



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

---

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Μελέτη της συμπεριφοράς μικροβιακών κελιών καυσίμου  
ενός και δύο θαλάμων τροφοδοτούμενων με  
συνθετικό και αστικό λύμα

---

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μιχάλης Μαρτίνος

Επιβλέπων Καθηγητής: Γ. Λυμπεράτος

ΑΘΗΝΑ 2013

## Ευχαριστίες

Με την παρούσα εργασία γράφεται ο επίλογος των σπουδών μου για την απόκτηση του πτυχίου της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Θα ήθελα στο σημείο αυτό να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της και ιδιαίτερα:

τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο, τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ πάνω σε ένα επιστημονικό αντικείμενο που με κέρδισε πραγματικά, όσο και για τη συνεχή υποστήριξη και στοχευμένη καθοδήγησή του

τους συναδέλφους του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας που με τις χρήσιμες συμβουλές τους για όλα εκείνα τα καθημερινά ζητήματα αλλά και με την καλή τους διάθεση και το χαμόγελο έκαναν την εργασία αυτή λίγο πιο εύκολη και αρκετά πιο ευχάριστη

τους συγγενείς και φίλους εντός και εκτός Σχολής που με τη διακριτική τους παρουσία με στήριξαν αδιάκοπα όλα αυτά τα χρόνια, δίνοντάς μου τη δυνατότητα να ασχοληθώ απερίσπαστα με τις σπουδές μου

Άφησα για το τέλος την Ασημίνα Τρεμούλη, υποψήφια διδάκτορα του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, που το αδιάκοπο ενδιαφέρον της για τα μικροβιακά κελιά καυσίμου, το κέφι της για το "κάτι παραπάνω" αλλά και η αυθεντικότητα της προσωπικότητάς της μετέτρεψαν την εργασία αυτή σε ένα μάθημα που ξεπέρασε τα στενά -και ορισμένες φορές απρόσωπα- όρια της Σχολής. Την ευχαριστώ θερμά.

## Περίληψη

Τα μικροβιακά κελιά καυσίμου (ΜΚΚ) αποτελούν διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια ποικίλων υποστρωμάτων σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω μικροβιακών καταλυτικών αντιδράσεων. Η δυνατότητα χρήσης του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε απόβλητα ως υπόστρωμα στα ΜΚΚ, τα καθιστά υποψήφια για την εφαρμογή τους στην επεξεργασία λυμάτων με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, κατασκευάστηκαν και λειτούργησαν δύο ΜΚΚ, δύο και ενός θαλάμου. Κατά τη λειτουργία του ΜΚΚ δύο θαλάμων, τροφοδοτούμενου με συνθετικό λύμα γλυκόζης, μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών αποδεκτών ηλεκτρονίων (οξυγόνο, σιδηροκυανιούχο κάλιο  $K_3Fe(CN)_6$ , διχρωμικό κάλιο  $K_2Cr_2O_7$ ) καθώς και η επίδραση της αγωγιμότητας και του pH του ανοδικού διαλύματος στη λειτουργία του κελιού. Η βέλτιστη απόδοση σημειώθηκε κατά τη λειτουργία με  $K_3Fe(CN)_6$  ενώ η απόδοση κατά τη λειτουργία με  $K_2Cr_2O_7$  ήταν μειωμένη, πιθανόν λόγω φθοράς του καθοδικού ηλεκτροδίου. Βέλτιστη αγωγιμότητα για τη λειτουργία του κελιού κρίθηκαν τα 18.15 mS/cm και βέλτιστο εύρος pH από 7 έως 9. Το ΜΚΚ ενός θαλάμου αποτελεί μια καινοτόμα διάταξη που προορίζεται για την εφαρμογή της στην επεξεργασία αστικού λύματος. Κατά τη συνεχή λειτουργία του με συνθετικό λύμα ως τροφοδοσία, σημειώθηκε μέγιστη πυκνότητα ισχύος 13.6 W/m<sup>3</sup>, απομάκρυνση ΧΑΟ 85% και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου 21.1%. Διερεύνηση διαφόρων τιμών του υδραυλικού χρόνου παραμονής, κατέδειξε ως βέλτιστο τις 15h. Κατά τη λειτουργία του με αστικό λύμα, η απομάκρυνση ΧΑΟ ήταν 45% και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου 7.8%. Τροποποίηση του αστικού λύματος οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου στο 22.3%. Κατά τη μακράς διάρκειας λειτουργία του κελιού παρατηρήθηκε ανταγωνιστική ανάπτυξη μη ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων καθώς και φθορά της καταλυτικής επίστρωσης. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι, με περαιτέρω βελτιστοποίηση, το ΜΚΚ ενός θαλάμου μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία στην επεξεργασία αστικού λύματος.

## Abstract

Microbial fuel cells (MFCs) are devices that convert the chemical energy of various substrates into electrical energy through catalytic reactions of microorganisms. The ability to use the organic load contained in wastes as a substrate in MFCs makes them candidates for application in wastewater treatment with simultaneous production of electricity. In the present work, a two-chamber MFC and a single-chamber MFC were constructed and operated. During operation of the two-chamber MFC, fed with synthetic wastewater containing glucose, the effect of different electron acceptors (oxygen, potassium ferricyanide  $K_3Fe(CN)_6$ , potassium dichromate  $K_2Cr_2O_7$ ) and the influence of the conductivity and pH of the anolyte in the performance of the cell were tested. Optimum performance was achieved during operation with  $K_3Fe(CN)_6$ , while performance during operation with  $K_2Cr_2O_7$  was inferior, probably due to wear of the cathode electrode. The optimum anolyte conductivity was at 18.15 mS/cm and the optimum pH range was from 7 to 9. The single-chamber MFC is an innovative device designed for its application in domestic wastewater treatment. During continuous operation with synthetic wastewater as feed, a maximum power density of 13.6 W/m<sup>3</sup> was achieved, while the COD removal and the coulombic efficiency were 85% and 21.1%, respectively. Evaluation of the hydraulic retention time (HRT) indicated 15h as the optimum HRT value. During operation with domestic wastewater, the COD removal was 45% and the coulombic efficiency was 7.8%. Modification of the domestic wastewater increased the coulombic efficiency to 22.3%. During the long-term operation of the cell, competitive growth of non-electro active bacteria together with wear of the catalytic coating were observed. The results showed that, with further optimization, the single-chamber MFC can be successfully applied for municipal wastewater treatment.

## Περιεχόμενα

|   |           |
|---|-----------|
| <b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>1. Εισαγωγή</b> .....  | <b>1</b>  |
| 1.1. Παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες .....   | 1         |
| 1.2. Το ζήτημα της κλιματικής αλλαγής .....   | 2         |
| 1.3. Η βιομάζα ως πηγή ενέργειας.....   | 4         |
| <b>2. Παραγωγή ενέργειας από βιομάζα με μικροβιακά κελιά καυσίμου</b> ....                    | <b>5</b>  |
| <b>3. Σχεδιασμός των μικροβιακών κελιών καυσίμου</b> .....                                    | <b>7</b>  |
| 3.1. Υλικά κατασκευής .....   | 7         |
| 3.2. Διατάξεις δύο θαλάμων .....  | 8         |
| 3.3. Διατάξεις ενός θαλάμου .....   | 8         |
| <b>4. Η ηλεκτροδιακή πόλωση και υπέρταση στα μικροβιακά κελιά καυσίμου</b> .....              | <b>10</b> |
| <b>5. Παράμετροι που επηρεάζουν τη λειτουργία των μικροβιακών κελιών καυσίμου</b> .....       | <b>12</b> |
| 5.1. Εναλλακτικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων.....  | 12        |
| 5.2. Ιοντική ισχύς - Αλατότητα .....  | 13        |
| 5.3. pH .....   | 13        |
| 5.4. Τύπος υποστρώματος.....  | 14        |
| 5.5. Υδραυλικός χρόνος παραμονής.....   | 15        |
| <b>6. Επεξεργασία λυμάτων με μικροβιακά κελιά καυσίμου</b> .....                              | <b>15</b> |
| 6.1. Μικροβιακά κελιά καυσίμου σε σχέση με τις διεργασίες αερόβιας επεξεργασίας λυμάτων ..... | 15        |
| 6.2. Μικροβιακά κελιά καυσίμου σε σχέση με τη συμβατική αναερόβια χώνευση.....                | 16        |
| <b>7. Άλλες Εφαρμογές</b> .....   | <b>17</b> |
| 7.1. Τα μικροβιακά κελιά καυσίμου ως πηγές ηλεκτρικής ενέργειας .....                         | 17        |
| 7.2. Παραγωγή βιο-υδρογόνου .....   | 18        |
| 7.3. Απονιτροποίηση λυμάτων.....  | 19        |

|  |           |
|--|-----------|
| 7.4. Βιοαισθητήρες.....  | 19        |
| <b>8. Μελλοντικές προοπτικές των μικροβιακών κελιών καυσίμου .....</b>         | <b>20</b> |
| <b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....</b>  | <b>22</b> |
| <b>9. Μικροβιακό κελί καυσίμου δύο θαλάμων .....</b>                           | <b>22</b> |
| 9.1. Η κατασκευή του ΜΚΚ δύο θαλάμων .....                                     | 22        |
| 9.2. Εμπλουτισμός και λειτουργία.....  | 23        |
| 9.2.1. Πρώτη περίοδος λειτουργίας .....  | 23        |
| 9.2.2. Δεύτερη περίοδος λειτουργίας .....                                      | 25        |
| <b>10. Μικροβιακό κελί καυσίμου ενός θαλάμου .....</b>                         | <b>27</b> |
| 10.1. Η κατασκευή του ΜΚΚ ενός θαλάμου.....                                    | 27        |
| 10.2. Εμπλουτισμός και λειτουργία.....   | 30        |
| 10.3. Χαρακτηριστικά συνθετικού και αστικού λύματος.....                       | 31        |
| <b>11. Αναλυτικές Μέθοδοι και Υπολογισμοί.....</b>                             | <b>33</b> |
| 11.1. Καταγραφή δυναμικού και έντασης ρεύματος.....                            | 33        |
| 11.2. Υπολογισμός πυκνότητας ισχύος για το ΜΚΚ δύο θαλάμων .....               | 33        |
| 11.3. Υπολογισμός ογκομετρικής πυκνότητας ισχύος για το ΜΚΚ ενός θαλάμου ..... | 33        |
| 11.4. Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$ ) .....        | 33        |
| 11.5. Πειράματα πόλωσης .....  | 34        |
| 11.6. Υπολογισμός μέγιστης πυκνότητας ισχύος και εσωτερικής αντίστασης.....    | 35        |
| 11.7. Μέτρηση pH και Αγωγιμότητας .....  | 35        |
| 11.8. Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (ΧΑΟ) .....                         | 35        |
| 11.9. Μέτρηση ολικού αζώτου, νιτρικού αζώτου και φωσφορικών.....               | 36        |
| 11.10. Προσδιορισμός ολικών και πιητικών αιωρούμενων στερεών .....             | 36        |
| 11.11. Υπολογισμός απομάκρυνσης ΧΑΟ (%) .....                                  | 37        |
| <b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>   | <b>38</b> |
| <b>12. Α' Περίοδος Λειτουργίας του ΜΚΚ δύο θαλάμων .....</b>                   | <b>38</b> |
| 12.1. Εγκλιματισμός .....  | 38        |
| 12.2. Χρήση $K_3Fe(CN)_6$ ως εναλλακτικού αποδέκτη ηλεκτρονίων.....            | 41        |

|  |           |
|--|-----------|
| 12.3. Χρήση $K_2Cr_2O_7$ ως εναλλακτικού αποδέκτη ηλεκτρονίων..... | 45        |
| <b>13. Β' Περίοδος Λειτουργίας του ΜΚΚ δύο θαλάμων .....</b>       | <b>50</b> |
| 13.1. Εγκλιματισμός .....  | 50        |
| 13.2. Επίδραση της αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος.....       | 55        |
| 13.3. Επίδραση του pH της ανόδου.....                              | 59        |
| <b>14. Λειτουργία του ΜΚΚ ενός θαλάμου.....</b>                    | <b>64</b> |
| 14.1. Εγκλιματισμός .....  | 64        |
| 14.2. Συνεχής λειτουργία με γλυκόζη ως υπόστρωμα .....             | 65        |
| 14.2.1. Αντικατάσταση ανοδικού διαλύματος.....                     | 67        |
| 14.2.2. Διοχέτευση αερίου μείγματος $N_2/CO_2$ .....               | 67        |
| 14.2.3. Έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα.....                           | 68        |
| 14.2.4. Επίδραση της φθοράς της καταλυτικής επίστρωσης .....       | 69        |
| 14.2.5. Επίδραση του χρόνου παραμονής .....                        | 70        |
| 14.3. Συνεχής λειτουργία με αστικό λύμα ως υπόστρωμα.....          | 73        |
| <b>15. Συμπεράσματα .....</b>                                      | <b>75</b> |
| <b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....</b>   | <b>77</b> |

## Κατάλογος Γραφημάτων και Εικόνων

- Γράφημα 1-1: Η παγκόσμια πρωτογενής παραγωγή ενέργειας (1 tonne of oil equivalent  $\approx$  11.6 MWh) από το 1971 έως το 2010 ανά πηγή ενέργειας: γαιάνθρακας/τύρφη, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, πυρηνική ενέργεια, υδροηλεκτρική ενέργεια, βιοκαύσιμα και απόβλητα, άλλες (γεωθερμική, ηλιακή, αιολική). (Πηγή: *IEA 2012*)..... 1
- Γράφημα 1-2: Η παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το 1971 έως το 2010 ανά πηγή ενέργειας: ορυκτά καύσιμα, πυρηνική, υδροηλεκτρική, άλλες (γεωθερμική, ηλιακή, αιολική, βιοκαύσιμα και απόβλητα). (Πηγή: *IEA 2012*)..... 2
- Γράφημα 1-3: Παγκόσμιες ατμοσφαιρικές εκπομπές CO<sub>2</sub> από την καύση γαιάνθρακα/τύρφης, πετρελαίου και φυσικού αερίου την περίοδο 1971-2010. (Πηγή: *IEA 2012*). ..... 3
- Γράφημα 4-1: Η καμπύλη πόλωσης ενός MKK υποδεικνύει τις περιοχές υπέρτασης ενεργοποίησης και συγκέντρωσης και την περιοχή των ωμικών απωλειών (Πηγή: *Fan et al. 2008*). .....10
- Γράφημα 12-1: Η απόδοση δυναμικού του MKK δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο χωρίς τη χρήση εμβολίου. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος. ....38
- Γράφημα 12-2: Καμπύλες πόλωσης για τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. ....39
- Γράφημα 12-3: Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. ....39
- Γράφημα 12-4: Η απόδοση δυναμικού του MKK δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους έξι κύκλους διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> σε συγκεντρώσεις 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L και 12 g/L. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου. ....41
- Γράφημα 12-5: Καμπύλες πόλωσης των έξι κύκλων διαλείποντος έργου του MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> σε συγκεντρώσεις 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L και 12 g/L. ....42
- Γράφημα 12-6: Καμπύλες πυκνότητας ισχύος των έξι κύκλων διαλείποντος έργου του MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> σε συγκεντρώσεις 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L και 12 g/L.....43
- Γράφημα 12-7: Η απόδοση δυναμικού του MKK δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους τέσσερις κύκλους διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων



|   |    |
|---|----|
| το $K_2Cr_2O_7$ σε συγκεντρώσεις 4 g/L και 8 g/L. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου. ....  | 46 |
| Γράφημα 12-8: Καμπύλες πόλωσης των τεσσάρων κύκλων διαλείποντος έργου του ΜΚΚ δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το $K_2Cr_2O_7$ σε συγκεντρώσεις 4 g/L και 8 g/L.....   | 47 |
| Γράφημα 12-9: Καμπύλες πυκνότητας ισχύος των τεσσάρων κύκλων διαλείποντος έργου του ΜΚΚ δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το $K_2Cr_2O_7$ σε συγκεντρώσεις 4 g/L και 8 g/L.....   | 48 |
| Γράφημα 13-1: Η απόδοση δυναμικού του ΜΚΚ δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στη αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου. ....   | 51 |
| Γράφημα 13-2: Καμπύλες πόλωσης για τον τέταρτο έως έκτο και όγδοο έως ενδέκατο κύκλο εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο του ΜΚΚ δύο θαλάμων. ....   | 52 |
| Γράφημα 13-3: Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για τον τέταρτο έως έκτο και όγδοο έως ενδέκατο κύκλο εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο του ΜΚΚ δύο θαλάμων.....  | 52 |
| Γράφημα 13-4: Η απόδοση δυναμικού του ΜΚΚ δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους έξι κύκλους αυξανόμενης αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου. ....  | 55 |
| Γράφημα 13-5: Καμπύλες πόλωσης για τους έξι κύκλους αυξανόμενης αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος του ΜΚΚ δύο θαλάμων.....   | 56 |
| Γράφημα 13-6: Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για τους έξι κύκλους αυξανόμενης αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος του ΜΚΚ δύο θαλάμων. ....  | 57 |
| Γράφημα 13-7: Η απόδοση δυναμικού του ΜΚΚ δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100Ω) κατά τους τέσσερις κύκλους επαναφοράς και κατά τους δεκατρείς κύκλους με διαδοχική ρύθμιση του pH της ανόδου στο εύρος από 6.0 έως 9.0. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου. .... | 59 |
| Γράφημα 13-8: Καμπύλες πόλωσης για επτά κύκλους διαλείποντος έργου του ΜΚΚ δύο θαλάμων με ρύθμιση του pH της ανόδου από 6.0 έως 9.0 με βήμα 0.5. ....   | 61 |
| Γράφημα 13-9: Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για επτά κύκλους διαλείποντος έργου του ΜΚΚ δύο θαλάμων με ρύθμιση του pH της ανόδου από 6.0 έως 9.0 με βήμα 0.5. ....   | 61 |

|   |    |
|---|----|
| Γράφημα 14-1: Η απόδοση δυναμικού (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους εννέα κύκλους εμπλουτισμού του ΜΚΚ ενός θαλάμου με ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια. Στους τέσσερις πρώτους κύκλους χρησιμοποιήθηκε συνθετικό λύμα γλυκόζης (0.8 g ΧΑΟ/L) και αναερόβια ιλύς (10% v/v) ως εμβόλιο ενώ στους υπόλοιπους πέντε κύκλους χρησιμοποιήθηκε μόνο συνθετικό λύμα. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου..... | 65 |
| Γράφημα 14-2: Η απόδοση δυναμικού κατά τη συνεχή λειτουργία του ΜΚΚ ενός θαλάμου (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) με συνθετικό λύμα (γλυκόζη, 0.8 g ΧΑΟ/L) ως υπόστρωμα. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ της εξόδου. Τα βέλη υποδεικνύουν παρεμβάσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια λειτουργίας.....  | 66 |
| Γράφημα 14-3: Η απόδοση δυναμικού και το ΧΑΟ της εξόδου του ΜΚΚ ενός θαλάμου σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής σε λειτουργία συνεχούς έργου (υπόστρωμα: γλυκόζη, ΧΑΟ 0.8 g/L, εξωτερική αντίσταση 100 Ω).....  | 71 |
| Γράφημα 14-4: Η απομάκρυνση ΧΑΟ (%) και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$ , %) του ΜΚΚ ενός θαλάμου σε λειτουργία συνεχούς έργου σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής. ....  | 72 |
| Γράφημα 14-5: Η απόδοση δυναμικού και το ΧΑΟ της εξόδου κατά τη συνεχή λειτουργία του ΜΚΚ ενός θαλάμου με αστικό λύμα ως υπόστρωμα (εξωτερική αντίσταση 100 Ω). Την $t = 4431$ h το αστικό λύμα τροποποιήθηκε με προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, KCl και NaHCO <sub>3</sub> . ....  | 73 |
| Εικόνα 2-1: Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού μικροβιακού κελιού καυσίμου δύο θαλάμων (Πηγή: <i>Du et al. 2007</i> ).....   | 6  |
| Εικόνα 3-1: ΜΚΚ δύο θαλάμων τύπου μινιατούρας με διάμετρο 2cm (Πηγή: <i>Du et al. 2007</i> ) .....  | 8  |
| Εικόνα 3-3: Κυλινδρικό ΜΚΚ ενός θαλάμου με το καθοδικό ηλεκτρόδιο στο εσωτερικό της διάταξης και με οκτώ ράβδους γραφίτη ως ανοδικά ηλεκτρόδια. (Πηγή: <i>Du et al. 2007</i> ).....   | 9  |
| Εικόνα 3-2: ΜΚΚ ενός θαλάμου με το καθοδικό ηλεκτρόδιο στο εξωτερικό του ανοδικού θαλάμου, εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα. (Πηγή: <i>Du et al. 2007</i> ).....  | 9  |
| Εικόνα 9-1: Φωτογραφία του ΜΚΚ δύο θαλάμων κατά τη λειτουργία του όπου φαίνονται ο ανοδικός και καθοδικός θάλαμος και η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). ....   | 22 |
| Εικόνα 10-1: Σχηματική αναπαράσταση του ΜΚΚ ενός θαλάμου.....   | 28 |
| Εικόνα 10-2: Φωτογραφία του ΜΚΚ ενός θαλάμου κατά τη λειτουργία του. ....   | 29 |

## Κατάλογος Πινάκων

|  |    |
|--|----|
| Πίνακας 3-1: Υλικά κατασκευής των βασικών στοιχείων των μικροβιακών κελιών καυσίμου (Πηγή: <i>Du et al. 2007</i> ) .....                                   | 7  |
| Πίνακας 9-1: Τα συστατικά των τριών διαλυμάτων ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή της τροφοδοσίας. ....                                     | 24 |
| Πίνακας 10-1: Τα χαρακτηριστικά του χρησιμοποιηθέντος αστικού λύματος ( <i>Tremouli et al. 2013</i> ) .....  | 32 |
| Πίνακας 12-1: Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. ....                     | 40 |
| Πίνακας 12-2: Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους έξι κύκλους διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το $K_3Fe(CN)_6$ . ....         | 44 |
| Πίνακας 12-3: Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους τέσσερις κύκλους διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το $K_2Cr_2O_7$ . ....     | 49 |
| Πίνακας 13-1 Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους έντεκα κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.....                  | 54 |
| Πίνακας 13-2: Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους έξι κύκλους διαλείποντος έργου με αυξανόμενη αγωγιμότητα του ανοδικού διαλύματος. .... | 58 |
| Πίνακας 13-3: Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους πέντε κύκλους διαλείποντος έργου με όξινο και ουδέτερο pH της ανόδου. ....             | 63 |
| Πίνακας 13-4: Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους οκτώ κύκλους διαλείποντος έργου με βασικό pH της ανόδου. ....                          | 63 |

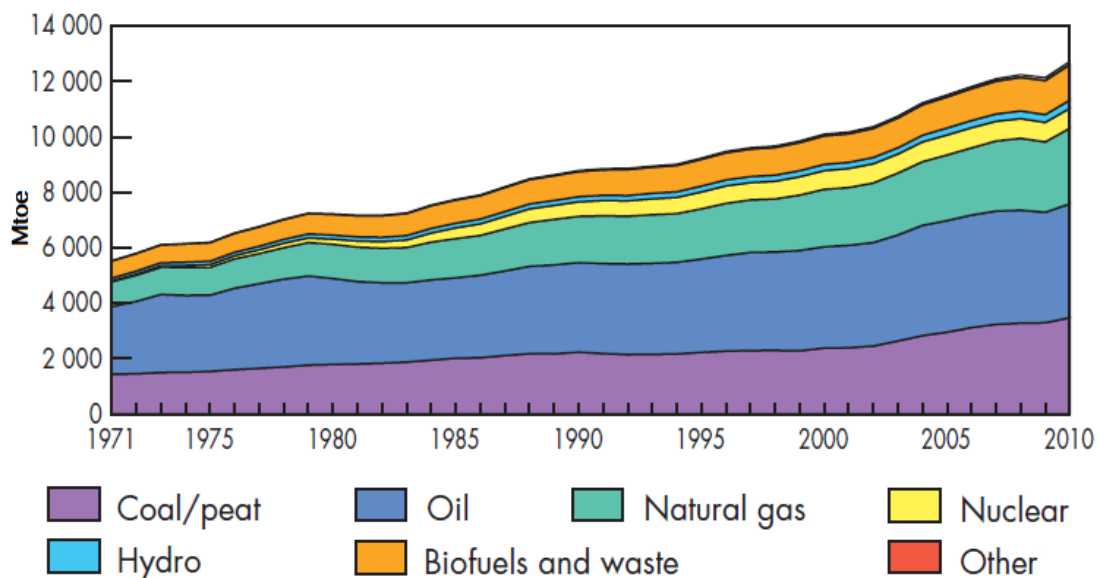
## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1. Εισαγωγή

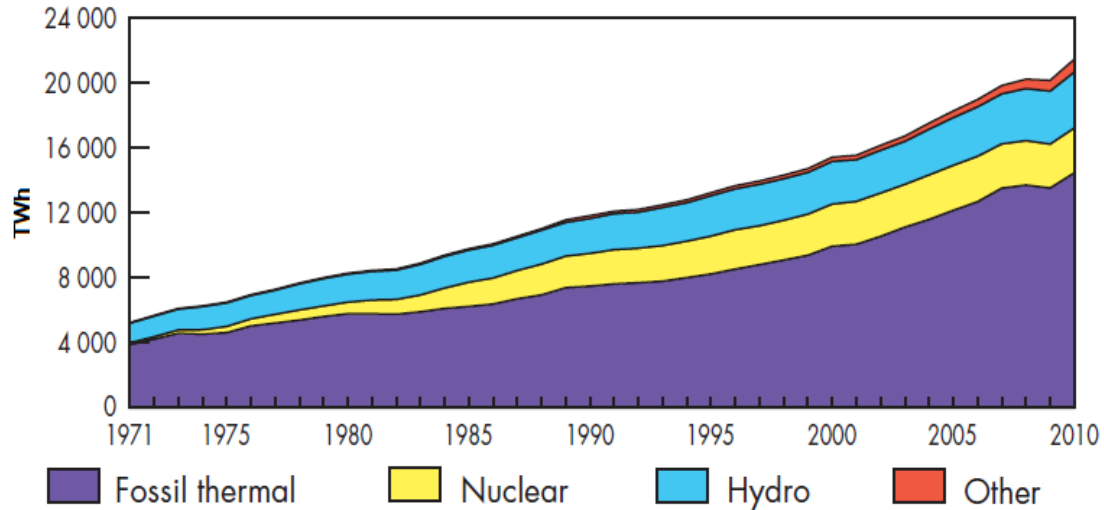
#### 1.1. Παγκόσμιες ενεργειακές ανάγκες

Σύμφωνα με την International Energy Agency (*IEA 2012*), η ενέργεια που καταναλώθηκε από την ανθρωπότητα το 2010 έφτασε τις  $147.3 \cdot 10^{12}$  kWh ενώ παραπάνω από το 80% αυτής παράχθηκε από ορυκτά καύσιμα. Ο σχεδόν διπλασιασμός του παγκόσμιου πληθυσμού, που συνοδεύτηκε από ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας, οδήγησε στο διπλασιασμό της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας από το 1971 έως το 2010. Η απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια τετραπλασιάστηκε την ίδια περίοδο, φτάνοντας τις  $21.4 \cdot 10^{12}$  kWh το 2010, με το 67% αυτής να παράγεται από ορυκτά καύσιμα.

Τα ορυκτά καύσιμα (γαιάνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) υποστήριξαν τον εκβιομηχανισμό και την οικονομική ανάπτυξη πολλών χωρών κατά τον περασμένο αιώνα ενώ εξακολουθούν να παίζουν τον κυρίαρχο ρόλο στην παραγωγή ενέργειας παγκοσμίως (Γράφημα 1-1 και 1-2).



**Γράφημα 1-1:** Η παγκόσμια πρωτογενής παραγωγή ενέργειας (1 tonne of oil equivalent  $\approx$  11.6 MWh) από το 1971 έως το 2010 ανά πηγή ενέργειας: γαιάνθρακας/τύρφη, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, πυρηνική ενέργεια, υδροηλεκτρική ενέργεια, βιοκαύσιμα και απόβλητα, άλλες (γεωθερμική, ηλιακή, αιολική). (Πηγή: *IEA 2012*)



**Γράφημα 1-2:** Η παγκόσμια παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το 1971 έως το 2010 ανά πηγή ενέργειας: ορυκτά καύσιμα, πυρηνική, υδροηλεκτρική, άλλες (γεωθερμική, ηλιακή, αιολική, βιοκαύσιμα και απόβλητα). (Πηγή: IEA 2012)

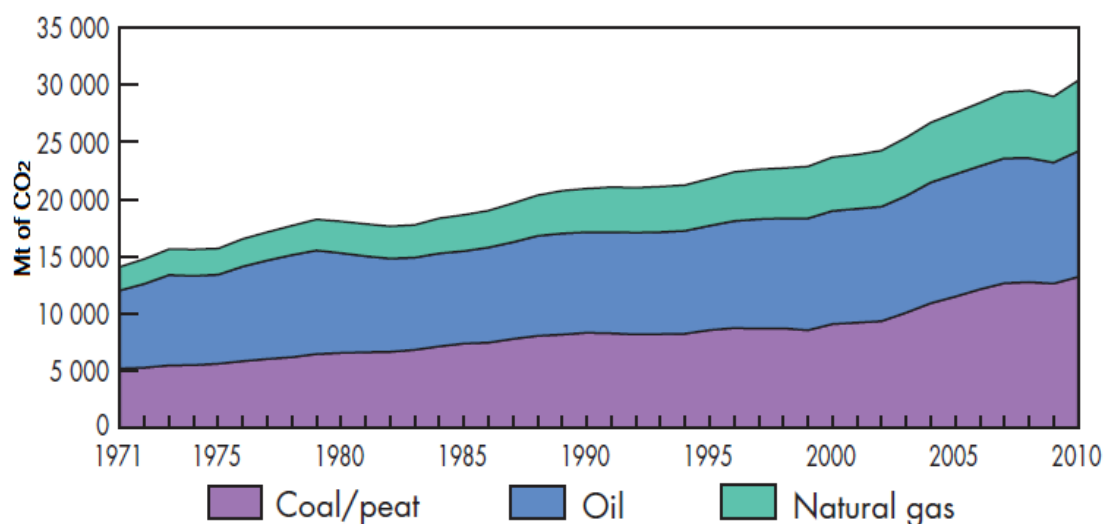
Σύμφωνα με μία μακροσκοπική θεώρηση, τα ορυκτά καύσιμα είναι πακέτα ηλιακής ενέργειας που αποθηκεύτηκαν σε χημικούς δεσμούς οργανικών ενώσεων εκατομμύρια χρόνια πριν, μέχρι την απελευθέρωσή τους στη σύγχρονη εποχή. Ωστόσο, η μη ανανεώσιμη φύση τους, δεν επιτρέπει την επ' αόριστον χρήση τους για την υποστήριξη της παγκόσμιας οικονομίας. Οι πλέον πεσιμιστικές εκτιμήσεις θέλουν την παραγωγή πετρελαίου να έχει φτάσει ήδη στο μέγιστο δυνατό βαθμό ενώ πλέον ξεκίνησε η αντίστροφη μέτρηση για την εξάντληση των αποθεμάτων (Deffeyes 2007). Άλλοι, πιο αισιόδοξοι μελετητές, τοποθετούν το σημείο καμπής στην παραγωγή πετρελαίου (peak oil) κοντά στο 2020, ενώ υποστηρίζουν ότι οι συνέπειες της εξάντλησης των αποθεμάτων ίσως αμβλυνθούν από την εύρεση εναλλακτικών πηγών ενέργειας (Kjell et al. 2010).

## 1.2. Το ζήτημα της κλιματικής αλλαγής

Το σημαντικό ζήτημα της κλιματικής αλλαγής εμμένει, ακόμα κι αν επιλυθεί το πρόβλημα της ανεύρεσης και εξαγωγής πετρελαίου, με την ανακάλυψη νέων κοιτασμάτων ή με την αντικατάστασή του από άλλα ορυκτά καύσιμα, όπως ο πετρελαιούχος σχιστόλιθος (oil shale) ή οι πιτσούχες άμμοι (tar sands). Η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που εκλύθηκε παγκοσμίως το 2010 από την καύση ορυκτών καυσίμων ήταν  $30.3 \cdot 10^9$  μετρικοί τόνοι (Γράφημα 1-3) ενώ η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα αυξήθηκε κατά 19.3%

από το 1971 έως το 2010 με τα σημερινά επίπεδα να φτάνουν τα 396.80 ppm (NOAA 2013).

Στην αύξηση της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα, αποδίδεται το φαινόμενο της αύξησης της μέσης επιφανειακής θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 0.8°C τον περασμένο αιώνα ενώ κατά τη διάρκεια του εικοστού πρώτου αιώνα, η μέση θερμοκρασία αναμένεται να αυξηθεί από 1.4 έως 5.8°C (Dhillon and Wuehlisch 2013). Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως φαινόμενο του θερμοκηπίου, θεωρείται υπαίτιο για την ανύψωση της μέσης στάθμης της θάλασσας κατά 15-23 cm κατά τη διάρκεια του εικοστού αιώνα καθώς και για την παρούσα και μελλοντική αύξηση της συχνότητας και έντασης πλημμυρών, τυφώνων και ξηρασιών σε σχέση με το παρελθόν. Οι αλλαγές αυτές αναμένεται να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό τα φυσικά οικοσυστήματα, τη γεωργία, την κτηνοτροφία και την κοινωνία στο σύνολό της.



**Γράφημα 1-3:** Παγκόσμιες ατμοσφαιρικές εκπομπές CO<sub>2</sub> από την καύση γαιάνθρακα/τύρφης, πετρελαίου και φυσικού αερίου την περίοδο 1971-2010. (Πηγή: IEA 2012).

