

Περίληψη

Η μικροβιακή κυψελίδα καυσίμου (MKK) είναι ένας βιο-αντιδραστήρας, ο οποίος μετατρέπει απευθείας τη χημική ενέργεια ποικίλων υποστρωμάτων σε ηλεκτρική ενέργεια, μέσω μικροβιακών καταλυτικών αντιδράσεων, υπό αναερόβιες συνθήκες. Η διττή υπόστασή της τεχνολογίας, να επεξεργάζεται δηλαδή λύματα με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, έχει κερδίσει τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Ταυτόχρονα οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις των συμβατικών μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και οι χαμηλοί βαθμοί ανάκτησης της ενέργειας των λυμάτων που εμφανίζουν, καθιστούν την τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμων μια νέα, καινοτόμο πρόταση στη διαδικασία επεξεργασίας των λυμάτων με μη ενεργοβόρες λύσεις.

Η παρούσα διπλωματική εργασία διερευνά τη λειτουργία Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου ως προς την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και την ταυτόχρονη ανάκτηση ενέργειας από αυτά. Η έρευνα, και τα πειράματα που διεξήχθησαν, είχαν ως απώτερο σκοπό να διερευνήσουν τις δυνατότητες και τις αποδόσεις της Μικροβιακής Κυψέλης στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων και την ανάκτηση ενέργειας, και να τις συγκρίνουν με τις υπάρχουσες μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Η κυψελίδα MKK δύο θαλάμων (τύπου H), μελετήθηκε υπο το πρίσμα της εφαρμογής της σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων και πιο συγκεκριμένα υπο το πρίσμα της εφαρμογής της αντί της αερόβιας δεξαμενής της βιολογικής βαθμίδας επεξεργασίας.

Η λογική, με βάση την οποία διεξήχθη η έρευνα, βασίστηκε στη λειτουργία της συσκευής με πλήρη αντικατάσταση των ακριβών υλικών από φθηνότερα, διαμόρφωση των εξωτερικών παραμέτρων όσο είναι εφικτό πιο κοντά στις πραγματικές και περιβαλλοντικές συνθήκες ενώ ταυτόχρονα επιχειρήθηκε η σταδιακή βελτίωση της απόδοσής της, ακόμα και σε λειτουργίες μακράς διάρκειας. Οι παράμετροι απόδοσης και λειτουργίας της καινοτόμου κυψελίδας διερευνήθηκαν συνολικά σε 12 κύκλους, με επιμέρους διαφοροποιήσεις στο είδος αστικών λυμάτων (πρωτοβάθμια επεξεργασμένα, ανεπεξέργαστα, λύματα από τυρόγαλο). Παράλληλα, με τη λειτουργία της καινοτόμου διάταξης, μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών παραμέτρων στην απόδοση MKK δύο θαλάμων (τύπου H). Η εμπειρία που αποκτήθηκε από την προκειμένη λειτουργία, καθώς και τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών, είναι πρωταρχικής σημασίας, καθώς αποτελούν ισχυρή ένδειξη για την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, και την ανάκτηση ενέργειας, αλλά και για την ανταγωνιστικότητα της τεχνολογίας προς τις υπάρχουσες μονάδες επεξεργασίας. Ταυτόχρονα, τα αποτελέσματα που εξήχθησαν, αποτέλεσαν οδηγό για την εφαρμογή υποθετικού σεναρίου εφαρμογής της τεχνολογίας σε υπάρχουσα Εγκατάσταση επεξεργασίας Λυμάτων.

Έτσι λοιπόν, στα πλαίσια της παρούσας έρευνας μελετήθηκαν τόσο πρωτοβάθμια επεξεργασμένα αστικά λύματα όσο και ανεπεξέργαστα αστικά υγρά απόβλητα. Μελετήθηκαν επίσης σύνθετα πραγματικά λύματα (ορρό τυρογάλακτος). Ειδικότερα, σε σχέση με την διερεύνηση ως προς την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, μελετήθηκαν οι παράμετροι της απομάκρυνσης ολικού και διαλυτού *COD*, του υδραυλικού χρόνου παραμονής (*HRT*), της απομάκρυνσης στερεών, ολικών και πτητικών αιωρούμενων (*TSS*, *VSS*), και οι παράμετροι της απομάκρυνσης αμμωνίας, φωσφορικών και *pH*. Σχετικά με τη διερεύνηση της ανάκτησης ενέργειας από τα λύματα μελετήθηκαν οι παράμετροι της ενέργειας και της ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου (*kW/kgCOD* και *kWh/kgCOD*) αλλά και οι παράμετροι της ισχύος ανά μονάδα όγκου του ανοδικού αντιδραστήρα (*kW/m³*) και ανά μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου (*kW/m²*). Επιπρόσθετα, διεξήχθη, στο τέλος των πειραμάτων, πείραμα προσδιορισμού των βακτηριακών καλλιεργειών στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.

