamrás mikrobiális üzemanyagcellák

Üzemen kívüli állapot (bal oldalt), biotermoszban üzemeltetés alatt lévő állapot, katód kamra levegőztetéssel (jobb oldalt).

A fermentációs kísérleteknél a már említett nagyobb mennyiségű inokulumot alkalmaztam (1:1), hogy egyrészt gyorsítsam a lezajló folyamatok menetét. A MÜC esetén is hasonló megfontolásból, az irodalom és korábbi kutatás során alkalmazott (Kim, 2005) többlépcsős nátrium-acetát adagolással dolgoztam (2 cm³, 25 g L⁻¹ törzsoldatból) első körben a rendszernél. Az exoelektrogén mikroorganizmusok ezáltal hamarabb hoztak létre biofilmet a grafit anód elektródon.

2.3 Kalkulációk

2.3.1 KOI csökkentés meghatározása

A KOI (mg L^{-1} ; g L^{-1} , g) meghatározására a fent már bemutatott kálium-dikromátos módszert alkalmaztam. A különféle eljárások ártalmatlanítási hatásfokának számításánál, a 13. és 14. képleteket használtam, ahol a $\text{KOI}_{\text{Bemenő}}$ a kezdeti KOI-t, a $\text{KOI}_{\text{Maradék}}$ a működési idő végén mért KOI-t jelenti.

$$\Delta\text{KOI} = \text{KOI}_{\text{Bemenő}} - \text{KOI}_{\text{Maradék}} \quad (13)$$

$$\text{KOI csökkentés} = (\Delta\text{KOI} / \text{KOI}_{\text{Bemenő}}) \times 100 \% \quad (14)$$

Azoknál az eseteknél, ahol az első lebontási fázis után a maradék anyagot (vagy elfolyót) vizsgáltuk további eljárással, szintén a kezdeti és az esetlegesen bekerülő többlet KOI (pl: inokulum) összege volt a kiindulási KOI ($\text{KOI}_{\text{Bemenő}}$), míg az utolsó, záró folyamat végén megkaptuk a $\text{KOI}_{\text{Maradék}}$ értéket.

2.3.2 KOI hasznosítási hatásfokszámítás

A KOI csökkentés során lebontásra került szerves anyagok hasznosulásához figyelembe vettem a kezdeti ($\text{KOI}_{\text{Bemenő}}$) és a lebontás utáni KOI értékeket ($\text{KOI}_{\text{Maradék}}$), valamint az eljárás során keletkezett termékek képződésére (H_2 , CH_4 , bioelektromosság) fordítódott KOI mennyiséget ($\text{KOI}_{\text{Termék}}$) és az egyéb folyamatokhoz köthető KOI veszteségeket ($\text{KOI}_{\text{Ismeretlen}}$). A 15-17-es képletek alapján történt a KOI hasznosítási hatásfok számítása. A kombinált eljárások esetében több lebontási folyamatnak is alávettem az adott minta keveréket az itt újonnan megjelenő többlet KOI és az új termék KOI-ra vonatkozó változásokat is figyelembe vettem (3.14. táblázat). Ezek ismeretében a KOI hasznosítási hatásfok a 17. egyenlet alapján került meghatározásra.

$$\text{KOI}_{\text{Azonosított}} = \text{KOI}_{\text{Termék}} + \text{KOI}_{\text{Maradék}} \quad (15)$$

$$\text{KOI}_{\text{Ismeretlen}} = \text{KOI}_{\text{Bemenő}} - \text{KOI}_{\text{Azonosított}} \quad (16)$$

$$\text{KOI hasznosítási hatásfok} (\%) = \text{KOI}_{\text{Azonosított}} / \text{KOI}_{\text{Bemenő}} \times 100 \quad (17)$$

A termékek képződésére fordított KOI értékek meghatározása, a képződött gázmennyiség ismeretében az adott gáz sűrűségi értéke alapján meghatározott tömegből a moláris tömeg felhasználásával történt. A keletkezett gáz mol számából az irodalomban megtalálható adott gáz mol számára vonatkoztatott KOI igénye alapján meghatároztam a keletkezett gáz KOI igényét (8 g KOI g H₂⁻¹; 4 g KOI g CH₄⁻¹).

A MÜC esetén fontos paraméter az úgynevezett Culombikus hatásfok (CE), amely a MÜC rendszerek exoelektrogén működésének jellemzését hivatott tükrözni (Liu, 2004). A CE százalékos érték, ami lényegében azt fejezi ki, hogy az eltávolított összes KOI mennyiség hány százaléka vett részt a MÜC által előállított energitarmelési folyamatokban. A Culombikus hatásfok meghatározása során szükség van a szubsztrátból kinyerhető teljes töltésmennyiség (C_{ki}) és az elméletileg maximálisan kinyerhető töltésmennyiség (C_{elm}) arányára, amikor a szubsztrátból az összes felszabadított elektronból elektromos áram lesz (18):

$$CE = C_{ki} / C_{elm} \times 100 \quad (18)$$

ahol a C_{ki} kiszámolható:

$$C_{ki} = \int_0^{T_M} I dt \quad (19)$$

A T_M a MÜC-ben történő lebontási folyamat működési idejét jelenti. Az I pedig a bioáramot jelenti, amit az Ohm törvényből számoltam az anód és katód közötti ellenálláson áthaladó feszültség értékek mérésével (Logan, 2006). A C_{elm} hiányzó tag számítását a 20. egyenlet tartalmazza:

$$C_{elm} = (F \times b \times \Delta KOI \times V_{anód}) / M \quad (20)$$

A jelölések a következők:

M – az oxigén moláris tömege [g mol⁻¹]

F – Faraday konstans [98 485 C mol_{elektron}⁻¹]

b – cserélődő elektronok száma 1 mol oxigénre [4]

V_{anód} – az anód kamrában lévő folyadék térfogata [L, cm³]

ΔKOI – a kiindulási és végső KOI koncentráció különbsége az anód kamrában (g L⁻¹)

2.3.3 Energetikai kalkulációk

Mikrobiális üzemanyagcellára vonatkozó energetikai számítások

A MÜC rendszereknél használt rézvezetékre kapcsolt 100 Ω külső ellenállás és a mért feszültség ismeretében az Ohm törvény alkalmazásával kiszámítható az áramerősség (I), valamint az elektromos teljesítmény (P). Továbbá meghatározható a kumulált energia (E), melyhez a $P(t) = U \cdot I$ összefüggésből nyert pillanatnyi teljesítmény görbe alatti terület integrálására van szükség (21. egyenlet).

$$E = \int P(t) dt \quad (21)$$

Az irodalomban fellelhető hasonló rendszerek összehasonlításához különféle fajlagos mérőszámok meghatározása is indokolt volt. Ezért meghatároztam az egységnyi anódfelületre (1 m²) vonatkoztatott fajlagos áram- és teljesítménysűrűséget (jI, jP), melyet az alábbi egyenletek alapján számoltam (22. és 23. egyenlet).

$$jI = U(t) R^{-1} A^{-1} = I(t) A^{-1} \quad (22)$$

$$jP = U(t) I(t) A^{-1} = P(t) A^{-1} \quad (23)$$

Továbbá kiszámoltam a 24. egyenlet szerint az elbontott szubsztrát mennyiségre ($\Delta KOI = KOI_{\text{Bemenő}} - KOI_{\text{Maradék}}$), a működési időre (T_M) és a kumulált energia mennyiségre (E) vonatkoztatott fajlagos energia kihozatal értékeit (jE).

$$jE = E \Delta KOI^{-1} T_M^{-1} \quad (24)$$

Metanogén fermentációs és biohidrogén fermentációs energetikai kalkulációk

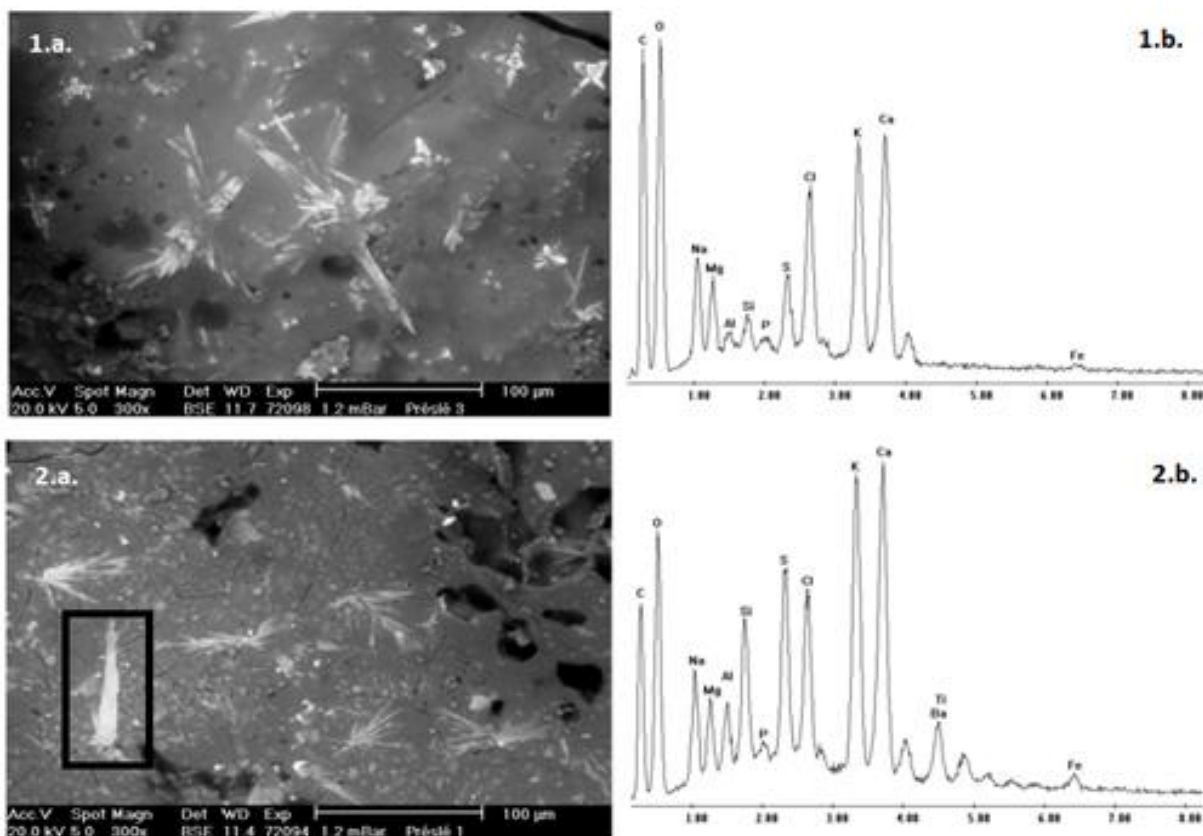
A gázképződési kísérleteknél a biogáz fermentálás esetén a keletkezett metán mennyiségre vonatkozó fűtőértékkel számoltam ki az elméleti energiatartalmat. A hidrogén fermentálás energetikai számításainál tiszta terméket feltételeztem, tehát az elméleti energiatartalom a H₂ nézve lett kalkulálva. (Ezzel szemben a MÜC rendszereknél direkt elektromos energia generálható.) A gázösszetétel és gázképződés eredményeiből meghatároztam a keletkezett gázmennyiségeket. Az irodalomban fellelhető adatok alapján először meghatároztam az elméleti energiatartalmot (adott hőmérsékleten és nyomáson), majd a biogáz esetén a metán tartalom figyelembevételével és a gázmotor irodalomból vett hatásfoka révén becsülhető lett a gyakorlati energia kinyerés is. A hidrogén fermentáció során a gyakorlati felhasználásnál PMEFC, AFC üzemanyagcella hatásfokát vettem alapul (1.4. táblázat).

3. Eredmények és értékelésük

3.1 A szubsztrát jellemzése

A hulladékkezelő telepről származó PBF minta bizonyos paramétereit (klór és nedvesség tartalom, hulladéktípus eloszlás) a hulladékkezelő telep laboratóriumában megmérték, azonban ezekből az adatokból nem lehetett következtetni az általam alkalmazni kívánt eljárási módszerek várható kimenetelére. A kísérlettervezés során több specifikus információra volt szükségem, ezért előzetes laboratóriumi méréseket végeztem. Ezek közé tartozott például a mikroorganizmusok számára szükséges szerves széntartalom, fehérjetartalom, pH, biológiai oxigén igény (BOI₅), szárazanyag-tartalom és az átfogó képet adó kémiai oxigén igény (KOI) meghatározása.

Az ilyen komplex minták esetén inhibitorok előfordulása is szóba jöhet (nikkel, króm, cink, réz, stb.), melyek működési zavarokat, bizonyos koncentráció felett a lebontást végző mikroorganizmusok pusztulását is okozhatják (Yu, 2017; Pandit, 2017; Jørgensen, 2009). A Pannon Egyetem, Anyagmérnöki Intézetével együttműködve pásztázó elektronmikroszkóp és energiadiszperzív röntgenanalizátor segítségével meghatározásra került a PBF száraz anyagának kémiai összetétele. Az eredményekből a 3.1. ábrán látható, hogy a fő alkotóelemek (C, O, Cl, K, Ca) mellett kisebb mennyiségben Na, Mg, Al, Si, P, S, Fe, valamint nyomokban Ti és Ba is megfigyelhető (3.1 / b). Utóbbiak, vagyis a Ti és Ba a festékiparban, élelmiszer színezékként (TiO₂, BaSO₄) használt anyagok, melyek például élelmiszerekből, élelmiszerek csomagolóanyagaiból származhatnak. Az elektron-mikroszkóppal történő vizsgálat során nem találtam olyan elemet, illetve nem volt számottevő mennyiségben a mintákban, mely az általam alkalmazni kívánt anaerob organizmusok biztos pusztulásához vezetne.



3.1. ábra: A PBF szárazanyagának elektronmikroszkópos képe (1.a.;2.a.) és összetétele (1.b.;2.b.) Vízszintes tengely - Energia (keV), függőleges tengely - Intenzitás

A laborvizsgálatok folytatása során meghatároztam továbbá a PBF BOI₅ és KOI-ét, mivel a BOI₅ aerob mikroorganizmusok folyamataira vonatkozik, ezért az általánosabb KOI-nyel követtem nyomon munkám során a PBF ártalmatlanításának szintjét az éppen alkalmazott degradációs folyamatnál. A laboratóriumi eredmények előrehaladtával igazolódni látszott a minta igen komplex jellege.

Az ÉBH Kft. által nyújtott eredmények és a National Institute for Environmental Studies (Japán) munkatársaival kooperálva, valamint a Pannon Egyetemen mért adatok alapján a 3.1. táblázatban foglaltam össze a kutató munkám során felhasznált PBF minta főbb átlagos paramétereit.

3.1. táblázat: A PBF főbb jellemzői

Paraméter	PBF
pH **	4,7
KOI **	111,0 g L ⁻¹
Oldott KOI *	90,0 g L ⁻¹
Szemcsés KOI *	18,5 g L ⁻¹
BOI ₅ **	61 g L ⁻¹
BOI/KOI **	0,55
Lebegőanyag-tartalom* (TS)	85,7 g L ⁻¹
Száraz anyag tartalom ** (DM)	8,3 %
Illékony anyag tartalom * (VS)	51,3 g L ⁻¹
VS / TS *	0,6
Összes szerves széntartalom ** (TOC)	35,9 g L ⁻¹
Fehérje tartalom**	42,5 g L ⁻¹
Poliszacharid tartalom *	10,6 g L ⁻¹
Redukáló cukor tartalom**	3,6 g L ⁻¹

*Material Cycles and Waste Management Research, National Institute for Environmental Studies, 16-2

Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305-8506, Japán

**Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet, Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék, Anyagmérnöki Intézet, Pannon Egyetemen, Veszprém

A laboratóriumi eredmények alapján számos paraméter arra utalt (KOI / BOI₅ arány, magas szerves anyag tartalom, kedvező pH érték és szárazanyag-tartalom), hogy a PBF potenciális tápanyaga lehet az anaerob biológiai lebontási folyamatoknak. Ezek tükrében a kísérleteimet biogáz fermentálási vizsgálatokkal kezdtem, mivel a felhasználni kívánt inokulum egy biogáz telep fermentorából származik. A benne lévő mikroorganizmus kultúrák így nagy eséllyel gyorsabban aklimalizálódnak az új szubsztrátra nézve. Ha a biogáz fermentálási kísérletekre negatív hatása lenne a PBF-nak, nagy eséllyel a többi anaerob eljárás sem lenne eredményes.

3.2 A PBF szubsztrátként történő alkalmazási lehetőségei

3.2.1 A PBF metanogén fermentációs biogáz potenciálja

A királyszentistváni telepről származó újszerű PBF-el még nem történt eddig ilyen jellegű vizsgálat, a laborvizsgálatok eredményei alapján nem volt egyértelmű a minta szubsztrátként való felhasználásának várható hatása. Az első kísérletek során minél nagyobb felhasználási tartományt tűztem ki célul. Kezdetben különböző arányú PBF - beoltó iszap mixtúrákat vizsgáltam.

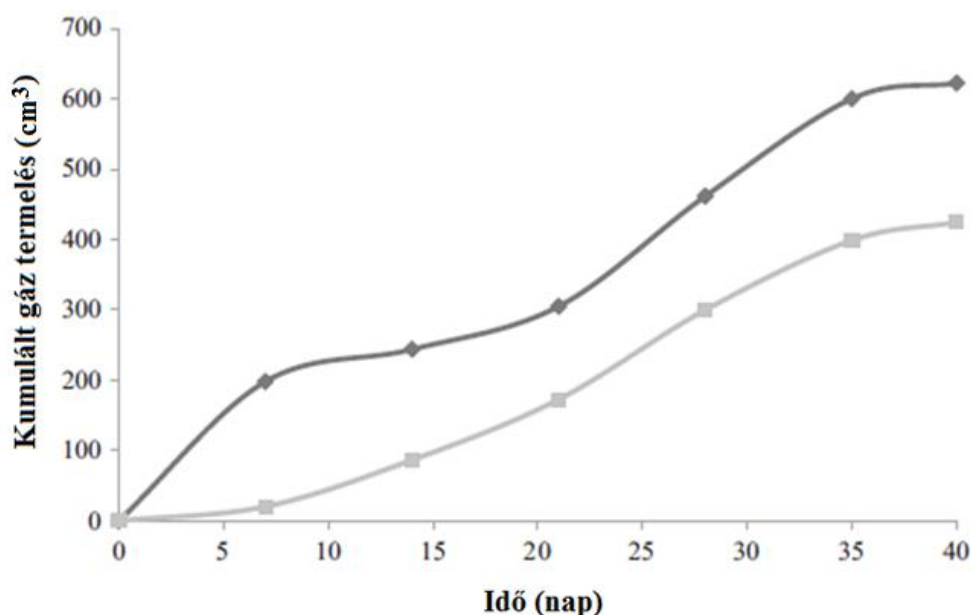
Biogáz fermentációs előkísérleteim tapasztalatai alapján (1., 2., 3., 5., 7., 8. számmal jelzett minták) a 3.2. táblázatban feltüntetett 5. számú mintakeverék aránya, tehát az 50 % PBF-et tartalmazó minták ígértek mind gázhozam és gázösszetétel (H_2 , CH_4) alapján a legkedvezőbb keverési aránynak. Ezért ezzel a mintakeveréssel folytattam vizsgálataimat.