Η λύση που έχει προταθεί για τον περιορισμό της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, είναι η δέσμευση και η μακράς διάρκειας αποθήκευσή του, υπό διάλυση, σε υπόγειους υδροφορείς. Ωστόσο, η προτεινόμενη λύση, για να είναι αποτελεσματική, απαιτεί την απομάκρυνση τεραστίων ποσοτήτων του CO<sub>2</sub> με ισότιμη συμμετοχή όλων των χωρών του πλανήτη, ενώ ταυτόχρονα απαιτεί τον περιορισμό της διαφυγής του στην ατμόσφαιρα σε ποσοστό μόλις 1% (Sedjo and Sohngen 2012).

### 1.3. Η βιομάζα ως πηγή ενέργειας

Η μεγαλύτερη περιβαλλοντική πρόκληση που καλείται να αντιμετωπίσει η ανθρωπότητα είναι η λύση του ενεργειακού προβλήματος με ταυτόχρονη αποφυγή της παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα. Κάτι τέτοιο μπορεί να καταστεί δυνατό σε ένα χρονικό ορίζοντα 50 ετών, αν γίνει στροφή της έρευνας και της ανάπτυξης της τεχνολογίας προς πηγές ενέργειας διαφορετικές από τα ορυκτά καύσιμα (*Gross 2012*).

Η ενέργεια που παρέχεται στη γη από τον ήλιο με τη μορφή ακτινοβολίας, σε μία ώρα, αρκεί για να καλύψει τις ενεργειακές ανάγκες της ανθρωπότητας για ένα χρόνο. Το γεγονός αυτό καθιστά την ηλιακή ενέργεια ως ενδεχόμενη, μακροπρόθεσμη λύση, για την εξυπηρέτηση των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών (*Lewis and Nocera 2006*). Ωστόσο, υφίσταται ο προβληματισμός, για το πώς μπορεί να συλλεχθεί και να χρησιμοποιηθεί η ηλιακή ενέργεια με τα σύγχρονα μέσα. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα μπορούν να καλύψουν ένα μέρος των ενεργειακών αναγκών κατά τη διάρκεια της ημέρας, απαιτείται όμως η εύρεση ενός αποτελεσματικού τρόπου αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας για τη χρήση της και κατά τη διάρκεια της νύχτας. Η ηλεκτρόλυση του νερού με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός για την παραγωγή υδρογόνου, είναι μία άλλη χρήσιμη προσέγγιση, απαιτείται όμως η ανάπτυξη της υπάρχουσας τεχνολογίας, για την αύξηση της απόδοσης τέτοιου είδους συστημάτων ώστε να καταστούν εμπορικά διαθέσιμα (*Neef 2009*).

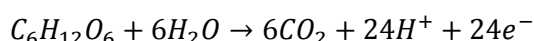
Η ενέργεια που περιέχεται στη βιομάζα είναι μια μορφή της ηλιακής ενέργειας (ανανεώσιμη ενέργεια) η οποία είναι αποθηκευμένη στους δεσμούς οργανικών ενώσεων. Η χρήση της ενέργειας της βιομάζας ξεκίνησε από τα πανάρχαια χρόνια με την καύση ξύλου για την παραγωγή φωτιάς. Στη σύγχρονη εποχή η ενέργεια της βιομάζας χρησιμοποιείται είτε για την παραγωγή ηλεκτρισμού μέσω ατμοστροβίλων-αεριοστροβίλων, είτε για την απευθείας παραγωγή θερμότητας μέσω καύσης της ίδιας της βιομάζας ή προϊόντων της, όπως το βιοντίζελ ή το βιοαέριο (*Nzihou et al. 2012*). Παρόλο που η εκμετάλλευση της βιομάζας οδηγεί στην έκλυση διοξειδίου του άνθρακα, η ποσότητα αυτή δεν θεωρείται ότι επιδεινώνει το φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς έχει δεσμευτεί εκ των προτέρων από την ατμόσφαιρα, κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης.

## 2. Παραγωγή ενέργειας από βιομάζα με μικροβιακά κελιά καυσίμου

Αν αναλογιστεί κανείς ότι οι ζωτικές δραστηριότητες της ζωής ενός ανθρώπου οδηγούν στην παραγωγή αποβλήτων, η πλέον κοντινή στη φύση τεχνολογία, είναι εκείνη που θα μπορούσε να χρησιμοποιήσει τα απόβλητα αυτά και να τα μετατρέψει σε εκμεταλλεύσιμη ενέργεια. Τα μικροβιακά κελιά (ή κυψελίδες) καυσίμου (microbial fuel cells - MFCs) είναι διατάξεις που καλύπτουν αυτή την απαίτηση, αφού χρησιμοποιούν υποστρώματα και μικροοργανισμούς που περιέχονται σε λύματα -ή άλλα απόβλητα- και τα μετατρέπουν σε ηλεκτρισμό ή υδρογόνο μέσω κατάλληλων μεταβολικών μονοπατιών.

Ο πρώτος που παρατήρησε την παραγωγή ηλεκτρικού δυναμικού από βακτήρια ήταν ο Potter (*Potter 1911*), ο οποίος χρησιμοποίησε βακτήρια του γένους *Escherichia* και *Saccharomyces* και ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο. Το φαινόμενο αυτό δεν προσήλκυσε ιδιαίτερα το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας μέχρι τη δεκαετία του 1990, ενώ σε πειράματα που διεξάγονταν ως τότε, γινόταν χρήση χημικών διαμεσολαβητών (mediators) για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των κυττάρων στα εξωτερικά ηλεκτρόδια. Η επανάσταση στα μικροβιακά κελιά καυσίμου (MKK) ήλθε το 1999 (*Kim et al. 1999*), όταν ανακαλύφθηκε ότι η προσθήκη διαμεσολαβητών δεν ήταν απαραίτητη για την παραγωγή ηλεκτρικού δυναμικού από βακτήρια.

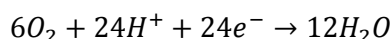
Ένα MKK είναι παρόμοιο με κάθε μπαταρία ή κελί καυσίμου, αφού διαθέτει δύο ηλεκτρόδια που είναι συνδεδεμένα με έναν αγωγό ηλεκτρονίων. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι για τη λειτουργία του, χρησιμοποιείται οργανικό υπόστρωμα ως καύσιμο, στο θάλαμο της ανόδου. Συγκεκριμένα, τα βακτήρια που είναι προσκολλημένα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, συντελούν στο σχηματισμό βιοφίλμ και οξειδώνουν το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα - λειτουργούν δηλαδή ως βιοκαταλύτες- παράγοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια (ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια) (*Logan 2007*). Για παράδειγμα, αν χρησιμοποιείται γλυκόζη ως υπόστρωμα, η αντίδραση οξείδωσης της γλυκόζης από τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια έχει ως εξής (*Bennetto 1990*):



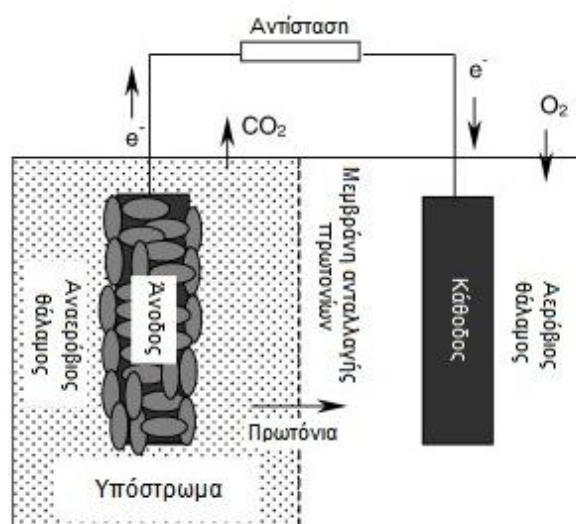
Τα ηλεκτρόνια που παράγονται διοχετεύονται στην άνοδο και ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, καταλήγοντας στην κάθοδο παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα. Επιπρόσθετα, τα πρωτόνια διαχέονται στην κάθοδο, μέσω του



συστήματος ανταλλαγής πρωτονίων ή μέσω γέφυρας άλατος (salt bridge), όπου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και με το οξυγόνο (ή κάποιον άλλο δέκτη ηλεκτρονίων), παράγοντας νερό (ή κάποιο άλλο ανηγμένο προϊόν) (Pandit et al. 2011). Στο παράδειγμα όπου υπόστρωμα είναι η γλυκόζη και αποδέκτης ηλεκτρονίων το οξυγόνο, η αντίδραση που πραγματοποιείται στην κάθοδο είναι η εξής:



Η συνολική αντίδραση περιλαμβάνει τη διάσπαση του οργανικού υποστρώματος προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό ενώ για να είναι δυνατή η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος ως παραπροϊόν, τα βακτήρια πρέπει να βρίσκονται χωριστά από το οξυγόνο ή από οποιονδήποτε άλλο δέκτη ηλεκτρονίων. Αυτό επιτυγχάνεται με τη διατήρηση του ανοδικού θαλάμου υπό αναερόβιες συνθήκες. Ένα τυπικό διάγραμμα ενός ΜΚΚ που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ρεύματος φαίνεται στην Εικόνα 2-1.



**Εικόνα 2-1:** Σχηματική αναπαράσταση ενός τυπικού μικροβιακού κελιού καυσίμου δύο θαλάμων (Πηγή: Du et al. 2007).

Τα βακτήρια που καταλύουν την αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υποστρώματος, προσδίδουν σε διατάξεις όπως τα ΜΚΚ το σημαντικό πλεονέκτημα της διατηρησιμότητας, αφού ο καταλύτης της αντίδρασης αυτοαναπαράγεται συνεχώς. Επιπλέον, το εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας ενός ΜΚΚ είναι αρκετά μεγάλο αφού εξαρτάται από την ανοχή των βακτηρίων που χρησιμοποιούνται. Συνεπώς, σε θερμοκρασίες κάτω των 15°C, τα ψυχρόφιλα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια παίζουν το ρόλο του βιοκαταλύτη, ενώ σε θερμοκρασίες 15 - 35°C ή ακόμα και 50 - 60°C μπορούν να χρησιμοποιηθούν

μεσόφιλα ή θερμοφιλα βακτήρια, αντίστοιχα. Τέλος, σχεδόν κάθε βιοαποικοδομήσιμη οργανική ύλη μπορεί να τροφοδοτήσει ένα ΜΚΚ, συμπεριλαμβανομένων πτητικών οξέων, υδατανθράκων, πρωτεϊνών, αλκοολών ή και δύσκολα αποικοδομήσιμων υλικών όπως η κυτταρίνη (Logan 2007).

### 3. Σχεδιασμός των μικροβιακών κελιών καυσίμου

#### 3.1. Υλικά κατασκευής

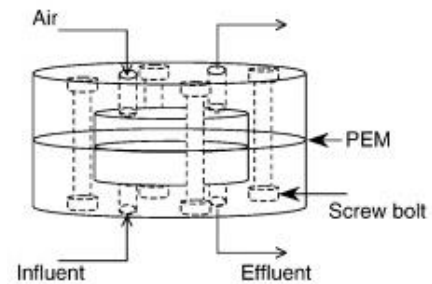
Ο κατάλληλος σχεδιασμός είναι ένα πολύ σημαντικό στοιχείο κατά τη μελέτη και ανάπτυξη των ΜΚΚ. Ένα τυπικό ΜΚΚ αποτελείται από έναν ανοδικό και έναν καθοδικό θάλαμο (ΜΚΚ δύο θαλάμων) οι οποίοι διαχωρίζονται από μία μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (Εικόνα 2-1). Σε ένα ΜΚΚ ενός θαλάμου, ο καθοδικός θάλαμος καταργείται και η κάθοδος εκτίθεται απευθείας στον αέρα. Ο Πίνακας 3-1 περιλαμβάνει τα συνηθέστερα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των στοιχείων που αποτελούν ένα ΜΚΚ.

**Πίνακας 3-1:** Υλικά κατασκευής των βασικών στοιχείων των μικροβιακών κελιών καυσίμου (Πηγή: Du et al. 2007)

| Στοιχείο                            | Υλικά   | Επισήμανση  |
|-------------------------------------|---|-------------|
| <b>Άνοδος/Κάθοδος</b>               | Γραφίτης, τσόχα γραφίτη (graphite felt), χαρτί άνθρακα, ύφασμα άνθρακα, λευκόχρυσος, μέλας λευκόχρυσος (Pt black), πεπλεγμένος υαλώδης άνθρακας (Reticulated Vitreous Carbon - RVC) | Απαραίτητο  |
| <b>Ανοδικός θάλαμος</b>             | Γυαλί, polycarbonate, Plexiglas   | Απαραίτητο  |
| <b>Καθοδικός θάλαμος</b>            | Γυαλί, polycarbonate, Plexiglas   | Προαιρετικό |
| <b>Σύστημα ανταλλαγής πρωτονίων</b> | Μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων [Nafion, Ultrex, polyethylene.poly(styrene-co-divinylbenzene)], γέφυρα άλατος, διάφραγμα πορσελάνης (porcelain septum), μόνον ηλεκτρολύτης            | Απαραίτητο  |
| <b>Καταλύτης ηλεκτροδίων</b>        | Pt, Pt black, MnO <sub>2</sub> , Fe <sup>3+</sup> , πολυανιλίνη, διαμεσολαβητής ακινητοποιημένος στην άνοδο   | Προαιρετικό |

### 3.2. Διατάξεις δύο θαλάμων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ένα τυπικό MKK δύο θαλάμων αποτελείται από έναν ανοδικό και έναν καθοδικό θάλαμο, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται μία μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων ή μία γέφυρα άλατος που επιτρέπει τη μεταφορά πρωτονίων προς την κάθοδο, ενώ παράλληλα εμποδίζει τη διάχυση οξυγόνου προς την άνοδο. Συνήθως, οι διατάξεις αυτές λειτουργούν σε εργαστηριακή κλίμακα, υπό συνθήκες διαλείποντος έργου, με συνηθέστερα τα υποστρώματα γλυκόζης και οξικού οξέος. Οι δύο θάλαμοι του κελιού μπορούν να έχουν διάφορες διαστάσεις και σχήματα, τέτοια ώστε να καλύπτονται οι απαιτήσεις για την εκάστοτε πρακτική εφαρμογή της διάταξης. Μεταξύ των διατάξεων που έχουν προταθεί, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα κελιά-μινιατούρες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την τροφοδότηση αισθητήρων σε απομακρυσμένες περιοχές. Ένα τέτοιο κελί, με διάμετρο 2 cm, που παρουσίασε υψηλές αποδόσεις σε λειτουργία συνεχούς έργου, κατασκευάστηκε από τους *Ringeisen et al. (2007)*. Στη διάταξη αυτή, το ανοδικό και το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι προσκολλημένα εκατέρωθεν της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων και ως αποδέκτης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (Εικόνα 3-1).



**Εικόνα 3-1:** MKK δύο θαλάμων τύπου μινιατούρας με διάμετρο 2 cm (Πηγή: *Du et al. 2007*)

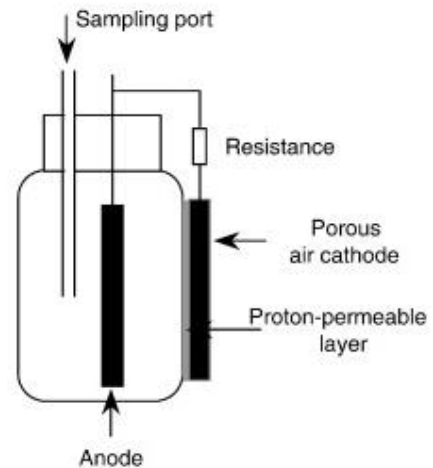
Ένα μειονέκτημα των MKK δύο θαλάμων είναι η απαίτηση για ανάδευση ή κυκλοφορία των υγρών της ανόδου και της καθόδου, με αποτέλεσμα το ενεργειακό κόστος να υπερβαίνει την απόδοσή τους. Για το λόγο αυτό, η συνήθης χρήση τους είναι η επεξεργασία αποβλήτων και όχι η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος (*Du et al. 2007*).

### 3.3. Διατάξεις ενός θαλάμου

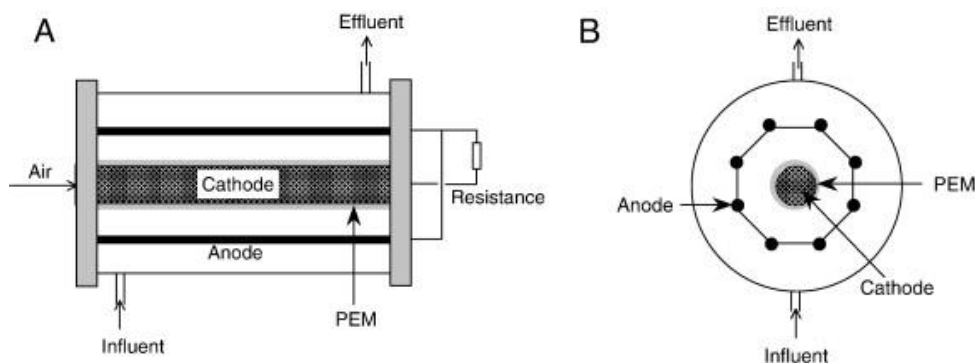
Εξαιτίας της σύνθετης κατασκευής τους, τα MKK δύο θαλάμων παρουσιάζουν συνήθως δυσκολία στην κλιμάκωση (scale-up) του μεγέθους τους. Αντίθετα, τα MKK ενός θαλάμου έχουν απλούστερο σχεδιασμό και μικρότερο κόστος κατασκευής καθώς διαθέτουν μόνο έναν ανοδικό θάλαμο ενώ ο αερισμός του καθοδικού θαλάμου δεν είναι απαραίτητος. Ειδικότερα, το

καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι εκτεθειμένο στον αέρα καθώς είναι προσκολλημένο στο μέσο που διαχωρίζει τον ανοδικό χώρο από το καθοδικό ηλεκτρόδιο. Ο διαχωρισμός των δύο τμημάτων γίνεται είτε με μία μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων είτε με κάποιο άλλο εύκαμπτο υλικό το οποίο επιτρέπει τη διέλευση των πρωτονίων ενώ παράλληλα εμποδίζει τη διάχυση του οξυγόνου. Θεωρείται ότι η ανάπτυξη κελιών ενός θαλάμου είναι κρίσιμη για την πρακτική εφαρμογή των MKK (Rabaey et al. 2005).

Στην Εικόνα 3-2 δίνεται σχηματικά μία τυπική διάταξη ενός θαλάμου στην οποία η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων και το ηλεκτρόδιο της καθόδου βρίσκονται στο εξωτερικό του ανοδικού θαλάμου (Park and Zeikus 2003). Εναλλακτικά, οι Liu et al. (2004) κατασκεύασαν μία κυλινδρική διάταξη στην οποία η κάθοδος και η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων είναι τοποθετημένες στο εσωτερικό, κατά μήκος του ανοδικού θαλάμου (Εικόνα 3-3). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση οκτώ ράβδων γραφίτη που παίζουν το ρόλο του ανοδικού ηλεκτροδίου, ομόκεντρα κατανομημένων στον ανοδικό θάλαμο, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την διαθέσιμη επιφάνεια του ηλεκτροδίου για το σχηματισμό βιοφίλμ.



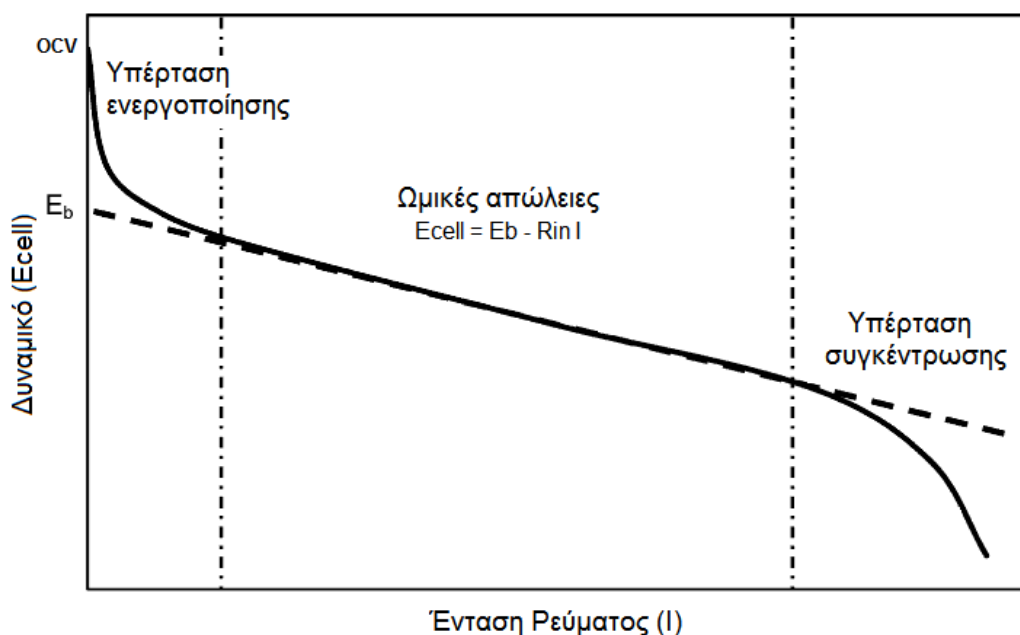
**Εικόνα 3-2:** MKK ενός θαλάμου με το καθοδικό ηλεκτρόδιο στο εξωτερικό του ανοδικού θαλάμου, εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα. (Πηγή: Du et al. 2007)



**Εικόνα 3-3:** Κυλινδρικό MKK ενός θαλάμου με το καθοδικό ηλεκτρόδιο στο εσωτερικό της διάταξης και με οκτώ ράβδους γραφίτη ως ανοδικά ηλεκτρόδια. (Πηγή: Du et al. 2007).

## 4. Η ηλεκτροδιακή πόλωση και υπέρταση στα μικροβιακά κελιά καυσίμου

Η απόδοση ενός ΜΚΚ εξαρτάται από τις ηλεκτροχημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του υποστρώματος και του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο. Η πραγματική τιμή του δυναμικού ενός κελιού είναι πάντα χαμηλότερη από τη θεωρητικά προβλεπόμενη, εξαιτίας των τριών αναντίστρεπτων απωλειών ή υπερτάσεων που συμβαίνουν σε ένα ΜΚΚ: την υπέρταση ενεργοποίησης, την υπέρταση συγκέντρωσης και τις ωμικές απώλειες (Oliveira et al. 2013). Η κατασκευή της καμπύλης πόλωσης (polarization curve) ενός ΜΚΚ μπορεί να προσδιορίσει ως ένα βαθμό τη συμμετοχή των τριών διαφορετικών υπερτάσεων στη συνολική λειτουργία του ΜΚΚ (Fan et al. 2008). Η καμπύλη πόλωσης είναι η γραφική παράσταση του δυναμικού του κελιού συναρτήσει της έντασης ή της πυκνότητας ρεύματος (κανονικοποίηση της έντασης ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ή του όγκου του ανοδικού διαλύματος) και σχηματικά έχει τη μορφή που φαίνεται στο Γράφημα 4-1.



**Γράφημα 4-1:** Η καμπύλη πόλωσης ενός ΜΚΚ υποδεικνύει τις περιοχές υπέρτασης ενεργοποίησης και υπέρτασης συγκέντρωσης καθώς και την περιοχή ωμικών απωλειών (Πηγή: Fan et al. 2008).

Η υπέρταση ενεργοποίησης επικρατεί σε χαμηλές εντάσεις ρεύματος και οφείλεται στην ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται από τα αντιδρώντα

συστατικά προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση οξειδοαναγωγής. Φαινόμενα που περιλαμβάνουν τη ρόφηση και εκρόφηση των αντιδρώντων, τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των βακτηρίων στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου καθώς και η φύση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, συνεισφέρουν στην υπέρταση ενεργοποίησης. Η υπέρταση ενεργοποίησης μπορεί να μειωθεί, κυρίως, με τη χρήση βελτιωμένων καταλυτών στην κάθοδο. Για παράδειγμα, ένα καθοδικό ηλεκτρόδιο από Pt προτιμάται σε σχέση με ένα ηλεκτρόδιο από γραφίτη, λόγω της μικρότερης ενέργειας ενεργοποίησης της καθοδικής αντίδρασης παραγωγής νερού (*Du et al. 2007*).

Η υπέρταση συγκέντρωσης, που παρατηρείται σε υψηλές εντάσεις ρεύματος, προκύπτει όταν η ροή των αντιδρώντων προς το ανοδικό ηλεκτρόδιο ή η ροή των προϊόντων από το ανοδικό ηλεκτρόδιο, περιορίζουν το ρυθμό της αντίδρασης. Επίσης, η ανεπάρκεια διαλυμένου οξυγόνου στο καθοδικό διάλυμα συμβάλλει στην υπέρταση συγκέντρωσης. Η ανάδευση του ανοδικού διαλύματος και ο αφρισμός στο καθοδικό διάλυμα μπορούν να μειώσουν τις απώλειες αυτές (*Du et al. 2007, Oliveira et al. 2013*).

Οι ωμικές υπερτάσεις, που επικρατούν σε μεσαίες εντάσεις ρεύματος, οφείλονται στην αντίσταση μεταφοράς των ιόντων (πρωτονίων) μέσω του ηλεκτρολύτη και μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, καθώς και στην αντίσταση μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα σημεία επαφής των ηλεκτροδίων με τα καλώδια ή τα άλλα σημεία σύνδεσης. Περιορισμός των ωμικών απωλειών μπορεί να επέλθει με τη μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων, την επιλογή συστήματος ανταλλαγής πρωτονίων με χαμηλές αντιστάσεις μεταφοράς, τη βελτίωση της επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων και του εξωτερικού κυκλώματος και την αύξηση της αγωγιμότητας του ανοδικού (ή/και καθοδικού) διαλύματος (*Logan 2007*).

Στην καμπύλη πόλωσης ενός ΜΚΚ, στο εύρος χρήσιμων εντάσεων ρεύματος (μεταξύ των περιοχών χαμηλής και υψηλής έντασης), παρατηρείται συνήθως μία γραμμική περιοχή εξάρτησης της έντασης από το δυναμικό (Γράφημα 4-1) που μπορεί να εκφραστεί ως:

$$E_{cell} = E_b - R_{in} I$$

Το γινόμενο  $R_{in} \cdot I$  εκφράζει το σύνολο όλων των απωλειών λόγω εσωτερικής αντίστασης στο ΜΚΚ που είναι ανάλογες της εσωτερικής αντίστασης του κελιού ( $R_{in}$ ) και της έντασης ρεύματος ( $I$ ). Παρόλο που η εσωτερική αντίσταση δεν εκφράζει με ακρίβεια τις αντιστάσεις που προκύπτουν λόγω των υπερτάσεων

ενεργοποίησης και συγκέντρωσης, εντούτοις χρησιμοποιείται ευρέως για την αξιολόγηση και κατάταξη των ΜΚΚ.

Άλλες ακριβέστερες μέθοδοι υπολογισμού της εσωτερικής αντίστασης ενός ΜΚΚ, που απαιτούν όμως τη χρήση ποτενσιοστάτη, είναι η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (electrochemical impedance spectrometry - EIS) και η μέθοδος διακοπής ρεύματος (current interrupt method).

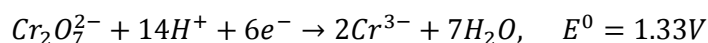
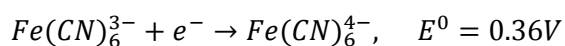
## **5. Παράμετροι που επηρεάζουν τη λειτουργία των μικροβιακών κελιών καυσίμου**

Η απόδοση της λειτουργίας των ΜΚΚ επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες που περιλαμβάνουν τα υλικά κατασκευής, την επιφάνεια και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, το σύστημα ανταλλαγής πρωτονίων (*Zhou et al. 2007*), τους τύπους διαμεσολαβητών που ενδεχομένως χρησιμοποιούνται στην άνοδο, το είδος του αποδέκτη ηλεκτρονίων και λοιπά (*Lefebvre et al. 2012*). Εκτός από αυτές τις παραμέτρους, η απόδοση των ΜΚΚ εξαρτάται και από τις συνθήκες λειτουργίας που επιβάλλονται όπως τη θερμοκρασία λειτουργίας, το pH και την αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών, το οργανικό φορτίο της τροφοδοσίας, τα χαρακτηριστικά της και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (*Du et al. 2007, Behera and Changrekar 2009*). Οι παράμετροι, των οποίων η επίδραση μελετήθηκε κατά τη λειτουργία των ΜΚΚ της παρούσας εργασίας, περιγράφονται ακολούθως.

### **5.1. Εναλλακτικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων**

Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από ένα 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 ενός 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 (*Du et al. 2007*).

Τα παραπάνω μειονεκτήματα της χρήσης του οξυγόνου ως αποδέκτη ηλεκτρονίων οδήγησαν στη διερεύνηση εναλλακτικών αποδεκτών ηλεκτρονίων για την εφαρμογή τους στα ΜΚΚ. Από τους πιθανούς εναλλακτικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων που έχουν κατά καιρούς χρησιμοποιηθεί στα ΜΚΚ, αρκετά συνηθισμένοι είναι το σιδηροκυανιούχο κάλιο ( $K_3Fe(CN)_6$ ) και το διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ ) με αντίστοιχες αντιδράσεις αναγωγής (*Pandit et al. 2011*):



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 των ΜΚΚ.

## 5.2. Ιοντική ισχύς - Αλατότητα

Πολλές βιομηχανικές πρακτικές οδηγούν στην παραγωγή λυμάτων με αυξημένη αλατότητα. Ο βιολογικός καθαρισμός αλατούχων λυμάτων έχει καταστεί ένα μείζον θέμα την τελευταία δεκαετία αφού η αυξημένη συγκέντρωση αλάτων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις βιολογικές διεργασίες (*Lefebvre and Moletta 2006*).

Αν και η αύξηση της ιοντικής ισχύος του καθοδικού διαλύματος με NaCl βρέθηκε ότι βελτιώνει την απόδοση ενός ΜΚΚ δύο θαλάμων (*Fan et al. (2008)*), 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 (*Lefebvre et al. 2012*). Η μελέτη της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl στο ανοδικό διάλυμα των ΜΚΚ μπορεί να οδηγήσει στην εύρεση μια βέλτιστης συγκέντρωσης για την αύξηση της απόδοσής τους, χωρίς να επηρεάζονται αρνητικά τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια.

## 5.3. pH

Οι συνθήκες λειτουργίας στο ανοδικό διαμέρισμα ενός ΜΚΚ παίζουν σημαντικό ρόλο στη συνολική απόδοσή του και μεταξύ αυτών περιλαμβάνεται το pH του ανοδικού διαλύματος. Τα περισσότερα ΜΚΚ 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 του κελιού σε σχέση με κελιά καυσίμου όπου χρησιμοποιούνται όξινοι ηλεκτρολύτες (*Behera and Changrekar 2009*).

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 (*Du et al. 2007*).

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 (*Oliveira et al. 2013*).

#### **5.4. Τύπος υποστρώματος**

Η επιλογή του υποστρώματος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους βιολογικούς παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ένα MKK (*Liu et al. 2009*). 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 στα MKK είναι το οξικό οξύ, η γλυκόζη, η αιθανόλη, η λιγνινοκυτταρική βιομάζα, τα απόβλητα ζυθοποιίας, τα απόβλητα επεξεργασίας αμύλου, αστικά λύματα και λοιπά (*Pant et al. 2010*). 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 (*Chae et al. 2009*). 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 των ΜΚΚ (*Pant et al. 2010*).

## **5.5. Υδραυλικός χρόνος παραμονής**

Η λειτουργία των ΜΚΚ υπό συνθήκες συνεχούς έργου παρουσιάζει υδροδυναμικής φύσεως προκλήσεις που επηρεάζουν τόσο τη συμπεριφορά του βιοφίλμ που αναπτύσσεται στο κελί όσο και τη συνολική απόδοση της διάταξης. Ο ρυθμός ροής της τροφοδοσίας και συνακόλουθα ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι παράγοντες που πρέπει να εξεταστούν πριν από την επιτυχή εφαρμογή των ΜΚΚ στην επεξεργασία αποβλήτων ή σε άλλες εφαρμογές.

Σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί σχετικά με αυτό το ζήτημα, βρέθηκε ότι η αύξηση του ρυθμού ροής της τροφοδοσίας και άρα η μείωση του χρόνου παραμονής, οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας ισχύος ενώ σε πολύ υψηλούς ρυθμούς ροής, η πυκνότητα ισχύος μειώνεται. Επιπλέον, η μείωση του χρόνου παραμονής έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απομάκρυνσης οργανικού φορτίου από την τροφοδοσία καθώς και τη μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (*Oliveira et al. 2013*).

Τα παραπάνω καθιστούν σαφή την ανάγκη εύρεσης του ιδανικού ρυθμού ροής τροφοδοσίας της εκάστοτε διάταξης για μία δεδομένη εφαρμογή, με γνώμονα τη σχέση πυκνότητας ισχύος και απομάκρυνσης οργανικού φορτίου.

## **6. Επεξεργασία λυμάτων με μικροβιακά κελιά καυσίμου**

### **6.1. Μικροβιακά κελιά καυσίμου σε σχέση με τις διεργασίες αερόβιας επεξεργασίας λυμάτων**

Το γεγονός ότι τα ΜΚΚ είναι διατάξεις που μπορούν να αποικοδομήσουν το οργανικό φορτίο μιας τροφοδοσίας παράγοντας ταυτόχρονα ηλεκτρική ενέργεια, τα καθιστά υποψήφια προς εφαρμογή στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών λυμάτων. Επί του παρόντος, οι βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων, τυπικά περιλαμβάνουν κάποιο στάδιο αερόβιας επεξεργασίας, στο οποίο χρησιμοποιείται μία από τις τεχνικές ενεργού ιλύος, βιοφίλτρων ή βιοδίσκων (*Grady et al. 2011*). Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των τεχνικών αυτών, ιδίως της τεχνικής ενεργού ιλύος, είναι η κατανάλωση

ενέργειας για τη διατήρηση αερόβιων συνθηκών, η οποία μπορεί να είναι υπεύθυνη για έως και το 50% του κόστους λειτουργίας της εγκατάστασης (*Ahn and Logan 2010*).

