



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**«Επεξεργασία Γεωργικών
παραπροϊόντων σε
Μικροβιακές Κυψελίδες
Καυσίμου (MFC) δύο
θαλάμων»**

**Διπλωματική διατριβή
Ιωάννης Βαϊόπουλος**

Επιβλέπων: καθ. Γεράσιμος Λυμπεράτος

Αθήνα, 2015

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί τον επίλογο των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και τις ευχαριστίες μου σε όσους με βοήθησαν και συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της, και πιο συγκεκριμένα:

- τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, που με βοήθησε να επιλέξω και να εργαστώ σε ένα θέμα που διεύρυνε τους ορίζοντές μου στη Χημική Μηχανική, που με βοήθησε και με στήριξε στην πειραματική διαδικασία και τη συγγραφή.
- το σύνολο του δυναμικού του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, για την καθημερινή βοήθεια και την καλή συνεργασία. Θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω την Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, τη Δήμητρα Χατζηκωνσταντίνου και την Ασημίνα Τρεμούλη, καθώς η προφορά τους τόσο στην επιστημονική κατάρτιση όσο και στη συνεχή υποστήριξη υπήρξε πολύ σημαντικός παράγοντας για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.
- την οικογένεια και τους φίλους μου εντός και εκτός Σχολής, που τόσα χρόνια με στηρίζουν και με βοηθούν.

Πίνακας περιεχομένων	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ - ABSTRACT	7
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΖΗΤΗΜΑ	9
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1.2 ΠΑΓΚΟΣΜΙΟΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΙ ΠΟΡΟΙ	9
1.2.1 ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ	9
1.2.2 ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΚΚ	13
2.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΜΚΚ (MFC)	13
2.2 ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ	14
2.3 ΕΜΜΕΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	15
2.4 ΑΜΕΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	16
2.5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΜΚΚ	17
2.6 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΜΚΚ	20
2.7 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΚΚ ΣΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ	23
3.1 ΒΙΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	23
3.2 ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ	24
3.3 ΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	25
3.4 ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΧΡΗΣΕΩΝ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΗΣ	27
3.4.1 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	27
3.4.2 ΛΥΜΑΤΑ ΑΠΟ ΖΩΑ	27
3.4.3 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΣ	28
3.4.4 ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ	28
3.4.5 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΑΠΟ ΒΟΟΕΙΔΗ	29
3.5 ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ	30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΚΚ	32
4.1 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΚΚ	32
4.2 ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ, ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΚΚ	32
4.3 ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ	33
4.3.1 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	33
4.3.2 ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ/ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΠΛΗΘΥΣΜΩΝ	34
4.3.3 ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ – ΑΝΑΛΥΤΗΣ	34
4.3.4 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΖΩΗΣ	35
4.3.5 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ	36
4.3.6 ΕΞΕΤΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΕΡΓΩΝ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ	36
4.4 ΣΥΝΕΡΓΕΙΕΣ ΤΩΝ ΜΚΚ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ	36
4.4.1 ΥΨΗΛΟΤΕΡΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΚΡΟΗΣ	37
4.4.2 ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΕΜΠΟΡΙΚΗΣ ΑΞΙΑΣ	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΤΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ	39
5.1 ΟΡΕΙΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ – ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΑΙ ΒΙΟΑΕΡΙΟ	39
5.2 ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΤΥΡΟΚΟΜΕΙΟΥ Δ. ΜΕΤΣΟΒΟΥ	40
5.3 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΥΠΑΡΧΟΥΣΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ	41
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	43
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	43
6.2 ΜΚΚ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ (Η-ΤΥΡΕ).....	43
6.3 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΜΚΚ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ	45
6.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ	47
6.4.1 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΚΑΙ ΕΝΤΑΣΗΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	47
6.4.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΙΣΧΥΟΣ	47
6.4.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ (ϵ_{cb})	48
6.4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΟΛΩΣΗΣ	48

6.4.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ	49
6.4.6 ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΚΑΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	49
6.4.7 ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ, ΧΑΟ (COD)	49
6.4.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ	54
6.4.9 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ	57
6.4.10 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cr(VI).....	58
6.4.11 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	60
6.4.12 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΑΟ (%).....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΜΚΚ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ	66
7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	66
7.2 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	66
7.3 ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ – ΑΛΑΤΟΤΗΤΑ.....	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Α΄ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	70
8.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ Α΄ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Β΄ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	77
9.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	78
9.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ	79
9.3 ΑΠΟΤΕΛΕΜΑΤΑ Β΄ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Γ΄ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ	86
10.1 ΑΠΟΤΕΛΕΜΑΤΑ Γ΄ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ	86
10.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΤΗΝ ΠΟΛΩΣΗ	88
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	93
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	95

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι Μικροβιακές Κυψελίδες Καυσίμου (MFC) είναι βιο-αντιδραστήρες στους οποίους η χημική ενέργεια που είναι δεσμευμένη στα οργανικά συστατικά μετατρέπεται σε ηλεκτρική, μέσω καταλυτικών αντιδράσεων από μικροοργανισμούς σε αναερόβιες συνθήκες. Τα βακτήρια που καλλιεργούνται στον ανοδικό θάλαμο της MKK απορροφούν ενέργεια με τη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα δότη ηλεκτρονίων, όπως η γλυκόζη ή το οξικό οξύ, σε ένα δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο, οξειδώνοντας παράλληλα το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα, με αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρονίων και πρωτονίων. Στην παρούσα εργασία, κατασκευάστηκε και λειτούργησε MKK δύο θαλάμων. Μετά τον εγκλιματισμό του συστήματος στην πρώτη πειραματική περίοδο με αναερόβια ιλύ και γλυκόζη, χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία μίγμα αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων, στη δεύτερη και τρίτη πειραματική περίοδο. Κατά τη λειτουργία της MKK μελετήθηκε η απόδοσή του με το προαναφερθέν μίγμα αποβλήτων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Ως αποδέκτες ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκαν στην πρώτη και τη δεύτερη πειραματική περίοδο το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$), ενώ στην τρίτη το οξυγόνο. Η απόδοση σε ηλεκτρικό φορτίο καταγράφηκε στο 2.1%, το μέγιστο δυναμικό στην τιμή 0.320 V και η μέγιστη απομάκρυνση COD στο 92.8%. Παράλληλα παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μίγματος είχε ως αποτέλεσμα αντίστοιχη αύξηση τόσο στον απαιτούμενο χρόνο λειτουργίας, όσο και στο μέγιστο δυναμικό του συστήματος. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας παρατηρήθηκε ανταγωνιστική ανάπτυξη μη ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων, που ενδεχομένως να μειώνουν τις αναμενόμενες αποδόσεις. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι, με περαιτέρω βελτιστοποίηση, η MKK μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας.

ABSTRACT

Microbial Fuel Cells (MFCs) are bioreactors where the chemical energy bound in organic matter is converted into electrical via catalytic reactions by microorganisms under anaerobic conditions. Bacteria grown in the anodic compartment of the MFC absorb energy by transferring electrons from an electron donor, such as glucose or acetic acid, to an electron acceptor such as oxygen, while oxidizing the available organic substrate, resulting in the production of electrons and protons. In the present study, a two-chamber MFC was constructed and operated. After the system conditioning in the first experimental period using anaerobic sludge and glucose, the feed that was used in the second and third experimental period was a mixture of animal and agricultural waste. The performance of this waste was studied in different concentrations during the operation of the MFC. In the first and second experimental periods potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) was used as an electron acceptor and oxygen was used in the third period. The yield of the electric charge was recorded at 2.1%, the maximum capacity at 0.320V and the maximum COD removal at 92.8%. Furthermore it was observed that the increase of the initial concentration of the mixture resulted in a corresponding increase in both the required operating time, and the maximum system capacity. Competitive growth of nonelectrogenic bacteria was observed during the experimental procedure, which may reduce the cell performance. The results demonstrated that, further optimization of the MFC will allow its use to treat industrial waste with a simultaneous production of energy.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΖΗΤΗΜΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ενέργεια είναι απαραίτητη για την οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη και τη βελτίωση της ποιότητας ζωής σε όλες τις χώρες του πλανήτη. Μεγάλο μέρος της παγκόσμιας ενέργειας, ωστόσο, αυτή τη στιγμή παράγεται και καταναλώνεται με τρόπους που δεν θα μπορούσαν να συνεχίσουν να είναι βιώσιμοι, αν η τεχνολογία παρέμενε σταθερή. Η ανάγκη για τον έλεγχο των ατμοσφαιρικών εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και άλλων αερίων θα πρέπει όλο και περισσότερο να βασίζεται στην αποδοτικότητα της παραγωγής, της μεταφοράς, της διανομής και της κατανάλωσης. Υπάρχει αυξανόμενη ανησυχία ότι η μακροχρόνια βιώσιμη ανάπτυξη μπορεί να τεθεί σε κίνδυνο εάν δεν ληφθούν μέτρα για την επίτευξη ισορροπίας μεταξύ των οικονομικών, περιβαλλοντικών και κοινωνικών αποτελεσμάτων και στόχων.

1.2 ΠΑΓΚΟΣΜΙΟΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΙ ΠΟΡΟΙ

1.2.1 ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

Με σκοπό τη δυνατότητα κάλυψης της μελλοντικής ζήτησης πρωτογενούς ενέργειας από το 2050 και μετά, καθίσταται απαραίτητο να είναι γνωστή η έκταση των διαθέσιμων αποθεμάτων των συμβατικών ενεργειακών πόρων, συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών καυσίμων και του ουρανίου, αλλά και των περιορισμών που τίθενται λόγω περιβαλλοντικών ζητημάτων. Αν η εκτίμηση της βρετανικής BP για τα αποθέματα πετρελαίου είναι σωστή, η παγκόσμια πετρελαϊκή παραγωγή μπορεί να έχει ήδη κορυφωθεί. Εάν, ωστόσο, χρησιμοποιηθεί το σύνολο των αποθεματικών που εκτιμάται πως υπάρχουν, η παραγωγή πετρελαίου μπορεί να αυξηθεί λίγο ακόμα πριν κορυφωθεί. Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι από τη στιγμή που κορυφωθεί η παραγωγή πετρελαίου στον κόσμο και κατόπιν αρχίσει να βαίνει μειούμενη, είτε θα πρέπει να παρέχονται εναλλακτικά καύσιμα για να καλύψουν τη διαφορά μεταξύ προσφοράς και ζήτησης, είτε το κόστος των καυσίμων θα αυξηθεί απότομα και θα δημιουργήσει μια άνευ προηγουμένου κοινωνική και οικονομική κρίση για ολόκληρο το σύστημα μεταφορών.

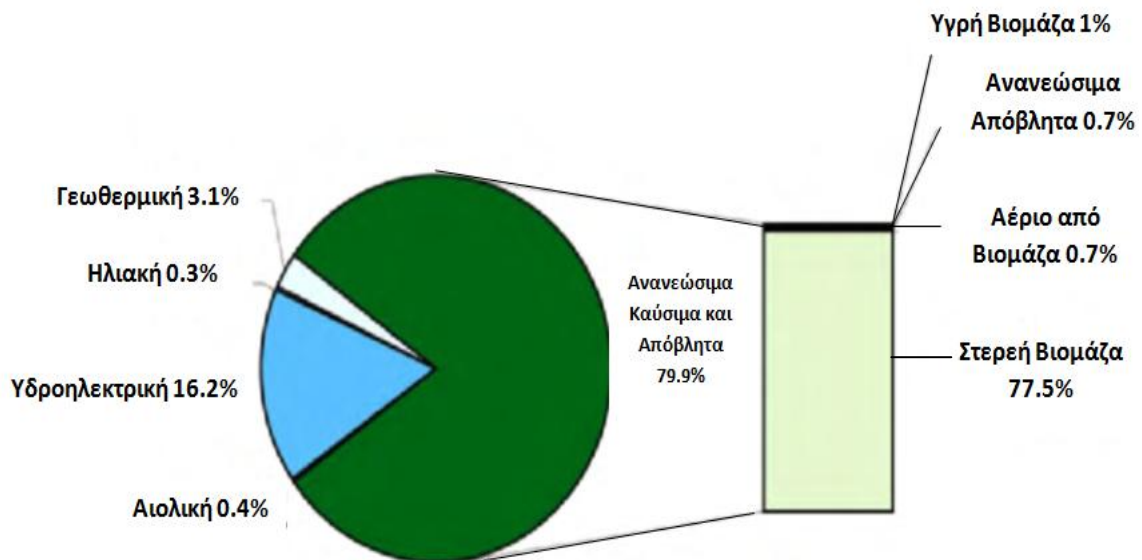
Ο γαιάνθρακας είναι το ευρύτερα διαθέσιμο ορυκτό καύσιμο για τον άνθρωπο και το πιο προβληματικό από περιβαλλοντική άποψη. Σύμφωνα με όλες τις ενδείξεις, η χρήση του γαιάνθρακα θα συνεχίσει να αυξάνεται, για την παραγωγή ενέργειας σε όλο τον κόσμο, λόγω των αναμενόμενων αυξήσεων κυρίως στην Κίνα, την Ινδία, την Αυστραλία αλλά και σε άλλες χώρες. Από περιβαλλοντική θεώρηση, αυτό δε θα μπορούσε να είναι βιώσιμο, παρά μόνο εάν προχωρήσει η “τεχνολογία καθαρού

άνθρακα” (CCT). Η CCT βασίζεται σε μια ολοκληρωμένη αεριοποίηση συνδυασμένου κύκλου (IGCC) που μετατρέπει τον άνθρακα σε αέριο, το οποίο χρησιμοποιείται σε τουρμπίνα για την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας, με το CO₂ και τους ρύπους που αφαιρούνται κατά την επεξεργασία του καυσίμου να καίγονται. Ωστόσο, κανένα από τα συστήματα δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα δεν είναι ακόμη σε εμπορική κλίμακα. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις του ΔΟΕ, αν οι υπάρχουσες ποσότητες ορυκτών καυσίμων συνεχίσουν να εξορύσσονται μέχρι το 2030 χωρίς δέσμευση και καθαρισμό του άνθρακα, 1.000 γιγατόνοι άνθρακα θα απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα. Αυτό είναι πολύ σοβαρό ζήτημα, ιδιαίτερα εφόσον οι τωρινές συνολικές αθροιστικές εκπομπές περίπου 300 γιγατόνων διοξειδίου του άνθρακα έχουν ήδη εγείρει σοβαρές ανησυχίες για την αλλαγή του παγκόσμιου κλίματος.

Υπάρχουν σοβαρές ανησυχίες σχετικά με τα πυρηνικά απόβλητα και τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις, την ασφάλεια του καυσίμου και των αποβλήτων, και τη δυνατότητα εκτροπής τους για την παραγωγή όπλων. Προς το παρόν, το ουράνιο είναι το μόνο καύσιμο που χρησιμοποιείται για την πυρηνική ενέργεια και τα ορυκτά του κοιτάσματα είναι περιορισμένα. Με βάση τα γνωστά αποθέματα ουρανίου, είναι απίθανο η πυρηνική ενέργεια να είναι σε θέση να παρέχει σημαντικό μέρος της μελλοντικής μας ενέργειας. Παρόλα αυτά, το θόριο θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιείται για πυρηνική σχάση. Ωστόσο, μέχρι σήμερα δεν έχει δημιουργηθεί εμπορική μονάδα παραγωγής πυρηνικής ενέργειας που να βασίζεται στο θόριο. Αν και οι πόροι του θορίου είναι δυνητικά σημαντικοί, η αποδοτική τους ανάκτηση είναι εξαιρετικά αμφίβολη.

1.2.2 ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αντιπροσώπευαν το 12.89% του συνόλου των πρωτογενών μορφών του παγκόσμιου ενεργειακού εφοδιασμού κατά το 2006. Ωστόσο, σχεδόν το 80% των ανανεώσιμων πηγών ενεργειακού εφοδιασμού βασίζεται στη βιομάζα. Στις αναπτυσσόμενες χώρες ως επί το πλείστον αποτελείται από την παραδοσιακή ανοιχτή καύση η οποία είναι ιδιαίτερα αναποτελεσματική. Λόγω της μη αποδοτικής χρήσης, οι πόροι βιομάζας στις σημερινές συνθήκες καλύπτουν μόνο το 20% του τι θα μπορούσαν να προσφέρουν σε περίπτωση που χρησιμοποιούνταν σε αυτούς οι σύγχρονες, πιο αποτελεσματικές διαθέσιμες τεχνολογίες. Το συνολικό μερίδιο του συνόλου των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας το 2003 ήταν περίπου 17.6%, με τη συντριπτική πλειοψηφία (90.3%) να είναι από υδροηλεκτρικούς σταθμούς όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-1.



Σχήμα 1-1: Ποσοστά των πόρων στην παγκόσμια προσφορά ανανεώσιμης ενέργειας το 2003. [1]

Η αιολική τεχνολογία έχει προοδεύσει σημαντικά κατά τις τελευταίες δύο δεκαετίες, κατά τις οποίες μειώθηκε το κόστος κεφαλαίου περίπου στα \$900/kW. Σε αυτό το επίπεδο κόστους κεφαλαίου, η αιολική ενέργεια καθίσταται ήδη οικονομική εναλλακτική σε περιοχές με αρκετά καλό αιολικό δυναμικό. Ως εκ τούτου, ο μέσος ετήσιος ρυθμός αύξησης της παγκόσμιας παραγωγικής ικανότητας αιολικής ενέργειας αυξήθηκε από 8 σε 94 GW κατά τα τελευταία 10 χρόνια. Η συνολική παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς έφθασε το επίπεδο των 94 GW το 2007. Η παγκόσμια θεωρητική συνολική δυνατότητα για παραγωγή αιολικής ενέργειας στην ξηρά είναι περίπου 55 TW με πρακτικό δυναμικό τουλάχιστον 2 TW, το οποίο αποτελεί περίπου τα δύο τρίτα του συνόλου της υπάρχουσας παγκόσμιας παραγωγικής ικανότητας. Το υπεράκτιο αιολικό δυναμικό είναι ακόμη μεγαλύτερο.

Η ποσότητα του ηλιακού φωτός που διαπερνά την ατμόσφαιρα της γης συνεχώς είναι 1.75×10^5 TW. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η μέση διαπερατότητα είναι 60% μέσα από το κάλυμμα της ατμοσφαιρικής νέφωσης, 1.05×10^5 TW φθάνουν στην επιφάνεια της Γης συνεχώς. Αν η ακτινοβολία μόνο στο 1% της επιφάνειας της γης μπορούσε να μετατραπεί σε ηλεκτρική ενέργεια με 10% αποτελεσματικότητα, θα παρείχε μια βάση πόρων 10^5 TW, ενώ οι συνολικές παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες για το 2050 προβλέπεται να είναι περίπου 25-30 TW. Η σημερινή κατάσταση των τεχνολογιών ηλιακής ενέργειας είναι τέτοια ώστε οι αποδόσεις του ενιαίου ηλιακού κυττάρου έχουν φτάσει πάνω από το 20% με συγκέντρωση φωτοβολταϊκών περίπου στο 40%, με τα ηλιακά θερμικά συστήματα να παρέχουν βελτίωση της αποτελεσματικότητας του 40-60%.

Η παγκόσμια αύξηση της παραγωγής φωτοβολταϊκών έχει κατά μέσο όρο αυξηθεί κατά 50% ετησίως κατά τα τελευταία 10 χρόνια. Η παραγωγή ηλιακής θερμικής

ενέργειας με τη χρήση ηλιακών συλλεκτών ήταν η πρώτη ηλιακή τεχνολογία, η οποία απέδειξε τις δυνατότητες παραγωγής ενέργειας. Η πρόοδος στον τομέα της ηλιακής θερμικής ενέργειας έχει σταματήσει από εκείνη τη στιγμή, λόγω της κακής πολιτικής και της έλλειψης έρευνας και ανάπτυξης. Ωστόσο, τα τελευταία 5 χρόνια παρατηρείται μια αναβίωση του ενδιαφέροντος για αυτή την επιστημονική περιοχή με ένα μεγάλο αριθμό ηλιακών θερμικών σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε όλο τον κόσμο να είναι υπό κατασκευή. Το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας από αυτούς τους σταθμούς έχει την δυνατότητα να πάει κάτω από \$ 0.05/kWh με καλές προοπτικές για τη δημιουργία μαζικής αγοράς. Ένα βασικό πλεονέκτημα της ηλιακής θερμικής ενέργειας είναι ότι η θερμική ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί αποτελεσματικά, ενώ μπορούν να χρησιμοποιούνται ως εφεδρικά ορισμένα καύσιμα όπως το φυσικό αέριο ή το βιοαέριο για να εξασφαλίζεται η συνεχής λειτουργία των επιθυμητών εγκαταστάσεων ή περιοχών.

Αν και θεωρητικά το δυναμικό της εκμεταλλεύσιμης ενέργειας από βιομάζα είναι της τάξης των 90 TW, το τεχνικό δυναμικό σε βιώσιμη βάση είναι της τάξης 8-13 TW/έτος. Το δυναμικό αυτό είναι 3 έως 4 φορές το σημερινό δυναμικό παραγωγής παγκοσμίως. Από την άλλη πλευρά, το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της βιομάζας ως πηγή ενέργειας είναι η σχετικά απλή της μετατροπή σε μεταφορικά καύσιμα. Τα βιοκαύσιμα έχουν τη δυνατότητα να αντικαταστήσουν έως και το 75% των πετρελαϊκών καυσίμων που χρησιμοποιούνται για τις μεταφορές στις ΗΠΑ σήμερα, χωρίς να απαιτείται επιπλέον ανάπτυξη των υποδομών. Τα βιοκαύσιμα, μαζί με άλλες επιλογές μεταφοράς όπως τα ηλεκτρικά οχήματα και το υδρογόνο, θα συμβάλουν στη διαφοροποίηση της βάσης των καυσίμων για τις μελλοντικές μεταφορές. Στο διάστημα από το 2000 ως το 2005 η παγκόσμια παραγωγή αιθανόλης υπερδιπλασιάστηκε, φτάνοντας τα 36 δισεκατομμύρια λίτρα.

Η παραγωγή του βιοντίζελ σχεδόν τετραπλασιάστηκε σε 3.8 δισεκατομμύρια λίτρα, παρόλο που ξεκίνησε από μια πολύ μικρότερη βάση. Το παρόν κόστος για την παραγωγή αιθανόλης κυμαίνεται από περίπου 0.25 έως περίπου 1 ευρώ ανά ισοδύναμο λίτρο βενζίνης, σε σύγκριση με την τιμή χονδρικής πώλησης της βενζίνης, η οποία είναι μεταξύ 40 και 60 λεπτών του ευρώ ανά λίτρο. Το κόστος για την παραγωγή βιοντίζελ, από την άλλη πλευρά, κυμαίνεται μεταξύ 20 έως 65 λεπτών του ευρώ ανά ισοδύναμο λίτρο ντίζελ. Μία σημαντική παράμετρος για τα βιοκαύσιμα είναι ότι δεν πρέπει το καύσιμο να παράγεται σε βάρος των τροφίμων, ενώ υπάρχουν άνθρωποι που υποφέρουν από πείνα στον κόσμο. Αυτό βέβαια δεν θα είναι ανησυχητικό εάν τα βιοκαύσιμα παράγονται από γεωργικά και αστικά στερεά απόβλητα. [1]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΚΚ

2.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΜΚΚ (ΜFC)

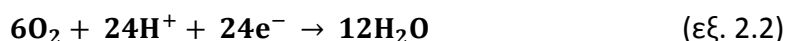
Η τεχνολογία των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου (ΜΚΚ) αποτελεί τη νεότερη προσέγγιση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα, χρησιμοποιώντας βακτήρια ως καταλύτες [2]. Η ιδέα της χρήσης των μικροβιακών κυττάρων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας γεννήθηκε στις αρχές του εικοστού αιώνα [3]. Κατόπιν, παρατηρήθηκε ότι η περιορισμένη ικανότητα των βακτηρίων περιορίζει την παραγωγή ηλεκτρισμού [4]. Μέχρι και τη δεκαετία του 1960, δε σημειώθηκαν αξιοσημείωτες εξελίξεις στην τεχνολογία, έως ότου στα μέσα της δεκαετίας, τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια συνδυάστηκαν για πρώτη φορά με την τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου για την κατασκευή των πρώτων ΜΚΚ [5–7]. Οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου επανήλθαν στο προσκήνιο στις αρχές τις δεκαετίας του 1990 [8]. Τα πειράματα που διεξάγονταν έως και τα τέλη της εικοστού αιώνα γίνονταν με τη χρήση χημικών διαμεσολαβητών (mediators) για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των κυττάρων στα εξωτερικά ηλεκτρόδια. Ωστόσο, η επανάσταση στη τεχνολογία ΜΚΚ, ήλθε το 1999 όταν ανακαλύφθηκε ότι δεν ήταν απαραίτητη η προσθήκη χημικών διαμεσολαβητών για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από τα βακτήρια στα ηλεκτρόδια [9]. Έκτοτε το ενδιαφέρον των επιστημόνων για τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα είναι μεγάλο και μέχρι σήμερα έχουν γίνει σημαντικά βήματα για την εξέλιξη της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Η ΜΚΚ είναι βιο-αντιδραστήρας στον οποίο η χημική ενέργεια που είναι δεσμευμένη στα οργανικά συστατικά μετατρέπεται σε ηλεκτρική, μέσω καταλυτικών αντιδράσεων από μικροοργανισμούς σε αναερόβιες συνθήκες [10]. Γενικότερα, τα βακτήρια απορροφούν ενέργεια με τη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα δότη ηλεκτρονίων, όπως η γλυκόζη ή το οξικό οξύ, σε ένα δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ενεργειακό κέρδος για τα βακτήρια. Σε μία ΜΚΚ, η παραπάνω διεργασία συμβαίνει από αναερόβιους μικροοργανισμούς οι οποίοι προσκολλώνται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (σχηματισμός βιοφίλμ), οξειδώνοντας το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα, με αποτέλεσμα τη παραγωγή ηλεκτρονίων και πρωτονίων [11]. Η εξίσωση 2.1 περιγράφει την αντίδραση οξείδωσης στην άνοδο στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η γλυκόζη ως υπόστρωμα [12].

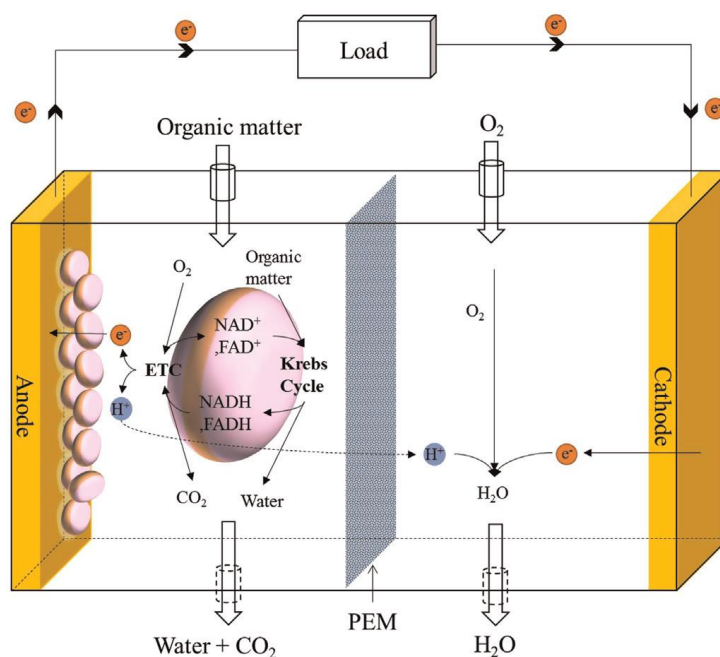


Τα βακτήρια των κυψελίδων παρουσιάζουν την αξιοσημείωτη ιδιαιτερότητα να μη μεταφέρουν απευθείας τα ηλεκτρόνια στον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων αλλά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια). Στη συνέχεια, η ροή των ηλεκτρονίων γίνεται μέσω του στερεού πλέγματος του ανοδικού ηλεκτροδίου και

του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου και ανάγεται ο τελικός αποδέκτης ηλεκτρονίων. Έτσι, η προσανατολισμένη ροή των ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα της απευθείας μετατροπής της ενέργειας των βακτηρίων σε ηλεκτρική. Επιπρόσθετα, παράλληλα με τη ροή των ηλεκτρονίων, τα παραγόμενα πρωτόνια από την οξείδωση στην άνοδο, διαχέονται μέσω του διαλύματος της ανόδου και κατά μήκος της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (ή οποιουδήποτε άλλου διαχωριστή ο οποίος εξασφαλίζει την αποφυγή βραχυκυκλώματος) στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και με το οξυγόνο (ή κάποιον άλλο δέκτη ηλεκτρονίων), παράγοντας νερό (ή κάποιο άλλο ανηγμένο προϊόν) [13]. Η αντίδραση αναγωγής στο καθοδικό ηλεκτρόδιο περιγράφεται από την εξίσωση 2.2, στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων.



Στο Σχήμα 2-1 απεικονίζεται το σχηματικό διάγραμμα μίας τυπικής ΜΚΚ δύο θαλάμων στην οποία χρησιμοποιείται το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. [33]



Σχήμα 2-1: Σχηματικό διάγραμμα μίας τυπικής ΜΚΚ δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. [14]

2.2 ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ

Η ροή των ηλεκτρονίων αποτελεί αναπόσπαστη διεργασία του μικροβιακού μεταβολισμού. Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω των βακτηρίων από ένα δότη ηλεκτρονίων (χαμηλότερο δυναμικό) σε ένα αποδέκτη ηλεκτρονίων (υψηλότερο δυναμικό). Ανάλογα με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων διακρίνονται δύο μεταβολικές

οδοί, η αναπνοή και η ζύμωση. Κατά την αναπνοή (respiration) χρησιμοποιούνται εξωτερικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (μόρια που δεν προέρχονται από το υπόστρωμα), ενώ κατά τη ζύμωση (fermentation) χρησιμοποιούνται εσωτερικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (παράγωγα προερχόμενα από το οργανικό υπόστρωμα). Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί που ακολουθούν αναπνευστικό μεταβολισμό χρησιμοποιούν ως αποδέκτη ηλεκτρονίων το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και χαρακτηρίζονται ως αερόβιοι, ενώ αντίστοιχα τα βακτήρια που ακολουθούν ζυμωτικό μεταβολισμό δε χρησιμοποιούν οξυγόνο στις αντιδράσεις μεταβολισμού και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως αναερόβια[15] Υπαρχει όμως περίπτωση το ρόλο του τελικού αποδέκτη να έχουν τα νιτρικά ιόντα, οπότε πρόκειται για ανοξική αναπνοή.

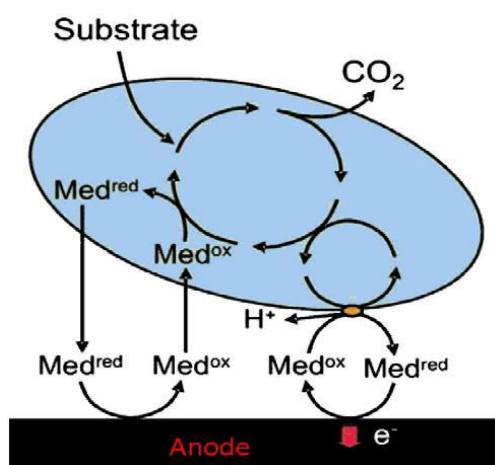
Τα βακτήρια στα πλαίσια των δυνατοτήτων τους, προσπαθούν να μεγιστοποιήσουν την ενέργεια που θα κερδίσουν, επιλέγοντας το διαθέσιμο αποδέκτη ηλεκτρονίων με το μέγιστο δυναμικό. Ωστόσο, οι διαλυτοί αποδέκτες ηλεκτρονίων ενδέχεται να εξαντληθούν στο μικροβιακό περιβάλλον. Στην περίπτωση αυτή τα βακτήρια μπορούν να επιλέξουν τη μεταβολική οδό της ζύμωσης, ή να χρησιμοποιήσουν μη διαλυτούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Στην τελευταία περίπτωση, οι μικροοργανισμοί μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια έξω από το κύτταρο προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (extracellular electron transfer, EET). Ειδικότερα, στις MKK, η άνοδος λειτουργεί ως ο αδιάλυτος αποδέκτης ηλεκτρονίων [16]. Η διεργασία EET μπορεί να διεξαχθεί μέσα από αρκετούς μηχανισμούς οι οποίοι ωστόσο μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: την έμμεση και την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων [16,17]. Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται οι τρόποι εξωκυτταρικής μεταφοράς των ηλεκτρονίων. [33]

2.3 ΕΜΜΕΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Κατά την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων παρεμβάλλεται πάντα ένα οργανικό ή ανόργανο διαλυτό μόριο, γνωστό ως διαμεσολαβητής, το οποίο είτε ανάγεται είτε οξειδώνεται στο κύτταρο και ακολούθως διαχέεται προς τον αδιάλυτο αποδέκτη ή δότη ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Η έμμεση μεταφορά μπορεί να πραγματοποιείται με τη βοήθεια διαλυτών διαμεσολαβητών, οι οποίοι μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια με τα μόριά τους από το ένζυμο οξειδοαναγωγής στο ηλεκτρόδιο [11]. Οι χημικοί διαμεσολαβητές μπορούν να είναι είτε εξωτερικοί, είτε να παράγονται από το ίδιο το κύτταρο (ενδογενείς διαμεσολαβητές). Μερικά παραδείγματα εξωτερικών διαμεσολαβητών είναι τα ουδέτερο ερυθρό, ανθρακινόνη-2-6 δισουλφονική (AQDS), θειονίνη, σιδηροκυανιούχο κάλιο, βιολετί, πορτοκαλί και κόκκινο του μεθυλίου και το μπλε του μεθυλίου [18–24]. Ωστόσο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ενδογενείς διαλυτοί διαμεσολαβητές, οι οποίοι εκκρίνονται από

τα ίδια τα βακτήρια και μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης, ανάμεσα στα κύτταρα και την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Μερικοί από τους ενδογενείς διαμεσολαβητές που έχουν βρεθεί ότι παράγονται από τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια είναι οι φεναζίνες, κινόνες (π.χ. 2-άμινο-3 κάρβοξυ-1,4-ναφθοκινόνη, 1,2-διυδροναφθαλίνιο και 2,6-δι-τερτ-βουτυλ-π-βενζοκινόνη, ριβοφλαβίνη (RF), θειικά/θειούχα ιόντα [19,25,26]. Ενδογενείς διαμεσολαβητές μπορούν να εκκριθούν από βακτήρια όπως τα *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*), *Lactococcus lactis*, *K. Pneumoniae* και *Pseudomonas alcaliphila* (*P. alcaliphila*) [27,28].