3.2. táblázat: Vizsgált PBF-Inokulum mintakeverék összetételek

Minta keverék száma	Beoltó kultúra mennyisége (cm^3)	A PBF mennyisége (cm^3)	A PBF mennyisége a mintában (%)
1	50	0	0
2	45	5	10
3	40	10	20
4	35	15	30
5	25	25	50
6	15	35	70
7	10	40	80
8	5	45	90

A kísérleti terv során bővítettem a keverési vizsgálatok tartományát megismételve az 5. számú ígéretesnek tűnő mintát is (4., 5. és 6. számú minta). A korábbi tapasztalatok és az új mérések eredményeiből (3.3. táblázat) arra a következtetésre jutottam, hogy a gázképződés szempontjából továbbra is az 1:1 arányú 50 cm^3 ösztérfogatú mixtúra bizonyult a legígéretesebbnek biogáz fermentáció szempontjából, mely során a biogáz metántartalmának ismeretében 424 cm^3 metán képződött (3.2. ábra). Ez utóbbi annak köszönhető, hogy az inokulum, és PBF minta keverék pH értéke ezen a ponton lett megfelelő a kezdeti hidrolízis

folyamatnak (pH 5 - 5,5), valamint a nagy baktérium mennyiség is gyorsabb lebontást eredményezett, ami az intenzívebb gázképződésben mutatkozott meg.



3.2. ábra: A biogáz fermentálási kísérlet során az 50 cm³ 1:1 mixtúra gázképződésének (sötét szürke) és metán tartalmának (világos szürke) alakulása

3.3. táblázat: A biogáz fermentáció eredményei különféle PBF-Inokulum keverék mintákra vonatkozóan

PBF (cm ³)	Inokulum (cm ³)	KOI _{kezdeti}	KOI _{kimenő}	KOI csökkentés (%)	Biogáz (cm ³)	Metán (cm ³)
15	35	2,7	1,18	56,5	515	355
25	25	3,5	1,65	52,3	622	424
35	15	4,4	3,7	14,4	369	65

*KOI_{kezdeti} és KOI_{kimenő} KOI értékei (g KOI 50 cm⁻³ mixtúra) egységre vonatkoznak

A kisebb arányú oltóiszap adagolása során a rendszer savasodása lépett fel, mely késleltette a metanogének szaporodását és ezzel a metán termelését (65 cm³ metán). A gázösszetétel vizsgálatánál kiderült, hogy a 25 cm³-nél kisebb PBF betáplálás (15 cm³) a kezdeti enyhén lúgos környezet miatt nem ideális a hidrolízises szakasz számára, így lassabb volt a reakciósebesség és ez a metánképződésre is hatással volt (355 cm³ metán). Ez a hatékonyság csökkenés azonban nem volt annyira jelentős, mint ami az elsavanyodás során alakult ki. Látható továbbá, hogy a savanyodás következtében a KOI eltávolítási hatások is

elmarad a többi eredményhez képest (14,4 %). A 15 cm³ PBF-et tartalmazó mintánál a KOI eltávolítás 4,2 %-al nagyobb, mint a több préslevet tartalmazó mixtúra esetén, azonban gáztermelése kisebb volumenű volt. Ez azzal magyarázható, hogy a 25 cm³ PBF-et tartalmazó mintában nagyobb mennyiségű (az ott kialakult kultúrák számára) nehezebben bontható anyag került, ráadásul a kiinduló baktérium-szám kisebb volt.

Az eredményeket a szubsztrát sajátosságai miatt nehézkes más irodalmi eljárásokhoz hasonlítani a források hiányának következtében. Összehasonlítás szempontjából leginkább a koncentráltabb csurgalékvíz jellegű szennyvizek jöhetnek szóba, ami például Oz és Yarimtepe (2014) tanulmányában szerepel, ahol hulladéklerakóból származó nyers csurgalékvizet használtak szakaszos mezofil reaktorban biogáz előállításra (28,5 g L KOI⁻¹, 0,35 BOI KOI⁻¹). A gáztermelés mellett (1,13 L⁻¹ biogáz L⁻¹ nap⁻¹ –os hozammal) 44 %-os KOI eltávolítást értek el. Ez megközelítőleg hasonló az általam mért értékekhez, ahol 0,31 L biogáz L⁻¹ nap⁻¹ mellé 52,3 % KOI eltávolítás párosult. Munkájuk során ultrahangos kezelést is javasolnak, mellyel növelhető az anaerob lebontási hatékonyság az oldható KOI arányának növelésével, így hozzáférhetőbbé téve azt a baktériumok számára (Oz, 2014). Érdekes lehet tehát további vizsgálati lehetőségként különféle előkezelési stratégiák összevetése a PBF kezelésében.

Egy másik hasonló csurgalékvíz mintát vizsgáltak Luo és társai (2014). Mintájuk viszonylag magas KOI tartalmú volt (41–59 g KOI L⁻¹) és hasonló BOI / KOI rátával rendelkezett (0,59–0,64 BOI KOI⁻¹), mint az általam vizsgált PBF paramétereit (111,6 g KOI L⁻¹, 0,55 BOI KOI⁻¹). A 35 °C –on működtetett, folyamatosan kevert, duzzasztott szemesés iszapágyas reaktorban (EGSB) a KOI eltávolítás elérte a 80 %-ot, míg 6 liter STP L⁻¹ nap⁻¹ gáztermelést értek el 15 kg KOI m⁻³ nap⁻¹ szerves terhelés mellett három órás hidraulikus retenciós idővel. Az általam összeállított szakaszos rendszerben 0,27 liter STP biogáz L⁻¹ nap⁻¹ képződött, és 52,3 % KOI eltávolítás történt. Ez 1,75 kg KOI m⁻³ nap⁻¹ szerves terhelési értéknek (organic loading rate) felelt meg, figyelembe véve a 40 napon át tartó fermentációs időt és a 3,5 g teljes kezdeti KOI-t a mérőedénybe táplált 25 cm³ PBF és 25 cm³ iszaphól adódóan (3.3. táblázat).

Feltehetően a különféle rendszerkialakítások és működési paraméterek is hozzájárulhatnak az egyes KOI csökkentés és biogáz képződési hozamok eltérő eredményeihez. Valószínűleg egy folyamatos működtetésű rendszerkialakítás hatékonyabb, eredményesebb lenne a hulladék lerakók folyadék frakciójának metánná történő konvertálásához.

3.2.2 A PBF biohidrogén potenciálja

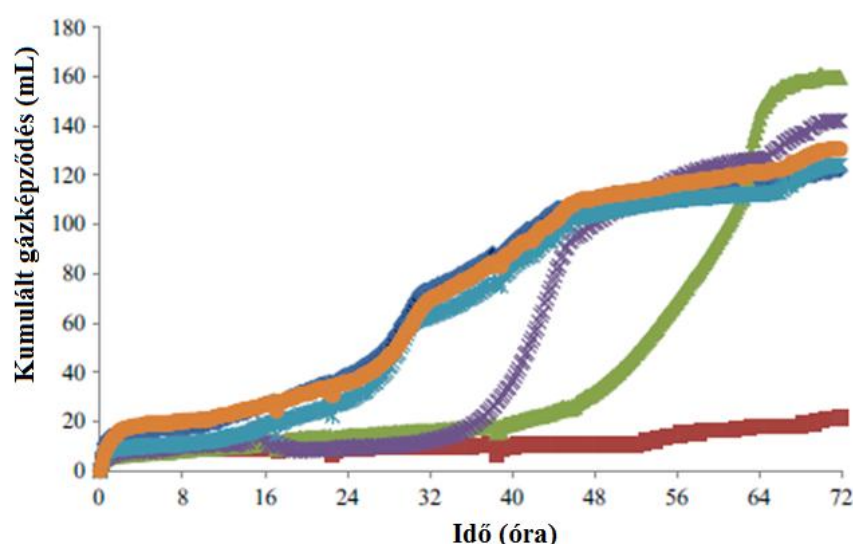
A sikeres metanogén fermentációs biogáz kísérletek alapján egy másik anaerob lebontási folyamat, a biohidrogén fermentáció során vizsgáltam a PBF alkalmazhatóságát szubsztrátként. Ismeretes, hogy a kezdeti pH jelentős hatást gyakorol biohidrogén kialakulási folyamataihoz, melyek az enyhén savas kémhatást kedvelő H₂-termelő törzsekhez köthetőek (Bakonyi, 2014a, b). A vizsgálat során ezért különféle pH tartományokkal dolgoztam a bekeverési összetételek változtatásával, hogy megtaláljam a PBF-re nézve kedvező pH tartományt. Az előkísérletek során az általam mért adatok alapján a megfelelő gázképződés kialakításához szintén az egyenlő arányú (1:1) mixtúrákkal értem el a legmagasabb gáztermelést.

Mindezek tudatában széles pH-tartományt (4,5-7,0) vizsgáltam, hogy megtaláljam a megfelelő pH értéket az 1:1 arányú mixtúrák esetén. A 3.4. táblázatban és 3.3. ábrán tüntettem fel a biohidrogén fermentációs kísérletek eredményeit, melyekből jól látható a különféle kezdeti pH-hoz kapcsolódó termelt gáz mennyiségének változása. Egyetlen esetben, a 4,5 kiindulási pH értéken nem képződött a működési idő során figyelemre méltó gázmennyiség. A pH 5,5 – 7,0 értékeknél a H₂ tartalom alacsony volt: 12 % alatti, a termelt gáz többi részét leginkább CO₂ tette ki. A kezdeti pH 5 értéknél volt a számottevőbb a gázképződés: 161 cm³, melynek 69,9 %-a H₂ volt. A KOI csökkenés ebből kifolyólag itt volt a legnagyobb mértékű: 46,3 %.

3.4. táblázat: A sötét fermentációs hidrogén képződési kísérlet eredményei eltérő kiindulási pH érték mellett

Kezdeti pH érték	KOI _{Bemenő}	KOI _{Maradék}	KOI csökkenés (%)	Gázképződés (cm ³)	Hidrogén (%)	Szén-dioxid (%)
4,5		3,02	13,7	22	66,5	33,5
5		1,88	46,3	161	69,9	30,1
5,5	3,5	2,18	37,7	149	11,3	88,7
6		2,27	35,1	132	9	91
6,5		2,61	25,4	122	8	92
7		2,39	31,7	138	7	93

*KOI_{kezdeti} és KOI_{kimenő} KOI értékei (g KOI 50 cm⁻³ mixtúra) egységre vonatkoznak



3.3. ábra: A biohidrogén fermentáció gázképződés profilja a működési idő során különféle kezdeti pH érték esetén (vörös –pH 4,5; zöld-pH 5,0; lila-pH 5,5; világos kék-pH 6,0; narancs-pH 6,5; sötét kék-pH 7,0)

A biogáz eredményeinek összehasonlításához idomulva ebben az esetben is a PBF-hez hasonló jellegű csurgalékvíz kezelését vettem alapul az irodalomban. Liu és társai optimalizált szakaszos reaktorral hidrogént nyertek ki komposzt csurgalékvízből és gyümölcsle szennyvízből. Arra a következtetésre jutottak, hogy 35 °C-on az 5,5 pH volt a leginkább kedvező a hidrogén termelés szempontjából. Ami hasonló az általam tapasztalt

eredményekhez, miszerint 37 °C-on pH 5 értéknél 2,7 mol H₂ / kg eltávolított KOI volt a PBF-re vonatkozóan. Másfelől Liu csapata a komposzt, csurgalékvíz és gyümölcsle szennyvíz vegyítésével a H₂ hozamban 28 % növekedést értek el, (2,06 mol H₂ mol⁻¹ glükóz 1,6 mol H₂ mol⁻¹ glükóz helyett), amiből szintén látható, hogy a biológiailag bontható szilárd hulladékok folyékony származékai potenciális tápanyagforrásnak tekinthetők. Ezzel szemben Watanabe és Yoshino (2010) szakaszos hidrogéntermelő kísérletük során építési törmelék, üveget és műanyagot tartalmazó hulladék csurgalékvizét használták. Az általuk elért maximális hidrogénhozam 2,67 mol H₂ mol⁻¹ hozzáadott szénhidrát volt pH 7 és 30 °C mellett.

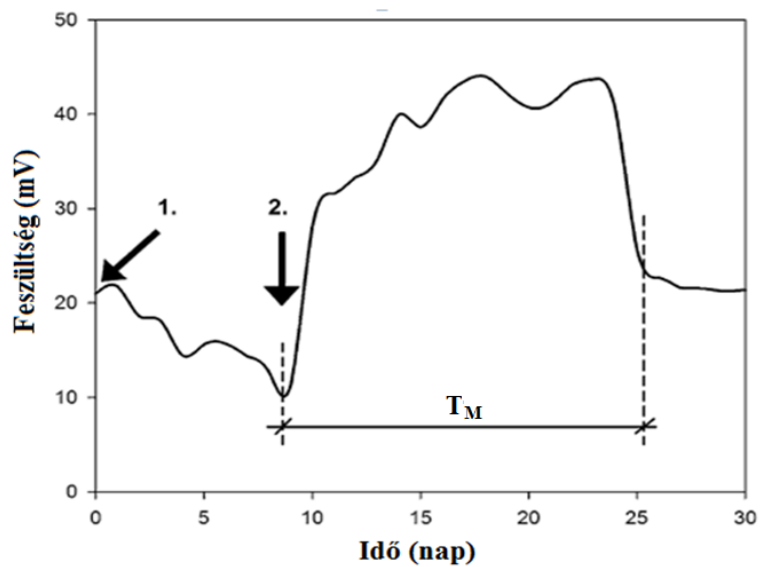
3.2.3 A PBF közvetlen bioelektromosság indukálási potenciálja

Ebben a vizsgálatban 5 db MÜC rendszert működtettem párhuzamosan különféle PBF mennyiségek betáplálása mellett. Látható az eredmények alapján (3.5. táblázat), hogy a szerves anyagok lebontásával párhuzamosan bioelektromosság indukálódott. Ezt szemlélteti az egyik cella feszültség-idő diagramja a 3.4. ábrán. Az adatgyűjtő rendszer által rögzített feszültség adatokból kalkulált kumulált energia hozam 2,55 J és 18,25 J között mozgott. A kumulált energia viszonylag jól jellemzi a cellák által lebontott tápanyag felhasználást, amit a 3.5. táblázatban tüntettem fel. Megállapítható, hogy a PBF alkalmas a MÜC általi lebontásra, mivel az esetek többségében a KOI eltávolítás elérte a 80%-ot. A 3.5. ábra szemlélteti a kumulált energia és betáplált PBF-ből adódó KOI közötti lineáris összefüggést. A 3.4. ábrával kapcsolatba meg kell említeni azt is, hogy a nagyobb PBF tartalom nagyobb biokonverziót eredményezett, ami kulcsszerepet játszhat a tervezés és az idő fajlagos figyelembevételénél történő számítások eredményeinél.

3.5. táblázat: A mikrobiális üzemanyagcellákba táplált különféle mennyiségű PBF minta felhasználásának eredményei és kalkulált energetikai jellemzői

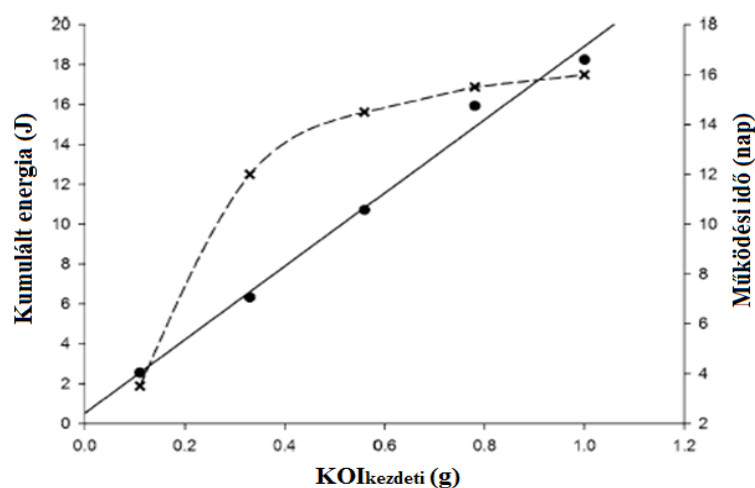
PBF betáplálás (cm ³)	KOI _{kezdeti}	KOI _{kimenő}	KOI eltávolítás (%)	Áramsűrűség (mA m ⁻²)	Működési idő (nap)	Kumulált energia (J)	jE (J g ⁻¹ nap ⁻¹)
1	0,36	0,1	72,2	160	3,5	2,55	2,80
3	0,64	0,11	82,8	128	12	6,32	0,99
5	1,07	0,2	81,3	140	14,5	10,71	0,85
7	0,92	0,18	80,4	152	15,5	15,93	1,39
9	1,29	0,26	79,8	176	16	18,25	1,11

*KOI_{kezdeti} és KOI_{kimenő} KOI értékei (g KOI 60 cm⁻³ mixtura) egységre vonatkoznak



3.4. ábra: A szubsztrát hatása (9 cm^3 PBF) a MŰC rendszerre (1. Inokuláció; 2. PBF adagolása; T_M az energia hozam kalkulálásához használt működési idő tartománya)

Ugyanakkor azt is meg kell jegyezni a 3.5. ábráról, hogy a PBF dózis növelése során a működési idővel nem növekedik lineárisan a kumulált energia kihozatal mennyisége (szaggatott vonal). Ez a telítési jelleg arra enged következtetni, hogy a rendszernek létezik egy maximum teljesítménye, amelyen túl hiába növeljük a KOI (PBF) bevitelt nem lesz több energiatermelés. A betáplált KOI lebontásának időigénye viszont arányos az adott KOI-el, ezt szemlélteti a lineáris folytonos egyenes.



