

# Mikrobiális üzemanyagcellák alkalmazása a szennyvízminősítésben és tisztításban

**Dr. Tardy Gábor Márk**  
BME ABÉT

**Lóránt Bálint**  
BME ABÉT

**Dr. Gyalai-Korpos Miklós**  
Pannon Pro Innovációs Kft.



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

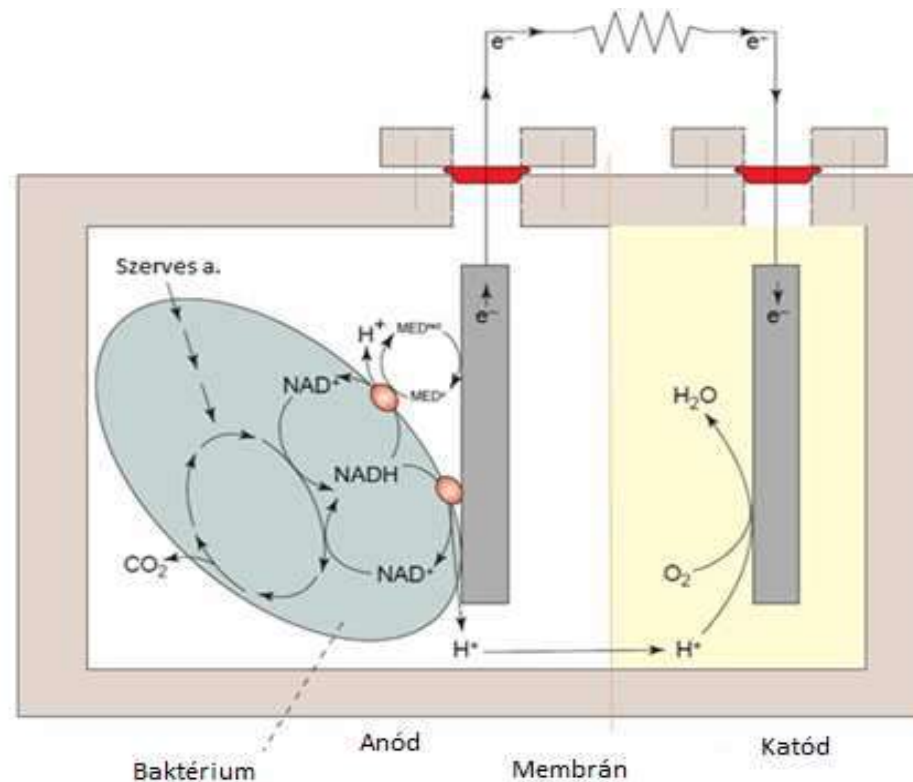
**BME**

**Alkalmazott Biotechnológia és  
Élelmiszertudományi Tanszék**



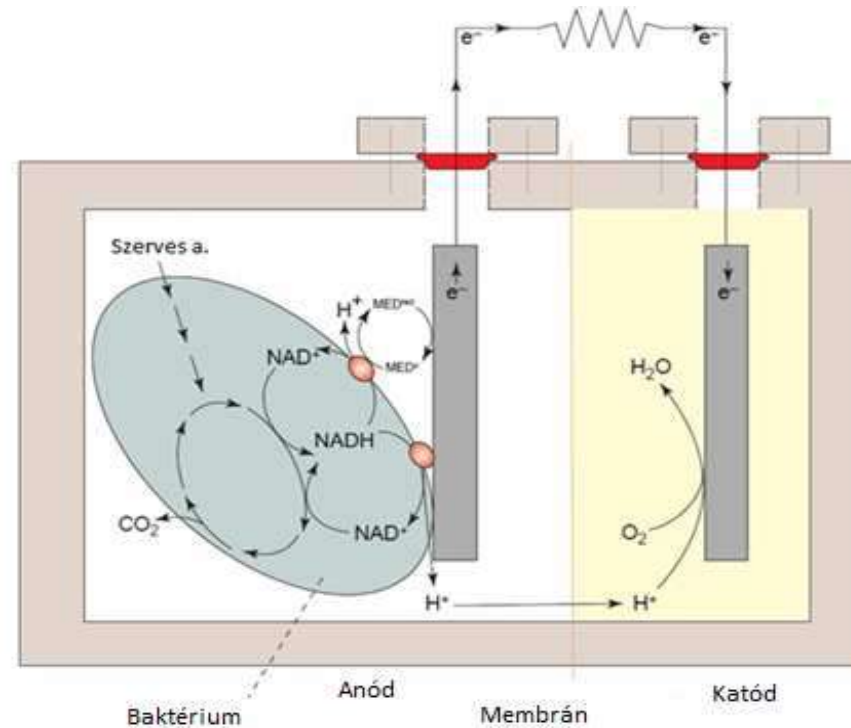
# Mikrobiális üzemanyagcella

## Microbial Fuel Cell - MFC



- A mikrobiális üzemanyagcella (Microbial Fuel Cell - MFC) egy speciális bioreaktor, amiben a szerves anyagok oxidációjából nyert elektronokat az ún. exoelektrogén mikroorganizmusok egy szilárd vezető felületre (anód) transzportálják.
- Az MFC-ben a szerves anyagok biodegradációjából közvetlenül elektromos energia nyerhető.

# Mikrobiális üzemanyagcella alapvető folyamatainak vázlatja



## Anódtér - Szigorúan anaerob

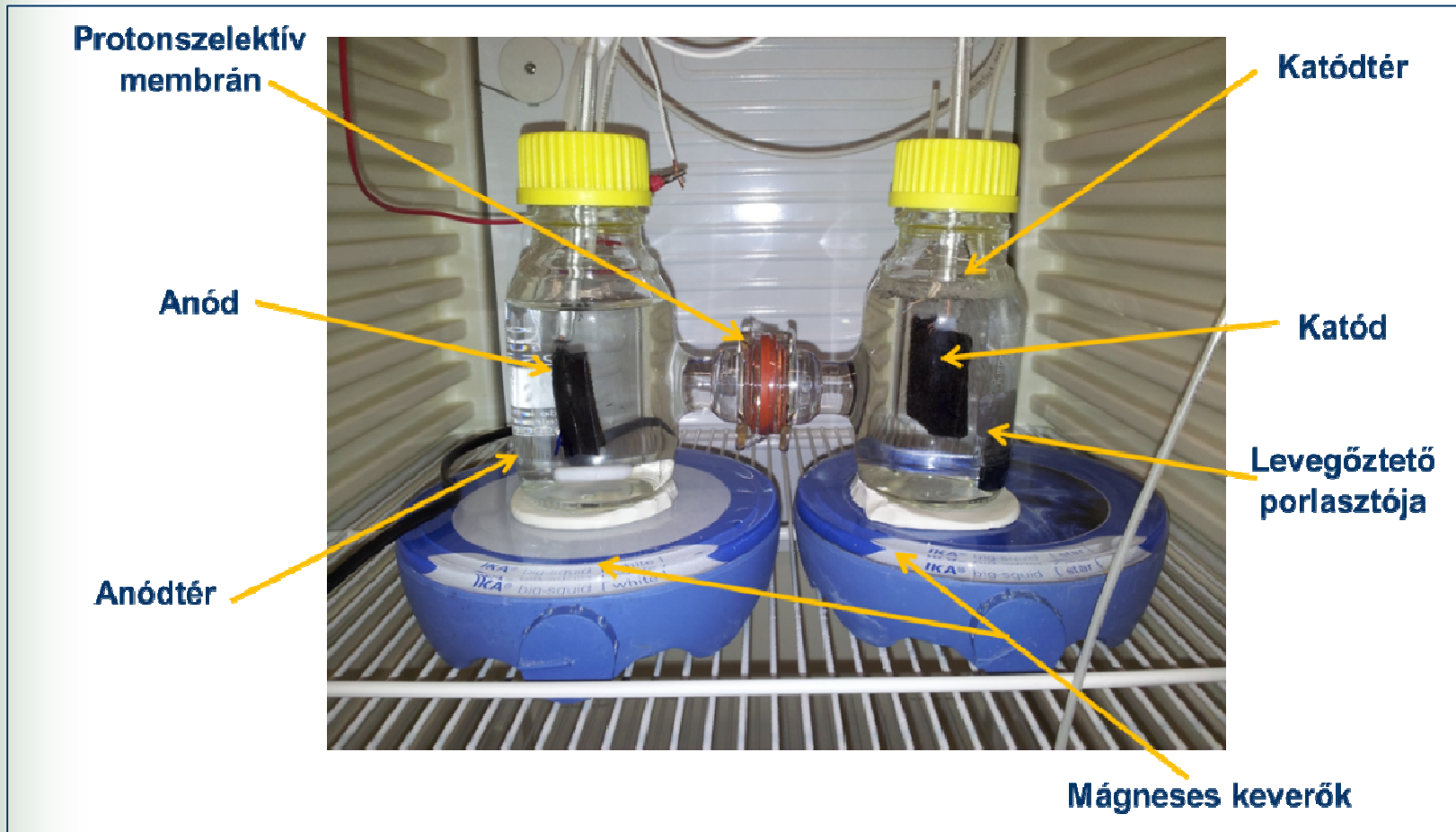
Az exoelektrogének a koenzimek regenerációjából származó elektronokat az anód felületére transzportálják.

## Katódtér – Aerob

Az anódtértől egy speciális, protonokra szelektív ioncserélő membránnal van elválasztva.

# Az MFC-k alapvető kialakítási formái

## I. Két elektródterű cellák



# Elektród anyagok

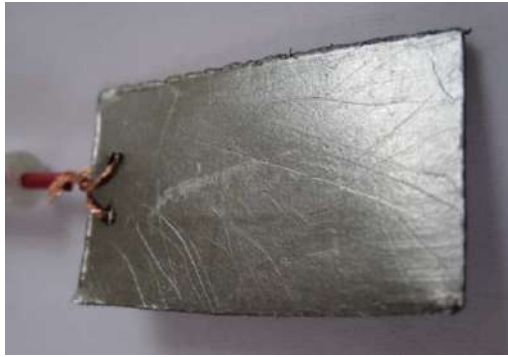
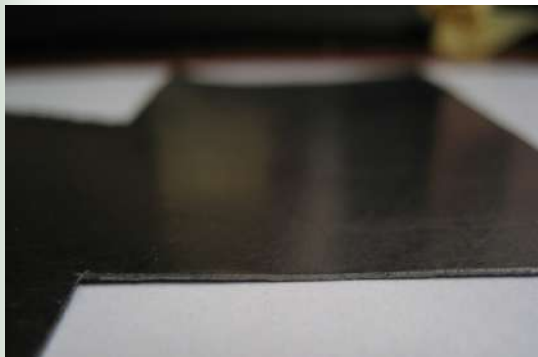
- Grafit szövet