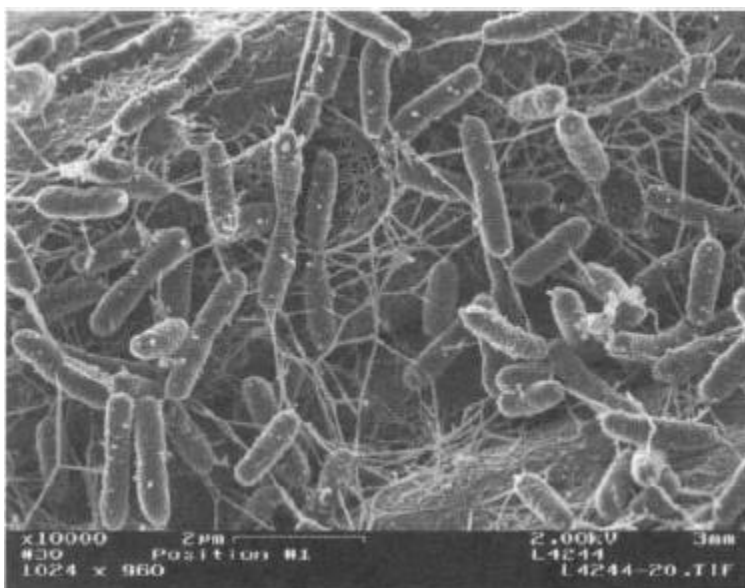
Τέλος, ένας ακόμα τρόπος έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι η επαφή του βακτηρίου με το ηλεκτρόδιο χρησιμοποιώντας κάποιο ακινητοποιημένο ένζυμο οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του κυτταρικού τοιχώματος [11,27] (Σχήμα 2-2). [33]



Σχήμα 2-2: Σχηματική αναπαράσταση της έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων (MET) μέσω είτε εξωτερικών είτε ενδογενών διαμεσολαβητών. Οι διαλυτοί διαμεσολαβητές μεταφέρονται μέσω των βακτηρίων προς αναγωγή ή η αναγωγή διεξάγεται στην επιφάνεια των βακτηρίων με τη βοήθεια συμπλόκων στην επιφάνεια της μεμβράνης. [29]

2.4 ΑΜΕΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς στο ηλεκτρόδιο, λαμβάνει χώρα με τη συμμετοχή ενζύμων τα οποία είναι δεσμευμένα στην κυτταρική μεμβράνη (π.χ. κυτοχρώματα) ή μέσω αγώγιμων τριχοειδών διόδων (nanowires) τα οποία μπορεί να δημιουργηθούν από κάποια ανοδόφιλα είδη [30]. Στο Σχήμα 2-3 απεικονίζονται οι αγώγιμες δίοδοι οι οποίες παρήχθησαν από τα βακτήρια *Shewanella oneidensis* MR-1 στην επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου. Η εικόνα λήφθηκε με σαρωτικό μικροσκόπιο σήραγγας (scanning tunneling microscope, STM).



Σχήμα 2-3: Απεικόνιση των βακτηρίων *Shewanella oneidensis* MR-1 και των αγώγιμων διόδων που παρήγαγαν για την άμεση μεταφορά των ηλεκτρονίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. [2]

Η παρουσία των αγώγιμων διόδων δεν αποκλείει τη δυνατότητα των βακτηρίων να μεταφέρουν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του κυττάρου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο χωρίς την παρουσία των αγώγιμων μονοπατιών. Στο Σχήμα 2-3 διακρίνονται προεξοχές στην επιφάνεια των βακτηρίων οι οποίες δεν είναι αγώγιμες δίοδοι αλλά αγώγιμα σημεία επαφής μεταξύ του βακτηρίου και του ηλεκτροδίου [2, 33].

2.5 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΜΚΚ

Προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από τις ΜΚΚ πρέπει η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κυψελίδα να ευνοείται θερμοδυναμικά. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αποτελεί ένα μέτρο για το μέγιστο έργο που μπορεί να ληφθεί από την αντίδραση και μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης 2.3 [31].

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln (\Pi) \quad (\text{εξ. 2.3})$$

όπου ΔG_r και ΔG_r^0 η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ([=] J), για τις εκάστοτε συνθήκες και τις πρότυπες συνθήκες (298.15 K, 1 bar, 1 M συγκέντρωση για όλα τα είδη), αντίστοιχα, R η παγκόσμια σταθερά αερίων ([=] $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) και T η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας ([=] T), το Π (αδιάστατο) εκφράζει το λόγο των ενεργοτήτων των προϊόντων ως προς τα αντιδρώντα, υψωμένων στους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές της αντίδρασης (εξίσωση 2.4).

$$\Pi = \frac{[\text{προϊόντα}]^p}{[\text{αντιδρώντα}]^r} \quad (\text{εξ. 2.4})$$

Ωστόσο, στις MKK είναι βολικότερο η αξιολόγηση της αντίδρασης να διεξάγεται μέσω της συνολικής ηλεκτρεγερτικής δύναμης της κυψελίδας (HEΔ), $E_{HEΔ}$ ([=] V), η οποία ορίζεται ως η διαφορά δυναμικού μεταξύ της καθόδου και της ανόδου. Έτσι λοιπόν, το έργο W ([=] J) που μπορεί να παραχθεί από την κυψελίδα σχετίζεται με την $E_{HEΔ}$, μέσω της εξίσωσης 2.5:

$$W = E_{HEΔ} Q = -\Delta G_r \quad (\text{εξ. 2.5})$$

όπου Q ([=] Coulombs) είναι το φορτίο που μεταφέρεται στην αντίδραση και εκφράζεται μέσω της εξίσωσης 2.6.

$$Q = nF \quad (\text{εξ. 2.6})$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση και η σταθερά Faraday ([=] Coulombs·mol⁻¹). Συνδυάζοντας την εξίσωση 2.5 με την εξίσωση 2.6 προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$E_{HEΔ} = \frac{-\Delta G_r}{nF} \quad (\text{εξ. 2.7})$$

Για πρότυπες συνθήκες ($\Pi = 1$), προκύπτει το πρότυπο (ή κανονικό) ηλεκτροχημικό δυναμικό της αντίδρασης $E^{\circ}_{HEΔ}$ ([=] V):

$$E^{\circ}_{HEΔ} = \frac{-\Delta G_r^{\circ}}{nF} \quad (\text{εξ. 2.8})$$

Συνεπώς, με τη χρήση των παραπάνω εξισώσεων μπορεί να εκφραστεί η συνολική αντίδραση με όρους δυναμικού γνωστή ως εξίσωση Nernst (εξίσωση 2.9):

$$E_{HEΔ} = E^{\circ}_{HEΔ} - \frac{RT}{nF} \ln (\Pi) \quad (\text{εξ. 2.9})$$

Η εξίσωση Nernst παρέχει ένα ανώτερο όριο στο δυναμικό της κυψελίδας, το οποίο πρακτικά είναι αρκετά μικρότερο του θεωρητικά προβλεπόμενου, εξαιτίας των ηλεκτροχημικών απωλειών.

Κανονικά ή πρότυπα δυναμικά

Σύμφωνα με την International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είτε στο ανοδικό είτε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, εκφράζονται ως αντιδράσεις αναγωγής ιόντων, ενώ ορίζονται ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) ή το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE), είναι εκείνο για το

οποίο, σε πρότυπες συνθήκες (298.15 K, $p_{H_2} = 1$ bar, $[H^+] = 1$ M) η τιμή του δυναμικού του είναι ίση με το μηδέν.

Για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής του δυναμικού της ανόδου, εφαρμόζεται η εξίσωση Nernst, στις συνθήκες που διεξάγεται η αντίδραση και με τις ενεργότητες των ειδών ίσες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους.

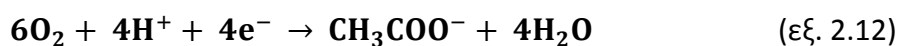
Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα υπολογισμού του θεωρητικού δυναμικού της κυψελίδας όταν χρησιμοποιείται το οξικό οξύ ως υπόστρωμα και το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, η εξίσωση Nernst υπολογίζεται για την ημιαντίδραση του οξικού οξέος το οποίο οξειδώνεται από τα βακτήρια στην άνοδο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Έτσι λοιπόν, η εξίσωση Nernst έχει ως εξής:

$$E_{αν} = E_{αν}^0 - \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-]^2 [H^+]^9} \right) \quad (\text{εξ. 2.11})$$

Αντίστοιχα, η εξίσωση Nernst για τον υπολογισμό του θεωρητικού δυναμικού της καθόδου, στηρίζεται στην ημιαντίδραση του οξυγόνου:



και εκφράζεται ως:

$$E_{καθ} = E_{καθ}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{1}{p_{O_2} [H^+]^4} \right) \quad (\text{εξ. 2.13})$$

Έτσι, το θεωρητικό δυναμικό της κυψελίδας υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E_{HEΔ} = E_{καθ} - E_{αν} \quad (\text{εξ. 2.14})$$

Στον Πίνακα 2-1 παρουσιάζονται τα πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα. [33]

Πίνακας 2-1: Πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα. [32]

Ηλεκτροδιακή αντίδραση ανόδου	$E_{\text{HEΔ}}^0$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	0.014
$\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	0.187
Ηλεκτροδιακή αντίδραση καθόδου	$E_{\text{HEΔ}}^0$
$6\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.361
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.330
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68

2.6 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΜΚΚ

Η ισχύς που παράγεται στις μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου εξαρτάται τόσο από βιολογικές όσο και από ηλεκτροχημικές διεργασίες.

Συντελεστής μετατροπής υποστρώματος

Εξαρτάται από την ποσότητα των βακτηριακών κυττάρων, τα φαινόμενα ανάμειξης και μεταφοράς μάζας στον αντιδραστήρα, τη βακτηριακή κινητική (μ_{max} , ο μέγιστος ειδικός ρυθμός αύξησης των βακτηρίων, και K_s , η βακτηριακή σταθερά συγγένειας για το υπόστρωμα), το οργανικό φορτίο της βιομάζας (g υποστρώματος ανά g βιομάζας ανά ημέρα), την αποδοτικότητα της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και το δυναμικό στη ΜΚΚ.

Υπερδυναμικά στην άνοδο

Σε γενικές γραμμές, όταν μετράται το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCP) της ΜΚΚ, προκύπτει σε τιμές της τάξης των 750 mV με καταγεγραμμένο ανώτατο όριο 798 mV. Παράμετροι που επηρεάζουν τα υπερδυναμικά είναι η επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου, το δυναμικό του ηλεκτροδίου, η κινητική, ο μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων και το ρεύμα στη ΜΚΚ.

Υπερδυναμικά στην κάθοδο

Παρόμοια με τις απώλειες που παρατηρούνται στην άνοδο, η κάθοδος παρουσιάζει σημαντικές πιθανές απώλειες. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί αυτό, αρκετοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει το εξακυανούχο σιδηρούχο. Ωστόσο, ο εξακυανούχος σίδηρος δεν επανοξειδώνεται ολικά από το οξυγόνο στον αέρα, και πρέπει να θεωρηθεί ως δέκτης ηλεκτρονίων παρά ως διαμεσολαβητής. Για να είναι βιώσιμες, οι κάθοδοι των ΜΚΚ κατά προτιμώνται να είναι αερόβιες (open-air).

Η απόδοση της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

Στις περισσότερες μελέτες ΜΚΚ μέχρι στιγμής έχουν εφαρμοστεί μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων Nafion (PEM). Ωστόσο, οι μεμβράνες Nafion είναι ευαίσθητες στη (βιο)ρύπανση. Το καλύτερο αποτέλεσμα καταγράφηκε χρησιμοποιώντας μια μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων Ultrex. Έχει επίσης αναφερθεί η παράλειψη της μεμβράνης και η χρησιμοποίηση πιεσμένου χαρτιού άνθρακα ως διαχωριστή. Ωστόσο, αν και αυτή η παράλειψη μειώνει σημαντικά την εσωτερική αντίσταση της ΜΚΚ, αυτό το είδος διαχωρισμού προκαλεί ανάπτυξη μικροοργανισμών στην κάθοδο λόγω των συστατικών στοιχείων του αναλύτη και επιτρέπει τη δηλητηρίαση του καταλύτη καθόδου.

Η εσωτερική αντίσταση της ΜΚΚ

Εξαρτάται τόσο από την αντοχή του ηλεκτρολύτη μεταξύ των ηλεκτροδίων όσο και από την αντίσταση της μεμβράνης. Για βέλτιστη λειτουργία, η άνοδος και η κάθοδος πρέπει να είναι όσο πιο κοντά είναι εφικτό. Επίσης, η μετανάστευση πρωτονίων επηρεάζει σημαντικά τις απώλειες που σχετίζονται με την αντίσταση: με επαρκή ανάδευση μπορούν να ελαχιστοποιηθούν οι απώλειες αυτές. [34]

2.7 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Η βιολογική βελτιστοποίηση συνεπάγεται την επιλογή των κατάλληλων βακτηριακών κοινοπραξιών και της βακτηριακής προσαρμογής στις βελτιστοποιημένες συνθήκες του αντιδραστήρα. Αν και η επιλογή της βακτηριακής καλλιέργειας θα καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό του εμπλουτισμού, δεν καθορίζει το δομικό αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας. Χρησιμοποιώντας ένα μικτό αναερόβιο-αερόβιο εμβόλιο ιλύος και γλυκόζη ως τροφοδοσία, παρατηρήθηκε έως και επτά φορές αύξηση του ρυθμού μετατροπής του βακτηριακού υποστρώματος προς ηλεκτρική ενέργεια μετά από τρεις μήνες μικροβιακής προσαρμογής και επιλογής. Πολύ μεγαλύτερες αυξήσεις σημειώθηκαν όταν ήταν διαθέσιμες μεγαλύτερες επιφάνειες στο ηλεκτρόδιο της ανόδου για βακτηριακή ανάπτυξη.

Τα συστήματα διαλείποντος έργου επιτρέπουν τη συγκέντρωση των μικροοργανισμών που μπορούν να παράγουν διαλυτούς διαμεσολαβητές οξειδοαναγωγής. Στα συστήματα συνεχούς λειτουργίας μπορούν να επιλεγούν τα είδη που σχηματίζουν βιοφίλμ, τα οποία μπορούν είτε να χρησιμοποιήσουν το ηλεκτρόδιο άμεσα με την ανάπτυξή τους πάνω σ 'αυτό, είτε να μεταφέρουν ηλεκτρόνια διαμέσου της μήτρας του βιοφίλμ.

Η τεχνολογική βελτιστοποίηση μπορεί να επιτευχθεί μέσω της προσθήκης διαλυτών οξειδοαναγωγικών διαμεσολαβητών στην άνοδο σε συστήματα διαλείποντος έργου: οι οξειδοαναγωγικοί διαμεσολαβητές έχουν προστεθεί στις ΜΚΚ και σταθερά βελτιώνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων. Η επιλογή αυτών των διαμεσολαβητών είναι μέχρι στιγμής εμπειρική, και γενικά η προσθήκη ενός διαμεσολαβητή χαμηλού δυναμικού, της τάξης των 300 mV ή και λιγότερο, εκτιμάται ως θετική. Πρέπει να επιλέγονται οξειδοαναγωγικοί διαμεσολαβητές, με δυναμικό που να επιτρέπει στα βακτήρια να έχουν ένα επαρκώς υψηλό ποσοστό κύκλου εργασιών σε σχέση με το ηλεκτρόδιο, λαμβάνοντας υπόψη αν ο στόχος είναι η υψηλή κουλομπική ή η υψηλή ενεργειακή επάρκεια.

Αρκετοί ερευνητές έχουν αναπτύξει βελτιωμένα υλικά ανόδου, με τον εμποτισμό τους με χημικούς καταλύτες. Ορισμένοι ερευνητές χρησιμοποιούν ηλεκτρόδια καολίνης τροποποιημένου μαγγανίου, δίνοντας ισχύ στην έξοδο έως και 788 mW/m². Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας της ανόδου θα επιτρέψει χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος (το οποίο με τη σειρά του μειώνει το υπερδυναμικό ενεργοποίησης) και μεγαλύτερη επιφάνεια βιοφίλμ. Ωστόσο, υπάρχει ένα διακριτό όριο σε αυτό, διότι οι μικροί πόροι μπορούν να φραγούν γρήγορα από βακτήρια. Η μείωση των υπερδυναμικών ενεργοποίησης και της εσωτερικής αντίστασης θα επηρεάσει εντονότερα την παραγόμενη ισχύ. [34]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΚΚ ΣΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

3.1 ΒΙΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα (BES) είναι μια μεγάλη ομάδα από βιολογικώς καταλυόμενα ηλεκτροχημικά συστήματα με διαφορετικές λειτουργίες, με στόχο την εξοικονόμηση ενέργειας και την αφαίρεση του υποστρώματος (ρύπου). Οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου (MFC) είναι μία μορφή BES που μπορεί να μετατρέψει άμεσα τη χημική ενέργεια ενός οργανικού υποστρώματος σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω μιας αλληλουχίας οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Ο μικροβιακός μεταβολισμός συνδέεται με τις συνθήκες ανταλλαγής ηλεκτρονίων μέσω της τεχνητής εισαγωγής ηλεκτροδίων (ανόδου και καθόδου), που προκαλεί την ανάπτυξη διαφοράς δυναμικού (ΔV) η οποία έχει το ρόλο της κινητήριας δύναμης για την βιοηλεκτροχημική δραστηριότητα. Οι ΜΚΚ μπορούν να χρησιμοποιήσουν ένα ευρύ φάσμα διαλυτών ή διαλυμένων συμπλόκων από οργανικά απόβλητα/λύματα και ανανεώσιμη βιομάζα ως υπόστρωμα, που προσφέρουν διπλά οφέλη: α) για την παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στη μορφή της ηλεκτρικής ενέργειας με β) ταυτόχρονο καθαρισμό των αποβλήτων, με τη συνολική διαδικασία να καθίσταται φιλική προς το περιβάλλον.

Τα μικροβιακά είδη συνήθως εκτελούν τον μεταβολισμό τους στα συστήματα BES, υποβαθμίζοντας τα διαθέσιμα υποστρώματα, προκειμένου να παραχθούν ηλεκτρόνια και πρωτόνια, τα οποία μεταφέρονται από μία σειρά φορέων σε ένα τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων, που παράγει πρωτονιακή κινητήρια δύναμη, η οποία επιτρέπει την παραγωγή φωσφορικών δεσμών πλούσιων σε ενέργεια. Αυτή η ενέργεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη και τη μεταβολική δραστηριότητα των μικροβίων. Η λειτουργία των συστημάτων BES βασίζεται στην αξιοποίηση των ηλεκτρονίων που παράγονται μέσω των ηλεκτροδίων. Η δυναμικότητα των BES έχει αυξηθεί εκθετικά κατά τα τελευταία χρόνια. Οι πυκνότητες ρεύματος που λαμβάνονται από BES εργαστηριακής κλίμακας έχει ήδη φτάσει σε τιμές που υπόσχονται πολλά για μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές. Έχει διερευνηθεί μια μεγάλη ποικιλία υποστρωμάτων για τροφοδοσία σε συστήματα BES. Από αυτά, τα υπολείμματα τροφίμων και αγροτικών χρήσεων είναι ιδιαίτερα ενδιαφέροντα, λόγω της αφθονίας τους και της υψηλής ποσότητας οργανικού περιεχομένου που είναι άμεσα διαθέσιμη για να χρησιμοποιηθεί από τα βακτήρια στις ΜΚΚ.

Τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα έχουν εξελιχθεί ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία σε τομείς όπως η επεξεργασία λυμάτων, οι αισθητήρες εξ αποστάσεως, η παραγωγή υλικών προστιθέμενης αξίας μέσω ηλεκτροσυνθετικών ή ηλεκτροχημικών μεθόδων και η μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μικροβίων και στερεής επιφάνειας δοτών/δεκτών ηλεκτρονίων (π.χ. μικρορροϊκές μικροβιακές

κυψελίδες καυσίμου (MFC)). Η άμεση μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική στα συστήματα BES είναι ανώτερη από τις υπάρχουσες τεχνολογίες, από την άποψη της ενέργειας που ανακτάται από οργανικά υποστρώματα. Το βιοφίλμ που σχηματίζεται στο ηλεκτρόδιο παίζει τον πρωταρχικό ρόλο στην βιοαποικοδόμηση, στην παραγωγή ρεύματος και στη βιοσύνθεση.

Αυτό λαμβάνει χώρα με την κατάλυση της ηλεκτροχημικής οξειδωσης και αναγωγής στην άνοδο και την κάθοδο, αντιστοίχως, μέσω των βιοκαταλυτών που αναπτύσσονται στα ηλεκτρόδια. Τα παραγόμενα βακτήρια ονομάζονται εξωηλεκτροκυτταρικά λόγω των ικανοτήτων τους, άμεσα ή έμμεσα να μεταφέρουν ηλεκτρόνια εξωκυτταρικά στο ηλεκτρόδιο, γεγονός που θα μπορούσε να συνδυαστεί με τη συντήρηση ενέργειας προκειμένου να βοηθηθεί η ανάπτυξή τους μέσω της αναπνοής του ηλεκτροδίου. [35]

3.2 ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ

Διαφορετικοί τύποι υγρών αποβλήτων, δηλαδή οικιακά, αγροτικά και βιομηχανικά, περιέχουν διαφορετικά είδη οργανικών συστατικών που πρέπει να αφαιρεθούν πριν την απόθεσή τους στο περιβάλλον. Κανονικά, αυτές οι οργανικές προσμείξεις αντιμετωπίζονται με διαφορετικές φυσικο-χημικές ή βιολογικές (αερόβιες ή αναερόβιες) διαδικασίες, που απαιτούν μεγάλες παροχές ενέργειας. Η αναερόβια χώνευση είναι μία από τις πιο αποδοτικές εμπορικές διεργασίες, καθώς έχει τη δυνατότητα να ανακτήσει αυτή την ενέργεια από τα λύματα. Τα λύματα εξετάζονται πλέον προοδευτικά ως πηγές ανανεώσιμης ενέργειας για την παραγωγή βιοκαυσίμων, ηλεκτρικής ενέργειας και χημικών προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Οι πρόσφατες εξελίξεις στη βιοτεχνολογική έρευνα έχουν δείξει κάποιες αλλαγές στο πρότυπο προσέγγισης της επεξεργασίας λυμάτων και ως αποτέλεσμα, η αξιοποίηση των αποβλήτων έρχεται στο προσκήνιο. Μία μορφή αξιοποίησης είναι η τεχνολογία των ΜΚΚ, η οποία έχει αναπτυχθεί ως μια εν δυνάμει υποσχόμενη τεχνολογία για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και την παραγωγή ενέργειας. Οι ΜΚΚ είναι καινοτόμοι βιοαντιδραστήρες που χρησιμοποιούν ηλεκτρογενή βιοφίλμ για την παραγωγή ενέργειας. Τυπικά περιλαμβάνουν δύο διαμερίσματα, ένα αναερόβιο διαμέρισμα ανόδου και ένα αερόβιο διαμέρισμα καθόδου, που χωρίζονται από μια μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων. Η παρουσία των διπλών ηλεκτροδίων, και του ηλεκτρικού καλωδίου στις ΜΚΚ, τα καθιστούν παρόμοια με άλλες μπαταρίες ή κυψέλες καυσίμου, μα ταυτόχρονα ανόμοια, καθώς χρησιμοποιείται οργανική ύλη ως υπόστρωμα στο θάλαμο ανόδου προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρισμός. Η οξείδωση του υποστρώματος που καταλύεται από μικροοργανισμούς λαμβάνει χώρα στην άνοδο, δημιουργώντας αναγωγικά ισοδύναμα (πρωτόνια και ηλεκτρόνια), ενώ η αντίδραση τερματισμού της αναγωγής λαμβάνει χώρα στην κάθοδο. Τα πρωτόνια δημιουργούν θετικό δυναμικό στην κάθοδο, ενώ τα

ηλεκτρόνια δημιουργούν αρνητικό δυναμικό στην άνοδο και η διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων (κινητήρια δύναμη των ηλεκτρονίων) βοηθά στη δημιουργία της ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια κινούνται προς την κάθοδο του θαλάμου μέσω της εξωτερικής ηλεκτρικής σύνδεσης που παράγει ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ το οξυγόνο (ή κάποιος άλλος δέκτης ηλεκτρονίων) αντιδρά με πρωτόνια και ηλεκτρόνια στον θάλαμο καθόδου προς παραγωγή νερού. Η βέλτιστη απόδοση της MKK εξαρτάται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του οργανικού υλικού και του τελικού δέκτη ηλεκτρονίων. Το πραγματικό δυναμικό των κυττάρων στις MKK είναι χαμηλό σε σύγκριση ιδανικές τιμές, λόγω των πολλών μη αναστρέψιμων απωλειών, όπως οι ωμικές απώλειες, οι απώλειες ενεργοποίησης και οι απώλειες συγκέντρωσης.

Μια μεγάλη ποικιλία υγρών αποβλήτων, από αστικά έως βιομηχανικά, έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστρώματα για την παραγωγή ενέργειας μέσω MKK. Ωστόσο, η απόδοση των MKK σίγουρα ποικίλει ανάλογα με τη φύση και τη σύνθεση των λυμάτων που χρησιμοποιούνται. Τα βιοδυναμικά που παράγονται *in situ* εκκινούν αρκετές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μαζί με το μικροβιακό μεταβολισμό δημιουργώντας διάφορα πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια οξειδωτικά που μπορούν να βοηθήσουν στην απομάκρυνση συγκεκριμένων ρύπων.

Διάφορα οργανικά και ανόργανα συστατικά, όπως νιτρικά, θειικά, αρωματικές ενώσεις, χρωστικές ουσίες, πολύπλοκα πολυμερή, κλπ, που υπάρχουν στα λύματα έχουν επίσης σημαντική επίδραση στην αποδοτικότητα της διεργασίας, καθώς και στην ισχύ εξόδου. Τροφοδοτώντας οικιακά και βιομηχανικά λύματα σε MKK θα μπορούσαν να παράγονται πυκνότητες ισχύος από 4 έως 15 W/m³, πράγμα που σημαίνει ότι, για μια μικρή μονάδα επεξεργασίας 300 m³ λυμάτων ανά 24 h, η παραγόμενη ισχύς θα είναι 108 kWh. Η πηγή του εμβολίου και το οργανικό φορτίο (ΟΦ) διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στην εκκίνηση των MKK και στις επιδόσεις τους, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται λύματα. Ενώ το ποσοστό μετατροπής του υποστρώματος καθορίζει την προκύπτουσα απόδοση σε Coulomb και την πυκνότητα ισχύος των MKK, το βέλτιστο οργανικό φορτίο θα διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη βελτίωση των επιδόσεων των MKK όσον αφορά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και την αποδόμηση οργανικής ύλης. [35]

3.3 ΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Η παραγωγή αποβλήτων τροφίμων περιλαμβάνει το σύνολο της αλυσίδας προμήθειας τροφίμων, ξεκινώντας από το γεωργικό στάδιο, περνώντας στη βιομηχανική επεξεργασία και φτάνοντας μέχρι το εμπόριο και την εγχώρια διακίνηση. Περίπου 1.3 δισεκατομμύρια τόνοι τροφίμων ετησίως σπαταλούνται σε παγκόσμιο επίπεδο κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής των προϊόντων,

συμπεριλαμβανομένων των τροφίμων όπως τα γαλακτοκομικά, τα φρέσκα λαχανικά, τα φρούτα, το κρέας και την αρτοποιία, με το 33% των βρώσιμων τροφίμων να σπαταλούνται. Ο όγκος των αποβλήτων από τρόφιμα αναμένεται να αυξηθεί κατά τα επόμενα 25 χρόνια, λόγω της παγκόσμιας οικονομικής και πληθυσμιακής ανάπτυξης.

Τα απόβλητα τροφίμων συμβατικά καίγονται με άλλα καύσιμα εγχώρια απόβλητα για την παραγωγή ενέργειας. Η παραγωγή διοξινών είναι ένας από τους κύριους κινδύνους που συνδέονται με αυτή τη διαδικασία, εξαιτίας της αντίδρασης μεταξύ αποβλήτων τροφίμων με υψηλή υγρασία και αποβλήτων χαμηλής υγρασίας, με απόβλητα υψηλής περιεκτικότητας σε ενέργεια. Επιπλέον, η διαδικασία της καύσης των αποβλήτων τροφίμων προκαλεί ρύπανση, καθώς και απώλεια των συνιστωσών της προστιθέμενης αξίας του προϊόντος, γεγονός που μεγιστοποιεί την ανάγκη για την κατάλληλη επεξεργασία τους. Επίσης, τα απόβλητα αυτά επηρεάζουν αρνητικά τους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, λόγω των υψηλών στραγγισμάτων, των εκπομπών μεθανίου και της βιοδιασπασιμότητας. Τα απόβλητα με βάση το κρέας είναι μεταξύ αυτών με τις πιο σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Το κύριο συστατικό των αποβλήτων τροφίμων είναι οργανική ύλη (κυτταρίνη, λιγνίνη, ημικυτταρίνες, άμυλο, λιπίδια, οργανικά οξέα και πρωτεΐνες), ενώ ένα υπόλοιπο μικρό τμήμα αποτελείται από ανόργανη ύλη.

Στις αναπτυσσόμενες χώρες, τα απόβλητα τροφίμων παράγονται κυρίως κατά το γεωργικό στάδιο και σε μικρότερο βαθμό στα μετασυλλεκτικά και αποθηκευτικά στάδια, ενώ στις ανεπτυγμένες χώρες προκύπτουν κυρίως από τα γεωργικά και καταναλωτικά στάδια. Αυτά τα απόβλητα περιέχουν συνήθως υψηλές ποσότητες ολικών αιωρούμενων στερεών, που αντιπροσωπεύουν υψηλό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) και βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD), το οποίο ενδέχεται να επηρεάζει τις μεθόδους ανάκτησης και τα έξοδα καθαρισμού.

Τα απόβλητα τροφίμων έχουν δύο κύριες πηγές: φυτικές (δηλαδή δημητριακά, πατάτα, ελαιούχα φυτά και εσπεριδοειδή) ή ζωικές πηγές (δηλαδή παραπροϊόντα κρέατος και τυριού). Το σιτάρι είναι η κύρια καλλιέργεια στις αναπτυσσόμενες και αναπτυσσόμενες χώρες, ενώ το ρύζι είναι η πιο σημαντική στη Νοτιοανατολική και Νότια Ασία. Η άλεση της βρώμης και η αποφλοίωση του ρυζιού παράγει απόβλητα, όπως είναι το πίτουρο και το άχυρο, με υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, φυτικές ίνες και γλυκοααραβινοξυλάνες.

Η πατάτα είναι η κύρια κονδυλώδης καλλιέργεια σε όλο τον κόσμο, ενώ η μανιόκα είναι πολύ κοινή στη Νότια Ασία και την Αμερική. Οι πατάτες επεξεργάζονται βιομηχανικά για να παράγουν τηγανιτές πατάτες ή τσιπς με διάφορα παραπροϊόντα, όπως ακατάλληλες πατάτες ή φλούδες. Επιπλέον, η σόγια και ο ηλίανθος είναι οι πιο διαδεδομένες καλλιέργειες παραγωγής λαδιού στη Βόρεια Αμερική και στην Ευρώπη, αντίστοιχα, για την εξαγωγή φυτοστερολών, ενώ η ελιά

είναι η πιο συνηθισμένη καλλιέργεια παραγωγής λαδιού στις χώρες της Μεσογείου. Ένα από τα πιο δημοφιλή εσπεριδοειδή παγκοσμίως είναι το κίτρο, το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή φλαβονοειδών και πηκτίνης.

Από την άλλη πλευρά, τα παραπροϊόντα επεξεργασμένου κρέατος, που είναι πλούσια σε πρωτεΐνες είναι πάρα πολύ πολύτιμα για να απορριφθούν στο περιβάλλον. Το μεγαλύτερο μέρος των βασισμένων στο κρέας αποβλήτων, δηλαδή οι τένοντες, τα οστά, οι πνεύμονες βοείου κρέατος, το δέρμα και η σπλαχνική μάζα των προβάτων παράγονται στα σφαγεία. Επίσης, κατά τη διαδικασία παραγωγής τυριού, παράγονται τεράστιες ποσότητες τυρογάλακτος, το οποίο θεωρείται ένα από τα πιο κοινά απόβλητα πλούσια σε σακχαρίτες και πρωτεΐνες. [35]

3.4 ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΧΡΗΣΕΩΝ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΗΣ

3.4.1. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Τα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων θεωρούνται ως ιδανικά υποστρώματα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω του πλούσιου οργανικού τους φορτίου, των βιοδιασπώμενων τασιενεργών και της άφθονης διαθεσιμότητάς τους. Μία ευρεία ποικιλία αυτών των αποβλήτων έχει διερευνηθεί μέχρι σήμερα, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση ΜΚΚ, συμπεριλαμβανομένων των ροών αποβλήτων από ζυθοποιεία, οινοποιεία, γαλακτοκομεία, κυλικεία, λύματα από άμυλο, βιομηχανίες γάλακτος, λαχανικών, κρέατος, ψαριών και άλλων τροφίμων.

3.4.2 ΛΥΜΑΤΑ ΑΠΟ ΖΩΑ

Τα σφαγεία παράγουν υγρά απόβλητα υψηλής αντοχής, που κυρίως αποτελούνται από λίπη και πρωτεΐνες βιοαποικοδομήσιμοι οργανικού άνθρακα. Τα στερεά ζωικά απόβλητα των σφαγείων αυξάνονται από έτος σε έτος. Αν τα τελευταία δεν διατίθενται έγκαιρα και σωστά, δημιουργείται μεγάλος κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία και την ασφάλεια των ζώων και του περιβάλλοντος. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι διάθεσης αυτού του είδους των αποβλήτων όπως για παράδειγμα η αποτέφρωση, η αλκαλική υδρόλυση, κ.λπ. Ωστόσο, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως η αναερόβια χώνευση για την αποτελεσματική εξυγίανση με ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας, και θεωρείται μια βιώσιμη επιλογή για τη διαχείριση των αποβλήτων. Εναλλακτικά, οι ΜΚΚ μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία των τελευταίων, ταυτόχρονα με την εξαγωγή ικανοποιητικού ποσού ενέργειας. Μέχρι στιγμής πολύ λίγες μελέτες αναφέρονται σε αυτή την κατεύθυνση και χρειάζεται

μεγαλύτερη προσοχή προκειμένου να καταστούν εκμεταλλεύσιμες οι πραγματικές δυνατότητες αυτού του είδους των λυμάτων. Λύματα ιλύος, που λαμβάνονται από τη βιολογική επεξεργασία λυμάτων από εγκαταστάσεις χοίρων, θεωρούνται ως οικονομικό μέσο που περιέχει άζωτο, άνθρακα και φώσφορο. Συγκεκριμένα, η μελέτη των Min et al. (2005) αναφέρει πως η χρήση των λυμάτων από χοίρους σε ΜΚΚ ενός θαλάμου με ισχύ 182 mW/m^2 είχε ως αποτέλεσμα αποδοτικότητα καθαρισμού 27% [36]. Ομοίως [37], οι Kim et al. (2008) ανέφεραν υψηλή αποδοτικότητα καθαρισμού (84%) με το ίδιο απόβλητο και ισχύ εξόδου (228 mW/m^2) σε ΜΚΚ ενιαίου κυβοειδούς θαλάμου.

3.4.3. ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

Η βιομηχανία γαλακτοκομικών είναι από τις πιο ρυπογόνες βιομηχανίες από την άποψη του όγκου νερού που χρησιμοποιείται για την παραγωγή, αλλά και αυτού που τελικά απορρίπτεται. Συνήθως το νερό αυτό καθαρίζεται με μεθόδους που συνδυάζουν διάφορες βιολογικές και φυσικο-χημικές προσεγγίσεις. Σημαντικές εξελίξεις έχουν παρατηρηθεί την τελευταία δεκαετία σχετικά με τη χρήση της τεχνολογίας των ΜΚΚ στην εξυγίανση αποβλήτων γαλακτοκομίας. Για παράδειγμα [38], παρατηρήθηκε σημαντική αποτελεσματικότητα στον καθαρισμό γαλακτοκομικών λυμάτων σε ΜΚΚ ενιαίου θαλάμου, με αερόβια κάθοδο, ως προς το COD (95.5%), τις πρωτεΐνες (78.1%), τους υδατάνθρακες (92.0%) και τη θολερότητα (99.0%), ενώ η παραγωγή μέγιστης πυκνότητας ισχύος ήταν 1.1 W/m^3 . Παρομοίως [39], υψηλότερη πυκνότητα ισχύος 3.2 W/m^3 αναφέρθηκε από την επεξεργασία λυμάτων γαλακτοκομικών προϊόντων σε ΜΚΚ διπλού θαλάμου. Οι Mardanpour et al. (2012) ανέφεραν υψηλότερη πυκνότητα ισχύος (20.2 W/m^3) μαζί με αποτελεσματικότητα καθαρισμού (26.9%) από τα γαλακτοκομικά λύματα σε ΜΚΚ ενός θαλάμου με σπειροειδή άνοδο [40].