3.5. ábra: A kumulált energia kihozatal ($R = 0,989$) a különféle KOI terhelés mellett (szaggatott vonal) és a működési idő függvényében (lineáris vonal)

Ahogy a biogáz és biohidrogén eredményeinek más irodalmi adatokkal való összehasonlításánál, itt is csurgalékvíz MÜC-val történő kezeléséhez viszonyítottam az eredményeket. A csurgalékvíz, mint a hulladéklerakóból származó folyékony hulladék is lehetséges tápanyag, és ezáltal energiaforrás a MÜC rendszerekben. Ezt bizonyítják például Gálvez és társai (2009), akik kaszkád rendszerben, sorba kapcsolt 3 cellába tápláltak ($12,9 \text{ g KOI L}^{-1}$, $0,49 \text{ BOI KOI}^{-1}$) csurgalékvizet. A folyamatos recirkuláltatással 79,4 %-os KOI csökkentést értek el. Ganesh és Jambeck (2013) a csurgalékvizet nemcsak szubsztrátként, hanem inokulumként is használták. Munkájuk során a batch reaktorban 75 %-os KOI eltávolítást értek el aktivált szén anód felhasználásával. Az általuk elért áramsűrűség érték (114 mA m^{-2}) hasonló volt az általam elért eredményekhez, melyek $128\text{-}176 \text{ mA m}^{-2}$ között mozogtak. Tugtas és társai (2013) anaerob előemésztésen átesett csurgalékvizet vizsgáltak. A 12 napos szakaszos működés során 418 és 548 mA m^{-2} közötti áramsűrűséget értek el és 90%-os illékony zsírsav eltávolítást. Látható, hogy nemcsak az áramsűrűség terén, de a KOI eltávolítás terén is magasabb értékeket értek el. Tugtasék lebontási hatásfoka a többi irodalmi adathoz képest kiemelkedőnek számít, ezért úgy tűnik az ilyen jellegű csurgalékvizet érdemes egyfajta előkezelésként anaerob lebontási folyamatokban alkalmazni. Azt is meg kell jegyezni, hogy a hatékony recirkuláltatás vagy keverés fokozhatja a tápanyag-biofilm közötti anyag transzfert, ami növelheti az elektromos hatékonyságot.

3.2.4 A kísérletsorozat eredményeinek összevetése

Mivel az irodalmi adatokkal történő összehasonlításnál más hulladéklerakók csurgalékvizének lebontását vizsgáltam, melyek nem teljesen hasonlítanak az általam vizsgált koncentráltabb PBF-hoz, ezért az azonos szubsztrátot (PBF) alkalmazó eljárások összevetése tükrözi leginkább a valóságot. A három eljárás összehasonlításánál alapul vettem a keletkező terméket (kinyerhető energiára vonatkozóan). A 3.6. táblázatban láthatóak a biogáz és biohidrogén fermentációs és MÜC-ás kezelések főbb teljesítményei. Összevetés céljából a fajlagos energiahozamot jE ($\text{J g}^{-1} \Delta\text{KOI nap}^{-1}$) vettem alapul, mivel így a termelődött energia mellett az eltávolított KOI mennyisége és a működési idő is tükrözi az adott eljárás által elért eredményeket. Függetlenül a technológia típusától látható, hogy a KOI csökkentés hasonló volt a legmagasabb a MÜC esetében: 71,6 %, amit a biometánra vonatkozó 52,3 % és végül a biohidrogén termelés 46,3 % követ. Figyelembe véve a jE értéket, változik a sorrend és a biohidrogén fermentáció kerül a sor elejére ($255 \text{ J g}^{-1} \Delta\text{KOI nap}^{-1}$), majd a biogáz termelés ($200 \text{ J g}^{-1} \Delta\text{KOI nap}^{-1}$) és végül nagyságrendekkel lemaradva a MÜC szerepel $2,8 \text{ J g}^{-1} \Delta\text{KOI nap}^{-1}$ értékkel.

3.6. táblázat: A PBF mintára vonatkozó kinyerhető energiahozam és a KOI eltávolítási hatékonyság összegzése a biogáz és biohidrogén fermentációs eljárás, valamint a mikrobiális üzemanyagcella alkalmazása esetében

	Biometán	Biohidrogén	MÜC (bioelektromosság)
Kinyerhető Energia (J)	14611	1240	2,55
Működési idő (nap)	40	3	3,5
KOI csökkentés (%)	52,3	46,3	72,2
jE (J g ⁻¹ Δ _{KOI} nap ⁻¹)	200	255	2,8

3.2.5 A kísérletsorozat konklúziói

Három különféle anaerob eljárással vizsgáltam egy új szubsztrát típust, ami a királyszentistváni hulladéklerakóból származó koncentrált szennyvíznek tekinthető (PBF). Az anaerob kísérletek során minden esetben csökkent a mixtúrák KOI szintje. Ez a MÜC esetén 70 % feletti KOI eltávolítást, míg a metanogén fermentációnál 52,3 %-ot és sötét fermentációnál 46,3 % -os KOI csökkenést eredményezett. A legnagyobb energiakihozattal a metanogén fermentációval során értem el (14611 J), azonban a működési időre és az eltávolított KOI-ra vonatkoztatva a sötét fermentációs hidrogéntermelés bizonyult hatékonyabbnak (255 J g⁻¹ Δ_{KOI} nap⁻¹). A kísérletsorozat alapján tehát a biohidrogén termelés tűnik energetikai szempontból a hatékonyabb eljárásnak. Természetesen megbízható sorrendet további kutatási eredmények tükrében lehet csak megállapítani, hiszen egy technológia kiépítését rengeteg oldalról vizsgálni kell. Például egyes folyamatok megbízhatósága, az előkezelés szükségessége is fontos szempont. A gázhalmazállapotú energiahordozókat, mint például a hidrogént, vagy biogázt felhasználás előtt a felhasználástól függően tisztítani kell, illetve az energia kinyeréséhez transzformációs lépés beiktatása szükséges (például: metán elégetése gázmotorokban, hidrogén PEMFC-ban történő felhasználása), melynél veszteségek lépnek fel.

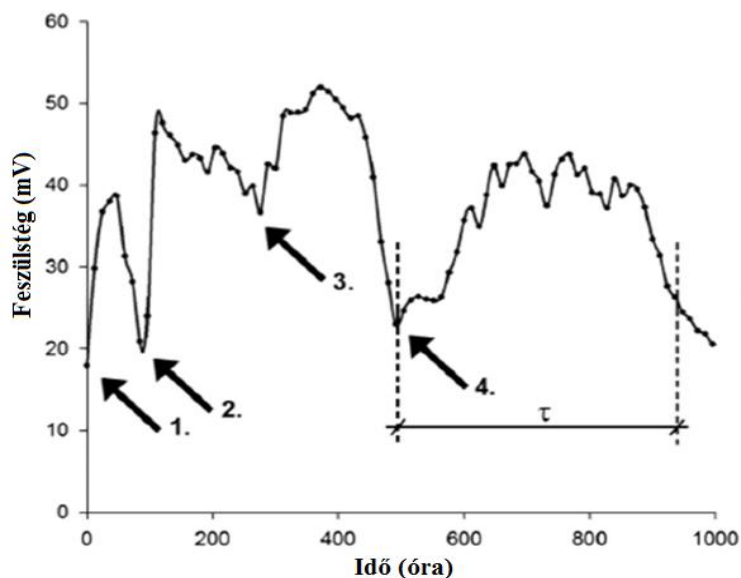
Összességében a jövő modern hulladékkezelő telepein érdemes lehet az anaerob biológiai lebontás kérdéskörével foglalkozni. Látható, hogy potenciális energiaforrások kerülnek kihasználatlanul a lerakókba, melyek tápanyagforrásként szolgálnak a különféle baktériumok számára. Szelektív hulladékgyűjtéssel a hulladékkezelőkbe kerülő biológiailag lebontható frakció döntő része ígéretes lehet az ilyen jellegű eljárások számára.

3.3 A reinokuláció hatása a mikrobiális üzemanyagcellában

Az előző kísérletsorozatnak döntően pozitív tapasztalati voltak, viszont a működési időre és az eltávolított KOI-ra vonatkoztatott energia kihozatal terén a mikrobiális üzemanyagcella láthatóan nagyságrendekkel elmaradt a gáz fermentációs eljárásokhoz képest. Tekintve, hogy ennek a bioenergetikai eljárásnak az igazán intenzív és széleskörű kutatása az utóbbi időben került előtérbe, ezért bizonyos működési területeinek, mechanizmusainak pontos megértéséhez még viszonylag kevés ismeret áll rendelkezésre. A bioelektrokémiai rendszerekhez köthető ismeretek bővítése érdekében reinokulációs vizsgálatokat folytattam az általam használt mikrobiális üzemanyagcellákra vonatkozóan.

A biofilmben a tömbfázisban (anód kamrában lévő folyadék mátrix) kialakult exoelektrogén kultúrák a hosszabb működtetés során egy esetleges inhibitor hatás során károsodhatnak. Ennek kiderítése érdekében a PBF adagolás során a cellákba párhuzamosan különféle mennyiségben inokulumot is juttattam. Az oltóiszap pótlását annak reményében végeztem el, hogy a kísérletek között fellépő esetleges inhibitor hatás okozta exoelektrogén kultúra csökkenést megakadályozzam, és ezáltal az elektromos hatékonyság csökkenést elkerüljem.

Ebben a fejezetben tehát a beinjektálásra került különféle arányú inokulum (Pálhalmáról származó mezofil anaerob iszap) és PBF hatását vizsgáltam a kétkamrás MŰC-ban. A 3.6. ábrán látható az úgynevezett kolonizációs folyamat, vagy biofilm felnövesztési, többlépcsős tápanyag beviteli ciklus. Ennek során adott körülmények között az exoelektrogén törzsek felszaporodását segítjük elő könnyen hozzáférhető tápanyagok (acetát, glükóz stb.) bejuttatásával. Az adatgyűjtő rendszer potenciál változás adataiból következtethetünk a beinjektált szubsztrát mennyiségének csökkenésére. Az egyes szubsztrát mennyiségekhez kapcsolható lefutási görbékből pedig következtetni tudunk az exoelektrogén működés jelenlétére és stabilitására.



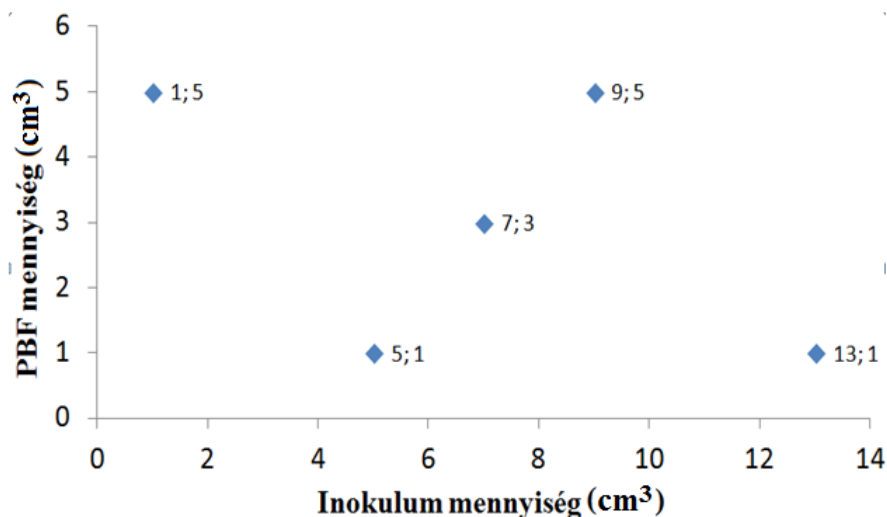
3.6. ábra: Többlépcsős kolonizációs eljárás (1., 2., 3.) és PBF adagolás (4.) feszültség és idő profilja

Az első lépés volt a rendszerbe nagyobb mennyiségű inokulum bejuttatása (60 cm^3), ekkor potenciálemelkedés figyelhető meg, mely bizonyos idő után stabilizálódik egy adott értéken. Ezt követően történhet az exoelektrogének számára egyszerűen felvehető tápanyagok többlépcsős kisebb mennyiségben történő adagolása (nátrium-acetát, glükóz stb.) a rendszerhez. Az oltóiszap bejuttatásából megjelenő potenciálemelkedés mérséklődését követően (1.) történt az első adag nátrium-acetát betáplálása, mely ismét az elektródok közötti feszültség emelkedését eredményezte (2.). A fokozatos csökkenést egy újabb potenciálugrás követ, ami a második adag nátrium-acetát bejuttatásából adódik (3.). Ez esetben az exoelektrogén működés már láthatóan stabilabb lefutású potenciálváltozáshoz vezetett. A pozitív visszajelzést követően megkezdtem a tényleges PBF és friss inokulum mixtúrák adagolását az akklimalizálódott rendszerhez (3.7. táblázat és 3.7. ábra).

3.7. táblázat: A reinokulációs vizsgálat során alkalmazott különféle PBF-Inokulum mixtúrák összetétel megoszlása

Sorszám	PBF (cm^3)	Inokulum (cm^3)	PBF koncentráció (térf. %)*	Inokulum koncentráció (térf. %)*
1.	5,0	9,0	8,3	15,0
2.	1,0	5,0	1,7	8,3
3.	1,0	13,0	1,7	21,7
4.	3,0	7,0	5,0	11,7
5.	5,0	1,0	8,3	1,7

*Az anód kamra tömbfázisához (60 cm^3) képest kalkulált térf %-os érték



3.7. ábra: A PBF-Inokulum mixtúrák eloszlásának profilja a mikrobiális üzemenyagcellákba táplált reinokulációs vizsgálatok során (kísérleti terv). Az első szám a betáplált inokulum mennyiségét jelöli, a második szám a PBF mennyiségét cm³-ben.

A 3.6. ábrán látható az egyik mixtúra beinjektálásának (4.) elnyújtottabb lefutása. Ebben a szakaszban a nehezebben hozzáférhető, összetettebb biológiailag lebontható alkotók miatt hosszabb működési időre volt szüksége a rendszernek. A feszültség 40 mV körül stabilizálódik a PBF bontása közben. A viszonylag egyenletes szakasz körülbelül a 650. órától egészen a 950. óráig tartott. A MÜC-nél mért feszültség adatok alapján számított fajlagos áram- vagy energia sűrűségek, illetve a Columbikus hatásfok (CE) alapján összehasonlítottam a rendszereket. A 3.8. táblázatban láthatóak az általunk összeállított rendszer fő jellemzői.

3.8. táblázat: A reinokulációs kísérlet eredményeiből kalkulált főbb elektromos és energetikai paraméterek

Sorszám	PBF - inokulum cm ³ / cm ³	U _{max} (mV)	jI _{max} (mA m ⁻²)	jP _{max} (mW m ⁻²)	E (J)	CE (%)
1.	5:9	43,8	175	7,7	13,4	1,95
2.	1:5	54,6	218	11,9	10,6	1,86
3.	1:13	47,8	191	9,2	8,8	1,25
4.	3:7	49,9	200	10,0	11,6	1,57
5.	5:1	38,0	152	5,8	12,0	1,41

Ahogy a gázképző eljárásoknál tettük, a MÜC rendszereinket is összehasonlítottuk mások által elért eredményekkel, mint például Cercado-Quezada és társai (2010a) adataival, akik különféle élelmiszeripari hulladékot és komposzt csurgalékvizet vizsgáltak MÜC rendszerekben. Utóbbival (ami hasonlít a PBF-re) 209 mA m⁻² áramsűrűséget produkáltak. A

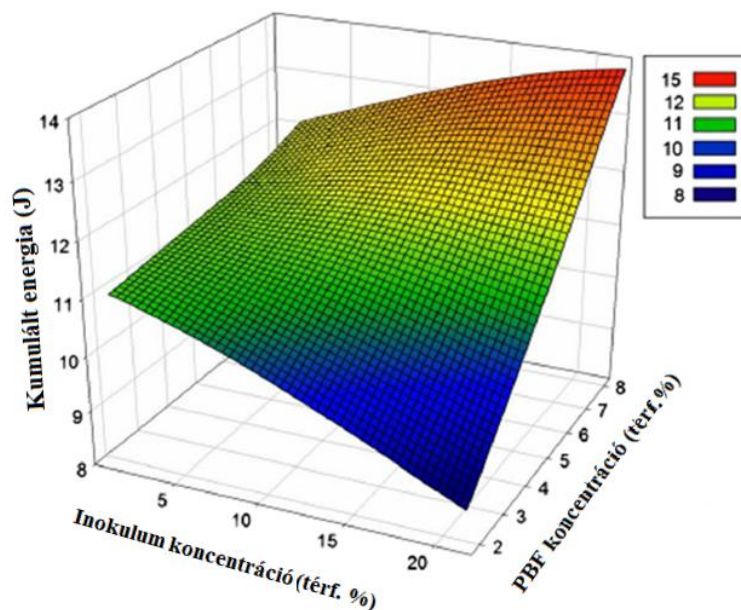
mi áramsűrűség értékeink 152-218 mA m⁻² közé estek mixturától függően. Eltérő volt azonban a kapott energiasűrűségük: 78 mW m⁻² (Cercado-Quezada, 2010a), az általunk mértekkel (5,8 és 11,9 mW m⁻²) szemben. Egy másik tanulmány, Ganesh és Jambeck (2013) csurgalékvizet vizsgált és 114 mA m⁻² áramsűrűséget ért el. Tugtas és társai (2013) előemésztett hulladék csurgalékvizét vizsgálta és kiugróan magas, 418-548 mA m⁻² áramsűrűséget is elértek. Az összehasonlító értékeket a 3.9. táblázatban foglaltam össze.

3.9. táblázat: Az általam összeállított mikrobiális üzemanyagcellákkal elért fajlagos áramsűrűség értékek összevetése más irodalmi értékekkel

MÜC típus	Tápanyag	Áramsűrűség (mA m ⁻²)	Referencia
Kétkamrás	Élelmiszeripari hulladék, komposzt víz	209	Cercado-Quezada, 2010a
Egykamrás	Csurgalékvíz	114	Ganesh, 2013
Kétkamrás	Előkezelt csurgalékvíz	418-548	Tugtas, 2013
Kétkamrás	PBF	152-218	Jelen disszertáció

A nagymértékű szórás a cellák között számos okra vezethető vissza. Ilyen például a szubsztrátok vagy az inokulum összetételének eltérései, de magának a rendszernek a felépítése és anyagi jellemzői is mérvadóak. Fontosak a cellák elektronikai tulajdonságai is (elektród távolság, külső és belső ellenállás, az anolit vezetőképessége).

Az 3.8. ábrán egy háromdimenziós kép mutatja egyszerre a PBF és az inokulum koncentráció hatását. Az ábrán láthatóak a mért eredmények, melyek alapján megállapítható, hogy a PBF - inokulum keverékekre pozitívan reagált a rendszer és bioelektromosságot generált, valamint a nagyobb PBF tartalmú betáplálás következtében a kumulált energia kihozatal is emelkedett. Azonban úgy tűnik, hogy a PBF és az újonnan hozzáadott inokulum együttes adagolása szempontjából a kisebb inokulum mennyiség a javallott. Az inokulummal bekerült egyéb mikroorganizmusok biofolyamataiból nem történik olyan mértékű elektronhasznosulás, amit elvártunk, és egyfajta versenyhelyzet alakul ki az exoelektrogén fajokkal szemben, ezáltal elvész a tápanyagban rejlő energia hasznosítása.



3.8. ábra: Az inokulum és PBF minták együttes adagolásának hatása a MÜC kumulált energia termelésében. Az újonnan betáplált inokulum mennyiségének növelésével csökken a rendszer elektromos hatékonysága

Másképpen megfogalmazva az újonnan betáplált inokulum hátráltatja az exoelektrogének tevékenységét, és ezáltal gátló hatással van a rendszer energiatermelésére. Feltételezhetően, a nem lokalizált és nem exoelektrogén mikroorganizmusok bejutása az inokulummal és PBF felhasználásuk nem jelenik meg az energiatermelésben, ami elektromos teljesítményromláshoz vezet, vagyis a kémiai energia nagyobb hányada elvész a nemkívánatos biofolyamatokra. Ez a jelenség látható a 3.8. táblázatban feltüntetett CE értékeknél.