- Grafit szál



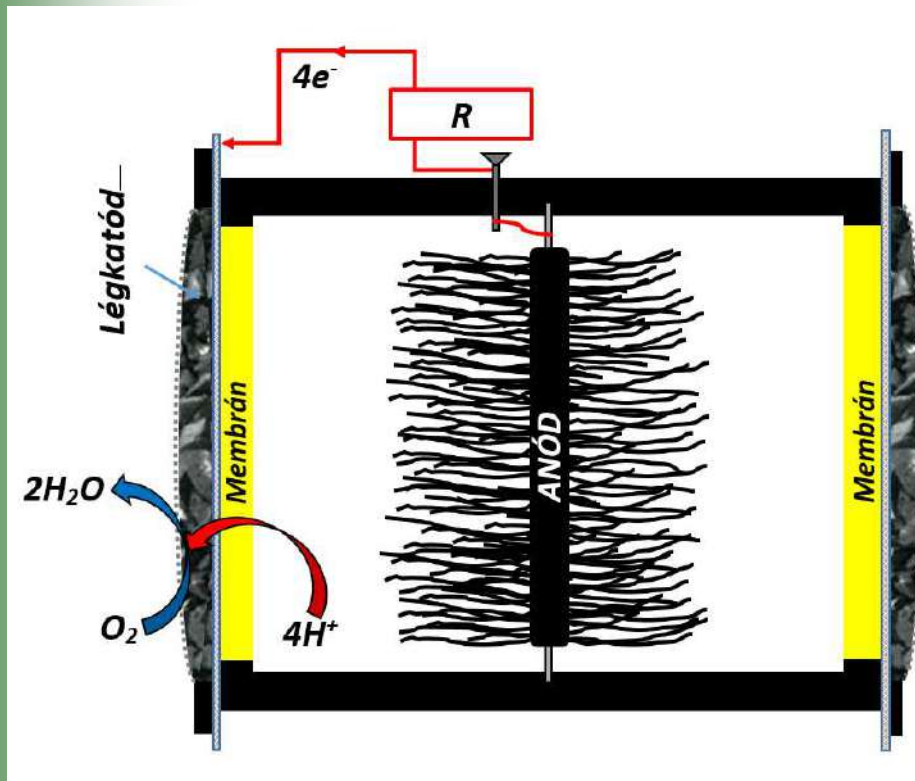
- Grafit lap



- Katód oldalon: az oxigén redukció katalízise (nemesfém pl. Pt, ill. jelenleg fejlesztés alatt álló nemesfém mentes katalizátorok)

# Az MFC-k alapvető kialakítási formái

## II. Léghatódos üzemanyag cellák



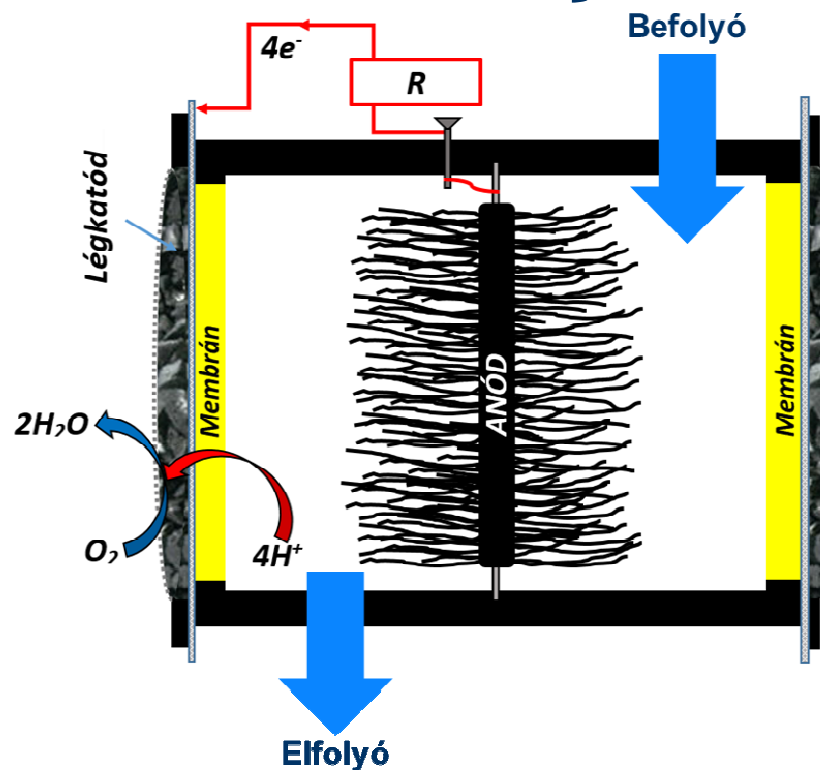
# Az MFC-k tulajdonságai, felhasználási lehetőségei – I. Elektromos-energia termelés

- Alacsony feszültség értékek (0,3-0,8 V)
  - Kis teljesítmény ( $\sim 200 \text{ W/m}^3$ ).
- } Kis teljesítményigényű fogyasztók áramellátására



# Az MFC-k tulajdonságai, felhasználási lehetőségei – II. Szennyezés elimináció

- Energia termelés nem kifejezett cél
  - Hatékony szervesanyag eltávolítás
  - Léghatód alkalmazása esetén nem kell levegőztetni
  - Alacsony biomassza hozam
- Szennyvíztisztítás, szennyezés megsemmisítés



# Az MFC-k alkalmazása és jövőbeli lehetőségei a szennyvíztisztításban

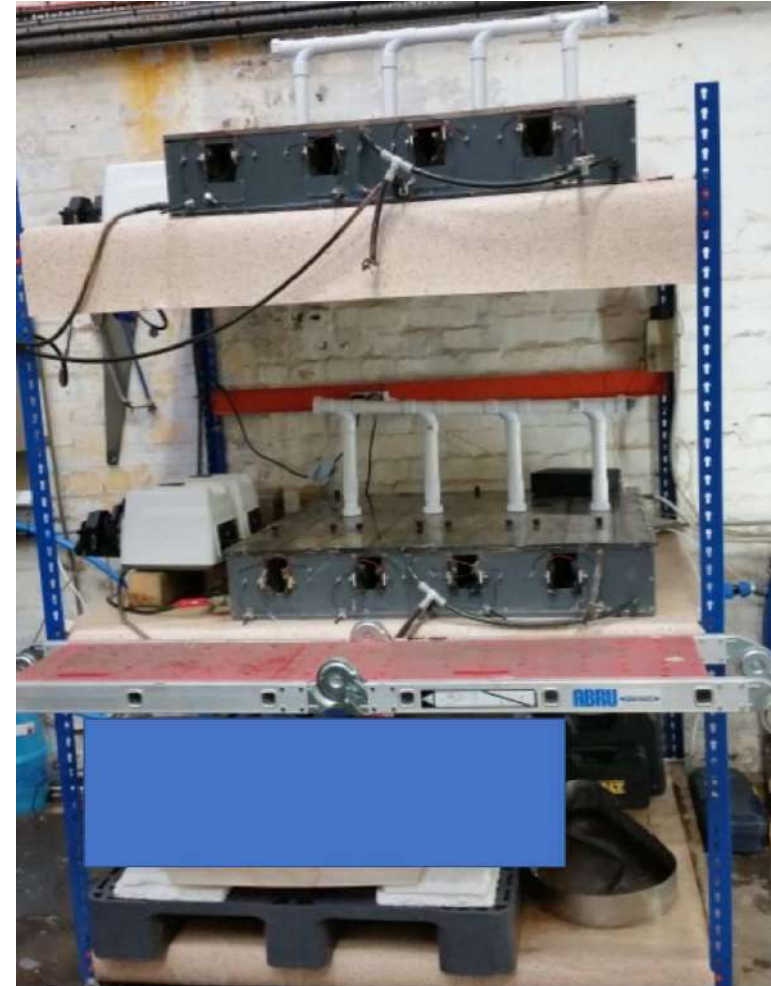
- Biomassza hozam nagyon kicsi, akár nagyságrenddel kisebb az eleveniszap-hoz viszonyítva.
- Kis szennyvízmennyiséget fogadó technológiákban – ahol a fölösiszap kezelés és szállítás problémát jelent, igen előnyös.
- Tipikus tartózkodási idő igény 1-3 nap, KOI eltávolítás >90%
- Jelenleg jellemzően laboratóriumi, esetleg félüzemi szint.
- Méretnövelési nehézségek: katód aktív fajlagos felülete, költséges szerkezeti anyagok, katalizátorok.
- Nagy biodegradálható szervesanyag tartalommal rendelkező ipari szennyvizek tisztításában/előkezelésében várhatóan nagyon hatékony.



# 100 l MFC ipari szennyvíz tisztítására



Ipari szennyvíz forrása: **Szaké-üzem**  
**Whiskey-főzde**

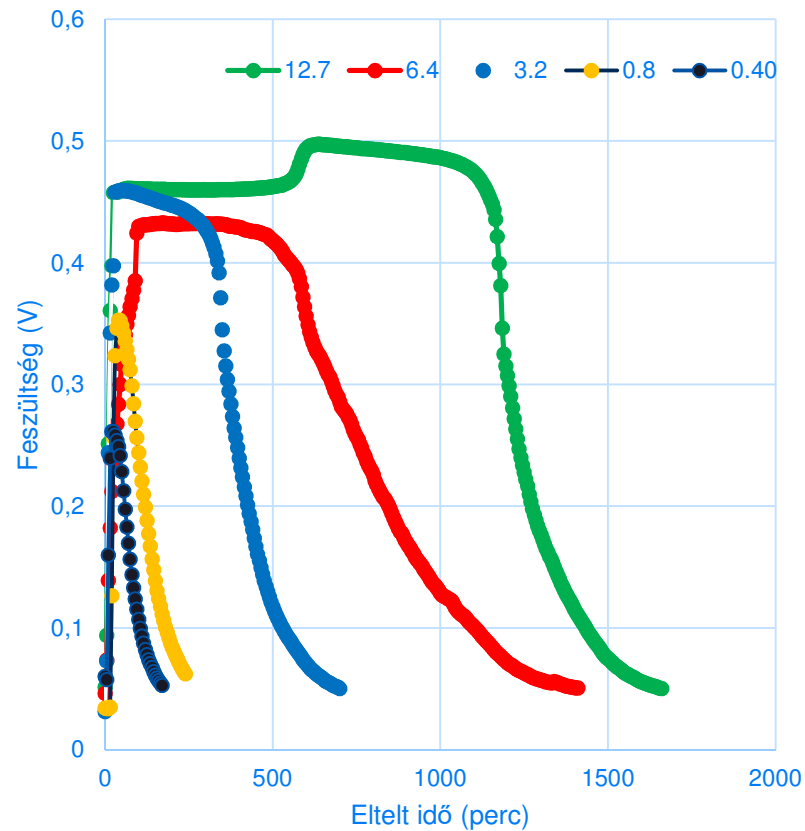


**BME ABÉT, PPIS, OIST közös projekt:** a technológia adaptálása hazai Környezetbe, ZOLTEK ipari szennyvíz.

# Az MFC-k tulajdonságai, felhasználási lehetőségei – III. Bioszenzor

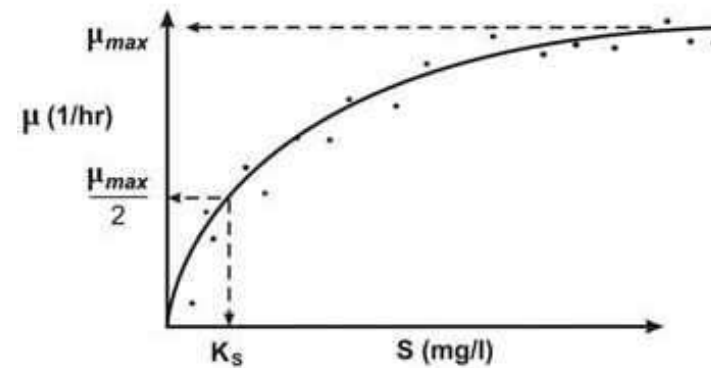
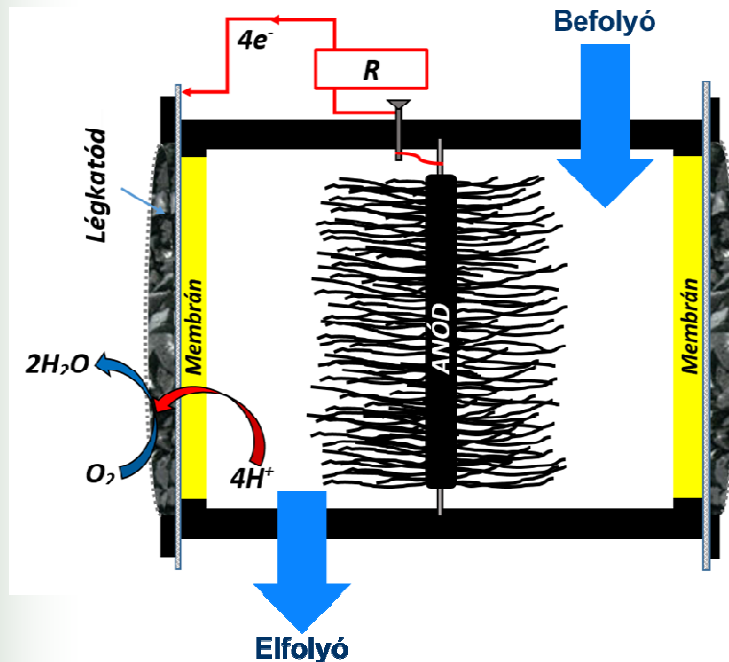
Kapcsolat az elektromos paraméterek és a biodegradáció sebessége között

Alkalmazás bioszenzorként



# Folytonosított bioszenzor

- A mikroorganizmusok fajlagos növekedési sebességének koncentráció függése biodegradálható nem toxikus szubsztrátok esetén a Monod-kinetikával írható le.