Η πιθανή αντικατάσταση των διατάξεων αερόβιας επεξεργασίας από διατάξεις που βασίζονται στα ΜΚΚ, παρουσιάζει το σημαντικό πλεονέκτημα της παραγωγής ενός χρήσιμου προϊόντος με τη μορφή ηλεκτρικής ενέργειας (ή υδρογόνου). Το παραγόμενο ρεύμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη μέρους των ενεργειακών αναγκών της εγκατάστασης, ενώ η έλλειψη υποχρεωτικού αερισμού των ΜΚΚ (κάθοδοι παθητικής μεταφοράς οξυγόνου) μπορεί να μειώσει επιπλέον το λειτουργικό κόστος. Ακόμα, το γεγονός ότι τα ΜΚΚ στηρίζονται σε αναερόβιες διεργασίες, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παραγωγή βιομάζας θα είναι μειωμένη, σε σχέση με εκείνη των αερόβιων συστημάτων, όπως οι διεργασίες ενεργού ιλύος. Συνεπώς, η παραγωγή στερεών και τα συνακόλουθα έξοδα για την επεξεργασία τους θα είναι, επίσης, μειωμένα (*Logan 2007*).

Αν και μέχρι πρότινος, η έρευνα στα ΜΚΚ κατευθυνόταν μόνο προς την αντικατάσταση των αερόβιων συστημάτων επεξεργασίας λυμάτων, οι *Cha et al. (2010)* αρχικά και οι *Zhang et al. (2013)* μετέπειτα, πραγματοποίησαν δοκιμές για την προσαρμογή διατάξεων ΜΚΚ σε ήδη υπάρχουσες εγκαταστάσεις. Στα πειράματα που διεξήχθησαν από τους *Zhang et al. (2013)*, χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά ΜΚΚ ενός θαλάμου, μήκους 1 m, τα οποία βυθίστηκαν στη δεξαμενή αερόβιας χώνευσης μιας εγκατάστασης επεξεργασίας αστικού λύματος. Η προσέγγιση αυτή μπορεί να μειώσει σημαντικά το κόστος κεφαλαίου, αφού δεν απαιτείται η εκ νέου κατασκευή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Εντούτοις τα αποτελέσματα κατέδειξαν την ανάγκη για βελτίωση του συστήματος, καθώς η παραγωγή ισχύος ήταν μειωμένη, κυρίως λόγω της συσσώρευσης μη ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων.

## **6.2. Μικροβιακά κελιά καυσίμου σε σχέση με τη συμβατική αναερόβια χώνευση**

Η συμβατική αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων είναι μια διεργασία που οδηγεί στην παραγωγή βιοαερίου υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο, με ταυτόχρονη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου λυμάτων. Συνήθως, το βιοαέριο χρησιμοποιείται κατά τα  $\frac{2}{3}$  για τη θέρμανση του χωνευτήρα σε

θερμοκρασίες άνω των 30°C, οι οποίες είναι κατάλληλες για τη λειτουργία του, ενώ το  $1/3$  που απομένει χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού (Pham et al. 2006).

Στην ενδεχόμενη εφαρμογή των ΜΚΚ εναλλακτικά της αναερόβιας χώνευσης για την επεξεργασία αποβλήτων, το στάδιο παραγωγής αερίου παραλείπεται, αφού το οργανικό φορτίο μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Με τον τρόπο αυτό μπορεί, θεωρητικά, να αυξηθεί η συνολική απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας διότι παρακάμπτεται ο κύκλος Carnot. Το γεγονός όμως ότι η παραγωγή ισχύος από τα ΜΚΚ παραμένει ακόμα σε χαμηλά επίπεδα, σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος κατασκευής, δεν τα καθιστά ανταγωνιστικά της αναερόβιας χώνευσης. Για το λόγο αυτό, προτείνεται η εφαρμογή τους συμπληρωματικά της αναερόβιας χώνευσης και συγκεκριμένα, στην επεξεργασία λυμάτων με χαμηλό οργανικό φορτίο σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου η αναερόβια χώνευση γενικά δεν λειτουργεί ικανοποιητικά (Pham et al. 2006). Ως μέρος ενός τέτοιου σεναρίου, οι Higgins et al. (2013) προτείνουν τη χρήση ΜΚΚ τροφοδοτούμενων με την απορροή αναερόβιων χωνευτήρων, στοχεύοντας στην περαιτέρω μείωση του οργανικού της φορτίου με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

## **7. Άλλες Εφαρμογές**

### **7.1. Τα μικροβιακά κελιά καυσίμου ως πηγές ηλεκτρικής ενέργειας**

Τα ΜΚΚ έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν τη χημική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στους χημικούς δεσμούς των συστατικών της βιομάζας απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Με τον τρόπο αυτό, αποφεύγεται ο κύκλος Carnot με τη μειωμένη θερμική αποδοτικότητα και θεωρητικά, μπορεί να επιτευχθεί πολύ υψηλότερη μετατροπή ενέργειας (>70%), όπως γίνεται και στα συμβατικά κελιά καυσίμου (Du et al. 2007). Εντούτοις, η παραγωγή ισχύος από ΜΚΚ είναι ακόμα πολύ περιορισμένη, κυρίως εξαιτίας του χαμηλού ρυθμού ανάκτησης ηλεκτρονίων από τη βιομάζα.

Ένας εφικτός τρόπος για τη λύση αυτού του προβλήματος είναι η αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας σε συσσωρευτές και η μετέπειτα διανομή της στον τελικό χρήστη. Σε ρομπότ που κατασκεύασαν οι Ieropoulos et al.

(2003) με την ονομασία *EcoBot I*, χρησιμοποιήθηκαν πυκνωτές για τη συσσώρευση της παραγόμενης ενέργειας από ΜΚΚ και για τη σταδιακή απελευθέρωσή της. Τα ΜΚΚ είναι, επίσης, κατάλληλα για την ηλεκτροδότηση συστημάτων ασύρματων αισθητήρων χαμηλής ισχύος όπως είναι οι μετεωρολογικοί αισθητήρες θερμοκρασίας σε απομακρυσμένες περιοχές (Ringeisen et al. 2007).

## 7.2. Παραγωγή βιο-υδρογόνου

Τα ΜΚΚ μπορούν να παράγουν υδρογόνο αντί ηλεκτρικού ρεύματος με μία απλή τροποποίηση. Υπό κανονικές συνθήκες λειτουργίας, τα πρωτόνια που απελευθερώνονται στην άνοδο μεταναστεύουν προς την κάθοδο και συνδυαζόμενα με το οξυγόνο παράγουν νερό. Η παραγωγή υδρογόνου κατευθύνει από τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια που αποτελούν προϊόντα του μεταβολισμού των ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων δεν είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή. Με την επιβολή, όμως, εξωτερικού δυναμικού στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, ώστε να αυξηθεί το καθοδικό δυναμικό του κυκλώματος, μπορεί να ξεπεραστεί το θερμοδυναμικό φράγμα. Με τον τρόπο αυτό, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την ανοδική αντίδραση συνδυάζονται στην κάθοδο και σχηματίζουν υδρογόνο (microbial electrolysis cell - MEC) (Logan 2007). Θεωρητικά, το απαιτούμενο εξωτερικό δυναμικό για την παραγωγή υδρογόνου από ένα ΜΚΚ είναι 110 mV, πολύ χαμηλότερο από εκείνο που απαιτείται για την απευθείας ηλεκτρόλυση του νερού σε ουδέτερο pH (1210 mV). Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι μέρος της απαιτούμενης ενέργειας προέρχεται από την οξείδωση της βιομάζας στον ανοδικό θάλαμο. Επιπλέον, τα ΜΚΚ μπορούν, εν δυνάμει, να απελευθερώσουν 8 - 9 mol H<sub>2</sub> ανά mol γλυκόζης σε αντίθεση με τη συμβατική ζύμωση βιομάζας για την παραγωγή υδρογόνου, που τυπικά προσφέρει 4 mol H<sub>2</sub> ανά mol γλυκόζης.

Κατά την παραγωγή υδρογόνου με χρήση ΜΚΚ, το οξυγόνο δεν είναι πλέον απαραίτητο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων. Συνεπώς, η απόδοση του κελιού βελτιώνεται, αφού δεν υφίσταται διάχυση του οξυγόνου προς τον ανοδικό θάλαμο. Επίσης, το υδρογόνο μπορεί να συλλεχθεί και να αποθηκευτεί για μελλοντική χρήση, ξεπερνώντας με αυτό τον τρόπο την εγγενώς χαμηλή παραγωγή ισχύος από τα ΜΚΚ. Έπεται ότι, σε μία οικονομία που το υδρογόνο θα παίζει βασικό ρόλο ως πηγή ενέργειας, τα ΜΚΚ μπορούν να συμβάλουν στην κάλυψη των ενδεχόμενων αναγκών (Du et al. 2007).

### 7.3. Απονιτροποίηση λυμάτων

Αν ως τελικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων στην κάθοδο ενός ΜΚΚ χρησιμοποιηθούν οξείδια του αζώτου (συνήθως  $\text{NO}_3^-$ ) αντί του οξυγόνου ή κάποιου άλλου αποδέκτη ηλεκτρονίων, τότε η όλη διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή του αζώτου σε αέριο άζωτο, οδηγώντας στην απονιτροποίηση (denitrification) του καθοδικού διαλύματος. Ως καταλύτης της καθοδικής αντίδρασης αναγωγής χρησιμοποιούνται απονιτροποιητικά βακτήρια που προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια από την κάθοδο (βιοκάθοδος), τα οποία έχουν παραχθεί από βακτήρια που οξειδώνουν το οργανικό φορτίο της τροφοδοσίας της ανόδου (Clauwaert *et al.* 2007).

Σε μελέτη που διεξήχθη από τους Viridis *et al.* (2010) χρησιμοποιήθηκε συνθετικό λύμα που περιείχε οργανικό φορτίο και νιτρικά ιόντα, το οποίο τροφοδοτούνταν στον ανοδικό θάλαμο ενός ΜΚΚ δύο θαλάμων. Η απορροή του ανοδικού θαλάμου -εξαντλημένη από το οργανικό φορτίο- οδηγούνταν κατόπιν στον καθοδικό θάλαμο όπου πραγματοποιούνταν απονιτροποίησή της με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε μία τέτοιου είδους διάταξη, πραγματοποιείται ταυτόχρονη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου και των νιτρικών ιόντων ενός λύματος ενώ, συμπληρωματικά, παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Η βελτιστοποίηση τέτοιου είδους διατάξεων για τη λειτουργία τους σε μεγάλη κλίμακα με πραγματικό λύμα ως τροφοδοσία μπορεί να συμβάλει στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών συστημάτων καθαρισμού λυμάτων.

### 7.4. Βιοαισθητήρες

Η αναλογική συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ενός ΜΚΚ και του οργανικού φορτίου ενός λύματος που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία, δίνει στα ΜΚΚ τη δυνατότητα είτε να εφαρμοστούν ως αισθητήρες σε αναλύσεις ρύπανσης είτε για την *in situ* μέτρηση του βιολογικά απαιτούμενου οξυγόνου (biological oxygen demand - BOD) σε διάφορες διεργασίες. Επειδή σε υψηλές συγκεντρώσεις BOD απαιτείται μεγάλος χρόνος απόκρισης ώστε να καταναλωθεί όλο το διαθέσιμο υπόστρωμα, προτείνεται η χρήση μηχανισμού αραίωσης του δείγματος ενώ γίνονται προσπάθειες για βελτίωση της δυναμικής απόκρισης του ΜΚΚ που χρησιμοποιείται ως αισθητήρας (Du *et al.* 2007).

Σε αισθητήρες που στηρίζονται σε ΜΚΚ και μετρούν το BOD σε λύματα με χαμηλή οργανική φόρτιση, μπορεί να εφαρμοσθεί γραμμική σχέση μεταξύ της τάσης του παραγόμενου ρεύματος και της συγκέντρωσης BOD αντί της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου. Υπό αυτή τη μορφή, ο βιοαισθητήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό, σε πραγματικό χρόνο, του BOD επιφανειακών υδάτων, απορροών διαφόρων διεργασιών ή αραιωμένων δειγμάτων από λύματα υψηλών συγκεντρώσεων (*Du et al. 2007*).

Οι αισθητήρες BOD που βασίζονται σε ΜΚΚ πλεονεκτούν έναντι άλλων τύπων αισθητήρων BOD επειδή παρουσιάζουν εξαιρετική σταθερότητα και καλή ακρίβεια - επαναληψιμότητα. Οι *Kim et al. (2003)* αναφέρουν ότι ένας αισθητήρας τύπου ΜΚΚ μπορεί να παραμείνει λειτουργικός για πέντε έτη χωρίς περαιτέρω συντήρηση, χρονικό διάστημα που υπερβαίνει κατά πολύ το χρόνο λειτουργίας άλλων τύπων αισθητήρων BOD.

## **8. Μελλοντικές προοπτικές των μικροβιακών κελιών καυσίμου**

Παρά το γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη των ΜΚΚ, υφίστανται ακόμα εμπόδια στο δρόμο για την επιτυχή εμπορική διάθεσή τους. Ορισμένα από τα εμπόδια αυτά είναι η μειωμένη παραγωγή ισχύος, η φθορά των ηλεκτροδίων και των συστημάτων ανταλλαγής πρωτονίων με το χρόνο καθώς και το αυξημένο πάγιο και λειτουργικό κόστος.

Προκειμένου να αυξηθεί η παραγωγή ισχύος, θα ήταν πολύτιμη η εύρεση νέων ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων που θα βελτιώσουν το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων από το βιοφίλμ προς το ανοδικό ηλεκτρόδιο. Η χρήση ανασυνδυασμένου DNA μπορεί ενδεχομένως να χρησιμοποιηθεί για την απόκτηση τέτοιου είδους βακτηρίων (*Du et al. 2007*). Επιπλέον, είναι αναγκαία η ανάπτυξη βελτιωμένων διατάξεων που θα κάνουν χρήση καθοδικών ηλεκτροδίων, το υλικό κατασκευής των οποίων θα έχει καλύτερη συγγένεια με το αέριο οξυγόνο ώστε αυτό να χρησιμοποιείται απευθείας από την ατμόσφαιρα. Βεβαίως, τα νέα υλικά κατασκευής θα πρέπει να είναι συγχρόνως οικονομικά ώστε να καθίσταται εμπορικά βιώσιμη η εκάστοτε διάταξη ΜΚΚ.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τα ΜΚΚ είναι περίπλοκα συστήματα στα οποία εμπλέκονται βιολογικές, χημικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες που

σχετίζονται με φαινόμενα μεταφοράς μάζας, θερμότητας και φορτίου. Για το λόγο αυτό, οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας για έναν τύπο ΜΚΚ δε συμπίπτουν απαραίτητα με εκείνες κάποιου άλλου τύπου (*Oliveira et al. 2013*). Συνεπώς, κατά την ανάπτυξη ενός ΜΚΚ είναι απαραίτητη η μελέτη και επιλογή των κατάλληλων, εξειδικευμένων για τη συγκεκριμένη διάταξη, συνθηκών που θα μεγιστοποιήσουν την απόδοση και άρα την παραγωγή ισχύος.

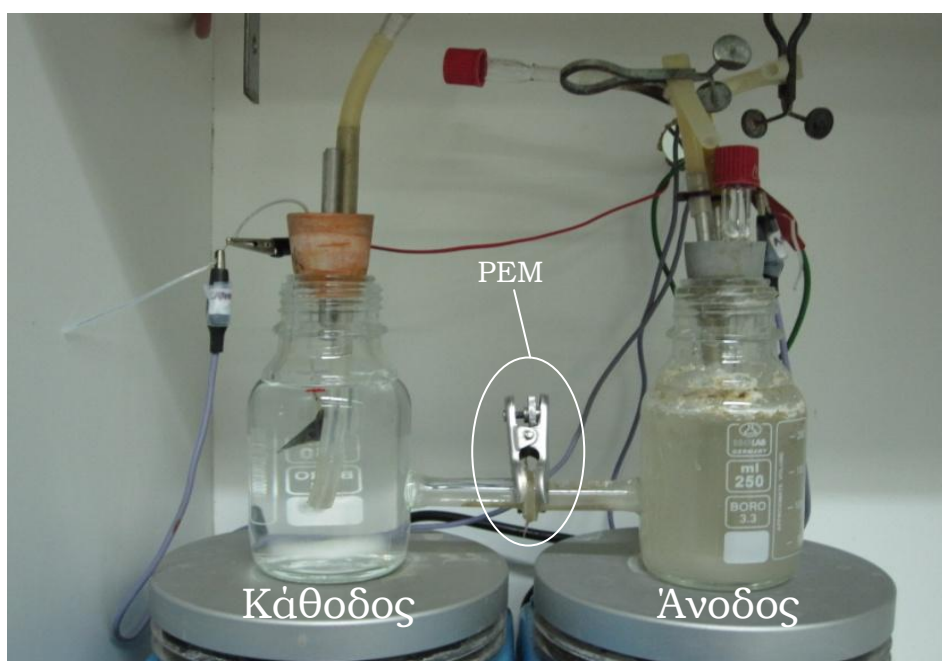


## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 9. Μικροβιακό κελί καυσίμου δύο θαλάμων

#### 9.1. Η κατασκευή του ΜΚΚ δύο θαλάμων

Το ΜΚΚ δύο θαλάμων αποτελείται από δύο κυλινδρικές γυάλινες φιάλες (χωρητικότητα 310mL) συνδεδεμένες μεταξύ τους με γυάλινο σωλήνα (κελί τύπου H). Τα διαλύματα που περιέχουν οι δύο φιάλες και στα οποία είναι βυθισμένα τα ηλεκτρόδια του κελιού, 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 ίση με 3.77 cm<sup>2</sup>, είχε υποστεί επεξεργασία με βύθιση σε υδατικό διάλυμα 0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> στους 80°C για 1 h, πλύση με απιονισμένο νερό, βύθιση σε υδατικό διάλυμα 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για μισή ώρα, πλύση με απιονισμένο νερό και φύλαξη σε αυτό μέχρι τη χρήση της.



**Εικόνα 9-1:** Φωτογραφία του ΜΚΚ δύο θαλάμων κατά τη λειτουργία του όπου φαίνονται ο ανοδικός και καθοδικός θάλαμος και η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM).

Το ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από χαρτί ινών άνθρακα επεξεργασμένο με Teflon (Toray, TGP-H-060, 10wt% wet proofing) ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από ύφασμα άνθρακα

επικαλυμμένο με καταλύτη Pt (ΕΤΕΚ, 0.5 mg/cm<sup>2</sup>) στη μία του πλευρά. Τα δύο ηλεκτρόδια έχουν διαστάσεις 3 cm x 2.3 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. Σύρματα χαλκού τοποθετημένα μέσα σε σωληνάκια κατασκευασμένα από FEP (fluorinated ethylene propylene) (ονομαστική διάμετρος 0.8 mm) επικολλήθηκαν στα ηλεκτρόδια με χρήση εποξικής ρητίνης που περιείχε άργυρο (RS, No 186-3616).

Στη σύνδεση του ανοδικού με το καθοδικό ηλεκτρόδιο παρεμβαλλόταν κουτί αντιστάσεων (RS, No. 211-159) με εξωτερική φόρτιση 100 Ω, εκτός κι αν αναφέρεται διαφορετικά. Το δυναμικό του κελιού μετρούνταν με σύστημα ανάκτησης δεδομένων (ADAM 4019+) και καταγραφόταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η ένταση του ρεύματος μετρούνταν με τη βοήθεια πολυμέτρου (Mastech, MY64).

Οι δύο φιάλες που περιείχαν το ανοδικό και καθοδικό διάλυμα ήταν τοποθετημένες επάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες ενώ η όλη διάταξη βρισκόταν εντός θερμοστατικού θαλάμου (30°C) που διέθετε θερμική αντίσταση και ανεμιστήρα για την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας στο χώρο. Το δοχείο της ανόδου ήταν ερμητικά κλειστό με τάπα ώστε να διατηρούνται αναερόβιες συνθήκες στο ανοδικό διάλυμα. 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.

## **9.2. Εμπλουτισμός και λειτουργία**

### **9.2.1. Πρώτη περίοδος λειτουργίας**

Κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MKK δύο θαλάμων, είχε προηγηθεί εγκλιματισμός ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων στο ηλεκτρόδιο της ανόδου με χρήση εμβολίου από αναερόβια ιλύ που προερχόταν από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού της Πάτρας. Σε κάθε κύκλο εγκλιματισμού, νέα συνθετική τροφοδοσία με γλυκόζη ως υπόστρωμα και εμβόλιο 10% v/v προστέονταν στον ανοδικό θάλαμο με τελικό όγκο 250mL.

Τα κύρια χαρακτηριστικά της αναερόβιας ιλύος είχαν ως εξής:

pH =  $7.19 \pm 0.07$ , XAO =  $0.7 \pm 0.1$  g/L, Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) =  $30.15 \pm 3.94$  g/L, Πηκτικά αιωρούμενα στερεά (VSS) =  $14.86 \pm 1.86$  g/L.

Η συνθετική τροφοδοσία αποτελούνταν από υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ( $5.288$  g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  και  $3.447$  g/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) στο οποίο προσθέτονταν  $0.16$  g/L KCl,  $5$  g/L  $\text{NaHCO}_3$ ,  $10$  mL/L από τρία διαλύματα ικνοστοιχείων Α, Β, Γ (τα συστατικά των οποίων δίνονται στον Πίνακα 9-1) και κατάλληλη ποσότητα γλυκόζης ώστε το ολικό XAO της τροφοδοσίας να είναι  $0.5$  g/L (*Skiadas and Lyberatos 1998*).

Το καθοδικό διάλυμα αποτελούνταν από ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών και KCl στις ίδιες συγκεντρώσεις με εκείνες της τροφοδοσίας, ενώ ατμοσφαιρικός αέρας διοχετευόταν στο θάλαμο της καθόδου καθ' όλη την περίοδο του εγκλιματισμού. Σημειώνεται ότι γινόταν ανανέωση του καθοδικού διαλύματος στην αρχή κάθε κύκλου διαλείποντος έργου.

**Πίνακας 9-1:** Τα συστατικά των τριών διαλυμάτων ικνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή της τροφοδοσίας.

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

Μετά το πέρας της περιόδου εγκλιματισμού, ο εμβολιασμός με αναερόβια ιλύ σταμάτησε και εξετάστηκε η χρήση του  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ως εναλλακτικού αποδέκτη ηλεκτρονίων, αντί του ατμοσφαιρικού οξυγόνου. Οι

συγκεντρώσεις  $K_3Fe(CN)_6$  που μελετήθηκαν ήταν 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L 8 g/L και 12 g/L σε αντίστοιχο αριθμό κύκλων διαλείποντος έργου. Ο κύκλος με συγκέντρωση  $K_3Fe(CN)_6$  4 g/L πραγματοποιήθηκε εις διπλούν για τον έλεγχο της επαναληψιμότητάς του. Η τροφοδοσία που προσετίθετο στον ανοδικό θάλαμο ήταν όμοια με εκείνη των κύκλων εγκλιματισμού (0.5 g XAO/L, τελικός όγκος 250 mL) ενώ δεν περιείχε αναερόβια ιλύ ως εμβόλιο. Το καθοδικό διάλυμα παρασκευαζόταν όπως περιγράφηκε για τους κύκλους εγκλιματισμού με μόνη διαφοροποίηση την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας του εναλλακτικού αποδέκτη. Στους έξι κύκλους που πραγματοποιήθηκαν δεν γινόταν αερισμός του καθοδικού θαλάμου ενώ χρησιμοποιούνταν τάπα για το σφράγισμά του.

Οι έξι κύκλοι διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_3Fe(CN)_6$  ακολουθήθηκαν από τέσσερις αντίστοιχους κύκλους όπου μελετήθηκε το  $K_2Cr_2O_7$  ως εναλλακτικός αποδέκτης ηλεκτρονίων. Οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν ήταν 4 g/L  $K_2Cr_2O_7$  στους πρώτους τρεις κύκλους και 8 g/L  $K_2Cr_2O_7$  στον τέταρτο κύκλο. Η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε ήταν όμοια με τους κύκλους εγκλιματισμού και με τους κύκλους με εναλλακτικό αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_3Fe(CN)_6$  ενώ ο καθοδικός θάλαμος δεν αεριζόταν. Σημειώνεται ότι πριν από τον τρίτο κύκλο με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_2Cr_2O_7$  έγινε αντικατάσταση της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων από νέα όμοιά της.

Στην αρχή κάθε κύκλου διαλείποντος έργου, αμέσως μετά την προσθήκη της τροφοδοσίας στον ανοδικό θάλαμο και την τοποθέτηση του ανοδικού ηλεκτροδίου, λάμβανε χώρα διοχέτευση αερίου διαλύματος  $N_2/CO_2$  80/20%, επί τουλάχιστον 15 min και έπειτα ο θάλαμος σφραγιζόταν αεροστεγώς. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλιζόνταν οι αναερόβιες συνθήκες της ανόδου που απαιτούνται για την ανάπτυξη των ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων.

### 9.2.2. Δεύτερη περίοδος λειτουργίας

Πριν την έναρξη της δεύτερης περιόδου λειτουργίας, τα ηλεκτρόδια του ΜΚΚ δύο θαλάμων αντικαταστάθηκαν από δύο νέα ηλεκτρόδια, όμοια με εκείνα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας, ενώ παράλληλα αντικαταστάθηκε και η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων της διάταξης από όμοιά της.

Ο εμπλουτισμός του κελιού με ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια ολοκληρώθηκε μετά από έντεκα κύκλους διαλείποντος έργου με εμβολιασμό

από αναερόβια ιλύ (10% v/v). Η μέθοδος εμβολιασμού του ανοδικού ηλεκτροδίου με ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια ήταν όμοια με αυτή που περιγράφηκε για την πρώτη περίοδο λειτουργίας.

Μετά το τέλος του εμπλουτισμού του κελιού, διεξήχθησαν έξι κύκλοι διαλείποντος έργου κατά τους οποίους μελετήθηκε η επίδραση της αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος στην απόδοση του ΜΚΚ δύο θαλάμων. Οι αγωγιμότητες της ανόδου που εξετάστηκαν ήταν 12.08mS/cm, 14.05mS/cm, 16.01mS/cm, 18.15mS/cm, 20.16mS/cm και 22.30mS/cm. Η ρύθμιση της αγωγιμότητας στην εκάστοτε τιμή γινόταν με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας KCl στο διάλυμα τροφοδοσίας. Η τροφοδοσία παρασκευαζόταν όπως περιγράφηκε για την πρώτη περίοδο λειτουργίας, με υπόστρωμα γλυκόζης (0.5 g XAO/L). Αποδέκτης ηλεκτρονίων κατά τους κύκλους μελέτης της αγωγιμότητας της ανόδου ήταν το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, πράγμα που σημαίνει ότι 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.

Μετά το πέρας των κύκλων μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις κύκλοι διαλείποντος έργου με στόχο την επαναφορά της απόδοσης του κελιού στα επίπεδα πριν από τους κύκλους μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας. Η τροφοδοσία που χρησιμοποιήθηκε ήταν όμοια με εκείνη των κύκλων εγκλιματισμού (γλυκόζη ως υπόστρωμα και ολικό XAO 0.5 g/L). Στην κάθοδο χρησιμοποιήθηκε οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων ενώ το καθοδικό διάλυμα περιείχε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών και KCl σε συγκεντρώσεις όμοιες με εκείνες της τροφοδοσίας.

Οι τέσσερις κύκλοι επαναφοράς ακολουθήθηκαν από δεκατρείς κύκλους διαλείποντος έργου κατά τους οποίους μελετήθηκε η επίδραση του pH του ανοδικού διαλύματος στην απόδοση του ΜΚΚ δύο θαλάμων. Το εύρος pH που εξετάστηκε ήταν από 6 έως 9 (διαδοχικά 6.5, 6.0, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5 και 9.0) ενώ οι κύκλοι πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν για έλεγχο της επαναληψιμότητάς τους (με εξαίρεση τον κύκλο με pH 6.0). Η ρύθμιση του pH της ανόδου γινόταν με προσθήκη στην τροφοδοσία αραιού υδατικού διαλύματος HCl για την όξινη περιοχή και αραιού υδατικού διαλύματος NaOH για τη βασική περιοχή. Η συνθετική τροφοδοσία παρασκευαζόταν κατά τον τρόπο που περιγράφηκε για την περίοδο εγκλιματισμού, με υπόστρωμα γλυκόζης και οργανικό φορτίο 0.5 g XAO/L, ενώ ο τελικός όγκος του ανοδικού διαλύματος

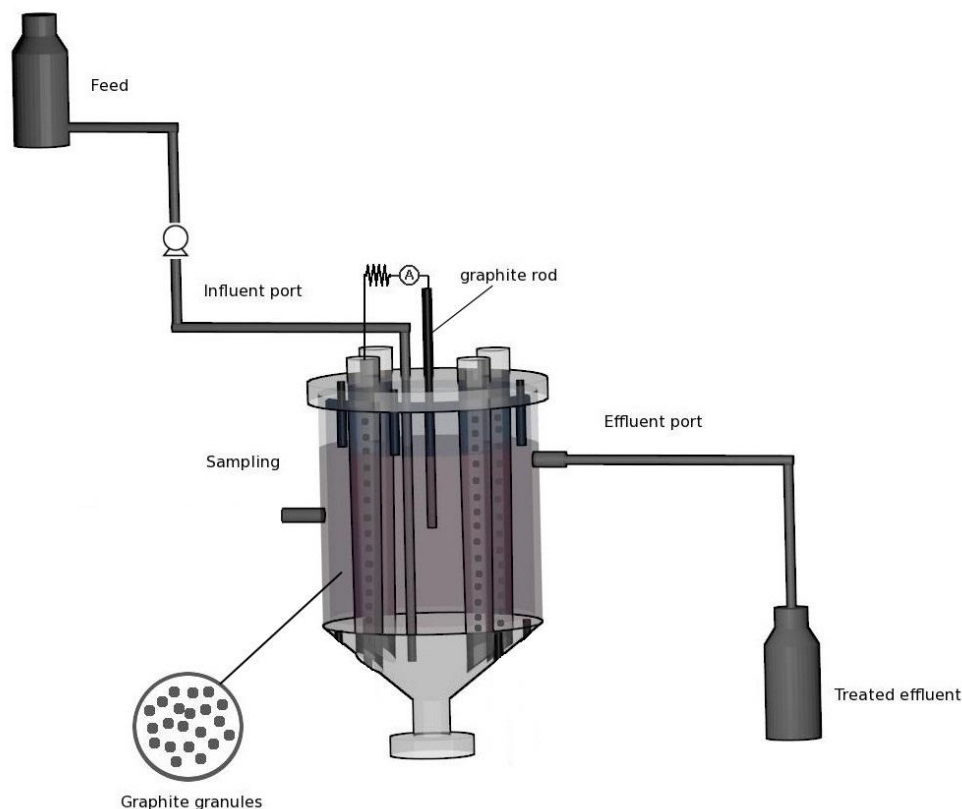
ήταν 250 mL. Ως αποδέκτης ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, μέσω αερισμού της καθόδου με ατμοσφαιρικό αέρα.

Όμοια με την πρώτη περίοδο λειτουργίας του ΜΚΚ δύο θαλάμων, η τοποθέτηση του διαλύματος τροφοδοσίας στον ανοδικό θάλαμο κατά την έναρξη όλων των κύκλων διαλείποντος έργου που διεξήχθησαν, συνοδευόταν από διοχέτευση αερίου μείγματος  $N_2/CO_2$  80/20% για εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών στην άνοδο. Στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου διαλείποντος έργου που πραγματοποιήθηκε γινόταν δειγματοληψία από το ανοδικό και το καθοδικό διάλυμα για μέτρηση του οργανικού φορτίου του δείγματος της ανόδου σε όρους ΧΑΟ και για μέτρηση του pH των δειγμάτων. Επίσης, στην αρχή και στο τέλος των κύκλων όπου εξεταζόταν η επίδραση της αγωγιμότητας της καθόδου στην απόδοση του κελιού, μετρούνταν και η αγωγιμότητα των δειγμάτων.

## **10. Μικροβιακό κελί καυσίμου ενός θαλάμου**

### **10.1. Η κατασκευή του ΜΚΚ ενός θαλάμου**

Το ΜΚΚ ενός θαλάμου αποτελείται από έναν κυλινδρικό σωλήνα από plexiglas (ύψους 12.5 cm, διαμέτρου 10 cm και πάχους 2 mm) με κωνική βάση (ύψους 3.5 cm). Τέσσερις σωλήνες από plexiglas (ύψους 16.5 cm, διαμέτρου 2 cm και πάχους 2 mm), με οπές διαμέτρου 2 mm ομογενώς διεσπαρμένες στην επιφάνειά τους (περίπου 1306 οπές/σωλήνα), είναι τοποθετημένοι εντός του κελιού, κατά το διαμήκη άξονά του. Οι οπές των τεσσάρων σωλήνων προσφέρουν συνολική επιφάνεια 164 cm<sup>2</sup>, διαθέσιμη για μεταφορά πρωτονίων από την άνοδο προς την κάθοδο. Ένα κυκλικό κάλυμμα από plexiglas (διαμέτρου 10 cm) σφραγίζει την κορυφή του κελιού. Δύο θύρες δειγματοληψίας (διαμέτρου 0.8 cm) είναι τοποθετημένες πλευρικά της κατασκευής σε ύψος 5 cm και 10.6 cm ενώ μία τρίτη θύρα (διαμέτρου 0.8 cm) είναι τοποθετημένη στην κορυφή της κατασκευής και συνδέεται με σωλήνα ίδιας διαμέτρου, ο οποίος διατρέχει το κελί εσωτερικά και καταλήγει κοντά στη βάση του. Το λύμα τροφοδοτούνταν μέσω της κορυφιαίας θύρας και η εκροή γινόταν μέσω υπερχειλίσης από την άνω πλευρική θύρα (ύψος 10.6 cm).