Chae és társai (2008) kimutatták kétkamrás rendszerükben, hogy felléphet egyfajta verseny helyzet, ami alacsonyabb energetikai hasznosuláshoz vezethet. Náluk az anódtérben metán jelent meg a gáztérben, ami arra utal, hogy a metanogén baktériumok is hozzáfértek a tápanyagokhoz. Összességében azt lehet megállapítani, hogy a rendszerben megjelenő egyéb baktériumok tápanyag hasznosítása befolyásolja az energia kihozatalát, ezért ezek jelenléte esetünkben nem kívánatos.

3.3.1 A PBF és inokulum koncentráció hatásai

A 3.8. ábrán az energia hozam és PBF- inokulum koncentrációfüggését ábrázoltam. Az eredmények alapján jelentősen magasabb az energiahozam, ha kevesebb a KOI dózis, vagyis kevesebb PBF-et és inokulumot adunk a rendszerhez. Ahogy feljebb már említésre került, a friss inokulum (reinokuláció) negatív hatással lehet a rendszerre nézve. Az alacsonyabb szubsztrát koncentrációval nagyobb energiahozamot produkált a rendszer. A PBF egy komplex szerves anyagokat tartalmazó folyadék, ami időigényes bioelektromos lebontást is eredményezhet, amit valószínűleg a tápanyagok diffúziós képessége is befolyásol. Emellett a biofilmnek is van egy jellemezhető szubsztrát feldolgozó kapacitása, így előfordulhat szubsztrát telítés a rendszerre nézve. Ekkor a feleslegbe került tápanyagok más törzsek által hasznosulnak, ami viszont nem jelenik meg a bioelektrokémiai folyamatoknál. Ha az anód cellába kerülő tápanyagok mennyisége nem haladja meg a telítési határt (vagyis elég hígak), akkor nagyobb hatékonysággal képes azt az anód kamra energiává alakítani (Cercado-Quezada, 2010b).

A MÜC-ök az energetikai teljesítmény mellett egy másik nagyon fontos jellemzője a KOI eltávolítási hatásfoka, mely környezetvédelmi szempontból hordoz perspektívákat. Az általunk mért KOI adatokat a 3.10. táblázatban tüntettem fel, ahol látható, hogy igen magas lebontási értékeket értünk el, annak ellenére, hogy egy összetett tápanyagról van szó. A táblázat szerint az átlagos KOI csökkentés 87,3 %-os volt, egy esetben ez meghaladta a 94 %-ot is.

3.10. táblázat: A mikrobiális üzemanyagcellák KOI csökkentési paraméterei a reinokulációs kísérlet esetén

MÜC azonosító	KOI _{betáplált} (g)	KOI _{kezdeti} (g L ⁻¹)	KOI _{kimenő} (g L ⁻¹)	KOI csökkentés (%)
1.	0,855	44,67	2,31	94,8
2.	0,268	34,88	5,11	85,4
3.	0,512	38,94	4,11	89,5
4.	0,562	39,77	8,52	78,6
5.	0,612	40,61	4,84	88,1

Más irodalmi értékekhez képest ezek jelentősnek mondhatók (Gálvez, 2009; Mohan, 2007; Rengasamy, 2012), valamint egy korábbi eredményünkhöz képest is figyelemre méltó, ahol cukor ipari szennyvíz lebontása történt (Bélafi-Bakó, 2014). A sejtek szerves anyag eltávolítási hatásfoka jól leírható az átlagos KOI eltávolítási hatásfokkal, ami 1,2 és 1,9 kg KOI nap⁻¹ között alakult az irodalomban is elterjedten használt 1 m³ anód térfogatra számítva.

3.3.2 Értékelés

Összességében a mikrobiális üzemanyagcellák ígéretes alternatívák lehetnek a hulladékkezelésben, miközben energia nyerhető ki általuk. A kísérleteim során a klasszikus kétkamrás MÜC rendszereket egy eddig ismeretlen szubsztrát (PBF) lebontására használtam.

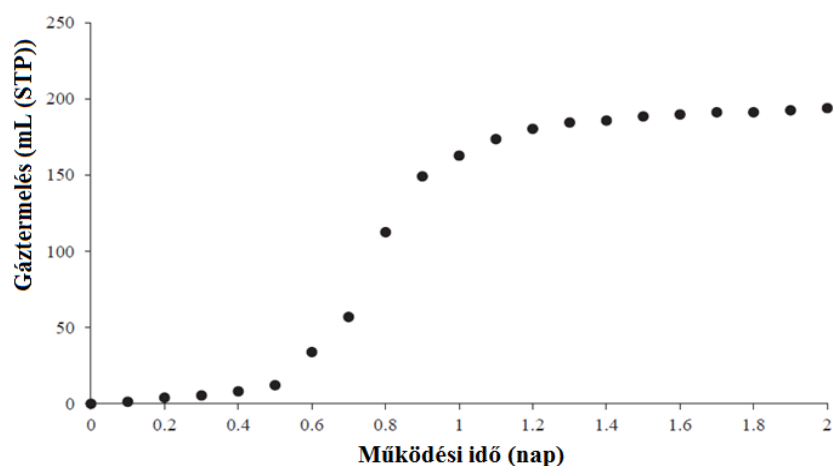
Az általam kialakított MÜC rendszerek sikeresen csökkentették a betáplált PBF KOI értékét. A lebontási folyamatok mellett továbbá áram indukálódott. Ez a folyékony hulladék származék potenciális tápanyagforrás lehet magas szerves anyag tartalma miatt. A kísérletek alatt nyomon követtem a cellák válaszreakcióit és elektromos teljesítményét az új szubsztrát és inokulum mixtúrák hozzáadásával. Azt tapasztaltam, hogy a reinokuláció negatívan befolyásolhatja az energiatermelést, legfőképp alacsony PBF mennyiség esetén. Amikor viszont a PBF és inokulum arány meghalad egy bizonyos értéket, a tömbfázisban lévő nem exoelektrogén törzsek folyamatai válnak dominánsabbá, ami hátráltatja az exoelektrogén lebontási folyamatokat. Az eredmények azt mutatták, hogy nagyobb energia hozam (8-9 J g⁻¹ ΔKOL nap⁻¹) is elérhető alacsonyabb KOI (PBF) betáplálással. A maximális és átlagos KOI csökkentés 94 % és 87 % volt, mely jól mutatja a szubsztrát lebonthatóságát. A KOI lebontási hatásfok terén pedig 1,2-1,9 kg KOI m⁻³ nap⁻¹ értéket tudtam elérni.

3.4 Kombinált eljárások

A PBF szubsztrátként történő alkalmazhatóságát a 3.2. fejezetben kísérleti úton bizonyítottam a biohidrogén, biogáz fermentációnál, illetve a MÜC rendszernél. A hatékonyság növelése érdekében most a kombinált alkalmazásukat vizsgálom, amihez egy-, két- és háromfokozatú rendszereket állítottam össze.

3.4.1 Egyfokozatú PBF feldolgozás (S-HF, S-BF, S-MÜC)

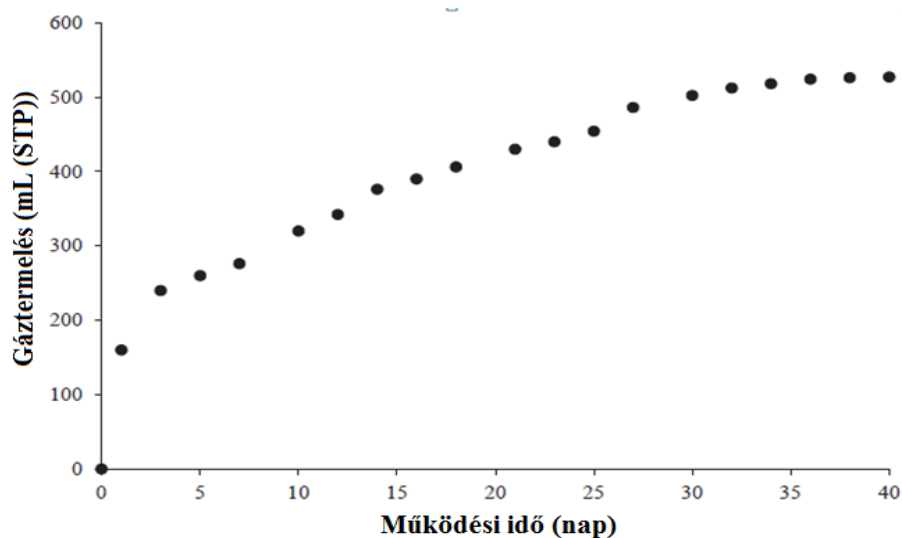
Kontroll kísérletekként először az egyfokozatú biohidrogén (S-HF), biogáz (S-BF) fermentációt illetve a MÜC rendszert (S-MÜC) tanulmányoztam. A 3.9. ábrán látható egy tipikus hidrogénképződési görbe, ami hasonló lefutású a Logan (2002) által publikált eredményekhez. A 12 órás lag fázis során a baktériumok vízfelvétele és enzim szintetizációja történik, amit az új feltételekhez történő adaptálódást követően egy intenzív gázképződési exponenciális szakasz követ (itt feltételezhető a maximális reprodukciós ráta). Egy nap elteltével a stacionárius szakaszban a tápanyagok és elektron akceptorok mennyisége lecsökken, a gázképződés lelassul. Ekkor a sejtek energia tartalékainak kimerülésével a sejtosztódási ráta csökkenése figyelhető meg, valamint szén-dioxid és mérgeanyagok felhalmozódása is megjelenik. A gázképződés egyértelmű lassulásánál, még a regressziós fázis előtt, 2 nap működési idő után tértem rá a gázkromatográfiás vizsgálatokra.



3.9. ábra: Az egyfokozatú biohidrogén fermentációs gázképződés lefutása a működési idő függvényében

A működési idő során a gáztérben nem keletkezett detektálható mennyiségű metán, ami arra utal, hogy megfelelő volt az alkalmazott termikus előkezelés (Bakonyi, 2014a) és metanogén tevékenység nem történt ez idő alatt. A képződött összes gázmennyiség 194 STP cm³ (hidrogén és szén-dioxid keverék) volt. A gázanalízis eredményeként kiderült, hogy 47,1 % H₂ keletkezett, ami 91 STP cm³-nek felel meg.

A 3.10. ábrán látható a biogáz fermentációs kísérlet gázképződés görbéje. A biogáz fermentációnál az S-HF folyamatához hasonlóan gyorsan tapasztalható az exponenciális szakasz megjelenése, amit az intenzív gázfejlődés mutat. A stacionárius fázis során a 40. nap végére 527 STP cm³ biogáz képződött. A 40 nap után a gázképződés mértéke annyira lelassult, hogy vélhetően már a regressziós fázisba került a rendszer. A metántartalom 56,7 % volt, ami 299 STP cm³ metánnak felel meg. Figyelembe véve a gravimetrikus energiasűrűséget a hidrogénre (142 kJ/g) és metánra (55.5 kJ/g) nézve, a 25 cm³ PBF felhasználásával hidrogénként 1,14 kJ, metán formájában pedig 11,7 kJ energia kihozatal volt megvalósítható.



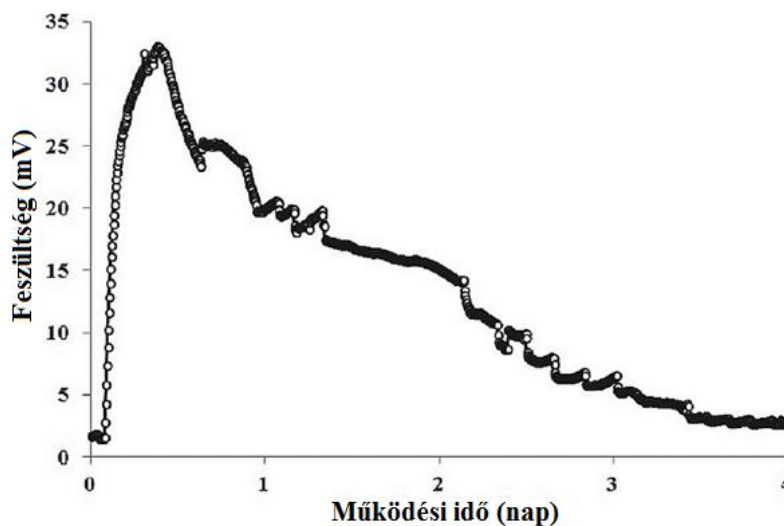
3.10. ábra: Az egyfokozatú biogázképződés lefutása a működési idő függvényében

Az S-HF fokozott gázfejlődéssel járt, de korlátozott KOI csökkentés (8,8 %) jellemezte. Utóbbi arra utal, hogy a PBF-ben lévő azon komponensek, melyekből H₂ és CO₂ keletkezik, viszonylag gyorsan felhasználásra kerülnek és kimerülnek (~1, 2 nap). A S-BF esetén a hosszabb működési idő következtében a KOI csökkenés is magasabb (50,2 %). Ebből arra lehet következtetni, hogy a PBF egyrészt a mikroorganizmusok által könnyen hozzáférhető

komponensekből (cukrok) és biológiai úton nehezebben bontható (fehérjék, zsírok), összetettebb szerves anyagokból áll (Zhen, 2016). Elképzelhető továbbá a növények vázában megtalálható és papírgyártásban is felhasznált cellulóz jelenléte is, mely egy igen nehezen bontható biopolimer (Kárpáti, 2014).

Mind a S-HF és S-BF esetén gyors kezdeti hidrolízis lépett fel, mely miatt a könnyebben hozzáférhető szerves anyagok átalakulása következett be. A PBF BOI_5/KOI aránya viszonylag magasnak mondható ($BOI_5/KOI = 0,73$), melyből arra lehetne következtetni, hogy nagy része könnyen degradálható. Az eddigi KOI csökkentési tapasztalatokat figyelembe véve (S-HF: 8,8 %; B-HF: 50,2 %) viszont úgy tűnik, hogy döntő része nehezebben degradálható összetett anyag a jelenlévő anaerob baktériumok számára. Ez különösen feltűnő volt a rövid ideig tartó S-HF esetében.

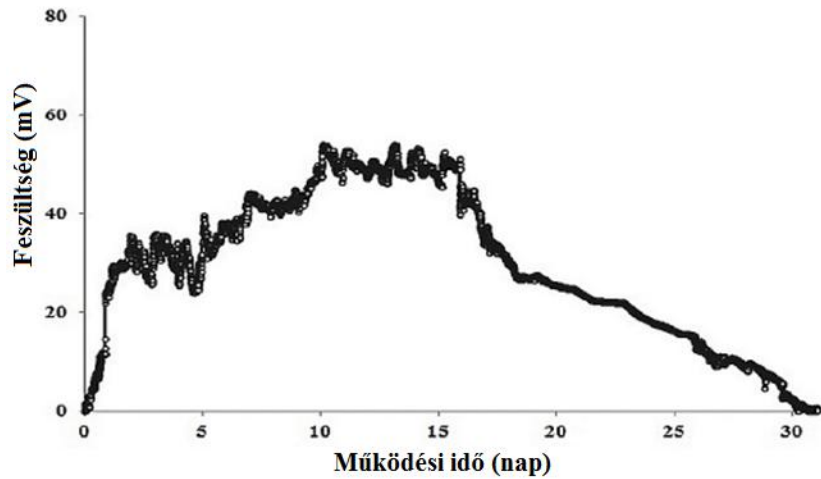
A MÜC rendszereknél, ahogy említésre került, kétfajta szubsztrát betáplálási módot alkalmaztam. Első körben kisebb mennyiséget, 3 cm^3 PBF-et adtam a rendszerhez, mely szinte azonnal reagált és gyors potenciálemelkedés volt megfigyelhető az anód és katód között (3.11. ábra).



3.11. ábra: A kis mennyiségű PBF (3 cm^3) betáplálásának hatása a MÜC-ban

Hasonló lefutás figyelhető meg Rabaey és társainál (2003) a szubsztrát adagolásra történő válaszként, ami megerősítette az exoelektrogének jelenlétét és aktivitását. A kezdeti hirtelen potenciálváltozás fokozatosan csökken a szubsztrát lebontásának előrehaladtával, míg végül stabilizálódik a kezdeti feszültség érték közelében.

Az ezt követő ciklusban nagyobb mennyiségű, 25 cm^3 PBF betáplálása történt (megegyező mennyiségben, mint a S-HF és S-BF esetén). Ennek eredménye a 3.12. ábrán látható.



3.12. ábra: A nagy mennyiségű PBF (25 cm^3) betáplálás hatása a MÜC rendszerre

A maximális potenciálkülönbség 100 ohmos ellenállás mellett 50 mV körül mozgott körülbelül 6-7 napon keresztül (10. és 16. nap között) a fokozatos potenciálcsökkenést megelőzően. A két mennyiség okozta válaszreakciókból megállapítható, hogy a nagyobb mennyiség (25 cm^3 PBF) lebontásához több időre volt szüksége a rendszernek (30 nap), viszont ez idő alatt vélhetően az exoelektrogén törzsek adaptálódásával és szaporodásával a cella hatékonysága is emelkedett a 10. nap környékén (~50 mV). Érdekes korreláció figyelhető meg a S-BF gázképződésének és azonos PBF-et kapó MÜC potenciálkülönbség 16. napjáig tartó görbéjének lefutását illetően. Ez kétféle megközelítésre enged következtetni: egyrészt a görbe profilja jellemzi az adott szubsztrát összetételét az exoelektrogénekre nézve, ami hasonló lebontási szakaszokból tevődik össze, mint az S-BF-ben lévő kultúrák esetében (hasonló termékképződési jelleg). Másrészt viszont a MÜC esetén korábban bekövetkezik a stacionárius szakasz. Ami arra enged következtetni, hogy a kompetitív törzsek kerültek fölénybe a betáplálás és lebontási folyamatok következtében. Az is elképzelhető, hogy az egyéb baktérium törzsek bomlástermékei inhibitor hatást fejthettek ki az exoelektrogénekre nézve, melyek egy idő után háttérbe szorultak. Ez a feltételezés megmagyarázná a viszonylag alacsony coulombikus hatásfokot is (3.8. táblázat).

Az összegyűjtött adatokból meghatároztuk (Koók, 2016), hogy a 30 napos működés során 31 J kumulált energiát (elektromos energia) nyertünk ki 25 cm³ PBF-ből. Ez jelentősen alacsonyabb (annak ellenére, hogy ez közvetlen tiszta energia) az S-HF, vagy S-BF által kinyert mennyiségnél, másrészt azonban a KOI csökkentés terén hatékonyabbnak bizonyult a MÜC. A kiindulási KOI mennyiség 7,5 %-t mértük az anód cellában a kísérlet végén.