Abstract

A microbial fuel cell (MFC) is a bioreactor that converts the chemical energy of the bonds of organic compounds to electrical energy, through the catalytic reactions of microorganisms, under anaerobic conditions. Over the last years, the MFC technology has gained increasing interest from the scientific community, because it offers the advantage of simultaneous wastewater treatment and electricity generation. Moreover, the high energy needs of conventional wastewater treatment plants, as long as their low percentage rate of recovering energy from wastewater, are factors that make MFC technology a new, innovative, energy-effective and competitive solution for wastewater treatment.

The present Master Thesis approaches MFC technology, and its aspects related to wastewater treatment and recovering energy from wastewater, through an innovative dual chamber MFC design, known as MFC H-type. The aim of the experiments was to approach the operational parameters and the energy effectivity rates of the proposed MFC, and to compare them with the corresponding parameters of a conventional wastewater treatment plant. The Thesis approach is under the view of the practical implementation of MFC at wastewater treatment plants, especially in being incorporated into the process train in a more conventional system replacing the Activated Sludge or Tricking Filters system.

In order to accomplish this goal the cost was kept low, by replacing all the expensive materials with lower-cost ones and the environmental parameters and the temperature conditions that occur in conventional Wastewater Treatment plants were simulated, while gradually increasing the cell performance even during long term operation. The MFC was operated in batch mode, with 12 cycles one another with three different kinds of urban waste as anodic fluid (Urban liquid waste that have gone through the primary clarifier/primary treatment, urban liquid waste that have not been treated at all and cheese whey). In the dual chamber MFC operation, the effects of several parameters on the performance of a dual chamber MFC (H-type) were examined. The findings from these experiments as well as the experience gained are of great significance, because they consist strong indications that MFC technology can compete, in terms of wastewater treatment and recovering wastewater energy, with conventional methods of treating domestic wastewater. Additionally, these findings were used as a guide to approach and look into an scenario hypothetical of MFC implementation in a running wastewater treatment plant.

In conclusion, during the present research, Urban liquid waste that have gone through the primary clarifier/primary treatment, urban liquid waste that have not been treated at all and cheese whey were examined in batch mode operation of a MFC. Specifically, in terms of wastewater treatment, the parameters of the percentage rates of COD removal, of Total Suspended and Volatile Suspended Solids removal as well as the percentage rate of ammonia and phosphorus removal and the Hydraulic Retention Time (HRT) were examined. In terms of recovering energy, the parameters of the recovered energy per kg of COD (kWh/kgCOD), of the attributed power per kg of COD (kW/kgCOD), of the attributed power per volume of the anodic chamber (Volumetric power: kW/m^3) and per surface of the anodic electrode (kW/m^2) were examined. Finally, a detailed image of the bacterial communities in the anodic biofilm was collected, by the end of the experiments.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	10
1.1	Η πρόκληση των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου	10
1.2	Στοιχεία ενεργειακής κατανάλωσης εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων και υγρών αποβλήτων	11
1.3	Ορισμός Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου	15
1.4	Στόχοι έρευνας των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου	16
2	Βιβλιογραφική ανασκόπηση	18
2.1	Ιστορική Αναδρομή	18
2.2	Αρχή λειτουργίας	18
2.3	Μικροοργανισμοί, <i>exoelectrogens</i> και ηλεκτρισμός	20
2.3.1	Μικροοργανισμοί: Λίγα λόγια για το Ποιοί	21
2.3.2	Μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων	22
2.4	Στοιχεία Θερμοδυναμικής και Ηλεκτρικού Δυναμικού των ΜΚΚ	24
2.4.1	Εισαγωγή	24
2.4.2	Στοιχεία Θερμοδυναμικής	24
2.4.3	Κανονικά ή πρότυπα δυναμικά	25
2.4.4	Κινητική και Μεταφορά μάζας Μικροοργανισμών	26
2.5	Στοιχεία Ηλεκτρικής ισχύος και Ενέργειας στις ΜΚΚ	28
2.5.1	Υπολογισμός Ηλεκτρικής Ισχύος	28
2.5.2	Ισχύς που παράγεται και Μέγιστη δυνατή ισχύς	30
2.5.3	Ηλεκτροχημικές απώλειες στις ΜΚΚ και παράγοντες επιρροής του δυναμικού	30
2.5.4	Καμπύλη πόλωσης	32
2.6	Εφαρμογές Βιοηλεκτροχημικών Συστημάτων	33
2.6.1	Επεξεργασία λυμάτων	33
2.6.2	Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	34
2.6.3	Παραγωγή Υδρογόνου αντί ηλεκτρισμού	34
2.6.4	Βιοαισθητήρες	35
2.6.5	Εισαγωγή των ΜΚΚ στο θαλάσσιο υπέδαφος	35
2.6.6	Εφαρμογή στην βιοαποκατάσταση εδαφών	37
3	Συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων	38
3.1	Εισαγωγή	38
3.2	Συμβατική Μονάδα επεξεργασίας λυμάτων	38
3.3	Μειονεκτήματα των συμβατικών μονάδων επεξεργασίας	40
3.4	Η τεχνολογία ΜΚΚ και η ανάγκη αξιοποίησης της	40
3.5	Οικονομική βιωσιμότητα των ΜΚΚ	41
4	Η τεχνολογία ΜΚΚ στην επεξεργασία λυμάτων σήμερα	43
4.1	Εισαγωγή	43
4.2	Πρακτικές εφαρμογές ΜΚΚ στις ΕΕΛ	43
4.2.1	ΜΚΚ στη Δευτεροβάθμια επεξεργασία	44
4.2.2	Τριτοβάθμια επεξεργασία και απομάκρυνση θρεπτικών	48
4.2.3	Στάδιο αναερόβιας χώνευσης	50
4.3	Οι ΜΚΚ σε μεγαλύτερη κλίμακα	52
4.3.1	Εισαγωγή	52
4.3.2	Παράμετροι βιοηλεκτροχημικών διαδικασιών	52
4.3.3	Κατασκευαστικά στοιχεία Διατάξεων για περιορισμό απωλειών	52
4.3.4	Ηλεκτρόδια	53