**Εικόνα 10-1:** Σχηματική αναπαράσταση του ΜΚΚ ενός θαλάμου.

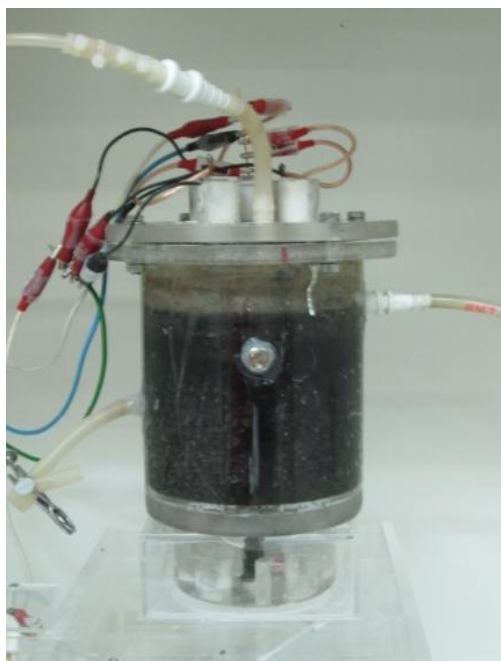
Ο συνολικός όγκος του κελιού είναι  $938 \text{ cm}^3$  και περίπου το 70% αυτού πληρώθηκε με κόκκους γραφίτη διαμέτρου 1.5 - 5 mm (type 00514, Le Carbone, Belgium). Οι κόκκοι γραφίτη έχουν πορώδες ( $\theta$ ) 0.53 (Rabaey *et al.* 2005). Ο συνολικός όγκος που καταλαμβάνει η κλίνη από κόκκους γραφίτη είναι  $657 \text{ m}^3$  και το 27.4% αυτού (180mL) είναι ο κενός όγκος της κλίνης (δηλ. ο όγκος υγρού που αντιστοιχεί στον όγκο που είναι πληρωμένος με κόκκους).

Οι κόκκοι γραφίτη αποτελούν το μέσο μηχανικής υποστήριξης του ανοδικού βιοφίλμ αλλά και το αγώγιμο μέσο για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το βιοφίλμ προς πέντε ράβδους γραφίτη (ύψους 13 cm, διαμέτρου 7 mm) που είναι βυθισμένες στην κλίνη. Από τις ράβδους αυτές, τα παραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων, ο οποίος εν προκειμένω είναι το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

Για τον διαχωρισμό του ανοδικού χώρου από την κάθοδο χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα τεμάχια υφάσματος GORE-TEX® (8 cm x 8.5 cm) αντί μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane - PEM). Το υλικό αυτό αποτελείται από ίνες PTFE (polytetrafluoroethylene) σε

επάλληλες στρώσεις και είναι ανθεκτικό, αδιάβροχο και διαπερατό από αέρα/υδρατμούς, με πάνω από  $9 \times 10^9$  μικροπόρους διαμέτρου περίπου 0.1  $\mu\text{m}$  ανά τετραγωνική ίντσα (Zhuang *et al.* 2010). Τα τέσσερα τεμάχια υφάσματος επικαλύφθηκαν με ηλεκτροαγώγιμη, καταλυτική πάστα προκειμένου να καταστούν αγώγιμα και καταλυτικά ενεργά. Η πάστα παρασκευάστηκε από 32g αγώγιμης βαφής με βάση τον γραφίτη (YSHIELD, HSF54) και 8 g  $\text{MnO}_2$  (TOSH HELLAS A.I.C.) τα οποία διεσπάρησαν με υπερήχους (Sonic Vibracell) για 25 min σε 16 mL διαλύτη (50% ethanol, 50% 1,2-xylene). Κατόπιν, η πάστα απλώθηκε σε κάθε τεμάχιο υφάσματος GORE-TEX® και η αγώγιμη άκρη ενός χάλκινου καλωδίου βυθίστηκε στην πάστα προτού αυτή στεγνώσει στον αέρα, σε θερμοκρασία δωματίου (Zhuang *et al.* 2009). Τα τεμάχια υφάσματος περιτυλίχθηκαν, έπειτα, στο εξωτερικό των τεσσάρων διάτρητων σωλήνων με την επικαλυμμένη πλευρά να εφάπτεται των οπών. Η ενεργή επιφάνεια που καλύφθηκε με ηλεκτροαγώγιμη πάστα ήταν  $56.25 \text{ cm}^2$  ( $7.5 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$ ) και η φόρτιση με καταλύτη ήταν  $142.2 \text{ mg/cm}^2$  για κάθε σωλήνα.

Η διάταξη ολοκληρώθηκε με τη σύνδεση των πέντε ανοδικών ράβδων γραφίτη με τις τέσσερις ελεύθερες άκρες των χάλκινων καλωδίων της καθόδου, παρεμβάλλοντας έναν αντιστάτη 100  $\Omega$  (εκτός κι αν σημειώνεται διαφορετικά), σχηματίζοντας ένα κλειστό ηλεκτρικό κύκλωμα.



**Εικόνα 10-2:** Φωτογραφία του ΜΚΚ ενός θαλάμου κατά τη λειτουργία του.



## 10.2. Εμπλουτισμός και λειτουργία

Ο εγκλιματισμός των ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων στο MKK ενός θαλάμου, πραγματοποιήθηκε σε τέσσερις κύκλους διαλείποντος έργου υπό σταθερή εξωτερική αντίσταση 100 Ω. Κατά τον εμβολιασμό του κελιού, ως τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε συνθετικό λύμα (0.8 g ΧΑΟ/L) και ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε αναερόβια ιλύς σε αναλογία 10% v/v ως προς την τροφοδοσία. Η αναερόβια ιλύς είχε συλλεχθεί από τη μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων του βιολογικού καθαρισμού της Πάτρας.

Στο τέλος κάθε κύκλου, αφού είχε επέλθει μείωση του δυναμικού κοντά στο μηδέν (η οποία σχετίζεται με την εξάντληση του υποστρώματος), το υγρό περιεχόμενο του κελιού απομακρυνόταν και η άνοδος πληρωνόταν εκ νέου με συνθετικό λύμα και εμβόλιο. Μόλις παρατηρήθηκε σταθερή άνοδος του δυναμικού, το κελί τροφοδοτήθηκε για πέντε κύκλους διαλείποντος έργου με συνθετικό λύμα, χωρίς την επιπλέον προσθήκη εμβολίου. Ο όγκος του υγρού της τροφοδοσίας της ανόδου ήταν 180 mL ενώ για τη διασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών σε κάθε τροφοδοσία γινόταν διοχέτευση αερίου μείγματος N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (80/20% v/v), για τουλάχιστον 15 min.

Μετά τον εμπλουτισμό του MKK ενός θαλάμου, το κελί λειτούργησε σε συνθήκες συνεχούς έργου, για 135.4 ημέρες, με συνθετικό λύμα γλυκόζης (0.8 g ΧΑΟ/L). Τις πρώτες 36 ημέρες, ο ρυθμός εισροής της τροφοδοσίας διατηρήθηκε στα 0.2 mL/min (hydraulic retention time, HRT, 15 h). Από την 36<sup>η</sup> ημέρα και για 16 ημέρες, η ογκομετρική παροχή του κελιού αρχικά αυξήθηκε σταδιακά στο εύρος τιμών 0.2 mL/min - 1.7 mL/min ενώ ακολούθησε σταδιακή μείωση της τιμής της έως την ογκομετρική παροχή 0.2 mL/min. Οι ρυθμοί εισροής ρυθμιζόνταν με τη χρήση περισταλτικής αντλίας (Masterflex) και οι τιμές που μελετήθηκαν ήταν 0.2 mL/min, 0.4 mL/min, 0.6 mL/min, 0.8 mL/min, 1 mL/min, 1.5 mL/min και 1.7 mL/min με αντίστοιχους χρόνους παραμονής 15 h, 7.5 h, 5 h, 3.75 h, 3 h, 2 h και 1.76 h. Για κάθε τιμή του ρυθμού εισροής της τροφοδοσίας, το κελί λειτούργησε για τουλάχιστον τριπλάσιο χρόνο του αντίστοιχου χρόνου παραμονής, ώστε να επιτευχθεί σταθερή απόδοση.

Κατά τις 135.4 ημέρες λειτουργίας του κελιού, παρατηρήθηκε μείωση στην παραγωγή δυναμικού ( $U_{cell}$ ) του κελιού. Προκειμένου να ανιχνευτούν οι παράγοντες που προκάλεσαν αυτή τη μείωση και με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης της διάταξης, πραγματοποιήθηκαν οι εξής δοκιμές. Την 26<sup>η</sup> ημέρα

συνεχούς λειτουργίας, το υγρό στον ανοδικό χώρο αντικαταστάθηκε με φρέσκο συνθετικό λύμα. Ακολούθησε διοχέτευση αερίου μείγματος  $N_2/CO_2$  (80/20% v/v) στην άνοδο, για τουλάχιστον 15 min, ώστε να απομακρυνθεί το διαλυμένο οξυγόνο. Την 77<sup>η</sup> ημέρα, η διοχέτευση  $N_2/CO_2$  επαναλήφθηκε για τουλάχιστον 30 min.

Στοχεύοντας στην καταστολή μεθανογόνων βακτηρίων που ενδεχομένως υπήρχαν στον ανοδικό χώρο, πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές με στρες οξυγόνου (oxygen stress). Συγκεκριμένα, διοχετεύθηκε ατμοσφαιρικός αέρας απευθείας στην άνοδο για 30 min την 83<sup>η</sup> ημέρα συνεχούς λειτουργίας και για 1 h την 86<sup>η</sup> ημέρα. Μετά τον αερισμό, διοχετευόταν  $N_2/CO_2$  στην άνοδο ώστε να εξασφαλιστεί εκ νέου η αναερόβια λειτουργία του κελιού.

Επιπλέον, προκειμένου να καθοριστεί η επίδραση της δηλητηρίασης του καταλύτη, τα ηλεκτρόδια της καθόδου αντικαταστήθηκαν με πανομοιότυπα καινούργια ηλεκτρόδια, την 103<sup>η</sup> ημέρα συνεχούς λειτουργίας.

Μετά το πέρας των 135.4 ημερών συνεχούς λειτουργίας με γλυκόζη ως υπόστρωμα, το συνθετικό λύμα αντικαταστήθηκε από αστικό λύμα χωρίς επεξεργασία και το κελί λειτούργησε συνεχώς για 34.5 ημέρες. Κατόπιν, στο αστικό λύμα προστέθηκε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών, KCl και  $NaHCO_3$  και το κελί λειτούργησε συνεχώς για 25.9 ημέρες. Ο ρυθμός ροής του αστικού λύματος ήταν 0.2 mL/min που αντιστοιχεί σε υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) 15 h.

Κατά την περίοδο λειτουργίας του ΜΚΚ ενός θαλάμου σε συνθήκες διαλείποντος έργου, γινόταν δειγματοληψία από το ανοδικό διάλυμα στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου για μέτρηση του ΧΑΟ και του pH του δείγματος. Κατά την περίοδο συνεχούς λειτουργίας, η δειγματοληψία γινόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα (ανά 2-3 ημέρες) ή αμέσως πριν από κάθε ρύθμιση παραμέτρου, όπως για παράδειγμα ο υδραυλικός χρόνος παραμονής.

Η θερμοκρασία του κελιού διατηρήθηκε στους 30°C σε όλες τις φάσεις λειτουργίας του, με την εγκατάσταση της διάταξης εντός θερμοστατικού θαλάμου.

### **10.3. Χαρακτηριστικά συνθετικού και αστικού λύματος**

Το συνθετικό λύμα παρασκευαζόταν από τα εξής συστατικά:  
ρυθμιστικό υδατικό διάλυμα (pH 7) αποτελούμενο από 5.288 g/L  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$  και 3.447 g/L  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  στο οποίο προσθέτονταν 5 g/L

NaHCO<sub>3</sub>, 0.16 g/L KCl και 10 mL/L από τα διαλύματα ιχνοστοιχείων Α, Β, Γ (Πίνακας 9-1). Το ΧΑΟ του διαλύματος ρυθμιζόταν με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας γλυκόζης που αντιστοιχεί στα 0.8 g ΧΑΟ/L. Η αγωγιμότητα του συνθετικού λύματος κυμαινόταν περί τα 12 mS/cm.

Το αστικό λύμα συλλέχθηκε κατά τη θερινή περίοδο, αμέσως μετά το τμήμα εσχάρωσης της μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων του βιολογικού καθαρισμού της Πάτρας και διατηρήθηκε στους 4°C μέχρι τη χρήση του. Σημειώνεται ότι το ΧΑΟ του δεν μεταβλήθηκε κατά την αποθήκευσή του. Τα χαρακτηριστικά του αστικού λύματος που χρησιμοποιήθηκε δίνονται στον Πίνακα 10-1.

Στο τροποποιημένο αστικό λύμα που χρησιμοποιήθηκε μετά τις 34.5 ημέρες συνεχούς λειτουργίας του κελιού με απλό αστικό λύμα είχαν προστεθεί: 4.22 g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> και 2.75 g/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών, pH 7), 5 g/L NaHCO<sub>3</sub> και 0.16 g/L KCl. Η αγωγιμότητα του τροποποιημένου αστικού λύματος ήταν 10.25 mS/cm.

**Πίνακας 10-1:** Τα χαρακτηριστικά του χρησιμοποιηθέντος αστικού λύματος (*Tremouli et al. 2013*)

| Παράμετρος  | Τιμή  |
|---|-------|
| pH  | 7.63  |
| Αγωγιμότητα (mS/cm)                               | 1.596 |
| Ολικό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (g/L)            | 0.34  |
| Διαλυτό Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (g/L)          | 0.21  |
| Ολικά αιωρούμενα στερεά (g/L)                     | 0.45  |
| Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)                   | 0.25  |
| Ολικό Άζωτο (mg/L)                                | 63.8  |
| Νιτρικά NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)       | 0.532 |
| Φωσφορικά (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) (mg/L) | 5.62  |

## 11. Αναλυτικές Μέθοδοι και Υπολογισμοί

### 11.1. Καταγραφή δυναμικού και έντασης ρεύματος

Η παρακολούθηση και η καταγραφή του δυναμικού ( $U_{cell}$ ) των δύο κελιών γινόταν ανά 10min 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 64).

### 11.2. Υπολογισμός πυκνότητας ισχύος για το MKK δύο θαλάμων

Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της πυκνότητας ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου του κελιού είναι η εξής (Logan et al. 2006b):

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

όπου I: η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος στο κύκλωμα

$U_{cell}$ : το δυναμικό του κελιού

A: η γεωμετρική επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου

### 11.3. Υπολογισμός ογκομετρικής πυκνότητας ισχύος για το MKK ενός θαλάμου

Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της πυκνότητας ισχύος ανά μονάδα όγκου του ανοδικού διαλύματος είναι η εξής (Logan et al. 2006b):

$$P_{Single} = \frac{I \cdot U_{cell}}{V}$$

όπου I: η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος στο κύκλωμα

$U_{cell}$ : το δυναμικό του κελιού

V: ο όγκος του ανοδικού διαλύματος

### 11.4. Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$ )

Ως απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ορίζεται ο λόγος του πραγματικού ποσού 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 (Logan et al. 2006b). 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:

$$\varepsilon_{cb} = \frac{M \cdot \int_0^{t_b} I dt}{F b V_{an} \Delta COD}$$

όπου 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

$\Delta COD$ : το αρχικό μείον το τελικό ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος

Για συνεχή λειτουργία του κελιού, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου υπολογίζεται με βάση την ένταση ρεύματος που παράγεται υπό σταθερές συνθήκες, ως εξής:

$$\varepsilon_{cb} = \frac{M \cdot I}{F b q \Delta COD}$$

όπου q: η ογκομετρική παροχή της τροφοδοσίας

$\Delta COD$ : η διαφορά μεταξύ του ΧΑΟ της εισόδου και του ΧΑΟ της εξόδου

## 11.5. Πειράματα πόλωσης

Η καμπύλη πόλωσης ενός 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 το ΜΚΚ δύο θαλάμων, στην αρχή κάθε κύκλου και όταν είχε επιτευχθεί σταθερό δυναμικό, διεξάγονταν πειράματα πόλωσης με μεταβολή της εξωτερικής αντίστασης του κελιού στο εύρος τιμών 0 - 2000 kΩ. Ομοίως, σε συνθήκες ψευδομόνιμης κατάστασης για το ΜΚΚ ενός θαλάμου, οι εξωτερικές αντιστάσεις μεταβλήθηκαν στο εύρος τιμών 0.04 - 80 kΩ. Παράλληλα γινόταν καταγραφή του αντίστοιχου δυναμικού και έντασης ρεύματος της σταθερής κατάστασης, δεδομένα τα οποία 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 100 Ω. Επιπλέον, με τη βοήθεια των καμπυλών πόλωσης κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες καμπύλες πυκνότητας ισχύος (γράφημα της πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος).

### **11.6. Υπολογισμός μέγιστης πυκνότητας ισχύος και εσωτερικής αντίστασης**

Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ( $P_{max}$ ) που μπορούσε να παραχθεί από κάθε 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 ( $R_{in}$ ) του κελιού. Αυτός είναι ο προσεγγιστικός τρόπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της εσωτερικής αντίστασης (Logan 2007).

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

### **11.7. Μέτρηση pH και Αγωγιμότητας**

Το pH και η αγωγιμότητα των διαφόρων δειγμάτων που ελήφθησαν μετρήθηκαν με χρήση ψηφιακού πεχαμέτρου - αγωγιμομέτρου (HANNA Instruments).

### **11.8. Μέτρηση Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (ΧΑΟ)**

Ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand - COD) ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου που περιέχεται σε ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο και που απαιτείται για την πλήρη οξείδωση των οργανικών συστατικών ενός δείγματος προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό (Λοϊζίδου 2006).

Η μέτρηση του ΧΑΟ των δειγμάτων που ελήφθησαν έγινε με τη χρήση KIT test (HACH LANGE GMBH) τα οποία περιείχαν σε περίσσεια διχρωμικό κάλιο (οξειδωτικό μέσο), πυκνό θειικό οξύ (εξασφάλιση όξινων συνθηκών),  $HgSO_4$  (δέσμευση ανιόντων αλογόνων) και  $AgSO_4$  (καταλύτης). Ο όγκος

δείγματος που προσετίθεται στο φιαλίδιο του KIT test ήταν 10mL ενώ μετά από ισχυρή ανάδευση, το φιαλίδιο θερμαινόταν στους 148°C για 2h. Κατόπιν το φιαλίδιο τοποθετούνταν σε φασματόμετρο (HACH LANGE DR2800) το οποίο παρείχε απευθείας την τιμή του ΧΑΟ του δείγματος.

### **11.9. Μέτρηση ολικού αζώτου, νιτρικού αζώτου και φωσφορικών**

Η μέτρηση της συγκέντρωσης του ολικού αζώτου, του νιτρικού αζώτου και των φωσφορικών που περιέχονταν στο αστικό λύμα που χρησιμοποιήθηκε έγινε με τη χρήση KIT test (HACH LANGE GMBH).

### **11.10. Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών**

Ο προσδιορισμός των ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (total/volatile suspended solids - TSS/VSS) της αναερόβιας ιλύος και του αστικού λύματος που χρησιμοποιήθηκαν, πραγματοποιήθηκε κατά την πρότυπη μέθοδο της American Public Health Association (APHA 1998).

Κατά τη μέθοδο αυτή, δείγμα γνωστού όγκου (10 mL) από καλά ομογενοποιημένη ποσότητα λύματος ή ιλύος διηθείται με τη βοήθεια ξηρού, προζυγισμένου ηθμού ινών υάλου σε αντλία κενού και ο ηθμός με το στερεό υπόλειμμα ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους στους 105°C. Το μεικτό βάρος του ηθμού μείον το βάρος αυτού πριν τη διήθηση εκφράζει τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) που περιέχονται στο δείγμα και η συγκέντρωσή τους δίνεται από τη σχέση:

$$TSS (g/L) = \frac{M_{\text{μεικτό, 105}^\circ\text{C}} - M_{\text{ηθμού}}}{V} \cdot 1000$$

όπου  $M_{\text{μεικτό, 105}^\circ\text{C}}$  (g): η μάζα του ηθμού και του ξηραμένου, στους 105°C, στερεού υπολείμματος

$M_{\text{ηθμού}}$  (g): η μάζα του ηθμού πριν τη διήθηση

$V$  (mL): ο όγκος του δείγματος λύματος ή ιλύος

Με πύρωση του ηθμού στους 550°C μέχρι σταθερού βάρους και υπολογισμό της διαφοράς της μάζας που είχε μετά την ξήρανση στους 105°C μείον της νέας μάζας, προσδιορίζονται τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) του δείγματος. Η συγκέντρωση των VSS στο δείγμα δίνεται από τη σχέση:

$$VSS (g/L) = \frac{M_{\text{μεικτό,105}^{\circ}\text{C}} - M_{\text{μεικτό,550}^{\circ}\text{C}}}{V} \cdot 1000$$

όπου  $M_{\text{μεικτό,550}^{\circ}\text{C}}$  (g): η μάζα του ηθμού και του στερεού υπολείμματος μετά τη θέρμανση στους 550°C.

### 11.11. Υπολογισμός απομάκρυνσης ΧΑΟ (%)

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

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

όπου  $ΧΑΟ_{\text{αρχή}}$ : το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος στην αρχή του κύκλου διαλείποντος έργου

$ΧΑΟ_{\text{τέλος}}$ : το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος στο τέλος του κύκλου διαλείποντος έργου

Ειδικά για το ΜΚΚ ενός θαλάμου που λειτουργήσε σε μορφή συνεχούς έργου, η απομάκρυνση ΧΑΟ στην περίπτωση αυτή, υπολογιζόταν ως εξής:

$$\text{Απομ. ΧΑΟ (\%)} = \frac{ΧΑΟ_{\text{feed}} - ΧΑΟ_{\text{out}}}{ΧΑΟ_{\text{feed}}} \cdot 100\%$$

όπου  $ΧΑΟ_{\text{feed}}$ : το ΧΑΟ της τροφοδοσίας τη δεδομένη χρονική στιγμή

$ΧΑΟ_{\text{out}}$ : το ΧΑΟ στην έξοδο του κελιού

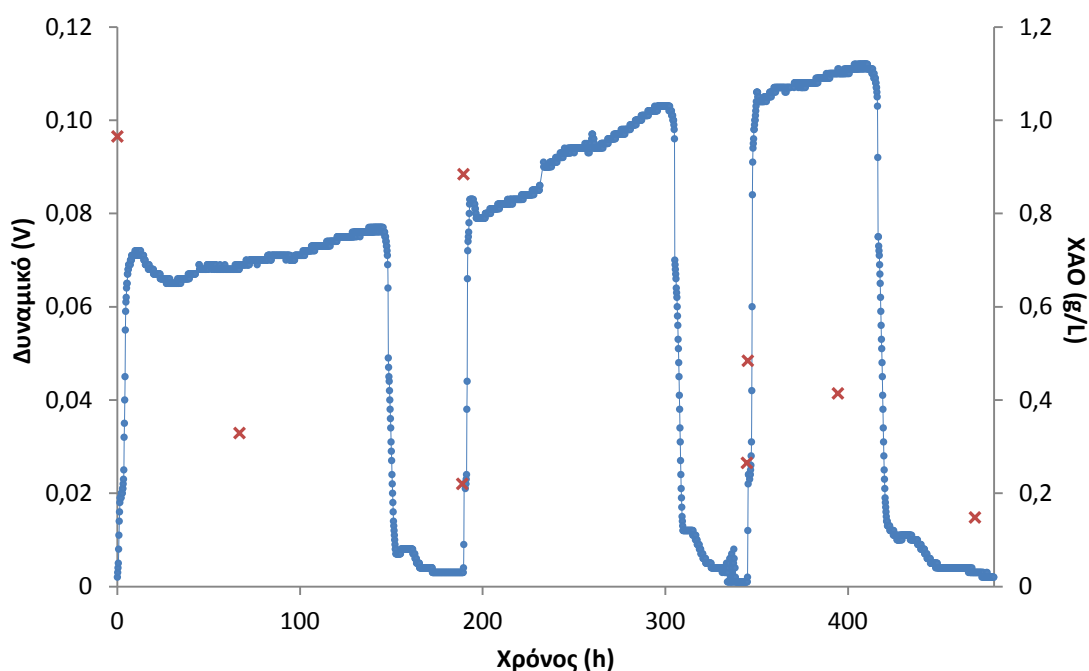


## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 12. Α' Περίοδος Λειτουργίας του ΜΚΚ δύο θαλάμων

#### 12.1. Εγκλιματισμός

Κατά την έναρξη της πρώτης περιόδου λειτουργίας του ΜΚΚ δύο θαλάμων, πραγματοποιήθηκαν έξι κύκλοι διαλείποντος έργου με στόχο τον εγκλιματισμό ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Στους τρεις πρώτους κύκλους γινόταν εμβολιασμός του ανοδικού διαλύματος με αναερόβια ιλύ (10% v/v) με χρήση υποστρώματος γλυκόζης (0.4 g ΧΑΟ/L) και με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι εγκλιματισμού κατά τους οποίους ο εμβολιασμός με αναερόβια ιλύ διακόπηκε. Στο Γράφημα 12-1 παρουσιάζεται η απόδοση δυναμικού του ΜΚΚ δύο θαλάμων κατά τους τρεις τελευταίους κύκλους εγκλιματισμού ενώ με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος.

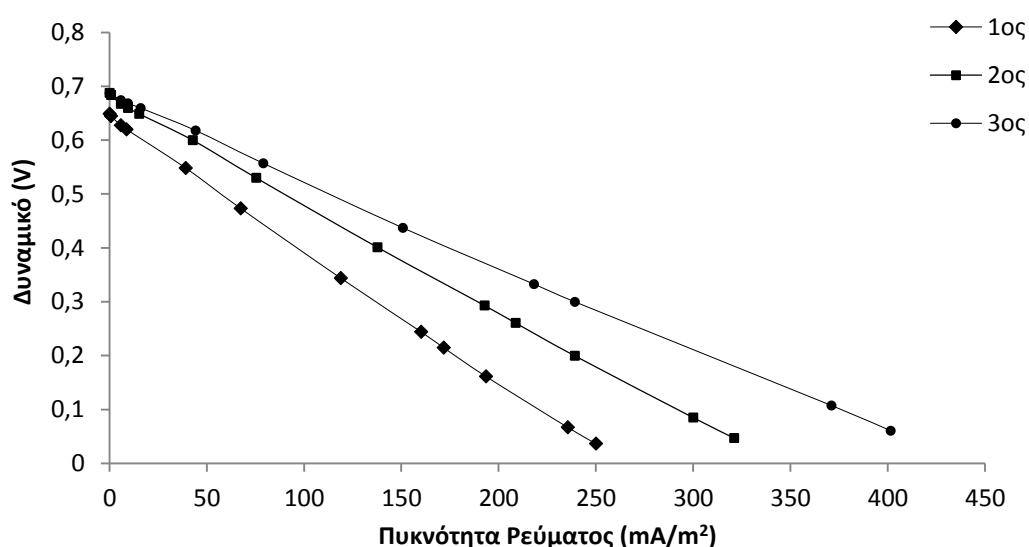


**Γράφημα 12-1:** Η απόδοση δυναμικού του ΜΚΚ δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο χωρίς τη χρήση εμβολίου. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος.

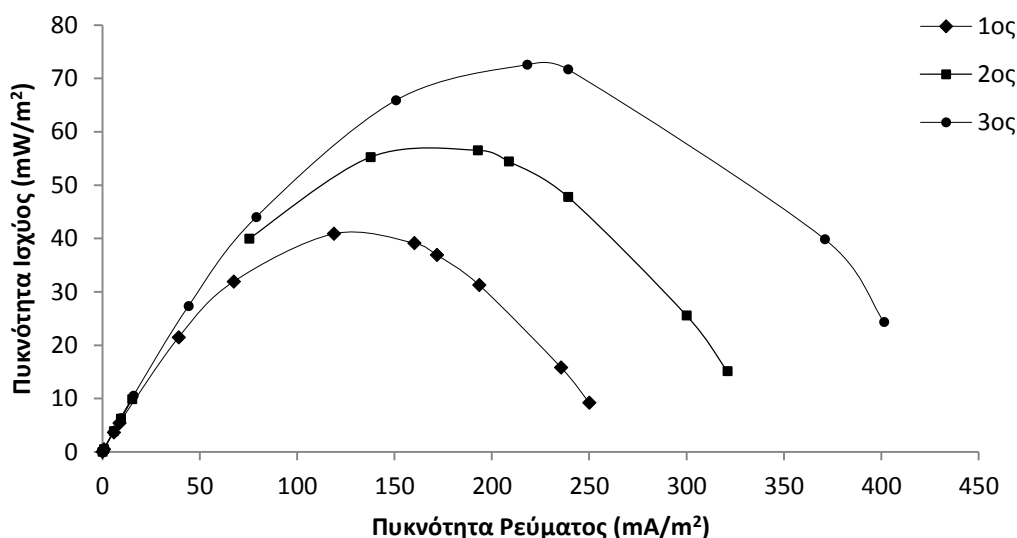
Παρατηρείται ότι το μέγιστο δυναμικό ( $U_{max}$ ) του κελιού παρουσίασε σταδιακή αύξηση με την αύξηση του αριθμού των κύκλων, αφού στον 1<sup>ο</sup> κύκλο σημειώθηκε μέγιστο δυναμικό 0.078 V, στο 2<sup>ο</sup> κύκλο 0.103 V και στον 3<sup>ο</sup>

κύκλο 0.111 V. Παράλληλα, αυξανόταν και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$ ), η οποία στον 1<sup>ο</sup> κύκλο ήταν 18.2%, στο 2<sup>ο</sup> 21.1% και στον 3<sup>ο</sup> 29.3%. Η απομάκρυνση ΧΑΟ (περίπου 70%) καθώς και ο χρόνος επεξεργασίας του υποστρώματος (περίπου 150 h) διατηρήθηκαν σχεδόν σταθεροί κατά τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού.

Τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε κύκλο, όταν στο κελί είχε επιτευχθεί ψευδομόνιμη κατάσταση, οδήγησαν στην κατασκευή των καμπυλών πόλωσης και των καμπυλών πυκνότητας ισχύος των Γραφημάτων 12-2 και 12-3 που ακολουθούν.



**Γράφημα 12-2:** Καμπύλες πόλωσης για τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.



**Γράφημα 12-3:** Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.

Η καλή γραμμική προσαρμογή των καμπυλών πόλωσης (Γράφημα 12-2) επιτρέπει τον προσδιορισμό της εσωτερικής αντίστασης ( $R_{in}$ ) του κελιού σε κάθε κύκλο μέσω της κλίσης της καμπύλης πόλωσης. Παρατηρήθηκε μείωση της εσωτερικής αντίστασης με την πρόοδο των κύκλων εγκλιματισμού, καθώς στον 1<sup>ο</sup> κύκλο η εσωτερική αντίσταση ήταν 1.78  $\Omega$ , στο 2<sup>ο</sup> κύκλο 1.45  $\Omega$  και στον 3<sup>ο</sup> κύκλο 1.14  $\Omega$ . Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV) ήταν 0.65 V για τον 1<sup>ο</sup> κύκλο και περίπου 0.68 V για το 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> κύκλο. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος σε κάθε κύκλο, όπως προσδιορίζεται από τις καμπύλες πυκνότητας ισχύος (Γράφημα 12-3), παρουσίασε σταδιακή αύξηση από τα 44.0 mW/m<sup>2</sup> για τον 1<sup>ο</sup> κύκλο στα 56.5 mW/m<sup>2</sup> και 72.8 mW/m<sup>2</sup> για το 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> κύκλο, αντίστοιχα.

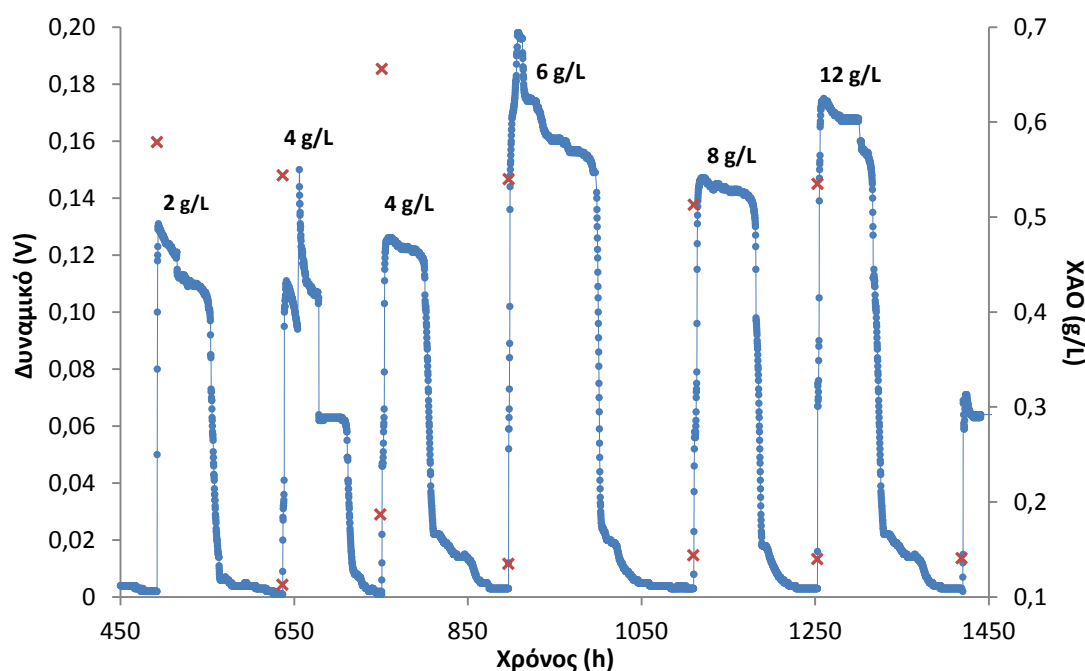
Στον Πίνακα 12-1 παρουσιάζονται οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το ΜΚΚ δύο θαλάμων, όπως διαμορφώθηκαν κατά τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.