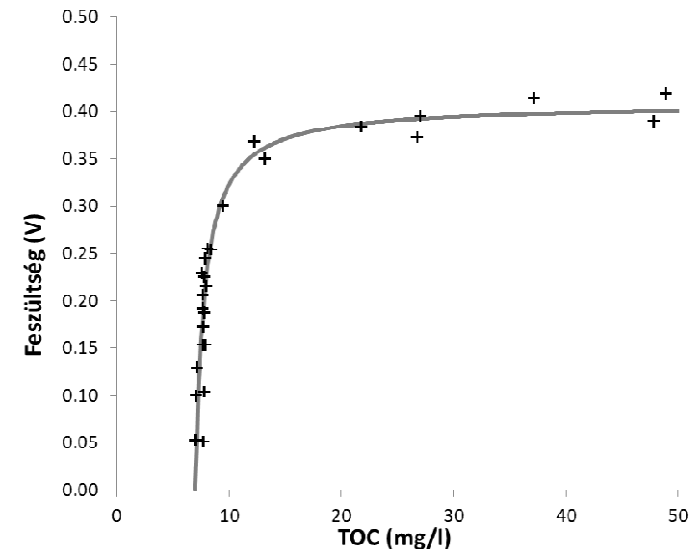
$$\mu = \mu_{max} * \frac{S}{K_s + S}$$

- $\mu_{max}$ : mikroorganizmus maximális fajlagos növekedési sebessége
- $K_s$ : féltelítési állandó

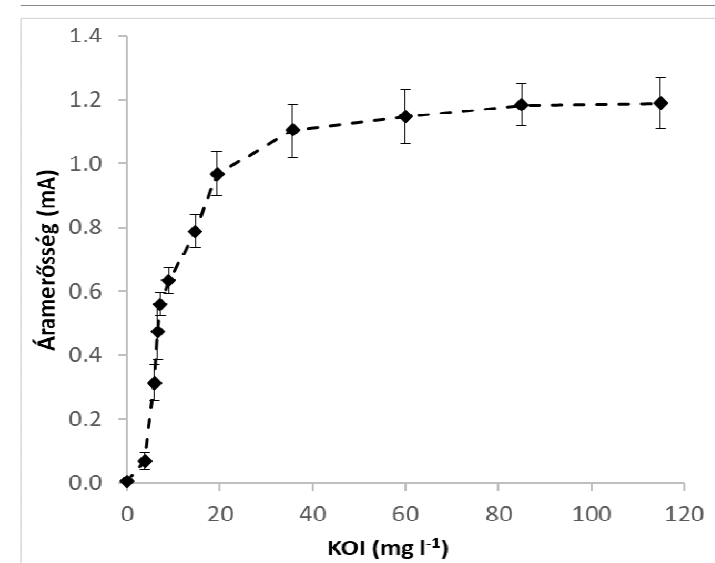
$$\mu = \mu_{max} * \frac{S}{K_s + S} \quad \rightarrow \quad I = I_{max} * \frac{S}{K_s + S}$$

# Szubsztrát koncentráció függés MFC-kben acetát szubsztrát esetében

## Két elektródterű MFC



## Légkatódos MFC

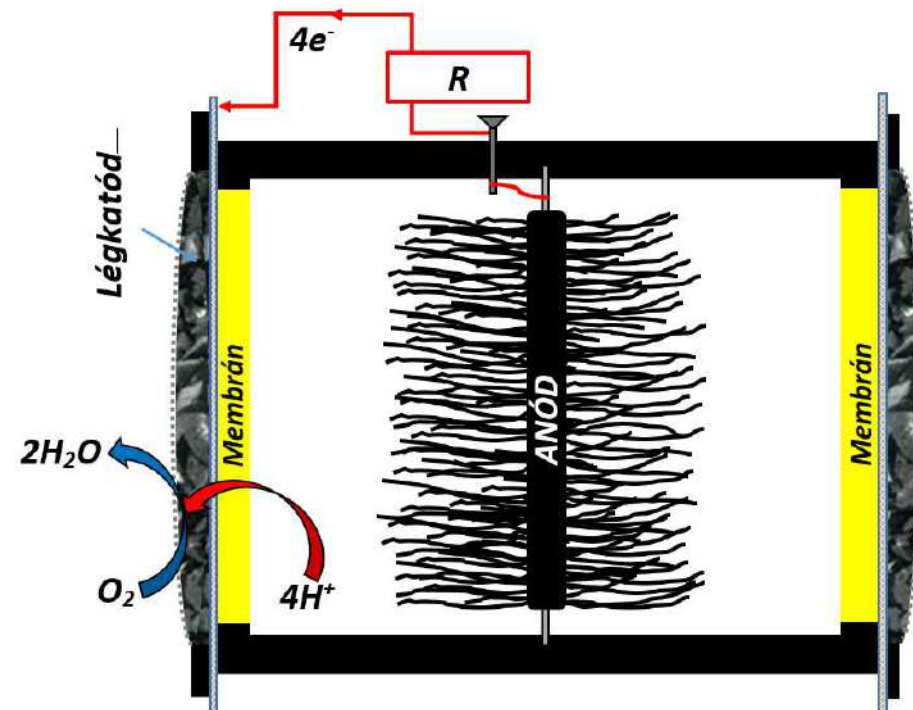
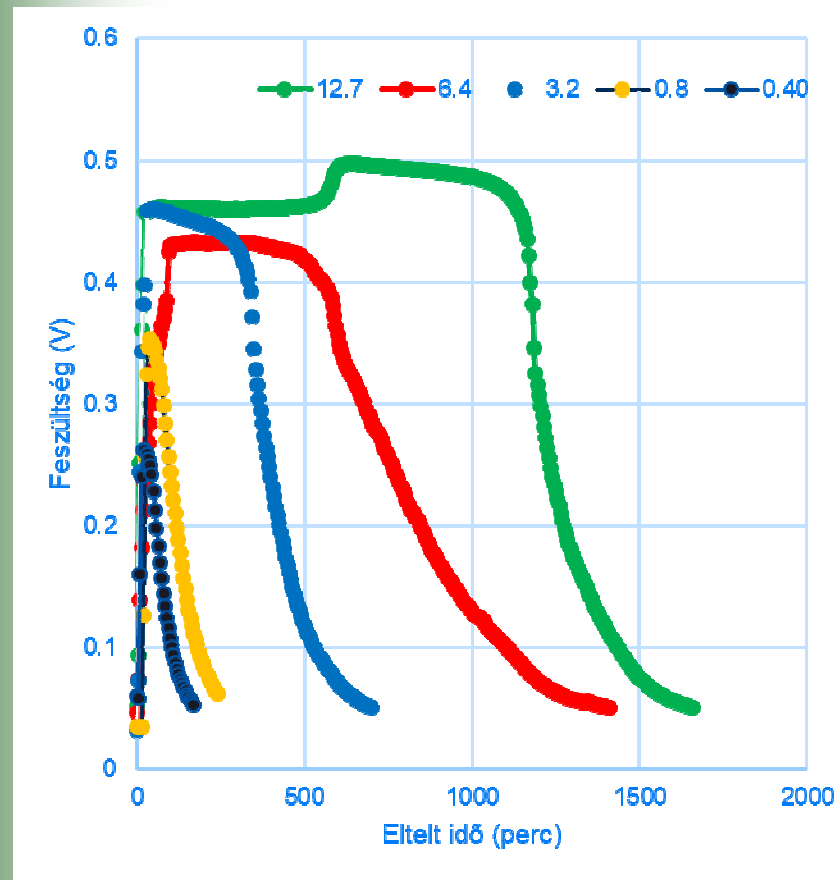


# Folytonos bioszenzor alkalmazhatósága

- Az általunk vizsgált cellák  $K_s$  értéke nagyon alacsony (<10 mg KOI/l), tehát a Monod-görbe nem telített tartománya igen szűk, alacsony koncentrációk mérhetőek ilyen módon (<70 mg KOI/l)
- Jól biodegradálható szennyezőanyag megjelenése élővízben, szennyvíz telepi elfolyóban kis koncentrációban is hatékonyan kimutatható.
- Jelenleg világszerte kutatási cél a mérési tartományt kiterjeszteni.
- Valós szennyvíz nem csak jól/könnyen/gyorsan biodegradálható oldott szubsztrátokat tartalmaz.