3.4.4 ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ

Η αφθονία σε διαθέσιμα γεωργικά παραπροϊόντα τα καθιστά μια φθηνή ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και άνθρακα, η οποία αποτελείται κυρίως από κυτταρινικά και λιγνοκυτταρινικά υλικά. Ζυμώσιμα σάκχαρα, θα μπορούσαν να προέρχονται από αυτά τα υλικά μέσω ενζυματικής επεξεργασίας. Η αξιοποίηση των σακχάρων από τέτοιους πόρους αποβλήτων έχει κερδίσει την προσοχή ως ανανεώσιμη πηγή υδατανθράκων για βιοκαύσιμα και παραγωγή χημικών. Η κατεργασία του υποστρώματος σωματιδίων σε ΜΚΚ, για ένα μεγάλο μέρος λιγνοκυτταρινικών υλικών περιορίζεται μόνο σε λίγες μελέτες. Ωστόσο, η υποβάθμιση των στερεών αποβλήτων και η ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικού

ρεύματος επιτυγχάνεται όταν οι MKK περιλαμβάνουν αναερόβια χώνευση/ζύμωση ή λιπασματοποίηση των γεωργικών παραπροϊόντων. Η υδρόλυση της κυτταρινικής βιομάζας περιορίζει την απόδοση των κυτταρινικών MKK. Λόγω της ανθεκτικής φύσης των λιγνοκυτταρινικών υλικών για βιοαποικοδόμηση, θα πρέπει να περιλαμβάνεται στη διεργασία όξινη ή/και η ενζυματική υδρόλυση προκειμένου να απορροφηθούν διαλυτά σάκχαρα. Στις περισσότερες μελέτες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από MKK με τροφοδοσία γεωργικών αποβλήτων, χρησιμοποιείται υπόστρωμα υδρολυμένου αποβλήτου γεωργικού προϊόντος. Οι διεργασίες όμως για την υδρόλυση του λιγνοκυτταρινικού υλικού με έκρηξη ατμού ή με όξινη/υδροθερμική επεξεργασία είναι ενεργοβόρες και δαπανηρές. Πολύ λίγες μελέτες έχουν αναφέρει τη χρήση ακατέργαστων αλεσμένων αγρο-υπολειμμάτων ως υπόστρωμα κατευθείαν σε MKK. Η εξωκυτταρική επεξεργασία της κυτταράσης ή ο εμβολιασμός με κυτταρίνη για την αποικοδόμηση μικροβίων μαζί με το ανοδικό ηλεκτροενεργό βιοφίλμ στις MKK μπορεί να αυξήσει την αποδόμηση του υποστρώματος και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

3.4.5 ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΑΠΟ ΒΟΟΕΙΔΗ

Τα αγροκτήματα ζώων παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων βοοειδών και νερού έκπλυσης αποβλήτων κατά τη διάρκεια των εργασιών της. Η κοπριά είναι μια πλούσια πηγή άνθρακα και αζώτου. Αρκετά εύκολα διασπώμενα ως αρκετά δύσκολα προς υδρόλυση υποστρώματα όπως η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη είναι παρόντα σε αυτό το απόβλητο. Τα πολλά διαφορετικά υποστρώματα που συνυπάρχουν βοηθούν στον πολλαπλασιασμό πολύπλοκων μικροβιακών κοινοτήτων. Έτσι, το απόβλητο από τα βοοειδή χρησιμοποιείται ως εμβόλιο ηλεκτροενεργών βακτηρίων στις MKK. Εφόσον τα εξωηλεκτρογενή βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιούν γενικά ένα περιορισμένο φάσμα υποστρωμάτων, απαιτούνται πιο ποικιλόμορφες μικροβιακές κοινότητες για την οξείδωση πιο πολύπλοκων οργανικών υλικών. Η συνδυασμένη δράση πολλών ειδών μικροβίων σε κοινότητες έχει αναφερθεί ότι είναι αναγκαία για την παραγωγή μεγαλύτερης πυκνότητας ρεύματος σε MKK. Σε έρευνα των Scott & Murano (2007), η ιλύς κοπριάς υποβλήθηκε σε επεξεργασία σε MKK με αέρα στην κάθοδο, με και χωρίς διαμεσολαβητές, στο οποίο η πυκνότητα ισχύος αυξήθηκε σχεδόν κατά 200% με τη χρήση κυανού του μεθυλενίου ως διαμεσολαβητή [41]. Σε MKK όπου είχε γίνει τροφοδοσία με απόβλητα βοοειδών και νερό έκπλυσης αποβλήτων παρήχθη πυκνότητα ισχύος 67 έως 215 mW/m² σε λειτουργία παρτίδας (batch), αποτελέσματα που είναι συγκρίσιμα με αντίστοιχα υγρής τροφοδοσίας [42]. Σε άλλη έρευνα [43], χρησιμοποιώντας διαμορφωμένη MKK με ηλεκτρόδιο-κασέτα καταγράφηκε μέγιστη ισχύς 16.3 W/m³ (765 mW/m²) με τροφοδοσία αποβλήτων βοοειδών, με απομάκρυνση που αντιστοιχεί στο 41.9% του συνολικού COD κατά τις

δέκα πρώτες ημέρες λειτουργίας. Η ΜΚΚ ενισχύει την αποδόμηση του οργανικού άνθρακα, ακόμη και όταν δεν υπάρχει επαρκής παροχή νερού. Η ενσωμάτωση των ΜΚΚ στην επεξεργασία αποβλήτων βοοειδών και νερού έκπλυσης αποβλήτων βοοειδών είναι επωφελής από την άποψη της αποτελεσματικής υποβάθμισης του υποστρώματος, αλλά οι γενιές ενέργειας είναι περιορισμένες σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες βιοενέργειας. [35]

3.5 ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ

Εκτός από τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων που βασίζονται στους δείκτες μείωσης του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), αρκετές μελέτες έχουν δείξει την πιθανή εφαρμογή των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου για τη μείωση ορισμένων ειδών αζωχρωστικών ουσιών όπως το πορτοκαλί ασμεθυλικό (asmethyl), ένας κοινός ρύπος στα λύματα βαφής. Άλλες έρευνες έχουν επισημάνει τα οφέλη από τη χρήση μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου για την απομάκρυνση μετάλλων όπως ο χαλκός, το χρώμιο, το βανάδιο και ο υδράργυρος, τα οποία προκαλούν σοβαρά προβλήματα ρύπανσης που επηρεάζουν το περιβάλλον. Τέλος, πολλές έρευνες δείχνουν ότι η ενσωμάτωση των ΜΚΚ σε άλλες διεργασίες έχει ως αποτέλεσμα την επέκταση του φάσματος εφαρμογής αυτών. Για παράδειγμα, ο συνδυασμός με τη γεωχημική ρόφηση φαίνεται να είναι ένας κατάλληλος τρόπος για την εξυγίανση αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε αζωτούχες ενώσεις, όπως τα απόβλητα από ορυχεία ή τα λατομεία. Όλες αυτές οι πρόσφατες εργασίες δείχνουν ορισμένες από τις πιθανές εφαρμογές των ΜΚΚ και το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών στο έδαφος της βελτιστοποίησής τους.

Ενώ αυτά τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά, απαιτείται βαθύτερη εμβάθυνση στην υπάρχουσα τεχνολογία για την πρακτική εφαρμογή των ΜΚΚ στην επεξεργασία λυμάτων, και πιο συγκεκριμένα με κατεύθυνση την ελαχιστοποίηση του κόστους και τη δημιουργία τεχνικών με δυνατότητες επέκτασης. Οι πιλοτικές δοκιμές κλίμακας έχουν προσφέρει έως σήμερα αποτελέσματα που επιδέχονται βελτίωσης. Υπάρχουν μερικά σημεία που προκαλούν δυσκολίες που πρέπει να ξεπεραστούν, όπως η μεταφορά φορτίου, η δημιουργία υπερδυναμικών ή οι αντιδράσεις στην κάθοδο, οι οποίες συνήθως απαιτούν δαπανηρούς καταλύτες. Συνεπώς, πρέπει να διερευνηθεί η χρήση φθηνότερων υλικών προκειμένου να γίνει πιο αποτελεσματική και προσιτή αυτή η τεχνολογία.

Οι συμβατικές διεργασίες εξυγίανσης λυμάτων υπό αερόβιες συνθήκες για αστικά και βιομηχανικά λύματα είναι ιδιαίτερα απαιτητικές τόσο στον τομέα της ενέργειας, όσο και σε αυτό των πόρων. Ο αερισμός που είναι αναγκαίος για τις διεργασίες αυτές απαιτεί την κατανάλωση ενέργειας σε επίπεδα πάνω από $0.5 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$ ($30 \text{ kW}\cdot\text{h}$ κατά κεφαλήν ανά έτος). Συνεπώς, δημιουργούνται μεγάλες ποσότητες

λάσπης, που πρέπει να εξυγιαίνονται κατάλληλα. Η χρήση των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις τρέχουσες τεχνολογίες σε αυτό τον τομέα. Τα κύτταρα του συστήματος είναι σε θέση να αξιοποιήσουν τη χημική ενέργεια που υπάρχει στα λύματα και να τη μετατρέψουν σε ηλεκτρική ενέργεια, ενώ ταυτόχρονα καθαρίζουν το απόβλητο. Επιπλέον, η κατανάλωση ενέργειας είναι πολύ μικρότερη από τις παραδοσιακές τεχνολογίες και παράγονται μικρότερες ποσότητες ιλύος. Είναι γνωστό ότι η διαχείριση και απόρριψη της ιλύος είναι δαπανηρή και αυξάνει σημαντικά το κόστος καθαρισμού του νερού. Η ποσότητα της περίσσειας ιλύος προς διαχείριση μπορεί να είναι από 50% έως 90% υψηλότερη με τη χρήση της παραδοσιακής τεχνολογίας σε σύγκριση με τη χρήση ΜΚΚ. Στις παραδοσιακές αερόβιες διεργασίες οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν όλη την ενέργεια που εμπεριέχεται στις οργανικές ενώσεις (ρύποι), αλλά μόνο ένα μικρό ποσοστό αυτής της ενέργειας είναι διαθέσιμη για την ανάπτυξή τους. Αντίθετα, στις ΜΚΚ, το μεγαλύτερο μέρος αυτής της ενέργειας μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Επιπλέον, η ισχύς που παράγεται από τις ΜΚΚ θα μπορούσε ενδεχομένως να χρησιμοποιηθεί στις ίδιες διαδικασίες επεξεργασίας των λυμάτων, δηλαδή για ανατροφοδότηση ενέργειας. Οι ΜΚΚ είναι επίσης σε θέση να μεταβολίσουν ορισμένες ξενοβιοτικές ενώσεις. Τέλος, εκτός από τα μικροβιακά είδη που υπάρχουν φυσικά στα λύματα, άλλα εξωγενή βακτήρια μπορούν να παρέχονται μέσω εμβολιασμού στο μέσο για τη βελτίωση της επεξεργασίας του νερού. Η τεχνολογία των ΜΚΚ θεωρήθηκε χρήσιμη για την επεξεργασία λυμάτων στις αρχές του 1991. Από τότε, απόβλητα διαφορετικών προελεύσεων έχουν χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου, μεταξύ των οποίων υγειονομικά απόβλητα, λύματα από βιομηχανίες τροφίμων, λύματα ζυθοποιείων και υπολείμματα καλαμποκιού, τα οποία είναι πλούσια σε οργανική ύλη, καθώς και απόβλητα χημικών βιομηχανιών. Λύματα και βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικών ενώσεων που μπορούν επίσης να χρησιμεύσουν ως καύσιμο στις ΜΚΚ. Ορισμένες μελέτες αναφέρουν ότι η τελική απόδοση απομάκρυνσης COD μπορεί να φτάσει έως και το 80%. [44]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΚΚ

4.1 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΜΚΚ

Οι δυνατότητες των ΜΚΚ είναι τεράστιες επειδή αυτή η νέα τεχνολογία έχει σημαντικά επιχειρησιακά και λειτουργικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπάρχουσες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας από οργανική ύλη:

- Οι ΜΚΚ επιτρέπουν την άμεση μετατροπή της ενέργειας του υποστρώματος σε ηλεκτρική ενέργεια με υψηλή απόδοση μετατροπής.
- Λειτουργούν αποτελεσματικά σε συνθήκες περιβάλλοντος, και ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες, σημείο που διακρίνει την τεχνολογία αυτή από όλες τις υπάρχουσες διαδικασίες παραγωγής βιο-ενέργειας.
- Δεν απαιτείται η περαιτέρω επεξεργασία εκλυόμενων αερίων, επειδή τα αέρια αυτά αποτελούνται στο μεγαλύτερο μέρος τους από διοξείδιο του άνθρακα και συνήθως δεν έχουν χρήσιμο ενεργειακό περιεχόμενο.
- Δεν απαιτείται εισροή ενέργειας για τον αερισμό υπό την προϋπόθεση ότι η κάθοδος αερίζεται παθητικά.
- Παρέχεται η δυνατότητα για ευρείες εφαρμογές σε χώρους όπου υπάρχει έλλειψη ηλεκτρικών υποδομών, όπως επίσης και για τη διεύρυνση της ποικιλίας των καυσίμων που χρησιμοποιούνται για την κάλυψη των ενεργειακών ανάγκων.
- Τέλος, σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους εξυγίανσης λυμάτων (π.χ. αναερόβια πέψη), οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου παράγουν μικρότερες ποσότητες λύου, μειώνοντας έτσι το κόστος της αφυδάτωσης της τελευταίας. [44]

4.2 ΕΞΕΛΙΞΕΙΣ, ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΚΚ

Οι περισσότερες ΜΚΚ βρίσκονται σε μορφές μεγάλου μεγέθους που χρησιμεύουν ως πρωτότυπες μεγάλες πηγές ενέργειας ή αξιοποιούνται για ενεργειακά αποδοτικές τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων. Οι πρόσφατες εξελίξεις επικεντρώνονται στη σμίκρυνση των ΜΚΚ προκειμένου να χρησιμεύσουν ως φορητές πηγές ενέργειας και ώστε να μελετηθούν επιμέρους βακτηριακές συμπεριφορές, όπως επίσης και για άλλες εφαρμογές με εξαιρετικά χαρακτηριστικά απόδοσης. Η σμίκρυνση των ΜΚΚ προσφέρει εγγενώς επωφελή χαρακτηριστικά, όπως μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο, μικρή απόσταση ηλεκτροδίων, μικρό χρόνο απόκρισης και θεωρητική απόδοση παραγωγής πολύ καλύτερη από τις ΜΚΚ μεγάλου μεγέθους.

Συστήματα ΜΚΚ σε μικροκλίμακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αποθήκες ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας, χρήση παρόμοια με αυτή των υπερπυκνωτών. Μία άλλη πιθανή εφαρμογή των ΜΚΚ είναι η παραγωγή βιοαισθητήρων για την παρακολούθηση της ποιότητας των υδάτων. Αρκετές παράμετροι, όπως η βιοχημική απαίτηση σε οξυγόνο (BOD) και η τοξικότητα μπορούν να σχετίζονται με τη μέτρηση της βακτηριακής μεταβολικής δραστηριότητας. Μικροοργανισμοί που επηρεάζονται από τοξικές ουσίες ή άλλους οργανικούς ρύπους έχουν μειωμένο μεταβολισμό και έτσι χαμηλότερο ποσοστό κατανάλωσης υποστρώματος. Η σμίκρυνση των ΜΚΚ παρέχει μια νέα αναλυτική μέθοδο για την παρακολούθηση της ποιότητας του νερού ή άλλες μετρήσιμες παραμέτρους εξασφαλίζοντας ταχεία μέτρηση και μεγαλύτερη ευαισθησία. Τέλος, οι ΜΚΚ σε μικροκλίμακα θα μπορούσαν να είναι μια μόνιμη πηγή ενέργειας για εμφυτεύσιμες βιοϊατρικές συσκευές, ίσως καταναλώνοντας απ' ευθείας ως καύσιμο τη γλυκόζη στην κυκλοφορία του αίματος και άλλα οργανικά καύσιμα στο παχύ/λεπτό έντερο, πηγές καυσίμων που είναι φυσικά διαθέσιμες στο σώμα και αναπληρώνονται από τα τρόφιμα. [14]

4.3 ΒΙΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ

Σύμφωνα με όσα αναπτύχθηκαν παραπάνω, οι μικροβιακοί βιοαισθητήρες είναι, κατ' αρχήν, κατάλληλοι για μεθόδους όπου δεν απαιτείται υψηλή ευαισθησία, αλλά βασική επιδίωξη είναι η ικανότητα ανίχνευσης μίας σχετικά ευρείας οικογένειας ουσιών (και η ενσωμάτωση των βιολογικών επιδράσεων που μπορεί να δημιουργηθούν). Προφανώς, υπάρχουν μέθοδοι για τη βελτίωση της μικροβιακής επιλεκτικότητας (και συνεπώς και του βιοαισθητήρα), με βάση την τεχνολογία της μοριακής βιολογίας, τις επιλεκτικές μεμβράνες, καθώς και άλλες μεθόδους. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αναλυτικές εφαρμογές που προτείνονται για συστήματα ΜΚΚ, για τις οποίες βρίσκονται σχετικά παραδείγματα στη βιβλιογραφία. [45]

4.3.1 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

Οι μικροβιακοί βιοαισθητήρες τοξικότητας καλύπτουν την ανάγκη ύπαρξης μεθόδων που επιτρέπουν τη μη εξειδικευμένη ανίχνευση, δεδομένης της ύπαρξης αυξανόμενου αριθμού πιθανών τοξικών ενώσεων και των μεταβολιτών τους, σε αποστάσεις χιλιάδων χιλιομέτρων, που καθιστούν αδύνατο ή ανέφικτο τον προσδιορισμό του καθενός σε τακτική βάση σε φυσικά ή τεχνητά υδατικά συστήματα.

Οι ΜΚΚ θα μπορούσαν να αποτελούν ένα εξαιρετικό σύστημα μεταβολικής μεταβίβασης και ανίχνευσης της τοξικότητας, δεδομένης της απλότητας των

μετατροπέων (όπως τα ηλεκτρόδια άνθρακα) και των μετρήσεων (συνήθως σε επίπεδο μA ως προς τα σήματα ρεύματος). Επιπλέον, εφόσον οι ΜΚΚ αποτελούν συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, είναι εφικτή η κατασκευή ενεργειακά αυτόνομων συστημάτων, που θα λειτουργούν σε χαμηλό κόστος, με ή χωρίς πρόσβαση στο ηλεκτρικό δίκτυο.

4.3.2 ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ/ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΠΛΗΘΥΣΜΩΝ

Ταχείες και αυτόματες μέθοδοι, ικανές να δώσουν ασφαλές αποτέλεσμα για την εκτίμηση των μικροβιακών πληθυσμών σε μολυσμένα και βιομηχανικά ύδατα, σε τρόφιμα και για διαφορετικές βιομηχανικές διεργασίες, θεωρούνται απαραίτητες για βιομηχανικούς και κυβερνητικούς σκοπούς. Κλασικές και αξιόπιστες μέθοδοι, όπως η άμεση καταμέτρηση στο οπτικό μικροσκόπιο και η απαρίθμηση αποικιών, είτε έχουν υψηλές απαιτήσεις, είτε χρειάζονται σχετικά μεγάλους χρόνους επώασης για να καθίσταται αποτελεσματική η εκτίμηση. Επιπλέον, η άμεση μέθοδος καταμέτρησης με το μικροσκόπιο δεν είναι χρήσιμη όταν αναπτύσσονται τα μικροβιακά κύτταρα σε συστάδες ή άλλη μορφή συνάθροισης, οπότε τα μικρόβια μπορούν να αποκαλύψουν μόνο το μικροβιακό κλάσμα που είναι σε θέση να αναπτυχθεί με τα χρησιμοποιούμενα μέσα καλλιέργειας.

Πρόσφατα, προτάθηκε μια μέθοδος που δεν βασίζεται στη χρήση διαλυτού οξειδοαναγωγικού μεσολαβητή, αλλά σε ενζυματικά μη-ηλεκτροενεργά υποστρώματα που αφού έχουν υποστεί κατάλυση από ενζυματικούς μηχανισμούς με *E. coli* μειώνονται, και αργότερα οξειδώνονται σε άνοδο από ΜΚΚ [46]. Σε μια πολύ ενδιαφέρουσα εργασία [47], μια υποβρύχια μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου (SUMFC) έχει παρουσιαστεί ως μέθοδος για την *in situ* παρακολούθηση της μικροβιακής δραστηριότητας. Απαιτήθηκε μια φρέσκια άνοδος (χωρίς βιοφίλμ) για την εφαρμογή του αισθητήρα με στόχο τη μέτρηση της μικροβιακής δραστηριότητας, ενώ το βιοφίλμ που είχε αποικίσει στην άνοδο χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του περιεχόμενου BOD. Η μέθοδος SUMFC ανέλυσε δείγματα πραγματικών μολυσμένων υπόγειων υδάτων, επιδεικνύοντας κατάλληλη απόδοση σε εργαστηριακές συνθήκες, ακόμη και αν το σύστημα δεν έχει ακόμα δοκιμαστεί μέσα στον υδροφόρο ορίζοντα.

4.3.3 ΑΙΣΘΗΤΗΡΑΣ – ΑΝΑΛΥΤΗΣ

Όπως και σε άλλους μικροβιακούς βιοαισθητήρες ή βιολογικές ανιχνεύσεις, η ικανότητα για τον προσδιορισμό ενός μόνο τύπου μορίου ή ιόντος περιορίζεται από τη χαμηλή εκλεκτικότητα του μικροβιακού μεταβολισμού, δεδομένου ότι η επιβίωση μέσα από γεωλογικές περιόδους συνεπάγεται συνήθως σωρευτικά ευρεία

χρήση πηγών άνθρακα και αζώτου. Παρόμοιες αρχές εφαρμόζονται όταν οι ουσίες θεωρούνται τοξικές ή επιβλαβείς.

Αναφορικά με τα παραπάνω, έχει προταθεί ένας βιοαισθητήρας [48] βασισμένος στις MKK, με MKK διπλού θαλάμου (σχεδιασμός "H", 25cm² μεμβράνης Nafion ως διαχωριστής). Το βιολογικό υλικό αντικαθίσταται μετά από κάθε ανάλυση, γεγονός που είναι σημαντικό για την αύξηση της αναπαραγωγιμότητας, αλλά για το λόγο αυτό, η προτεινόμενη μέθοδος θα μπορούσε να θεωρηθεί περισσότερο ως μια βιολογική ανίχνευση, παρά ως βιοαισθητήρας. Σε άλλη μελέτη [49], χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα έγχυσης ροής, όπου το *Geobacter sulfurreducens* αναπτυσσόταν μέσα σε μια στήλη και εξετάστηκε η ικανότητα της MKK να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με συγκέντρωση του αναλύτη (οξικό) και τη μικροβιακή αναπνοή. Η στήλη που εμβολιάστηκε με το *G. sulfurreducens*, λειτούργησε με εισρέον μέσο το οξικό, με διαφορετικές συγκεντρώσεις, και παρακολούθηθηκε η παραγωγή ρεύματος. Το αποτέλεσμα ήταν καλή συσχέτιση ($R^2 = 0.92$) ανάμεσα στην παραγωγή ρεύματος και τη συγκέντρωση του οξικού. Τέλος, σε διαφορετική έρευνα [50], απεδείχθη, ίσως για πρώτη φορά, η πιθανότητα χρήσης γενετικής μηχανικής βακτηρίων ως αναγνωριστικό στοιχείο σε πολύ επιλεκτικούς βιοαισθητήρες βασισμένους σε MKK. Η προσέγγιση βασίστηκε στον έλεγχο της έκφρασης των πρωτεϊνών που είναι απαραίτητες για τη μεταφορά ηλεκτρονίων (DET) μέσω της εξωτερικής μικροβιακής μεμβράνης στο ηλεκτρόδιο, που σχετίζονται με τα κυτοχρώματα.

4.3.4 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΖΩΗΣ

Βακτήρια που αναπνέουν αρσενικό, τα οποία βρέθηκαν σε ανοξικά ιζήματα από λίμνες ανθρακικού, χρησιμοποιήθηκαν ως καθαρές καλλιέργειες ή μικτές καλλιέργειες για τον εμβολιασμό σε MKK δύο θαλάμων με μεμβράνη Nafion [51]. Σε αυτό το ενδιαφέρον άρθρο οι συγγραφείς αναφέρουν την ανίχνευση μικροβιακής δραστηριότητας με την χρήση MKK, αν και η απουσία αποστειρωμένων ελέγχων δεν επιτρέπει την εξάλειψη της πιθανής επίδρασης των ανόργανων αντιδράσεων μέσα στο χρόνο. Θα μπορούσαν να είναι επίσης υπεύθυνες σε κάποιο βαθμό για τις αλλαγές στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αργότερα, [52] απεδείχθη η χρησιμοποίηση MKK για την ανίχνευση ζωής, μέσα από μια πολύ απλή και συμπαγή συσκευή MKK, κυλινδρική με δύο διαμερίσματα, που χωρίζεται με μεμβράνη Nafion, η οποία δεν απαιτεί αέρια, ανάδευση ή καταλύτες. Η κάθοδος από φερρικουανίδιο επέτρεπε γρήγορες και σταθερές αντιδράσεις καθόδου, ενώ η απόδοση περιοριζόταν από τις αντιδράσεις στην άνοδο.

4.3.5 ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ

Έχει προταθεί η χρήση των ΜΚΚ για αισθητήρες παρακολούθησης υπόγειων υδάτων, με στόχο την ανάπτυξη μιας προσέγγισης για την *in situ* παρακολούθηση της συγκέντρωσης του υποστρώματος και του ρυθμού της μικροβιακής αναπνοής [53]. Ως απόδειξη της πρότασης, οι συγγραφείς έχουν σχεδιάσει και αξιολογήσει στήλες που γεμίστηκαν με γυάλινα σφαιρίδια (3.5 χιλιοστά), όπου εμβολιάζεται το *Geobacter sulfurreducens*. Οι στήλες αυτές λειτούργησαν ως SMFC (χωρίς μεμβράνη ή διαχωρισμό), με καταλυτικά υποβοηθούμενη μείωση του οξυγόνου στην κάθοδο. Το ηλεκτρικό σήμα που παρήχθη από τη συγκεκριμένη ΜΚΚ παρείχε δεδομένα σε πραγματικό χρόνο για την διαθεσιμότητα του δότη ηλεκτρονίων και τη βιολογική του δραστηριότητα.

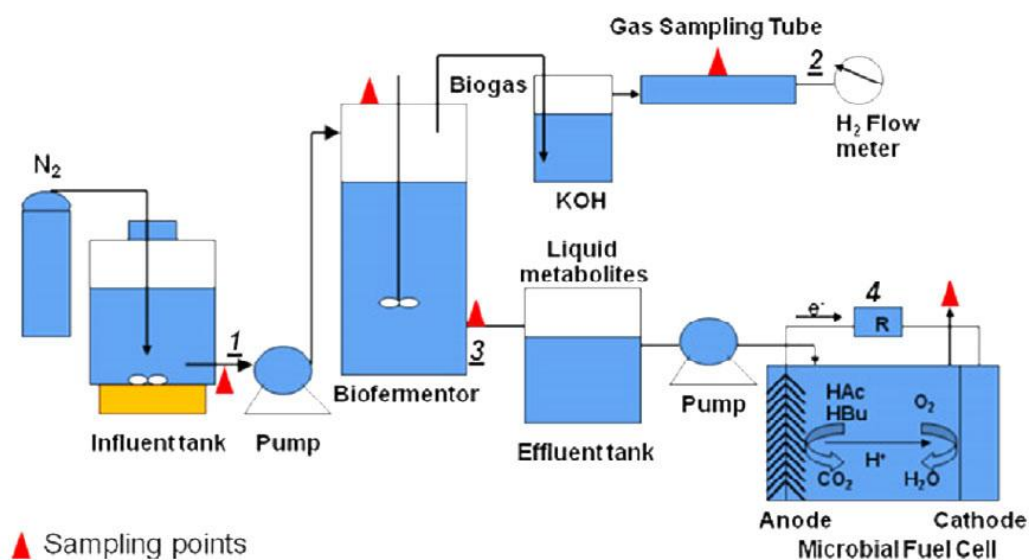
4.3.6 ΕΞΕΤΑΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΕΡΓΩΝ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ

Αναλύσεις αναγωγής μετάλλων χρησιμοποιούνται παραδοσιακά για την επιλογή και το χαρακτηρισμό ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων (EAB) για χρήση σε ΜΚΚ. Για την αποφυγή παραδοσιακών μικροβιολογικών μεθόδων, προτάθηκε μια πρωτότυπη εξέταση ανίχνευσης υψηλής τάσης, στην οποία κάθε φρεάτιο είναι μια τροποποιημένη άκρη μικροπιπέτας 1mL [54]. Σε άλλη μελέτη, κατασκευάστηκε ΜΚΚ σε μικροκλίμακα, με κάθοδο αέρα, όπου γίνεται χρήση της συμβατικής φωτολιθογραφίας σε υπόστρωμα γυαλιού, που περιέχει 24 ΜΚΚ με ατομική κάθοδο αέρα ενσωματωμένη σε έναν ενιαίο τσιπ, επιτρέποντας την άμεση και παράλληλη σύγκριση διαφορετικών μικροβίων [55]. Αυτή η ενδιαφέρουσα εργασία δείχνει ότι τα ηλεκτρόδια χρυσού είναι, τουλάχιστον προς το παρόν, χρήσιμα ως άνοδος σε ΜΚΚ, και ανοίγει το πεδίο για την κατασκευή ΜΚΚ σε μικροκλίμακα, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να προωθήσουν και να επιταχύνουν την ανακάλυψη και το χαρακτηρισμό πιο ηλεκτροχημικά ενεργών μικροβίων. [45]

4.4 ΣΥΝΕΡΓΕΙΕΣ ΤΩΝ ΜΚΚ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗΣ

Η επόμενη πρόκληση για τις ΜΚΚ είναι να μπορέσουν να αποτελέσουν μια βιώσιμη πλήρους κλίμακας τεχνική επεξεργασίας λυμάτων. Μια εναλλακτική και, ίσως, πιο πρακτική επιλογή για να πληρείται το κριτήριο της βιωσιμότητας είναι ο συνδυασμός των ΜΚΚ με άλλες διεργασίες για το σχηματισμό ενός συνεργικού συστήματος. Τέτοια συνεργικά συστήματα περιλαμβάνουν τα πλεονεκτήματα τόσο από τις ΜΚΚ όσο και από της βοηθητικές τεχνικές, αποφεύγοντας τα μειονεκτήματά τους, προκειμένου να εξασφαλίζεται έτσι το μέγιστο όφελος. Από την άποψη της αειφορίας, τα συστήματα αυτά υπόσχονται υψηλή ποιότητα εκροής (π.χ., χαμηλό COD, χαμηλά φωσφορικά και συγκέντρωση αζώτου, χαμηλή περιεκτικότητα σε

θρεπτικά συστατικά, και χαμηλά ποσοστά αλμυρότητας), ή επίτευξη μεγαλύτερης εμπορικής αξίας (δηλαδή παραγωγή πλούσιων σε ενέργεια ή εξαιρετικά πολύτιμων χημικών ουσιών) από τα λύματα. Ανάλογα με τους διαφορετικούς στόχους της κάθε διεργασίας, έχουν αναπτυχθεί πολλοί τύποι συνεργικών συστημάτων, συνδυάζοντας MKK με διαφορετικές τεχνικές. Προς το παρόν, οι μελέτες σε αυτόν τον τομέα είναι αναδυόμενες, και υπάρχουν πολλές προκλήσεις στο σχεδιασμό των συστημάτων, στη θεμελιώδη μελέτη, και τη μηχανική των υλικών. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα των συνεργικών συστημάτων παρουσιάζονται παρακάτω. [56]



Σχήμα 4-1: Πειραματική διάταξη συνεργικού συστήματος HPB συνεχούς ροής με MKK. [57]

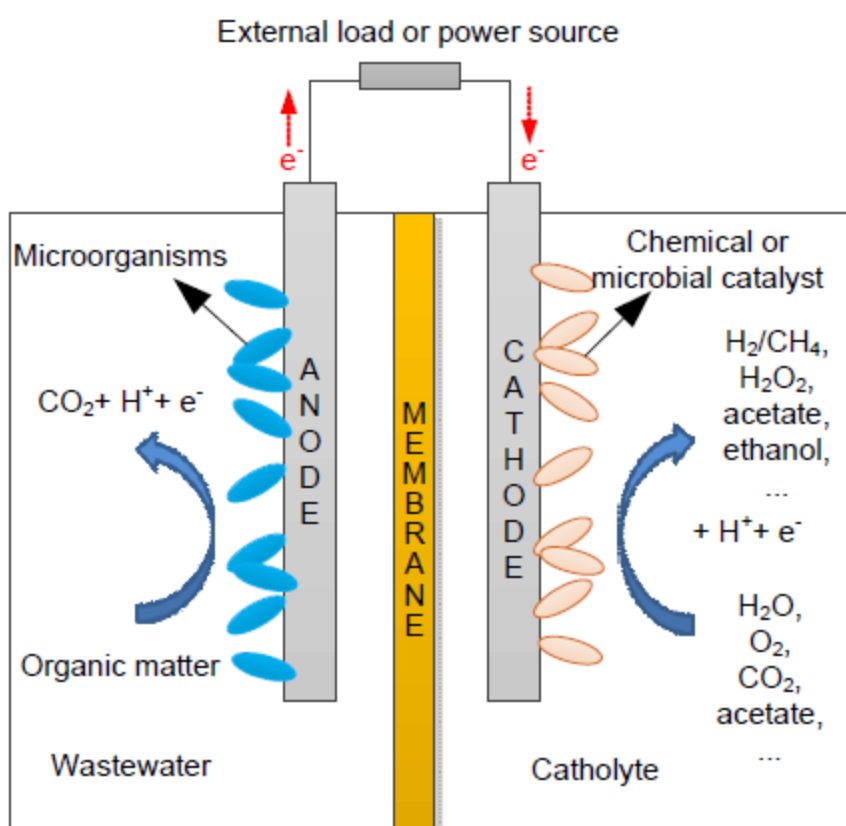
4.4.1 ΥΨΗΛΟΤΕΡΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΕΚΡΟΗΣ

Η υψηλή ποιότητα εκροής είναι σημαντικό κριτήριο για τη βιωσιμότητα της διαδικασίας επεξεργασίας λυμάτων. Προκειμένου να επιτευχθεί ο συνδυασμός των απαιτήσεων της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του νερού, το τελικό προϊόν από τη διαδικασία επεξεργασίας θα πρέπει να είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε οργανική ύλη, αλατότητα, και ανόργανα θρεπτικά ιόντα. Σε γενικές γραμμές, οι MKK έχουν καλή απόδοση στην εξυγίανση μέσης και χαμηλής αντοχής υγρών αποβλήτων με σχετικά απλή σύνθεση. Ωστόσο, ορισμένα πραγματικά υγρά απόβλητα μπορεί να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών ουσιών, πολλές από τις οποίες είναι μη-αποικοδομήσιμες από τους μικροοργανισμούς στις MKK. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι αυστηροί κανονισμοί καθαρισμού αποβλήτων απαιτούν πολύ χαμηλή τελική συγκέντρωση ιόντων φωσφόρου και αζώτου στην εκροή των λυμάτων, η οποία είναι δύσκολο να επιτευχθεί αποκλειστικά μέσω MKK. Ανάλογα

με τις ιδιότητες των λυμάτων και τις απαιτήσεις αποκατάστασης, οι ΜΚΚ μπορούν να ενσωματωθούν σε διάφορες συμβατικές διεργασίες.