Figyelembe véve a maximális feszültséget a stacionárius állapot során (10-16. nap), a külső ellenállást és az anód felületét (Koók, 2016), meghatározásra került a maximális áramsűrűség, ami 216 mA m⁻² volt. Ez közelít ahhoz az értékhez (253 mA m⁻²), amit Cercado-Quezada és társai (2010a,b) publikáltak kerti komposzt hulladék csurgalékvizével és élelmiszeripari hulladék keverékkel végzett MÜC méréseiknél. Nagyságrendileg hasonló értéket ért el Ganesh és Jambeck (2013) hulladéklerakó csurgalékvízből, aminek karakterisztikája hasonlít a vizsgált PBF-hez.

3.4.2 Coulombikus hatások (CE), biofouling, oxigén inhibíció

A CE mutató jelzi azt, hogy a felvett tápanyagok hányad része vesz részt a bioelektromosság generálásában. Jelentős KOI eltávolítás volt tapasztalható az S-MÜC használatával, ennek ellenére az eltávolított KOI igen kevés része játszott szerepet a bioelektromosság generálásában (coulombikus hatások ~3%) (Logan, 2006; Ren, 2014). Ebből arra lehet következtetni, hogy más baktériumok tevékenysége is közrejátszott a KOI jelentős mértékű eltávolításában, mely nem jelent meg a végső energiatermelésben. Az ilyen baktériumok jelen lehetnek a tömbfázisban és az anód felületén egyaránt. A kétkamrás MÜC rendszerekben kulcs szerepet tölt be a protonszelektív membrán az anód és levegőztetett katód kamrák között, mivel megakadályozza az O₂ diffúzióját az anód kamrába (Chae, 2008). Mindezek ellenére előfordulhat O₂ átjutása a Nafion membránon keresztül, mint ahogy arról az egyik publikációjukban beszámoltak Chae és társai (2007). Ennek a jelenségnek köszönhetően az exoelektrogének számára szükséges anaerob környezet megváltozhat. Az O₂ megjelenése eltolhatja a metabolikus folyamatokat a heterotróf organizmusok irányába, ami a coulombikus hatások drasztikus csökkenését eredményezheti (Logan, 2012). Például Liu és Logan 2004-ben számolt be 10 % alatti coulombikus hatásokról, amit az anód kamrában megjelenő oxigénnek tulajdonítottak.

Hasonló eredményt értek el Hernández-Fernández és társai (2015) 4,4 % CE –kal, melyet szennyvíz betáplálásával szintén kétkamrás rendszerben Nafion membrán alkalmazásával nyertek. Rabaey és társai (2003) kétkamrás protonszelektív membránnal elválasztott rendszerbe glükózt tápláltak és a coulombikus hatások 8-12 % volt, ami nagyságrendileg megegyezik az általunk mért értékekkel a PBF esetén, amit a 3.11. táblázatban tüntettem fel.

3.11. táblázat: A coulombikus hatások (CE) változása a különféle eljárások kombinálásával

Eljárás	ΔKOI (g)	$C_{th}(C)$	$C_{ex}(C)$	CE (%)	$\Delta KOI_c(g)$
MÜC	2,33	28059	801	2,9	0,066
MÜC (HF-ból)	1,31	15793	658	4,2	0,055
MÜC (HF-BF-ból)	0,43	5090	492	9,7	0,041

A 3.3. fejezet reinokulációs kísérleteinél, ahol a PBF beinjektálása mellett egyidőben inokulum is betáplálásra került, a MÜC rendszerekben igen alacsony 1,25-1,95 % CE értékeket ért el a rendszer (3.8. táblázat). A szimplán PBF betáplálás következtében a CE kissé javult 2,9 %-ra, mivel a reinokulációs kísérletekkel ellentétben itt nem történt új inokulum bevitel, ami tovább növelte volna az elektrontermelésre alkalmas törzsek szubsztrát átalakítását.

Az oxigén szivárgásának másik negatív hatása az úgynevezett biofouling vagy biológiai eltömődés, vagyis a membrán anód oldali felületén kialakuló baktériumok tömítő hatása (Sun és társai, 2016). Chae és társai (2007) szerint biofilm réteg alakulhat ki idővel a Nafion membrán felületén, ami hatással van a MÜC teljesítményére (Xu, 2012), valamint ez lehet az oka a coulombikus hatások romlásának is (Choi, 2011), mivel csökkentheti a protontranszportot a katód kamrába.

Az alacsony coulombikus hatásoknak másik magyarázata lehet a bekövetkező gázképződés, például a hidrogén vagy a metán. Az általunk használt előkezeletlen inokulumban jelen vannak az exoelektrogének mellett a metanogén és H₂-megkötő

baktériumok is, melyek szintén betáplálásra kerültek az anód kamrába. Kim és társai szerint (2005) az ilyen esetekben, amikor vegyes törzsek vannak jelen a rendszerben, gázképződéssel is lehet számolni. A gázképződés jótékony hatása lehet a kialakuló nyomásemelkedés, ami megnehezítheti az esetleges külső oxigén beáramlásának kockázatát az anód kamrába. A fent említett hatásokat mindenképpen figyelembe kell venni a további vizsgálatok tervezésénél a minél hatékonyabb coulombikus hatásfok elérése érdekében, hogy növelni lehessen az energia kihozatalt.

3.4.3 Az egylépéses eljárások összevetése a PBF kezelésében

A három eljárás összehasonlításához két mutatót vizsgáltunk. Az egyik a KOI eltávolítás, a másik pedig a fajlagos energiahozam volt. Energetikai szempontból figyelembe véve az adott energiahozamokat (kifejezve a napi átlagos KOI eltávolításból keletkezett energiával) a következő rangsort állítottam fel: S-HF > S-BF > S-MÜC (3.12. táblázatban). A KOI eltávolítás szempontjából egy ezzel ellentétes sorrendet kaptam: S-MÜC > S-BF > S-HF (3.12. táblázat).

3.12. táblázat: Az egyfokozatú kísérletek eredményei a PBF kezelésében

Folyamat	KOI (g L ⁻¹)		KOI eltávolítás (%)	Kumulált energia (J)	Működési idő (nap)	jE (J g ⁻¹ ΔKOI nap ⁻¹)
	Kezdeti	Kimenő				
HF	57	52	8,8	1139	2	2277
BF	57	28,4	50,2	11698	40	205
MÜC	42	3,2	92,4	31	30	0,43

Az eredmények alapján látható, hogy fajlagosan a H₂ fermentáció a leghatékonyabb, azonban úgy tűnik, hogy ezzel az alkalmazással kevésbé csökkentjük a szerves anyagok nagy részét. Más szóval csak az S-HF eljárással nem értünk el megfelelő KOI konverziós hatékonyságot. Ez alapján az S-HF elfolyójának környezetterhelési kockázata még jelentős és a szerves tápanyagok nagy része, tehát a maradék kémiai energia kihasználatlanul benne marad. Ezen szempontok alapján összességében a S-HF első lépésként alkalmazva egy többlépcsős folyamatba integrálva jó döntésnek tűnik.

Más kutatások már kimutatták, hogy hidrogén fermentációból származó maradékok további anaerob lebontásával extra mennyiségű metán nyerhető ki, mellyel fokozható az energia konverzió (Buitrón, 2014; Intanoo, 2016; Nualsri, 2016). Emellett arról is beszámoltak, hogy a biohidrogén fermentáció maradéka alkalmazható további bioelektrokémiai rendszerek kiindulási anyagaként a maradék szerves anyagok felhasználására (Kumar, 2016; Marone, 2017; Rivera, 2015). Oh és Logan (2005) például hidrogén-fermentáló és MÜC összekapcsolt rendszert vizsgáltak annak érdekében, hogy a magas szerves anyag tartalmú fermentációs maradékot bioelektromossággá alakítsák. Ezért kétlépcsés vizsgálatokat folytattam a maradék S-HF elfolyójából. Az egyik vizsgálati ág az S-HF elfolyó kezelésére az anaerob metanogén gázfermentációs kísérletben valósult meg (HF-BF), a másik irány pedig a MÜC rendszer általi újrafelhasználás (HF-MÜC) volt. A kétlépcsős lebontási eljárások PBF-inokulum maradék energia kihozatal és KOI eltávolítási hatékonyságát a következő fejezetben foglalom össze.

3.4.4 A kombinált eljárások eredményeinek értékelése

Az S-HF folyamán képződő elfolyóban levő még jelentős mennyiségű nem hasznosuló szerves anyagok lebontása és a maradék energia kinyerése érdekében, további metanogén fermentációs (biogáz képzés), illetve bioelektrokémiai úton történő lebonthatóságát (MÜC) vizsgáltam. A mérési körülményeket a 2.2.3 - 2.2.5 fejezetekben leírtak szerint állítottam be, és végeztem el a kísérleteket.

A biogáz képződés első szakasza során is képződik hidrogén, melyből a metanogének CH_4 -t képesek alakítani, vagy akár a gáztérben kialakuló hidrogén elválasztása is megtörténhet. Ha azonban ezt az egymást követő folyamatot két külön szakaszra osztjuk, egyrészt a HF maradékban lévő, egyszerűbbé alakult tápanyagok könnyebb hozzáférést biztosítanak az új inokulumban lévő mikroorganizmusok számára, melyben másrészt már nagyobb mennyiségben jelen vannak a metanogenezishez szükséges organizmusok. A metán tekintetében ezáltal a keletkező biogáz összetétele is kedvezőbb lehet. Így nemcsak a gázképződés összetételére, hanem annak működési idejére is pozitív hatást gyakorolhatunk, mivel nem kell a metanogén organizmusok lassabb reprodukálódási folyamatát megvárni, mint ahogy az beavatkozás nélkül történne.

A fenti gondolatmenetet a kísérletek eredményei is alátámasztják, melyek a 3.13. táblázatban láthatóak. A szimpla BF esetében a gázképződés 40 napig tartott (3.10. táblázat), míg a kétlépcsős esetben ez 26 nap alatt megvalósult amellet, hogy a KOI csökkentés némileg kedvezőbb volt a kapcsolt rendszernél. Az is megfigyelhető, hogy a HF-BF révén a második lebontási lépéssel 55,7 %-kal, vagyis 34,5 g O₂/L kiindulási értékről 15,3 g O₂/L-re csökkent a KOI. A fermentáció alatt a szerves anyag lebontás következtében 157 STP cm³ CH₄ generálódott, aminek a teljes energia tartalma 6130 J. A második lépcsős 55,6 % KOI csökkentés hasonló a S-BF 50,2 % eltávolítási értékéhez. A fajlagos energiahozam (jE) esetén is 20%-os növekedést értünk el, mivel a korábbi 205 J g⁻¹ ΔKOI nap⁻¹ helyett itt 246 J g⁻¹ ΔKOI nap⁻¹ értékre emelkedett.

3.13. táblázat: A kombinált eljárási folyamatok PBF ártalmatlanításának eredményei

Folyamat	Folyamattípus		KOI (g L ⁻¹)		KOI eltávolítás (%)	Kumulált energia (J)	Műk. idő (nap)	jE (J g ⁻¹ ΔKOI nap ⁻¹)
			Kezdeti	Kimenő				
Két ciklusos	HF-MÜC	HF	57	52	8,8	1139	2	2277
		MÜC	23,3	1,4	94	25	25	0,8
	HF-BF	HF	57	52	8,8	1139	2	2277
		BF	34,5	15,3	55,7	6130	26	246
Három ciklusos	HF-BF-MÜC	HF	57	52	8,8	1139	2	2277
		BF	34,5	15,3	55,7	6130	26	246
		MÜC	7,9	0,9	88,6	24	15	3,8

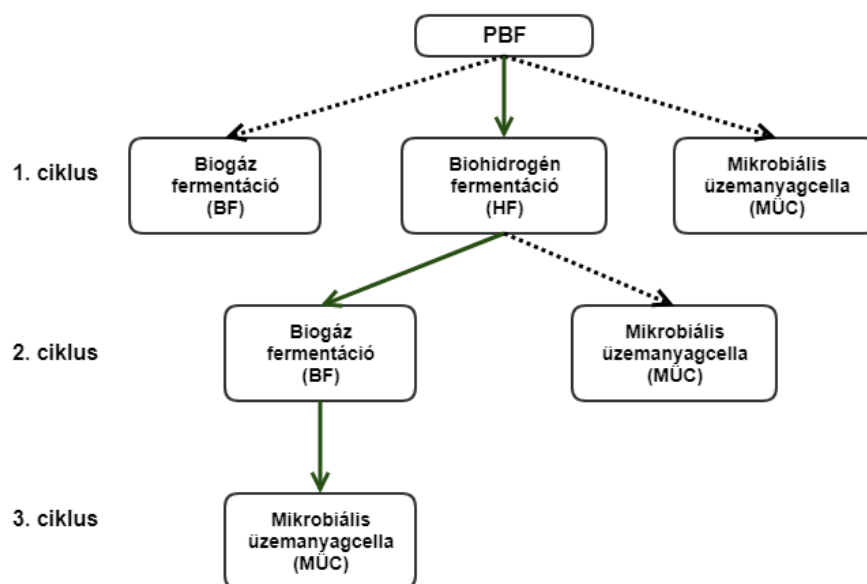
Megállapítható tehát, hogy a PBF szubsztrát S-HF maradéka alkalmas folytatólagos anaerob biogáz fermentációra és további KOI eltávolításra. Az utóbbi években más sikeres kétlépcsős rendszerekről (sötét fermentációs hidrogén előállítás és metanogén anaerob lebontás) is beszámoltak (Intanoo, 2016; Nualsri, 2016). Például Buitrón és munkatársai (2014) KOI csökkentés szempontjából 56-67 %-os (szerves anyag tartalomtól függően) eredményt értek el, ami hasonló az általam mért értékhez (55,7 %).

A HF-MÜC folyamat értékelése során kiderült, hogy a KOI csökkentése 90 % feletti hatékonyságot ért el, hasonlóképpen a S-MÜC –hoz. Azonban a fajlagos energiahozamban nem történt nagy erőlépés a többi folyamathoz képest. Ezek alapján kijelenthető és korábbi vizsgálataink is azt tükrözik, hogy környezetvédelmi szempontból a KOI csökkentés meghatározó iránya lehet a MÜC alkalmazásának. Másfelől azonban nem tudott hatékonyan részt venni az energiatermelésben a többi (bár közvetett energiának számító hidrogén és biogáz) eljárásához képest. Ezeket a képződött légnemű bioüzemanyagok egy megfelelő

tisztítási technológia után potenciálisan hasznosíthatók a fenntartható energiatermelésben. Megoldásként a membrános gázszeperáció alkalmazása is szóba jöhet ezekben az esetekben (Bakonyi, 2013; Basu, 2010; Ryckebosch, 2011).

Bár a kapcsolt HF-BF tűnik hatékonyabbnak a S-HF-el szemben, mivel több energia és nagyobb KOI eltávolítás volt megvalósítható, a maradék ferment iszapban még 15,3 g/L KOI így is visszamaradt. A sötét fermentáció és biogáz képződés mikroorganizmusai számára már tovább nem hasznosítható maradék tápanyagok eltávolításának vizsgálatára ezért a továbbiakban ezek maradék frakcióit tápláltam be a MÜC rendszerekbe. Ezáltal egyfajta záró technológiai lépésként iktattam be a MÜC-át, kialakítva ezzel a végső sorrendet HF-BF-MÜC. A MÜC hozzákapcsolásával az eddigi tapasztalatok alapján nem az energia nyereség növekedése várható, hanem inkább a KOI eltávolítás javulása. Tekintve, hogy az eddigi méréseinknél a MÜC meghaladta a 90%-os KOI eltávolítást, ezért is tűnik jelenleg egyfajta utókezelési szakasznak.

A háromfokozatú kísérletsorozat a tervezett eredményt mutatta. Mint ahogy az a 3.13. táblázatban is látható, az utolsó MÜC-be betáplált HF-BF maradék KOI szintje a 24 napos működési idő során további 88,6 % -kal csökkent, egészen 0,9 g /L KOI-ig. A lebontás mellett áram is indukálódott, azonban a nagyobb előrelépés a coulombikus hatások 9,7 %-ra történő hatékonyság javulása volt. Ez többek között azt jelentette, hogy az anód cellában lévő egyéb baktérium törzsek már nehezebben tudták felhasználni a maradékban lévő szerves anyagokat, így az exoelektrogén organizmusok hatékonyabban tudtak működni. Ez a jelenség szintén megfigyelhető volt a S-MÜC (2,9 %) és HF-MÜC (4,2 %) –nél megjelenő hatékonyság javulásnál (3.11. táblázat). Ez megerősíti azt a felvetést, miszerint jelenleg az általam alkalmazott MÜC rendszerek ilyen jellegű tápanyagforrások lebontásánál más eljárások összekapcsolásával egyfajta utókezelésként alkalmazhatóak (3.13. ábra).



3.13. ábra: A tesztelt folyamatok egyszerűsített folyamatábrája (A zöld vonal szemlélteti a KOI csökkentés és energetikai hatékonyság terén hatékonynak bizonyult kombinált eljárás sorrendjét a PBF tekintetében)

A szerves anyag hasznosítási hatásfok becslése

A KOI csökkentés vizsgálatának hasznos megközelítése a hozzáadott szerves anyagok adott folyamatokkal történő átalakításának nyomon követése (Zhen, 2016). A kombinált eljárásokra vonatkozó KOI hasznosítási hatásfok értékeket a 3.14. táblázatban foglaltam össze.

3.14. táblázat: PBF lebontásának KOI hasznosítási hatásfoka az egyfokozatú és kombinált kezelési módoknál

Folyamat típus	Folyadékfázis teljes KOI (g)	Termék KOI (g)					KOI hasz. hatásfok (%)	
		Kezdeti	Kimenő	H ₂	CH ₄	Bioelektromosság		
Egy ciklusú	HF	2,85	2,6	0,064	-	-	93,5	
	BF	2,85	1,42	-	0,843	-	79,4	
	MÜC	2,52	0,192	-	-	0,066	10,2	
Két ciklusú	HF-BF	HF	2,85	2,6	0,064	-	-	93,5
		BF	1,73	0,77	-	0,442	-	70,1
	HF-MÜC	HF	2,85	2,6	0,64	-	-	93,5
		MÜC	1,39	0,084	-	-	0,055	10
Három ciklusú	HF-BF-MÜC	HF	2,85	2,6	0,64	-	-	93,5
		BF	1,73	0,77	-	0,442	-	70,1
		MÜC	0,48	0,054	-	-	0,042	19,8

A táblázatban lévő eltérések jellemzik egy adott folyamat nyomonkövethetőségét, vagyis függenek az adott kezelési eljárásoktól. A legjobban nyomonkövethető KOI eltérés a 3.14. táblázat alapján a H₂ fermentációnál adódott, ahol csak 6-7% KOI veszteség történt a szerves anyag mérlegben. A metán termelés KOI mérlege első, illetve második eljárásként is 70-80 % -os volt a mérleg alapján, ami elfogadható értéknek számít az irodalmi adatokhoz képest. Ehhez hasonló KOI mérleg értékeket publikált Yu és Fang (2003), mikor anaerob reaktorba táplált szennyvizet kezeltek. A MŰC folyamatok esetében alacsony KOI nyomonkövetést figyeltem meg (10-20 %). A fennmaradó KOI hányadot pedig azonosítatlan KOI veszteségként könyveltem el. Ez a probléma tükröződik az alacsony CE hatásfoknál is, ami azt jelenti, hogy ez a része nem az anód közreműködésével, tehát nem bioelektromosság formájában került felhasználásra. Bár több különféle mechanizmus létezik, ami magyarázatot nyújthat, de ehhez további vizsgálatok szükségesek, hogy pontosabb képet kapjunk a mögöttes jelenségekről a további fejlesztések eredményessége érdekében.