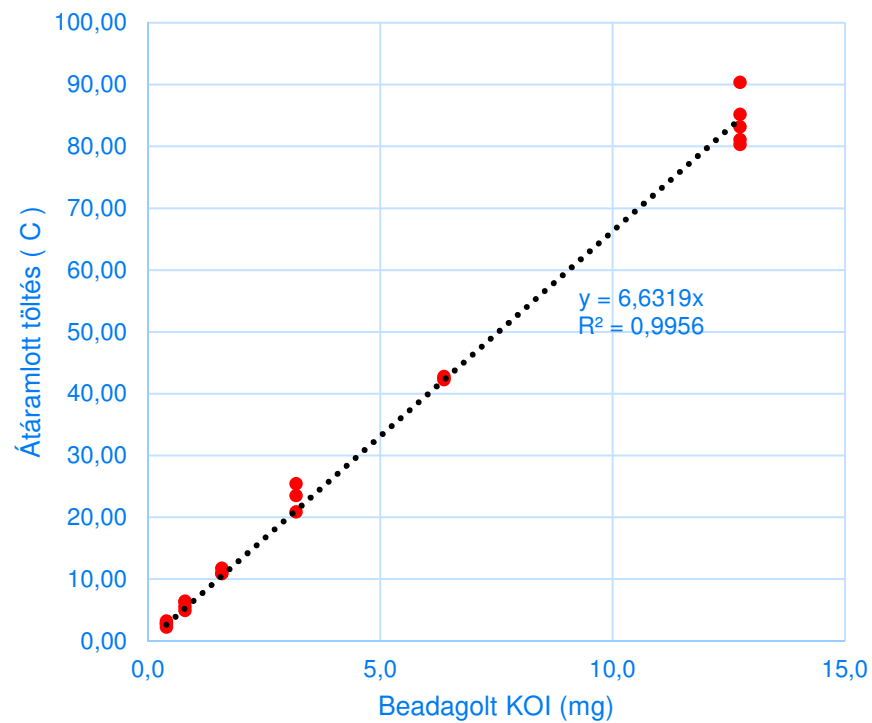
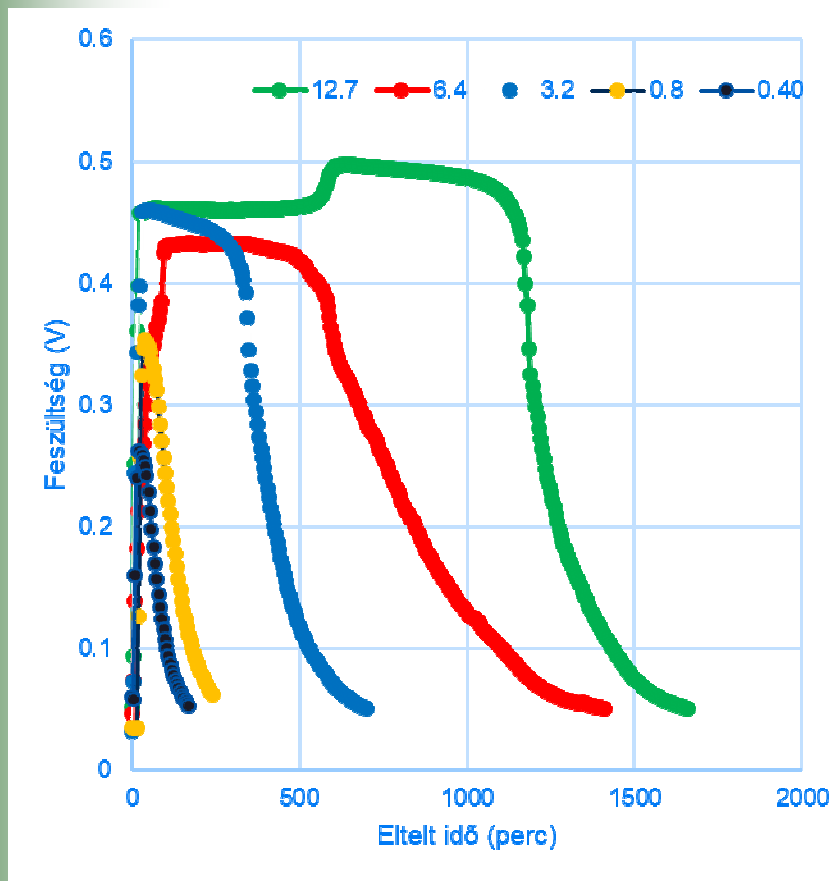
# Szakaszos mérés

- BOI méréshez hasonlóan minta adagolás után egy előre meghatározott biodegradációs időn keresztül végezzük a mérést.



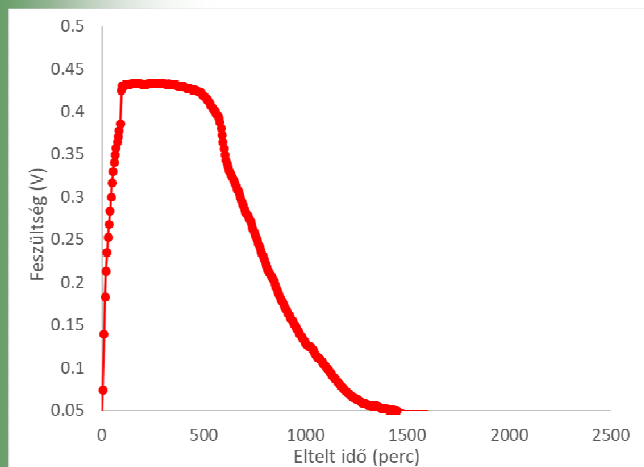
# Szakaszos mérés acetát szubsztráttal

- BOI méréshez hasonlóan minta adagolás után egy előre meghatározott biodegradációs időn keresztül végezzük a mérést.
- A mérés során átáramlott töltést vizsgáljuk.

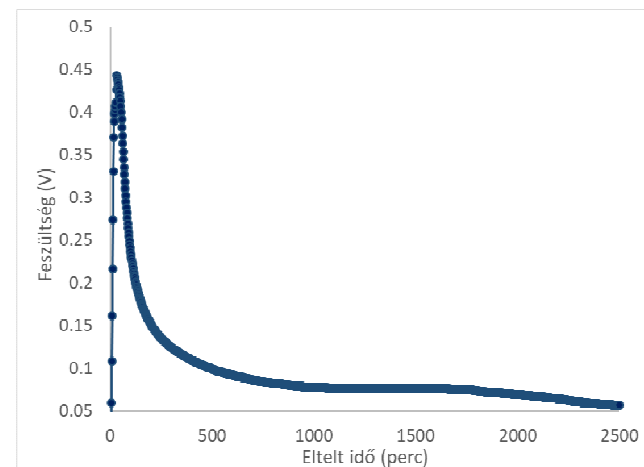


# Feszültség lefutás különböző szubsztrátok esetén

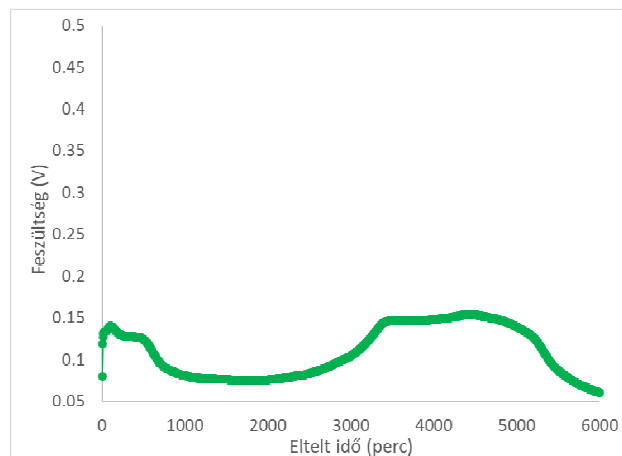
## Acetát



## Kommunális szv.



## Ipari szv.



# On-site mérő szenzor az FCsM Dél-pesti Szennyvíztisztító Telepén (előülepített szv.)



- Előnyök a konvencionális BOI méréssel szemben: on-site automatikus mintavétel és mérés (eredmények internetről elérhetők), a BOI mérésnél rövidebb mérési időtartam.

# Összefoglalás

- A mikrobiális üzemanyagcellák a közeljövőben energiahatékony szennyvíztisztítási/előkezelési technológiák alapjai lehetnek akár önmagukban, akár konvencionális technológiákkal kombinálva.
- MFC alapú bioszenzorok alkalmazása innovatív, on-line mérési lehetőséget nyújthat a szennyvizek biodegradálható szervesanyag tartalmának meghatározására, a jövőbeli fejlesztések akár szennyvíz frakcionálásban való alkalmazást is lehetővé tehetik.

# Köszönetnyilvánítás

- Gyalai Korpos Miklós (BES Európa Kft., Pannon Pro Innovations Kft.)
- Lóránt Bálint (BME ABÉT)
- Igor Goryanin (Okinawa Institute of Science and Technology)
- Makó Magdolna, Barabás Győző, Gyarmati Imre (FCsM)
- Diplomázó hallgatók (Lóka Máté, Szabó Zsombor, Béki Virág, Kereki Orsolya)

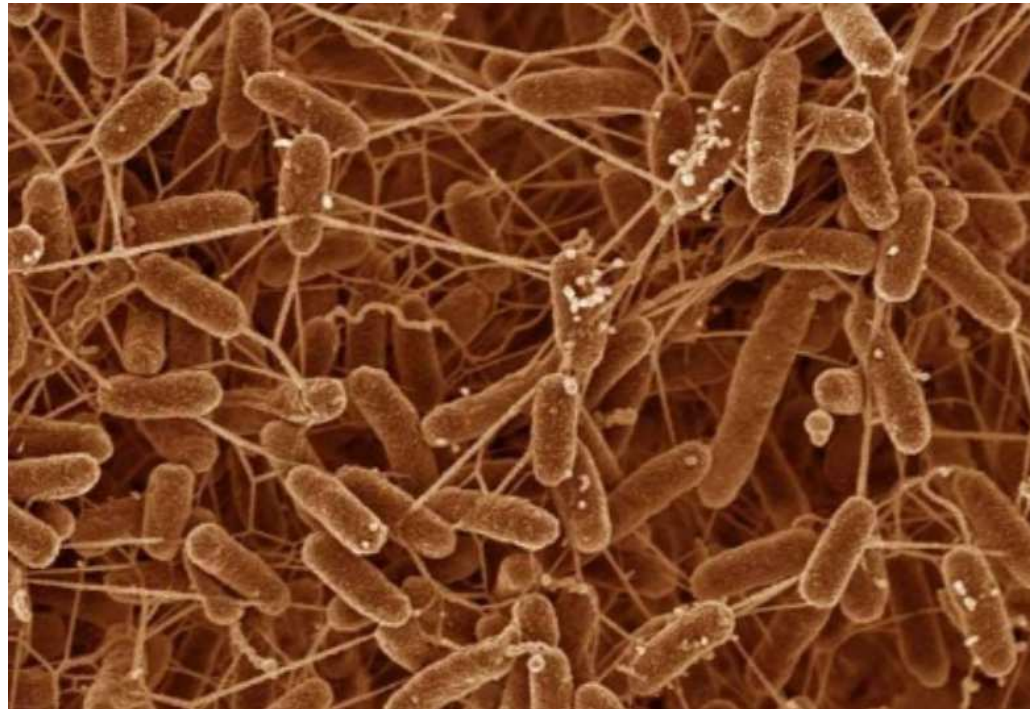


# Elektron transzport az anód felületére

- A sejten kívüli elektrontranszport lehetséges közvetlen érintkezéssel a sejt felszínről.
- Kémiai mediátorokkal (pl. AQDS, piocianin).
- Bizonyos baktériumfajok képesek elektron szállításra alkalmas nanopílusokat képezni, amivel az elektródfelülethez kapcsolódnak.