4.4.2 ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΕΜΠΟΡΙΚΗΣ ΑΞΙΑΣ

Οι ΜΚΚ μπορούν να ενσωματωθούν στην ηλεκτροχημική τεχνολογία αναγωγής με στόχο την παραγωγή χημικών ουσιών πλούσιων σε ενέργεια και εμπορική αξία, όπως είναι το H_2 , το CH_4 , το H_2O_2 , το οξικό, και η αιθανόλη όπως επίσης και ηλεκτρική ενέργεια κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων. Αυτές οι συσκευές ονομάζονται ΜΧΚ, όπου το Χ συμβολίζει διαφορετικούς τύπους και εφαρμογές [58]. Οι ΜΚΚ και τα ΜΧΚ μοιράζονται ένα κοινό στοιχείο: τη μικροβιακή άνοδο, αλλά η κάθοδος των ΜΧΚ εκπληρώνει διαφορετικά καθήκοντα και όχι μόνο τη μετατροπή του O_2 σε H_2O . Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα της έννοιας του ΜΧΚ τόσο στην επεξεργασία λυμάτων όσο και στην παραγωγή χημικών ουσιών. [56]



Σχήμα 4-2: Σχηματική απεικόνιση της έννοιας του ΜΧΚ για ταυτόχρονη επεξεργασία λυμάτων και παραγωγή χημικών ουσιών. [56]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΤΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ

Το κεφάλαιο που ακολουθεί έγινε σε συνεργασία με τον Υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννη Μιχαλόπουλο και τον προπτυχιακό φοιτητή Δημήτρη Μαθιουδάκη. Μελετήθηκε η δυνατότητα παραγωγής βιοαερίου από τα κτηνοτροφικά απόβλητα του ευρύτερου δήμου Μετσόβου σε καινοτόμο περιοδικό αναερόβιο χωνευτήρα με ανακλαστήρες (Periodic Anaerobic Baffled Reactor- PABR), ενώ παράλληλα στην παρούσα Διπλωματική διατριβή μελετήθηκε η βιοεξυγίανση των αποβλήτων του Δήμου Μετσόβου που περιγράφονται παρακάτω με την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου ΜΚΚ (MFC).

5.1 ΟΡΕΙΝΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ – ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΑΙ ΒΙΟΑΕΡΙΟ

Οικονομικά, Παραγωγικά χαρακτηριστικά Δ. Μετσόβου

Σύμφωνα με την Οδηγία 2009/28/ΕΚ βιομάζα ορίζεται: “...το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων”.

Με βάση τους παραπάνω ορισμούς, σε αντίθεση με την κοινή πεποίθηση ότι ως βιομάζα χαρακτηρίζονται μόνο τα φυτά και τα δέντρα, ως βιομάζα θεωρείται κάθε οργανικό υλικό φυσικής προέλευσης καθώς και υλικά, προϊόντα και παραπροϊόντα διεργασιών όπως η ζωική κοπριά, το χαρτί, τα απόβλητα σφαγείων, τα οργανικά απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων (π.χ. τυρόγαλα), τα χρησιμοποιημένα λίπη και έλαια, το βιογενές κλάσμα των αστικών απορριμμάτων κ.α. Συνοπτικά, βασικές πηγές βιομάζας θεωρούνται:

- Τα υπολείμματα αγροτο-κτηνοτροφικών δραστηριοτήτων
- Τα υπολείμματα από την υλοτομία και τη βιομηχανία επεξεργασίας ξύλου
- Τα προϊόντα ενεργειακών καλλιεργειών
- Τα αστικά απορρίμματα και τα απόβλητα των βιομηχανιών παραγωγής τροφίμων

Η ιδιαιτερότητα του ορεινού ανάγλυφου της περιοχής του Δ. Μετσόβου παίζει τον κύριο ρόλο στον χαρακτήρα και το μοντέλο του πρωτογενούς τομέα της περιοχής. Πιο συγκεκριμένα, οι εκτεταμένες δασικές περιοχές, το έντονο ανάγλυφο και οι

μικρές επίπεδες, διαθέσιμες για καλλιέργεια, εκτάσεις είναι οι κύριοι παράγοντες μέσα από τους οποίους διαμορφώνεται και το μοντέλο ανάπτυξης των γεωργικών και κτηνοτροφικών εκμεταλλεύσεων. Στην περιοχή, η πλειοψηφία των εκτάσεων είναι μικτές γεωργο-κτηνοτροφικές με το ποσοστό τους να φτάνει το 95%. Όσον αφορά τις καθαρά γεωργικές εκτάσεις η μέση τιμή μίας τυπικής εκμετάλλευσης δεν ξεπερνά τα τέσσερα στρέμματα. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η παρουσία κτηνοτροφικών και πτηνοτροφικών μονάδων με μεγάλη συγκέντρωση να παρατηρείται ανάμεσα στους οικισμούς Βοτονόσι και Ανθοχώρι, γύρω από τους οικισμούς Μέτσοβο και Ανήλιο και στο οροπέδιο στην περιοχή της λίμνης πηγών Αώου. Η κτηνοτροφική δραστηριότητα είναι διεσπαρμένη σε όλο το δήμο με κύριους πόλους τις περιοχές του Μετσόβου και του Ανηλίου. Ο σημαντικότερος κτηνοτροφικός υποκλάδος της περιοχής είναι η αιγοπροβατοτροφία και η πτηνοτροφία ενώ ακολουθεί σε μικρότερο βαθμό η εκτροφή βοοειδών.

Ο πρωτογενής τομέας παραγωγής της περιοχής μελέτης, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό και το δευτερογενή. Συγκεκριμένα, είναι προσανατολισμένος στην μεταποίηση των προϊόντων του αγροτικού τομέα και της δασοκομίας. Συνεπώς φαίνεται ότι η εξέλιξη των μεταποιητικών μονάδων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τα οικονομικά, κοινωνικά και γεωγραφικά χαρακτηριστικά της περιοχής, καθώς και από τις έντονες επιδράσεις της τουριστικής ανάπτυξης. Σήμερα κατά κύριο λόγο λειτουργούν μονάδες επεξεργασίας ξύλου και κατασκευής επίπλων, καθώς και παραγωγής και τυποποίησης τροφίμων, με προεξάρχοντα ρόλο την κατασκευή και τυποποίηση τυροκομικών προϊόντων.

5.2 ΚΤΗΝΟΤΡΟΦΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΤΥΡΟΚΟΜΕΙΟΥ Δ. ΜΕΤΣΟΒΟΥ

Πραγματοποιήθηκαν επισκέψεις σε ντόπιους παραγωγούς και συνελέγησαν ποιοτικά και ποσοτικά δεδομένα που αφορούν την παραγωγή και διαχείριση των αποβλήτων μέσω της συμπλήρωσης ενός ερωτηματολογίου με στόχο την καταγραφή της υπάρχουσας κατάστασης. Εν συνεχεία διενεργήθηκε δειγματοληψία στο πεδίο για τη συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων των αποβλήτων και πραγματοποιήθηκε σειρά εργαστηριακών αναλύσεων για το χαρακτηρισμό τους. Τέλος, μελετήθηκε η παραγωγή βιοαερίου μέσω της διεργασίας της αναερόβιας συγχώνευσης κατάλληλου μίγματος των επιμέρους αποβλήτων σε πιλοτικής κλίμακας καινοτόμο Περιοδικό Αναερόβιο Χωνευτήρα με Ανακλαστήρες καθώς και η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με την χρήση των Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου (MFC).

5.3 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΥΠΑΡΧΟΥΣΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Η καταγραφή της υπάρχουσας κατάστασης κινήθηκε σε δύο βασικούς άξονες: στην επικαιροποίηση των βιβλιογραφικών δεδομένων όσον αφορά την ποσότητα των κτηνοτροφικών αποβλήτων και των αποβλήτων τυροκομείου της περιοχής και στην επαφή με τους ντόπιους παραγωγούς για την καταγραφή κυρίως των προβλημάτων που σχετίζονται με τη διαχείριση των αποβλήτων τους.

Η παραγωγή κτηνοτροφικών αποβλήτων ανά είδος της ευρύτερης περιοχής του Μετσόβου διαμορφώθηκε όπως φαίνεται στον Πίνακα 5-1.

Πίνακας 5-1: Παραγόμενη ποσότητα κτηνοτροφικών αποβλήτων ευρύτερου δήμου Μετσόβου. [59]

Είδος ζώου	Αριθμός	Συνολικά απόβλητα/ημέρα (tn)	Συνολικά Απόβλητα/έτος (tn)*
Αιγοπρόβατα	1.535	4,91	1.792
Πουλερικά	1.256.550	63,33	15.832
Χοίροι	9.850	4,88	20.640
Αγελάδες γαλακ/γής	140	7,7	2.812
Βοοειδή κρεατ/γής	964	20,35	3.663
Σύνολο	-	101,17	44.739

*Ημέρες εκτροφής για αιγοπρόβατα, χοίρους, αγελάδες γαλακ/γής=365, πουλερικά=250, βοοειδή κρεατ/γής=180

Η ετήσια παραγωγή αποβλήτων τυροκομείου παρουσιάζεται στον Πίνακα 5-2.

Πίνακας 5-2: Ετήσια παραγόμενη ποσότητα υπολειμμάτων από τυροκομική δραστηριότητα του ιδρύματος Τοσίτσα.[59]

Είδος	Ποσότητα (L/έτος)	Διαθεσιμότητα	Υπολείμματα (tn/έτος)
Τυρόγαλο	1.745.500	50%	873

Η καταγραφή των δεδομένων επικεντρώθηκε στα κτηνοτροφικά απόβλητα και στα υπολείμματα τυροκομείου, καθώς κρίθηκε ότι το προς συγχώνευση μίγμα θα

πρέπει να αποτελείται από συναφή απόβλητα ως προς την χημική τους σύσταση. Σε επόμενο στάδιο θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί σειρά πειραμάτων για τον έλεγχο της απόδοσης αναερόβιας συγχώνευσης αγροτικών και κτηνοτροφικών αποβλήτων.

Οι παραγόμενες ποσότητες αποβλήτων ανά είδος ζώου στηρίχθηκαν σε βιβλιογραφικά δεδομένα και παρουσιάζονται στους Πίνακες 5-3 και 5-4 [59].

Πίνακας 5-3: Παραγόμενη οργανική ύλη από εντατική κτηνοτροφία [59].

Είδος ζώου	Αριθμός	lt αποβλήτων /κγρ Ζ.Β*	Απόβλητα ανά μονάδα ζώου (lt)	Απόβλητα / ημέρα (lt)	Απόβλητα ημέρα σε τν	Ποσότητα Ξ.Ο τν/ έτος	Ποσότητα οΞ.Ο τν/ έτος	Ποσότητα VS τν/ έτος	Παραγόμενο Βιοαέριο m ³ / έτος
Αιγοπρόβατα	1.535	0,040	3,2	4.912	4,91	448	358,4	-	161.280
Πουλερικά	1.256.550	0,056	0,05	63.330	63,33	3.166,5	-	2.533,2	886.620-1.519.920
Χοίροι	850	0,058	5,8	4.930	4,88	178	-	142,4	35.600-71.200
Σύνολο				73.172	73,12	3.792,5			1.083.500-1.752.400

Σημείωση: Ημέρες εκτροφής για αιγοπρόβατα=365, πουλερικά=250, χοίροι=365

Πίνακας 5-4: Παραγωγή φρέσκιας πρώτης ύλης ανά 1000kg Ζώντος Βάρους την ημέρα. [59]

Παράμετρος	Μονάδα	Αγελάδες γαλκτ/γής	Βοοειδή κρεο/γής	Χοίροι	Πρόβατα/ αίγες	Πτηνά (κρεο/γής)
Συνολική κοπριά	kg	86	58	84	40	85
Πυκνότητα	Kg/m ³	990	1.000	990	1.000	1.000
Ολικά στερεά	kg	12	8,5	11	11	22
Πτητικά στερεά	kg	10	7,2	8,5	9,2	17

Τυπικές τιμές ζώντος βάρους για στις οποίες αναφέρονται οι παραπάνω τιμές είναι: αγελάδας γαλακτοπαραγωγής, 640kg; Μοσχάρια κρεοπαραγωγής, 360kg; Χοίροι, 61kg; Πρόβατα, 27kg, Αίγες, 64kg; πτηνά κρεοπαραγωγής, 0.9kg

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

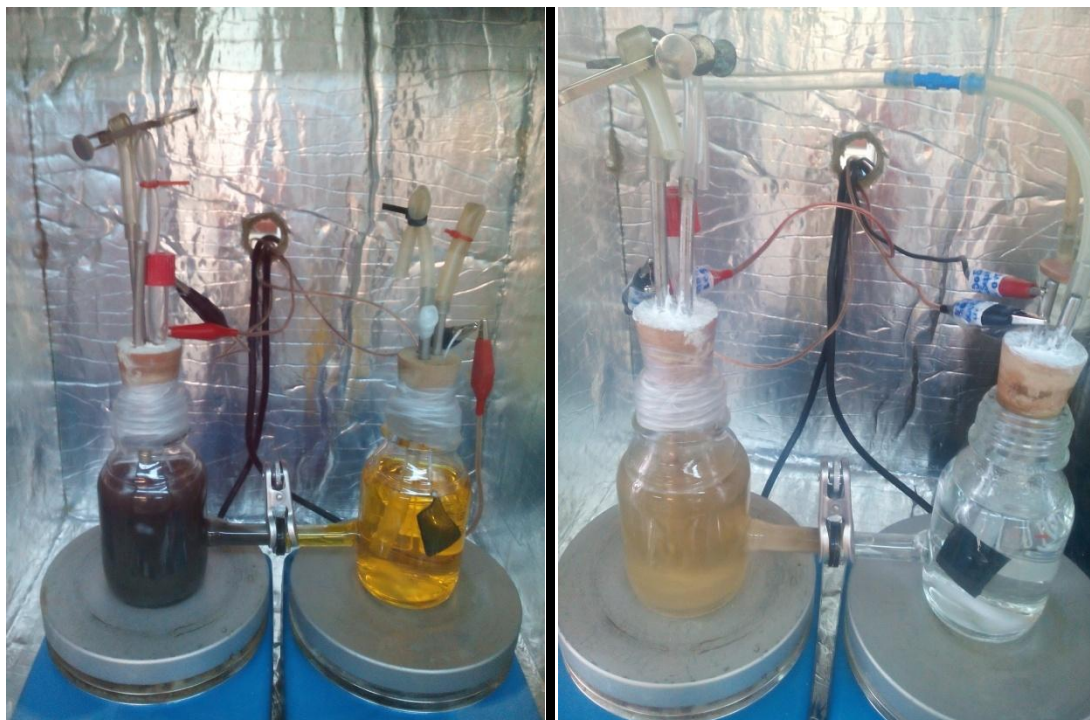
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τους μήνες Μάιο έως Σεπτέμβριο 2015. Το σύστημα τροφοδοτήθηκε κατά την 1^η σειρά πειραμάτων με υγρό συνθετικό θρεπτικό μέσο ενώ κατά την 2^η και 3^η σειρά πειραμάτων με πραγματικό συνθετικό απόβλητο.

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου δύο θαλάμων, με την οποία εργαστήκαμε κατά την παρούσα διπλωματική εργασία, και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Επιπλέον παρατίθενται οι αναλυτικές μέθοδοι και οι υπολογισμοί που εφαρμόστηκαν.

6.2 ΜΚΚ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ (H-TYPE)

Η ΜΚΚ δύο θαλάμων αποτελείται από δύο κυλινδρικές γυάλινες φιάλες (χωρητικότητας 310mL) συνδεδεμένες μεταξύ τους με γυάλινο σωλήνα (κελί τύπου H). Τα διαλύματα που περιέχουν οι δύο φιάλες και στα οποία είναι βυθισμένα τα ηλεκτρόδια της κυψελίδας, έρχονται σε ηλεκτρολυτική επαφή μέσω μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane - PEM) (Nafion 117), η οποία συγκρατείται με συνδετήρα στο μέσον του σωλήνα. Η PEM, με γεωμετρική επιφάνεια 3.77 cm², είχε υποστεί επεξεργασία με βύθιση σε υδατικό διάλυμα 0.1M H₂O₂ στους 80°C για 1h, πλύση με απιονισμένο νερό, βύθιση σε υδατικό διάλυμα 0.1M H₂SO₄ για μισή ώρα, πλύση με απιονισμένο νερό και φύλαξη σε αυτό μέχρι τη χρήση της.



Εικόνα 6-1: Φωτογραφία της MKK δύο θαλάμων κατά τη λειτουργία του όπου φαίνονται ο ανοδικός και καθοδικός θάλαμος και η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Στην αριστερή φωτογραφία οξειδωτικό μέσο είναι το $K_2Cr_2O_7$, στη δεξιά το οξυγόνο.

Το ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από χαρτί ινών άνθρακα (carbon cloth) επεξεργασμένο με Teflon (Toray, TGP-H-060, 10wt% wet proofing) ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από ύφασμα άνθρακα επικαλυμμένο ή και όχι με καταλύτη Pt (ΕΤΕΚ, 0.5 mg/cm^2) στη μία του πλευρά. Τα δύο ηλεκτρόδια έχουν διαστάσεις $3 \text{ cm} \times 2.3 \text{ cm}$, με αποτέλεσμα η συνολική γεωμετρική επιφάνεια καθενός από αυτά να είναι $A = 2 \times 6.9 \text{ cm}^2 = 13.8 \text{ cm}^2$. Τα δύο ηλεκτρόδια βυθίστηκαν σε απιονισμένο νερό για μία ημέρα, πριν από τη χρήση τους. Τα δύο ηλεκτρόδια συγκρατούνταν με σύρματα χαλκού που ήταν τοποθετημένα μέσα σε σωληνάκια κατασκευασμένα από FEP (fluorinated ethylene propylene) ονομαστικής διαμέτρου 0.8 mm .

Στη σύνδεση του ανοδικού με το καθοδικό ηλεκτρόδιο παρεμβαλλόταν κουτί αντιστάσεων (RS, No. 211-159) με εξωτερική φόρτιση 1000Ω . Το δυναμικό της κυψελίδας μετρούνταν με σύστημα ανάκτησης δεδομένων (ADAM 4019+) και καταγραφόταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η ένταση του ρεύματος μετρούνταν με τη βοήθεια πολυμέτρου (Mastech, MY61).

Οι δύο φιάλες που περιείχαν το ανοδικό και καθοδικό διάλυμα ήταν τοποθετημένες πάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες, ενώ η όλη διάταξη βρισκόταν εντός θερμοστατικού θαλάμου που διέθετε θερμική αντίσταση και ανεμιστήρα για την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας στο χώρο. Η θερμοκρασία του

θερμοστατικού θαλάμου ήταν ρυθμισμένη στους $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Το δοχείο της ανόδου ήταν ερμητικά κλειστό με τάπα ώστε να διατηρούνται αναερόβιες συνθήκες στο ανοδικό διάλυμα. Στις περιπτώσεις χρήσης $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ως αποδέκτη ηλεκτρονίων, η κάθοδος ήταν ερμητικά κλειστή ώστε να διατηρούνται αναερόβιες συνθήκες. Αντίθετα, στις περιπτώσεις που απαιτούνταν η επαφή του καθοδικού διαλύματος με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ατμοσφαιρικός αέρας διοχετευόταν στο δοχείο της καθόδου με τη βοήθεια αντλίας αέρα.

6.3 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΜΚΚ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας έλαβαν χώρα σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Ο εγκλιματισμός του ηλεκτροδίου της ανόδου (χαρτί άνθρακα) με ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια διεξήχθη κατά την πρώτη μόνο περίοδο λειτουργίας της ΜΚΚ δύο θαλάμων, υπό συνθήκες διαλείποντος έργου και με χρήση υποστρώματος γλυκόζης. Αναλυτικότερα, σε κάθε κύκλο εγκλιματισμού, η άνοδος εμβολιαζόταν με αναερόβια ιλύ (10% κ.ό.) από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού της Λυκόβρυσης, ενώ παράλληλα φρέσκο θρεπτικό μέσο παρεχόταν στον ανοδικό θάλαμο. Το μέσο αυτό περιείχε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ($5.288 \text{ g/L NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και $3.447 \text{ g/L Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.16 g/L KCl , 5 g/L NaHCO_3 και 10 mL/L από τρία διαλύματα ιχνοστοιχείων Α, Β, Γ τα συστατικά των οποίων δίνονται στον Πινάκα 6-1 [60] και κατάλληλη ποσότητα γλυκόζης ώστε το ολικό COD του θρεπτικού μέσου να είναι 0.5 g/L .

Κατά την εκκίνηση λειτουργίας του συστήματος, χρησιμοποιήθηκε απλό ύφασμα άνθρακα ως ηλεκτρόδιο καθόδου, που όμως στα μισά των κύκλων εγκλιματισμού αντικαταστάθηκε με παρόμοιο του, επικαλυμμένου όμως με πλατίνα στην μία του πλευρά. Μετά το πέρας των κύκλων εγκλιματισμού του ανοδικού ηλεκτροδίου, η άνοδος τροφοδοτήθηκε για μία σειρά κύκλων με φρέσκο θρεπτικό μέσο χωρίς την προσθήκη αναερόβιας ιλύος ($\text{COD}_{\text{άνοδος}}=0.5 \text{ g/L}$), οπότε και ολοκληρώθηκε η πρώτη πειραματική περίοδος λειτουργίας του συστήματος. Τα πειράματα της δεύτερης πειραματικής περιόδου διεξήχθησαν με συνθετικό απόβλητο σε συγκέντρωση 0.4 gCOD/L , ενώ διατηρήθηκαν οι παραπάνω ποσότητες άλατος, ρυθμιστικού διαλύματος και ιχνοστοιχείων. Κατά την πρώτη και δεύτερη πειραματική περίοδο το καθοδικό διάλυμα αποτελείτο από $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ χωρίς οιαδήποτε άλλη προσθήκη, ως αποδέκτης ηλεκτρονίων και σε συγκέντρωση 2 g/L (εκτός αν αναφέρεται διαφορετική συγκέντρωση). Σημειώνεται ότι γινόταν ανανέωση του καθοδικού διαλύματος στην αρχή κάθε κύκλου διαλείποντος έργου.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν δειγματοληψία υγρού δείγματος προκειμένου να προσδιοριστεί το pH, η αγωγιμότητα και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο ($\text{COD} - \text{Chemical Oxygen Demand}$) του δείγματος, ενώ κατά τον τελευταίο κύκλο της δεύτερης περιόδου εξετάστηκε η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου της

καθόδου σε τρισθενές. Για τον κύκλο αυτό χρησιμοποιήθηκε νέο ηλεκτρόδιο της καθόδου, παρόμοιο με αυτό της ανόδου (χαρτί άνθρακα), και χωρίς αυτό να είναι επικαλυμμένο με πλατίνα.

Το ίδιο με εκείνο της δεύτερης πειραματικής φάσης συνθετικό απόβλητο, χρησιμοποιήθηκε και για την διεξαγωγή των κύκλων της τρίτης πειραματικής περιόδου. Ομοίως, διατηρήθηκαν οι παραπάνω ποσότητες άλατος, ρυθμιστικού διαλύματος και ιχνοστοιχείων. Το είδος και η ποσότητα του υποστρώματος (εκφρασμένη σε gCOD/L) κατά την περίοδο αυτή αναφέρονται στο κεφάλαιο των πειραματικών αποτελεσμάτων. Ταυτόχρονα με την έναρξη της τρίτης περιόδου λειτουργίας, το ηλεκτρόδιο της καθόδου αντικαταστάθηκε από νέο, όμοιο με εκείνο που χρησιμοποιήθηκε κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας και επικαλυμμένο στην μία του πλευρά με πλατίνα, ενώ παράλληλα αντικαταστάθηκε και η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων της διάταξης από όμοιά της.

Αποδέκτης ηλεκτρονίων κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας του συστήματος ήταν το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, οπότε γινόταν αερισμός της καθόδου με ατμοσφαιρικό αέρα μέσω αντλίας αέρα, ενώ το καθοδικό διάλυμα περιείχε μόνο ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών και KCl σε συγκεντρώσεις όμοιες με εκείνες της τροφοδοσίας.

Η ποσότητα των διαλυμάτων της ανόδου και της καθόδου ήταν πάντα 250mL. Η εξασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών της ανόδου αλλά και της καθόδου, όταν αυτή λειτουργούσε με $K_2Cr_2O_7$ ως αποδέκτη ηλεκτρονίων, διεξαγόταν με παροχή αερίου μίγματος N_2/CO_2 (80/20% κ.ό για τουλάχιστον 5min και έπειτα οι θάλαμοι σφραγίζονταν αεροστεγώς.

Τα κύρια χαρακτηριστικά της αναερόβιας ιλύος είχαν ως εξής:

pH = 7.055 ± 0.02

Διαλυτό COD = 0.2 ± 0.01 g/L

Ολικό COD = 18.7 g/L

Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) = 25.04 ± 0.48 g/L

Πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) = 10.97 ± 0.18 g/L.

Πίνακας 6-1: Τα συστατικά των τριών διαλυμάτων ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή της τροφοδοσίας. [60]

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)
Διάλυμα Α	
CaCl ₂ ·2H ₂ O	22500
NH ₄ Cl	35900
MgCl ₂ ·6H ₂ O	16200
KCl	117000
MnCl ₂ ·4H ₂ O	1800
CoCl ₂ ·6H ₂ O	2700
H ₃ BO ₃	513
CuCl ₂ ·2H ₂ O	243
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	230
ZnCl ₂	189
NiCl ₂ ·6H ₂ O	200
H ₂ WO ₄	10
Διάλυμα Β	
FeSO ₄	700
Διάλυμα Γ	
(NH ₄) ₂ PO ₄	7210

6.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ

6.4.1 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΚΑΙ ΕΝΤΑΣΗΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Η παρακολούθηση και η καταγραφή του δυναμικού (Ucell) της κυψελίδας γινόταν ανά 50 seconds με χρήση συστήματος ανάκτησης δεδομένων (Advantech ADAM 4019+) συνδεδεμένου σε Η/Υ ενώ η ένταση ρεύματος (I) που παρήγε το κάθε κελί μετρούνταν με πολύμετρο ακριβείας (Mastech, MY 61).

6.4.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΙΣΧΥΟΣ

Η ισχύς συνήθως εκφράζεται ως προς ένα χαρακτηριστικό της MKK (όγκος του υγρού διαλύματος της ανόδου ή του ανοδικού θαλάμου, επιφάνεια ανοδικού ή καθοδικού ηλεκτροδίου κ.α.) ώστε να γίνεται δυνατή η σύγκριση της παραγωγής ισχύος μεταξύ των διαφορετικών συστημάτων. Η επιλογή του χαρακτηριστικού εξαρτάται από τη χρήση της κυψελίδας, καθώς οι MKK δε βελτιστοποιούνται πάντα ως προς την παραγωγή ισχύος [31].

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, για την οποία χρησιμοποιήθηκε μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου δύο θαλάμων, η ισχύς υπολογίστηκε ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου (πυκνότητα ισχύος). Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε για

τον υπολογισμό της πυκνότητας ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου της κυψελίδας είναι η εξής: [31]

$$P_{\text{Dual}} = \frac{I \cdot U_{\text{cell}}}{A}$$

I: η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος στο κύκλωμα

U_{cell} : το δυναμικό της κυψελίδας

A: η γεωμετρική επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου

6.4.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ (ϵ_{cb})

Ως απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ορίζεται ο λόγος του πραγματικού ποσού ηλεκτρικού φορτίου (σε Coulombs) που μεταφέρθηκε από το υπόστρωμα στην άνοδο, προς το μέγιστο δυνατό ποσό Coulombs που θα μεταφερόταν, αν όλο το υπόστρωμα που απομακρύνθηκε από το κελί χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή ρεύματος [31]. Το ποσό Coulombs που πραγματικά ανακτήθηκε από το υπόστρωμα υπολογίζεται με ολοκλήρωση της έντασης του ρεύματος (I) με το χρόνο, οπότε για ένα κελί που λειτουργεί σε μορφή διαλείποντος έργου, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για διάρκεια (t_b) ενός κύκλου, είναι:

$$\epsilon_{\text{cb}} = \frac{M \cdot \int_0^{t_b} I dt}{FbV_{\text{an}}\Delta\text{COD}}$$

M: το μοριακό βάρος του οξυγόνου (=32)

F: η σταθερά Faraday (=96.485 C/mol)

b: ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά mole οξυγόνου (=4)

V_{an} : ο όγκος του ανοδικού διαλύματος

ΔCOD : το αρχικό μείον το τελικό ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος

6.4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΟΛΩΣΗΣ

Η καμπύλη πόλωσης μιας ΜΚΚ είναι το γράφημα του δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (ένταση ρεύματος προς την επιφάνεια ή τον όγκο του ηλεκτροδίου). Μετά την προσθήκη νέας τροφοδοσίας για τη ΜΚΚ, στην αρχή κάθε κύκλου και όταν είχε επιτευχθεί σταθερό δυναμικό, διεξάγονταν πειράματα πόλωσης με μεταβολή της εξωτερικής αντίστασης της κυψελίδας στο εύρος τιμών $0\Omega - 1\text{M}\Omega$. Παράλληλα γινόταν καταγραφή του αντίστοιχου δυναμικού και της έντασης ρεύματος όταν το κελί επανερχόταν σε ψεύδο-μόνιμη κατάσταση, και τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των καμπυλών πόλωσης και πυκνότητας ισχύος. Σημειώνεται ότι το δυναμικό που αντιστοιχεί σε μηδενισμό της έντασης του παραγόμενου ρεύματος κατά τη διάρκεια του πειράματος πόλωσης ονομάζεται δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage - OCV). Μετά το τέλος των πειραμάτων πόλωσης, η εξωτερική αντίσταση ρυθμιζόταν ξανά στα 1000Ω . Επιπλέον, με τη βοήθεια των καμπυλών πόλωσης κατασκευάστηκαν οι

αντίστοιχες καμπύλες πυκνότητας ισχύος (γράφημα της πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος).

6.4.5 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (P_{max}) που μπορούσε να παραχθεί από το κελί τη στιγμή διεξαγωγής του πειράματος πόλωσης υπολογιζόταν απευθείας από το ολικό μέγιστο της καμπύλης πυκνότητας ισχύος. Η εξωτερική αντίσταση που αντιστοιχούσε στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος θεωρείται ότι ισούταν με την εσωτερική αντίσταση (R_{in}) της κυψελίδας. Αυτός είναι ο προσεγγιστικός τρόπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της εσωτερικής αντίστασης [61].

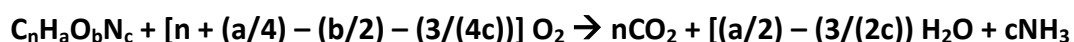
Στην περίπτωση όπου η καμπύλη πόλωσης διέθετε γραμμικό τμήμα στην περιοχή των μεσαίων πυκνοτήτων ρεύματος το οποίο προσεγγιζόταν ικανοποιητικά με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας υπολογιζόταν απευθείας από την κλίση του γραμμικού τμήματος.

6.4.6 ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΚΑΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται με την εμφύσηση του ηλεκτροδίου, φορητού, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού pH-μέτρου (WTW INOLAB PH720) μέσα σε δείγμα όγκου 10mL ενώ η μέτρηση της αγωγιμότητας πραγματοποιείται με την εμφύσηση του ηλεκτροδίου, φορητού, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού αγωγιμομέτρου μέσα σε δείγμα όγκου 20mL.

6.4.7 ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ, ΧΑΟ (COD)

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται για την μέτρηση της οργανικής ισχύος των δειγμάτων σε γενική μορφή ($C_nH_aO_bN_c$) και αντιστοιχεί στη συνολική ποσότητα οξυγόνου ενός ισχυρού χημικού οξειδωτικού που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση του άνθρακα σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό (στην περίπτωση που το οργανικό δείγμα περιέχει άζωτο, παράγεται και αμμωνία) σύμφωνα με την αντίδραση:



Για τον προσδιορισμό του ΧΑΟ έχουν αναπτυχθεί τρεις μέθοδοι : α. η μέθοδος ανοικτής επαναρροής με τιτλοδότηση, β. η μέθοδος κλειστής επαναρροής με τιτλοδότηση και γ. η μέθοδος κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση.

Η μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται ευρύτατα για την μέτρηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε αστικά ή βιομηχανικά λύματα. Συνιστάται για τον γρήγορο και ακριβή χαρακτηρισμό των αποβλήτων σε αντίθεση με το BOD του οποίου ο προσδιορισμός παρουσιάζει περιορισμούς, όπως

ο μακρύς χρόνος που απαιτείται για την διεξαγωγή του πειράματος, καθώς και τα αμφίβολα αποτελέσματα στις περιπτώσεις που το απόβλητο περιέχει τοξικές ουσίες οι οποίες νεκρώνουν τους μικροοργανισμούς και δεν μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά το BOD.

Η μέτρηση του ΧΑΟ είναι προτιμότερο να γίνεται με την μέθοδο των διχρωμικών ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) παρά με μεθόδους που χρησιμοποιούν άλλους οξειδωτικούς παράγοντες, λόγω της μεγαλύτερης οξειδωτικής ικανότητας, της εφαρμοσιμότητας σε ευρεία ποικιλία δειγμάτων και της απλότητας της πειραματικής διαδικασίας.

Το ποσοστό της οξείδωσης των περισσοτέρων οργανικών ενώσεων φθάνει μέχρι 95 με 100% της θεωρητικής τιμής. Η πυριδίνη και οι συγγενείς με αυτή ενώσεις αντιστέκονται στην οξείδωση και οι πτητικές οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε ποσοστό που εξαρτάται από την έκταση της επαφής τους με το οξειδωτικό. Η αμμωνία - η οποία είτε περιέχεται στο απόβλητο, είτε ελευθερώνεται από το αζωτούχο οργανικό υλικό - οξειδώνεται μόνο παρουσία σημαντικής συγκέντρωσης ελεύθερων χλωριούχων ιόντων (Cl^-).

Πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού ΧΑΟ

Η οξείδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος, γίνεται από περίσσεια διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) με θέρμανση σε ισχυρά όξινες συνθήκες και παρουσία καταλύτη. Το H_2SO_4 εξασφαλίζει το έντονα όξινο περιβάλλον, ενώ ως καταλύτης χρησιμοποιείται θειικός άργυρος (AgSO_4). Για τον προσδιορισμό του ΧΑΟ ενός δείγματος ακολουθείται η εξής διαδικασία : Το δείγμα χωνεύεται με επαναρροή των ατμών μέσα στο ισχυρά οξυνισμένο με H_2SO_4 διάλυμα διχρωμικού καλίου ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) παρουσία Ag_2SO_4 και HgSO_4 . Μετά τη χώνευση μετράται, είτε με τιτλοδότηση με εναμμόνιο θειικό σίδηρο ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), είτε με φωτομέτρηση, το υπολειπόμενο ποσό των διχρωμικών ιόντων ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) και υπολογίζεται το ποσό του καταναλωθέντος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Μετατρέποντας το ποσό αυτό σε χημικά ισοδύναμο O_2 έχουμε το ΧΑΟ του προς ανάλυση δείγματος.