4. Összefoglalás

Az iparágak fejlődésével és modernizációjával, valamint a környezetvédelmi szabályozások szigorodásával a következő évtizedekben az energiaszektor megújuló energiaszolgáltatás irányába történő mozdulása várható. Ezzel párhuzamosan szakértők elemzése és becslései szerint a világ hulladék termelése növekedik, egyes országoknál pedig ez fokozottabb tendenciát fog mutatni a közeljövőben. Hazánkban az utóbbi évek adatai alapján a keletkező települési szilárd hulladék jelentős részének (>50%) lerakása történik. A hulladékkezelési prioritás szempontjából a hulladékban lévő energia hasznosítása lenne indokolt, mellyel javulna az ország hulladékgazdálkodásának jelenlegi szintje. Ezek figyelembevételével elengedhetetlen tehát a környezetvédelmi normákhoz igazodó hulladékkezelési eljárások kutatása és fejlesztése. A kutatómunkám keretén belül olyan hulladékkezelési technikákat vizsgáltam egy komplex és tudomásom szerint még nem vizsgált anyag esetén, melyek segítségével hulladékból megújuló energiát, energiaforrást lehet kinyerni.

A kutatás során többféle anaerob eljárást vizsgáltam egy hazai hulladékkezelő telepről származó speciális szennyvíz tekintetében. Az egyik ezek közül a már régebb óta ismert és egyes országokban elterjedt metanogén (biogáz) fermentáció volt. Választásomat Magyarország földrajzi és mezőgazdasági adottságai is indokolják, mivel ezek kedvező tényezők a biomasszát hasznosító eljárások elterjedésében. A biogáz sokrétűen hasznosítható energiaforrás, mely tisztítás után akár a gázhálózatba, vagy közlekedési célokra is felhasználható. A másik alkalmazott eljárás a hidrogén fermentáció volt, mely során egy másik ígéretes energiahordozót, a hidrogént nyerhetjük ki mikroorganizmusok segítségével szintén szervesanyagok oxidálása révén. A hidrogén üzemanyagcellákban történő felhasználása környezetvédelmi szempontból kedvezőbbnek számít, mint a belső égésű motorok használata. Az utóbbi években a közlekedés terén egyre inkább terjednek az üzemanyagcellás megoldások, melyek indokolják a hidrogén alternatív úton történő előállításának lehetőségeit. Végül, az üzemanyagcellák egyik speciális változatával a mikrobiális üzemanyagcellával (MÜC) is folytattam vizsgálatokat. Az ilyen típusú bioelektrokémiai rendszerek több előnyös tulajdonsággal is rendelkeznek az üzemanyagcellákra jellemző előnyökön felül. Ezek közül kiemelendő a betáplált anyagtól függetlenül az energiatermelés mellett történő hatékony szervesanyag lebontás és közvetlen elektromos energia indukálása. A MÜC főként az utóbbi évtizedekben került előtérbe a kutató

közösség számára. Egyes mechanizmusai nem teljesen tisztázottak, illetve energiatermelési hatékonysága még nem kompenzálja a befektetési költségeit, ezért jelenleg is kutatási fázisban van.

A munkám egyrészt ezeknek az eljárásoknak a működőképességét és egyfajta összehasonlítását, másrészt pedig egy hazai hulladékkezelő telepről származó igen komplex szennyvíz, úgynevezett préselt biofrakció (PBF) lebonthatóságának és kötött energia potenciáljának vizsgálatát célozta meg.

A kezdeti laboratóriumi vizsgálatok alapján az eddig ismeretlen összetételű minta igen komplex karakterisztikát mutatott. Mivel inokulum forrásként egy biogáz telepről származó anaerob iszapot (Agrosepicál Kft., Pálhalma) használtam, a metanogén fermentációs eljárással kezdtem a PBF vizsgálatát. A kutatási terv alapján megállapítottam, hogy az 1:1 arányú minta és inokulum keverék bizonyult kedvezőnek a biogáz termelés szempontjából, így a továbbiakban is ezzel az aránnyal dolgoztam. A hidrogén fermentációs kísérleteknél az 1:1 arányú keverékeknel az előzetes hőkezelés és a kiindulási pH 5 érték bizonyult előnyösnek a hidrogénképződés szempontjából. A MÜC előzetes, többlépcsős biofilm stabilizálási folyamatát követően reinokulációs vizsgálatokat végeztem, ahol a nagyobb inokulumbevitelre a rendszer negatívan reagált, amit az alacsony 1,3-2,0 % közötti Culombikus hatásfok (CE) érték is alátámasztott. Ezt követően szimplán PBF minták adagolásával javult a MÜC-ák elektromos hatékonysága és a CE értéke is 2,9 %-ra emelkedett. Az eredmények alapján összességében elmondható, hogy mind a három módszer pozitívan reagált a PBF-ra, az egyes eljárások külön-külön is alkalmazhatóak, azonban a teljesítményük javítása szempontjából a kombinált alkalmazásuk tűnt ígéretesnek.

A kísérletek alapján a kétciklusú kombináció is hatékonyabbnak bizonyultak mind ártalmatlanítási hatásfok és működési idő terén, továbbá a MÜC esetén a CE javulását tapasztaltam (CE = 4,2 %). Munkám záró szakaszában kiindulva a CE sikeres növeléséből a kétciklusú HF-BF után visszamaradó maradék anyag KOI-nek további csökkentésére, valamint a MÜC rendszer CE további növelésére tettem kísérletet. A háromciklusos hidrogén, majd biogáz fermentáció és végül MÜC kezelési sorrend alkalmazásával tovább növekedett a KOI csökkentés aránya, valamint a MÜC esetén a 9,7 % CE is elérhető vált ezáltal.

A KOI hasznosítási hatások meghatározásával vizsgáltam az egyes folyamatok termékeinek előállításához szükséges KOI mennyiséget. Ezek alapján a biohidrogén és biogáz fermentációnál nem tapasztaltam jelentős azonosítatlan KOI mennyiséget, azonban a MÜC esetén további kivizsgálásra lesz szükség a rendszer jobb megértéséhez és hatékonyságának növeléséhez.

Munkám során egyrészt bizonyítottam a MÜC-hoz kapcsolódóan, hogy a megújuló energiaforrások (pl: biomassza alapú) felhasználási lehetőségei folyamatosan bővülnek és ígéretes alternatívák jelennek meg melyeket érdemes kutatni. Másrészt beláthatóvá vált, hogy a hazai települési szilárd hulladék jelentős része kötött energetikai potenciállal rendelkezik, mely kinyerhető a különféle anaerob biodegradációs eljárásokkal és azok megfelelő kombinációival. A WTE szemlélet segíthet az egyoldalú energiatüggőségünk mérséklésében, másfelől a hulladékkezelés egy magasabb szintjén jelentős mértékben csökkenthetjük a hulladék lerakás okozta környezeti kockázatokat.

5. Új tudományos eredmények

I. TÉZIS

Tudomásom szerint elsőként sikerült bizonyítanom kísérleti úton, hogy a települési szilárd hulladék szerves frakciójának présleve (PBF - préselt biofrakció) alkalmazható szubsztrátként biogáz és biohidrogén előállítására, valamint elektromos áram generálására mikrobiális üzemanyagcellában és ezzel párhuzamosan csökkenthető szervesanyag tartalma [1,2,3].

25 cm³ PBF-ből:

- metanogén fermentációval 40 nap alatt 11,7 kJ elméleti energiát,
- biohidrogén (sötét) fermentációval 2 nap alatt 1,14 kJ elméleti energiát,
- mikrobiális üzemanyagcellával 30 nap alatt 31 J energiát sikerült kinyerni.

II. TÉZIS

Optimalizálási kísérletek eredményeként megállapítottam, hogy az 1:1 PBF – inokulum (pálhalmi anaerob iszap) arány alkalmazása a legkedvezőbb, a biogáz és biohidrogén képződési kísérletek során, ahol

- 40 nap alatt 622 cm³ 68,2 % metántartalmú biogázt nyertem;
- illetve a biohidrogén fermentációnál pH 5 értéken 3 nap alatt 161 cm³ gáz képződött, ami 69,9 % hidrogént tartalmazott [3].

III. TÉZIS

A Pálhalmáról származó mikroorganizmus konzorciummal történő reinokulációs kísérletek alapján megállapítottam, hogy

- az alacsony PBF (1 cm³) és magas inokulum arány (13 cm³) negatívan befolyásolja az exoelektrogének tevékenységét, ami alacsonyabb Coulumbikus hatásfokot eredményezett (1,25 %).
- A nagyobb KOI terhelés (5 cm³ PBF : 9 cm³ inokulumnál ez 44,67 g L⁻¹) magasabb kumulált energiakihozataalt eredményezett (13,4 J).

- A nagyobb PBF koncentráció ($5 \text{ cm}^3 \text{ PBF} : 1 \text{ cm}^3 \text{ inokulum}$) viszont fajlagosan alacsonyabb elektromos teljesítményt eredményezett ($5,8 \text{ mW m}^{-2}$), mint a kisebb PBF koncentráció esetén ($1 \text{ cm}^3 \text{ PBF} : 5 \text{ cm}^3 \text{ inokulum}$, ahol $11,9 \text{ mW m}^{-2}$).

Ezek figyelembevételével kijelenthető, hogy a reinokuláció veszélyt jelenthet a MÜC rendszerek működésére nézve, továbbá a magas PBF koncentráció (nagy KOI terhelés) sem jelent előnyt [2].

IV. TÉZIS

A biohidrogén és biogáz fermentáció során keletkező maradék anyagok felhasználása a MÜC rendszerben fokozzák annak Culombikus hatásfokát. Tehát a MÜC rendszerek kombinálása biohidrogén fermentációs és biogáz képződési folyamatokkal előnyös a cella hatékonyságára nézve, amennyiben zárókezelésként kapcsolódnak a lebontási folyamatokhoz.

- A tisztán PBF betáplálás esetén a CE értéke 2,9 %-os volt, a biohidrogén fermentáció maradékának betáplálásával a MÜC rendszerbe a CE értéke 4,2 %-ra emelkedett, végül a biohidrogén fermentációs folyamat, majd biogáz képződési folyamat maradékának MÜC rendszerbe történő táplálásával 9,7 %-os CE értéket értem el [1,2].

Irodalomjegyzék

Aelterman, P., Freguia, S., Keller, J., Verstraete, W., Rabaey, K. (2008). The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78(3) 409-418

Aelterman, P., Versichele, M., Marzorati, M., Boon, N., Verstraete, W., (2008). Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes. *Bioresource Technology*, 99 8895-8902

Aguilar, A., Casas, C., Lema, J. M. (1995). Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: kinetics and inhibition. *Water Research*, 29(2) 505-509

Allen, R. M., H. Peter Bennetto. (1993). "Microbial fuel-cells." *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 39 27-40

American Public Health Association (APHA), (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (19th ed.), New York, USA

Angenent, L. T., Karim, K., Al-Dahhan, M. H., Wrenn, B. A., Domínguez-Espinosa, R. (2004). Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *TRENDS in Biotechnology*, 22(9) 477-485

Árvai, J.: Hulladékgazdálkodási kézikönyv, (1991). Budapest; Műszaki Könyvkiadó

Bai Attila (2007): A biogáz. *Száz Magyar Falu Közhasznú Kft.* Budapest. ISBN 978-963-7024-30-6

Bakonyi, P., Borza, B., Orlovits, K., Simon, V., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K. (2014a). Fermentative hydrogen production by conventionally and unconventionally heat pretreated

seed cultures: a comparative assessment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (11) 5589-5596

Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Belafi-Bako, K., (2013). Biohydrogen purification by membranes: an overview on the operational conditions affecting the performance of non-porous, polymeric and ionic liquid based gas separation membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 9673-9687

Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Lankó, J., Rivera, I., Buitrón, G., Bélafi-Bakó, K. (2015). Simultaneous biohydrogen production and purification in a double-membrane bioreactor system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(4) 1690-1697

Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Simon, V., Belafi-Bakó, K. (2014b). Review on the start-up experiences of continuous fermentive hydrogen producing bioreactors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40 806–813

Balat H, Kirtay E. (2010). Hydrogen from biomass – present scenario and future prospects. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (14) 7416–26

Barbato, R. A., Foley, K. L., Toro-Zapata, J. A., Jones, R. M., & Reynolds, C. M. (2017). The power of soil microbes: Sustained power production in terrestrial microbial fuel cells under various temperature regimes. *Applied Soil Ecology*, 109 14-22

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

Basu, S., Khan, A.L., Cano-Odena, A., Liu, C., Vankelecom, I.F.J., (2010). Membranebased technologies for biogas separations. *Chemical Society Reviews*, 39 750-768

Bauer, F., Persson, T., Hulteberg, C., Tamm, D. (2013). Biogas upgrading–technology overview, comparison and perspectives for the future. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7(5) 499-511

Bélafi-Bako, K., Vajda, B., Nemestothy, N. (2011). Study on operation of a microbial fuel cell using mesophilic anaerobic sludge. *Desalination and Water Treatment*, 35(1-3), 222-226

Bélafi-Bako, K., Vajda, B., Bakonyi, P., Nemestothy, N. (2014). Removal of COD by two-chamber microbial fuel cells. In *Technology and Application of Microbial Fuel Cells*. InTech. 77-87

Bennetto, H. P. (1984). Microbial fuel cells. *Life Chemistry Reports*, 2(4) 363-453

Bennetto, H. P., Stirling, J. L., Dew, M. E., Tanaka, K. (1981). Rates of reduction of phenothiazine 'redox' dyes by *E. coli*. *Chemistry and Industry*, 776-8

BAT Reference Document for Waste Treatment, 2015

http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/WTbref_1812.pdf, (2016.08.23.)

Bonanni, P. S., Schrott, G. D., Busalmen, J. P. (2012). A long way to the electrode: how do *Geobacter* cells transport their electrons? *Biochemical Society Transactions*, 1274-1279

Bond, D. R., Holmes, D. E., Tender, L. M., Lovley, D. R. (2002). Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science*, 295(5554) 483-485

Bond, D. R., Lovley, D. R. (2005). Evidence for involvement of an electron shuttle in electricity generation by *Geothrix fermentans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 71 2186–2189

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

Borole, A. P., Hamilton, C.Y., Vishnivetskaya, T. A., (2011). Enhancement in current density and energy conversion efficiency of 3-dimensional MFC anodes using pre-enriched

consortium and continuous supply of electron donors. *Bioresource Technology*, 102 5098-5104

Buitron, G., Kumar, G., Martinez-Arce, A., Moreno, G. (2014). Hydrogen and methane production via a two-stage processes (H₂-SBR + CH₄-UASB) using tequila vinasses. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(33) 19249-19255

Butti, S.K., Velvizhi, G., Sulonen, M. L. K., Haavisto, J. M., Koroglu, E. O., Cetinkay, A. Y., Singh, S., Arya, D., Modestra, J.A., Krishna, K. V., Verma, A., Ozkaya, B., Lakaniemi, A. M., Puhakka, J. A., Venkata Mohan, S. (2016). Microbial electrochemical technologies with the perspective of harnessing bioenergy: maneuvering towards upscaling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53 462-476

Myers, C. R., Nealson K. H. (1988). Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor, *Science*, 240 (4857) 1319–1321 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414012127> (2016.03.11.)

Carlson, C. A., Ingraham, J. L. (1983) Comparison of denitrification by *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Paracoccus denitrificans*. *Applied Environmental Microbiology*, 45 1247-1253

Cercado-Quezada, B., Delia, M. L., Bergel, A. (2010a). Testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 101(8) 2748-2754

Cercado-Quezada, B., Delia, M. L., Bergel, A. (2010b). Treatment of dairy wastes with a microbial anode formed from garden compost. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(2) 225-232

Chae, K. J., Choi, M. J., Lee, J., Ajayi, F. F., Kim, I. S. (2008). Biohydrogen production via biocatalyzed electrolysis in acetate-fed bioelectrochemical cells and microbial community analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(19) 5184-5192

- Chae, K. J., Choi, M., Ajayi, F. F., Park, W., Chang, I. S., Kim, I. S. (2007). Mass transport through a proton exchange membrane (Nafion) in microbial fuel cells. *Energy & Fuels*, 22(1) 169-176
- Chaudhuri, S. K., Lovley, D. R. (2003). Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*, 21(10) 1229-1232
- Chen, S., He, G., Liu, Q., Harnisch, F., Zhou, Y., Chen, Y., Hanif, M., Wang, S., Peng, X., Hou, H., Schröder, U., (2012). Layered corrugated electrode macrostructures boost microbial bioelectrocatalysis. *Energy & Environmental Science*, 5 9769-9772
- Chen, S., Hou, H., Harnisch, F., Patil, S. A., Carmona-Martinez, A. A., Agarwal, S., Zhang, Y., Sinha-Ray, S., Yarin, A. L., Greiner, A., Schröder, U., (2011). Electrospun and solution blown three-dimensional carbon fiber nonwovens for application as electrodes in microbial fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 4 1417-1421
- Cheng, K. Y., Ho, G., Cord-Ruwisch, R. (2008). Affinity of microbial fuel cell biofilm for the anodic potential. *Environmental Science & Technology*, 42(10) 3828-3834
- Cheng, S., Liu, H., Logan, B. E., (2006). Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environmental Science & Technology*, 40 2426-2432
- Chmielewski, A. G., Urbaniak, A., Wawryniuk, K. (2013). Membrane enrichment of biogas from two-stage pilot plant using agricultural waste as a substrate. *Biomass and Bioenergy*, 58 219-228
- Choi, M. J., Chae, K. J., Ajayi, F. F., Kim, K. Y., Yu, H. W., Kim, C. W., Kim, I. S. (2011). Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance. *Bioresource Technology*, 102(1) 298-303

- Choo, Y. F., Lee, J., Chang, I. S., Kim, H. (2006). Bacterial communities in microbial fuel cells enriched with high concentrations of glucose and glutamate. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16 1481–1484
- Coursolle, D., Baron, D. B., Bond, D. R., Gralnick, J. A. (2010). The Mtr respiratory pathway is essential for reducing flavins and electrodes in *Shewanella oneidensis*. *Journal of Bacteriology*, 192(2) 467-474
- Edjabou, M. E., Jensen, M. B., Götze, R., Pivnenko, K., Petersen, C., Scheutz, C., Astrup, T. F. (2015). Municipal solid waste composition: Sampling methodology, statistical analyses, and case study evaluation. *Waste Management*, 36 12-23
- Das, D., Veziroğlu, T. N. (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (1) 13-28
- Das, D., Veziroglu, T. N. (2008). Advances in biological hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(21) 6046-6057.
- Davis, F., Higson, S. P. (2007). Biofuel cells—recent advances and applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(7) 1224-1235
- De Mes, T. Z. D., Stams, A. J. M., Reith, J. H., Zeeman, G. (2003). Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. *Bio-methane & Bio-hydrogen*, 58-102
- Dietrich, L. E., Price-Whelan, A., Petersen, A., Whiteley, M., Newman, D. K. (2006). The phenazine pyocyanin is a terminal signalling factor in the quorum sensing network of *Pseudomonas aeruginosa*. *Molecular Microbiology*, 61(5) 1308-1321
- Dincer, I., Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34) 11094-11111

Du, Z., Li, H., Gu, T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances*, 25(5) 464-482

Dumas, C., Basseguy, R., Bergel, A. (2008). DSA to grow electrochemically active biofilms of *Geobacter sulfurreducens*. *Electrochim. Acta*, 53 3200-3209

Dumas, C., Mollica, A., Féron, D., Basséguy, R., Etcheverry, L., Bergel, A. (2007). Marine microbial fuel cell: use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials. *Electrochimica Acta*, 53(2) 468-473

Eurostat adatbázis:

<http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=1&pcode=tsdpc240&language=en> (2016.09.10.)