*Shewanella*

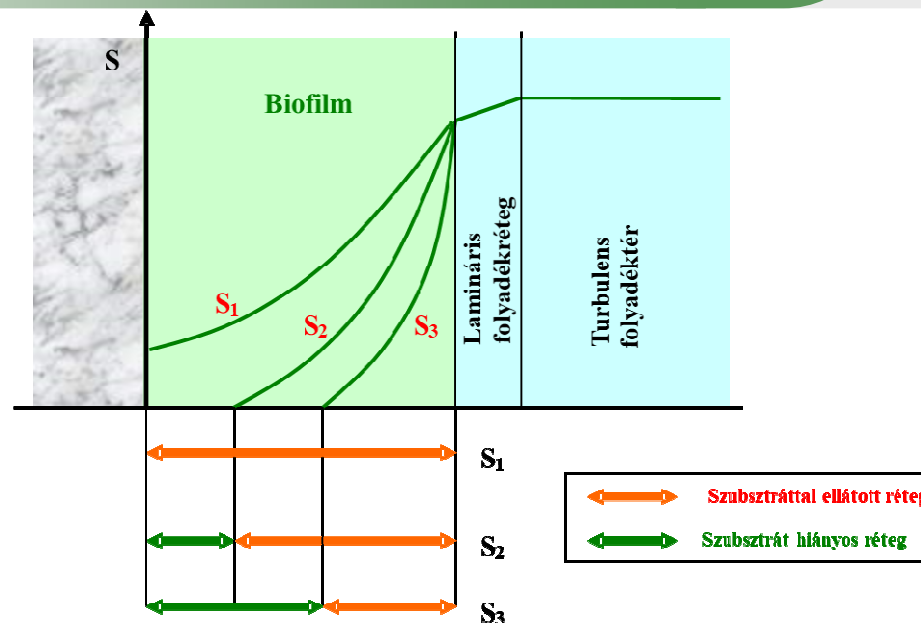
*Geobacter*



# Exoelektrogén biofilm előnyei a szennyvíztisztítás vonatkozásában

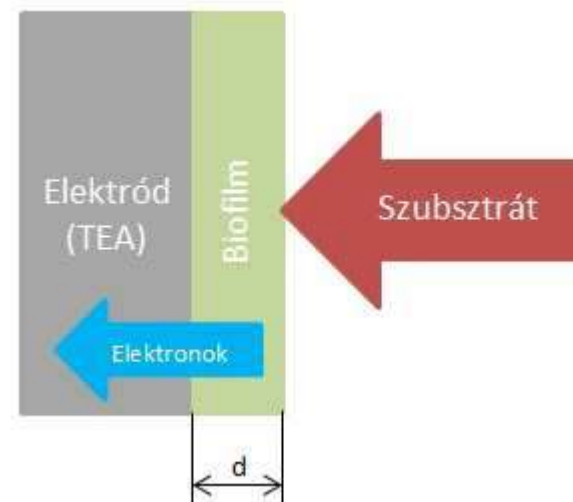
## Konvencionális biofilm tulajdonságai:

- A biofilm korlátlanul vastagodik
- Szubsztrát hiányos rétegek alakulhatnak ki

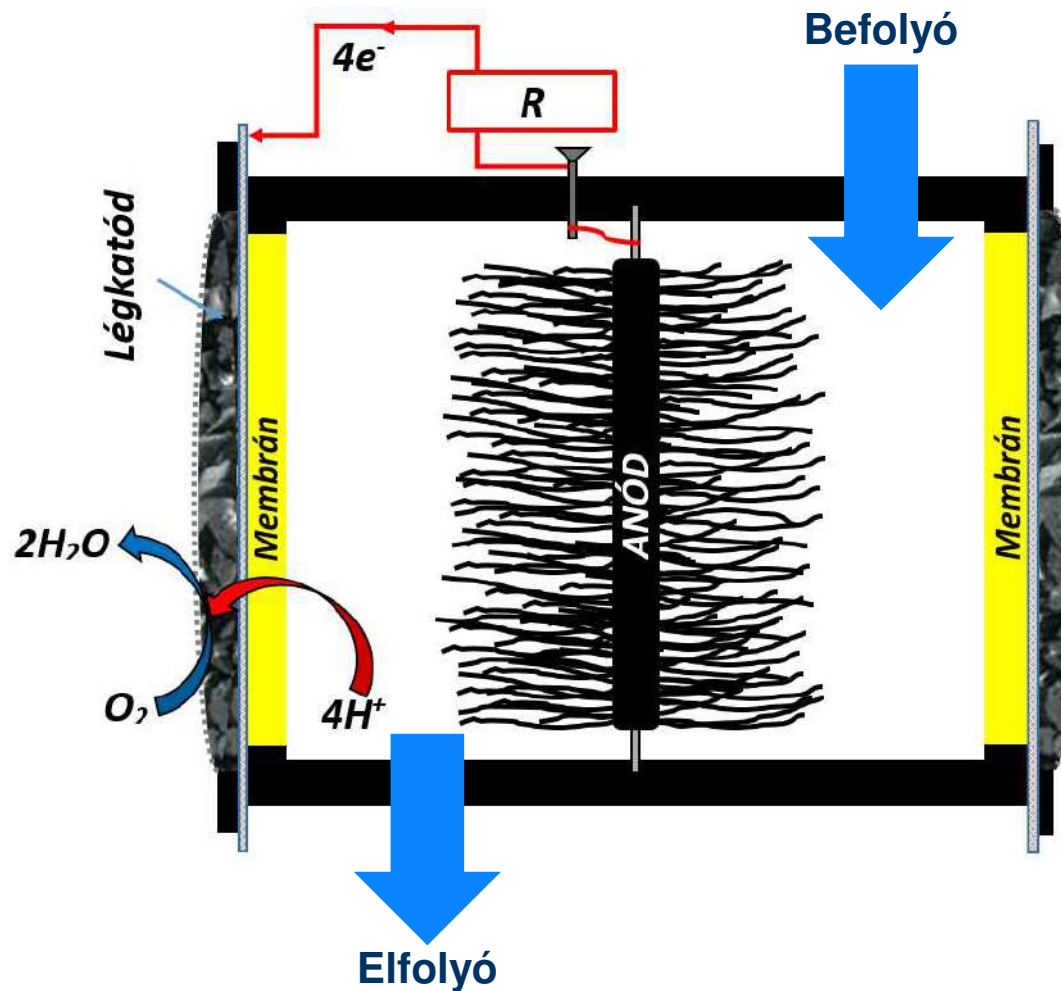


## Exoelektrogén biofilm tulajdonságai:

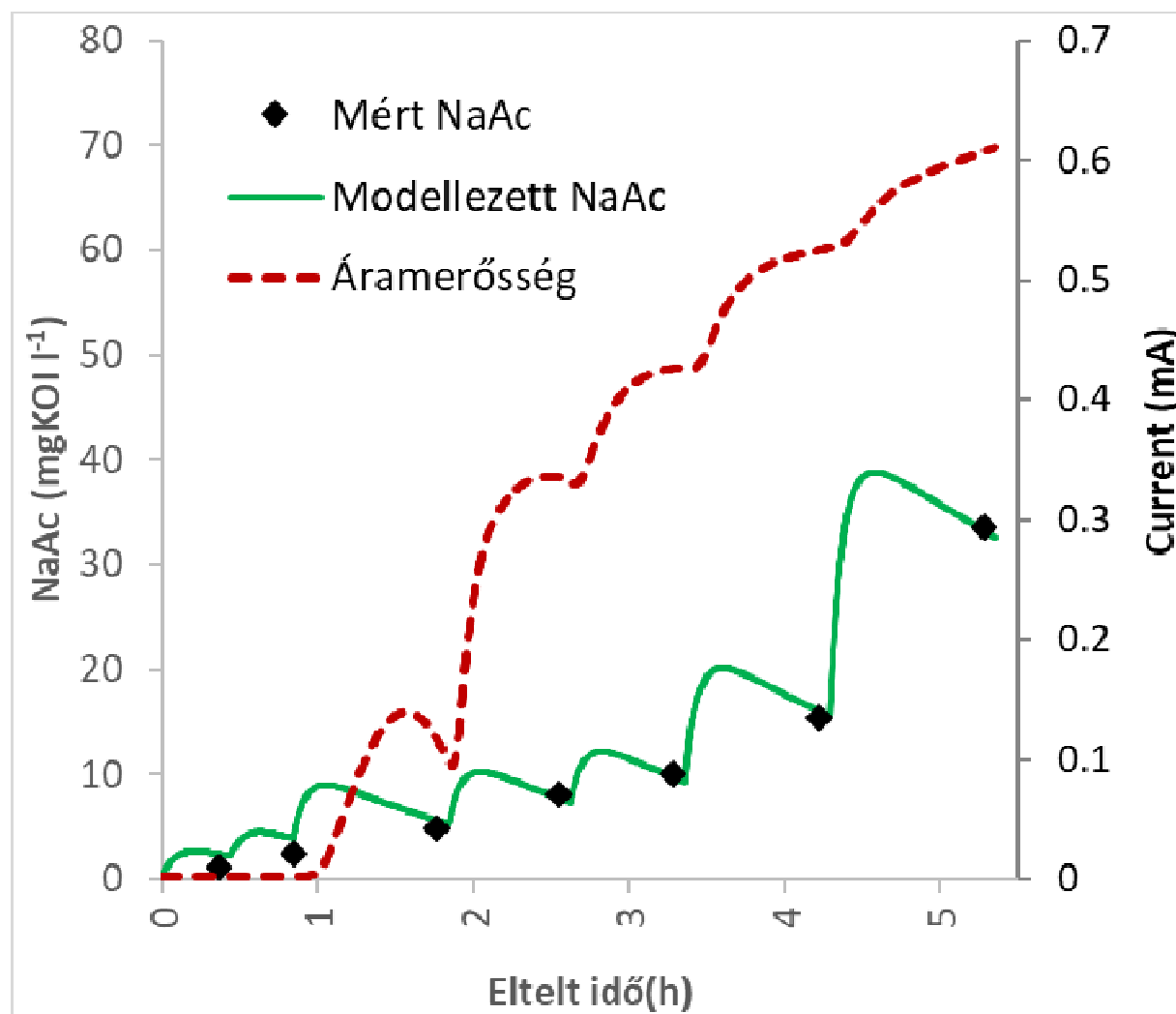
- Az anyagcsere feltétele a vezető felület elérhetősége, ezért a biofilm vastagsága limitált.
- A kialakult biofilmben a biomassza hozama (Y) rendkívül alacsony.



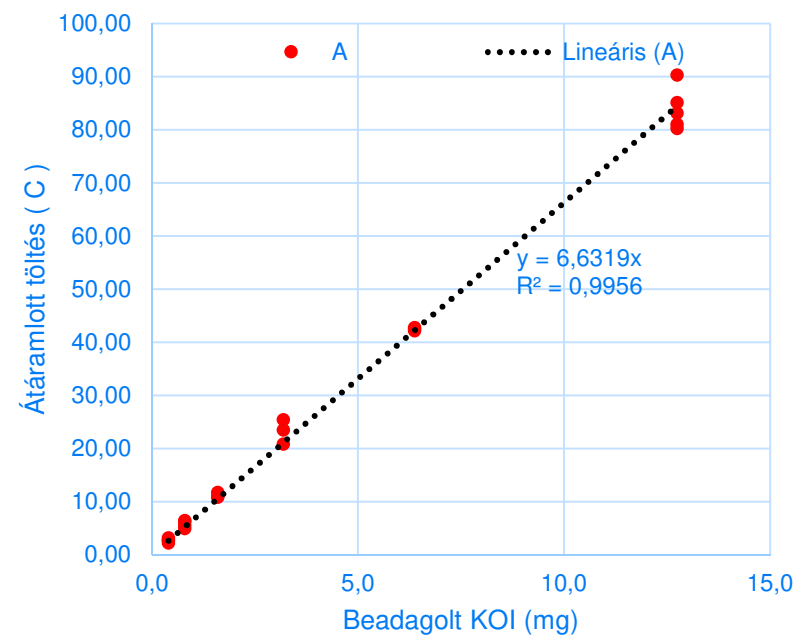
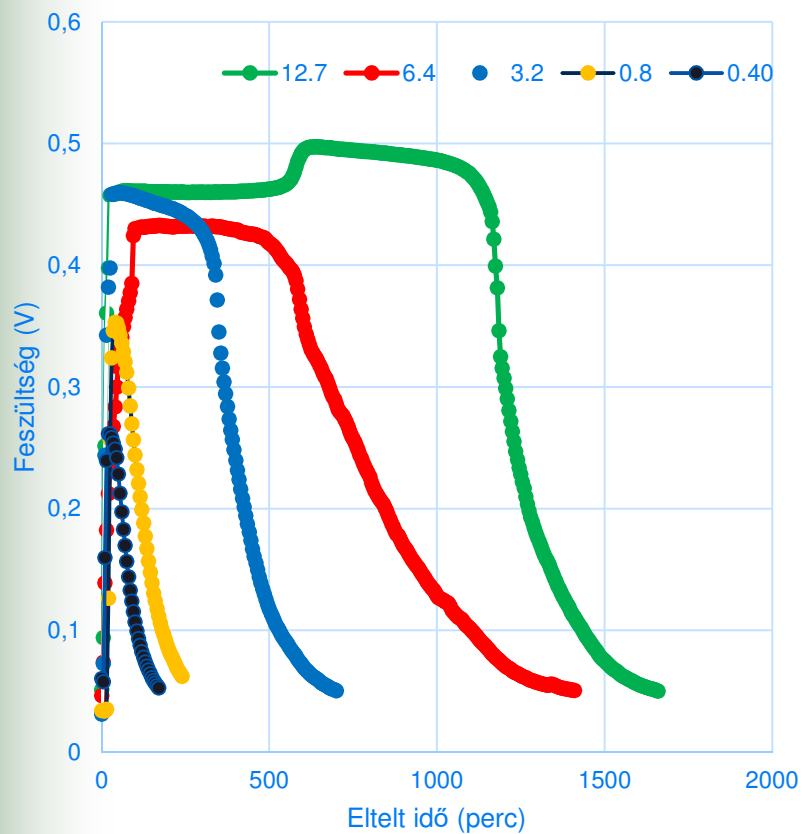
# Légkatódok alkalmazása esetén a technológiában nincs szükség levegőztetésre