Η γενική αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται από την εξίσωση:



Όπου $c = (2/3)n + (1/6)a - (1/3)b$

Για τον προσδιορισμό του ΧΑΟ στα απόβλητα έχουν αναπτυχθεί οι παρακάτω τρεις μέθοδοι:

A. Μέθοδος ανοικτής επαναρροής: Εκτελείται σε συσκευή επαναρροής, η οποία αποτελείται από ηλεκτρικούς μανδύες, φιάλες (στις οποίες τοποθετείται το δείγμα

και τα αντιδραστήρια) και ψυκτήρες για την επαναρροή των ατμών. Μετά το τέλος της χώνευσης το υπολειπόμενο ποσό των διχρωμικών ιόντων υπολογίζεται με τιτλοδότηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για μέτρηση ΧΑΟ σε ένα ευρύ φάσμα αποβλήτων όπου προτιμάται μεγάλος όγκος δείγματος για ανάλυση, π.χ. σε δείγματα με υψηλή συγκέντρωση σε αιωρούμενα στερεά. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ΧΑΟ πρέπει να κυμαίνεται από 50 mg/L έως 900 mg/L. Για δείγματα με ΧΑΟ < 50 mg/L η μέθοδος εφαρμόζεται με μικρές παραλλαγές.

Β. Μέθοδος κλειστής επαναρροής με τιτλοδότηση : Εκτελείται σε αεροστεγώς κλεισμένα φιαλίδια στα οποία έχουν τοποθετηθεί τα αντιδραστήρια και το προς ανάλυση δείγμα. Μετά το τέλος της χώνευσης, η οποία γίνεται στους 150°C, υπολογίζονται τα υπολειπόμενα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ με τιτλοδότηση, ακριβώς όπως στην μέθοδο ανοικτής επαναρροής.

Είναι πιο οικονομική μέθοδος όσον αφορά την χρήση αντιδραστηρίων (μικροί όγκοι), κυρίως των μεταλλικών αλάτων (Ag_2SO_4 , HgSO_4), αλλά είναι δύσκολη η λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος από απόβλητα με αιωρούμενα στερεά. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ΧΑΟ πρέπει να κυμαίνεται από 50 έως 400 mg/L.

Γ. Μέθοδος κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση : Η χώνευση γίνεται ακριβώς όπως στη μέθοδο κλειστής επαναρροής με τιτλοδότηση. Μετά την λήξη της χώνευσης, το καταναλωθέν οξυγόνο μετράται έναντι προτύπων με ένα φωτόμετρο.

Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (διαλυτό ΧΑΟ) (Dissolved Chemical Oxygen Demand, DCOD) γίνεται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (τύπου Hach DR 2800), όπως περιγράφεται στο βιβλίο 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater' (παράγραφος 5220, σελίδες 5.15-5.16). Να σημειωθεί ότι η επαναρροή είναι απαραίτητη εξαιτίας της ύπαρξης πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες κάτω από τις συνθήκες θέρμανσης της μεθόδου μπορούν να διαφύγουν. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+} , τα οποία προκύπτουν έπειτα από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και προφανώς όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού ΧΑΟ γίνεται με την αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια "πρότυπης καμπύλης" βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού διαλυτού ΧΑΟ.

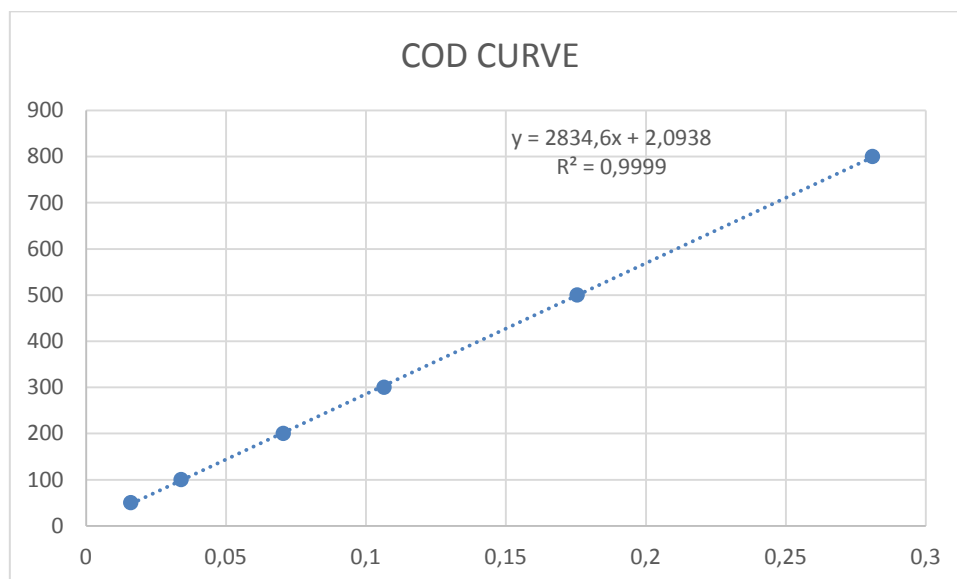
Αντιδραστήρια:

1. Αντιδραστήριο χώνευσης (διχρωμικό κάλιο): 10.216g $K_2Cr_2O_7$, ξηραμένου στους $103^\circ C$, προστίθενται σε 500mL περίπου απιονισμένο νερό, 167mL πυκνό H_2SO_4 και 33.3g $HgSO_4$. Το διάλυμα αναμιγνύεται, και αφού διαλυθεί καλά και κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου αραιώνεται στο 1L.

2. Καταλύτης θειικού οξέος: προστίθεται Ag_2SO_4 σε πυκνό H_2SO_4 σε αναλογία 5.5g $Ag_2SO_4/kg H_2SO_4$. Αφήνεται για 1-2 ημέρες ώστε να διαλυθεί ο Ag_2SO_4 .

Διαδικασία: προστίθενται σε φιαλίδια 2.8mL καταλύτης θειικού οξέος, 1.2mL από το αντιδραστήριο χώνευσης και 2mL δείγματος. Τα δείγματα θερμαίνονται σε φούρνο των $150^\circ C$ για 2h και στη συνέχεια αφού κρυώσουν φωτομετρούνται στα 600nm. Η απορρόφηση που δίνεται από το φωτόμετρο ανάγεται σε συγκέντρωση με τη βοήθεια «πρότυπης καμπύλης».

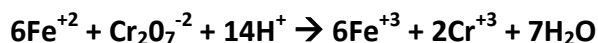
Πρότυπο διάλυμα KHP (Potassium hydrogen phthalate): Ξήρανση αυτού για 2h στους $120^\circ C$. 850mg πρότυπου διαλύματος KHP αραιώνονται με απιονισμένο νερό μέχρι το 1L. Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Συγκεκριμένα προετοιμάζονται το λιγότερο πέντε πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης από το διάλυμα KHP με COD από 20 έως 900 mg O_2/L .



Διάγραμμα 6-1: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς

Ο προσδιορισμός του ολικού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (ολικό ΧΑΟ) (Total Chemical Oxygen Demand, TCOD) γίνεται με τη μέθοδο ανοικτής επαναρροής με τιτλοδότηση, όπως περιγράφεται στο βιβλίο 'Standard Methods for the Examination

of Water and Wastewater' (παράγραφος 5220, σελίδες 5.13-5.14). Η μέθοδος βασίζεται στην τιτλοδότηση των εναπομεινάντων ιόντων Cr^{6+} (από το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που δεν έχει αντιδράσει), τα οποία απομένουν μετά την οξειδοαναγωγική αντίδραση, με αντιδραστήριο που περιέχει το ένυδρο σύμπλοκο του εναμμώνιου θειικού σιδήρου ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):



Αντιδραστήρια:

1. Διάλυμα Διχρωμικού Καλίου (0.0417M): Αραιώνονται 12.259g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ζηραμένου στους 103°C , σε 1000mL απιονισμένου νερού.
2. Καταλύτης θειικού οξέος: προστίθεται Ag_2SO_4 σε πυκνό H_2SO_4 σε αναλογία 5.5g $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kg H}_2\text{SO}_4$. Αφήνεται για 1-2 ημέρες ώστε να διαλυθεί ο Ag_2SO_4 .
3. Ferroin indicator: Αναμιγνύονται 1.485g 1,10-phenanthroline monohydrate και 695mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και αραιώνονται σε 100mL απιονισμένου νερού.
4. Standard ferrous ammonium sulfate (FAS) (0.25M): Διαλύονται 98g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε απιονισμένο νερό. Προστίθενται 20mL πυκνό H_2SO_4 και αφού κρυώσει το διάλυμα αραιώνεται στο 1L.

Διαδικασία: Γίνεται κατάλληλη αραιώση του δείγματος. Τοποθετούνται 20mL δείγματος σε κάθε φιάλη (για το τυφλό 20 mL απιονισμένου νερού). Ζυγίζονται 0.5g HgSO_4 για την κάθε φιάλη (χρησιμοποιείται για την καταβύθιση των ιόντων Cl^-). Τοποθετούνται 4-5 πέτρες βρασμού σε κάθε φιάλη. Προστίθενται 5mL καταλύτη (έως ότου γίνει διαυγές) ενώ συγχρόνως η φιάλη ψύχεται με νερό. Προστίθενται 10mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ για open reflux (οξειδωτικό μέσο). Ακολουθεί τοποθέτηση των φιαλών στις κατάλληλες υποδοχές. Ανοίγεται το σύστημα ψύξης και προστίθενται 25mL καταλύτη από τον ψυκτήρα υπό συνεχή ανάδευση. Ανοίγεται η θέρμανση (στο 3 για 2h). Μετά από 2h κλείνεται η θέρμανση και το διάλυμα αφήνεται να κρυώσει για τουλάχιστον 1h. Κλείσιμο της βρύσης και προσθήκη τόσο νερού όσο ο όγκος του δ/τος (60mL) από τον ψυκτήρα. Τέλος προστίθενται 2-3 σταγόνες δείκτη (ferroin indicator) και πραγματοποιείται τιτλοδότηση: το FAS αντιδρά με το διχρωμικό που έχει απομείνει.

Η τιτλοδότηση του FAS πραγματοποιείται κάθε φορά με διάλυμα: 10mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 90mL H_2O + 30mL πυκνό H_2SO_4 .

Molarity of FAS: (όγκος 0.0417M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ * 0.25)/ όγκος FAS

Ολικό COD: (((A-B) * M * 8000 * ΑΡΑΙΩΣΗ)/ ml δείγματος)/ 1000g O_2/L

A: mL FAS για τυφλό

B: mL FAS για δείγμα

M: molarity of FAS

6.4.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ

Στα απόβλητα, ως στερεά υλικά ορίζονται τα υλικά που είναι διαλυμένα ή αιωρούνται στην μάζα του ρευστού και που μπορεί να επηρεάζουν την ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων με πολλούς τρόπους.

Η ανάλυση των στερεών ενός δείγματος είναι σημαντική για τον έλεγχο της απόδοσης των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών σε μία μονάδα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων προκειμένου να εκτιμηθεί η ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων ως προς τα όρια που θέτει η νομοθεσία.

Ολικά Στερεά – Total Solids (TS): Ολικά στερεά σε ένα δείγμα ορίζονται ως η ύλη που απομένει μετά από εξάτμιση του δείγματος και ξήρανσή του στους 103-105°C. Κατά κανόνα η ποσότητα του δείγματος που εξατμίζεται θα πρέπει να δίνει στερεό υπόλειμμα που να μην ξεπερνά τα 200mg προκειμένου η ξήρανσή του να μην έχει το πρόβλημα σχηματισμού κρούστας που θα εγκλώβιζε το νερό στο εσωτερικό της δομής της.

Όργανα – Σκεύη: για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών απαιτούνται τα ακόλουθα όργανα – σκεύη:

1. Κάψες εξάτμισης των 100mL κατασκευασμένες από πορσελάνη (διάμετρος 90mm) ή πλατίνα.
2. Ξηραντήρας με ξηραντικό υλικό και δείκτη υγρασίας.
3. Φούρνος ξήρανσης στους 103-105°C.
4. Αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια τουλάχιστον 0,1mg.
5. Κλίβανος στους 550°C.

Διαδικασία μέτρησης: στην περίπτωση προσδιορισμού των ολικών στερεών, οι κάψες θα πρέπει πρώτα να τοποθετηθούν στους 103–105°C για μία ώρα και

κατόπιν να αποθηκευτούν στον ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Στην περίπτωση προσδιορισμού των πτητικών στερεών, οι κάψες θα πρέπει πρώτα να τοποθετηθούν στους 550°C για μία ώρα και κατόπιν να αποθηκευτούν στον ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν.

Διαδικασία ανάλυσης: Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα δείγματος (επιλέγουμε όγκο δείγματος που να δίνει ξηρό υπόλειμμα μεταξύ 2.5 και 200mg) ξηραίνεται σε φούρνο στους 103–105°C, μέχρι σταθερού βάρους ή μέχρις ότου η διαφορά βάρους διαδοχικών μετρήσεων να είναι μικρότερη από 4% ή κάτω από 0.5mg (όποιο από τα δύο συμβεί πρώτο), πάνω σε προζυγισμένη κάψα. Η αύξηση του βάρους της κάψας, μετά την ξήρανση αντιστοιχεί στα ολικά στερεά.

Τα ολικά στερεά (TS) υπολογίζονται από τη σχέση:

$$TS\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(A - B)}{V} * 10^6$$

A: Βάρος κάψας μετά τους 105 °C, g

B: Βάρος κάψας, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – Total Suspended Solids (TSS): Τα αιωρούμενα στερεά διαχωρίζονται σε καθιζάνοντα (settleable) και σε μη καθιζάνοντα (non settleable) ή αλλιώς επιπλέοντα (floatable) οργανικά ή ανόργανα και είναι η κύρια αιτία της θολερότητας των αποβλήτων. Τα ολικά αιωρούμενα στερεά στο ανάμικτο υγρό (TSS) αποτελούν μια εκτίμηση της πυκνότητας των μικροοργανισμών και των αδρανών στερεών των αντιδραστήρων όταν αυτοί βρίσκονται υπό ανάδευση.

Από την άλλη ο προσδιορισμός των αιωρούμενων στερεών αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για τον σχεδιασμό των συστημάτων επεξεργασίας, διότι απόβλητα με υψηλό φορτίο αιωρούμενων στερεών μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα στα συστήματα επεξεργασίας. Η απομάκρυνσή τους, η οποία είναι δυνατή με φυσικές μεθόδους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του φορτίου στα επικείμενα συστήματα επεξεργασίας.

Ολικά αιωρούμενα στερεά (ΟΑΣ) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους γνωστή ποσότητα, καλώς αναμεμειγμένου δείγματος διηθείται σε προζυγισμένο ξηρό ηθμό ινών ύαλου. Το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103-105°C. Η αύξηση

του βάρους του ηθμού αντιπροσωπεύει τα mg των ολικών αιωρούμενων στερεών ανά λίτρο δείγματος που διηθήθηκε. Τα αποτελέσματα της μέτρησης των αιωρούμενων στερεών δίνουν πληροφορίες για την ποσότητα των στερεών ενός δείγματος που μπορεί να απομακρυνθεί με διαδικασίες καθίζησης, επίπλευσης ή διήθησης.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) υπολογίζονται από τη σχέση:

$$TSS\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(A - B)}{V} * 10^6$$

όπου A= βάρος φίλτρου μετά τους 105 °C, g

B= βάρος φίλτρου, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

Σχέση μεταξύ Ολικών (TS), Ολικών Αιωρούμενων (TSS) και Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS)

Όπως είναι φανερό από τα προηγούμενα ισχύει η σχέση:

$$\text{Ολικά Στερεά (Total Solids)} = \text{Ολικά Διαλυμένα Στερεά (Total Dissolved Solids)} + \text{Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (Total Suspended Solids)}$$

Πτητικά Στερεά (Volatile Solids VS) και Μη Πτητικά Στερεά (Non – Volatile Solids NVS) ή αλλιώς Σταθερά Στερεά (Fixed Solids): Η διαφοροποίηση αυτή βασίζεται στην απώλεια πύρωσης του δείγματος στους 550°C, όπου η οργανική ύλη προερχόμενη από κύτταρα και άλλα οργανικά υλικά καίγεται. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το κλάσμα των στερεών που είναι πτητικά δεν είναι κατά ανάγκη και βιοαποικοδομήσιμα. Η ποσότητα των στερεών που δεν παθαίνουν καμία αλλοίωση κατά τη διαδικασία της πύρωσης αναφέρονται ως σταθερά ή μη πτητικά στερεά και είναι συνήθως ανόργανης σύστασης.

Επομένως **σταθερά ή μη πτητικά στερεά** είναι το στερεό υπόλειμμα που παραμένει μετά από καύση στους 550°C και αντιπροσωπεύει το ανόργανο τμήμα των συνολικών στερεών. **Πτητικά** είναι το υπόλοιπο τμήμα των στερεών το οποίο εξαερώνεται και αντιπροσωπεύει κυρίως το οργανικό τμήμα των στερεών. Για τον προσδιορισμό τους, η κάψα στην οποία έχουν κατακρατηθεί τα ολικά στερεά πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυριαντήριο στους 550°C. Η μείωση του βάρους της κάψας αντιστοιχεί στα πτητικά στερεά.

Τα πτητικά στερεά (VS) υπολογίζονται από τη σχέση:

$$VS\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(A - B) \times 1000}{V}$$

A: Βάρος κάψας μετά τους 105 °C, g

B: Βάρος κάψας μετά τους 550 °C, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

Επιπλέον και κατά συνέπεια των παραπάνω ισχύει η σχέση:

Ολικά Στερεά (Total Solids) = Πτητικά Στερεά (Volatile Solids) + Μη Πτητικά Στερεά (Non Volatile Solids)

Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (VSS): Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αποτελούν την πιο αντιπροσωπευτική τιμή της συγκέντρωσης των μικροοργανισμών στα συστήματα κατά την λειτουργία της ανάδευσης.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο εξαερώνεται στους 550°C. Για τον προσδιορισμό τους ο ηθμός στον οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά πυρακτώνεται μέχρι σταθερού βάρους σε πυριαντήριο στους 550°C. Η μείωση του βάρους του ηθμού αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά.

Τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) μπορούν να υπολογιστούν από τη σχέση:

$$VSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(A - B) \times 1000}{V}$$

όπου A= βάρος φίλτρου πριν την πυράκτωση στους 550°C, g

B= βάρος φίλτρου μετά την πυράκτωση στους 550°C, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

6.4.9 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ

Ο προσδιορισμός των υδατανθράκων βασίζεται στη διάσπαση των πολυσακχαριτών σε μονομερή, η οποία λαμβάνει χώρα σε όξινες συνθήκες (διάλυμα L-τρυπτοφάνης, βορικού οξέος (H₃BO₃) και θεικού οξέος (H₂SO₄)) και σε υψηλές θερμοκρασίες (χώνευση των δειγμάτων σε υδατόλουτρο στους 100°C για 20 λεπτά), και στη δημιουργία έγχρωμων συμπλόκων του αμινοξέος της L-τρυπτοφάνης με τα μονομερή, τα οποία προσδιορίζονται με φωτομέτρηση των δειγμάτων στα 520nm.

Σύμφωνα με τη μέθοδο, το αμινοξύ L-τρυπτοφάνη μπορεί να σχηματίζει σύμπλοκα με αρκετά διαφορετικά μονομερή. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των

υδατανθράκων (ολικών και διαλυτών) γίνεται με τη χρήση “πρότυπης” καμπύλης της οπτικής απορρόφησης στα 520nm, συναρτήσει της συγκέντρωσης πρότυπων διαλυμάτων D-γλυκόζης.

Αντιδραστήριο:

L-τρυπτοφάνη: Διαλύονται 25g βορικού οξέος (H_3BO_3) + 5g L-τρυπτοφάνης σε 1L θειικού οξέος 95-97 % ($\rho > 1.80$ g/mL). Διατηρείται στο ψυγείο.

Stock διάλυμα γλυκόζης: 1g γλυκόζης διαλύεται σε απιονισμένο νερό και αραιώνεται σε 1L. Για την διατήρηση του stock διαλύματος προστίθενται μερικές σταγόνες κορεσμένου διαλύματος χλωριούχου υδραργύρου. Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 5, 20, 40 και 70 mg/L ισοδύναμης γλυκόζης.

Διαδικασία: Σε δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται 2mL δείγματος και 4mL τρυπτοφάνης reagent (στο ψυγείο). Τα μπουκαλάκια κουμπώνονται γιατί πραγματοποιείται εξώθερμη αντίδραση. Τα διαλύματα αναμιγνύονται πολύ καλά με το vortex και οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνται σε κατσαρόλα με βραστό νερό για 20 λεπτά/100°C. Τα δείγματα αφήνονται να κρυώσουν και φωτομετρούνται στα 520nm.

6.4.10 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cr(VI)

Η συγκέντρωση του Cr(VI) προσδιορίζεται με την «3500-Cr B. Colometric method», σύμφωνα με το Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι σε όξινο διάλυμα το 1,5-diphenylcarbazine δίνει με το εξασθενές χρώμιο ένα ευδιάλυτο και χρωματισμένο ερυθροϊώδες παράγωγο. Η φασματοφωτομετρική μέτρηση ακολουθεί την παρακάτω μεθοδολογία.

Πραγματοποιείται κατάλληλη αραιώση του δείγματος, ώστε η συγκέντρωση μετά αραιώσης να κυμαίνεται μεταξύ 0.04 – 1 mg Cr(VI)/L. Ο τελικός όγκος του δείγματος είναι 50mL. Στο δείγμα προστίθεται 1mL διαλύματος diphenylcarbazine και 2-3 σταγόνες πυκνό θειικό οξύ (H_2SO_4), ώστε το pH να είναι περίπου ίσο με 2. Το δείγμα καλύπτεται με αλουμινόχαρτο και αναδεύεται για 4min για την ανάπτυξη και διαμόρφωση του χρώματος. Η φασματοφωτομετρική μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος γίνεται στα 540nm. Το φωτόμετρο έχει προηγουμένως μηδενιστεί με τυφλό δείγμα που δεν περιέχει Cr(VI).

Η συγκέντρωση του δείγματος προκύπτει:

$$C \text{ (mg/L)} = (\text{Απορρόφηση} * \text{Αραίωση} * \text{Κλίση καμπύλης αναφοράς})$$

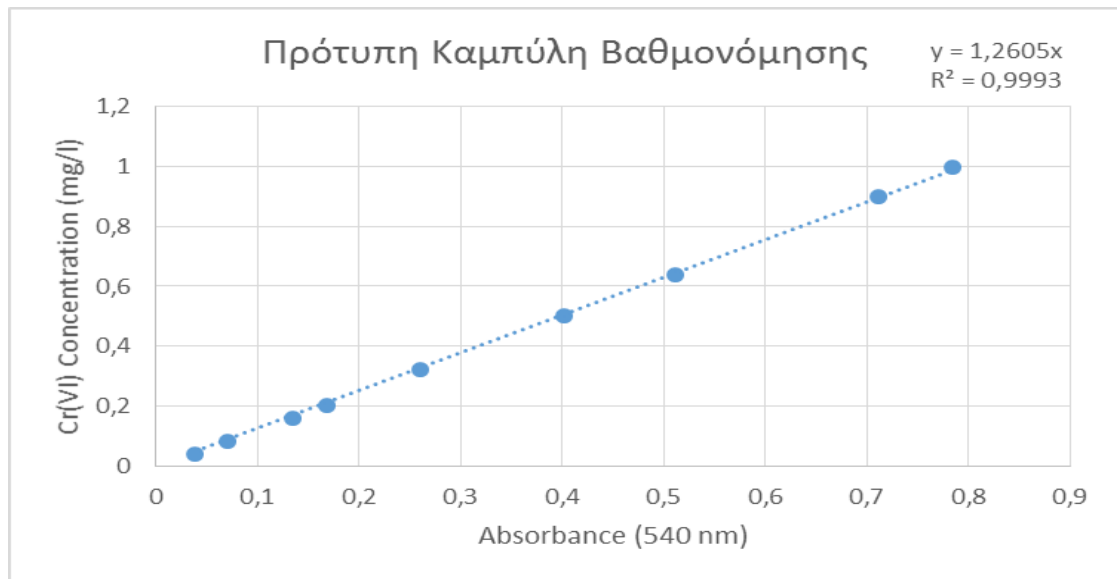
Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου στα δείγματα προηγείται κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς:

Παρασκευάζεται Stock Solution Cr(VI) συγκέντρωσης 500 mg/L: 0.14145g $K_2Cr_2O_7$ ξηραμένου στους 100°C διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται στα 100mL.

Παρασκευάζεται Standard Solution Cr(VI) Συγκέντρωσης 5mg/: 1mL stock διαλύματος Cr(VI) αραιώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τα 100mL. Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 0.04, 0.08, 0.16, 0.2, 0.32, 0.5, 0.64, 0.9 και 1 mg/L Cr(VI) και όγκου 50mL (Πίνακας 6-2). Σε καθένα από τα πρότυπα αυτά διαλύματα προστέθηκε 1mL διαλύματος diphenylcarbazide και 2-3 σταγόνες πυκνού H_2SO_4 . Τα δείγματα τυλίχτηκαν με αλουμινόχαρτο και αναδεύτηκαν για 4min για την ανάπτυξη του χρώματος. Πραγματοποιήθηκε μέτρηση των δειγμάτων με φασματοφωτόμετρο ορατού στα 540nm.

Πίνακας 6-2: Δεδομένα καμπύλης αναφοράς

$V_{\text{τελ.}}$	V_{H_2O}	$V_{Cr(VI)}$	abs
50	49.6	0.4	0.0385
50	49.2	0.8	0.0705
50	48.4	1.6	0.135
50	48	2	0.168
50	46.8	3.2	0.261
50	45	5	0.4015
50	43.6	6.4	0.5115
50	41	9	0.7115
50	40	10	0.784



Διάγραμμα 6-2: Πρότυπη καμπύλη αναφοράς

6.4.11 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Προσδιορισμός Αμμωνιακού Αζώτου NH_4-N (Μέθοδος Nessler)

Στη φύση υπάρχουν τρεις κυρίως δεξαμενές αζώτου στη φύση που συμμετέχουν στο κύκλο του αζώτου:

1. η ατμόσφαιρα
2. ανόργανες αζωτούχες ενώσεις (νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνία)
3. οργανικές ενώσεις αζώτου (πρωτεΐνες, ουρία, ουρικό οξύ)

σαν δείκτες αζωτούχου ρύπανσης χρησιμοποιούνται οι ανόργανες μορφές αζώτου.

Στα νερά και στα απόβλητα οι μορφές του αζώτου που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι, με σειρά ελαττούμενης κατάστασης οξειδωσης: νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνία και οργανικό άζωτο. Το οργανικό άζωτο περιλαμβάνει ενώσεις όπως πρωτεΐνες, πεπτίδια, νουκλεϊκά οξέα και ουρία και πολλές συνθετικές οργανικές ενώσεις. Το οργανικό άζωτο και η αμμωνία μπορούν να προσδιοριστούν μαζί και αναφέρονται ως ολικό άζωτο ή άζωτο Kjeldahl. Ο τελευταίος όρος αναφέρεται στην αντίστοιχη μέθοδο προσδιορισμού. Το ολικό οξειδωμένο άζωτο είναι το άθροισμα του νιτρικού και του νιτρώδους αζώτου. Όλες οι παραπάνω μορφές του αζώτου, καθώς και το αέριο άζωτο, μπορούν να μετατραπούν βιοχημικά από τη μία μορφή στην άλλη και αποτελούν συστατικά του κύκλου του αζώτου.

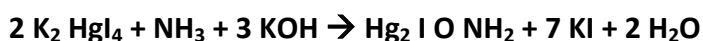
Η αμμωνία υπάρχει σε φυσική κατάσταση στα επιφανειακή νερά και στα απόβλητα. Παράγεται κατά μεγάλο μέρος από την αποαμίνωση των ενώσεων που περιέχουν οργανικό άζωτο και από την υδρόλυση της ουρίας. Μπορεί επίσης να παραχθεί

φυσικά από την αναγωγή των νιτρικών κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιήθηκε η φασματοφωτομετρική μέθοδος Nessler.

Αρχή της μεθόδου

Η φασματοφωτομετρική μέθοδος Nessler χρησιμοποιείται για καθαρά νερά, φυσικά νερά και απόβλητα που έχουν υποστεί επεξεργασία. Όλα τα παραπάνω πρέπει να μην έχουν έντονο χρώμα και να έχουν συγκεντρώσεις αμμωνίας που να μην ξεπερνούν τα 20μg/L. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και σε αστικά απόβλητα μόνο εφόσον σφάλματα 1-2mg/L είναι αποδεκτά. Η μέθοδος Nessler βασίζεται στην έντονη απορρόφηση των χρωμάτων (κίτρινο ως πορτοκαλί) που παράγονται κατά την αντίδραση Nessler – αμμωνίας σε μια ευρεία περιοχή μήκους κύματος (400-500nm) και σε συγκεκριμένο χρόνο μετά την προσθήκη.

Η μέτρηση της αμμωνίας πραγματοποιείται με βάση την ακόλουθη αντίδραση:



καφέ-κίτρινο

Αντιδραστήρια

1. Αντιδραστήριο Nessler: Διαλύονται 100g HgI_2 και 70g KI σε μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού και το μίγμα αυτό προστίθεται αργά και υπό ανάδευση σ' ένα κρύο διάλυμα 160g NaOH σε 500mL νερό. Ακολουθεί αραίωση στο 1L. Διατηρείται στο ψυγείο, σε σκουρόχρωμη γυάλινη φιάλη με πλαστικό ή λαστιχένιο πώμα και μακριά από το φως, προκειμένου να παραμένει σταθερό για περίπου ένα χρόνο, κάτω από φυσιολογικές εργαστηριακές συνθήκες. Χρειάζεται προσοχή στο χειρισμό του γιατί είναι τοξικό.
2. Διάλυμα άλατος Rochelle: Διαλύονται 50g $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε 100mL απιονισμένο νερό. Απομακρύνεται η αμμωνία που συνήθως υπάρχει στο άλας, εξατμίζοντας το διάλυμα μέχρι όγκο 70mL. Αφού αυτό κρυώσει, ακολουθεί αραίωση στα 100mL. Το διάλυμα άλατος Rochelle εμποδίζει την καθίζηση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου παρουσία του αλκαλικού αντιδραστήριου Nessler και έχει ρόλο σταθεροποιητή.
3. Διάλυμα ZnSO_4 : Διαλύονται 100g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1L. Η προεπεξεργασία με ZnSO_4 και άλκαλι πριν την άμεση εφαρμογή της μεθόδου καταβυθίζει τα άλατα των Ca , Fe , Mg και S τα οποία σχηματίζουν θολερότητα όταν αντιδρούν με το αντιδραστήριο Nessler κι εμποδίζουν έτσι τη φασματοφωτομετρική μέτρηση του δείγματος.

4. Αμμωνιακό διάλυμα stock: 3.819g άνυδρου NH_4Cl , ξηραμένου στους 100°C , διαλύονται σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται σε 1L (1000ppm N). Ισχύει $1\text{mL} = 1\text{mg N} = 1,22\text{mg NH}_3$.
5. Πρότυπο αμμωνιακό διάλυμα: 10mL αμμωνιακού stock διαλύματος αραιώνονται με απιονισμένο νερό μέχρι 1L (10ppm N). Ισχύει $1\text{mL} = 10\mu\text{g N} = 12.2\mu\text{g NH}_3$. Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 1, 2, 3, 4 και 5ppm N.

Διαδικασία: Αν το δείγμα είναι θολό ή χρωματισμένο, λαμβάνονται 50mL δείγματος ή αραιωμένου δείγματος, ώστε να είναι μέσα στα όρια ευαισθησίας της μεθόδου, προστίθενται 0.5mL διαλύματος ZnSO_4 και αναμιγνύονται καλά. Προστίθενται λίγες σταγόνες διαλύματος NaOH (0.2 – 0.25mL) (συνήθως 1 – 4N), ώστε το pH να φτάσει την τιμή 10.5. Αφήνεται το μίγμα για λίγα λεπτά (έως 10min), μέχρις ότου καταβυθιστεί ένα βαρύ ίζημα και μείνει ένα καθαρό άχρωμο υπερκείμενο υγρό. Ακολουθεί φυγοκέντρηση ή διήθηση.

Η τιμή pH του προς μέτρηση διαλύματος δεν θα πρέπει να είναι ακραία και σε κάθε περίπτωση νέου είδους δείγματος θα πρέπει να ελέγχεται η επίδρασή της στο αποτέλεσμα.

Λαμβάνονται 20mL από το προεπεξεργασμένο (ή μη) δείγμα, το οποίο δεν πρέπει να παρουσιάζει θολρότητα ή χρώμα. Προστίθεται 1 σταγόνα (0.05mL) διαλύματος Rochelle και ακολουθεί ανάδευση (Vortex). Προστίθενται 0.2mL του αντιδραστηρίου Nessler και ακολουθεί ανάδευση (Vortex). Μετά από ακριβώς 12 λεπτά, μετράται η απορρόφηση με το φασματοφωτόμετρο Hitachi 2000 σε μήκος κύματος 415nm. Καταγράφεται τόσο η απορρόφηση, όσο και η τιμή της συγκέντρωσης.

Προσδιορισμός Ορθοφωσφορικών PO_4^{3-} - P (Μέθοδος SnCl_2)

Ο φώσφορος στα φυσικά νερά και στα απόβλητα βρίσκεται συνήθως με την μορφή διαφόρων τύπων φωσφορικών. Αυτές οι μορφές συνήθως διακρίνονται σε ορθοφωσφορικά, σε συμπυκνωμένα φωσφορικά (πύρο-, μετά- και πολυφωσφορικά) και οργανικά ενωμένα φωσφορικά. Ο προσδιορισμός του P ολοκληρώνεται σε δύο στάδια:

1. Μετατροπή της μορφής του P που μας ενδιαφέρει σε ευδιάλυτα ορθοφωσφορικά

2. Χρωματομετρικό προσδιορισμό των ευδιάλυτων ορθοφωσφορικών

Τα φωσφορικά που ανταποκρίνονται στις φωτομετρικές αναλύσεις χωρίς προκαταρκτική υδρόλυση ή οξειδωτική χώνευση του δείγματος αναφέρονται ως ορθοφωσφορικά. Τα κλάσματα των φωσφορικών που μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά μόνο με οξειδωτική αποσύνθεση του οργανικού υλικού, αναφέρονται ως οργανικά ή οργανικά ενωμένα φωσφορικά. Για τα συμπυκνωμένα φωσφορικά προτιμάται ο όρος φωσφορικά υδρολυόμενα με οξύ, γιατί με όξινη υδρόλυση στα θερμοκρασία βρασμού του νερού μετατρέπονται σε ορθοφωσφορικά.

Εφαρμόζεται η μέθοδος SnCl_2 για τον προσδιορισμό μόνο των ορθοφωσφορικών και όχι του ολικού P. Συνήθως παραλείπεται το στάδιο της χώνευσης και γίνεται απευθείας χρωματομετρικός προσδιορισμός.

Αρχή της μεθόδου

Σε ένα αραιωμένο διάλυμα ορθοφωσφορικών, το μολυβδαινικό αμμώνιο αντιδρά κάτω από όξινες συνθήκες και σχηματίζει ένα ετεροπολικό οξύ το μολυβδοφωσφορικό οξύ. Αυτό ανάγεται μέσω του SnCl_2 στο έντονα έγχρωμα μπλε σύμπλοκο του μολυβδαινίου.

Αντιδραστήρια

1. Διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 25g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε 175mL απιονισμένο νερό (Διάλυμα Α). 280mL π. H_2SO_4 προστίθενται προσεκτικά σε 400mL απιονισμένο νερό και το μίγμα αφήνεται να κρυώσει (Διάλυμα Β). Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και αραιώνονται στο 1 L.

2. Διάλυμα $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 2,5g $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε 100mL γλυκερόλης. Η διάλυση επιταχύνεται με την θέρμανση σε υδρόλουτρο και ανάδευση. Αυτό το αντιδραστήριο είναι σταθερό και δεν απαιτεί ούτε ειδική ούτε συντηρητική αποθήκευση.