Fan, Y., Hongqiang, H., Liu, H., Fan, Y., Hu, H., Liu, H., (2007). Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 41 8154-8158

Fang, H. H., Liu, H. (2002). Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology*, 82(1) 87-93

Fazli, M., Almlblad, H., Rybtke, M. L., Givskov, M., Eberl, L., Tolker-Nielsen, T. (2014). Regulation of biofilm formation in *Pseudomonas* and *Burkholderia* species. *Environmental Microbiology*, 16(7) 1961-1981

Fino, D., Conti, E., Martini, R., Conti, R. (2011). Future perspectives for bio-energy production in the province of Turin. *Waste and Biomass Valorization*, 2(1) 59-64

Gálvez, A., Greenman, J., Ieropoulos, I. (2009). Landfill leachate treatment with microbial fuel cells; scale-up through plurality. *Bioresource Technology*, 100 5085–5091

Ganesh, K., Jambeck, J. R. (2013). Treatment of landfill leachate using microbial fuel cells: alternative anodes and semi-continuous operation. *Bioresource Technology*, 139 383–387

Ghoreishi, K. B., Ghasemi, M., Rahimnejad, M., Yarmo, M. A., Daud, W. R. W., Asim, N., Ismail, M. (2014). Development and application of vanadium oxide/polyaniline composite as a novel cathode catalyst in microbial fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 38(1) 70-77

Gorby, Y. A., Yanina, S., McLean, J. S., Rosso, K. M., Moyles, D., Dohnalkova, A., Beveridge, T. J., Chang, I. J., Kim, K. S., Culley, D. E., Reed, S. B., Romine, M. F., Saffarini, D. A., Hill, E. A., Shi, L., Elias, D. A., Kennedy, D. W., Pinchuk, G., Watanabe, K., Ishii, S., Logan, B., Nealon, K. H. (2006). Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(30) 11358-11363

Grando, R. L., de Souza Antune, A. M., da Fonseca, F. V., Sánchez, A., Barrena, R., Font, X. (2017). Technology overview of biogas production in anaerobic digestion plants: A European evaluation of research and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80 44-53

Haile, S. M. (2003). Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, 51(19) 5981-6000

Hallenbeck, P. C., Ghosh, D., Skonieczny, M. T., Yargeau, V. (2009). Microbiological and engineering aspects of biohydrogen production. *Indian Journal of Microbiology*, 49(1) 48

Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4) 244-260

Holmes, D. E., Bond, D. R., Lovley, D. R. (2004) Electron transfer by *Desulfobulbus propionicus* to Fe(III) and graphite electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*, 70 1234-1237

Hong, S. W., Chang, I. S., Choi, Y. S., Chung, T. H., (2009). Experimental evaluation of influential factors for electricity harvesting from sediment using microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 100 3029-3035

Hoornweg, D., Bhada-Tata, P. (2012.) What a waste: a global review of solid waste management. *Urban Development Series, World Bank Group*. 15

https://siteresources.worldbank.org/INTURBANDEVELOPMENT/Resources/336387-1334852610766/What_a_Waste2012_Final.pdf (2016.04.10.)

Hydrogen and Fuel Cells Program, 2006

https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/doe_fuelcell_factsheet.pdf (2016.12.05.)

Intanoo, P., Chaimongkol, P., Chavadej, S. (2016). Hydrogen and methane production from cassava wastewater using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB) with an emphasis on maximum hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(14) 6107-6114

Inzelt G.: Régi-új Áramforrások: A tüzelőanyag-elemek, *Fizikai Szemle*, 54 (8) (2004) 252

Jadhav, G. S., Ghangrekar, M. M. (2009). Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*, 100(2) 717-723

Jayapriya, J., és V. Ramamurthy (2012). Use of non-native phenazines to improve the performance of *Pseudomonas aeruginosa* MTCC 2474 catalysed fuel cells. *Bioresource Technology*, 124 23-28

Jung, S., Regan, J.M., (2007). Comparison of anode bacterial communities and performance in microbial fuel cells with different electron donors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 77 393-402

Kalamaras, C. M., Efstathiou, A. M. (2013). Hydrogen production technologies: current state and future developments. *In Conference Papers in Science*. Article ID 690627
<https://www.hindawi.com/journals/cpis/2013/690627/#B62> (2017.11.14.)

Kapdan, I. K., Kargi, F. (2006). Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5) 569-582

Karthikeyan, R., Wang, B., Xuan, J., Wong, J. W. C., Lee, P. K. H., Leung, M. K. H., (2015). Interfacial electron transfer and bioelectrocatalysis of carbonized plant material as effective anode of microbial fuel cell. *Electrochimica Acta*, 157 314-323

Kaufmann, F., Lovley, D. R. (2001) Isolation and characterization of a soluble NADPH-dependent Fe(III) reductase from *Geobacter sulfurreducens*. *Journal of Bacteriology*, 183 4468- 4476

Kárpáti, Á., Fazekas, B., Kovács, Zs., Domokos, E., (2014). Szennyvíztisztítás korszerű módszerei, Környezetmérnöki Tudástár, Környezetmérnöki Intézet, Pannon Egyetem <http://mkweb.uni-pannon.hu/tudastar/anyagok/32-szennyvizisztitas-2014.pdf> (2017.11.12.)

Kesseru, P., Kiss, I., Bihari, Z., Polyák, B. (2002) The effects of NaCl and some heavy metals on the denitrification activity of *Ochrobactrum anthropi*. *Journal of basic microbiology*, 42 268-276

Ketep, S. F., Bergel, A., Calmet, A., Erable, B., (2014). Stainless steel foam increases the current produced by microbial bioanodes in bioelectrochemical systems. *Energy & Environmental Science*, 7 1633-1643

Khan, I. U., Othman, M. H. D., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rezaei-DashtArzhandi, M., & Azelee, I. W. (2017). Biogas as a renewable energy fuel—A review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management*, 150 277-294

Kim, G. T., Hyun, M. S., Chang, I. S., Kim, H. J., Park, H. S., Kim, B. H., Wimpenny, J. W. T., Weightman, A. J. (2005). Dissimilatory Fe (III) reduction by an electrochemically active lactic acid bacterium phylogenetically related to *Enterococcus gallinarum* isolated from submerged soil. *Journal of Applied Microbiology*, 99(4) 978-987

Kim, G. T., Webster, G., Wimpenny, J. W. T. , Kim, B. H. , Kim, H. J., Weightman, A. J. (2006) Bacterial community structure, compartmentalization and activity in a microbial fuel cell. *Journal of Applied Microbiology*, 101 698-710

Kim, J. R., Jung, S. H., Regan, J. M., Logan, B. E. (2007) Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 98 2568-2577

Kim, J. R., Min, B., Logan, B. E. (2005). Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 68 (1) 23-30

Kim, N., Choi, Y., Jung, S., Kim, S. (2000). Effect of initial carbon sources on the performance of microbial fuel cells containing *Proteus vulgaris*. *Biotechnology and Bioengineering*, 70(1) 109-114

Kirubakaran, A., Jain, S., Nema, R. K. (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9) 2430-2440

Kormányrendelet, 104/2013. (IV. 5.)

[http://2010-2014.kormany.hu/download/2/a7/d0000/KR_2013_104_\(IV_5\)_Kormanyrendelet.pdf](http://2010-2014.kormany.hu/download/2/a7/d0000/KR_2013_104_(IV_5)_Kormanyrendelet.pdf)

Kothari, R., Buddhi, D., Sawhney, R. L. (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2) 553-563

KSH (2017), Magyarország 2016

<http://www.ksh.hu/docs/hun/xftp/idoszaki/mo/mo2016.pdf> (2017.12.06.)

KSH adatbázis

http://www.ksh.hu/docs/hun/xstadat/xstadat_eves/i_ur009b.html (2016.11.24.)

Krupp, M., Widmann, R. (2009). Biohydrogen production by dark fermentation: Experiences of continuous operation in large lab scale. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10) 4509-4516

Kumar, A., Siggins, A., Katuri, K., Mahony, T., O'Flaherty, V., Lens, P., Leech, D., (2013). Catalytic response of microbial biofilms grown under fixed anode potentials depends on electrochemical cell configuration. *Chemical Engineering Journal*, 230 532-536

Kumar, A., Samadder, S. R. (2017). A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste. *Waste Management*, 69 407-422

Kumar, G., Bakonyi, P., Kobayashi, T., Xu, K. Q., Sivagurunathan, P., Kim, S. H., Buitrón, G., Nemestóthy N., Bélafi-Bakó, K. (2016). Enhancement of biofuel production via microbial augmentation: the case of dark fermentative hydrogen. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57 879-891

Kumar, R., Singh, L., Zularisam, A. W. (2016). Exoelectrogens: Recent advances in molecular drivers involved in extracellular electron transfer and strategies used to improve it for microbial fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56 1322-1336

Lay, J. J., Li, Y. Y., Noike, T. (1997). Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. *Water Research*, 31(6), 1518-1524

Leaño, E. P., Babel, S. (2012). The influence of enzyme and surfactant on biohydrogen production and electricity generation using palm oil mill effluent. *Journal of Cleaner Production*, 31 91-99

Lee, H. S., Torres, C. I., Parameswaran, P., Rittmann, B. E., (2009). Fate of H₂ in an upflow single-chamber microbial electrolysis cell using a metal-catalyst-free cathode. *Environmental Science & Technology*, 43 7971-7976

- Lee, J. Y., Phung, N. T., Chang, I. S., Kim, B. H., Sung, H. C., (2003). Use of acetate for enrichment of electrochemically active microorganisms and their 16S rDNA analyses. *FEMS Microbiology Letters*, 223 185-191
- Levin, D. B., Pitt, L., Love, M. (2004). Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2) 173-185
- Li, Z., Haynes, R., Sato, E., Shields, M. S., Fujita, Y., Sato, C. (2014). Microbial community analysis of a single chamber microbial fuel cell using potato wastewater. *Water Environment Research*, 86(4) 324-330
- Liu, H., Logan, B. E. (2004). Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science & Technology*, 38(14) 4040-4046
- Liu, H., Cheng, S., Logan, B. E., (2005). Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function on ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental Science & Technology*, 39 5488-5493
- Liu, Q., Zhang, X., Zhou, Y., Zhao, A., Chen, S., Qian, G., Xu, Z. P. (2011). Optimization of fermentative biohydrogen production by response surface methodology using fresh leachate as nutrient supplement. *Bioresource Technology*, 102 8661–8668
- Liu, Y., Harnisch, F., Fricke, K., Schröder, U., Climent, V., Feliu, J. M., (2010a). The study of electrochemically active microbial biofilms on different carbon-based anode materials in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 25 2167-2171
- Liu, Y., Kim, H., Franklin, R., Bond, D. R., (2010b). Gold line array electrodes increase substrate affinity and current density of electricity-producing *G. sulfurreducens* biofilms. *Energy & Environmental Science*, 3 1782-1788
- Logan, B. E. (2009). Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews Microbiology*, 7(5) 375-381

Logan, B. E., Rabaey, K. (2012). Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies. *Science*, 337 (6095) 686-690

Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 40(17) 5181-5192

Logan, B. E., Murano, C., Scott, K., Gray, N. D., Head, I. M. (2005) Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Research*, 39 942-952

Logan, B. E., (2012). Essential data and techniques for conducting microbial fuel cell and other types of bioelectrochemical system experiments. *ChemSusChem*, 5 988-994

Logan, B. E., Oh, S. E., Kim, I. S., Van Ginkel, S., (2002). Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers. *Environmental Science & Technology*, 36 2530-2535

Lovley D. R., Phillips, E. J. (1988). Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese, *Applied Environmental Microbiology*, 54 (6) 1472–1480

Lu, L., Huggins, T., Jin, S., Zuo, Y., Ren, Z. J. (2014). Microbial metabolism and community structure in response to bioelectrochemically enhanced remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, 48(7) 4021-4029

Luo, J., Hao, T., Wei, L., Mackey, H. R., Lin, Z., Chen, G. H. (2014). Impact of influent COD/N ratio on disintegration of aerobic granular sludge. *Water Research*, 62 127-135

Magnuson, T. S., Hodges-Myerson, A. L., Lovley, D. R. (2000) Characterization of a membrane-bound NADH-dependent Fe^{3+} reductase from the dissimilatory Fe^{3+} -reducing bacterium *Geobacter sulfurreducens*. *FEMS Microbiology Letters*, 185 205-211

Magrez, A., Kasas, S., Salicio, V., Pasquier, N., Seo, J. W., Celio, M., (2006). Cellular toxicity of carbon-based nanomaterials. *Nano Letters*, 6 1121-2112

Marcus, A. K., Torres, C. I., Rittmann, B. E., (2007). Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial fuel cell. *Biotechnology and Bioengineering*, 98 1171-1182

Marone, A., Ayala-Campos, O. R., Trably, E., Carmona-Martinez, A. A., Moscoviz, R., Latrille, E., Steyer, J. P., Alcaraz-Gonzalez, V., Bernet, N. (2017). Coupling dark fermentation and microbial electrolysis to enhance bio-hydrogen production from agro-industrial wastewaters and byproducts in a bio-refinery framework. *International Journal of Hydrogen Energy* 42.3 1609-1621

Marshall, C. W., May, H. D., (2009). Electrochemical evidence of direct electrode reduction by a thermophilic Gram-positive bacterium, *Thermincola ferriacetica*. *Energy & Environmental Science*, 2 699-705

Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M. S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S. (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36 412-427

Mathis, B. J., Marshall, C. W., Milliken, C. E., Makkar, R. S., Creager, S. E., May, H. D., (2007). Electricity generation by thermophilic microorganisms from marine sediment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78 147-155

McInerney, M. J., Bryant, M. P., Pfennig, N. (1979). Anaerobic bacterium that degrades fatty acids in syntrophic association with methanogens. *Archives of Microbiology*, 122(2) 129-135

Mercuri, E. G. F., Kumata, A. Y. J., Amaral, E. B., Vitule, J. R. S. (2016). Energy by Microbial Fuel Cells: Scientometric global synthesis and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65 832-840

Milliken, C. E. and May, H. D. (2007) Sustained generation of electricity by the spore-forming, Gram-positive, *Desulfi to bacterium hafniense* strain DCB2. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 73 1180-1189

Min, B., Logan, B. E. (2004). Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*, 38(21) 5809-5814

Mohan, S. V., Raghavulu, S. V., Srikanth, S., Sarma, P. N., (2007). Bioelectricity production by mediatorless microbial fuel cell under acidophilic condition using wastewater as substrate: influence of substrate loading rate. *Current Science*, 92 1720-1726

Nevin, K. P., Richter, H., Covalla, S. F., Johnson, J. P., Woodard, T. L., Orloff, A. L., Jia, H., Zhang, M., Lovley, D. R. (2008). Power output and coulombic efficiencies from biofilms of *Geobacter sulfurreducens* comparable to mixed community microbial fuel cells. *Environmental Microbiology*, 10(10) 2505-2514

Ni, M., Leung, D. Y., Leung, M. K., Sumathy, K. (2006). An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology*, 87(5) 461-472

Nikolaidis, P., Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67 597-611

Nualsri, C., Kongjan, P., Reungsang, A., (2016). Direct integration of CSTR-UASB reactors for two-stage hydrogen and methane production from sugarcane syrup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 17884-17895

Oh, S., Logan, B. E., (2005). Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Research*, 39 4673-4682

O'hayre, R., Cha, S. W., Prinz, F. B., oella, W. (2016). *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons.

Oláh J., Öllős G., Palkó Gy., Rása G., Tarjányné Szikora Sz., (2010). *Anaerob lebontás alapfolyamata és a rothasztók ellenőrzése I.*, Magyar Vízközmű Szövetség lapja, 18. évf. 8. sz.

http://statex.hu/cikkek/Anaerob_alapfolyamat_I.pdf (2016.11.13.)

Oláh J., Öllős G., Palkó Gy., Rása G., Tarjányné Szikora Sz., (2011). Anaerob lebontás alapfolyamata és a rothasztók ellenőrzése II., *Magyar Vízközmű Szövetség lapja*, 19. évf. 1 sz.

http://statex.hu/cikkek/Anaerob_alapfolyamat_II.pdf (2016.11.14.)

Oz, N. A., Yarimtepe, C. C. (2014). Ultrasound assisted biogas production from landfill leachate. *Waste Management*, 34(7) 1165-1170

Pamp, S. J., Tolker-Nielsen, T. (2007). Multiple roles of biosurfactants in structural biofilm development by *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Bacteriology*, 189(6) 2531-2539

Pandit, S., Chandrasekhar, K., Kakarla, R., Kadier, A., Jeevitha, V. (2017). Basic Principles of Microbial Fuel Cell: Technical Challenges and Economic Feasibility. In: *Microbial Applications Vol. 1*, Springer International Publishing, 165-188

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

Park, D. H., Zeikus, J. G. (2000). Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(4) 1292-1297

Park, H. S., Kim, B. H., Kim, H. S., Kim, H. J., Kim, G. T., Kim, M., Chang, I. S., Park, Y. K., Chang, H. I. (2001). A novel electrochemically active and Fe (III)-reducing bacterium phylogenetically related to *Clostridium butyricum* isolated from a microbial fuel cell. *Anaerobe*, 7(6) 297-306

Parthasarathy, P., Narayanan, K. S. (2014). Hydrogen production from steam gasification of biomass: influence of process parameters on hydrogen yield—a review. *Renewable Energy*, 66, 570-579

Patil, S. A., Hägerhäll, C., Gorton, L. (2012). Electron transfer mechanisms between microorganisms and electrodes in bioelectrochemical systems. *Bioanalytical Reviews*, 4(2-4) 159-192

Patil, S. A., Harnisch, F., Koch, C., Hübschmann, T., Fetzner, I., Carmona-Martínez, A. A., Müller, S., Schröder, U. (2011). Electroactive mixed culture derived biofilms in microbial bioelectrochemical systems: the role of pH on biofilm formation, performance and composition. *Bioresource Technology*, 102(20) 9683-9690

Patil, S. A., Harnisch, F., Kapadnis, B., Schröder, U., (2010). Electroactive mixed culture biofilms in microbial bioelectrochemical systems: the role of temperature for biofilm formation and performance. *Biosensors and Bioelectronics*, 26 803-808

Jørgensen P., J., PlanEnergi (2009). Biogas-green energy, Faculty of Agricultural Sciences, Aarhus University, ISBN 978-87-992243-2-1, 2nd edition
[http://dca.au.dk/fileadmin/DJF/Kontakt/Besog_DJF/Oevelsesvejledning_og_baggrundsmateriale/Biogas - Green Energy 2009_AU.pdf](http://dca.au.dk/fileadmin/DJF/Kontakt/Besog_DJF/Oevelsesvejledning_og_baggrundsmateriale/Biogas_-_Green_Energy_2009_AU.pdf) (2016.02.11.)