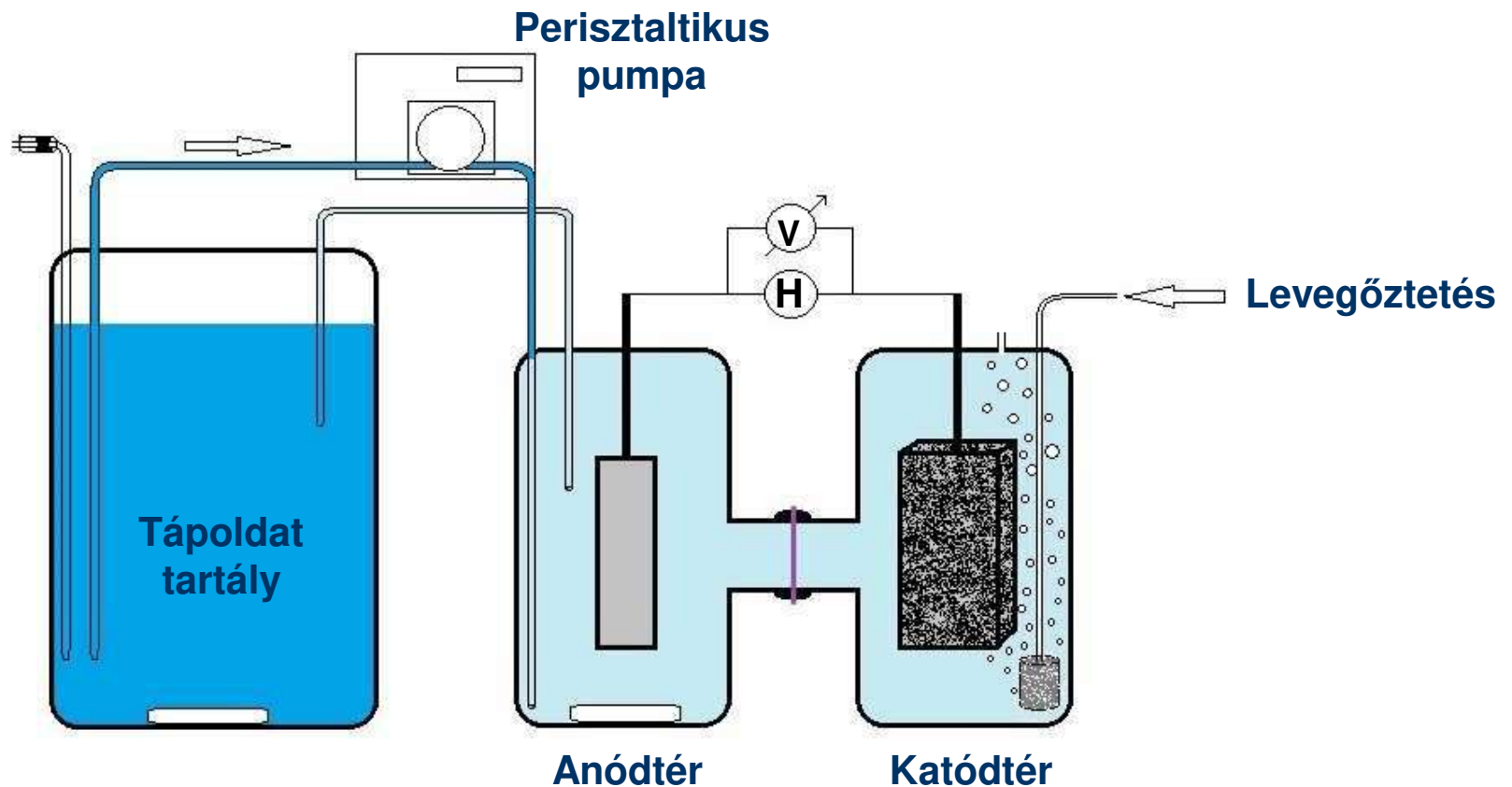
# Szubsztrát koncentráció függés légkatódos MFC-ben



# Szakaszos üzem potenciál lefutása különböző szubsztrátkoncentrációk mellett

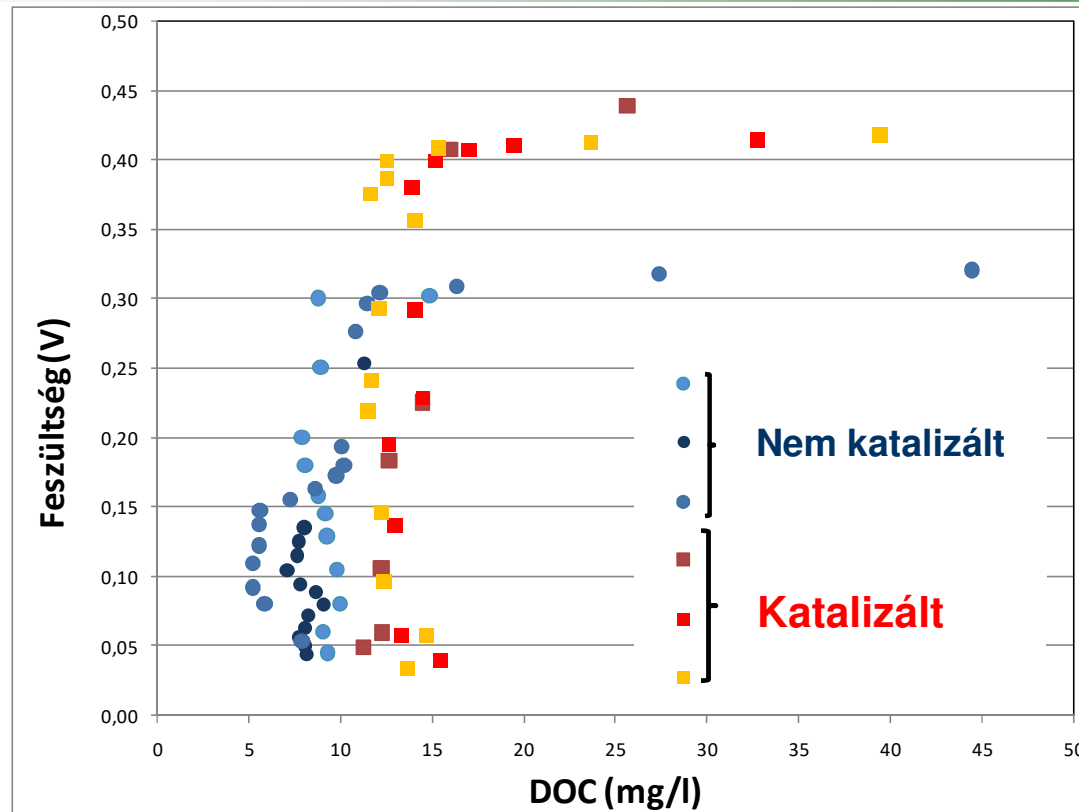


# A kinetikai vizsgálatra alkalmazott kísérleti rendszer



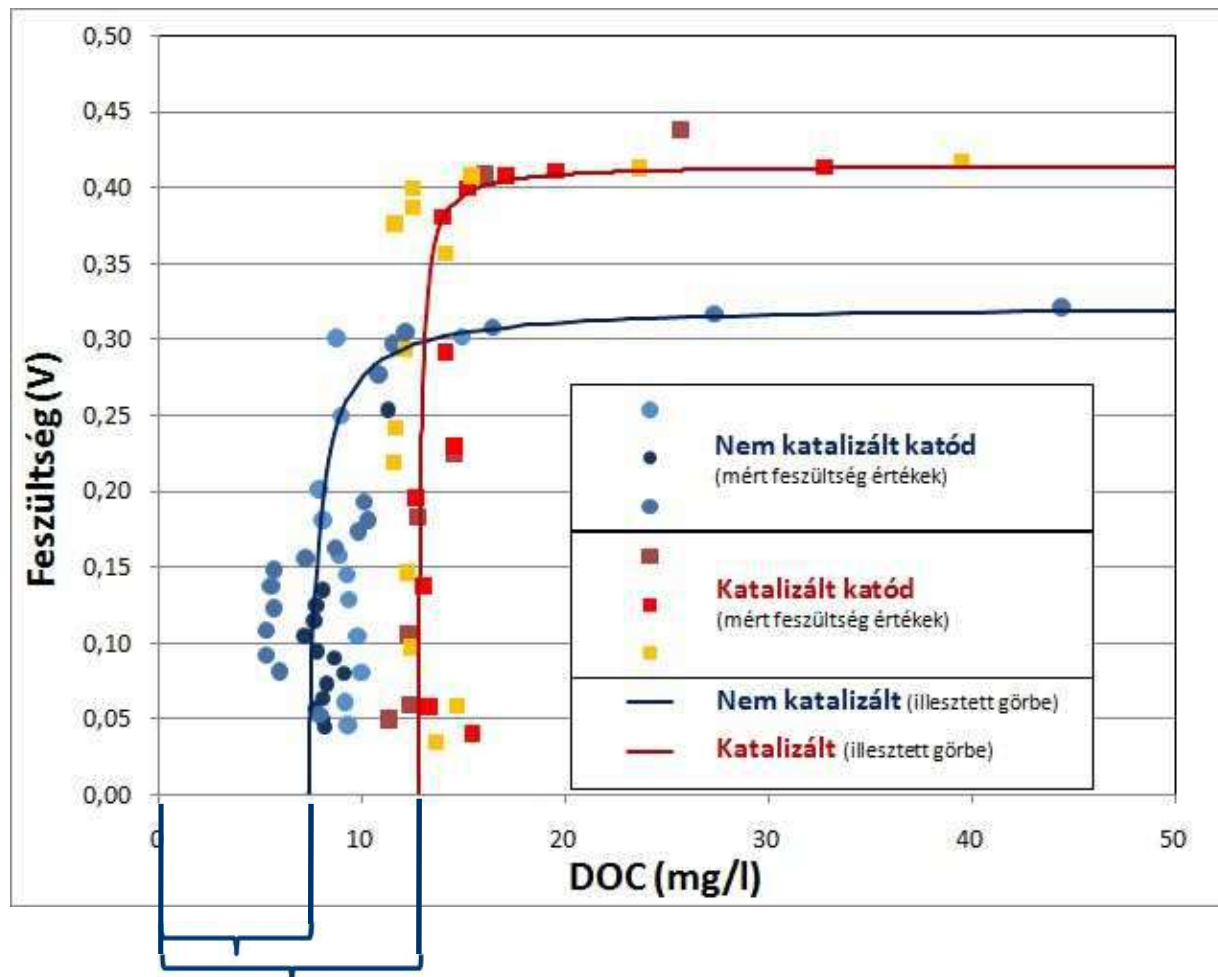
- Grafitlap anód és grafitszövet katód, Pt-katalizátor réteggel és anélkül
- 1000 Ohm külső ellenállás
- 3X katód/anód felületarány
- Tápoldat tartály és folyamatosan keringtetett táplé
- Mintavétel, centrifugálás után teljes oldott szerves C-tartalom (DOC, Dissolved Organic Carbon) mérése

# Acetát exoelektrogén biodegradációjának kinetikája



- Feltételeztük, hogy az adott koncentráció-tartományban az acetát biodegradációja az MFC-ben Monod-kinetikát követ.