**Πίνακας 12-1:** Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους τρεις κύκλους εγκλιματισμού βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.

| Κύκλοι Εγκλιματισμού                                     | 1 <sup>ος</sup> | 2 <sup>ος</sup> | 3 <sup>ος</sup> |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| Αρχικό ΧΑΟ (g/L)   | 0.965           | 0.884           | 0.484           |
| Μέγιστο δυναμικό, $U_{max}$ (V)                          | 0.078           | 0.103           | 0.111           |
| Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, $\epsilon_{cb}$ (%)          | 18.2            | 21.1            | 29.3            |
| Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)                                      | 68.3            | 70.4            | 71.2            |
| Χρόνος επεξεργασίας (h)                                  | 162             | 153             | 148             |
| Εσωτερική αντίσταση, $R_{in}$ (k $\Omega$ )              | 1.78            | 1.45            | 1.14            |
| Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, OCV (V)                    | 0.649           | 0.687           | 0.688           |
| Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, $P_{max}$ (mW/m <sup>2</sup> ) | 44.0            | 56.5            | 72.8            |

## 12.2. Χρήση $K_3Fe(CN)_6$ ως εναλλακτικού αποδέκτη ηλεκτρονίων

Μετά από τους κύκλους εγκλιματισμού του ανοδικού ηλεκτροδίου πραγματοποιήθηκαν έξι κύκλοι διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το σιδηροκυανιούχο κάλιο ( $K_3Fe(CN)_6$ ) σε συγκέντρωση 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L και 12 g/L. Στο Γράφημα 12-4 παρουσιάζεται η εξάρτηση του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου για τους κύκλους αυτούς ενώ σημειώνεται και η τιμή του ΧΑΟ στο διάλυμα της ανόδου, στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου. Ο κύκλος συγκέντρωσης 4 g/L  $K_3Fe(CN)_6$  πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, λόγω αστάθειας στην απόδοση δυναμικού κατά τον πρώτο κύκλο λειτουργίας.



**Γράφημα 12-4:** Η απόδοση δυναμικού του ΜΚΚ δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους έξι κύκλους διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_3Fe(CN)_6$  σε συγκεντρώσεις 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L και 12 g/L. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου.

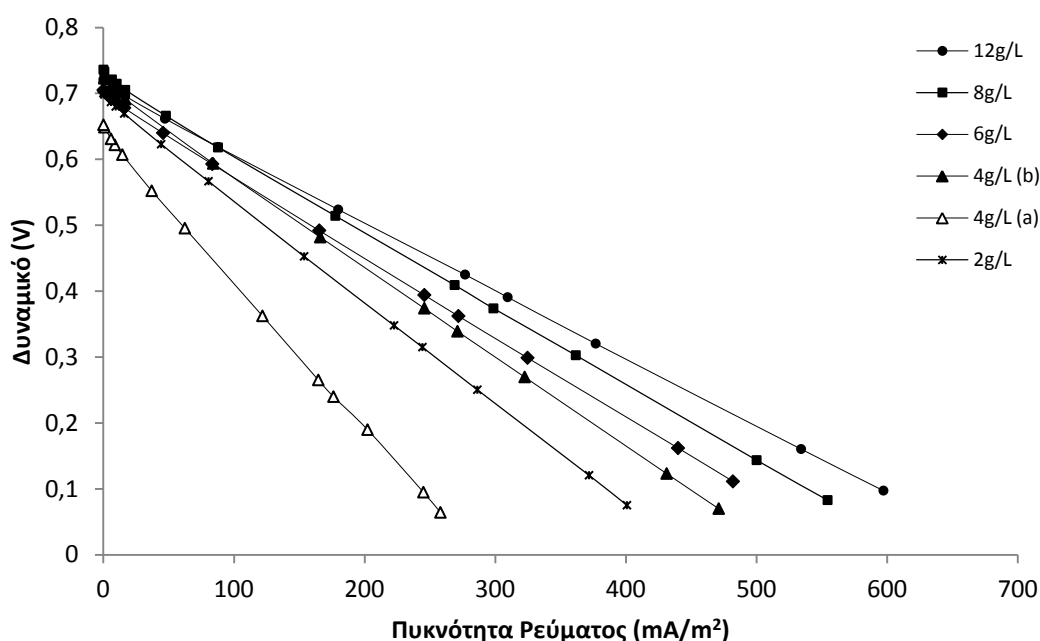
Από το Γράφημα 12-4 παρατηρείται ότι ο κύκλος με συγκέντρωση 6 g/L  $K_3Fe(CN)_6$  σημείωσε την μέγιστη τιμή δυναμικού ( $U_{max}$ ) 0.198 V, ενώ ο κύκλος με συγκέντρωση 12 g/L σημείωσε την αμέσως χαμηλότερη τιμή, 0.175 V. Στον κύκλο με συγκέντρωση 8 g/L το μέγιστο δυναμικό έφτασε τα 0.144 V ενώ στα 2 g/L και 4 g/L κυμάνθηκε περί τα 0.130 V.

Η μέγιστη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$ ) σημειώθηκε, επίσης, σε συγκέντρωση 6 g/L  $K_3Fe(CN)_6$  με τιμή 54.2% με την αμέσως χαμηλότερη τιμή, 49.5%, να λαμβάνεται στον κύκλο με συγκέντρωση 8 g/L. Ο κύκλος στα 12 g/L είχε απόδοση 37.0% ενώ οι κύκλοι στα 2 g/L και 4 g/L είχαν απόδοση ηλεκτρικού φορτίου 19.8% και 17.0%, αντίστοιχα.

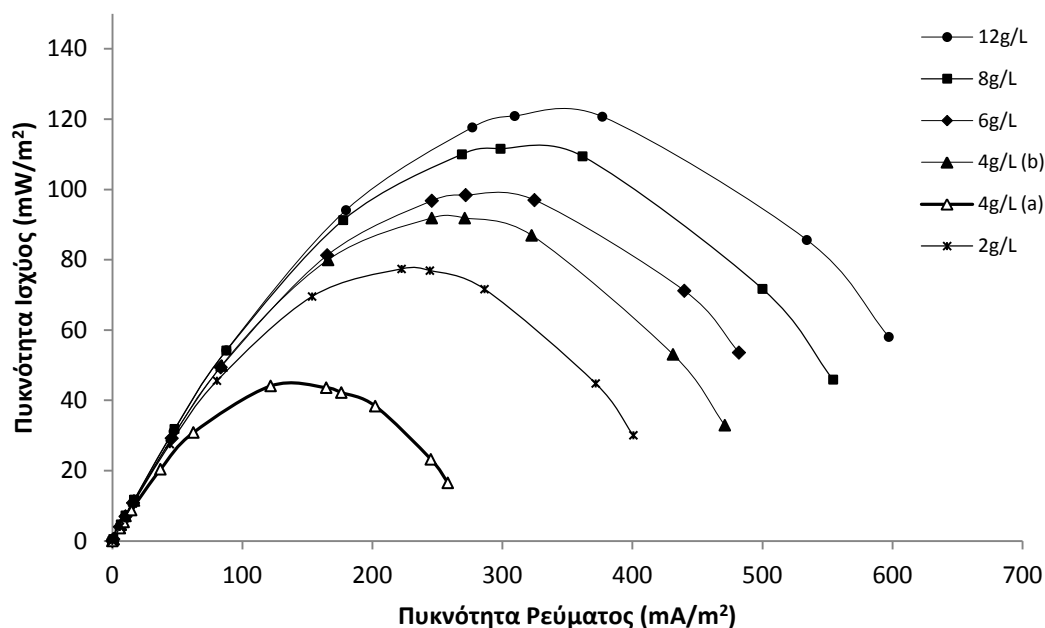
Η απομάκρυνση του ΧΑΟ διατηρήθηκε σχεδόν σταθερή (περίπου 80%) για τους κύκλους με συγκεντρώσεις  $K_3Fe(CN)_6$  2 g/L και 4 g/L. Η τιμή της απομάκρυνσης ΧΑΟ για τον κύκλο λειτουργίας με συγκέντρωση  $K_3Fe(CN)_6$  6 g/L μειώθηκε στο 76.6% ενώ παρατηρήθηκε επιπλέον μείωση για τους κύκλους με συγκεντρώσεις  $K_3Fe(CN)_6$  8 g/L και 12 g/L (απομάκρυνση ΧΑΟ ~73%).

Ο χρόνος επεξεργασίας του υποστρώματος έλαβε μέγιστη τιμή, 213 h, στον κύκλο με συγκέντρωση 6 g/L  $K_3Fe(CN)_6$ , ενώ ο κύκλος με συγκέντρωση 12 g/L διήρκεσε 166 h. Οι κύκλοι στα 2g/L, 4g/L και 8g/L ήταν ακόμα μικρότερης διάρκειας (περίπου 145 h).

Για κάθε κύκλο διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν πειράματα πόλωσης, τα οποία οδήγησαν στην κατασκευή των καμπυλών πόλωσης και των καμπυλών πυκνότητας ισχύος των Γραφημάτων 12-5 και 12-6.



**Γράφημα 12-5:** Καμπύλες πόλωσης για τους έξι κύκλους διαλείποντος έργου του MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_3Fe(CN)_6$  σε συγκεντρώσεις 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L και 12 g/L.



**Γράφημα 12-6:** Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για τους έξι κύκλους διαλείποντος έργου του MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_3Fe(CN)_6$  σε συγκεντρώσεις 2 g/L, 4 g/L, 6 g/L, 8 g/L και 12 g/L..

Η εσωτερική αντίσταση του κελιού ( $R_{in}$ ), όπως υπολογίζεται από την κλίση των καμπυλών πόλωσης, παρουσίασε μείωση με την αύξηση της συγκέντρωσης του εναλλακτικού αποδέκτη. Συγκεκριμένα, μέγιστη εσωτερική αντίσταση, 1.12 k $\Omega$ , υπολογίστηκε στον κύκλο με συγκέντρωση 2 g/L  $K_3Fe(CN)_6$  και μειώθηκε σταδιακά στα 1.01 k $\Omega$ , 0.91 k $\Omega$  και 0.85 k $\Omega$  για τους κύκλους με συγκεντρώσεις 4 g/L, 6 g/L και 8 g/L αντίστοιχα. Στον κύκλο με συγκέντρωση 12 g/L σημειώθηκε η χαμηλότερη εσωτερική αντίσταση ίση με 0.75 k $\Omega$ .

Εκτός από την εσωτερική αντίσταση, οι καμπύλες πόλωσης επιτρέπουν και τον προσδιορισμό του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) για τον εκάστοτε κύκλο. Παρατηρείται ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης του  $K_3Fe(CN)_6$  δεν επηρέασε την παράμετρο αυτή, η οποία παράμεινε σταθερή περί τα 0.70 V στους κύκλους που πραγματοποιήθηκαν.

Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ( $P_{max}$ ), που υπολογίζεται από την καμπύλη πυκνότητας ισχύος κάθε κύκλου, παρουσίασε αύξηση με την αύξηση της συγκέντρωσης  $K_3Fe(CN)_6$ . Στον κύκλο με συγκέντρωση 2 g/L η μέγιστη πυκνότητα ισχύος του κελιού βρέθηκε ίση με 77.4 mW/m<sup>2</sup> και κατόπιν έλαβε τις τιμές 91.9 mW/m<sup>2</sup>, 98.4 mW/m<sup>2</sup> και 111.6 mW/m<sup>2</sup> για τους κύκλους με

αντίστοιχες συγκεντρώσεις 4 g/L, 6 g/L και 8 g/L. Ο κύκλος στα 12 g/L σημείωσε τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος με τιμή 120.9 mW/m<sup>2</sup>.

Ο Πίνακας 12-2 περιλαμβάνει τις παραμέτρους που χαρακτηρίζουν το MKK δύο θαλάμων όπως αυτές διαμορφώθηκαν κατά τη λειτουργία του με αποδέκτη ηλεκτρονίων το K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.

**Πίνακας 12-2:** Παράμετροι χαρακτηρισμού του MKK δύο θαλάμων για τους έξι κύκλους διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>.

| Συγκέντρωση K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>                  | 2 g/L | 4 g/L <sup>(a)</sup> | 4 g/L <sup>(b)</sup> | 6 g/L | 8 g/L | 12 g/L |
|---|-------|----------------------|----------------------|-------|-------|--------|
| Αρχικό ΧΑΟ (g/L)  | 0.579 | 0.544                | 0.656                | 0.540 | 0.513 | 0.535  |
| Μέγιστο δυναμικό, U <sub>max</sub> (V)                          | 0.131 | 0.150                | 0.126                | 0.198 | 0.144 | 0.175  |
| Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, ε <sub>cb</sub> (%)                 | 19.8  | 22.7                 | 17.0                 | 54.2  | 49.5  | 37.0   |
| Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)   | 80.5  | 65.6                 | 79.4                 | 73.3  | 72.7  | 73.6   |
| Χρόνος επεξεργασίας (h)   | 145   | 114                  | 146                  | 213   | 143   | 166    |
| Εσωτερική αντίσταση, R <sub>in</sub> (kΩ)                       | 1.12  | 1.64                 | 1.01                 | 0.91  | 0.85  | 0.75   |
| Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, OCV (V)                           | 0.701 | 0.652                | 0.726                | 0.705 | 0.736 | 0.721  |
| Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, P <sub>max</sub> (mW/m <sup>2</sup> ) | 77.4  | 43.6                 | 91.9                 | 98.4  | 111.6 | 120.9  |

Συμπεράσματα από τη λειτουργία του MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>

Αν και η καλή γραμμική προσέγγιση των καμπυλών πόλωσης του Γραφήματος 12-5 υποδηλώνει τον κυρίαρχο ρόλο των ωμικών απωλειών στη λειτουργία του MKK δύο θαλάμων, τα παραπάνω αποτελέσματα ενισχύουν τη σημασία των απωλειών ενεργοποίησης της καθόδου. Η αύξηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος μπορεί να συσχετιστεί με τη βελτίωση των κινητικών της καθόδου με την αύξηση της συγκέντρωσης του εναλλακτικού αποδέκτη

ηλεκτρονίων ενώ η μείωση της εσωτερικής αντίστασης του κελιού σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις του  $K_3Fe(CN)_6$  (6 έως 12 g/L) μπορεί να αποδοθεί σε αντίστοιχη μείωση της υπέρτασης ενεργοποίησης της καθόδου.

Οι *Pandit et al. (2011)*, οι οποίοι μελέτησαν το  $K_3Fe(CN)_6$  ως αποδέκτη ηλεκτρονίων ενός MKK δύο θαλάμων, ανέφεραν αύξηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος με την αύξηση της συγκέντρωσης του αποδέκτη ηλεκτρονίων (13.53 mW/m<sup>2</sup>, 25.14 mW/m<sup>2</sup>, 42.00 mW/m<sup>2</sup> και 45.9 mW/m<sup>2</sup> στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις 1, 2, 4 και 6 g/L). Οι τιμές αυτές, αν και είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες της παρούσας μελέτης, συνάδουν με τα παραπάνω αποτελέσματα. Επιπλέον, η ίδια ομάδα ανέφερε μείωση της εσωτερικής αντίστασης κατά 0.27 kΩ με αύξηση της συγκέντρωσης του  $K_3Fe(CN)_6$  από 1 g/L σε 2 g/L. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με την παρούσα μελέτη, αφού η μείωση της εσωτερικής αντίστασης του MKK δύο θαλάμων με την αύξηση της συγκέντρωσης του αποδέκτη ηλεκτρονίων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους.

Παρά το γεγονός ότι το οξυγόνο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το  $K_3Fe(CN)_6$ , η απόδοση του MKK δύο θαλάμων είναι υψηλότερη κατά τη λειτουργία του με  $K_3Fe(CN)_6$  ως αποδέκτη ηλεκτρονίων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη σχετικά χαμηλή διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό, η οποία επιβάλλει και τη χρήση καταλύτη στο καθοδικό ηλεκτρόδιο. Αντιθέτως, το  $K_3Fe(CN)_6$  έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό με αποτέλεσμα τη βελτίωση της κινητικής της καθοδικής αντίδρασης και συνεπώς, τη μεγαλύτερη παραγωγή ισχύος (*Pandit et al. 2011, Wei et al. 2012*).

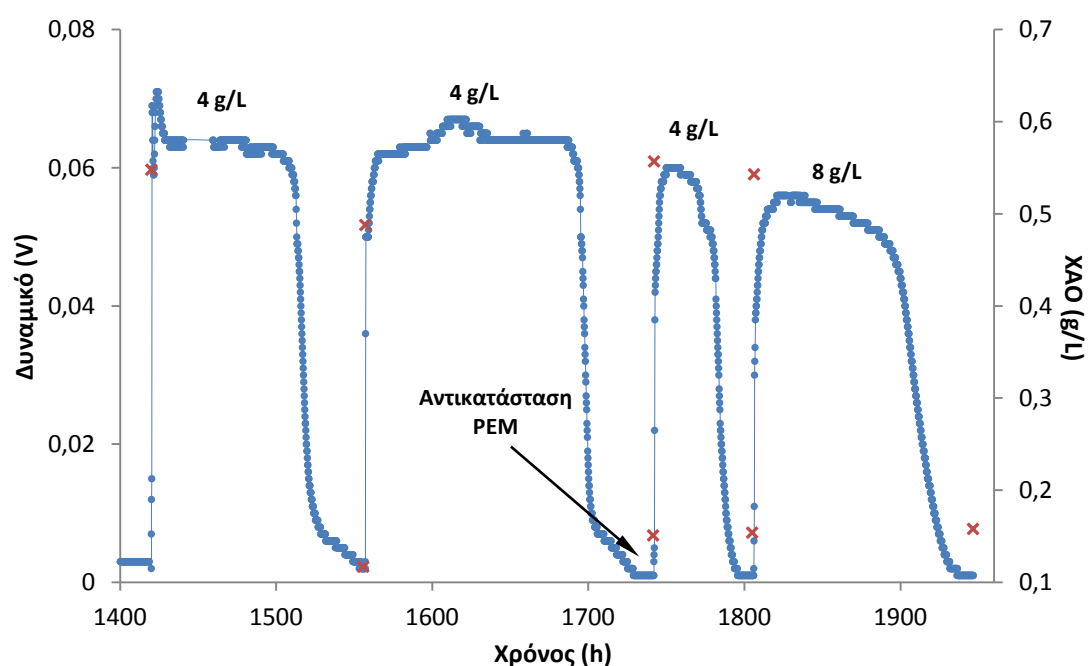
### **12.3. Χρήση $K_2Cr_2O_7$ ως εναλλακτικού αποδέκτη ηλεκτρονίων**

Μετά το πέρας των κύκλων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_3Fe(CN)_6$  πραγματοποιήθηκαν τέσσερις κύκλοι διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το διχρωμικό κάλιο ( $K_2Cr_2O_7$ ). Στους τρεις πρώτους από αυτούς, η συγκέντρωση του  $K_2Cr_2O_7$  ήταν 4 g/L ενώ στον τέταρτο ήταν 8 g/L. Το γεγονός ότι το  $K_2Cr_2O_7$  είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το  $K_3Fe(CN)_6$  ενώ έχει μικρότερο μοριακό βάρος ( $M_{K_2Cr_2O_7} = 294$  g/mol,  $M_{K_3Fe(CN)_6} = 329$  g/mol) ανεμένετο να οδηγήσει σε αύξηση του δυναμικού για όμοιες συγκεντρώσεις των δύο αποδεκτών. Το σχετικά χαμηλό δυναμικό που απέδωσε ο πρώτος κύκλος με συγκέντρωση  $K_2Cr_2O_7$  4 g/L επέβαλε την πραγματοποίησή του άλλες δύο



φορές για επιβεβαίωση της επαναληψιμότητάς του. Επίσης, πριν από τον τρίτο κύκλο έγινε αντικατάσταση της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) ώστε να εξεταστεί η πιθανότητα αλλοίωσής της.

Στο Γράφημα 12-7 παρουσιάζεται η εξάρτηση του δυναμικού σε σχέση με το χρόνο για τους τέσσερις κύκλους διαλείποντος έργου με συγκεντρώσεις  $K_2Cr_2O_7$  4 g/L και 8 g/L, ενώ δίνεται και η τιμή του ΧΑΟ στο διάλυμα της ανόδου, στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου.



**Γράφημα 12-7:** Η απόδοση δυναμικού του ΜΚΚ δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους τέσσερις κύκλους διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_2Cr_2O_7$  σε συγκεντρώσεις 4 g/L και 8 g/L. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου.

Παρατηρείται ότι το μέγιστο δυναμικό ( $U_{max}$ ) παρουσίασε σταδιακή πτώση κατά τους τρεις κύκλους με συγκέντρωση 4 g/L  $K_2Cr_2O_7$  ξεκινώντας από τα 0.071 V και φτάνοντας στα 0.067 V και 0.060 V για το δεύτερο και τον τρίτο κύκλο, αντίστοιχα. Η πτώση του μέγιστου δυναμικού συνεχίστηκε και στον κύκλο με συγκέντρωση 8 g/L, όπου έφτασε τα 0.056 V.

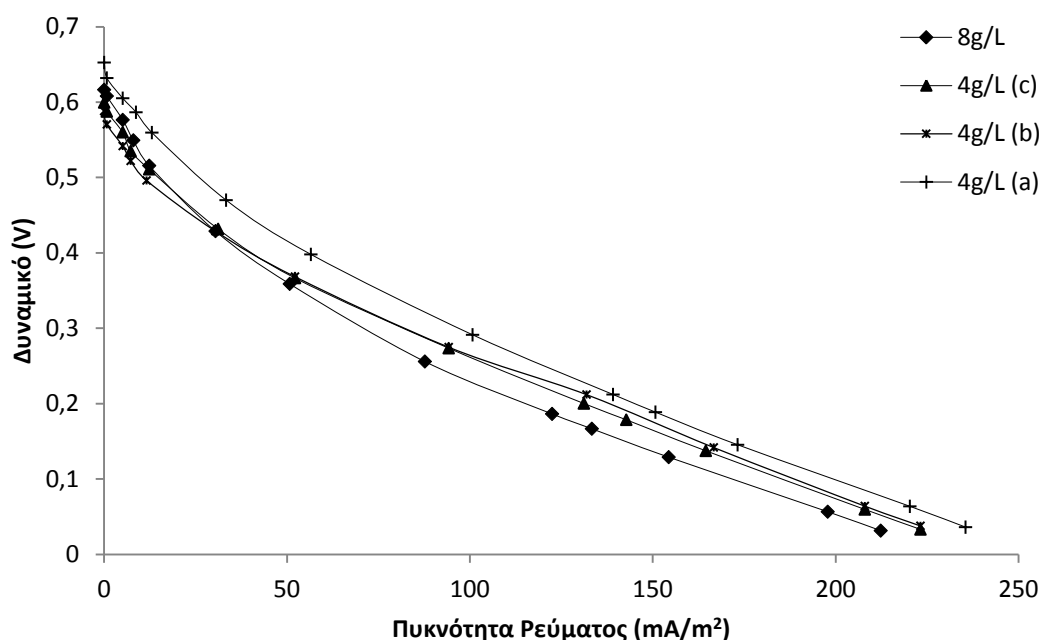
Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$ ) έλαβε μέγιστη τιμή, 32.2%, στο δεύτερο κύκλο με συγκέντρωση 4 g/L  $K_2Cr_2O_7$  ενώ στον πρώτο και τρίτο κύκλο ίδιας συγκέντρωσης έλαβε τιμές 17.6% και 6.8% αντίστοιχα. Ο κύκλος στα 8 g/L  $K_2Cr_2O_7$  σημείωσε απόδοση ηλεκτρικού φορτίου 17.2%.

Η μέγιστη απομάκρυνση ΧΑΟ, 78.6%, παρατηρήθηκε κατά τον πρώτο κύκλο με συγκέντρωση 4 g/L  $K_2Cr_2O_7$  ενώ κατά το δεύτερο και τρίτο κύκλο με

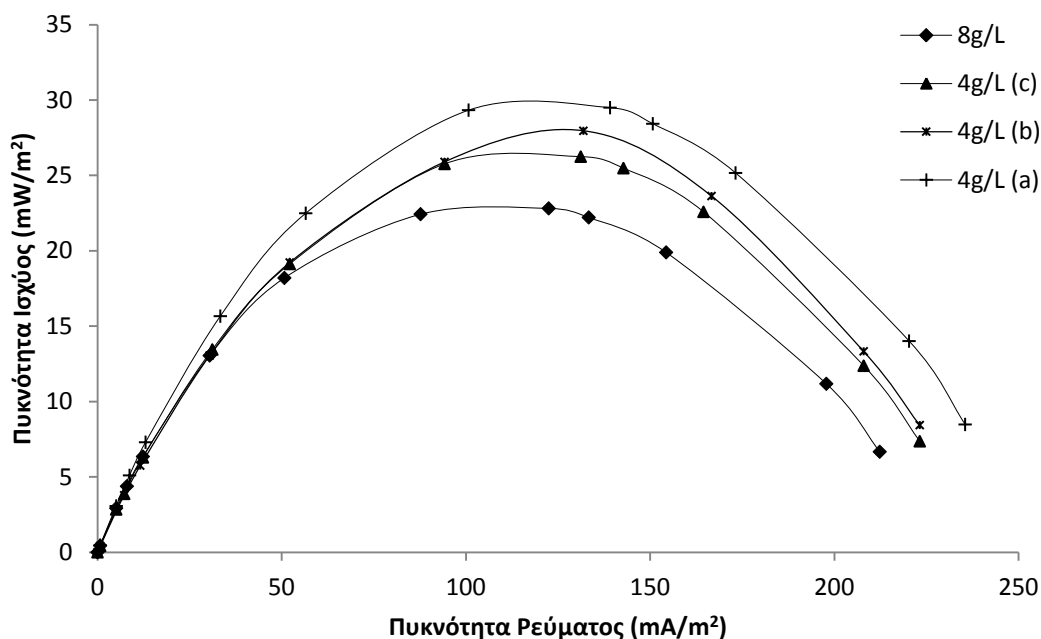
ίδια συγκέντρωση κινήθηκε σε χαμηλότερα επίπεδα, 69.1% και 75.0% αντίστοιχα. Στον κύκλο με 8 g/L  $K_2Cr_2O_7$  η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου έλαβε ενδιάμεση τιμή, 70.9%.

Ο χρόνος επεξεργασίας διαφοροποιήθηκε σημαντικά μεταξύ των τριών κύκλων με συγκέντρωση 4 g/L  $K_2Cr_2O_7$ . Έτσι, στον πρώτο και δεύτερο κύκλο, η επεξεργασία του υποστρώματος διήρκεσε 137 h και 185 h, αντίστοιχα, ενώ στον τρίτο κύκλο διήρκεσε μόλις 64 h. Ο χρόνος επεξεργασίας του υποστρώματος στον κύκλο με συγκέντρωση 8 g/L  $K_2Cr_2O_7$  ήταν 141 h.

Τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν για τους παραπάνω κύκλους, οδήγησαν στην κατασκευή των καμπυλών πόλωσης και πυκνότητας ισχύος των Γραφημάτων 12-8 και 12-9.



**Γράφημα 12-8:** Καμπύλες πόλωσης για τους τέσσερις κύκλους διαλείποντος έργου του MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_2Cr_2O_7$  σε συγκεντρώσεις 4 g/L και 8 g/L.



**Γράφημα 12-9:** Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για τους τέσσερις κύκλους διαλείποντος έργου του MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_2Cr_2O_7$  σε συγκεντρώσεις 4 g/L και 8 g/L..

Οι καμπύλες πόλωσης του Γραφήματος 12-8 δεν παρουσιάζουν καλή γραμμική προσαρμογή λόγω της εμφάνισης υπέρτασης ενεργοποίησης, συνεπώς ο υπολογισμός της εσωτερικής αντίστασης ( $R_{in}$ ) του κελιού σε κάθε κύκλο έγινε μέσω της κλίσης του γραμμικού τμήματος κάθε καμπύλης. Η εσωτερική αντίσταση του κελιού στους δύο πρώτους κύκλους με συγκέντρωση 4 g/L  $K_2Cr_2O_7$  παρέμεινε πρακτικά σταθερή περί τα 1.52 kΩ ενώ στον τρίτο κύκλο μειώθηκε στα 1.47 kΩ. Στον κύκλο συγκέντρωσης 8 g/L, η εσωτερική αντίσταση μειώθηκε περαιτέρω στα 1.28 kΩ.

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV) παρουσίασε διακύμανση κατά τους τρεις κύκλους με συγκέντρωση 4 g/L  $K_2Cr_2O_7$  αφού στον πρώτο κύκλο έλαβε τιμή 0.653 V, στο δεύτερο 0.588 V και στον τρίτο 0.600 V. Ενδιάμεση τιμή δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, 0.616 V, παρουσίασε ο κύκλος με συγκέντρωση 8 g/L  $K_2Cr_2O_7$ .

Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος κάθε κύκλου παρουσίασε πτωτική τάση αφού στον πρώτο κύκλο με συγκέντρωση 4 g/L  $K_2Cr_2O_7$  βρέθηκε ίση με 29.5 mW/m<sup>2</sup> ενώ στο δεύτερο και στον τρίτο κύκλο ίδιας συγκέντρωσης μειώθηκε στα 28.0 mW/m<sup>2</sup> και 26.2 mW/m<sup>2</sup>, αντίστοιχα. Για συγκέντρωση 8 g/L, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος μειώθηκε ακόμα περισσότερο, φτάνοντας τα 22.8 mW/m<sup>2</sup>.

Ο Πίνακας 12-3 12-3 που ακολουθεί συνοψίζει τις παραμέτρους που χαρακτήρισαν το ΜΚΚ δύο θαλάμων, κατά τη λειτουργία του με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_2Cr_2O_7$ .

**Πίνακας 12-3:** Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους τέσσερις κύκλους διαλείποντος έργου με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_2Cr_2O_7$ .

| Συγκέντρωση $K_2Cr_2O_7$                                 | 4 g/L (a) | 4 g/L (b) | 4 g/L (c) | 8 g/L |
|--|-----------|-----------|-----------|-------|
| Αρχικό ΧΑΟ (g/L)   | 0.548     | 0.488     | 0.557     | 0.543 |
| Μέγιστο δυναμικό, $U_{max}$ (V)                          | 0.071     | 0.067     | 0.060     | 0.056 |
| Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, $\epsilon_{cb}$ (%)          | 17.6      | 32.3      | 6.8       | 17.2  |
| Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)                                      | 78.6      | 69.1      | 75.0      | 70.9  |
| Χρόνος επεξεργασίας (h)                                  | 137       | 185       | 64        | 141   |
| Εσωτερική αντίσταση, $R_{in}$ (k $\Omega$ )              | 1.86      | 1.72      | 1.79      | 1.98  |
| Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, OCV (V)                    | 0.653     | 0.588     | 0.600     | 0.616 |
| Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, $P_{max}$ (mW/m <sup>2</sup> ) | 29.5      | 28.0      | 26.2      | 22.8  |

Συμπεράσματα από τη λειτουργία του ΜΚΚ δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_2Cr_2O_7$

Τα αποτελέσματα της λειτουργίας του ΜΚΚ δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το  $K_2Cr_2O_7$  δεν κρίνονται ικανοποιητικά. Από βιβλιογραφικά δεδομένα προκύπτει ότι η απόδοση λειτουργίας των ΜΚΚ δύο θαλάμων είναι βελτιωμένη όταν χρησιμοποιείται το  $K_2Cr_2O_7$  έναντι του  $K_3Fe(CN)_6$  ή του οξυγόνου ως αποδέκτης ηλεκτρονίων (*Pandit et al. 2011*), γεγονός που δε συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

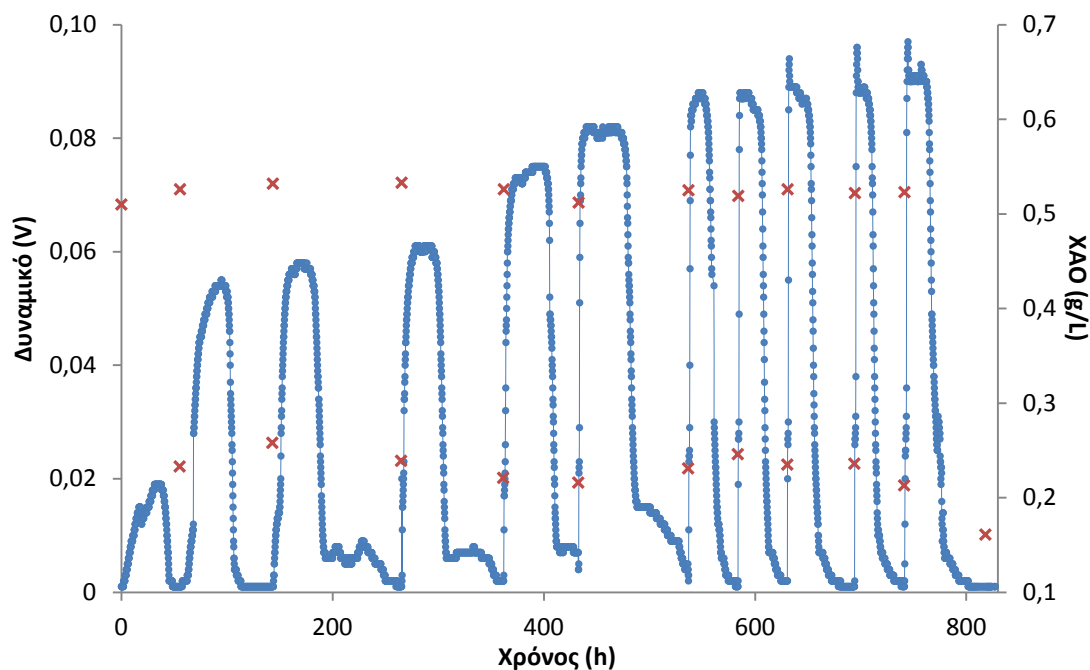
Προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι οι χαμηλές αποδόσεις δεν οφείλονταν σε αλλοίωση της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων, έγινε αντικατάσταση αυτής

με νέα, όμοιά της, πριν από τον τρίτο κύκλο λειτουργίας με  $K_2Cr_2O_7$  ως αποδέκτη ηλεκτρονίων σε συγκέντρωση 4 g/L. Πιθανή καταστροφή της μεμβράνης θα μπορούσε να οδηγήσει σε διάχυση ανιόντων από την κάθοδο στην άνοδο με αποτέλεσμα είτε την ανταγωνιστική κατανάλωση ηλεκτρονίων είτε την επιβλαβή δράση στο βιοφίλμ. Το γεγονός ότι η αντικατάσταση της μεμβράνης δεν είχε σημαντική επίδραση στη λειτουργία του ΜΚΚ, σε συνδυασμό με την οπτική παρατήρηση σκουρόχρωμων κηλίδων στην επιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου, ενισχύει την υπόθεση ότι το καθοδικό ηλεκτρόδιο αλλοιώθηκε από τη μακροχρόνια χρήση του. Εντούτοις, η υπόθεση αυτή δεν επιβεβαιώθηκε πειραματικά και προτείνεται μελλοντική εργασία για τη διερεύνηση των αιτίων της μειωμένης απόδοσης του κελιού.