3. Πρότυπο διάλυμα φωσφορικών: 219.5mg άνυδρου KH_2PO_4 διαλύονται στο απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1L (50 ppm). Σημ.: $\text{MB}_{\text{KH}_2\text{PO}_4} = 136.1$, $\text{MB}_p = 31$.

Διαδικασία: Σε 50mL αραιωμένου ή όχι δείγματος προστίθεται μια σταγόνα δείκτη φαινολοφθαλεινης. Αν το δείγμα γίνει ροζ τότε προστίθεται H_2SO_4 1N ώσπου το δείγμα να αλλάξει χρώμα. Αυτό συμβαίνει όταν το pH γίνει όξινο. Λαμβάνονται

20mL από το δείγμα. Προστίθενται αναδεύοντας 0,4mL μολυβδαινικού αμμωνίου και 0,05mL διαλύματος $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 σταγόνες με το σιφόνι των 2mL). Μετά από ανάδευση 10 λεπτών (όχι παραπάνω από 12 και πάντα ο ίδιος χρόνος) μετريείται η απορρόφηση στα 690nm.

Υπολογισμοί

Με την βοήθεια κατάλληλου προγράμματος που χρησιμοποιεί την καμπύλη αναφοράς, η περιεκτικότητα του δείγματος σε ppm P-PO₄ δίνεται απευθείας από το όργανο.

Προσδιορισμός Ολικού Αζώτου, Ολικού Φωσφόρου

Η συσκευή χώνευσης της Hach έχει σχεδιαστεί για τη χώνευση ενός μεγάλου αριθμού τύπων δείγματος για τον επακόλουθο προσδιορισμό του ολικού αζώτου Kjeldahl, αρκετών μεταλλικών στοιχείων και θρεπτικών. Τέτοια δείγματα είναι προϊόντα τροφίμων, σπόροι, λάσπες αποβλήτων, λουτρά επιμετάλλωσης, ιστοί φυτών, λιπάσματα, ποτά και έλαια.



Η χώνευση αυτή απαιτεί μόνο ένα κλάσμα του συνολικού χρόνου που απαιτείται με τις παραδοσιακές μεθόδους. Το χωνεμένο δείγμα μπορεί να οδηγηθεί σε φασματοφωτομετρικές, νεφελομετρικές ή και στοιχειομετρικές μεθόδους για τον τελικό προσδιορισμό του. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων με αυτού του είδους τη χώνευση συγκρίνονται ευνοϊκά σε ακρίβεια με αυτά που λαμβάνονται από τις παραδοσιακές αναλυτικές μεθόδους.

Αν το δείγμα μας είναι διαυγές τότε ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Για ολικό N: Τοποθετούνται 20mL δείγματος σε ένα μικρό ποτήρι ζέσεως. Προστίθεται NaOH έτσι ώστε pH = 8–10.5. Γίνονται οι κατάλληλες αραιώσεις (+ τυφλό). Προστίθενται 0.2mL Nessler, 1 σταγόνα δ/μα Rochelle και αναδεύεται στο

Vortex. Αφήνεται το διάλυμα να ηρεμήσει για 12min. Πραγματοποιείται ανάλυση στο φασματόμετρο.

Για ολικό P: Ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως παραπάνω με την διαφορά ότι προστίθεται NaOH έτσι ώστε pH = 4–5 και μετά την αραιώση προστίθενται 0,4mL μολυβδαινικού αμμωνίου και 0.05mL διαλύματος SnCl₂·2H₂O (2 σταγόνες με το σιφόνι των 2mL)

6.4.12 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΑΟ (%)

Η σχέση για την ποσοστιαία απομάκρυνση του οργανικού φορτίου της τροφοδοσίας από το κελί, σε όρους χημικά απαιτούμενου οξυγόνου και σε λειτουργία διαλείποντος έργου, είναι η εξής:

$$\text{Απομ. ΧΑΟ (\%)} = \frac{\text{ΧΑΟ}_{\text{αρχή}} - \text{ΧΑΟ}_{\text{τέλος}}}{\text{ΧΑΟ}_{\text{αρχή}}} \cdot 100\%$$

ΧΑΟ_{αρχή}: το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος στην αρχή του κύκλου διαλείποντος έργου

ΧΑΟ_{τέλος}: το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος στο τέλος του κύκλου διαλείποντος έργου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΜΚΚ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Υπάρχει μία πληθώρα παραμέτρων οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τη συνολική απόδοση της ΜΚΚ. Ανάμεσα σε αυτούς τους παράγοντες είναι το είδος των βακτηρίων που χρησιμοποιούνται για τον εγκλιματισμό, ο σχεδιασμός της ΜΚΚ, η ιοντική ισχύς, το pH, η θερμοκρασία, ο τύπος του υποστρώματος, η αρχική του συγκέντρωση, καθώς επίσης και το είδος του αποδέκτη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις των ΜΚΚ δύο θαλάμων [62].

7.2 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε ΜΚΚ παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από την κινητική της αντίδρασης αναγωγής στην κάθοδο. Παρά το χαμηλό κόστος, την αφθονία και το υψηλό δυναμικό αναγωγής του, η χρήση του οξυγόνου ως τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων έχει το μειονέκτημα του χαμηλού ρυθμού αναγωγής στην επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων γραφίτη. Επιπλέον, η απόδοση ισχύος μιας ΜΚΚ δύο θαλάμων εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο καθοδικό διάλυμα, η οποία με τη σειρά της περιορίζεται από τη διαλυτότητα του οξυγόνου αλλά και από το ενεργειακό κόστος για την παροχή οξυγόνου στο σύστημα [10].

Τα παραπάνω μειονεκτήματα της χρήσης του οξυγόνου ως αποδέκτη ηλεκτρονίων οδήγησαν στη διερεύνηση εναλλακτικών αποδεκτών ηλεκτρονίων για την εφαρμογή τους σε ΜΚΚ. Από τους πιθανούς εναλλακτικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων που έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί, αρκετά συνηθισμένο είναι το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) με αντίστοιχη αντίδραση αναγωγής [13]:



Εξαιτίας του αυξημένου κόστους των εναλλακτικών αποδεκτών ηλεκτρονίων, είναι αναγκαίο να βρεθεί η κατάλληλη συγκέντρωση καθενός από αυτούς ώστε να βελτιστοποιείται η σχέση κόστους-απόδοσης κατά τη λειτουργία της ΜΚΚ.

7.3 ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ – ΑΛΑΤΟΤΗΤΑ

Πολλές βιομηχανικές πρακτικές οδηγούν στην παραγωγή λυμάτων με αυξημένη αλατότητα. Ο βιολογικός καθαρισμός αλατούχων λυμάτων έχει καταστεί μείζον θέμα την τελευταία δεκαετία αφού η αυξημένη συγκέντρωση αλάτων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις βιολογικές διεργασίες [63]. Αν και η αύξηση της ιοντικής ισχύος του καθοδικού διαλύματος με NaCl βρέθηκε ότι βελτιώνει την απόδοση μιας ΜΚΚ δύο θαλάμων [64], η αυξημένη αλατότητα του ανοδικού διαλύματος μπορεί να προκαλέσει ανταγωνιστικές δράσεις. Από τη μία πλευρά, η καλύτερη

αγωγιμότητα του ανοδικού διαλύματος αυξάνει το ρυθμό μεταφοράς των πρωτονίων, από την άλλη όμως, η αυξημένη συγκέντρωση NaCl μπορεί να επηρεάσει τη φυσιολογία του ανοδικού βιοφίλμ [65]. Η μελέτη της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl στο ανοδικό διάλυμα των MKK μπορεί να οδηγήσει στην εύρεση μιας βέλτιστης συγκέντρωσης για την αύξηση της απόδοσής τους, χωρίς να επηρεάζονται αρνητικά τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια.

pH: Οι συνθήκες λειτουργίας στο ανοδικό διαμέρισμα μιας MKK παίζουν σημαντικό ρόλο στη συνολική απόδοσή του και μεταξύ αυτών περιλαμβάνεται το pH του ανοδικού διαλύματος. Οι περισσότερες MKK λειτουργούν υπό συνθήκες ουδέτερου pH προκειμένου να βελτιστοποιείται η ανάπτυξη των ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων. Εντούτοις, η χαμηλή συγκέντρωση πρωτονίων σε ουδέτερο pH αυξάνει την εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας σε σχέση με κυψελίδες καυσίμου όπου χρησιμοποιούνται όξινοι ηλεκτρολύτες[66].

Ένα σύνηθες φαινόμενο που παρατηρείται σε MKK δύο θαλάμων είναι η μείωση του ανοδικού και η αύξηση του καθοδικού pH. Η αιτία για την οξίνιση του ανοδικού διαλύματος εντοπίζεται στη συσσώρευση πρωτονίων στον ανοδικό χώρο λόγω της αργής διάχυσής τους προς την κάθοδο μέσω του συστήματος ανταλλαγής πρωτονίων. Αντίθετα, η αυξημένη κατανάλωση πρωτονίων στην κάθοδο οδηγεί στην αύξηση του pH του καθοδικού διαλύματος[10].

Η εύρεση της βέλτιστης τιμής pH για την καλύτερη λειτουργία μίας διάταξης MKK και η προσθήκη ρυθμιστικών διαλυμάτων στο ανοδικό και καθοδικό διάλυμα ώστε να διατηρείται σταθερό στην τιμή αυτή, είναι μία λύση που προτείνεται για τη βελτίωση της απόδοσης των MKK[67].

Τύπος Υποστρώματος: Η επιλογή του υποστρώματος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μια MKK [10]. Τα πιθανά υποστρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικίλουν από καθαρά συστατικά έως πολύπλοκα μίγματα οργανικής ύλης όπως τα λύματα.

Ορισμένα από τα υποστρώματα που έχουν κατά καιρούς ερευνηθεί για την εφαρμογή τους σε MKK είναι το οξικό οξύ, η γλυκόζη, η αιθανόλη, η λιγνινοκυτταρική βιομάζα, τα απόβλητα ζυθοποιίας, τα απόβλητα επεξεργασίας αμύλου, αστικά λύματα και λοιπά [68]. Από αυτά, η γλυκόζη είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα και χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή συνθετικής τροφοδοσίας, σε μελέτες όπου εξετάζονται πρωτότυπες διατάξεις και νέες συνθήκες λειτουργίας των MKK [69]. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της γλυκόζης είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα από μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών, γεγονός που διευκολύνει τον εμπλουτισμό των MKK με

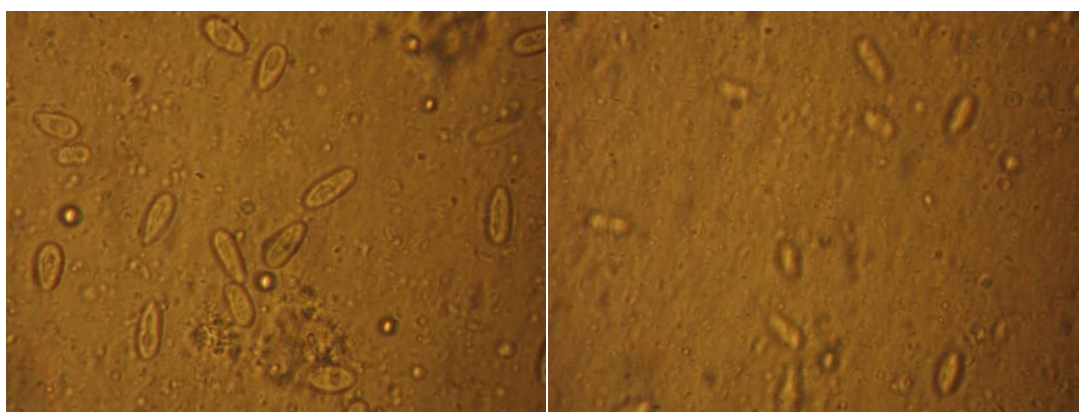
βακτήρια. Ένα μειονέκτημα της γλυκόζης είναι ότι μπορεί να υποστηρίξει την ανάπτυξη μεθανογόνων βακτηρίων που καταναλώνουν υπόστρωμα χωρίς την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, μειώνοντας έτσι την απόδοση [68].

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα της λειτουργίας της ΜΚΚ δύο θαλάμων. Τα αποτελέσματα αυτά, χωρίζονται σε τρεις διαφορετικές περιόδους λειτουργίας, ενώ ο εγκλιματισμός στο ανοδικό ηλεκτρόδιο για ανάπτυξη βιοφίλμ ηλεκτροχημικά ενεργών μικροοργανισμών πραγματοποιήθηκε μόνο μία φορά κατά την εκκίνηση της πρώτης περιόδου λειτουργίας. Η κυψελίδα, σε όλες τις περιπτώσεις, λειτούργησε σε συνθήκες διαλείποντος έργου.

Αναλυτικότερα κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας, η κυψελίδα εγκλιματίστηκε για έξι κύκλους με προσθήκη θρεπτικού μέσου που είχε ως βάση την γλυκόζη και με χρήση εμβολίου 10% v/v. Πραγματοποιήθηκαν 9 ακόμη κύκλοι με προσθήκη γλυκόζης, χωρίς να γίνεται χρήση εμβολίου. Καθ' όλη τη διάρκεια των κύκλων η συγκέντρωση του ανολύτη ήταν 0.5 gCOD/L. Ο αποδέκτης ηλεκτρονίων που χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη την πρώτη πειραματική περίοδο ήταν το διχρωμικό κάλιο σε συγκέντρωση 2 g/L, εκτός από τον 4^ο και 5^ο κύκλο της περιόδου με το διχρωμικό κάλιο να είναι σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αλλά και σε διαφορετική συγκέντρωση και για τους δύο κύκλους από τα 2 g/L. Επιπλέον για τους κύκλους από 12^ο–15^ο δεν πραγματοποιήθηκε καθόλου ανανέωση του καθοδικού διαλύματος. Πραγματοποιήθηκαν τέλος πειράματα πόλωσης από τον 5^ο μέχρι και τον 15^ο κύκλο της περιόδου αυτής με εξαίρεση τον 6^ο κύκλο λειτουργίας.

Κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας, το θρεπτικό μέσο με βάση την γλυκόζη αντικαταστάθηκε από φιλτραρισμένο συνθετικό απόβλητο σε συγκέντρωση 0.4 gCOD/L και η περίοδος διεξήχθη στην αναφερόμενη συγκέντρωση για 5 κύκλους. Αποδέκτης ηλεκτρονίων ήταν επίσης το διχρωμικό κάλιο και μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του αποδέκτη ηλεκτρονίων στην απόδοση της κυψελίδας για τους τρεις πρώτους κύκλους, ενώ ο 4^{ος} κύκλος πραγματοποιήθηκε χωρίς ανανέωση του καθολύτη. Ο 5^{ος} και τελευταίος κύκλος της περιόδου αυτής έτρεξε με αρχική συγκέντρωση 0.1g K₂Cr₂O₇/L για το διάλυμα της καθόδου (=40ppm ισοδύναμης αρχικής συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου ([Cr(VI)]) στο καθοδικό διάλυμα), ενώ πραγματοποιήθηκε εξαρχής ρύθμιση του pH του καθολύτη στην τιμή 2 με προσθήκη HCl 1M. Ο κύκλος αυτός διεξήχθη υπό τις παραπάνω συνθήκες προκειμένου να διαπιστωθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο. Αυτόματα υπεισέρχεται και ο πολύ σημαντικός παράγοντας της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές με σκοπό την απομάκρυνση του πρώτου, σε συνδυασμό με την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος αλλά και τη μείωση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου που χρησιμοποιείται στην άνοδο. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα πόλωσης για τους δύο πρώτους κύκλους της λειτουργίας.

Κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας, συνεχίστηκε η τροφοδότηση της ανόδου με το φιλτραρισμένο πραγματικό συνθετικό απόβλητο, ενώ ταυτόχρονα με την έναρξη της περιόδου αυτής πραγματοποιήθηκε διοχέτευση οξυγόνου στο καθοδικό διάλυμα και η περίοδος αυτή διεξήχθη για οκτώ κύκλους με αντικατάσταση του $K_2Cr_2O_7$ από το οξυγόνο ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Επιπλέον μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του πραγματικού συνθετικού αποβλήτου στην απόδοση της ΜΚΚ. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα πόλωσης για κάθε διαφορετική αρχική συγκέντρωση διηθημένου πραγματικού συνθετικού αποβλήτου, με πραγματοποίηση ειδικότερα διπλού πειράματος πόλωσης για τον τελευταίο κύκλο της περιόδου αυτής (κύκλος με την μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση).



Εικόνα 7-1: Απεικόνιση του ηλεκτροδίου της ανόδου σε μικροσκόπιο. Τα σπόρια που διακρίνονται είναι μύκητες μεγέθους 1,2μm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: Ά ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ

Η ΜΚΚ δύο θαλάμων εμβολιάστηκε σε έξι διαδοχικούς κύκλους λειτουργίας με αναερόβια ιλύ (10% κατ' όγκο) από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού της Λυκόβρυσης.

8.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ Α' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ

Τα χαρακτηριστικά της μικροβιακής καλλιέργειας που χρησιμοποιήθηκε για τον εγκλιματισμό ήταν ως εξής:

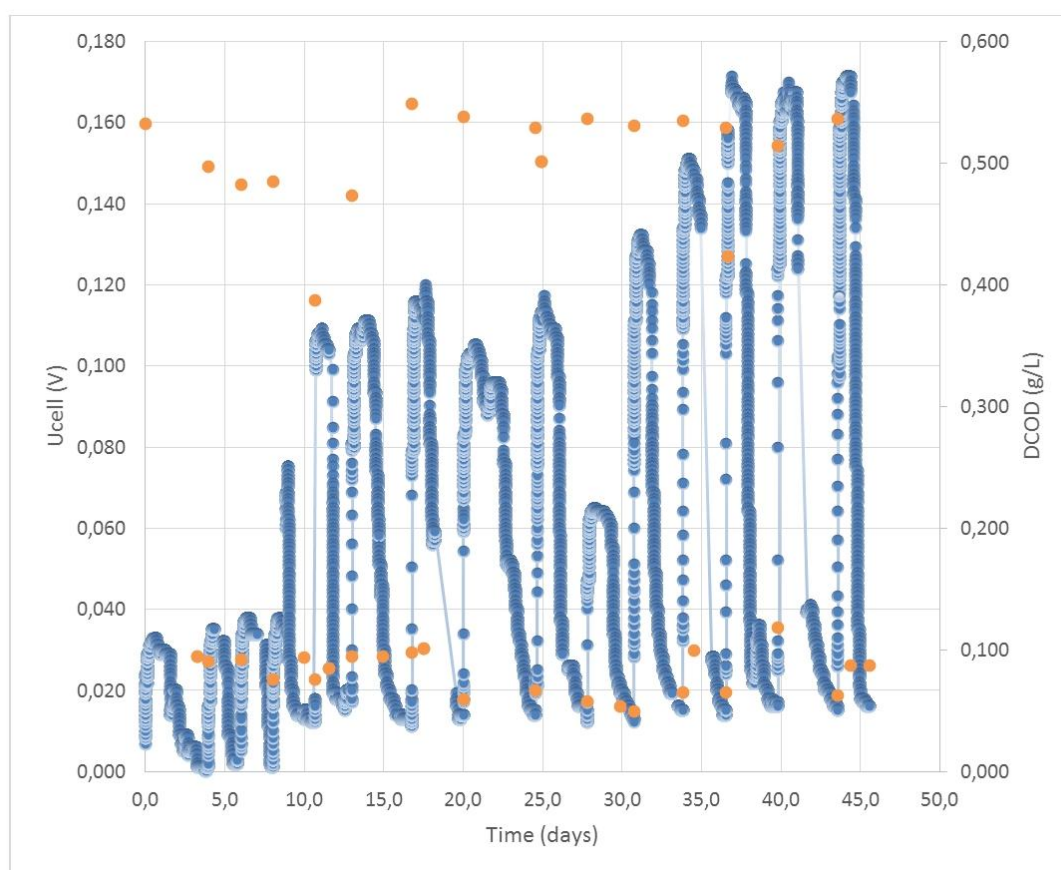
pH = 7.055 ± 0.02

Διαλυτό COD = 0.2 ± 0.01 g/L

Ολικό COD = 18.7 g/L

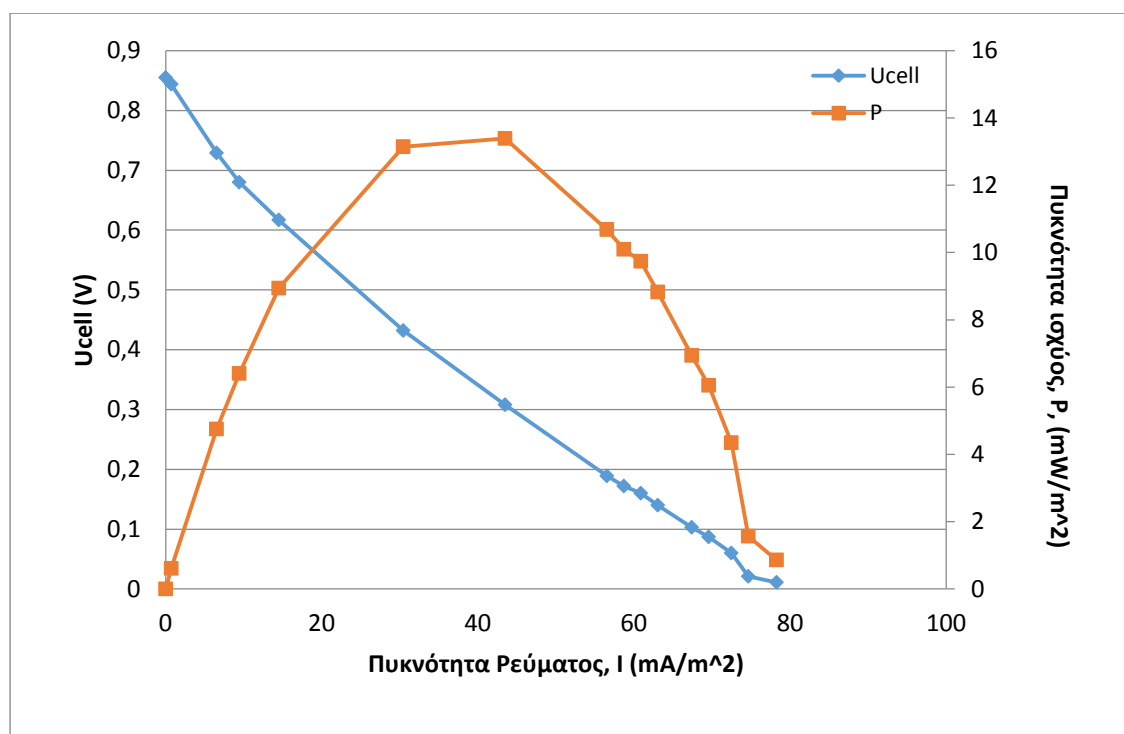
Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) = 25.04 ± 0.48 g/L

Πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) = 10.97 ± 0.18 g/L.



Διάγραμμα 8-1: Η απόδοση δυναμικού της ΜΚΚ (εξωτερική αντίσταση 1000 Ω) κατά τους δεκαπέντε πρώτους κύκλους λειτουργίας του συστήματος. Η χρήση εμβολίου πραγματοποιήθηκε για τους έξι πρώτους κύκλους. Με πορτοκαλί στίγματα σημειώνεται το COD του ανοδικού διαλύματος.

Στο Διάγραμμα 8-1 παρουσιάζεται το προφίλ του δυναμικού της MKK και της κατανάλωσης COD του υποστρώματος συναρτήσει του χρόνου, για τους έξι πρώτους κύκλους εγκλιματισμού αλλά και για τους επόμενους εννέα κύκλους χωρίς τη χρήση εμβολίου. Στους πρώτους κύκλους του εγκλιματισμού λίγο μετά από κάθε τροφοδοσία παρατηρήθηκε αύξηση στο δυναμικό της MKK. Ακολούθως, το δυναμικό της κυψελίδας διατηρούσε μια ψευδο – μόνιμη κατάσταση η οποία διαρκούσε για κάποιες ώρες. Εν συνεχεία, παρουσίαζε μια απότομη πτώση με την απομάκρυνση του COD να κυμαίνεται για όλη τη φάση εγκλιματισμού σε εύρος τιμών από 79% ως 84%, ενώ η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου σταδιακά αυξανόταν (από 0.4 ως 1.6 %). Η αύξηση της απόδοσης του ηλεκτρικού φορτίου κατά τη διάρκεια των έξι κύκλων εγκλιματισμού επιβεβαίωσε το γεγονός ότι μετά από έξι διαδοχικούς κύκλους τροφοδοσίας το ηλεκτρόδιο της ανόδου είχε πλέον αποικηθεί από ηλεκτροχημικά ενεργούς μικροοργανισμούς και η κυψελίδα μπορούσε πλέον να λειτουργεί χωρίς προσθήκη νέας καλλιέργειας μικροοργανισμών. Στον 5^ο κύκλο εγκλιματισμού κατά την χρονική περίοδο ψευδο – μόνιμης κατάστασης δυναμικού (0,105 V) πραγματοποιήθηκε πείραμα πόλωσης. Η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας ήταν ίση με 6.75kΩ, ενώ η τιμή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος ήταν ίση με $P_{max}/Area = 13.4 \text{ mW}/\text{m}^2$. Στο Διάγραμμα 8-2 παρουσιάζεται η καμπύλη πόλωσης, καθώς επίσης και η πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος.

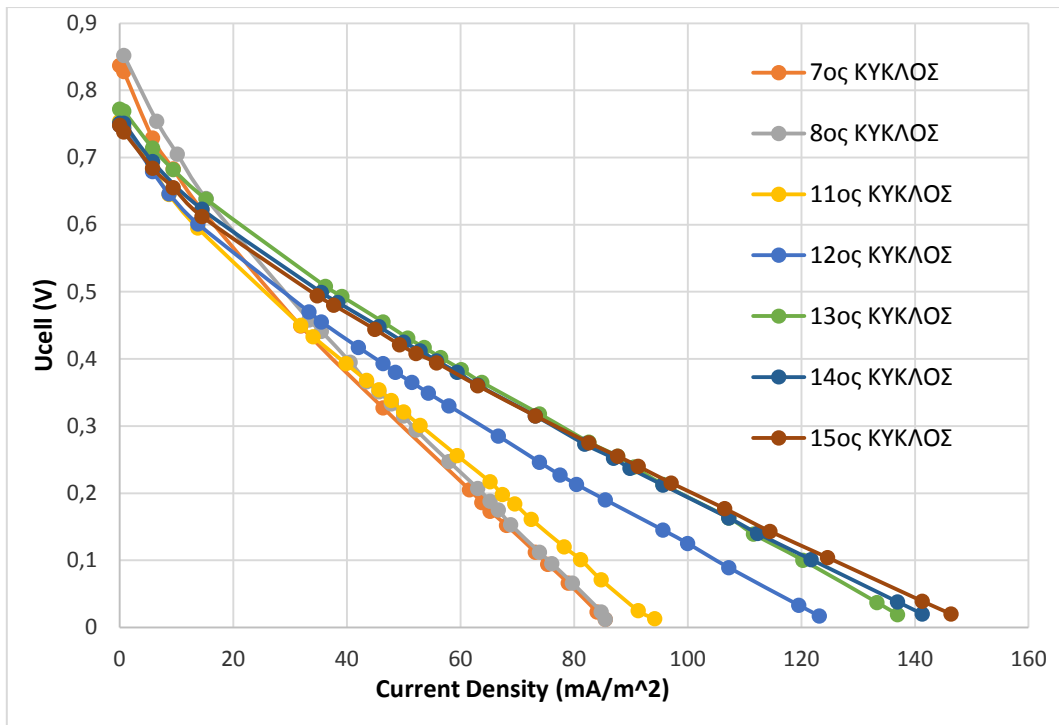


Διάγραμμα 8-2: Δυναμικό της MKK Ucell και πυκνότητα ισχύος P/Area συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος I/Area που διεξήχθη στον 5^ο κύκλο της φάσης εγκλιματισμού.

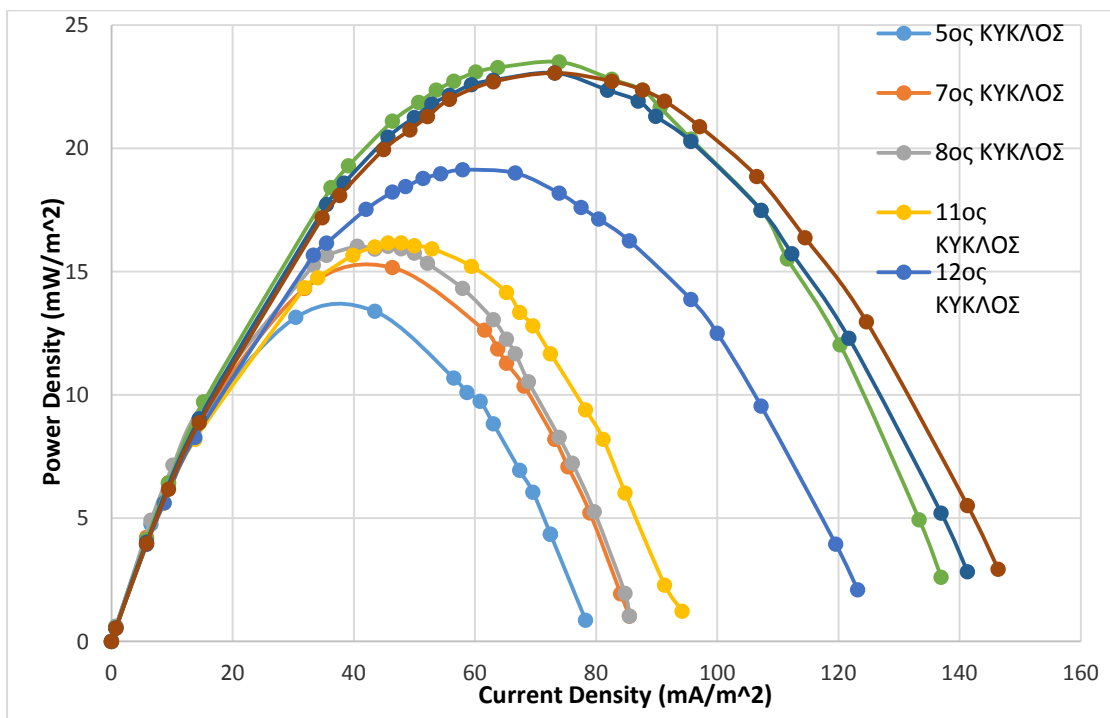
Το COD της ανόδου παρέμεινε σταθερό καθ' όλη τη φάση εγκλιματισμού σε εύρος 0.4 ως 0.5 g/L ενώ το $K_2Cr_2O_7$ που χρησιμοποιήθηκε ως αποδέκτης ηλεκτρονίων κατά τη φάση αυτή, βρισκόταν σε σταθερή συγκέντρωση 2 g/L με εξαίρεση τον τέταρτο κύκλο όπου η συγκέντρωσή του ήταν 3 g/L. Ο 4^{ος} κύκλος, συγκριτικά με τους προηγούμενους τρεις, εμφάνισε σχεδόν διπλάσια αγωγιμότητα της καθόδου. Επιπρόσθετα παρατηρήθηκε αύξηση του δυναμικού της κυψελίδας, γεγονός που οφείλεται σε αντικατάσταση του ηλεκτροδίου της καθόδου από ηλεκτρόδιο carbon cloth, επικαλυμμένο με Pt στη μια του πλευρά, οπότε και αυξήθηκε η οξειδωτική ισχύς του συστήματος.

Μετά την ολοκλήρωση των έξι κύκλων εγκλιματισμού, υπόστρωμα με γλυκόζη συγκέντρωσης 0.5g/L προστίθετο κάθε φορά στο διάλυμα της ανόδου για εννέα διαδοχικούς κύκλους και χωρίς χρήση εμβολίου. Τα παρατηρούμενα δυναμικά της ψευδο – μόνιμης κατάστασης (μέσες τιμές) ήταν: 7^{ος} κύκλος: 0.116 V, 8^{ος} κύκλος: 0.096 ± 0.008 V, 9^{ος} κύκλος: 0.116 V, 10^{ος} κύκλος: 0.064 V, 11^{ος} κύκλος: 0.129 V, 12^{ος} κύκλος: 0.147 V, 13^{ος} κύκλος: 0.166 V, 14^{ος} κύκλος: 0.167 V, 15^{ος} κύκλος: 0.171 V, ενώ παρατηρήθηκε σε όλους τους κύκλους υψηλή απομάκρυνση σε οργανικό φορτίο με τη μέση τιμή της τελευταίας να κυμαίνεται στο 88%.

Κατά τη διάρκεια των κύκλων οι μέγιστες τιμές της πυκνότητας ισχύος ήταν: 7^{ος} κύκλος: 15.2 mW/m², 8^{ος} κύκλος: 16.03 mW/m², 11^{ος} κύκλος: 16.2 mW/m², 12^{ος} κύκλος: 19.1 mW/m², 13^{ος} κύκλος: 23.5 mW/m², 14^{ος} κύκλος: 23.1 mW/m², 15^{ος} κύκλος: 23.1 mW/m², ενώ η απόδοση σε ηλεκτρικό φορτίο ήταν: 7^{ος} κύκλος: 1.2 %, 8^{ος} κύκλος: 1.9 %, 9^{ος} κύκλος: 1.2 %, 10^{ος} κύκλος: 0.7 %, 11^{ος} κύκλος: 1.2 %, 12^{ος} κύκλος: 1.4 %, 13^{ος} κύκλος: 1.8 %, 14^{ος} κύκλος: 1.9%, 15^{ος} κύκλος: 1.3%. Οι εσωτερικές αντιστάσεις ήταν : 7^{ος} κύκλος: 5.86 kΩ, 8^{ος} κύκλος: 6.72 kΩ, 11^{ος} κύκλος: 5.1 kΩ, 12^{ος} κύκλος: 3.65 kΩ, 13^{ος} κύκλος: 3.65 kΩ, 14^{ος} κύκλος: 3 kΩ, 15^{ος} κύκλος: 3.2 kΩ. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων πόλωσης για τους κύκλους 7^ο έως 15^ο με εξαίρεση τον 9^ο και 10^ο παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 8-3 και 8-4.



Διάγραμμα 8-3: Καμπύλες δυναμικού της κυψελίδας για κύκλους της Α' πειραματικής περιόδου.



Διάγραμμα 8-4: Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για κύκλους της Α' πειραματικής περιόδου.

Ο 7^{ος}, 8^{ος} και 9^{ος} κύκλος λειτούργησαν με αρχική συγκέντρωση K₂Cr₂O₇ 2 g/L (συνθήκες ίδιες με αυτές των κύκλων εγκλιματισμού). Θα ήταν αναμενόμενο οι τρεις αυτοί κύκλοι από τη στιγμή που λειτούργησαν υπό τις ίδιες συνθήκες να παρουσιάζουν σύγκλιση ή και σταδιακή αύξηση ως προς το μέγιστο δυναμικό και την απόδοση τους ως προς το ηλεκτρικό φορτίο, παρόλα αυτά αυτή η σύγκλιση παρατηρείται μόνο ανάμεσα στον 7^ο και 9^ο κύκλο. Ο 8^{ος} κύκλος αποκλίνει σημαντικά και εμφανίζεται να έχει αρκετά χαμηλότερο μέγιστο δυναμικό σε σχέση με τους άλλους δύο. Το αξιοσημείωτο όμως είναι πως η απόκλιση αυτή συμπληρώνεται από την απόδοση σε ηλεκτρικό φορτίο, η οποία είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή των άλλων δύο ($\epsilon_{cb} 7^{ou} = \epsilon_{cb} 9^{ou} = 1.2\%$, $\epsilon_{cb} 8^{ou} = 1.9\%$).