# $K_s$ és $U_{max}$ megállapítása acetát felhasználásával

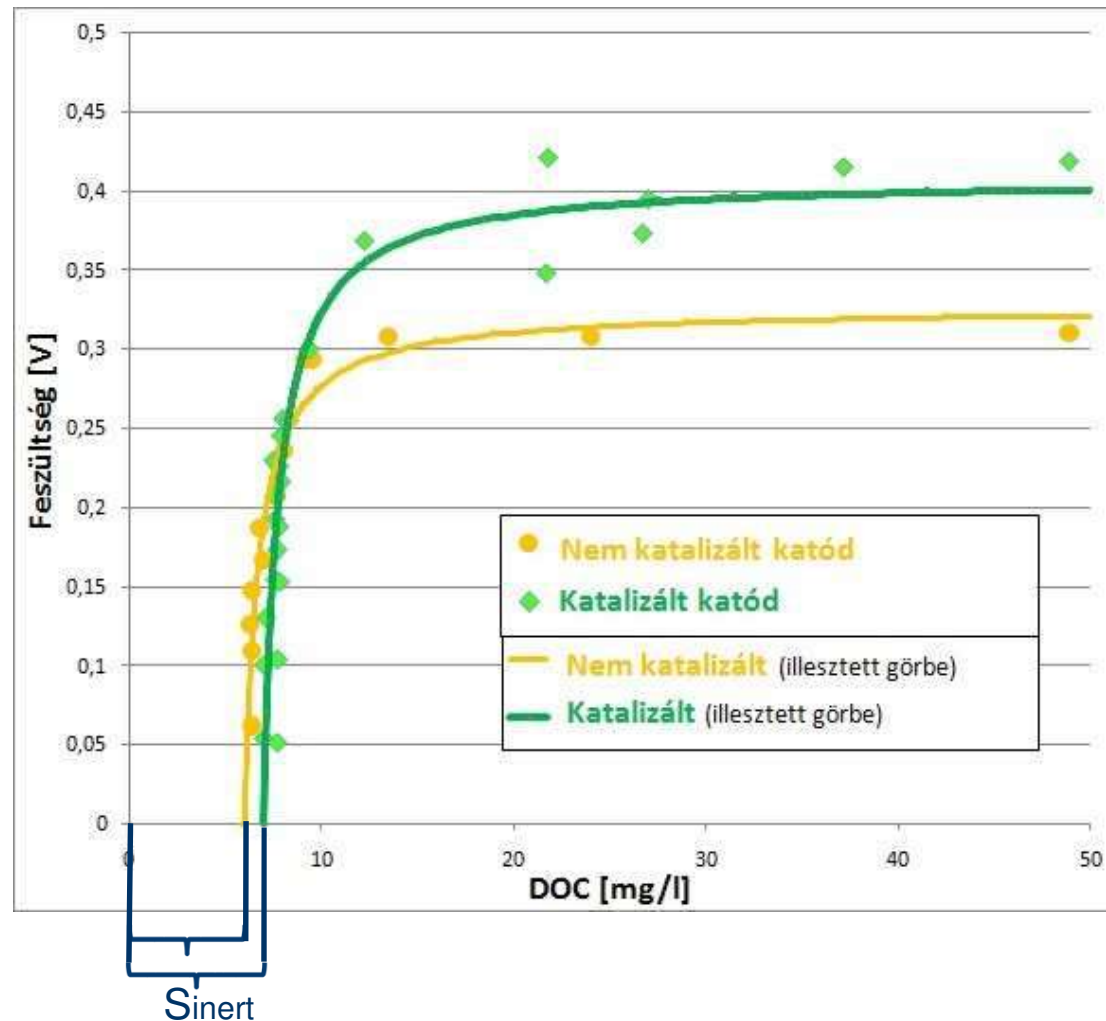


- Sinert: inert DOC, mikrobák pusztulásából.

**Nem katalizált:**  $U_{max}=0,32$  V    $K_s=0,46$  mg/l   Sinert=7,3 mg/l

**Katalizált:**         $U_{max}=0,41$  V    $K_s=0,11$  mg/l   Sinert=12,7 mg/l

# $K_s$ és $U_{max}$ megállapítása pepton felhasználásával



**Nem katalizált:**  $U_{max}=0,33$  V  $K_s=0,72$  mg/l Sinert=6,0 mg/l

**Katalizált:**  $U_{max}=0,41$  V  $K_s=0,79$  mg/l Sinert=7,0 mg/l

# A szubsztrát elimináció kinetikája

		U <sub>max</sub> (V)	K <sub>s</sub> (mg DOC/l)	Sinert (mg DOC/l)	K <sub>s</sub> +Sinert (mg DOC/l)	~K <sub>OI</sub> (mg/l) K <sub>s</sub> +Sinert	Tisztított szennyvíz K <sub>OI</sub> határérték érzékeny befogadókra
Acetát	Nem katalizált	0,32	<b>0,46</b>	7,3	7,76	25 - 30	50 mg/l
	Katalizált	0,41	<b>0,11</b>	12,7	12,81	40 - 50	
Pepton	Nem katalizált	0,33	<b>0,72</b>	6,0	6,72	20 - 25	
	Katalizált	0,41	<b>0,79</b>	7,0	7,79	25 - 30	

- A szakirodalomhoz képest az általunk tapasztalt K<sub>s</sub> érték jelentősen kisebb.
- Feltételezhető, hogy elektromos energia termelés és szervesanyag elimináció MFC-kben az eddigi elképzeléseknél alacsonyabb koncentrációk esetén is hatékony lehet.

# Coulombikus hatékonyság, fajlagos szubsztrát eltávolítási sebesség

## Coulombikus hatékonyság:

- $C_E = \frac{\text{Kinyert töltésmennyiség}}{\text{Összes töltés a szubsztrátban}} = 14-20 \%$

## Anód felületre vonatkoztatott fajlagos szubsztrát eltávolítási sebesség

- Katalizátor réteg nélküli katóddal
  - acetát szubsztráttal:  $42,8 \frac{\text{g DOC}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$
  - pepton szubsztráttal:  $48,7 \frac{\text{g DOC}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$
- Pt-katalizátor réteggel ellátott katóddal
  - acetát szubsztráttal:  $44,3 \frac{\text{g DOC}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$
  - pepton szubsztráttal:  $52,3 \frac{\text{g DOC}}{\text{m}^2 \cdot \text{h}}$

# A szennyvíz, mint energiaforrás: esettanulmány

- A három nagy budapesti szennyvíztisztító telep napi szinten átlagosan 480.000 m<sup>3</sup> szennyvizet tisztít meg.
- A szennyvíz átlagosan 650 g KOI/m<sup>3</sup> tartalmaz (Tardy et al., 2012)
- Kalorimetrikus mérések alapján 1 g KOI 14,7 kJ kémiai energiát hordoz (Shizas & Bagely, 2004)
- A szennyvíz által biztosított szervesanyag áramból elméletben kinyerhető maximális teljesítmény:

$$P = 650 \frac{\text{g COD}}{\text{m}^3} \cdot 480\,000 \frac{\text{m}^3}{\text{nap}} \cdot 14,7 \frac{\text{kJ}}{\text{g COD}} = 53,1 \text{ MW}$$

- A szervesanyag biodegradálhatósága valamint az energia kinyerés hatékonysága csökkenti ezt az értéket.

# A szennyvíz, mint energiaforrás: esettanulmány

- Feltételezett biodegradálható KOI frakció: 80% (BioWin 4.1, 2015)
- Feltételezett energianyeresi hatékonyság: 25% (Logan, 2008)
- A feltételezett paraméterek alapján számított kinyerhető energia:

$$P' = 53,1 \text{ MW} \cdot 0,8 \cdot 0,25 = 10,6 \text{ MW}$$

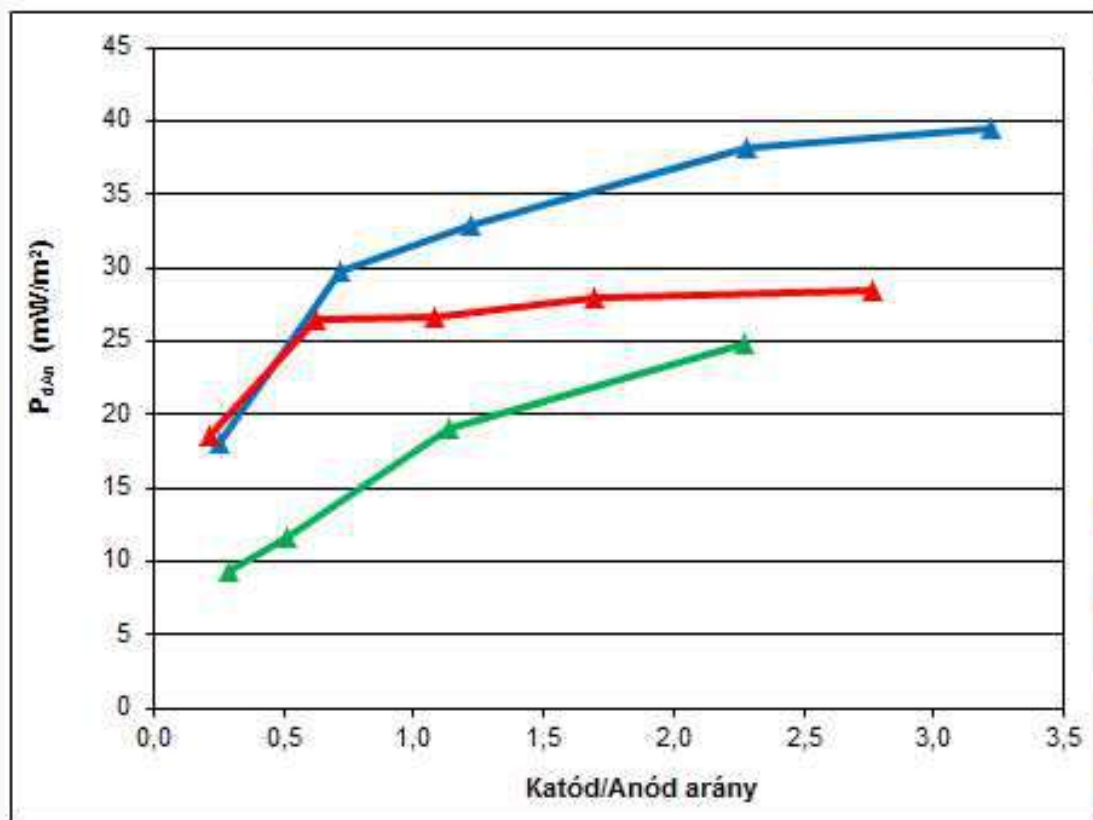
- A hulladékból előállított elektromos energia kötelező átvételi tarifája átlagosan 28,60 Ft/kWh (MEKH, 2015)

$$10,6 \text{ MW} \cdot 24 \frac{\text{h}}{\text{nap}} \cdot 365 \frac{\text{nap}}{\text{év}} \cdot 28,6 \frac{\text{Ft}}{\text{kWh}} = 2,7 \frac{\text{mrd Ft}}{\text{év}}$$