4.3.5	Μεμβράνες	55
4.3.6	Κατασκευή ΜΚΚ σε πραγματική κλίμακα	55
5	Πειραματικό Πρωτόκολλο	61
5.1	Εισαγωγή	61
5.2	Γλυκά και Αρχιτεκτονική αντιδραστήρα	61
5.3	Προετοιμασία ΜΚΚ και διαδικασία ανάπτυξης βιοφίλμ	64
5.4	Πρωτόκολλο εργαστηριακών μετρήσεων	67
5.4.1	Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών	67
5.4.2	Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου <i>COD</i>	67
5.4.3	Μέτρηση <i>pH</i>	68
5.4.4	Μέτρηση ολικού αζώτου, νιτρικού αζώτου και φωσφορικών	68
5.4.5	Υπολογισμός ρυθμών μεταβολής παραμέτρων	68
5.4.6	Υπολογισμός ισχύος	70
5.4.7	Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου	70
5.5	Λογική κύκλων και λειτουργίας	71
6	Αποτελέσματα της λειτουργίας ΜΚΚ δύο θαλάμων	73
6.1	Διαδικασία ανάπτυξης βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο	73
6.2	Αποτελέσματα κύκλων με Πρωτοβάθμια Επεξεργασμένα λύματα	77
6.2.1	Δεύτερος κύκλος	77
6.2.2	Τρίτος κύκλος	83
6.2.3	Τέταρτος κύκλος	88
6.2.4	Πέμπτος κύκλος	93
6.2.5	Έκτος κύκλος	98
6.3	Αποτελέσματα κύκλων με Ανεπεξέργαστα λύματα	103
6.3.1	Πρώτος κύκλος	103
6.3.2	Δεύτερος κύκλος	109
6.3.3	Τρίτος κύκλος	113
6.3.4	Τέταρτος κύκλος	119
6.4	Υποθετικό Σενάριο Εφαρμογής	124
6.5	Αποτελέσματα κύκλων με σκόνη από τυρόγαλα	127
6.5.1	Πρώτος κύκλος	128
6.5.2	Δεύτερος κύκλος	133
6.5.3	Τρίτος κύκλος	139
6.6	Συγκεντρωτικοί Πίνακες	147
6.7	Βιοφίλμ ηλεκτροδίου	151
7	Ερευνητικά Συμπεράσματα	152
7.1	Συμπεράσματα Έρευνας	152
7.2	Σύγκριση με μονάδες Αναερόβιας Χώνευσης	154
8	Προτάσεις για μελλοντική ερευνητική εργασία	155
9	Βιβλιογραφία	156