Ο 10^{ος} κύκλος λειτούργησε με αρχική συγκέντρωση K₂Cr₂O₇ 0.5 g/L με παρατηρούμενο αποτέλεσμα τη μείωση του μέγιστου δυναμικού και της απόδοσης σε ηλεκτρικό φορτίου σχεδόν κατά 50%.

Το pH της ανόδου ήταν εξ αρχής ρυθμισμένο στην τιμή 7 καθ' όλη τη διάρκεια της πρώτης πειραματικής περιόδου, ενώ το pH της καθόδου κυμαινόταν σε τιμές από 5 ως 6 (ελαφρώς όξινο) και ήταν σε άμεση συνάρτηση (αντιστρόφως ανάλογη σχέση) με την αρχική συγκέντρωση του K₂Cr₂O₇. Εξαιρεση αποτελεί ο 11^{ος} κύκλος, όπου παρατηρήθηκαν πολύ υψηλές τιμές αγωγιμότητας και pH του καθολύτη (ελαφρώς αλκαλικό καθοδικό διάλυμα), ενδεχομένως λόγω υψηλής αγωγιμότητας του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε. Η αλλοίωση των χαρακτηριστικών του απιονισμένου νερού δεν επηρέασε το ανοδικό διάλυμα, παρά την προσθήκη του και στους δυο θαλάμους, και αυτό διότι πάντα η ρύθμιση του pH και της αγωγιμότητας της ανόδου σε συγκεκριμένες τιμές επιτυγχανόταν με συγκεκριμένη ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος ορθοφωσφορικών και άλατος. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για το καθοδικό διάλυμα, διότι δε γινόταν καμία περαιτέρω προσθήκη στο νερό, εκτός από αυτή του K₂Cr₂O₇. Ωστόσο αυτή η "βλάβη" οδήγησε σε αυξημένη τιμή μέγιστου δυναμικού κατά 13% σε σχέση με τον 9^ο κύκλο (δηλαδή τον αμέσως χαμηλότερο σε τιμή μέγιστου δυναμικού από τον 11^ο κύκλο). Επιπρόσθετα, το pH εξόδου επανήλθε σε ελαφρώς όξινες τιμές, ενώ η αγωγιμότητα εξόδου διατηρήθηκε σχεδόν στα ίδια επίπεδα με την αγωγιμότητα εισόδου.

Ακολούθησε ο 12^{ος} κύκλος, όπου δεν πραγματοποιήθηκε ανανέωση του καθοδικού διαλύματος. Οι τιμές εξόδου pH και αγωγιμότητας του 11^{ου} κύκλου αποτέλεσαν τις τιμές εισόδου του 12^{ου} κύκλου (pH = 6.34 και αγωγιμότητα = 2620 μS/cm). Ακολούθησαν τρεις επιπλέον κύκλοι χωρίς ανανέωση του διαλύματος καθόδου, με τελικές τιμές εξόδου του 15^{ου} και τελευταίου κύκλου της Α' πειραματικής φάσης με μικρή αύξηση του pH και της αγωγιμότητας (pH = 6.84 και αγωγιμότητα = 3030 μS/cm).

Πίνακας 8-1: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ για την Α' πειραματική περίοδο.

ΚΥΚΛΟΙ	1 ^{ος}	2 ^{ος}	3 ^{ος}	4 ^{ος}	5 ^{ος}	6 ^{ος}	7 ^{ος}	8 ^{ος}
ΑΡΧΙΚΟ dCOD, g/L	0.533	0.496	0.482	0.485	0.387	0.473	0.548	0.538
V _{max} (V)	0.033	0.035	0.038	0.038 – 0.075*	0.109	0.111	0.120	0.105
E _{cb} (%)	0.4	0.3	0.4	0.5	1.4	1.6	1.2	1.9
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ dCOD (%)	83.1	81.6	84.4	84.4	75.7	79.2	89.2	87.6
ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΚΥΚΛΟΥ (DAYS)	3.94	2.03	2.02	2.59	2.46	3.69	3.27	4.58
R _{int} (kΩ)					6.75		5.86	6.72
OCV (V)					0.855		0.837	0.870
ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΙΣΧΥΟΣ (P _{max} /Area), mW/m ²					13.4		15.2	16.03

Πίνακας 8-2: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ για την Α' πειραματική περίοδο.

ΚΥΚΛΟΙ	9 ^{ος}	10 ^{ος}	11 ^{ος}	12 ^{ος}	13 ^{ος}	14 ^{ος}	15 ^{ος}
ΑΡΧΙΚΟ dCOD, g/L	0.530	0.537	0.531	0.535	0.530	0.515	0.536
V _{max} (V)	0.117	0.065	0.132	0.151	0.171	0.170	0.171
E _{cb} (%)	1.2	0.7	1.2	1.4	1.8	1.9	1.3
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ dCOD (%)	89.1	90.08	87.7	87.8	77.7	87.8	83.8
ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΚΥΚΛΟΥ (DAYS)	3.24	2.91	3.05	2.77	3.28	3.74	2.05
R _{int} (kΩ)			5.1	3.65	3.65	3.0	3.2
OCV (V)			0.754	0.748	0.772	0.751	0.748
ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΙΣΧΥΟΣ (P _{max} /Area), mW/m ²			16.2	19.1	23.5	23.1	23.1

Πίνακας 8-3: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ για την Α'πειραματική περίοδο.

ΚΥΚΛΟΙ	pH ανόδου εισόδου	pH ανόδου εξόδου	Conductivity ανόδου εισόδου, mS/cm	Conductivity ανόδου εξόδου, mS/cm
1 ^{ος}	7.06	7.33	11.46	11.38
2 ^{ος}	7.3	7.35	11.48	11.4
3 ^{ος}	7.04	7.24	11.39	11.35
4 ^{ος}	6.96	7.32	11.44	11.4
5 ^{ος}	7.05	7.38	11.38	11.42
6 ^{ος}	7.08	7.64	11.38	11.29
7 ^{ος}	7.67	7.73	12.28	12.27
8 ^{ος}	7.19	7.65	12.37	12.27
9 ^{ος}	7.4	7.63	12.48	12.32
10 ^{ος}	7.17	7.55	12.7	12.62
11 ^{ος}	7.29	7.31	12.82	12.74
12 ^{ος}	7.65	7.41	12.32	12.18
13 ^{ος}	7.24	7.48	12.36	12.3
14 ^{ος}	7.73	7.65	12.34	12.13
15 ^{ος}	7.42	7.56	12.28	12.35

Πίνακας 8-4: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ για την Α' πειραματική περίοδο.

ΚΥΚΛΟΙ	pH καθόδου εισόδου	pH καθόδου εξόδου	Conductivity καθόδου εισόδου, μS/cm	Conductivity καθόδου εξόδου, μS/cm
1 ^{ος}	5.39	5.27	1717	1715
2 ^{ος}	4.71	5.25	1669	1687
3 ^{ος}	4.69	5.31	1660	1703
4 ^{ος}	4.49	5.00	2460	2500
5 ^{ος}	4.56	5.40	1654	1729
6 ^{ος}	4.74	5.54	1657	1753
7 ^{ος}	5.38	5.76	1794	1885
8 ^{ος}	5.24	5.78	1740	1877
9 ^{ος}	5.26	5.74	1754	1859
10 ^{ος}	6.5	6.13	1061	1159
11 ^{ος}	7.47	6.34	2520	2620
12 ^{ος} (Αλλαγή ανολύτη μόνο)	(6.34)		(2620)	
13 ^{ος} (Αλλαγή ανολύτη μόνο)				
14 ^{ος} (Αλλαγή ανολύτη μόνο)		6.76		2960
15 ^{ος} (Αλλαγή ανολύτη μόνο)	(6.76)	6.84	(2960)	3030

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο: Β' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ

Μετά την ολοκλήρωση της Α' πειραματικής περιόδου (εγκλιματισμός), ακολούθησε η επόμενη φάση με παροχή της ανόδου με αγροτοκτηνοτροφικά απόβλητα από την περιοχή του Μετσόβου, ενώ στην κάθοδο χρησιμοποιήθηκε το ίδιο οξειδωτικό μέσο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων, το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$).

Πριν την έναρξη της Β' πειραματικής περιόδου πραγματοποιήθηκαν επισκέψεις σε παραγωγούς με σκοπό τη συλλογή εμπειρίας από τις δυσκολίες που παρουσιάζονται κατά τη διαχείριση των παραγόμενων ανά μονάδα αποβλήτων, για την καταγραφή των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της κάθε μονάδας και, τέλος, για την πραγματοποίηση της συλλογής αντιπροσωπευτικών προς εργαστηριακή ανάλυση δειγμάτων (Εικόνα 9-1).



Εικόνα 9-1: Κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις και μονάδες διαχείρισης κτηνοτροφικών αποβλήτων στην περιοχή του Μετσόβου.

9.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με σκοπό να ανακτηθούν αντιπροσωπευτικά δείγματα από τα απόβλητα κάθε μονάδας, τόσο από πλευράς σύστασης όσο και από πλευράς χρόνου αποθήκευσης. Τα στερεά απόβλητα συνελέγησαν σε πλαστικές σακούλες, ενώ τα δείγματα συνελέγησαν από 10-15 διαφορετικά σημεία των κοπροσορών με στόχο τη μεγαλύτερη δυνατή αντιπροσωπευτικότητα. Τα υγρά/υδαρή δείγματα συνελέγησαν σε πλαστικά δοχεία, ακολουθώντας την ίδια πρακτική.

Τα δείγματα μεταφέρθηκαν εντός 24ώρου στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για να υποβληθούν σε χημικές αναλύσεις, ώστε να αποφευχθεί η αλλοίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους και οι αναλύσεις να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα.



Εικόνα 9-2: Τα δείγματα σε περιβάλλον εργαστηρίου.

Τα απόβλητα υποβλήθηκαν σε εργαστηριακό έλεγχο με σκοπό τον προσδιορισμό του ποσοστού υγρασίας, των ολικών και πτητικών τους στερεών, του pH, του ολικού οργανικού τους φορτίου. Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 9-1.

Πίνακας 9-1: Αποτελέσματα εργαστηριακών χαρακτηρισμών αποβλήτων.

Είδος	Υγρασία %	TS (g/g αρχ)	VS (g/gαρχ)	pH	tCOD (g/gTS)
Βοοειδή (κρεατοπαραγωγής)	74.74	0.2526	0.1998	8.47 (20.5°C)	0.748
Πουλερικά	61.94	0.3806	0.337	7.45 (20.1°C)	0.697
Αιγοπρόβατα	74.15	0.2585	0.2281	7.44 (20.5°C)	0.834
Αγελάδες (γαλακτοπαραγωγής)	87.8	0.122	0.097	8.68 (20.5°C)	1.18
Χοίροι	86.3	0.137	0.0875	7.3 (16.7°C)	1.02
Τυρόγαλο	93.02	0.0698	0.05	6.03 (16°C)	2.185

Με βάση την υγρασία τους, τα απόβλητα των βοοειδών κρεατοπαραγωγής, των πουλερικών και των αιγοπροβάτων χαρακτηρίζονται ως στερεά απόβλητα, αυτά των αγελάδων γαλακτοπαραγωγής και του χοιροστασίου ως υδαρή και το τυρόγαλο ως υγρό απόβλητο.

Το ποσοστό των πτητικών στερεών είναι αρκετά μεγάλο για όλα τα είδη αποβλήτων, με τιμές που κυμαίνονται από 65% έως και 90%. Σημειώνεται ότι τα πτητικά στερεά συνήθως θεωρείται ότι είναι τα στερεά που χωνεύονται από βακτήρια.

Τα απόβλητα των πουλερικών, των χοίρων και των αιγοπροβάτων έχουν ουδέτερο pH. Τα απόβλητα των βοοειδών χαρακτηρίζονται ελαφρώς αλκαλικά, υποδεικνύοντας αυξημένη ποσότητα αμμωνίας, γεγονός σχετικά αναμενόμενο αφού περιέχουν μεγάλο ποσοστό ούρων λόγω του τρόπου αποθήκευσης και συλλογής τους. Τέλος, το τυρόγαλο είναι ελαφρώς όξινο, λόγω της παρουσίας γαλακτικού οξέος.

9.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ

Για τη μεγιστοποίηση της λειτουργικότητας του συστήματος, επελέγη η αναλογία του μίγματος να σχετίζεται με τον ετήσιο όγκο παραγωγής του κάθε είδους

αποβλήτου από την περιοχή του Μετσόβου, ώστε, σε πραγματικές συνθήκες, να διατηρείται η σύσταση του μίγματος σταθερή κατά τη διάρκεια της χρονιάς και να αποφεύγονται κατά το δυνατόν φαινόμενα έλλειψης κάποιου είδους αποβλήτου. Το κριτήριο αυτό, οδήγησε στη παρασκευή μίγματος με την αναλογία που παρουσιάζεται στον Πίνακα 9-2.

Πίνακας 9-2: Αναλογίες μίγματος συγχώνευσης (%).

Είδος	Συνολική ετήσια παραγωγή (tn/έτος)	Αναλογίες (%) μίγματος συγχώνευσης
Βοοειδή (κρεατοπαραγωγής)	1792	3.93
Πουλερικά	15832	34.71
Αιγοπρόβατα	2812	6.17
Αγελάδες (γαλακτοπαραγωγής)	3663	8.03
Χοίροι	20640	45.25
Τυρόγαλα	873	1.91
Σύνολο	45612	100

Πραγματοποιήθηκε προεπεξεργασία του συγκεκριμένου μίγματος, με σκοπό τη μείωση των ολικών στερεών σε συγκεντρώσεις κοντά στα 15g/L. Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκε αραίωση του στερεού μίγματος σε νερό, με αναλογία 1kg/5L, ανάδευση για 30min και φιλτράρισμα υπό πίεση με σκοπό την κατά το δυνατόν μεγαλύτερη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και τη μεταφορά του στο προς χώνευση υγρό. Στη συνέχεια το στερεό υπόλειμμα επαναραιώθηκε με τις ίδιες αναλογίες και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία. Το αποτέλεσμα της μεθόδου ήταν μεταφορά οργανικού φορτίου από τη στερεή στην υγρή φάση της τάξης του 85%, η οποία κρίθηκε επιτυχής.

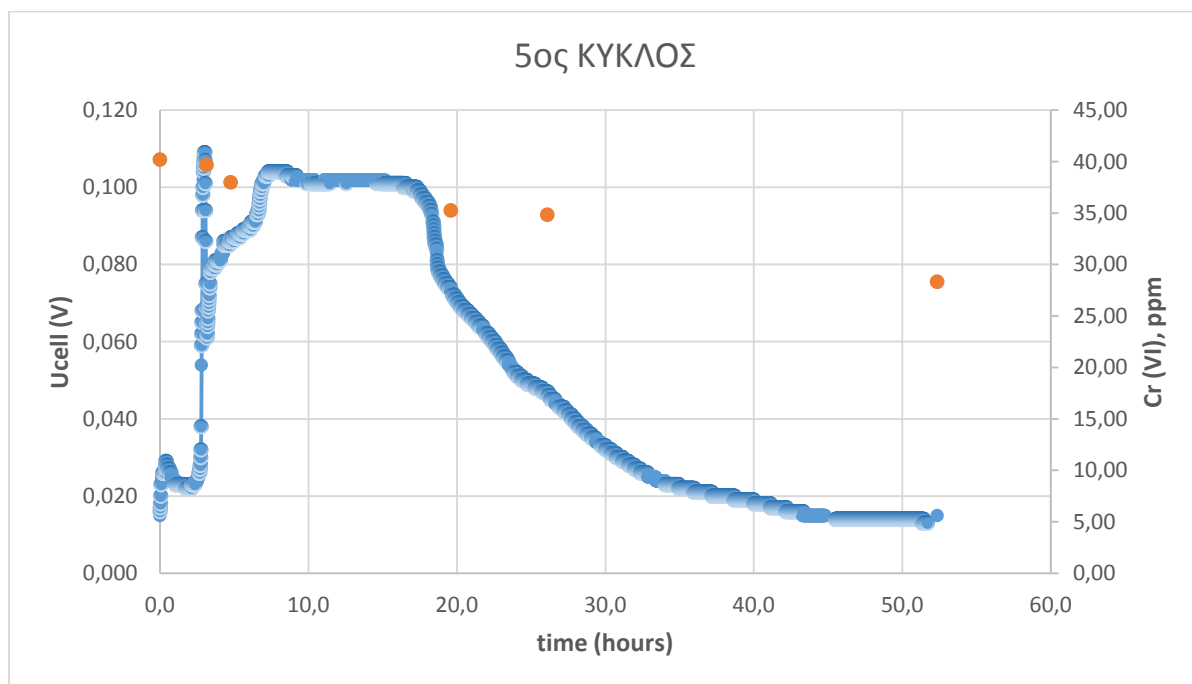
Ακολούθησε επιπλέον προεπεξεργασία με σκοπό το φιλτράρισμα του πραγματικού συνθετικού αποβλήτου. Το φιλτράρισμα πραγματοποιήθηκε με διήθηση του αποβλήτου με φίλτρο μεγέθους πόρων 0.70 μm. Στον Πίνακα 9-3 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά του αποστειρωμένου πραγματικού συνθετικού αποβλήτου, όπως αυτό προέκυψε από τη διαδικασία διήθησης.

Πίνακας 9-3: Χαρακτηριστικά αποβλήτου.

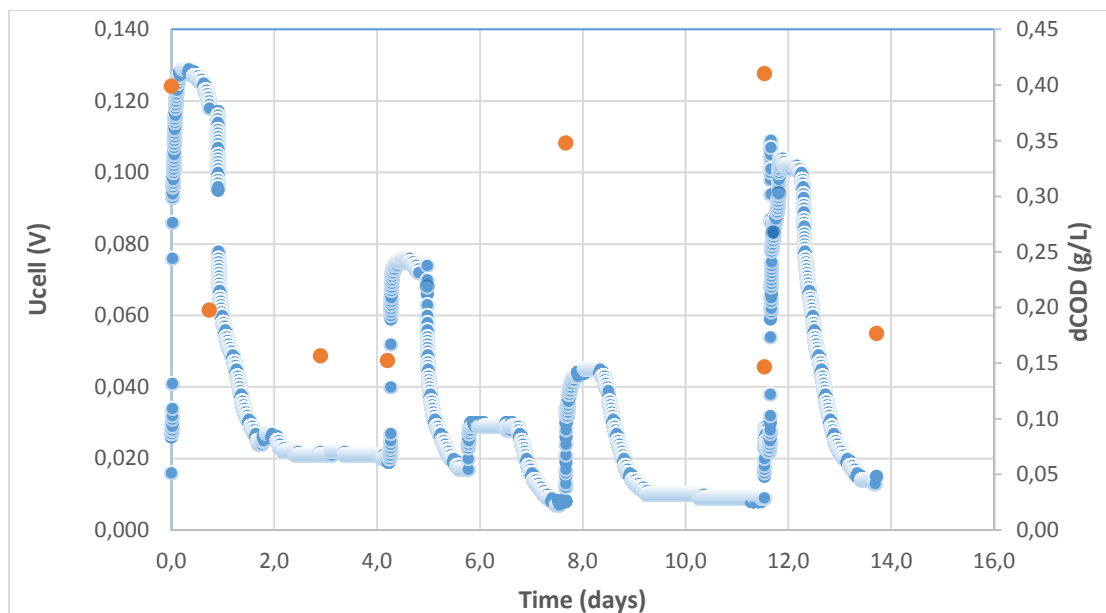
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	
pH	7.46
TSS (g/L)	5.72
Conductivity (mS/cm)	3.93
VSS (g/L)	4.60
ΔΙΑΛΥΤΟ COD (g/L)	3.46
ΟΛΙΚΟ COD (g/L)	11.02
TS (g/L)	9.4
VS (g/L)	7.14
ΟΛΙΚΟΙ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ (g/L)	1.19
ΔΙΑΛΥΤΟΙ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ (g/L)	0.28
ΟΛΙΚΟ ΑΖΩΤΟ (mg/L)	631.040
ΑΜΜΩΝΙΑΚΟ ΑΖΩΤΟ (mg/L)	378.825
ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΑΖΩΤΟ (mg/L)	252.215
ΟΛΙΚΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ (mg/L)	120.432
ΔΙΑΛΥΤΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ (mg/L)	41.5
ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ (mg/L)	78.932

Το τελικό φιλτραρισμένο προϊόν αραιώθηκε από αρχική τιμή COD = 3.46 g/L σε τελική τιμή COD = 0.4 g/L και αυτό αποτέλεσε το υπόστρωμα της Β' πειραματικής φάσης. Προστίθεντο κάθε φορά κατάλληλη ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος ορθοφωσφορικών, άλατος και ιχνοστοιχείων σε ποσότητες ίδιες με εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του θρεπτικού μέσου κατά την πρώτη φάση. Πραγματοποιήθηκαν πέντε κύκλοι διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$) σε συγκέντρωση 2g/L, 1g/L, 0.3g/L για τους πρώτους τρεις κύκλους. Ο 4^{ος} κύκλος πραγματοποιήθηκε χωρίς ανανέωση του καθοδικού διαλύματος. Ο 5^{ος} κύκλος πραγματοποιήθηκε με τα εξής χαρακτηριστικά καθόδου: νέο ηλεκτρόδιο, όμοιο με αυτό της ανόδου (carbon cloth), 0.1g/L $K_2Cr_2O_7$ ή ισοδύναμα 40ppm εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και pH=2. Κατά τον κύκλο αυτόν παρατηρήθηκε για πρώτη φορά αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές από τα 40ppm στα 28ppm στο τέλος του κύκλου.

9.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ Β' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ



Διάγραμμα 9-1: Εξάρτηση του δυναμικού της ΜΚΚ συναρτήσει του χρόνου κατά τον 5^ο κύκλο λειτουργίας. Με πορτοκαλί στίγματα σημειώνεται η τιμή του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα της καθόδου.

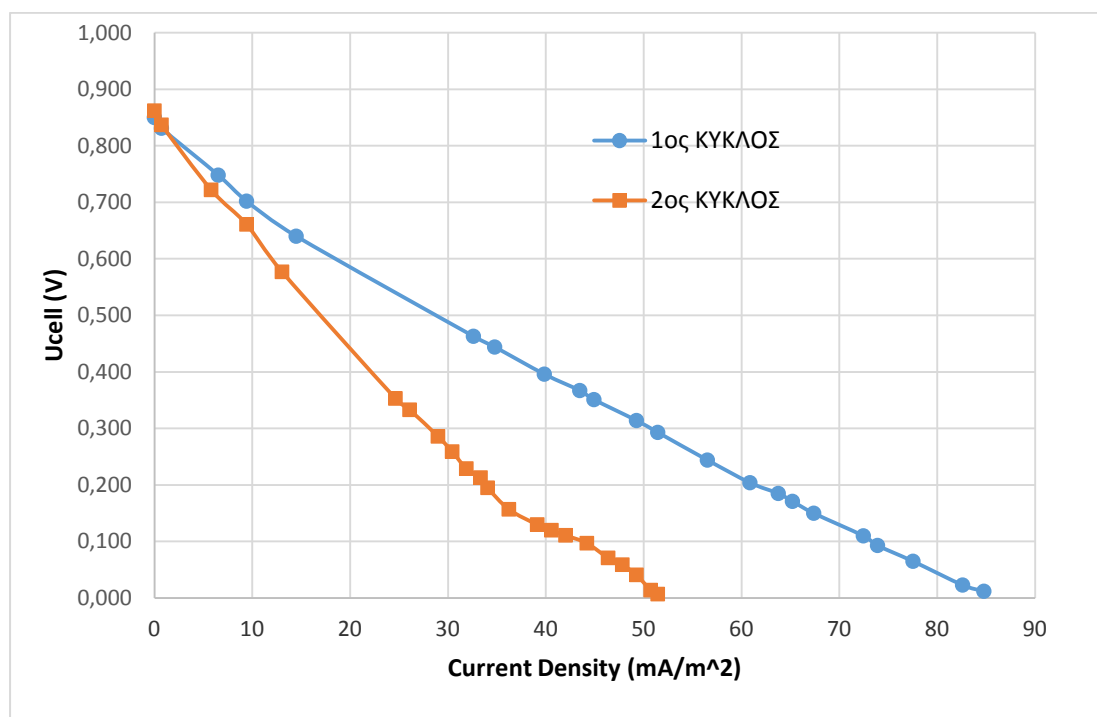


Διάγραμμα 9-2: Η απόδοση δυναμικού της ΜΚΚ (εξωτερική αντίσταση 1000 Ω) κατά τους πέντε κύκλους διαλείποντος έργου κατά τη Β' πειραματική περίοδο. Με πορτοκαλί στίγματα σημειώνεται το cod στην αρχή και στο τέλος των 1^{ου}, 4^{ου}, και 5^{ου} κύκλου. Αρχική συγκέντρωση COD για όλους τους κύκλους τα 0.4 g/L.

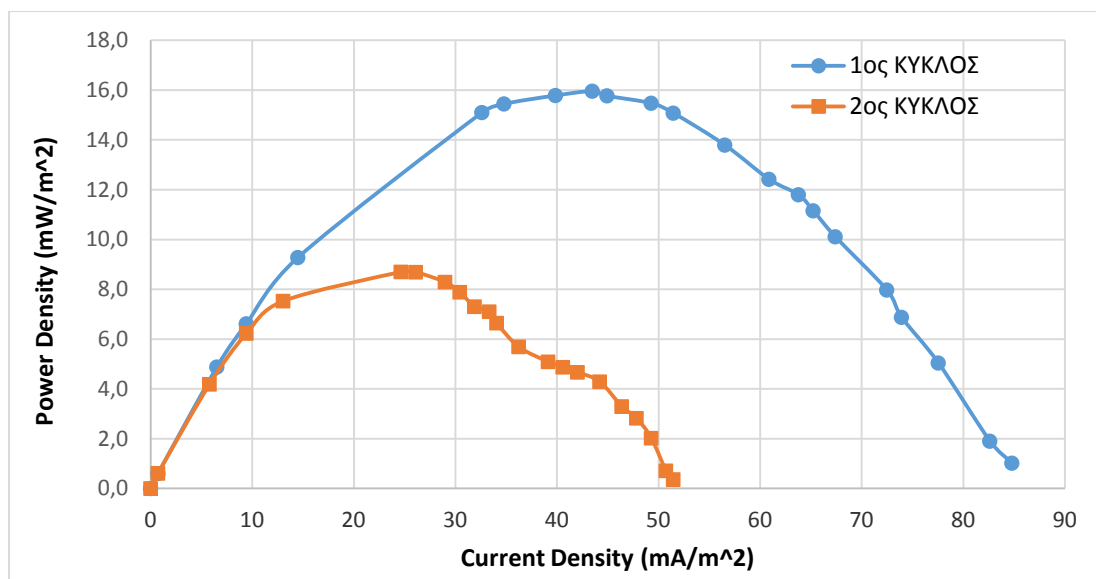
Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι ο κύκλος με συγκέντρωση 2g/L $K_2Cr_2O_7$ σημείωσε την μέγιστη τιμή δυναμικού (U_{max}) 0.129 V. Παρατίθενται στον Πίνακα 9-4 που ακολουθεί οι τιμές των παραμέτρων χαρακτηρισμού της ΜΚΚ.

Πίνακας 9-4: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ για τη Β' πειραματική περίοδο.

Παράμετροι	V_{max} , (V)	ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ dCOD (%)	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΚΥΚΛΟΥ (DAYS)	R_{int} , (kΩ)	OCV, (V)	ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΙΣΧΥΟΣ ($P_{max}/Area$), mW/m^2
1 ^{ος} κύκλος	0.129	61.8	4.20	6.64	0.850	16.0
2 ^{ος} κύκλος	0.076		1.57	13.99		8.70
3 ^{ος} κύκλος	0.030		1.90		0.862	
4 ^{ος} κύκλος	0.045	57.8	3.86			
5 ^{ος} κύκλος	0.109	56.9	2.18			



Διάγραμμα 9-3: Καμπύλες δυναμικού της κυψελίδας για τον πρώτο και δεύτερο κύκλο της Β' πειραματικής περιόδου.



Διάγραμμα 9-4: Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για τον πρώτο και δεύτερο κύκλο της Β' πειραματικής περιόδου.

Πίνακας 9-5: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ για τη Β' πειραματική περίοδο.

ΚΥΚΛΟΙ	pH ανόδου εισόδου	pH ανόδου εξόδου	Conductivity ανόδου εισόδου, mS/cm	Conductivity ανόδου εξόδου, mS/cm
1 ^{ος}	7.09	7.74	12.64	12.65
2 ^{ος}	6.44	7.59	12.67	11.33
3 ^{ος}	7.02	7.43	12.7	12.73
4 ^{ος}	6.93	7.67	12.58	-
5 ^{ος}	7.04	7.42	12.61	12.46

Πίνακας 9-6: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ για τη Β' πειραματική περίοδο.

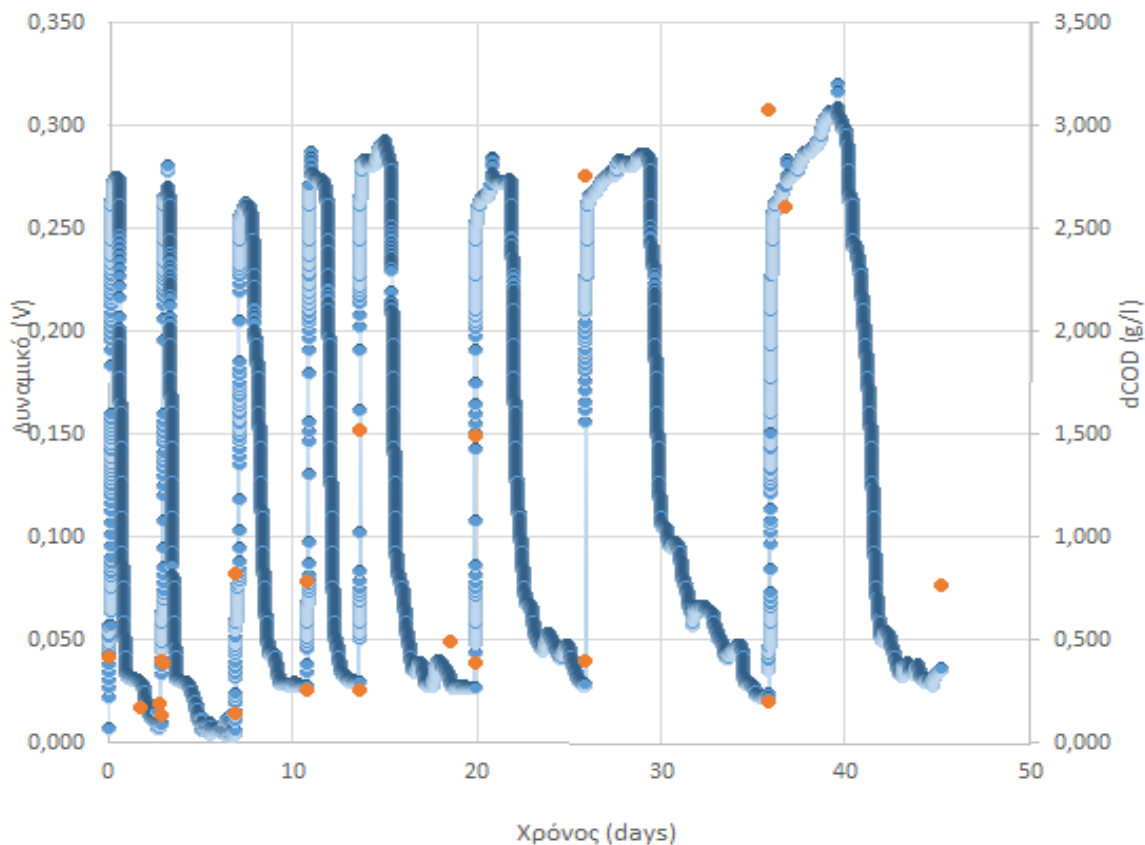
ΚΥΚΛΟΙ	pH καθόδου εισόδου	pH καθόδου εξόδου	Conductivity καθόδου εισόδου, μS/cm	Conductivity καθόδου εξόδου, μS/cm
1 ^{ος}	5.11	5.5	1707	1785
2 ^{ος}	4.93	5.39	831	877
3 ^{ος}	5.01	5.77	257	300
4 ^{ος}	5.77	6.33	300	375
5 ^{ος}	2.04	2.57	2160	1143

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο: Γ' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟΣ

Δέκτης ηλεκτρονίων κατά την διάρκεια της τρίτης πειραματικής περιόδου ήταν το O_2 . Το δυναμικό της κυψελίδας καθώς και η κατανάλωση COD σε σχέση με τον χρόνο για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του αποβλήτου παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 10-1. Το τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας προσδιοριζόταν από την απότομη πτώση του δυναμικού της κυψελίδας, σε πολύ χαμηλές, σχεδόν μηδενικές τιμές. Η τιμή του δυναμικού πριν από την απότομη πτώση του, αυξανόταν σε γενικές γραμμές με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του αποβλήτου, παρουσιάζοντας μία συνολική αύξηση περίπου 35 mV καθώς η συγκέντρωση του COD αυξήθηκε από 0.4 σε 3.1 gCOD/L (σχήματα 10-1 και 10-2).

10.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ Γ' ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ

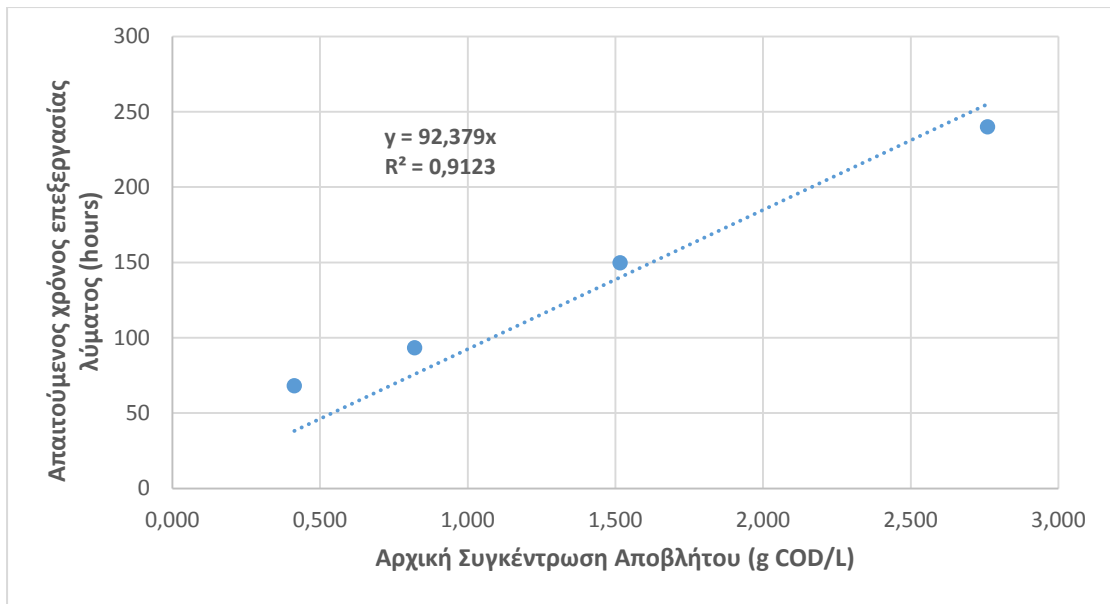
Η μέση απόδοση απομάκρυνσης οργανικού φορτίου στο τέλος των κύκλων λειτουργίας κυμάνθηκε περί το 73%. Οι δύο πρώτοι κύκλοι διεξήχθησαν με 0.4 g COD/L, ακολούθησαν δύο κύκλοι με 0.8 g COD/L, δύο κύκλοι με 1.5 g COD/L, ένας κύκλος με 2.8 g COD/L, και ένας τελευταίος κύκλος με 3.1 g COD/L αντίστοιχα.