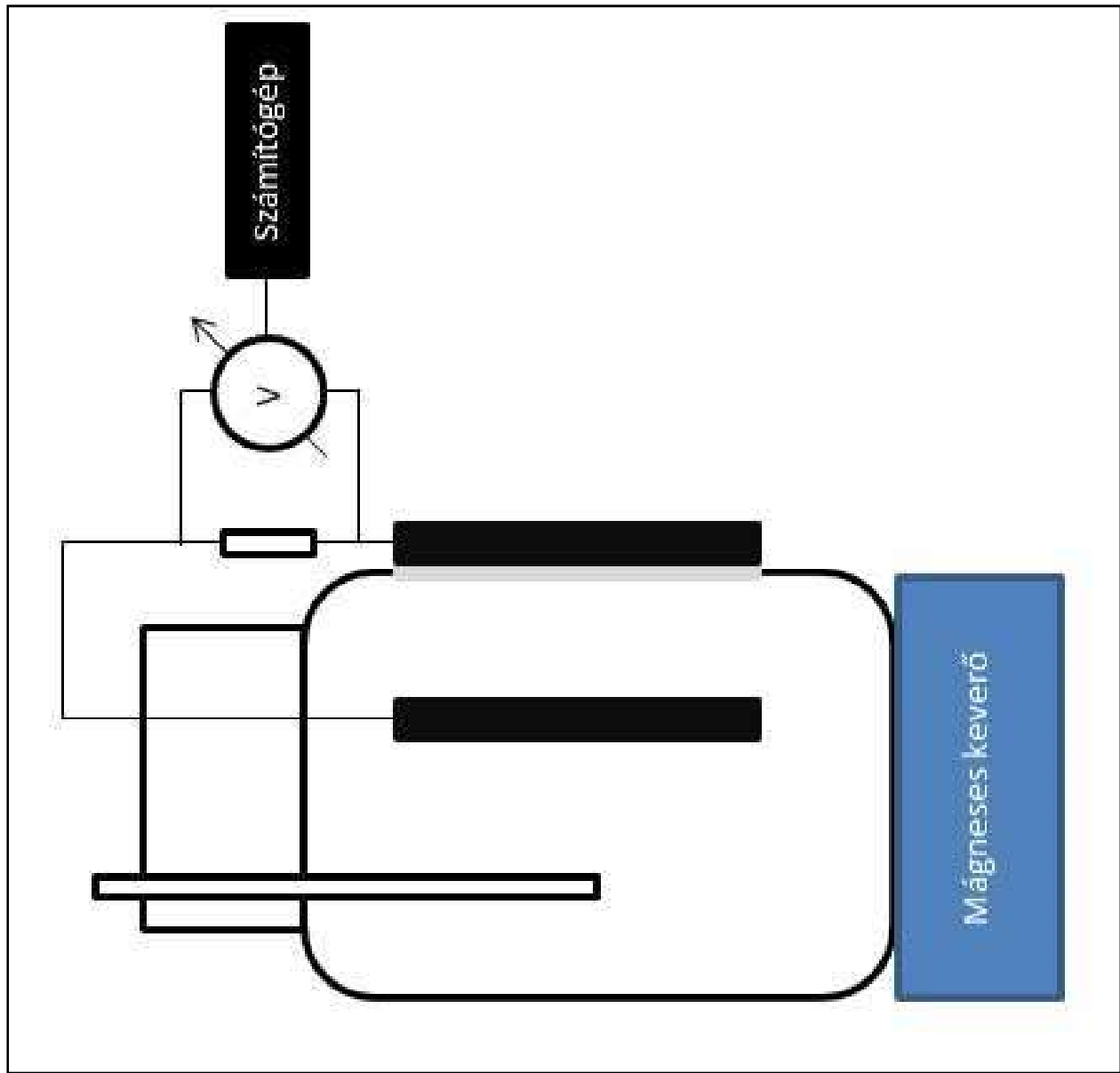
# Összefoglalás

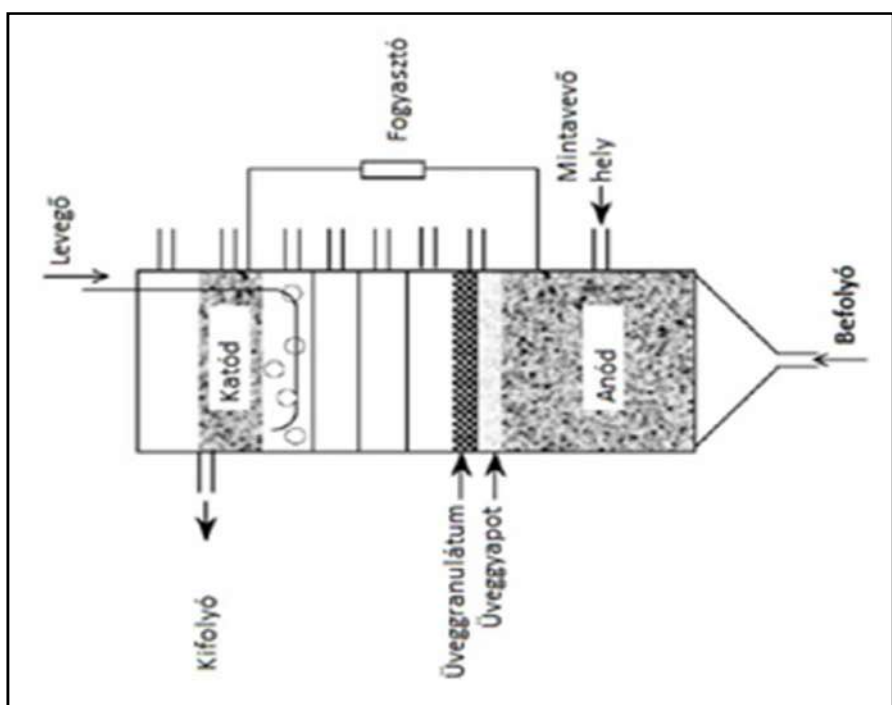
- Az energia visszanyerési technológiák fejlesztése és kidolgozása a szennyvíztisztítás gazdasági és környezeti fenntarthatóságát is jelentősen előre mozdítja.
- A mikrobiológiai üzemanyag cellában a szervesanyag elimináció kis koncentrációk mellett is hatékony, a biodegradáció kinetikailag alkalmas az elfolyó KOI határértékek teljesítésére.
- Az MFC-k akár önálló technológiában, akár a konvencionális technológiákkal kombinálva hatékony és energiatakarékos szennyezés eliminációs rendszerek alapjai lehetnek.

# A katód/anód arány és az anyagminőség hatása a cella teljesítménysűrűségére



- ~2X-es katód/anód felületarány felett grafitlap anódot és grafit-szövet katódot alkalmazva a cella teljesítménye függetlenné vált a katód/anód aránytól. → A biodegradáció a sebesség-meghatározó.





# Coulombikus hatékonyság

$$C_E = \frac{M_S \int_0^{t_b} I dt}{F b_{es} v_{an} \Delta c}$$

Ahol:

$M_S$  a szubsztrát móltömege

$I$  az áramerősség  $dt$  idő alatt

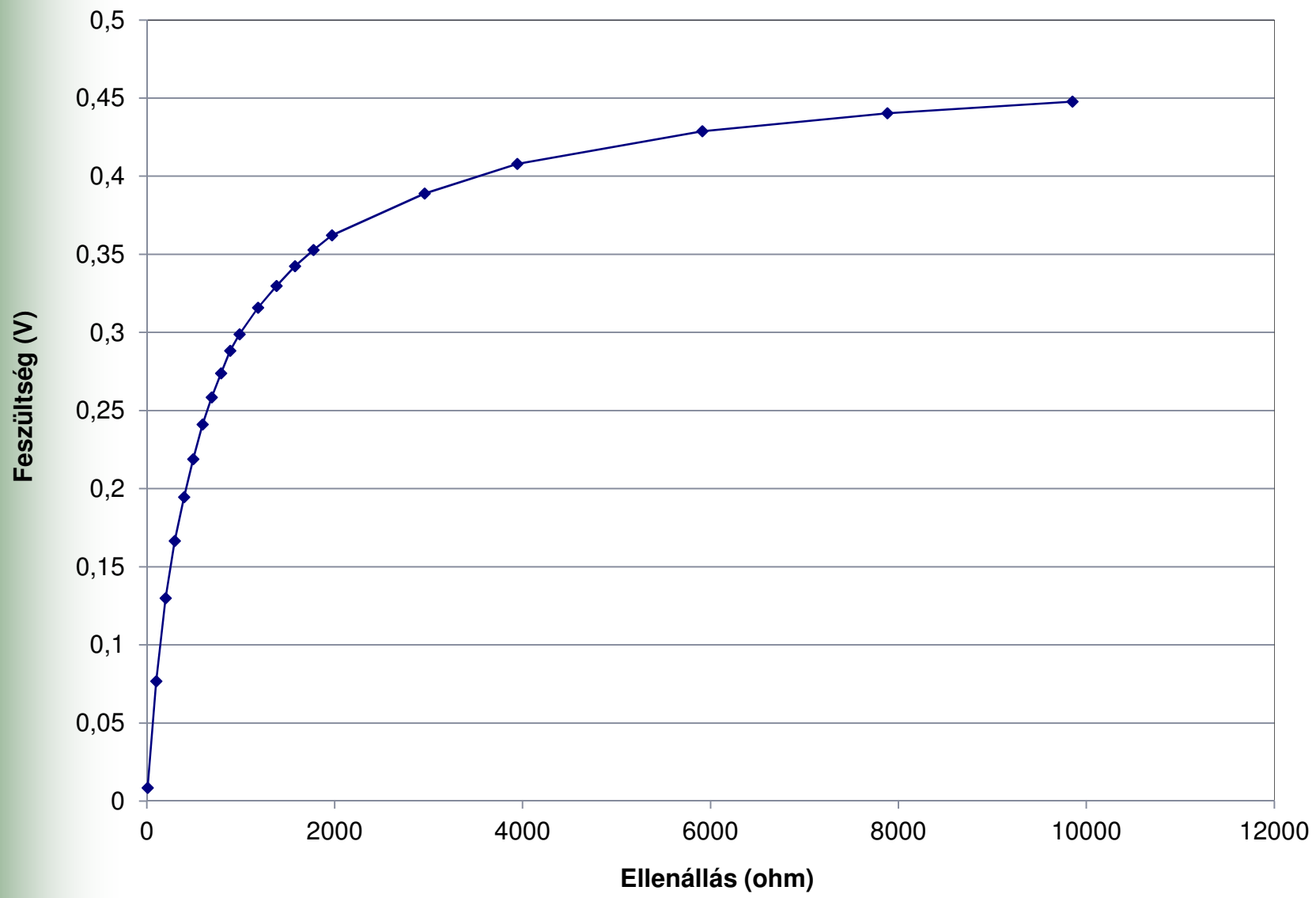
$\Delta c$  a szubsztrátkoncentráció megváltozása  $t_b$  idő alatt

$F$  a Faraday konstans

$v_{an}$  az anódtér térfogata

$b_{es}$  egy szubsztrát molekula teljes oxidációjához szükséges elektronok száma

Ebből az alkalmazott képlet úgy jön ki, hogy az oxigén tekintjük szubsztrátnak, melynek móltömege 32 g/mol, és a reakcióban 4 elektront vesz fel. Ezeket behelyettesítve megkapható a 8-as konstans.



Feszültség (V)