## **13. Β' Περίοδος Λειτουργίας του ΜΚΚ δύο θαλάμων**

### **13.1. Εγκλιματισμός**

Το δυναμικό του κελιού συναρτήσει του χρόνου για τους έντεκα κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, καθώς και το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου, παρουσιάζονται στο Γράφημα 13-1 που ακολουθεί.



**Γράφημα 13-1:** Η απόδοση δυναμικού του ΜΚΚ δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στη αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου.

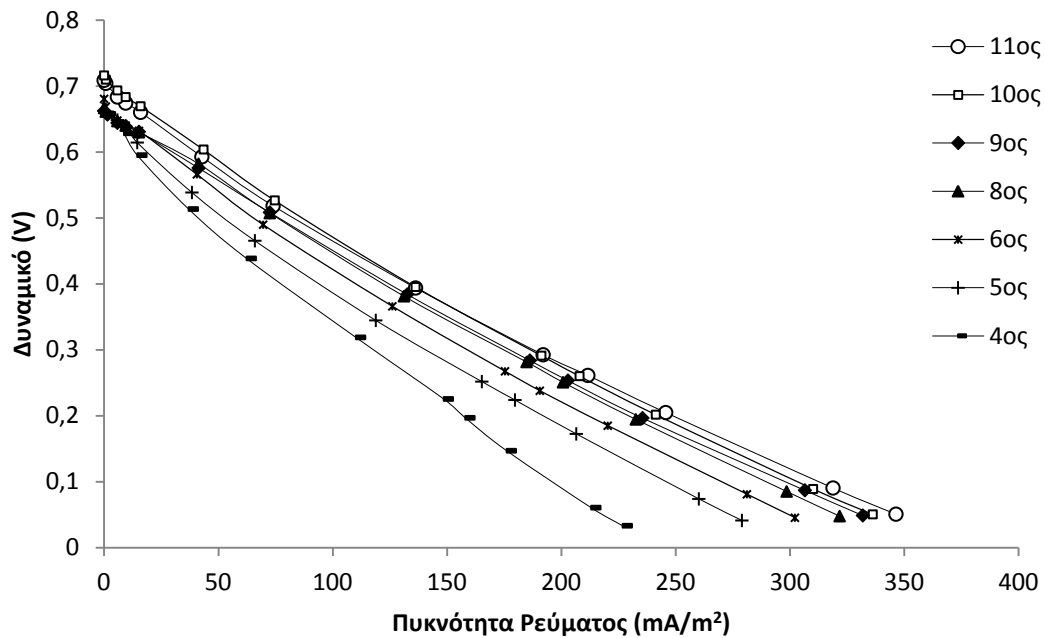
Παρατηρείται ότι το μέγιστο δυναμικό ( $U_{max}$ ) παρουσίασε σταδιακή αύξηση μέχρι τον έκτο κύκλο και σταθεροποιήθηκε περίπου στα 0.090 V από τον έβδομο μέχρι τον ενδέκατο. Οι τιμές που έλαβε στους προηγούμενους κύκλους ήταν 0.019 V για τον πρώτο, 0.055 V για τον δεύτερο, 0.058 V για τον τρίτο, 0.061 V για τον τέταρτο, 0.075 V για τον πέμπτο και 0.082 V για τον έκτο κύκλο εγκλιματισμού.

Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$ ) παρουσίασε, σε γενικές γραμμές, αύξηση μέχρι τον έκτο κύκλο εγκλιματισμού, όπου έλαβε τιμή 19.2%, ενώ από τον έβδομο έως τον ενδέκατο κύκλο σταθεροποιήθηκε κοντά στο 8%. Οι τιμές της για τον πρώτο, δεύτερο, τρίτο, τέταρτο και πέμπτο κύκλο ήταν αντίστοιχα 2.5%, 8.4%, 10.1%, 9.3% και 13.1%.

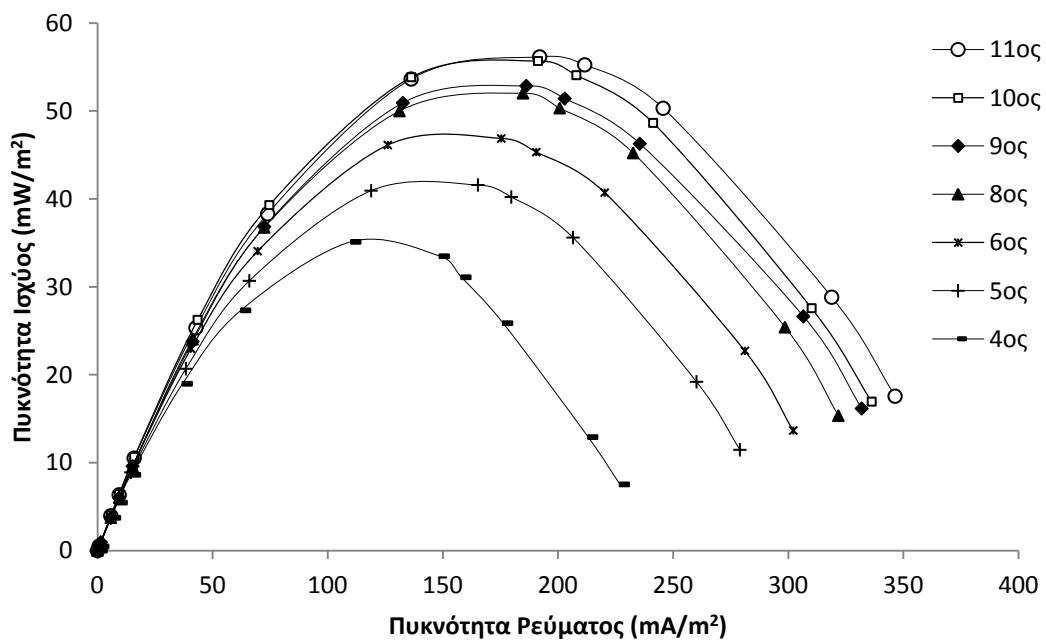
Η απομάκρυνση του ΧΑΟ διατηρήθηκε σταθερή στην περιοχή 51-59% σε όλη τη φάση εγκλιματισμού των βακτηρίων. Εξάιρεση αποτέλεσε ο ενδέκατος κύκλος που σημείωσε απομάκρυνση ΧΑΟ 69.2%, περίπου 20% μεγαλύτερη από τους κύκλους που προηγήθηκαν.

Ο χρόνος επεξεργασίας του υποστρώματος παρουσίασε διακύμανση κατά τους έξι πρώτους κύκλους εγκλιματισμού οι οποίοι διήρκεσαν από 55 h έως 121 h. Από τον έβδομο κύκλο και μετά, όμως, ο χρόνος επεξεργασίας σταθεροποιήθηκε στις 50 h περίπου.

Τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν από τον τέταρτο έως τον ενδέκατο κύκλο εγκλιματισμού, πλην του εβδόμου, οδήγησαν στην κατασκευή των καμπυλών πόλωσης και των καμπυλών πυκνότητας ισχύος των Γραφημάτων 13-2 και 13-3 αντίστοιχα.



**Γράφημα 13-2:** Καμπύλες πόλωσης για τον τέταρτο έως έκτο και όγδοο έως ενδέκατο κύκλο εγκλιματισμού των βακτηριών στο ανοδικό ηλεκτρόδιο του MKK δύο θαλάμων.



**Γράφημα 13-3:** Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για τον τέταρτο έως έκτο και όγδοο έως ενδέκατο κύκλο εγκλιματισμού των βακτηριών στο ανοδικό ηλεκτρόδιο του MKK δύο θαλάμων.

Παρατηρείται ότι η εσωτερική αντίσταση ( $R_{in}$ ) του κελιού παρουσίασε μείωση με την αύξηση του αριθμού των κύκλων εγκλιματισμού αφού στον τέταρτο κύκλο ήταν 2.01 k $\Omega$  ενώ στον πέμπτο και έκτο ήταν ίση με 1.64 k $\Omega$  και 1.53 k $\Omega$ , αντίστοιχα. Από τον όγδοο κύκλο και μετά, σταθεροποιήθηκε κοντά στα 1.41 k $\Omega$ .

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV) παρουσίασε σχετική σταθερότητα αφού από τον τέταρτο έως και τον ένατο κύκλο ήταν περί τα 0.66 V. Ωστόσο, στον δέκατο και ενδέκατο κύκλο αυξήθηκε ελαφρώς, φτάνοντας τα 0.71 V.

Από τις καμπύλες πυκνότητας ισχύος του Γραφήματος 13-2 παρατηρείται ότι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ( $P_{max}$ ) παρουσίασε αύξηση με την πρόοδο των εγκλιματισμών. Συγκεκριμένα, κατά τον τέταρτο κύκλο εγκλιματισμού η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν 35.1 mW/m<sup>2</sup> ενώ στους επόμενους έλαβε τις τιμές 41.6 mW/m<sup>2</sup> (5<sup>ος</sup>), 46.9 mW/m<sup>2</sup> (6<sup>ος</sup>), 52.0 mW/m<sup>2</sup> (8<sup>ος</sup>), 52.9 mW/m<sup>2</sup> (9<sup>ος</sup>) και 55.7 mW/m<sup>2</sup> (10<sup>ος</sup>). Ο ενδέκατος κύκλος παρουσίασε μέγιστη πυκνότητα ισχύος ίση με 56.2 mW/m<sup>2</sup>, η οποία ήταν και η μεγαλύτερη της περιόδου εγκλιματισμού.

Ο Πίνακας 13-1 που ακολουθεί περιλαμβάνει τις παραμέτρους που χαρακτηρίζουν το ΜΚΚ δύο θαλάμων, όπως διαμορφώθηκαν κατά την περίοδο του εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.



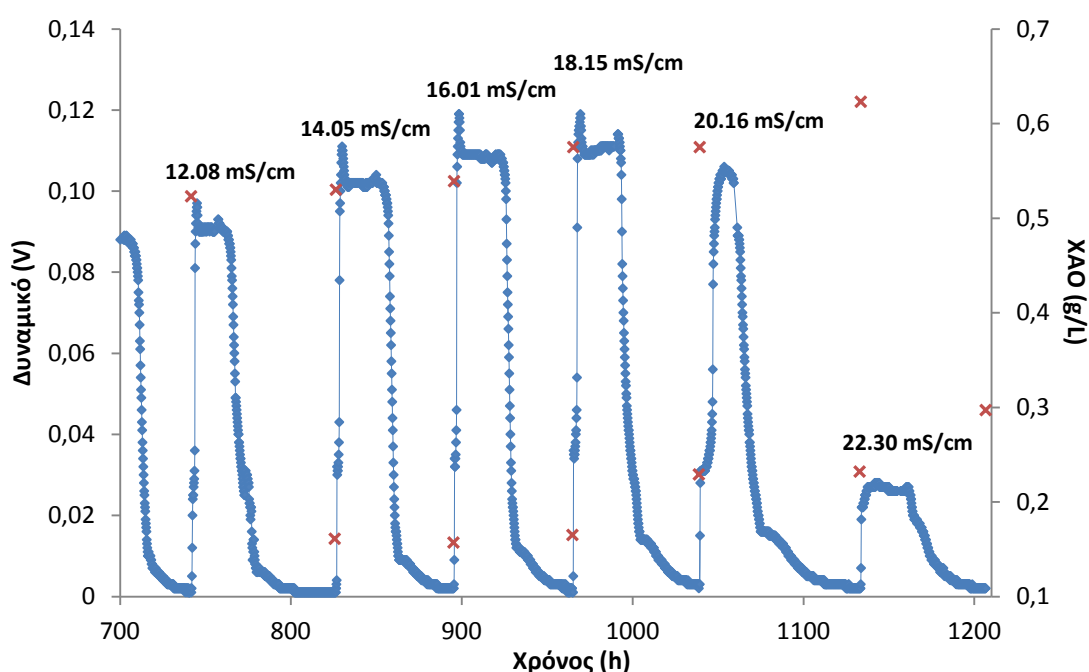
**Πίνακας 13-1** Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους έντεκα κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.

| Κύκλοι Εγκλιματισμού                                     | 1 <sup>ος</sup> | 2 <sup>ος</sup> | 3 <sup>ος</sup> | 4 <sup>ος</sup> | 5 <sup>ος</sup> | 6 <sup>ος</sup> |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Αρχικό ΧΑΟ (g/L)   | 0.510           | 0.526           | 0.532           | 0.533           | 0.526           | 0.512           |
| Μέγιστο δυναμικό, $U_{max}$ (V)                          | 0.019           | 0.055           | 0.058           | 0.061           | 0.075           | 0.082           |
| Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, $\epsilon_{cb}$ (%)          | 2.5             | 8.4             | 10.1            | 9.3             | 13.1            | 19.2            |
| Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)                                      | 54.3            | 51.0            | 55.1            | 58.5            | 58.9            | 54.9            |
| Χρόνος επεξεργασίας (h)                                  | 55              | 87              | 121             | 96              | 80              | 105             |
| Εσωτερική αντίσταση, $R_{in}$ (k $\Omega$ )              | -               | -               | -               | 2.01            | 1.64            | 1.53            |
| Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, OCV (V)                    | -               | -               | -               | 0.658           | 0.662           | 0.680           |
| Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, $P_{max}$ (mW/m <sup>2</sup> ) | -               | -               | -               | 35.1            | 41.6            | 46.9            |

| Κύκλοι Εγκλιματισμού (συνέχεια)                          | 7 <sup>ος</sup> | 8 <sup>ος</sup> | 9 <sup>ος</sup> | 10 <sup>ος</sup> | 11 <sup>ος</sup> |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| Αρχικό ΧΑΟ (g/L)   | 0.525           | 0.519           | 0.526           | 0.522            | 0.523            |
| Μέγιστο δυναμικό, $U_{max}$ (V)                          | 0.088           | 0.088           | 0.089           | 0.089            | 0.091            |
| Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, $\epsilon_{cb}$ (%)          | 8.2             | 8.4             | 8.5             | 5.8              | 7.9              |
| Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)                                      | 53.1            | 54.7            | 55.1            | 59.2             | 69.2             |
| Χρόνος επεξεργασίας (h)                                  | 45              | 47              | 55              | 48               | 70               |
| Εσωτερική αντίσταση, $R_{in}$ (k $\Omega$ )              | -               | 1.41            | 1.37            | 1.46             | 1.40             |
| Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, OCV (V)                    | -               | 0.667           | 0.662           | 0.716            | 0.709            |
| Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, $P_{max}$ (mW/m <sup>2</sup> ) | -               | 52.0            | 52.9            | 55.7             | 56.2             |

## 13.2. Επίδραση της αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος

Μετά την ολοκλήρωση του εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, πραγματοποιήθηκαν πέντε κύκλοι διαλείποντος έργου, κατά τους οποίους αυξανόταν διαδοχικά η αγωγιμότητα του διαλύματος της ανόδου με προσθήκη KCl. Ο ενδέκατος και τελευταίος κύκλος εγκλιματισμού αποτέλεσε τη βάση σύγκρισης, αφού η αγωγιμότητα της ανόδου κατά τον κύκλο αυτόν (12.08 mS/cm) ήταν η χαμηλότερη δυνατή. Στο Γράφημα 13-4 παρουσιάζεται η εξάρτηση του δυναμικού του κελιού συναρτήσει του χρόνου κατά τους έξι κύκλους αυξανόμενης αγωγιμότητας ενώ σημειώνεται και το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου.



**Γράφημα 13-4:** Η απόδοση δυναμικού του MKK δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους έξι κύκλους αυξανόμενης αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου.

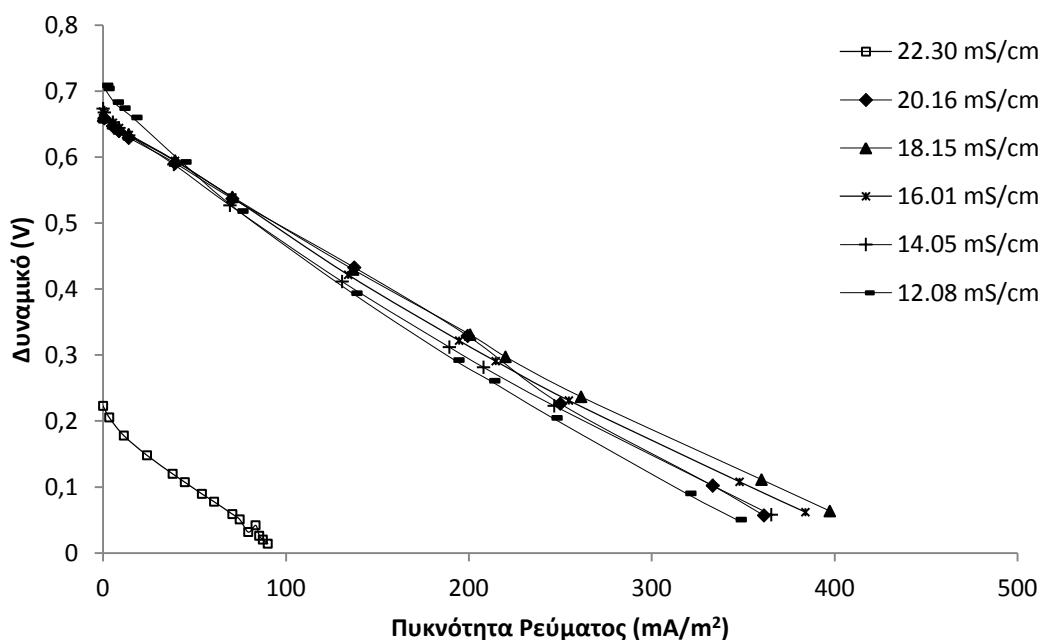
Παρατηρείται ότι το μέγιστο δυναμικό ( $U_{max}$ ) του κύκλου με αγωγιμότητα 18.15 mS/cm ήταν το υψηλότερο που σημειώθηκε, ίσο με 0.111 V. Οι κύκλοι με διαδοχική αύξηση της αγωγιμότητας της ανόδου στα 12.08 mS/cm, 14.05 mS/cm και 16.01 mS/cm σημείωσαν μέγιστο δυναμικό 0.087 V, 0.102 V και 0.109 V, αντίστοιχα, ενώ οι κύκλοι με αγωγιμότητες 20.16 mS/cm και 22.30 mS/cm σημείωσαν μέγιστο δυναμικό 0.106 V και 0.028 V, αντίστοιχα.

Παράλληλα με το μέγιστο δυναμικό, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$ ) μεγιστοποιήθηκε στον κύκλο με αγωγιμότητα ανόδου 18.15 mS/cm, λαμβάνοντας τιμή 12.6%. Οι κύκλοι με αγωγιμότητες ανόδου 12.08 mS/cm, 14.05 mS/cm και 16.01 mS/cm παρουσίασαν απόδοση ηλεκτρικού φορτίου 7.9%, 10.8% και 11.6%, αντίστοιχα, ενώ η παράμετρος μειώθηκε στο 9.0% και 3.8% για αντίστοιχη αύξηση της αγωγιμότητας στα 20.16 mS/cm και 22.3 mS/cm.

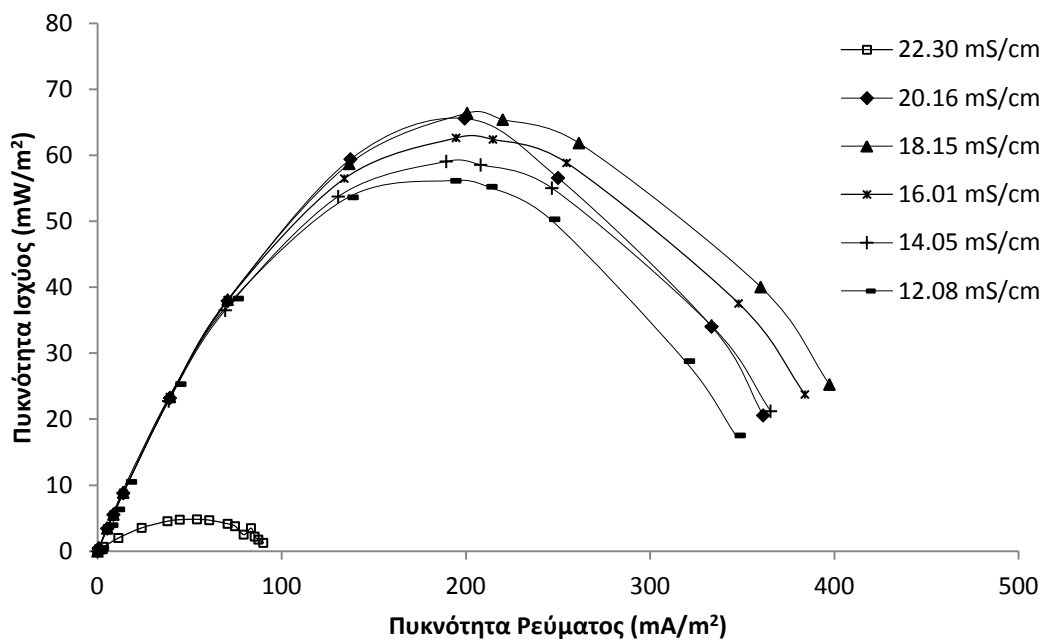
Η απομάκρυνση του ΧΑΟ παρέμεινε σταθερή κοντά στο 70% για τους κύκλους με αγωγιμότητα της ανόδου 12.08 mS/cm, 14.05 mS/cm και 16.01 mS/cm ενώ για αύξηση της αγωγιμότητας στα 18.15 mS/cm, 20.16 mS/cm και 22.30 mS/cm μειώθηκε σταδιακά στο 60.2%, 59.7% και 52.3%, αντίστοιχα.

Εξαιρουμένου, τέλος, του κύκλου αγωγιμότητας 20.16 mS/cm για τον οποίο ο χρόνος επεξεργασίας του υποστρώματος ήταν 89 h, οι υπόλοιποι κύκλοι παρουσίασαν παραπλήσιους χρόνους επεξεργασίας με εύρος από 68 h έως 76 h.

Από τα δεδομένα των πειραμάτων πόλωσης, που πραγματοποιήθηκαν για τους κύκλους μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας της ανόδου, κατασκευάστηκαν οι καμπύλες πόλωσης και οι καμπύλες πυκνότητας ισχύος των Γραφημάτων 13-5 και 13-6 που ακολουθούν.



**Γράφημα 13-5:** Καμπύλες πόλωσης για τους έξι κύκλους αυξανόμενης αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος του MKK δύο θαλάμων.



**Γράφημα 13-6:** Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για τους έξι κύκλους αυξανόμενης αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος του MKK δύο θαλάμων.

Παρατηρήθηκε ότι η εσωτερική αντίσταση ( $R_{in}$ ) του κελιού είχε πτωτική τάση για αγωγιμότητες έως 18.15 mS/cm, ενώ για μεγαλύτερες αγωγιμότητες ακολούθησε αντίστροφη πορεία. Η μικρότερη εσωτερική αντίσταση σημειώθηκε κατά τον κύκλο με αγωγιμότητα της ανόδου 18.15 mS/cm και ήταν 1.02 k $\Omega$ . Κατά τους κύκλους με αγωγιμότητες 12.08 mS/cm, 14.05 mS/cm, 16.01 mS/cm, 20.16 mS/cm και 22.30 mS/cm η εσωτερική αντίσταση που υπολογίστηκε ήταν 1.40 k $\Omega$ , 1.14 k $\Omega$ , 1.07 k $\Omega$ , 1.12 k $\Omega$  και 1.43 k $\Omega$ , αντίστοιχα.

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV), στον κύκλο με αγωγιμότητα ανόδου 12.08 mS/cm, βρέθηκε ίσο με 0.71 V ενώ στους κύκλους με αγωγιμότητα από 14.05 mS/cm έως 20.16 mS/cm διατηρήθηκε στα 0.66 V. Στον κύκλο, όμως, με αγωγιμότητα 22.30 mS/cm παρουσίασε πτώση, φτάνοντας τα 0.22 V.

Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ( $P_{max}$ ) κάθε κύκλου αυξήθηκε σταδιακά για αύξηση της αγωγιμότητας της ανόδου έως τα 18.15 mS/cm ενώ για μεγαλύτερες αγωγιμότητες παρουσίασε μείωση. Στον κύκλο με αγωγιμότητα 18.15 mS/cm σημειώθηκε μέγιστη πυκνότητα ισχύος ίση με 66.4 mW/m<sup>2</sup>. Αμέσως χαμηλότερη ήταν εκείνη του κύκλου με αγωγιμότητα 20.16 mS/cm, ίση με 65.6 mW/m<sup>2</sup>. Οι κύκλοι με αγωγιμότητες 12.08 mS/cm, 14.05 mS/cm

και 16.01 mS/cm σημείωσαν μέγιστη πυκνότητα ισχύος 56.2 mW/m<sup>2</sup>, 59.1 mW/m<sup>2</sup> και 62.6 mW/m<sup>2</sup> αντίστοιχα ενώ ο κύκλος με αγωγιμότητα 22.3 mS/cm σημείωσε μέγιστη πυκνότητα ισχύος 4.8 mW/m<sup>2</sup>.

Στον Πίνακα 13-2 που ακολουθεί, περιλαμβάνονται οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το ΜΚΚ δύο θαλάμων, όπως διαμορφώθηκαν κατά τη λειτουργία του υπό συνθήκες αυξημένης αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος.

**Πίνακας 13-2:** Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους έξι κύκλους διαλείποντος έργου με αυξανόμενη αγωγιμότητα του ανοδικού διαλύματος.

| <b>Αγωγιμότητα ανόδου<br/>(mS/cm)</b>                                   | <b>12.08</b> | <b>14.05</b> | <b>16.01</b> | <b>18.15</b> | <b>20.16</b> | <b>22.3</b> |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| <b>Αρχικό ΧΑΟ<br/>(g/L)</b>   | 0.523        | 0.530        | 0.539        | 0.575        | 0.575        | 0.623       |
| <b>Μέγιστο δυναμικό, U<sub>max</sub><br/>(V)</b>                        | 0.087        | 0.102        | 0.109        | 0.111        | 0.106        | 0.028       |
| <b>Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, ε<sub>cb</sub><br/>(%)</b>               | 7.9          | 10.8         | 11.6         | 12.6         | 9.0          | 3.8         |
| <b>Απομάκρυνση ΧΑΟ<br/>(%)</b>  | 69.2         | 70.4         | 69.4         | 60.2         | 59.7         | 52.3        |
| <b>Χρόνος επεξεργασίας<br/>(h)</b>                                      | 70           | 69           | 70           | 74           | 89           | 76          |
| <b>Εσωτερική αντίσταση, R<sub>in</sub><br/>(kΩ)</b>                     | 1.40         | 1.14         | 1.07         | 1.02         | 1.12         | 1.43        |
| <b>Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, OCV<br/>(V)</b>                        | 0.713        | 0.660        | 0.662        | 0.663        | 0.664        | 0.224       |
| <b>Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, P<sub>max</sub><br/>(mW/m<sup>2</sup>)</b> | 56.2         | 59.1         | 62.6         | 66.4         | 65.6         | 4.8         |

### Συμπεράσματα από τη λειτουργία του ΜΚΚ δύο θαλάμων σε συνθήκες αυξανόμενης αγωγιμότητας

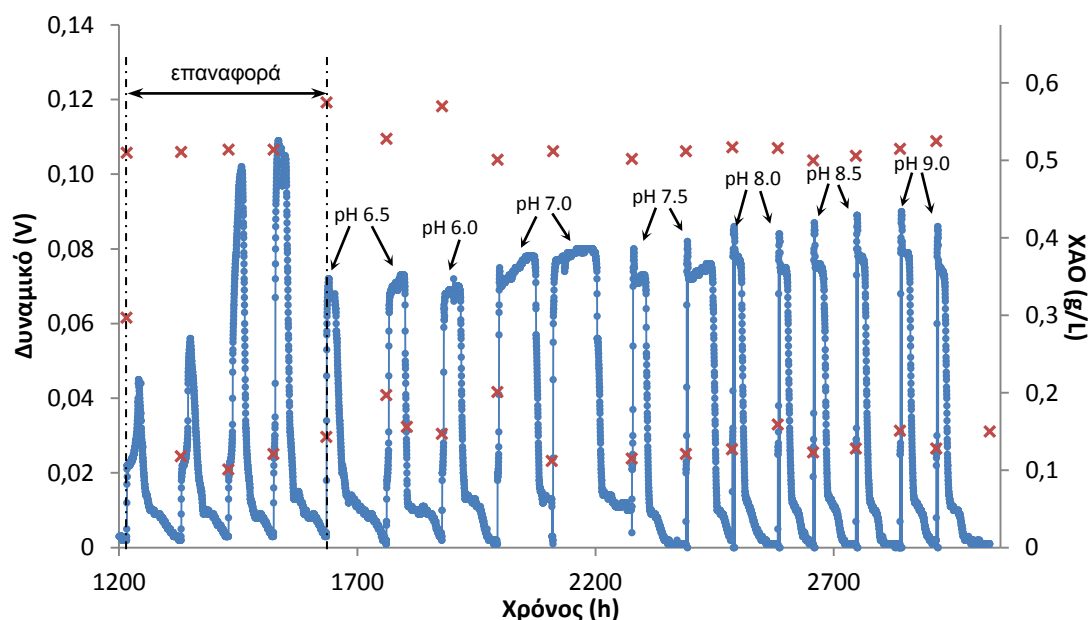
Οι σχετικά χαμηλές αποδόσεις ηλεκτρικού φορτίου σε συνδυασμό με τις υψηλές τιμές απομάκρυνσης ΧΑΟ υποδεικνύουν την ύπαρξη μεθανογόνων ή άλλων μη ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων στον ανοδικό θάλαμο, τα οποία δρουν ανταγωνιστικά προς τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια στην κατανάλωση του υποστρώματος (He et al. 2005).

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τους κύκλους αυξημένης αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος, καθίσταται σαφής η θετική επίδραση της αύξησης της ιοντικής ισχύος στην απόδοση του ΜΚΚ για αγωγιμότητες έως

18.15 mS/cm. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά (*Liu et al. 2005, Nam et al. 2010*). Η περαιτέρω αύξηση της αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος είχε ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση της απόδοσης του κελιού, γεγονός που αποτέλεσε ένδειξη της επιβλαβούς επίδρασης των υψηλών συγκεντρώσεων KCl στο βιοφίλμ της ανόδου. Η επίδραση αυτή ενδεχομένως οφείλεται σε αφυδάτωση των ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων (*Lefebvre et al. 2012*).

### 13.3. Επίδραση του pH της ανόδου

Τα πειράματα αυξανόμενης αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος ακολουθήθηκαν από τέσσερις κύκλους επαναφοράς του κελιού και από δεκατρείς κύκλους διαλείποντος έργου κατά τους οποίους το pH της ανόδου ρυθμίστηκε διαδοχικά σε τιμές με εύρος από 6.0 έως 9.0. Με εξαίρεση τον κύκλο για pH 6.0, όλοι οι υπόλοιποι κύκλοι πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν προς έλεγχο της επαναληψιμότητάς τους. Στο Γράφημα 13-7 παρουσιάζεται η εξάρτηση του δυναμικού συναρτήσει του χρόνου κατά τους κύκλους επαναφοράς και μεταβαλλόμενου pH, καθώς και η τιμή του ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου.



**Γράφημα 13-7:** Η απόδοση δυναμικού του ΜΚΚ δύο θαλάμων (εξωτερική αντίσταση 100Ω) κατά τους τέσσερις κύκλους επαναφοράς και κατά τους δεκατρείς κύκλους με διαδοχική ρύθμιση του pH της ανόδου στο εύρος από 6.0 έως 9.0. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου.

Όπως φαίνεται στο Γράφημα 13-7, η ρύθμιση του pH της ανόδου για εύρος από 6 έως 9, δεν επηρέασε σημαντικά το μέγιστο δυναμικό του κελιού σε κάθε κύκλο, αφού αυτό κινήθηκε στην περιοχή μεταξύ 0.070 V και 0.080 V. Εντούτοις, η μείωση του pH προς την όξινη περιοχή επέφερε μείωση του μέγιστου δυναμικού σε σχέση με το ουδέτερο pH, αφού για pH 6.5 το μέγιστο δυναμικό έφτασε τα 0.073 V ενώ για pH 6.0 έφτασε τα 0.070 V. Παρατηρήθηκε δε, ότι για ουδέτερο pH, το δυναμικό διατηρήθηκε κοντά στη μέγιστη τιμή του (κατά μέσο όρο 0.079 V) για περισσότερο χρόνο σε σχέση με την όξινη και τη βασική περιοχή.