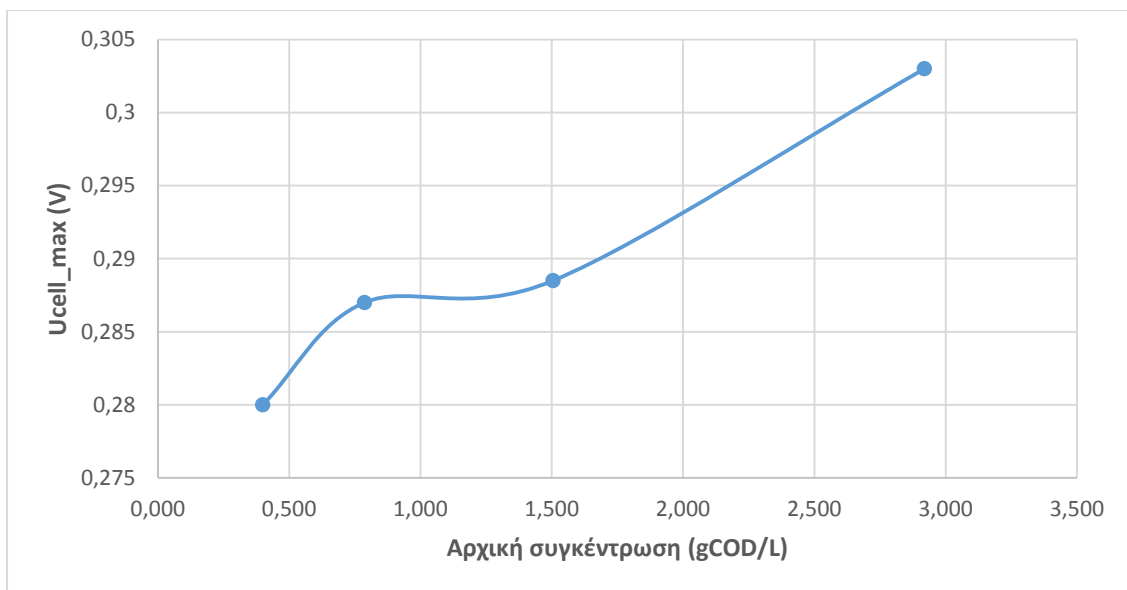
Διάγραμμα 10-1: Δυναμικό της MKK Ucell και κατανάλωση του COD σε σχέση με το χρόνο χρησιμοποιώντας υπόστρωμα πραγματικού συνθετικού αποβλήτου σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

Όπως ήταν αναμενόμενο, όσο μεγαλύτερη ήταν η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος, τόσο μεγαλύτερος ήταν και ο χρόνος που απαιτούταν για την πλήρη εξάντλησή του [36]. Το Σχήμα 10-2 παρουσιάζει την εξάρτηση της χρονικής διάρκειας κάθε κύκλου με την αρχική συγκέντρωση. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι η διάρκεια κάθε κύκλου (γ) αυξανόταν γραμμικά με την αρχική συγκέντρωση του συνθετικού πραγματικού αποβλήτου σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\gamma = 92.379 * x$$



Σχήμα 10-2: Εξάρτηση της χρονικής διάρκειας των κύκλων λειτουργίας με πραγματικό συνθετικό απόβλητο με την αρχική συγκέντρωση του πραγματικού συνθετικού αποβλήτου.



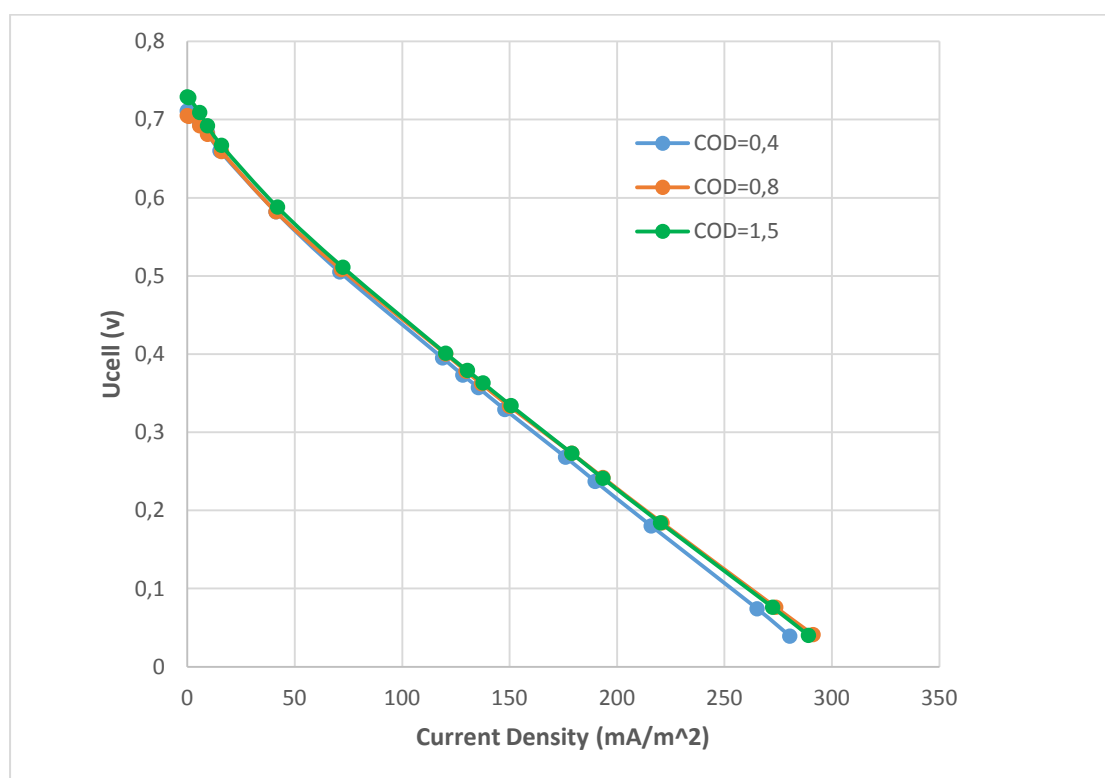
Σχήμα 10-3: Εξάρτηση του μέγιστου δυναμικού της ΜΚΚ Ucell των κύκλων λειτουργίας με πραγματικό συνθετικό απόβλητο με την αρχική συγκέντρωση του πραγματικού συνθετικού αποβλήτου.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι το συγκεκριμένο φιλτραρισμένο απόβλητο ισχύος τουλάχιστον έως 3.1 g COD/L επεξεργάστηκε επιτυχώς από τη ΜΚΚ δύο θαλάμων. Η απόδοση σε ηλεκτρικό φορτίο παρέμεινε σε σχετικά χαμηλές τιμές (σχεδόν έως 2.1%). Η χαμηλή απόδοση ηλεκτρικού φορτίου υποδηλώνει ότι ορισμένο ποσοστό του COD απομακρύνθηκε από μεθανογόνα ή

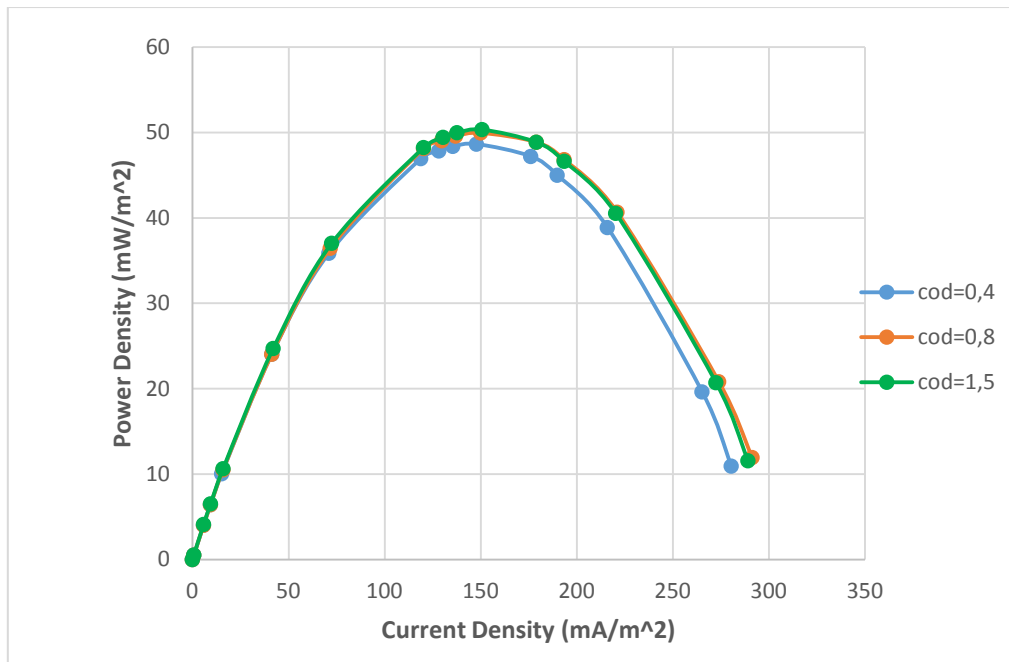
άλλα μη ηλεκτρογόνα βακτήρια τα οποία δρούσαν ανταγωνιστικά με τα ηλεκτρογόνα βακτήρια, εντός του ανοδικού θαλάμου [70].

10.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΑΠΟΒΛΗΤΟΥ ΣΤΗΝ ΠΟΛΩΣΗ

Τα Σχήματα 10-4 και 10-5 παρουσιάζουν την εξάρτηση του δυναμικού της κυψελίδας U_{cell} και της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος P , σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος, για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του αποβλήτου. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν όταν το δυναμικό της κυψελίδας απέκτησε πρακτικά σταθερή τιμή, αμέσως μετά την προσθήκη υποστρώματος και για $R_{ext} = 1000\Omega$ (Σχήμα 10-1). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος παραμένει πρακτικά σταθερή (40 mW/m^2), με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από 0.4 σε 1.5 g COD/L (Σχήμα 10-5).

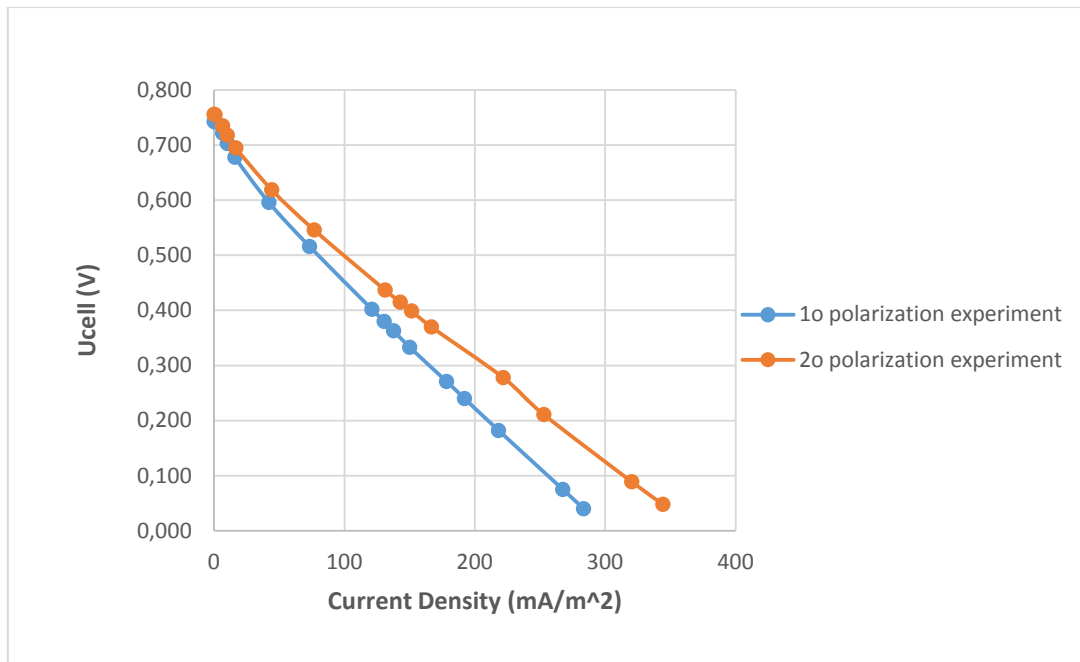


Σχήμα 10-4: Δυναμικό της MKK U_{cell} συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (I/area) για το υπόστρωμα πραγματικού συνθετικού αποβλήτου σε κύκλους με αρχικές συγκεντρώσεις 0.4, 0.8 και 1.5 gCOD/L αντίστοιχα.

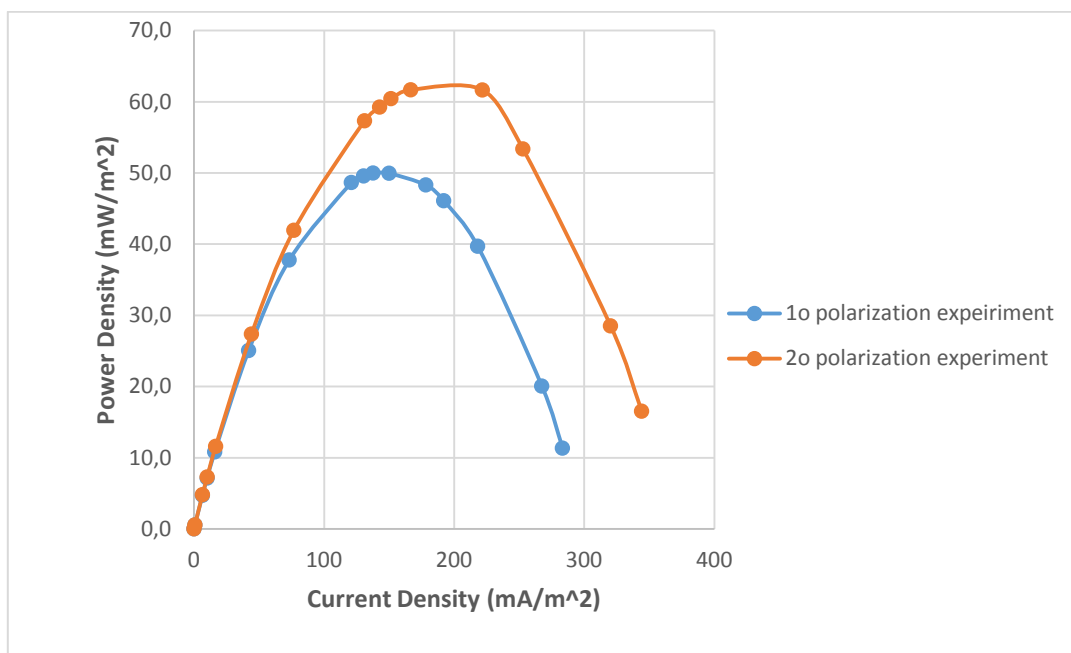


Σχήμα 10-5: Πυκνότητα ισχύος $P/area$ συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος ($I/area$) για το υπόστρωμα πραγματικού συνθετικού αποβλήτου σε κύκλους με αρχικές συγκεντρώσεις 0.4, 0.8 και 1.5 gCOD/L αντίστοιχα.

Κατά τον τελευταίο κύκλο με τροφοδοσία 3.1 g COD/L πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα πόλωσης κατά την χρονική διάρκεια της ψευδο-μόνιμης κατάστασής του με χρονική διαφορά μεταξύ τους περίπου μία ημέρα. Τα αποτελέσματα των δύο πειραμάτων διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ως προς την μέγιστη πυκνότητα ισχύος (Πίνακας 10-1). Η πρώτη τιμή $P_{max}/area$ ήταν κοντά στις αντίστοιχες των προηγούμενων κύκλων, ενώ η δεύτερη καταμέτρηση εμφάνισε μέγιστη πυκνότητα ισχύος περίπου 23% μεγαλύτερη σε σχέση με την πρώτη τιμή. Φαίνεται πως το polarization experiment διαφοροποιείται από μέρα σε μέρα ως προς τα αποτελέσματά του.



Σχήμα 10-6: Διπλή καταγραφή δυναμικού της ΜΚΚ U_{cell} συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (I/area) για το υπόστρωμα πραγματικού συνθετικού αποβλήτου στον ίδιο κύκλο με αρχική συγκέντρωση 3.1 gCOD/L.



Σχήμα 10-7: Διπλή καταγραφή πυκνότητας ισχύος P/area συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (I/area) για το υπόστρωμα πραγματικού συνθετικού αποβλήτου στον ίδιο κύκλο με αρχική συγκέντρωση 3.1 gCOD/L.

Πίνακας 10-1: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ για τη Γ' πειραματική περίοδο.

ΚΥΚΛΟΙ	1ος	2ος	3ος	4ος	5ος	6ος	7ος	8ος
ΑΡΧΙΚΟ dCOD, g/L	0.413	0.399	0,821	0.787	1.561	1.494	2.761	3.078
V _{max} (V)	0.275	0.280	0,260	0.287	0.293	0.284	0.286	0.320
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ dCOD (%)	67.2	63.9	68,7	68.0	74.6	73.5	92.8	75.2
ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΚΥΚΛΟΥ (DAYS)	2.84	4.07	3,88	2.83	6.26	6.02	9.98	9.39
R _{int} (kΩ)		1.61		1.58		1.6		1.65 – 1.37
OCV (V)		0.711		0.705		0.729		0.743 – 0.756
ΜΕΓΙΣΤΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΙΣΧΥΟΣ (P _{max} /Area), mW/m ²		48.63		49.95		50.34		49.98 – 61.66

Πίνακας 10-2: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ για τη Γ' πειραματική περίοδο.

ΚΥΚΛΟΙ	pH ανόδου εισόδου	pH ανόδου εξόδου	Conductivity ανόδου εισόδου, mS/cm	Conductivity ανόδου εξόδου, mS/cm
1 ^{ος}	6.95	7.58	12.59	12.62
2 ^{ος}	6.88	7.74	12.65	12.61
3 ^{ος}	7.09	7.63	12.89	12.81
4 ^{ος}	6.96	7.49	12.95	13.01
5 ^{ος}	6.9	7.83	13.51	13.27
6 ^{ος}	6.92	7.82	13.55	13.5
7 ^{ος}	6.99	7.79	14.53	14.12
8 ^{ος}	6.9	-	14.73	-

Πίνακας 10-3: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ για τη Γ' πειραματική περίοδο.

ΚΥΚΛΟΙ	pH καθόδου εισόδου	pH καθόδου εξόδου	Conductivity καθόδου εισόδου, mS/cm	Conductivity καθόδου εξόδου, mS/cm
1^{ος}	6.95	6.62	5.44	5.69
2^{ος}	6.57	6.61	5.46	5.93
3^{ος}	6.64	6.62	5.44	5.92
4^{ος}	6.58	6.6	5.42	5.88
5^{ος}	6.56	6.69	5.43	6.36
6^{ος}	6.56	6.7	5.43	6.32
7^{ος}	6.54	6.72	5.45	6.86
8^{ος}	6.55	-	5.46	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκε και λειτούργησε μια διάταξη MKK δύο θαλάμων. Η MKK λειτούργησε σε συνθήκες διαλείποντος έργου, για τρεις πειραματικές περιόδους.

Κατά την πρώτη πειραματική περίοδο, η κυψελίδα εγκλιματίστηκε για έξι κύκλους με προσθήκη θρεπτικού μέσου που είχε ως βάση την γλυκόζη, με χρήση εμβολίου αναερόβιας ιλύος 10% v/v σε κάθε τροφοδοσία. Πραγματοποιήθηκαν 9 ακόμη κύκλοι με προσθήκη γλυκόζης, χωρίς την προσθήκη ιλύος. Η απομάκρυνση του COD κυμάνθηκε για όλη τη φάση εγκλιματισμού σε εύρος τιμών από 79% ως 84%, ενώ η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου είχε ως μέγιστη τιμή το 1.9%. Το μέγιστο δυναμικό καταγράφηκε στην τιμή των 0.171V. Παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του δυναμικού της MKK μετά την αντικατάσταση του ηλεκτροδίου της καθόδου από ηλεκτρόδιο carbon cloth, επικαλυμμένο με Pt στη μια του πλευρά. Η εσωτερική αντίσταση της MKK μετά από πείραμα πόλωσης προσδιορίστηκε στην τιμή των 6.75kΩ, ενώ η τιμή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος ήταν ίση με $P_{max}/Area = 13.4 \text{ mW/m}^2$. Ως αποδέκτης ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε το διχρωμικό κάλιο.

Κατά την δεύτερη περίοδο λειτουργίας, εξετάστηκε η απόδοση της MKK με τροφοδοσία πραγματικού αποβλήτου σε συγκέντρωση 0.4 gCOD/L, με την περίοδο να διεξάγεται στην αναφερόμενη συγκέντρωση για 5 κύκλους. Ο 5^{ος} και τελευταίος κύκλος της περιόδου αυτής διεξήχθη με αρχική συγκέντρωση 0.1g K₂Cr₂O₇/L για το διάλυμα της καθόδου, ενώ το pH της καθόδου ρυθμίστηκε στην τιμή 2 με προσθήκη HCl 1M. Επιλέχθηκαν οι παραπάνω συνθήκες προκειμένου να διαπιστωθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές, φαινόμενο που παρατηρήθηκε (μείωση από τα 40ppm στα 28ppm). Η μέγιστη τιμή δυναμικού που καταγράφηκε ήταν 0.129 V, ενώ η μέγιστη απομάκρυνση COD 61.8%. Ως αποδέκτης ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε το διχρωμικό κάλιο.

Κατά την τρίτη περίοδο λειτουργίας, συνεχίστηκε η τροφοδότηση της ανόδου με το ίδιο φιλτραρισμένο, ενώ έγινε αντικατάσταση του K₂Cr₂O₇ από το οξυγόνο ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Στην περίοδο αυτή μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του αποβλήτου στην απόδοση της MKK. Οι δύο πρώτοι κύκλοι διεξήχθησαν με 0.4 g COD/L, ακολούθησαν δύο κύκλοι με 0.8 g COD/L, δύο κύκλοι με 1.5 g COD/L, ένας κύκλος με 2.8 g COD/L, και ένας τελευταίος κύκλος με 3.1 g COD/L. Η διάρκεια κάθε κύκλου παρουσιάζει γραμμική σχέση με την αρχική συγκέντρωση του αποβλήτου σύμφωνα με την εξίσωση $y = 92.379 * x$. Η απόδοση σε ηλεκτρικό φορτίο καταγράφηκε στο 2.1%, το μέγιστο δυναμικό στην τιμή 0.320 V και η μέγιστη απομάκρυνση COD στο 92.8%. Τέλος, στον τελευταίο κύκλο πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα πόλωσης με το δεύτερο να εμφανίζει μέγιστη

πυκνότητα ισχύος περίπου 23% μεγαλύτερη σε σχέση με το πρώτο, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το πείραμα πόλωσης ενδέχεται να διαφοροποιείται από μέρα σε μέρα ως προς τα αποτελέσματά του.

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως στόχο τη μελέτη της απόδοσης της MKK με τροφοδοσία μίγματος αγροτοκτηνοτροφικών αποβλήτων. Η συνολική λειτουργία κρίθηκε ικανοποιητική αφού οι αποδόσεις που σημειώθηκαν ήταν συγκρίσιμες με εκείνες της διεθνούς βιβλιογραφίας. Ωστόσο, κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω έρευνα για τη μελέτη διαφορετικών τύπων και συκεντρώσεων αποβλήτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Ozyurt, 2010. Energy issues and renewables for sustainable development in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2976–2985.
- 2) Logan, B.E., 2008. *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- 3) 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* 48, 260-276.
- 4) Cohen, B., 1931. The bacterial culture as an electrical half-cell. *Journal of Bacteriology*, 21, 18-19.
- 5) Lewis, K., 1966. Symposium on bioelectrochemistry of microorganisms: 1V. Biochemical fuel cells. *Bacteriological Reviews* 30(1), 101-113.
- 6) Berk, R.S., Canfield, J.H., 1964. Bioelectrochemical energy conversion. *Applied Microbiology* 12, 10-12.
- 7) Van Hees, W., 1965. A bacterial methane fuel cell. *Journal of Electrochemical Society* 112 (3), 258-262.
- 8) Allen, R.M., Bennetto, H.P., 1993. Microbial fuel cells: electricity production from carbohydrates. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 39(2), 27-40.
- 9) Kim, B.H., Park, D.H., Shin, P.K., Chang, I.S., Kim, H.J., 1999. Mediator-less biofuel cell. U.S. Patent 5976719.
- 10) Du, Z.W., Li, H.R., Gu, T.Y., 2007. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances* 25, 464–482.
- 11) Rabaey, K., Lissens, G., Verstraete, W., 2005. *Microbial fuel cells: performances and perspectives*. Biofuels for fuel cells: biomass fermentation towards usage in fuel cells. 1st ed. London, IWA Publishing.
- 12) Bennetto, H.P., 1990. Electricity generation by microorganisms. *Biotechnology Education* 1, 163-168.
- 13) Pandit, S., Sengupta, A., Kale, S., Das, D., 2011. Performance of electron acceptors in catholyte of a two-chambered microbial fuel cell using anion exchange membrane. *Bioresource Technology* 102, 2736–2744.
- 14) Seokheun Choi, 2015. Microscale microbial fuel cells: Advances and challenges. *Biosensors and Bioelectronics*, 69, 8–25.
- 15) Αγγελής, Γ., 2007. *Μικροβιολογία και μικροβιακή τεχνολογία*. Εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε., Αθήνα.
- 16) Rabaey, K., Rodriguez, J., Blackall, L.L., Keller, J., Gross, P., Batstone, D., Verstraete, W., Nealson, K.H., 2007. Microbial ecology meets electrochemistry: electricity driven and driving communities. *ISME Journal* 1, 1, 9-18.

- 17) Schröder, U., 2007. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (21), 2619-2629.
- 18) Park, D.H., Laivenieks, M., Guettler, M.V., Jain, M.K., Zeikus, J.G., 1999. Microbial utilization of electrically reduced neutral red as the sole electron donor for growth and metabolite production. *Applied and Environmental Microbiology* 65(7), 2912-2917.
- 19) Sun, J., Li, W., Li, Y., Hu, Y., Zhang, Y., 2013. Redox mediator enhanced simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation in air-cathode microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 142, 407-414.
- 20) 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.
- 21) Logan, B.E., 2004. Extracting hydrogen and electricity from renewable resources. *Environmental Science and Technology* 38(9), 160A-167A.
- 22) Rabaey, K., Verstraete, W., 2005. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology* 23(6), 291-298.
- 23) Hosseini, M.G., Ahadzadeh, I., 2013. Electrochemical impedance study on methyl orange and methyl red as power enhancing electron mediators in glucose fed microbial fuel cell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44(4), 617-621.
- 24) Ieropoulos, I., Greenman, J., Melhuish, C., Hart, J., 2005. Comparative study of three types of microbial fuel cell. *Enzyme and Microbial Technology* 37, 238–245.
- 25) Rabaey, K., Boon, N.; Hofte, M.; Verstraete, W., 2005. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells. *Environmental Science and Technology* 39, 3401-3408.
- 26) Ieropoulos, I., Gálvez, A., Greenman J., .2013. Effects of sulphate addition and sulphide inhibition on microbial fuel cells. *Enzyme and Microbial Technology* 52, 32– 37.
- 27) Zhang, T., Zhang, L., Su, W., Gao, P., Li, D., He, X., Zhang, Y., 2011. The direct electrocatalysis of phenazine-1-carboxylic acid excreted by *Pseudomonas alcaliphila* under alkaline condition in microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 102, 7099-7102.
- 28) Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S.D., Verhaege, M., Verstraete, W., 2004. Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer. *Applied and Environmental Microbiology* 70 (9), 5373-5382.
- 29) Tang, X., Du, Z., Li, H., 2010. Anodic electron shuttle mechanism based on 1-hydroxy-4-aminoanthraquinone in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications* 12, 1140–1143.

- 30) Rabaey, K., Angenent, L., Schröder, U., Keller, J., 2010. Bioelectrochemical systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application. 1st ed. London, IWA Publishing.
- 31) Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroeder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology* 40, 5181–5192.
- 32) Μπεμπέλης, Σ., 2001. Σημειώσεις Ηλεκτροχημείας για το Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα
- 33) Ασημίνα Ι. Τρεμούλη, 2013. Ανάπτυξη Καινοτόμου Διεργασίας Κυψελίδας Καυσίμου για την Ενεργειακή Αξιοποίηση Υγρών Αποβλήτων. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- 34) Korneel Rabaey and Willy Verstraete, 2005. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation, *TRENDS in Biotechnology*, 23, 6.
- 35) Ahmed ElMekawy et al., 2015. Food and agricultural wastes as substrates for bioelectrochemical system (BES): The synchronized recovery of sustainable energy and waste treatment, *Food Research International* 73, 213–225.
- 36) Min, B., Kim, J., Oh, S., Regan, J.M., & Logan, B. E. 2005. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Research*, 39(20), 4961–4968.
- 37) Kim, J. R., Dec, J., Bruns, M. A., & Logan, B. E. 2008. Removal of odors from Swine wastewater by using microbial fuel cells. *Applied and Environmental Microbiology*, 74(8), 2540–2543.
- 38) Venkata Mohan, S., Mohanakrishna, G., & Sarma, P. N. 2010. Composite vegetable waste as renewable resource for bioelectricity generation through non-catalyzed open-aircathode microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 101(3), 970–976.
- 39) Elakkiya, E., & Matheswaran 2013. Comparison of anodic metabolisms in bioelectricity production during treatment of dairy wastewater in Microbial Fuel Cell. *Bioresource Technology*, 136, 407–412.
- 40) Mardanpour, M.M., Nasr Esfahany, M., Behzad, T., & Sedaqatvand, R. 2012. Single chamber microbial fuel cell with spiral anode for dairy wastewater treatment. *Biosensors & Bioelectronics*, 38(1), 264–269.
- 41) Scott, K., & Murano, C. 2007. Microbial fuel cells utilising carbohydrates. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82, 92–100.
- 42) Zheng, X., & Nirmalakhandan, N. 2010. Cattlewastes as substrates for bioelectricity production via microbial fuel cells. *Biotechnology Letters*, 32(12), 1809–1814.
- 43) Inoue, K., Ito, T., Kawano, Y., Iguchi, A., Miyahara, M., Suzuki, Y., et al., 2013. Electricity generation from cattle manure slurry by cassette-electrode

- microbial fuel cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 116(5), 610–615.
- 44) F.J. Hernández-Fernández et al., 2015. Recent progress and perspectives in microbial fuel cells for bioenergy generation and wastewater treatment”, *Fuel Processing Technology*, 138, 284–297.
 - 45) Ximena C. Abrevaya, Natalia J. Sacco, et al., 2015. Analytical applications of microbial fuel cells. Part II: Toxicity, microbial activity and quantification, single analyte detection and other uses. *Biosensors and Bioelectronics* 63 591–601.
 - 46) Taehoon Kim and Rosana G. Moreira, 2013. De-Oiling and Pretreatment for High-Quality Potato Chips, *Journal of Food Process Engineering*, 36, 3, 267–275.
 - 47) Zhang, Y., Angelidaki, I., 2011. Submersible microbial fuel cell sensor for monitoring microbial activity and BOD in groundwater: Focusing on impact of anodic biofilm on sensor applicability. *Biotechnology and Bioengineering*. 108, 2339–2347.
 - 48) Kumlanghan A., Liu J., Thavarungkul P., Kanatharana P., Mattiasson B., 2007. Microbial fuel cell-based biosensor for fast analysis of biodegradable organic matter. *Biosensors and Bioelectronics*. 22, 12, 2939–2944.
 - 49) Tront J.M., Fortner J.D., Plötze M., Hughes J.B., Puzrin A.M., 2008. Microbial fuel cell biosensor for *in situ* assessment of microbial activity. *Biosensors and Bioelectronics*. 24, 4, 586–590.
 - 50) Golitsch F., Bücking C., Gescher J., 2013. Proof of principle for an engineered microbial biosensor based on *Shewanella oneidensis* outer membrane protein complexes. *Biosensors and Bioelectronics*. 47, 285–291.
 - 51) Miller L.G., Oremland R.S., 2008. Electricity generation by anaerobic bacteria and anoxic sediments from hypersaline soda lakes. *Extremophiles* 12, 6, 837–848.
 - 52) Abrevaya X.C., Mauas P.J.D., Cortón E., 2010. Microbial Fuel Cells Applied to the Metabolically Based Detection of Extraterrestrial Life. *Astrobiology* 10, 10, 965–971.
 - 53) Tront J.M., Fortner J.D., Plötze M., Hughes J.B., Puzrin A.M., 2008. Microbial fuel cell biosensor for *in situ* assessment of microbial activity. *Biosensors and Bioelectronics*. 24, 4, 586–590.
 - 54) Biffinger J., Ribbens M., Ringeisen B., Pietron J., Finkel S., Nealon K., 2009. Characterization of electrochemically active bacteria utilizing a high-throughput voltage-based screening assay. *Biotechnology and Bioengineering*. 102, 2, 436–444.
 - 55) Hou H., Li L., deFigueiredo P., Han A., 2011. Air-cathode microbial fuel cell array: A device for identifying and characterizing electrochemically active microbes. *Biosensors and Bioelectronics*. 26, 5, 2680–2684.
 - 56) Wei-feng Liu, Shao-an Cheng, 2014. Microbial fuel cells for energy production from wastewaters: the way toward practical application. *Applied Physics & Engineering*, 15, 11, 841-861.

- 57) Sharma Y., Li B., 2010. Optimizing energy harvest in wastewater treatment by combining anaerobic hydrogen producing biofermentor (HPB) and microbial fuel cell (MFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 8, 3789-3797.
- 58) Harnisch F., Schroder U., 2010. From MFC to MXC: chemical and biological cathodes and their potential for microbial bioelectrochemical systems. *Chemical Society Reviews*, 39, 11, 4433-4448.
- 59) "Ανάπτυξη Πολυπαραμετρικού Μαθηματικού Μοντέλου για τη Βελτιστοποίηση Ενεργειακού Σχεδιασμού σε Ορεινές Περιοχές -ΑΕΝΑΟΣ" (Εργαστήριο Μεταλλευτικής Τεχνολογίας και Περιβαλλοντικής Μεταλλευτικής-ΕΜΠ)
- 60) Skiadas I.V., Lyberatos G., 1998. The Periodic anaerobic baffled reactor. *Water Science Technology* 38, 401-408.
- 61) Logan, B., Cheng, S., Watson, V., Estand, G., 2007. Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 41, 3341-3346.
- 62) Liu H., Cheng S., Logan B.E., 2005. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental Science and Technology* 39, 5488-5493.
- 63) Lefebvre O., Moletta R., 2006. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. *Water Research* 40, 20, 3671–3682.
- 64) Fan, Y., Sharbrough, E., Liu, H., 2008. Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 42, 8101-8107.
- 65) Lefebvre, O., Tan, Z., Kharkwal, S., Ng, H.Y., 2012. Effect of increasing anodic NaCl concentration on microbial fuel cell performance. *Bioresource Technology* 112, 336–340.
- 66) Behera, M., Ghangrekar, M.M., 2009. Performance of microbial fuel cells in response to change in sludge loading rate at different anodic feed pH. *Bioresource Technology* 100, 5114–5121.
- 67) Oliveira, V.B., Simões, M., Melo, L.F., Pinto, A.M.F.R., 2013. Overview on the developments of microbial fuel cells. *Biochemical Engineering Journal* 73, 53-64.
- 68) Pant D., 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, 1533–1543.
- 69) Chae K.J., Choi M.J., Lee J.W. Kim K.Y., In S., Kim I.S., 2009. Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 100, 3518–3525.
- 70) He Z., Minteer S., Angenent L., 2005. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Technology* 39, 5262-5267.