Pham, C. A., Jung, S. J., Phung, N. T., Lee, J., Chang, I. S., Kim, B. H., Yi, H., Chun, J. (2003). A novel electrochemically active and Fe (III)-reducing bacterium phylogenetically related to *Aeromonas hydrophila*, isolated from a microbial fuel cell. *FEMS Microbiology Letters*, 223(1) 129-134

Pham, T.H., Boon, N., Aelterman, P., Clauwaert, P., De Schampelaire, L., Oostveldt, P., Verbeken, K., Verstraete, W., Rabaey, K., (2008). High shear enrichment improves the performance of the anodophilic microbial consortium in a microbial fuel cell. *Microbiology and Biotechnology*, 1 487-96

Potter, M. C. (1911). Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Containing Papers of a Biological Character*, 84(571) 260-276

Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S. D., Verhaege, M., and Verstraete, W. (2004) Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Applied Environmental Microbiology*, 70 5373-5382

Rabaey, K., Lissens, G., Siciliano, S.D., Verstraete, W., (2003). A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnology Letters*, 25 1531-1535

Raghavulu, S. V., Venkata Mohan, S., Goud, R. K., Sarma, P. N., (2009). Effect of anodic pH microenvironment on microbial fuel cell (MFC) performance in concurrence with aerated and ferricyanide catholytes. *Electrochemistry Communications*, 6 371-375

Rahimnejad, M., Najafpour, G. D., Ghoreyshi, A. A., Shakeri, M., Zare, H. (2011). Methylene blue as electron promoters in microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(20) 13335-13341

Ramírez-Morales, J. E., Tapia-Venegas, E., Nemestóthy, N., Bakonyi, P., Bélafi-Bakó, K., Ruiz-Filippi, G. (2013). Evaluation of two gas membrane modules for fermentative hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(32) 14042-14052

Reguera, G., McCarthy, K. D., Mehta, T., Nicoll, J. S., Tuominen, M. T., Lovley, D. R. (2005). Extracellular electron transfer via microbial nanowires. *Nature*, 435(7045) 1098-1101

Reimers, C. E., Tender, L. M., Fertig, S., Wang, W. (2001). Harvesting energy from the marine sediment– water interface. *Environmental Science & Technology*, 35(1) 192-195

Ren, L., Zhang, X., He, W., Logan, B.E., (2014). High current densities enable exoelectrogens to outcompete aerobic heterotrophs for substrate. *Biotechnology and Bioengineering*, 111 2163-2169

Rengasamy, K., Berchmans, S., (2012). Simultaneous degradation of bad wine and electricity generation with the aid of the coexisting biocatalysts *Acetobacter aceti* and *Gluconobacter roseus*. *Bioresource Technology*, 104 388-393

Hidrogéntermelésről szóló jelentés, (2013)

https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/hpep_report_2013.pdf (2016.12.07.)

Richter, H., McCarthy, K., Nevin, K. P., Johnson, J. P., Rotello, V. M., Lovley, D. R. (2008). Electricity generation by *Geobacter sulfurreducens* attached to gold electrodes. *Langmuir*, 24(8) 4376-4379

Rivera, I., Buitron, G., Bakonyi, P., Nemestothy, N., Belafi-Bako, K., (2015). Hydrogen production in a microbial electrolysis cell fed with a dark fermentation effluent. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45 1223-1229

Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren, H. (2011). Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, 35 1633-1645

Fuel Cell Technologies Market Report (2015). Department of Energy, Fuel Cell and Hydrogen Energy Association, Washington, D.C.

https://energy.gov/sites/prod/files/2016/10/f33/fcto_2015_market_report.pdf (2016.12.02.)

Saratale, G. D., Saratale, R. G., Shahid, M. K., Zhen, G., Kumar, G., Shin, H. S., Choi, Y. G., Kim, S. H. (2017). A comprehensive overview on electro-active biofilms, role of exoelectrogens and their microbial niches in microbial fuel cells (MFCs). *Chemosphere*, 178 534-547

Sauer, K., Camper, A. K., Ehrlich, G. D., Costerton, J. W., Davies, D. G. (2002). *Pseudomonas aeruginosa* displays multiple phenotypes during development as a biofilm. *Journal of Bacteriology*, 184(4) 1140-1154

Savva, P. G., Costa, C. N., Charalambides, A.G. (2013). Environmental, economical and marketing aspects of the operation of a waste-to-energy plant in the Kotsiatis landfill in Cyprus. *Waste Biomass Valorization*, 4 259–269

Schaefer, A. L., Greenberg, E. P., Oliver, C. M., Oda, Y., Huang, J. J., Bittan-Banin, G., Peres, C. M., Schmidt, S., Juhaszova, K., Sufrin, J. R., Harwood, C. S. (2008). A new class of homoserine lactone quorum-sensing signals. *Nature*, 454(7204) 595-599

Stambouli, A. B., Traversa, E. (2002). Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(3) 295-304

Steele, B. C., Heinzl, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414(6861) 345-352

Sun, M., Zhai, L.F., Li, W.W., Yu, H.Q., (2016). Harvest and utilization of chemical energy in wastes by microbial fuel cells. *Chemical Society Reviews*, 45 2847-2870

Sun, Y., Zuo, J., Cui, L., Deng, Q., Dang, Y. (2010). Diversity of microbes and potential exoelectrogenic bacteria on anode surface in microbial fuel cells. *The Journal of General and Applied Microbiology*, 56(1) 19-29

Tauber T., (2014). *Szennyvíziszap-rothasztó mikrobaközösségek vizsgálatának optimalizálása*, Doktori disszertáció, ELTE

ter Heijne, A., Hamelers, H. V., Saakes, M., Buisman, C. J. (2008). Performance of non-porous graphite and titanium-based anodes in microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, 53(18) 5697-5703

4th Energy Wave, The Fuel Cell and Hydrogen Annual Review, (2016)

[http://ballard.com/files/PDF/Media/4th Energy Wave 2016 FC and Hydrogen Annual.pdf](http://ballard.com/files/PDF/Media/4th_Energy_Wave_2016_FC_and_Hydrogen_Annual.pdf)
(2016.06.13.)

Thauer, R. K., Jungermann, K., Decker, K. (1977). Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological reviews*, 41(1), 100

Thurston, C. F., Bennetto, H. P., Delaney, G. M., Mason, J. R., Roller, S. D., Stirling, J. L. (1985). Glucose metabolism in a microbial fuel cell. Stoichiometry of product formation in a thionine-mediated *Proteus vulgaris* fuel cell and its relation to coulombic yields. *Microbiology*, 131(6) 1393-1401

Torres, C., Krajmalnik-Brown, R., Parameswaran, P., Marcus, A. K., Wanger, G., Gorby, Y. A., (2009). Selecting anode-respiring bacteria based on anode potential: phylogenetic, electrochemical, and microscopic characterization. *Environmental Science and Technology*, 43 9519-9524

Tsai, H.-Y., Wu, C.-C., Lee, C.-Y., Shih, E. P., (2009). Microbial fuel cell performance of multiwall carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes. *Journal of Power Sources*, 194 199-205

Venkata Mohan, S., Veer Raghavulu, S., Srikanth, S., Sarma, P. N., (2007). Bioelectricity production by mediatorless microbial fuel cell under acidophilic condition using wastewater as substrate: influence of substrate loading rate. *Current Science*, 92 1720-1726

Ventura, J. R. S., Lee, J., Jahng, D. (2014). A comparative study on the alternating mesophilic and thermophilic two-stage anaerobic digestion of food waste. *Journal of Environmental Sciences*, 26(6) 1274-1283

Wang, J., Song, X., Wang, Y., Abayneh, B., Ding, Y., Yan, D., Bai, J. (2016). Microbial community structure of different electrode materials in constructed wetland incorporating microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 221 697-702

Wang, T. T., Wang, S. P., Zhong, X. Z., Sun, Z. Y., Huang, Y. L., Tan, L., Tang, Y. Q., Kida, K. (2017). Converting digested residue eluted from dry anaerobic digestion of distilled grain waste into value-added fertilizer by aerobic composting. *Journal of Cleaner Production*, 166 530-536

Watanabe, H., Yoshino, H. (2010). Biohydrogen using leachate from an industrial waste landfill as inoculum. *Renewable Energy*, 35(5) 921-924

Weiland, P. (2010). Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4) 849-860

Woodward, L., Perrier, M., Srinivasan, B., Pinto, R. P., Tartakovsky, B. (2010). Comparison of real-time methods for maximizing power output in microbial fuel cells. *AIChE Journal*, 56 2742-2750

Wrighton, K. C., Thrash, J. C., Melnyk, R. A., Bigi, J. P., Byrne-Bailey, K. G., Remis, J. P., Schichnes, D., Auer, M., Chang, C. J., Coates, J. D. (2011). Evidence for direct electron transfer by a gram-positive bacterium isolated from a microbial fuel cell. *Applied Environmental Microbiology*, 77 7633-7639

Wu, W., Yang, F., Liu, X., Bai, L. (2014). Influence of substrate on electricity generation of *Shewanella loihica* PV-4 in microbial fuel cells. *Microbial Cell Factories*, 13(1) 69

Xing, D., Zuo, Y., Cheng, S., Regan, J. M., Logan, B. E., (2008). Electricity generation by *Rhodospseudomonas palustris* DX-1. *Environmental Science and Technology*, 42 4146-4151

Yu, D., Bai, L., Zhai, J., Wang, Y., Dong, S. (2017). Toxicity detection in water containing heavy metal ions with a self-powered microbial fuel cell-based biosensor. *Talanta*, 168 210-216

Yu, H. Q., Fang, H. H. P. (2003). Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Research*, 37 55-66

Zhang, L., Liu, C., Zhuang, L., Li, W., Zhou, S., Zhang, J. (2009a). Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(9) 2825-2829

Zhang, L., Zhou, S., Zhuang, L., Li, W., Zhang, J., Lu, N., Deng, L. (2008). Microbial fuel cell based on *Klebsiella pneumoniae* biofilm. *Electrochemistry and Communications*, 10 1641-1643

Zhang, X., Cheng, S., Wang, X., Huang, X., Logan, B. E. (2009b). Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 43(21) 8456-8461

Zhen, G., Kobayashi, T., Lu, X., Kumar, G., Hu, Y., Bakonyi, P., Rózsenszki, T., Koók, L., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., Xu, K. (2016). Recovery of biohydrogen in a single-chamber microbial electrohydrogenesis cell using liquid fraction of pressed municipal solid waste (LPW) as substrate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(40) 17896-17906

Zhou, M., Chi, M., Luo, J., He, H., Jin, T., (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196 4427-4435

Zis, T., Bell, M. G. H., Tolis, A., Aravossis, K. (2013). Economic evaluation of alternative options for municipal solid waste management in remote locations. *Waste and Biomass Valorization*, 4 287–296

Zuo, Y., Xing, D., Regan, J. M., Logan, B. E. (2008a). Isolation of the exoelectrogenic bacterium *Ochrobactrum anthropi* YZ-1 by using a U-tube microbial fuel cell. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(10) 3130-3137

Zuo, Y., Cheng, S., Logan, B. E. (2008b). Ion exchange membrane cathodes for scalable microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 42(18) 6967-6972

Publikációs lista

Nemzetközi, angol nyelvű, impakt faktoros folyóiratokban megjelent cikkek (4 db):

1. **Rózsenszki, T.**, Koók, L., Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Logroño, W., Pérez, M., Urquizo, G., Recalde, C., Kurdi, R., Sarkady, A. (2017). Municipal waste liquor treatment via bioelectrochemical and fermentation (H₂+CH₄) processes: Assessment of various technological sequences. *Chemosphere*, 171 692-701
IF: 3,698
2. Koók, L., **Rózsenszki, T.**, Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., Bakonyi, P. (2016). Bioelectrochemical treatment of municipal waste liquor in microbial fuel cells for energy valorization. *Journal of Cleaner Production*, 112 4406-4412
IF: 4,959
3. Zhen, G., Kobayashi, T., Lu, X., Kumar, G., Hu, Y., Bakonyi, P., **Rózsenszki, T.**, Koók, L., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., Xu, K. (2016). Recovery of biohydrogen in a single-chamber microbial electrohydrogenesis cell using liquid fraction of pressed municipal solid waste (LPW) as substrate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (40) 17896-17906
IF: 3,205
4. **Rózsenszki, T.**, Koók, L., Hutvágner, D., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., Bakonyi, P., Kurdi, R., Sarkady, A. (2015). Comparison of anaerobic degradation processes for bioenergy generation from liquid fraction of pressed solid waste. *Waste and Biomass Valorization*, 6 (4) 465-473
IF: 0,915

Magyar nyelvű cikkek, könyvfejezet:

5. **Rózsenszki, T.**, Nemestóthy, N., Táborosi, A., Kurdi, R., Bélafi-Bakó, K. (2013). Hulladéklerakó telepről származó szerves anyag anaerob fermentációs vizsgálata. *Membrántechnika és Ipari Biotechnológia*, 4 (4) 58-68
6. **Rózsenszki, T.**, Hulladékból energia. Baktériumok az emberiség szolgálatában; *Természet Világa*, 2017. 148. évf., 7 sz., 324
7. **Rózsenszki, T.**, Koók L., Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K.: *Mikrobiális üzemanyagcellák szerepe a települési szilárd hulladék kezelésénél*, „Mikrobiális üzemanyagcellák” című magyar nyelvű könyv, ISBN: 978-963-396-091-2

Idegen nyelvű előadások (3 db):

8. **Rózsenszki, T.**, Koók, L., Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K.: *Treatment of a special wastewater from a municipal solid waste treatment plant by anaerobic biodegradation techniques*, School of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Sydney, Ausztrália, 2016.09.15.
9. **Rózsenszki, T.**, Koók, L., Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K.: *Combined anaerobic biodegradation of a special wastewater from a municipal solid waste treatment plant*, PERMEA & MELPRO, Csehország, Prága, 2016.05.15-19.
10. **Rózsenszki, T.**, Koók, L., Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K.: *Energy generation of different anaerobic biodegradation methods from special wastewater of a municipal solid waste treatment plant*, XI. Meeting of Young Chemical Engineers, Horvátország, Zágráb, 2016.02.18-19.

Magyar nyelvű előadás (6 db):

11. **Rózsenszki, T.,** Koók, L., Nemestóthy, N., Kurdi, R., Bakonyi, P., Bélafi-Bakó, K.: *Hulladékkezelő telepről származó speciális szennyvíz biodegradációs vizsgálata különféle anaerob eljárásokkal*, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2016.04.27.
12. **Rózsenszki, T.,** Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K.: *Préslé alkalmazása szubsztrátként kétcellás mikrobiális üzemanyagcellában*, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém, 2014.05.16.
13. **Rózsenszki, T.,** Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K.: *Anaerob biodegradációs folyamatok összehasonlítása bioenergia termelés céljából települési szilárd hulladék folyadék frakciójából*, Innováció a Természettudományban Doktorandusz Konferencia, Szeged, 2015.09.26.
14. **Rózsenszki, T.,** Bakonyi, P., Bélafi-Bakó, K.: *Biotechnological methods of low-carbon energy production from organic wastes.* „Természet és Társadalom a Balaton régióban” konferencia, Kaposvár, 2014.06.05.
15. **Rózsenszki, T.:** *Hulladéklerakóból származó présvíz biotechnológiai hasznosítási lehetőségei*, Az MTA Műszaki Kémiai Tudományos Bizottság és Folyamatmérnöki Munkabizottság ülés, Veszprém, 2015.04.22.
16. **Rózsenszki, T.,** Koók, L., Bakonyi, P., Nemestóthy, N., Kurdi, R., Bélafi-Bakó, K.: *Települési szilárd hulladék biofrakciójából származó szennyvíz biodegradációja*, PhD hallgatók anyagtudományi napja XV., Veszprém, 2015.11.16.

Angol nyelvű poszter (1db):

17. **Rózsenszki, T.,** Koók, L., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., Bakonyi, P.: *Dual-chamber microbial fuel cell for bioenergy generation from liquid fraction of pressed solid waste*, XXXI. EMS Summer School „Innovative Membrane Systems”, Cetraro, Olaszország, 2014.09.28. – 2014.10.03.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném köszönetemet kifejezni mindazoknak, akik hozzájárultak munkám megvalósulásához.

Külön köszönöm témavezetőim szakmai támogatását. Bátran fordulhattam kérdéseimmel témavezetőmhöz, Dr. Nemesthóty Nándorhoz, akinek hasznos válaszait széleskörű tudása és frappáns humora tette tökéletessé.

Köszönet illeti másik témavezetőmet, Dr. Kurdi Róbertet, az iránymutatásai és a királyszentistváni hulladékkezelő teleppel történő kapcsolat kialakulásáért, mely fontos alappillére volt doktori disszertációmnak.

Hálával tartozom Bélafiné Dr. Bakó Katalinnak áldozatos munkájáért, hasznos tanácsaiért, olykor türelméért és a lehető legjobbkor időzített biztatásáért.

Köszönöm továbbá Dr. Bakonyi Péternek és Koók Lászlónak az önzetlen támogatásukat és hogy a közös munkát felejthetetlen szép emlékké kovácsolták.

Kiemelt hálával tartozom a Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet összes munkatársának, akik mindvégig mellettem álltak munkám során. Az Intézet laboratóriumainak labirintusában mindig készségesen segített Lövitusz Éva, Márkus Béláné és Dr. Tóth Gábor. Az előadásaim csiszolásához Dr. Gubicza László tapasztalata és építő jellegű kritikája nagymértékben hozzájárult. Az ügyintézés próbáin pedig Zsargó Szilvia rutinjával és segítségével jutottam keresztül.

Végezetül nem tudom elégszer megköszönni Családomnak az örökös és feltétel nélküli támogatását, nélkülük nem juthattam volna el ideig.

A kutatómunkát a GINOP-2.3.2-15-2016-00016 nyilvántartási számú, „Vízbázisvédelem, moduláris, mobil vízkezelő rendszerek és szennyvízkezelő technológiák fejlesztése a Pannon Egyetem bázisán hazánk dinamikus export növekedésének elősegítése érdekében” című projekt támogatta.