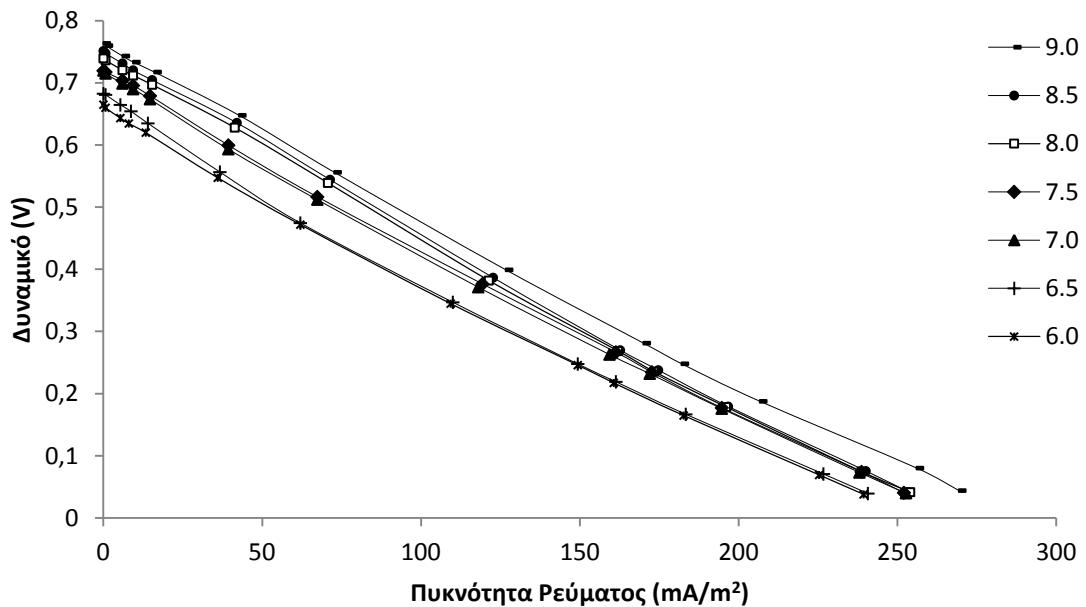
Η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$ ) για ουδέτερο pH της ανόδου ήταν κατά τουλάχιστον 50% μεγαλύτερη σε σχέση με την όξινη και τη βασική περιοχή. Συγκεκριμένα, για τον πρώτο κύκλο με ουδέτερο pH της ανόδου, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου υπολογίστηκε στο 19.5% και για το δεύτερο στο 24.8%, που είναι και η μεγαλύτερη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για τη φάση πειραμάτων με ρυθμιζόμενο pH. Η μείωση του pH προς την όξινη περιοχή οδήγησε σε μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου σε τιμές κοντά στο 10% ενώ η αύξηση του pH από το 7.5 έως το 9.0 επέφερε μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου στην περιοχή του 7%.

Όσον αφορά στην απομάκρυνση του ΧΑΟ, η ρύθμιση του pH στο εύρος από 6 έως 9 δεν επηρέασε σημαντικά την παράμετρο, οι τιμές της οποίας κινήθηκαν από 69.2% έως 77.6%. Εντούτοις, για ουδέτερο pH της ανόδου, η απομάκρυνση του ΧΑΟ παρουσίασε μέγιστο σε σχέση με την όξινη και τη βασική περιοχή. Για την όξινη περιοχή, η μέγιστη απομάκρυνση ΧΑΟ που σημειώθηκε ήταν 72.2% σε pH 6.5 ενώ για τη βασική περιοχή, η μέγιστη απομάκρυνση ΧΑΟ (76.2%) σημειώθηκε για pH 8.0.

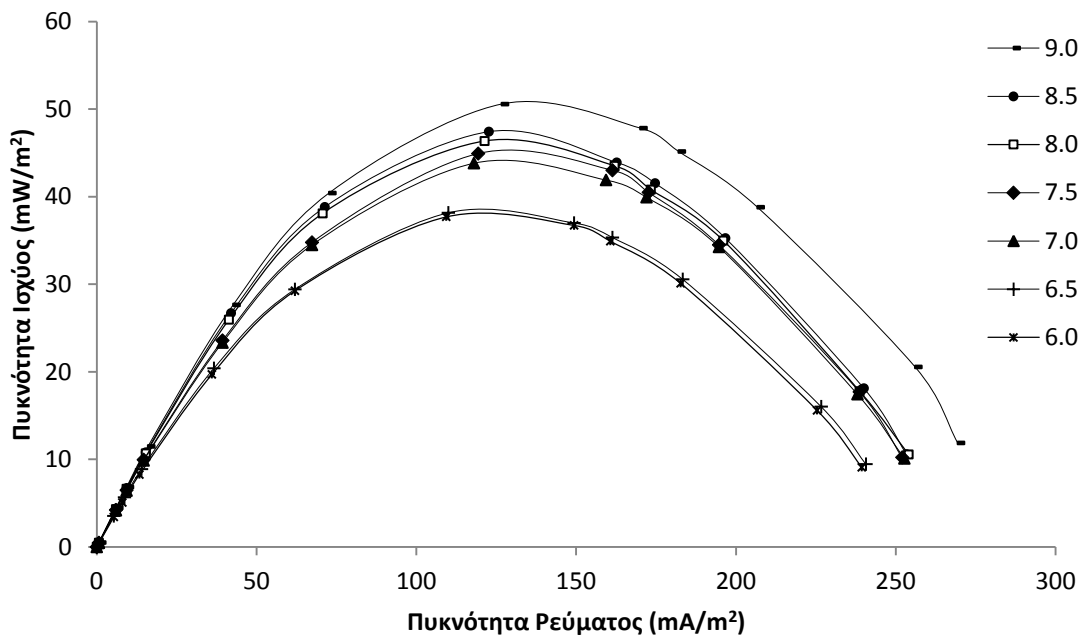
Ο χρόνος επεξεργασίας του υποστρώματος, τέλος, μειώθηκε κατά περίπου 30% με τη μετάβαση προς το βασικό pH και συγκεκριμένα για τιμές μεγαλύτερες του 8. Στην όξινη περιοχή, ο κύκλος για pH 6.0 είχε τη μικρότερη διάρκεια (108 h) ενώ οι κύκλοι για pH 6.5 διήρκεσαν περίπου  $120 \pm 4$  h. Απόκλιση ως προς το χρόνο επεξεργασίας παρουσιάστηκε στους δύο κύκλους ουδέτερου pH, αφού ο πρώτος διήρκεσε 113 h ενώ ο δεύτερος 165 h. Οι κύκλοι για pH 7.5 διήρκεσαν περίπου 104 h ενώ στους κύκλους για τιμές pH μεγαλύτερες του 8.0 ο χρόνος επεξεργασίας ήταν  $80 \pm 4$  h.

Κατά τους κύκλους διαλείποντος έργου με pH ανόδου από 6.5 έως 7.5, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πόλωσης σε αμφότερες τις επαναλήψεις αυτών. Για τους κύκλους με pH 6.0, 8.0, 8.5 και 9.0, πραγματοποιήθηκαν πειράματα

πόλωσης σε έναν από τους δύο κύκλους. Οι καμπύλες πόλωσης του Γραφήματος 13-8 και οι καμπύλες πυκνότητας ισχύος του Γραφήματος 13-9 στηρίχτηκαν στα δεδομένα των παραπάνω πειραμάτων, .



**Γράφημα 13-8:** Καμπύλες πόλωσης για επτά κύκλους διαλείποντος έργου του ΜΚΚ δύο θαλάμων με ρύθμιση του pH της ανόδου από 6.0 έως 9.0 με βήμα 0.5.



**Γράφημα 13-9:** Καμπύλες πυκνότητας ισχύος για επτά κύκλους διαλείποντος έργου του ΜΚΚ δύο θαλάμων με ρύθμιση του pH της ανόδου από 6.0 έως 9.0 με βήμα 0.5.

Παρατηρήθηκε ότι η ρύθμιση του pH μεταξύ του 6.0 και του 9.0 δεν επηρέασε σημαντικά την εσωτερική αντίσταση, η οποία έλαβε τιμές από 1.70



kΩ έως 1.93 kΩ χωρίς την ύπαρξη διακριτού μοτίβου (Γράφημα 13-8). Σημειώνεται ότι η χαμηλότερη εσωτερική αντίσταση υπολογίστηκε για το δεύτερο κύκλο με pH 7.0 ενώ η υψηλότερη υπολογίστηκε για τον πρώτο κύκλο με pH 6.5.

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV) παρουσίασε αύξηση με την αύξηση του pH. Συγκεκριμένα, στους κύκλους με όξινο pH σημειώθηκε η ελάχιστη τιμή ίση με  $0.67 \pm 0.01$  V ενώ σε pH 7.0 - 8.0 σημειώθηκε αύξηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος στα 0.72 V. Η παράμετρος έλαβε μέγιστη τιμή (0.76 V) για pH 8.5 - 9.0.

Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ( $P_{max}$ ) παρουσίασε, σε γενικές γραμμές, αύξηση με την αύξηση του pH από την τιμή 6.0 στην τιμή 9.0, με μέγιστη τιμή τα  $50.6 \text{ mW/m}^2$  για τον κύκλο με pH 9.0. Σε όξινο pH σημειώθηκε μέγιστη πυκνότητα ισχύος ίση με  $38.0 \pm 0.3 \text{ mW/m}^2$  ενώ σε ουδέτερο pH υπολογίστηκε μέγιστη πυκνότητα ισχύος  $45.8 \text{ mW/m}^2$ . Η αύξηση του pH προς τη βασική περιοχή συνοδεύτηκε από αύξηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος στα  $46.3 \text{ mW/m}^2$  και  $47.4 \text{ mW/m}^2$  για τους κύκλους με pH 8.0 και 8.5 αντίστοιχα.

Οι Πίνακες 13-3 και 13-4 που ακολουθούν περιλαμβάνουν τις παραμέτρους χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων, όπως διαμορφώθηκαν κατά τη λειτουργία του υπό όξινες, ουδέτερες και βασικές συνθήκες του ανοδικού διαλύματος.

**Πίνακας 13-3:** Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους πέντε κύκλους διαλείποντος έργου με όξινο και ουδέτερο pH της ανόδου.

| pH ανόδου  | 6.0   | 6.5 <sub>(a)</sub> | 6.5 <sub>(b)</sub> | 7.0 <sub>(a)</sub> | 7.0 <sub>(b)</sub> |
|--|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Αρχικό ΧΑΟ (g/L)   | 0.570 | 0.575              | 0.528              | 0.501              | 0.512              |
| Μέγιστο δυναμικό, $U_{max}$ (V)                          | 0.070 | 0.073              | 0.072              | 0.078              | 0.080              |
| Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, $\epsilon_{cb}$ (%)          | 10.3  | 8.6                | 10.3               | 19.5               | 24.8               |
| Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)                                      | 64.7  | 69.9               | 72.2               | 77.6               | 77.5               |
| Χρόνος επεξεργασίας (h)                                  | 108   | 124                | 117                | 113                | 165                |
| Εσωτερική αντίσταση, $R_{in}$ (k $\Omega$ )              | 1.76  | 1.93               | 1.81               | 1.81               | 1.70               |
| Δυναμικό ανοικ. κυκλώματος, OCV (V)                      | 0.662 | 0.680              | 0.681              | 0.723              | 0.722              |
| Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, $P_{max}$ (mW/m <sup>2</sup> ) | 37.7  | 36.2               | 38.2               | 43.8               | 45.8               |

**Πίνακας 13-4:** Παράμετροι χαρακτηρισμού του ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους οκτώ κύκλους διαλείποντος έργου με βασικό pH της ανόδου.

| pH ανόδου  | 7.5 <sub>(a)</sub> | 7.5 <sub>(b)</sub> | 8.0 <sub>(a)</sub> | 8.0 <sub>(b)</sub> | 8.5 <sub>(a)</sub> | 8.5 <sub>(b)</sub> | 9.0 <sub>(a)</sub> | 9.0 <sub>(b)</sub> |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Αρχικό ΧΑΟ (g/L)   | 0.502              | 0.512              | 0.517              | 0.516              | 0.500              | 0.506              | 0.515              | 0.525              |
| Μέγιστο δυναμικό, $U_{max}$ (V)                          | 0.080              | 0.082              | 0.079              | 0.078              | 0.079              | 0.080              | 0.082              | 0.075              |
| Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, $\epsilon_{cb}$ (%)          | 7.9                | 14.4               | 6.8                | 6.2                | 7.4                | 6.9                | 6.7                | 6.3                |
| Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)                                      | 75.9               | 75.2               | 69.2               | 76.2               | 74.4               | 70.2               | 75.1               | 71.4               |
| Χρόνος επεξεργασίας (h)                                  | 105                | 102                | 86                 | 77                 | 83                 | 76                 | 75                 | 82                 |
| Εσωτερική αντίσταση, $R_{in}$ (k $\Omega$ )              | 1.88               | 1.82               | -                  | 1.87               | 1.90               | -                  | 1.81               | -                  |
| Δυναμικό ανοικ. κυκλώματος, OCV (V)                      | 0.711              | 0.722              | -                  | 0.743              | 0.754              | -                  | 0.764              | -                  |
| Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, $P_{max}$ (mW/m <sup>2</sup> ) | 42.5               | 44.9               | -                  | 46.4               | 47.4               | -                  | 50.6               | -                  |

## Συμπεράσματα από τη λειτουργία του ΜΚΚ δύο θαλάμων υπό συνθήκες μεταβαλλόμενου pH

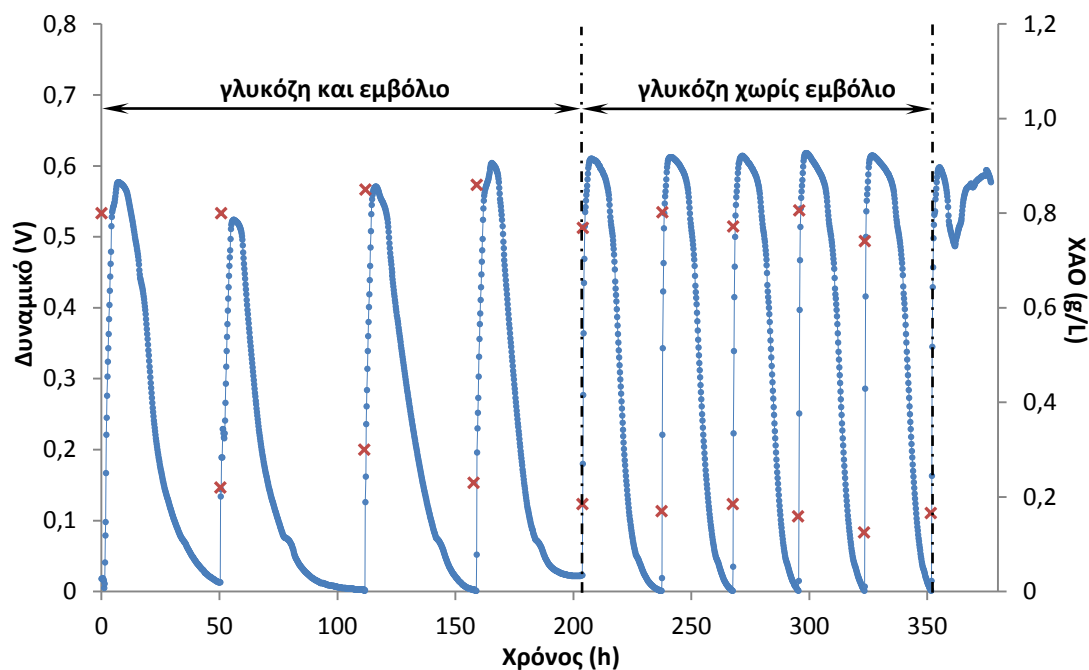
Από τα παραπάνω αποτελέσματα καθίσταται σαφής η επίδραση του ανοδικού pH στη λειτουργία του ΜΚΚ δύο θαλάμων. Συγκεκριμένα, η ανοδική αντίδραση φαίνεται να ευνοείται σε ουδέτερο pH, πιθανότατα εξαιτίας της βελτίωσης της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας των ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων (Du et al. 2007). Επιπλέον, το γεγονός ότι η αύξηση του pH συνοδεύτηκε από αύξηση της μέγιστης πυκνότητας ισχύος και της τιμής του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, ενισχύει την υπόθεση ότι η καθοδική αντίδραση ευνοείται σε αλκαλικό pH βελτιώνοντας την απόδοση του ΜΚΚ (He et al. 2008). Η σταθερή απομάκρυνση οργανικού φορτίου παρά τις μεταβολές στην ηλεκτροχημική απόδοση του κελιού επιβεβαιώνει την ύπαρξη μη ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων στον ανοδικό θάλαμο, τα οποία δρουν ανταγωνιστικά στην κατανάλωση υποστρώματος και ενδεχομένως ευνοούνται σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον.

Μελέτη της επίδρασης του pH σε εύρος τιμών 5 έως 10 που πραγματοποιήθηκε από τους He et al. (2008), επιβεβαιώνει το συμπέρασμα περί επίδρασης του pH τόσο στις ανοδικές όσο και στις καθοδικές δράσεις των ΜΚΚ δύο θαλάμων. Επιπλέον, οι Puig et al. (2010) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το αλκαλικό περιβάλλον του ανοδικού θαλάμου ενισχύει την παραγωγή ισχύος, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.

## **14. Λειτουργία του ΜΚΚ ενός θαλάμου**

### **14.1. Εγκλιματισμός**

Αρχικά, διεξήχθησαν τέσσερις κύκλοι διαλείποντος έργου με 10% v/v αναερόβιας ιλύος ως εμβόλιο και γλυκόζη (0.8 g ΧΑΟ/L) ως υπόστρωμα, ενώ μετά τον τέταρτο κύκλο το κελί τροφοδοτήθηκε με συνθετικό λύμα σε πέντε κύκλους διαλείποντος έργου χωρίς την προσθήκη εμβολίου. Το Γράφημα 14-1 παρουσιάζει τη μεταβολή στο δυναμικό του κελιού και το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου κατά την περίοδο εκκίνησης λειτουργίας της διάταξης.

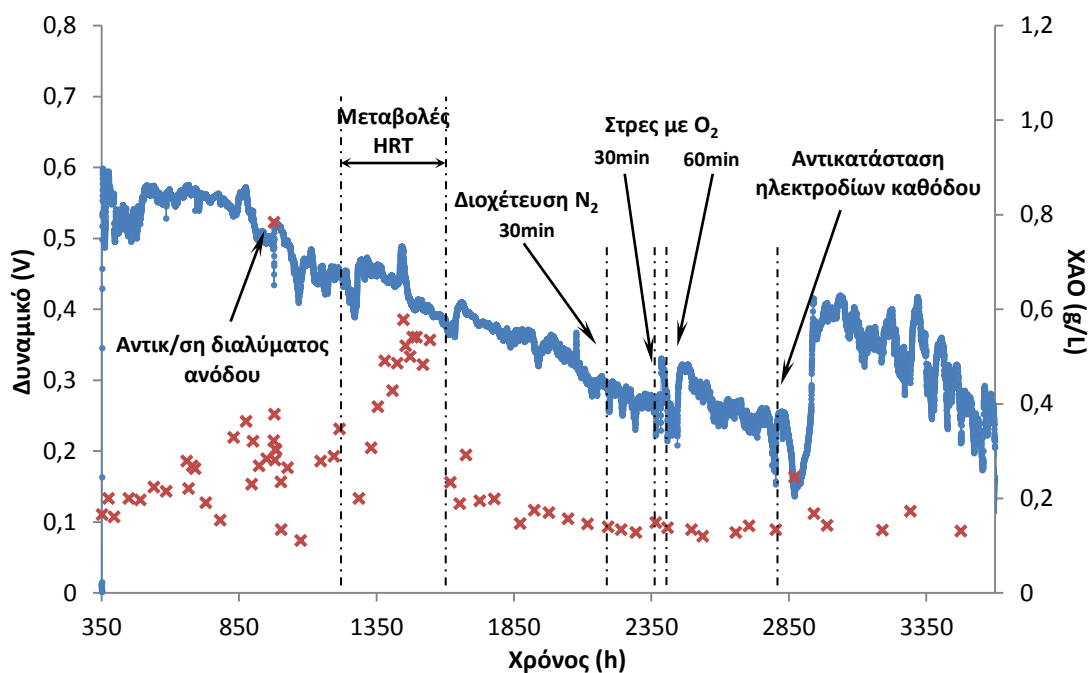


**Γράφημα 14-1:** Η απόδοση δυναμικού (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους εννέα κύκλους εμπλουτισμού του ΜΚΚ ενός θαλάμου με ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια. Στους τέσσερις πρώτους κύκλους χρησιμοποιήθηκε συνθετικό λύμα γλυκόζης (0.8 g ΧΑΟ/L) και αναερόβια ιλύς (10% v/v) ως εμβόλιο ενώ στους υπόλοιπους πέντε κύκλους χρησιμοποιήθηκε μόνο συνθετικό λύμα. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ στην αρχή και στο τέλος κάθε κύκλου.

Παρατηρείται ότι μετά τον τρίτο κύκλο, το μέγιστο δυναμικό του κελιού σταθεροποιήθηκε κοντά στα 0.614 V που αντιστοιχεί σε ένταση ρεύματος 6.14 mA (Γράφημα 14-1). Η μείωση στο ΧΑΟ που πέτυχε το ΜΚΚ ενός θαλάμου υπερέβαινε το 75% για όλους τους κύκλους εγκλιματισμού. Για τους τελευταίους επτά κύκλους, η συμπεριφορά του κελιού μπορεί να χαρακτηριστεί επαναλήψιμη με την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου να κυμαίνεται από 12 έως 14% και με τη διάρκεια κάθε κύκλου να φτάνει τις 30 h.

## 14.2. Συνεχής λειτουργία με γλυκόζη ως υπόστρωμα

Μετά τη φάση εγκλιματισμού, εξετάστηκε η απόδοση του συστήματος υπό συνεχή λειτουργία για 4.5 μήνες (135 ημέρες) με χρήση συνθετικού λύματος (γλυκόζη, ΧΑΟ 0.8 g/L) ως υπόστρωμα. Η διακύμανση του δυναμικού και το οργανικό φορτίο της εξόδου (σε όρους ΧΑΟ) συναρτήσε του χρόνου παρουσιάζονται στο Γράφημα 14-2.



**Γράφημα 14-2:** Η απόδοση δυναμικού κατά τη συνεχή λειτουργία του ΜΚΚ ενός θαλάμου (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) με συνθετικό λύμα (γλυκόζη, 0.8 g ΧΑΟ/L) ως υπόστρωμα. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το ΧΑΟ της εξόδου. Τα βέλη υποδεικνύουν παρεμβάσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια λειτουργίας.

Το ΜΚΚ ενός θαλάμου παρουσίασε σταθερή συμπεριφορά για χρονική περίοδο λειτουργίας 532 h (22.2 ημερών) με δυναμικό μόνιμης κατάστασης  $0.551 \pm 0.019$  V και απόδοση ηλεκτρικού φορτίου 21.1%. Παρατηρείται ότι η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου του κελιού κατά τις πρώτες 22.2 ημέρες συνεχούς λειτουργίας είναι υψηλότερη συγκρινόμενη με εκείνη, κατά τη λειτουργία διαλείποντος έργου (Γράφημα 14-2). Η διαφορά αυτή πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι, υπό συνθήκες διαλείποντος έργου, η συγκέντρωση του υποστρώματος εντός του κελιού υπόκειται σε διακυμάνσεις σε αντίθεση με τη λειτουργία συνεχούς έργου κατά την οποία η συγκέντρωση του υποστρώματος παραμένει πρακτικά σταθερή. Το γεγονός αυτό επηρεάζει τους μεταβολικούς ρυθμούς των βακτηρίων, οδηγώντας σε διαφορετικές παρατηρούμενες αποδόσεις.

Κατά τις 135 ημέρες συνεχούς λειτουργίας του κελιού, το δυναμικό και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου σταδιακά μειώθηκαν στις τιμές  $0.244 \pm 0.011$  V και 8.34% αντίστοιχα. Ωστόσο, η απομάκρυνση ΧΑΟ παρέμεινε σε σχετικά υψηλά επίπεδα, σημειώνοντας αύξηση περίπου 17% μετά από 36.3 ημέρες συνεχούς λειτουργίας (απομάκρυνση ΧΑΟ 80-85 %).

Το γεγονός ότι η κατανάλωση της γλυκόζης παρέμεινε σχετικά υψηλή κατά την περίοδο συνεχούς λειτουργίας, ενώ η απόδοση του ΜΚΚ, σε όρους παραγωγής δυναμικού και απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου, μειώθηκε, υποδεικνύει ότι κατά τη μακροχρόνια λειτουργία του κελιού αναπτύχθηκαν και άλλοι μικροοργανισμοί πέρα των ηλεκτροπαραγωγών. Προκειμένου να καθοριστούν οι παράγοντες που οδήγησαν στη μείωση της απόδοσης του κελιού και στοχεύοντας στη βελτίωσή της, πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες δοκιμές.

#### 14.2.1. Αντικατάσταση ανοδικού διαλύματος

Μετά την 22<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας του ΜΚΚ δύο θαλάμων, παρατηρήθηκε μείωση 11.3% ( $U_{\text{cell}} = 0.489 \pm 0.030$  V) και 11.2% ( $\epsilon_{\text{cb}} = 18.7\%$ ) στο δυναμικό και στην απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, αντίστοιχα. Προκειμένου να διαπιστωθεί αν αναπτύχθηκαν βακτήρια στο διάλυμα της ανόδου, τα οποία δρουν ανταγωνιστικά προς τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια μειώνοντας την παραγωγή δυναμικού, την 26<sup>η</sup> ημέρα λειτουργίας, το διάλυμα της ανόδου αντικαταστάθηκε από νέο συνθετικό διάλυμα (γλυκόζη, 0.8 g ΧΑΟ/L), με στόχο την απόρριψη των ανταγωνιστικών βακτηρίων. Το παραπάνω πείραμα δεν είχε καμία επίδραση στο δυναμικό του κελιού, υποδεικνύοντας ότι είτε δεν είχαν αναπτυχθεί μικροοργανισμοί στο διάλυμα της ανόδου είτε ότι η παρουσία τους ήταν τόσο περιορισμένη που δεν επηρέαζε την απόδοσή του.

#### 14.2.2. Διοχέτευση αερίου μείγματος $N_2/CO_2$

Παρόμοια με την παρούσα μελέτη, οι *Zhuang et al. (2010)* χρησιμοποίησαν ύφασμα GORE-TEX® ως διαχωριστικό μεταξύ της ανόδου και της καθόδου του ΜΚΚ ενός θαλάμου και συμπέραναν ότι, λόγω του ανοικτού πορώδους του συγκεκριμένου υλικού, υπήρχε διάχυση οξυγόνου στον ανοδικό θάλαμο. Η παρουσία οξυγόνου προκαλούσε ανταγωνιστική κατανάλωση ηλεκτρονίων και οδηγούσε σε μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου.

Προκειμένου, λοιπόν, να εξεταστεί πιθανή παρεμπόδιση της λειτουργίας του ΜΚΚ από την ύπαρξη διαλυμένου οξυγόνου εντός του ανοδικού θαλάμου, στις 1848 h (77<sup>η</sup> ημέρα) συνεχούς λειτουργίας ( $U_{\text{cell}} = 0.334$  V,  $\epsilon_{\text{cb}} = 12\%$ ) διοχετεύθηκε αέριο διάλυμα  $N_2/CO_2$  (80/20 v/v) για τουλάχιστον 30min. Το παραπάνω πείραμα, δεν επηρέασε την απόδοση του ΜΚΚ ενός θαλάμου,

υποδεικνύοντας ότι, κατά τη μακροχρόνια λειτουργία του κελιού, δεν υπήρξε σημαντική διάχυση οξυγόνου στο διάλυμα της ανόδου.

### 14.2.3. Έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα

Το γεγονός ότι ο εμβολιασμός του ΜΚΚ ενός θαλάμου έγινε με αναερόβια ιλύ η οποία περιέχει μεθανογόνα βακτήρια, οδήγησε στην εξέταση ενδεχόμενης ανάπτυξης μεθανογόνων βακτηρίων στον ανοδικό θάλαμο. Τα μεθανογόνα βακτήρια ανταγωνίζονται ενεργά τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια στην κατανάλωση υποστρώματος, προκαλώντας μείωση της απόδοσης των ΜΚΚ, ενώ είναι αρκετά ευαίσθητα στην παρουσία οξυγόνου και η παρεμπόδιση της ανάπτυξής τους μπορεί να γίνει με έκθεση σε ατμοσφαιρικό αέρα (*Chae et al. 2010*).

Προκειμένου να κατασταλούν τα μεθανογόνα βακτήρια πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα κατά τα οποία διοχετεύτηκε στον ανοδικό θάλαμο ατμοσφαιρικός αέρας (oxygen stress). Όταν έγινε η πρώτη διοχέτευση ατμοσφαιρικού αέρα, διάρκειας 30 min, η καταστολή των μεθανογόνων δεν οδήγησε σε απευθείας αύξηση του δυναμικού και της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου. Παρόλα αυτά, μετά από 20 h συνεχούς λειτουργίας του κελιού, σημειώθηκε αύξηση κατά 22% στο δυναμικό ( $U_{\text{cell}} = 0.330 \text{ V}$ ) και κατά 23.6% στην απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{\text{cb}} = 11.02\%$ ). Ακολούθως, μετά από 22 h συνεχούς λειτουργίας, το δυναμικό και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου επανήλθαν στις προηγούμενες τιμές τους. Παρόμοια με το πρώτο πείραμα, όταν πραγματοποιήθηκε ο δεύτερος αερισμός του κελιού, διάρκειας 1 h, παρατηρήθηκε καθυστέρηση 20 h στην αύξηση του δυναμικού και της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου. Οι παράμετροι αυξήθηκαν και πάλι κατά 22% και 24% αντίστοιχα, ενώ επανήλθαν στις προηγούμενες τιμές τους μετά από 122 h συνεχούς λειτουργίας.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την υπόθεση ότι μεθανογόνα και ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια συνυπάρχουν στον ανοδικό θάλαμο και ανταγωνίζονται μεταξύ τους για την παραγωγή μεθανίου και ηλεκτρικού ρεύματος, αντίστοιχα. Σε παρόμοια με την παρούσα μελέτη, οι *Chae et al. (2010)* διεξήγαγαν πειράματα με εισαγωγή οξυγόνου εντός του ανοδικού θαλάμου σε ΜΚΚ δύο θαλάμων, το οποίο λειτουργούσε σε συνθήκες διαλείποντος έργου, με οξικό οξύ ως δότη ηλεκτρονίων. Παρατήρησαν σημαντική καταστολή των μεθανογόνων βακτηρίων με απευθείας αερισμό του

ανοδικού διαλύματος για 3min ή με εμβαπτισμό της ανόδου εντός διαλύματος κορεσμένου σε διαλυμένο οξυγόνο, για 30 min. Παρόμοια με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, τα μεθανογόνα βακτήρια σταδιακά επανέρχονταν στην αρχική τους ενεργότητα κατά τους επόμενους κύκλους διαλείποντος έργου, ενώ η επίδραση του οξυγόνου δεν οδηγούσε απευθείας στην αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου. Αντίθετα, η αύξηση αυτή συνέβαινε στον επόμενο κύκλο. Σύμφωνα με τους *Chae et al. (2010)*, η καθυστέρηση αυτή ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι η έκθεση της ανόδου στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο, παράλληλα με την καταστολή των μεθανογόνων, προκαλεί την καταστροφή και ομάδων αναερόβιων, ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων.

#### 14.2.4. Επίδραση της φθοράς της καταλυτικής επίστρωσης

Επειδή η παραγωγή δυναμικού του ΜΚΚ ενός θαλάμου δεν επανήλθε στα αρχικά επίπεδα μετά τα πειράματα παροχής οξυγόνου, εξετάστηκε η πιθανότητα φθοράς της καταλυτικής επίστρωσης των τεσσάρων σωλήνων της καθόδου με το χρόνο. Στοιχεύοντας στον καθορισμό της επίδρασης της δηλητηρίασης του καταλύτη ή της δημιουργίας ρωγμών στην επίστρωση, την 103<sup>η</sup> ημέρα συνεχούς λειτουργίας του κελιού, τα καθοδικά ηλεκτρόδια αντικαταστάθηκαν με νέα, πανομοιότυπα με τα αρχικά ηλεκτρόδια. Η αντικατάσταση επέφερε αύξηση κατά 60.3% στο δυναμικό ( $U_{cell} = 0.391 \pm 0.144$  V) και κατά 58.6% στην απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb} = 13.23\%$ ). Η βελτιωμένη απόδοση του κελιού παρέμεινε σταθερή για 530h (22.1 ημέρες) ενώ έπειτα επήλθε σταδιακή επαναφορά στις αρχικές τιμές.

Παρόλο που η καταλυτική επίστρωση  $MnO_2$  που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατάλληλη για την παραγωγή ισχύος, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι δεν είναι σταθερή με το χρόνο. Άλλες, οικονομικά αποδοτικές, καθοδικές διατάξεις θα πρέπει να διερευνηθούν ώστε να βελτιωθεί η απόδοση και η μακροβιότητα του ΜΚΚ ενός θαλάμου. Οι *Zuo et al. (2007)* χρησιμοποίησαν ως κάθοδο μια κυλινδρική, υδρόφιλη μεμβράνη υπερδιήθησης, επικαλυμμένη με βαφή γραφίτη και co-tetra-methylphenylporphyrin (CoTMPP) ως καθοδικό καταλύτη. Παρόμοια με την παρούσα μελέτη, όταν ο σωλήνας της καθόδου τοποθετήθηκε στο κελί, παρατηρήθηκε ότι, υπό συνθήκες συνεχούς λειτουργίας, η επίστρωση σταδιακά απέκτησε ρωγμές ενώ δημιουργήθηκε μια ορατή συσσώρευση άλατος στο σωλήνα. Το σύστημα μπορούσε να λειτουργήσει



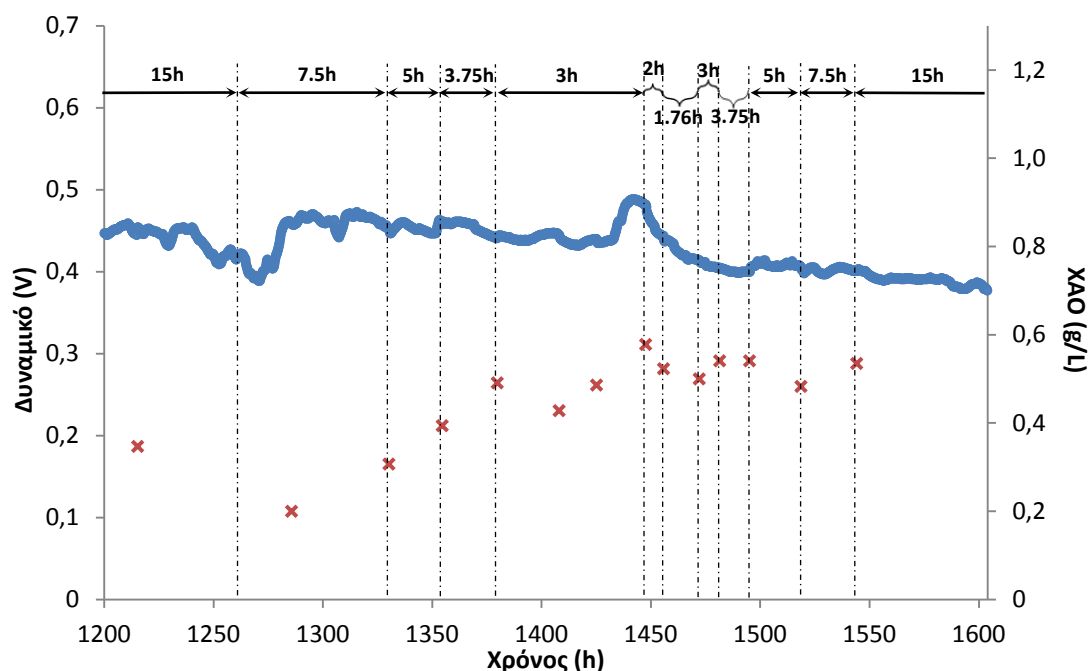
για 4.16 ημέρες, προτού εμφανιστούν μεγαλύτερες ρωγμές στην καταλυτική επίστρωση.

Κατά τη συνεχή λειτουργία του ΜΚΚ ενός θαλάμου διάρκειας 135.4 ημερών, το δυναμικό μειώθηκε συνολικά κατά 55.7%. Υπολογίστηκε ότι η παρεμπόδιση λόγω της ανάπτυξης μεθανογόνων βακτηρίων συμμετείχε στην μείωση του δυναμικού κατά 25.1% ενώ η φθορά της καταλυτικής επίστρωσης συμμετείχε κατά 47.9%. Περαιτέρω μελέτη απαιτείται ώστε να καθοριστούν οι παράγοντες που προκάλεσαν το εναπομείναν 27% της συνολικής μείωσης στο δυναμικό.

Το πείραμα πόλωσης που πραγματοποιήθηκε στις 867 h (36<sup>η</sup> ημέρα) συνεχούς λειτουργίας υπέδειξε ότι η εσωτερική αντίσταση ( $R_m$ ) του ΜΚΚ ενός θαλάμου ήταν 40  $\Omega$ , τιμή που αντιστοιχεί σε μέγιστη πυκνότητα ισχύος ( $P_{max}$ ) 13.6 W/m<sup>3</sup>. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του κελιού ήταν 0.570 V. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που παρήχθη από το κελί είναι συγκρίσιμη με άλλες μελέτες όπου έγινε χρήση συστημάτων με κάθοδο ατμοσφαιρικού αέρα. Οι *You et al. (2007)* αναφέρουν μέγιστη πυκνότητα ισχύος, που παρήχθη από ΜΚΚ με σφαιρίδια γραφίτη και κυλινδρική κάθοδο αέρα, ίση με 50.2 W/m<sup>3</sup>. Αντίστοιχα, οι *Zhuang et al. (2009)* μελέτησαν την απόδοση ενός κυλινδρικού ΜΚΚ με κάθοδο αέρα κατασκευασμένη από ύφασμα με επικάλυψη από αγωγίμη πάστα με βάση τον άνθρακα και καταλύτη από μη πολύτιμο μέταλλο (MnO<sub>2</sub>) και ανέφεραν μέγιστη πυκνότητα ισχύος 2.83 W/m<sup>3</sup>.

#### 14.2.5. Επίδραση του χρόνου παραμονής

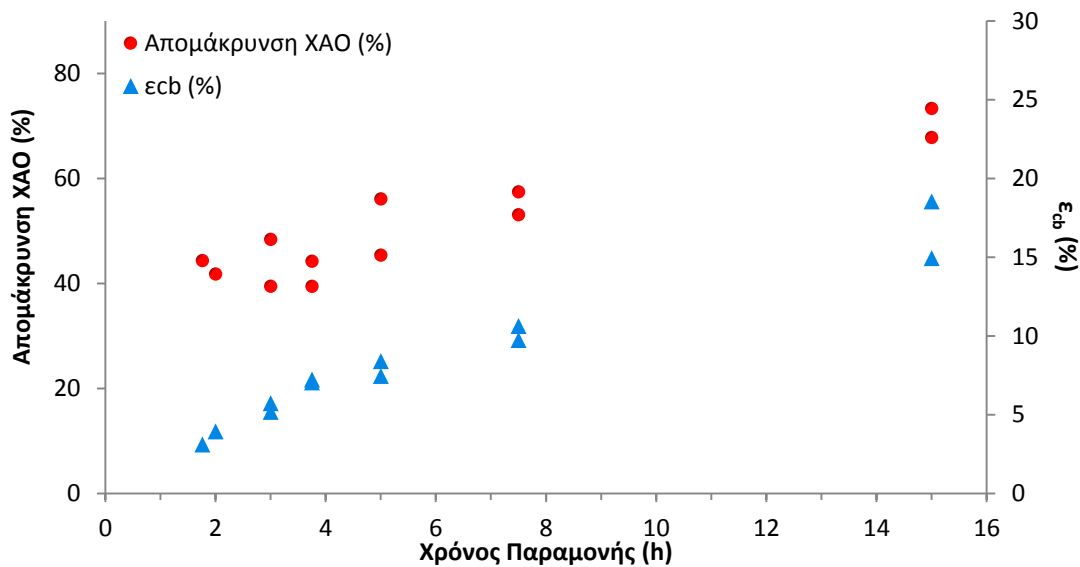
Με στόχο την εξέταση της επίδρασης του χρόνου παραμονής (HRT) στην απόδοση του ΜΚΚ ενός θαλάμου, από την 36<sup>η</sup> ημέρα συνεχούς λειτουργίας και για 16 ημέρες, ο χρόνος παραμονής της διάταξης ρυθμίστηκε σε τιμές από 1.76 h έως 15 h. Συγκεκριμένα, προκειμένου να εξεταστεί η δυνατότητα προσαρμογής του κελιού σε διακυμάνσεις του ρυθμού ροής της τροφοδοσίας και η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων, ο χρόνος παραμονής σταδιακά μειώθηκε από τις 15 h στις 1.76 h (15 h, 7.5 h, 5 h, 3.75 h, 3 h, 2 h και 1.76 h) και έπειτα αυξήθηκε σταδιακά από τις 3 h στις 15 h. Το δυναμικό και το οργανικό φορτίο της εξόδου του κελιού (σε όρους ΧΑΟ) στους διάφορους χρόνους παραμονής παρουσιάζονται στο Γράφημα 14-3.



**Γράφημα 14-3:** Η απόδοση δυναμικού και το XAO της εξόδου του ΜΚΚ ενός θαλάμου σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής σε λειτουργία συνεχούς έργου (υπόστρωμα: γλυκόζη, XAO 0.8 g/L, εξωτερική αντίσταση 100 Ω).

Παρατηρείται ότι η αλλαγή στην απόκριση δυναμικού συναρτήσει του χρόνου παραμονής, κατά τις πρώτες 10 ημέρες λειτουργίας, είναι πρακτικά μηδενική με το δυναμικό να παραμένει σχεδόν σταθερό στην τιμή  $0.446 \pm 0.019$  V (Γράφημα 14-3). Τη 10<sup>η</sup> ημέρα σημειώθηκε μικρή μείωση 10.8% ( $U_{\text{cell}} = 0.398$  V) στο δυναμικό ενώ δεν σημειώθηκαν περαιτέρω μεταβολές κατά τις επόμενες αλλαγές του χρόνου παραμονής στις τιμές 1.76 h, 3 h, 3.75 h, 7.5 h και 15 h. Επειδή το δυναμικό παρέμεινε σταθερό με τις αλλαγές του χρόνου παραμονής, αυτή η μείωση αποδόθηκε σε παρεμπόδιση εξαιτίας μεθανογόνων βακτηρίων όσο και σε πιθανή δημιουργία ρωγμών στην καταλυτική επίστρωση λόγω της μακροχρόνιας λειτουργίας του κελιού.

Η απομάκρυνση XAO και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου του κελιού στους διάφορους χρόνους παραμονής παρουσιάζονται στο Γράφημα 14-4. Παρατηρείται ότι η απομάκρυνση XAO αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής. Συγκεκριμένα, σε σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής (1.76 h - 3.75 h) η απομάκρυνση XAO κυμαίνεται σε εύρος 39.5% έως 45% ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής (5 h - 15 h) αυξάνεται στην περιοχή 53 - 73.4%.



**Γράφημα 14-4:** Η απομάκρυνση ΧΑΟ (%) και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$ , %) του ΜΚΚ ενός θαλάμου σε λειτουργία συνεχούς έργου σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής.

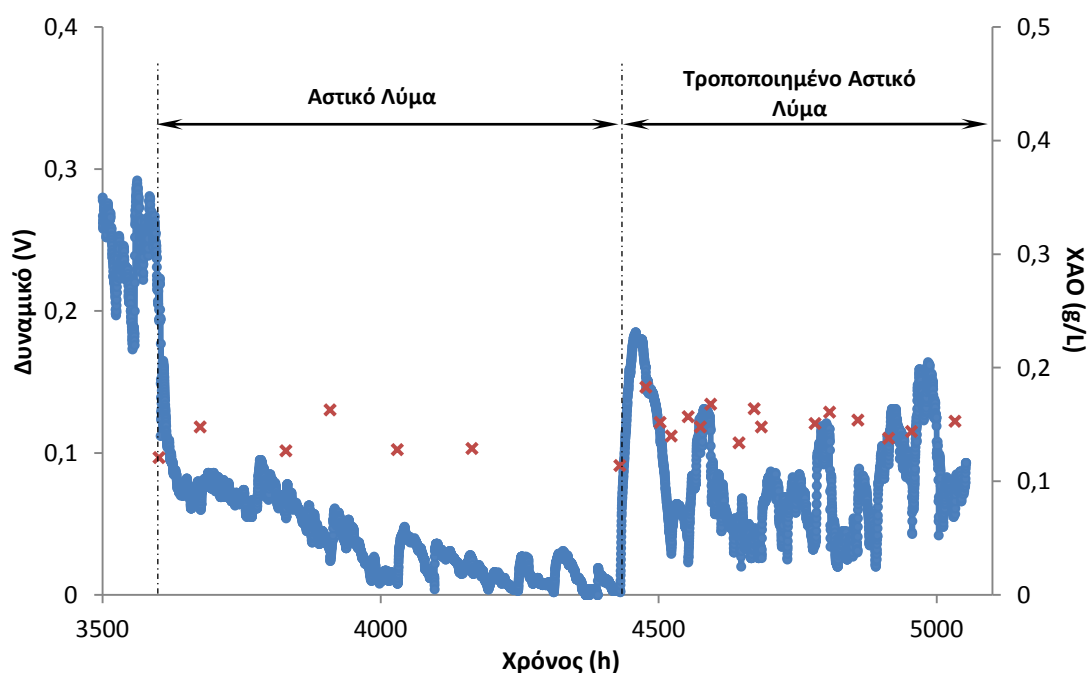
Το χαμηλό οργανικό φορτίο της απορροής κατά τη λειτουργία του ΜΚΚ ενός θαλάμου σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι δίνεται επαρκής χρόνος ώστε να οξειδωθεί το υποστρώμα από τα βακτήρια. Επιπλέον, η μείωση της απομάκρυνσης ΧΑΟ σε μικρότερους χρόνους παραμονής υποδεικνύει ότι δεν υπάρχει επαρκής χρόνος επαφής μεταξύ του υποστρώματος και του βιοφίλμ στα σφαιρίδια γραφίτη ώστε να γίνει πλήρης οξείδωση του υποστρώματος (κινητικός περιορισμός). Η επίδραση του χρόνου παραμονής στο ΧΑΟ της απορροής του κελιού συμφωνεί και με προηγούμενες μελέτες (*Wei et al. 2012, Sharma and Li 2010a, Li et al. 2013*).

Όπως φαίνεται στο Γράφημα 14-4, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής. Συγκεκριμένα, σε σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής (1.76 h - 5 h), η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου βρίσκεται σε εύρος 3% έως 8.4% ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους παραμονής (7.5 h - 15 h) λαμβάνει τιμές 10 - 18.6%. Παρότι η αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου με τη μείωση του οργανικού φορτίου έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες, η επίδραση του χρόνου παραμονής στην απόδοση ηλεκτρικού φορτίου είναι ακόμα υπό εξέταση. Η επίδραση αυτή πιθανώς οφείλεται σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας εντός του βιοφίλμ που αναπτύσσεται στις σφαίρες γραφίτη ή εξαιτίας της αύξησης του πληθυσμού μεθανογόνων βακτηρίων λόγω της περίσσειας οργανικού φορτίου (*Yu et al. 2012*). Επιπλέον, οι *Sharma et al. (2010b)* απέδωσαν την αντίστροφη σχέση μεταξύ απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου και συγκέντρωσης υποστρώματος στον

περιορισμό της ενεργότητας των βακτηρίων λόγω του μεγάλου οργανικού φορτίου, οδηγώντας σε μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου.

### 14.3. Συνεχής λειτουργία με αστικό λύμα ως υπόστρωμα

Μετά από τη λειτουργία του ΜΚΚ ενός θαλάμου επί 135 ημέρες με τροφοδοσία συνθετικού λύματος σε μορφή συνεχούς έργου, το συνθετικό λύμα αντικαταστάθηκε από αστικό λύμα. Το κελί λειτούργησε με σταθερό ρυθμό ροής του αστικού λύματος 0.2 mL/min (HRT 15 h) για 830 h (34.5 ημέρες). Κατόπιν, στο αστικό λύμα προστέθηκε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών, KCl και NaHCO<sub>3</sub> και το κελί λειτούργησε για 622 h (25.9 ημέρες) με ίδιο ρυθμό ροής της τροφοδοσίας. Το δυναμικό και το ΧΑΟ της απορροής κατά τη λειτουργία του κελιού με αστικό λύμα ως υπόστρωμα παρουσιάζονται στο Γράφημα 14-5.



**Γράφημα 14-5:** Η απόδοση δυναμικού και το ΧΑΟ της εξόδου κατά τη συνεχή λειτουργία του ΜΚΚ ενός θαλάμου με αστικό λύμα ως υπόστρωμα (εξωτερική αντίσταση 100 Ω). Την  $t = 4431$  h το αστικό λύμα τροποποιήθηκε με προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, KCl και NaHCO<sub>3</sub>.

Όταν η γλυκόζη αντικαταστάθηκε από το αστικό λύμα, σημειώθηκε ραγδαία πτώση του δυναμικού κατά 90.2% ( $U_{\text{cell}} = 0.035 \pm 0.030$  V). Επιπλέον, η απομάκρυνση ΧΑΟ μειώθηκε κατά 46% και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου μειώθηκε κατά 33% λαμβάνοντας τιμές 45% και 7.8%, αντίστοιχα. Η μείωση

της απόδοσης του MKK όταν το συνθετικό λύμα αντικαταστάθηκε από αστικό λύμα έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες μελέτες (*Ahn and Logan 2010, Yu et al. 2012*). Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που μπορούν να οδηγήσουν στη μειωμένη απόδοση ενός MKK, όταν γίνεται επεξεργασία κανονικού αστικού λύματος. Μερικοί από αυτούς είναι η χαμηλή ιοντική ισχύς (χαμηλή αγωγιμότητα) της τροφοδοσίας, η διαθεσιμότητα και άλλων αποδεκτών ηλεκτρονίων (όπως τα νιτρικά και τα θειικά ιόντα), η παρουσία σύνθετων δύσκολα αποικοδομήσιμων υποστρωμάτων και η παρεμπόδιση από μη ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια (*Yu et al. 2012*). Στην παρούσα μελέτη, το χρησιμοποιηθέν αστικό λύμα είχε αγωγιμότητα 1.596 mS/cm, η οποία ήταν 8 φορές χαμηλότερη σε σχέση με εκείνη του συνθετικού λύματος (12.21 mS/cm).

Στοχεύοντας στον καθορισμό της επίδρασης της αγωγιμότητας της τροφοδοσίας στην απόδοση του MKK ενός θαλάμου, το αστικό λύμα τροποποιήθηκε με την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, KCl και NaHCO<sub>3</sub>. Τα πρόσθετα αύξησαν την αγωγιμότητα του λύματος στην τιμή 10.25 mS/cm και παρατηρήθηκε βελτίωση στην απόδοση του κελιού. Συγκεκριμένα, το δυναμικό αυξήθηκε κατά 139% ( $U_{\text{cell}} = 0.082 \pm 0.039$  V) και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου αυξήθηκε κατά 185% ( $\epsilon_{\text{cb}} = 22.3\%$ ). Η απομάκρυνση ΧΑΟ παρέμεινε σχεδόν σταθερή (38%).

Η βελτίωση της απόδοσης των MKK με την αύξηση της αγωγιμότητας πραγματικών λυμάτων έχει αναφερθεί και σε προγενέστερες μελέτες. Η αύξηση της αγωγιμότητας μειώνει την ωμική αντίσταση του κελιού, βελτιώνοντας τη ροή πρωτονίων (proton flux) μεταξύ των ηλεκτροδίων (*Feng et al. 2008*). Αντίθετα, η μειωμένη αγωγιμότητα της τροφοδοσίας μπορεί να μειώσει την πυκνότητα ισχύος, επιτρέποντας σε άλλα μη ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια να εποικήσουν τα ηλεκτρόδια και να παρεμποδίσουν την ανάπτυξη των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων (*Liu et al. 2011*).

Μια άλλη αξιοσημείωτη παρατήρηση, αποτελεί η σημαντική αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου (κατά 62.6%) κατά την επεξεργασία του τροποποιημένου αστικού λύματος, σε σχέση με την απόδοση ηλεκτρικού φορτίου κατά την επεξεργασία του συνθετικού λύματος. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο μειωμένο ρυθμό φόρτισης με οργανικό φορτίο στην περίπτωση του αστικού λύματος (ολικό ΧΑΟ 0.544 kg·m<sup>-3</sup>·d, HRT 15 h), συγκριτικά με εκείνον όταν γινόταν επεξεργασία γλυκόζης (ολικό ΧΑΟ 1.28 kg·m<sup>-3</sup>·d, HRT 15h).

## 15. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας κατασκευάστηκαν και λειτούργησαν δύο διατάξεις MKK, ενός και δύο θαλάμων. Το MKK δύο θαλάμων λειτούργησε σε συνθήκες διαλείποντος έργου, για δύο περιόδους συνολικής διάρκειας 4973 h (207 ημέρες), τροφοδοτούμενο με συνθετικό λύμα που περιείχε υπόστρωμα γλυκόζης. Το MKK ενός θαλάμου λειτούργησε υπό συνθήκες διαλείποντος έργου μόνο κατά τον εμπλουτισμό του με ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια ενώ κατόπιν λειτούργησε υπό συνθήκες συνεχούς έργου για 4700 h (196 ημέρες). Ο εμπλουτισμός του MKK ενός θαλάμου καθώς και η συνεχής λειτουργία του για 135 ημέρες διεξήχθησαν με χρήση συνθετικού λύματος γλυκόζης ενώ ακολούθως το συνθετικό λύμα αντικαταστάθηκε από αστικό λύμα (ακατέργαστο και τροποποιημένο) και το κελί λειτούργησε συνεχώς για 1464 h (61 ημέρες).

Κατά την πρώτη περίοδο λειτουργίας του MKK δύο θαλάμων, μελετήθηκε η χρήση εναλλακτικών αποδεκτών ηλεκτρονίων (οξυγόνο,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος σημειώθηκε κατά τη χρήση  $K_3Fe(CN)_6$  σε συγκέντρωση 12 g/L ( $P_{max}$  120.9 mW/m<sup>2</sup>, απομάκρυνση ΧΑΟ 73.6%,  $\epsilon_{cb}$  37.0%). Η συνολική απόδοση του κελιού ήταν βελτιωμένη κατά τη χρήση του  $K_3Fe(CN)_6$  ως αποδέκτη ηλεκτρονίων σε σχέση με το οξυγόνο.

Κατά τη δεύτερη περίοδο λειτουργίας του MKK δύο θαλάμων, μελετήθηκε, αρχικά, η επίδραση της αγωγιμότητας και κατόπιν η επίδραση του pH του ανοδικού διαλύματος στη λειτουργία του κελιού. Η αύξηση της αγωγιμότητας του ανοδικού διαλύματος σε τιμές έως 18.15 mS/cm κρίθηκε ευεργετική για τη συνολική απόδοση του κελιού ( $P_{max}$  66.4 mW/m<sup>2</sup>, απομάκρυνση ΧΑΟ 60.2%,  $\epsilon_{cb}$  12.6%) ενώ περαιτέρω αύξηση της αγωγιμότητας οδήγησε σε δραστική μείωση της απόδοσης. Αναφορικά με την επίδραση του pH του ανοδικού διαλύματος, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ( $P_{max}$  50.6 mW/m<sup>2</sup>) σημειώθηκε σε pH 9 ενώ η βέλτιστη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ( $\epsilon_{cb}$  24.8%) σημειώθηκε σε pH 7. Η απομάκρυνση ΧΑΟ παρέμεινε σταθερή (απομάκρυνση ΧΑΟ 70 - 75%) σε όλο το εύρος τιμών pH που μελετήθηκαν.

Κατά τη μακροπρόθεσμη λειτουργία του MKK ενός θαλάμου με συνθετικό λύμα (135 ημέρες), σημειώθηκε μέγιστη πυκνότητα ισχύος ίση με 13.6 W/m<sup>3</sup> και μέγιστη απόδοση ηλεκτρικού φορτίου 21.1%. Η απομάκρυνση ΧΑΟ κυμάνθηκε σε σχετικά υψηλές τιμές (75 - 85%) σε όλη τη διάρκεια συνεχούς λειτουργίας με συνθετικό λύμα. Η μακράς διάρκειας συνεχής

λειτουργία του ΜΚΚ ενός θαλάμου συνοδεύτηκε από σταδιακή μείωση της απόδοσης του κελιού, η οποία αποδόθηκε σε παρεμπόδιση λόγω της ανάπτυξης μεθανογόνων βακτηρίων και σε φθορά της καταλυτικής επίστρωσης.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν με στόχο τη μελέτη της επίδρασης του υδραυλικού χρόνου παραμονής (HRT 1.7 h έως 15 h) στην απόδοση του κελιού κατέδειξαν ότι ο βέλτιστος υδραυλικός χρόνος παραμονής ήταν HRT 15 h, για τον οποίο η απομάκρυνση ΧΑΟ ήταν 73.4% και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ήταν 18.6%.

Η χρήση αστικού λύματος ως τροφοδοσία του ΜΚΚ ενός θαλάμου, οδήγησε σε απόδοση ηλεκτρικού φορτίου 7.8% και σε απομάκρυνση ΧΑΟ 45%. Η τροποποίηση του αστικού λύματος με την προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, KCl και NaHCO<sub>3</sub> συνοδεύτηκε από αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου στο 22.3%, με διατήρηση της απομάκρυνσης ΧΑΟ στα ίδια επίπεδα. Τα αποτελέσματα αυτά καταδεικνύουν ότι το ΜΚΚ ενός θαλάμου μπορεί, με περαιτέρω βελτιστοποίηση, να εφαρμοστεί επιτυχώς σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων.

Η καινοτόμος διάταξη του ΜΚΚ ενός θαλάμου, η οποία κατασκευάστηκε με χρήση πολλαπλών ανοδικών και καθοδικών ηλεκτροδίων από υλικά χαμηλού κόστους (κόκκοι γραφίτη, ράβδοι γραφίτη, ύφασμα GORE-TEX®, καταλύτης MnO<sub>2</sub>), είχε ως στόχο την αύξηση της απόδοσης με ταυτόχρονη μείωση του κόστους κατασκευής. Η συνολική λειτουργία του κελιού κρίθηκε ικανοποιητική αφού οι αποδόσεις που σημειώθηκαν ήταν συγκρίσιμες με εκείνες διατάξεων υψηλότερου κόστους κατασκευής. Ωστόσο, κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω έρευνα για τη διερεύνηση και αντιμετώπιση των παραγόντων που οδηγούν στη μείωση της απόδοσης του κελιού κατά τη μακράς διάρκειας λειτουργία του.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Ahn Y., Logan B.E. (2010). Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. *Bioresource Technology* 101, 469-475.
- Aleklett K., Höök M., Jakobsson K., Lardelli M., Snowden S., Söderbergh B. (2010). The Peak of the Oil Age. *Energy Policy* 38, 1398.
- APHA, AWWA, WEF. (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association 20th. ed.* Washington DC.
- Behera M., Ghangrekar M.M. (2009). Performance of microbial fuel cell in response to change in sludge loading rate at different anodic feed pH. *Bioresource Technology* 100, 5114–5121.
- Bennetto H.P. (1990). Electricity generation by microorganisms. *Biotechnology Education* 1, 163-168.
- Cambridge Energy Research Associates (CERA). (2006, Nov 14). CERA says peak oil theory is faulty.
- Cha J., Choi S., Yu H., Kim H., Kim C. (2010). Directly applicable microbial fuel cells in aeration tank for wastewater treatment. *Bioelectrochemistry* 78, 72–79.
- Chae K.J., Choi M.J., Kim K.Y., Ajayi F.F., Park W., Kim C.W., In S., Kim I.S. (2010). Methanogenesis control by employing various environmental stress conditions in two-chambered microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 101, 5350-5357.
- Chae K.J., Choi M.J., Lee J.W., Kim K.Y., 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.
- Clauwaert P., Rabaey K., Aeltermav P., de Schampelaire L., Pham T.H., Boeckx P., Boon N., Verstraete W. (2007). Biological Denitrification in Microbial Fuel Cells. *Environ. Sci. Technol.* 47, 3354-3360.



- Deffeyes, Kenneth S. (2007, Jan). Join us as we watch the crisis unfolding. *Princeton University: Beyond Oil*.
- Dhillon R.S., Wuehlisch v. G. (2013). Mitigation of global warming through renewable biomass. *Biomass and Bioenergy* 48, 75-89.
- Du Z., Li H., Gu T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances* 25, 464-482.
- Fan Y., Sharbrough E., Liu H. (2008). Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 42, 8101-8107.
- Feng Y., Wang X., Logan B.E., Lee H. (2008). Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology* 78, 873-880.
- Grady C. P. L., Daigger G. T. Love N. G., Filipe C. D. M. . (2011). *Biological wastewater treatment*. IWA Publishing, CRC Press.
- Greene C.H., Pershing A.J. (2007). Climate-driven sea change. *Science* 315, 1084-5.
- Gross, Michael. (2012). Looking for alternative energy sources. *Current Biology* 22, 103-106.
- Hania Zlotnik (United Nations Press Release). (2011, May 30). *Revised UN estimates put world population at over 9 billion by 2050*. Ανάκτηση από United Nations News Centre: <http://www.un.org/News/>
- Higginsa S., Lopeza R.J., Pagaling E., Yan T., Cooney M.J. (2013). Towards a hybrid anaerobic digester-microbial fuel cell integrated energy recovery system: An overview of the development of an electrogenic biofilm. *Enzyme and Microbial Technology* 52, 344– 351.
- Ieropoulos I., Greenman J., Melhuish C. (2003). Imitating Metabolism: Energy Autonomy in Biologically Inspired Robots. *In Proceedings of the AISB International Symposium on Imitation in Animals and Artifacts*, (σσ. 191-194). Aberystwyth, Wales.

- International Energy Agency (IEA Statistics © OECD/IEA). (Last update: Jan 17, 2013). *Energy Statistics and Balances of Non-OECD Countries, Energy Statistics of OECD Countries and Energy Balances of OECD Countries*. Ανάκτηση από <http://www.iea.org/stats/index.asp>
- International Energy Agency. (2012). *Key World Energy Statistics*. Paris: © OECD/IEA.
- Kim B.H., Chang I.S., Gil G.C., Park H.S., Kim H.J. (2003). Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell. *Biotechnology Letters* 25, 541-545.
- Kim B.H., P. D. (1999). *Ευρεσιτεχνία Αρ. 5976719*. USA.
- Lefebvre O., Moletta R. (2006). Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. *Water Research* 40, 3671–3682.
- Lefebvre O., Tan Z., Kharkwal S., How Y. Ng. (2012). Effect of increasing anodic NaCl concentration on microbial fuel cell performance. *Bioresource Technology* 112, 336–340.
- Lewis N, Nocera D. (2006). Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States* 103, 15729-15735.
- Li X., Zhu N., Wang Y., Ping Li P., Wu P., Wu J. (2013). Animal carcass wastewater treatment and bioelectricity generation in up-flow tubular microbial fuel cells: Effects of HRT and non-precious metallic catalyst. *Bioresource Technology* 128, 454-460.
- Liu G., Yates M.D., Cheng S., Call D.F., Sun D., Logan B.E. (2011). Animal carcass wastewater treatment and bioelectricity generation in up-flow tubular microbial fuel cells: Effects of HRT and non-precious metallic catalyst. *Bioresource Technology* 102, 7301-7306.
- Liu H., Ramnarayanan R., Logan B.E. (2004). Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology* 28, 2281-2285.
- Logan B.E. (2007). *Microbial Fuel Cells*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.

- Logan B.E., Regan J.M. (2006). Microbial fuel cells - Challenges and applications. *Environmental Science and Technology* 40 (17), 5172-5180.
- National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) USA. (2013, March 5). *Concentrations of CO<sub>2</sub> in the Earth's atmosphere (parts per million) derived from in situ air measurements at the Mauna Loa*. Ανάκτηση από <http://co2now.org>
- Neef H.J. (2009). International overview of hydrogen and fuel cell research. *Energy* 34, 327-333.
- Nzihou A., Flamant G., Stanmore B. (2012). Synthetic fuels from biomass using concentrated solar energy – A review. *Energy* 42, 121-131.
- 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.
- 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.
- 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.
- Park D.H., Zeikus J.G. (2003). Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnology and Bioengineering* 81, 348-355.
- Pham T.H., Rabaey K., Aelterman P., Clauwaert P., De Schamphelaire L., Boon N., Verstraete W. (2006). Microbial Fuel Cells in Relation to Conventional Anaerobic Digestion Technology. *Eng. Life Sci.* 6, 285-292.
- 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.

- Rabaey K, Clauwaert P, Aelterman P, Verstraete W. (2005). Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environmental Science and Technology* 39, 8077-8082.
- Rabaey K., Clauwaert P., Aelterman P., Verstraete W. (2005). Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environmental Science and Technology* 39 (20), 8077-8082.
- Rahimnejad M, Ghoreyshi A. A., Najafpour G., Jafary T. (2011). Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. *Applied Energy* 88, 3999-4004.
- Ringeisen B.R., Henderson E., Wu P.K., Pietron J., Ray R., Little B., et al. (2007). A biofilm enhanced miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10 and oxygen reduction cathodes. *Biosensors and Bioelectronics* 22, 1672-1679.
- Sedjo P., Sohngen B. (2012). Carbon Sequestration in Forests and Soils. *Annual Review of Resource Economics* 4, 127-144.
- Sharma Y., Li B. (2010a). Optimizing energy harvest in wastewater treatment by combining anaerobic hydrogen producing biofermentor (HPB) and microbial fuel cell (MFC). *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 3789-3797.
- Sharma Y., Li B. (2010b). The variation of power generation with organic substrates in single-chamber microbial fuel cells (SCMFCs). *Bioresource Technology* 101, 1844-1850.
- Shea C., Nerenberg R. (2008). *A High Performance, Air-Cathode Microbial Fuel Cell with Potential for Retrofitting into Activated Sludge Plants*. WEFTEC Chicago, IL: Water Environment Federation.
- Shinnar R, Cintro F. (2006). A road-map to U.S. decarbonization. *Science* 313, 1243-1244.
- Skiadas I.V., Lyberatos G. (1998). The Periodic anaerobic baffled reactor. *Water Science Technology* 38, 401-408.

- Tremouli A., Martinos M., Bebelis S., Lyberatos G. (submitted 2013). An innovative four air cathode single chamber microbial fuel cell (4ACMFC) for municipal wastewater treatment.
- Virdis B., Rabaey K., Rozenda R.A., Yuan Z., Keller J. (2010). Simultaneous nitrification, denitrification and carbon removal in microbial fuel cells. *Water Research* 44, 2970–2980.
- Wei L., Han H., Shen J. (2012). Effects of cathodic electron acceptors and potassium ferricyanide concentrations on the performance of microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 12980–12986.
- Wei L., Yuan Z., Cui M., Han. H, Shen J. (2012). Study on electricity-generation characteristic of two-chambered microbial fuel cell in continuous flow mode. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 1067–1073.
- You S., Zhao Q., Zhang J., Jiang J., Wan C., Du M., Zhao S. (2007). A graphite – granule membrane-less tubular air-cathode microbial fuel cell for power generation under continuously operational conditions. *Journal of Power Sources* 173, 172–177.
- Yu J., Seon J., Park Y., Cho S., Lee T. (2012). Electricity generation and microbial community in a submerged-exchangeable microbial fuel cell system for low-strength domestic wastewater treatment. *Bioresourc Technology* 117, 172–179.
- Zhang F., Ge Z., Grimaud J., Hurst J., He Z. (2013). In situ investigation of tubular microbial fuel cells deployed in anaeration tank atamunicipal wastewater treatment plant. *Bioresourc Technology* 136, 316–321.
- Zhoua M., Chia M., Luob J., Hea H., Jin T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources* 196, 4427–4435.
- Zhuang L., Chunhua F., Zhou S., Li Y., Wang Y. (2010). Comparison of membrane and cloth-cathode assembly for scalable microbial fuel cells. *Process Biochemistry* 45, 929–934.

Zhuang L., Zhou S., Wang Y., Liu C., Geng S. (2009). Membrane-less cloth cathode assembly (CCA) for scalable microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics* 24, 3652-3656.

Zuo Y., Cheng S., Call D., Logan B.E. (2007). Tubular Membrane Cathodes for Scalable Power Generation in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 41, 3347-3353.