Κατάλογος Σχημάτων

1	Σχηματική Παρουσίαση των βασικών μερών μιας Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου	15
2	Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μιας Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου	16
3	Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μιας MKK δύο θαλάμων	19
4	Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μιας MKK ενός θαλάμου	20
5	Σχηματική αναπαράσταση της έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων (<i>MET</i>)	23
6	Απεικόνιση των βακτηρίων <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	24
7	Παραγωγή ενέργειας συναρτήσει επιφανειών ανόδου και καθόδου	29
8	Χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης	32
9	Η MKK εμφυτευμένη σε αμοφόρο αγγείο, Πηγή: <i>Hasel</i> ,2002 [67]	34
10	Σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής Μικροβιακής Κυψελίδας Ηλεκτρόλυσης	35
11	Σχηματικό διάγραμμα μιας βενθικής MKK, Πηγή: <i>Reimers</i> , 2001 [81]	36
12	Απεικόνιση βενθικών MKK τοποθετημένων στο θαλάσσιο υπέδαφος	36
13	Σχηματική αναπαράσταση της MKK κατά την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων και του ουρανίου από το μολυσμένο υπέδαφος. Πηγή: <i>Logan</i> ,2008 [8]	37
14	Διάγραμμα ροής συμβατικής μονάδας επεξεργασίας λυμάτων	38
15	Εκτιμώμενα κόστη κεφαλαίου των βιο-ηλεκτροχημικών συστημάτων	42
16	Διαγράμματα ροής με χρήση MKK ως βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου.	44
17	Διαγράμματα ροής με χρήση MKK ως βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου.	45
18	Διαγράμματα ροής με χρήση MKK ως βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου	47
19	Σχηματικό διάγραμμα της MKK [101]	49
20	Πιθανοί μηχανισμοί αντιδράσεων σε μια MKK με λύματα πλούσια σε θείο	50
21	Διαγράμμα ροής με συνδυαστική χρήση της τεχνολογίας MKK και της αναερόβιας χώνευσης πριν τη συμβατική επεξεργασία του λύματος	51
22	Διαγράμμα ροής με χρήση MKK αμέσως μετά το στάδιο της αναερόβιας χώνευσης σε μια τυπική μονάδα εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων	51
23	Φωτογραφία υλικών ηλεκτροδίου ανόδου	54
24	Φωτογραφία υλικών ηλεκτροδίου ανόδου	54
25	Κυλινδρικές MKK σε μεγαλύτερη κλίμακα	56
26	Σχηματική απεικόνιση της MKK των <i>Jiangetal.</i>	57
27	Η μοναδιαία MKK	58
28	Οι συστοιχίες των 48 MKK. α) Συστοιχία δύο χρόνων, β) συστοιχία δύο εβδομάδων	58
29	Κλιμάκωση της MKK με συστοιχία πέντε κυλινδρικών μοναδιαίων κυψελίδων.	60
30	Όψεις και τομές της συστοιχίας MKK	60
31	Παρουσίαση των μερών της MKK της έρευνας	61
32	Η MKK της έρευνας μας σε λειτουργία	62
33	Σχηματική Παρουσίαση των βασικών μερών μιας MKK	62
34	Η MKK τύπου Η της έρευνας μας (1)	63
35	Η MKK τύπου Η της έρευνας μας (2)	64
36	Η μεμβράνη βυθισμένη σε διάλυμα θειικού οξέος	65
37	Όψεις του ηλεκτροδίου της ανόδου κατά την αρχή φάση του εγκλιματισμού	66
38	Όψεις του ηλεκτροδίου της ανόδου σε μια ενδιάμεση φάση του εγκλιματισμού	66
39	Όψεις του ηλεκτροδίου της ανόδου κατά τη διάρκεια λειτουργίας της MKK.	66
40	Παραδείγματα μεθόδων παρεμβολής προγράμματος <i>Matlab</i>	69
41	Παράδειγμα προσέγγισης καμπύλων τάσης-χρόνου με διαφορετικές μεθόδους παρεμβολής, με χρήση του λογισμικού <i>Matlab</i>	69
42	Εξέλιξη της Τάσης κατά την περίοδο εγκλιματισμού	73
43	Εξέλιξη της συγκέντρωσης οργανικού φορτίου κατά την περίοδο εγκλιματισμού	74

44	Εξέλιξη οργανικού φορτίου ανα κύκλο εγκλιματισμού	75
45	Εξέλιξη της τάσης με το χρόνο ανά κύκλο διαδικασίας ανάπτυξης βιοφίλμ	76
46	Δεύτερος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων	78
47	Βαθμός απομάκρυνσης του ολικού <i>COD</i> συναρτήσει του χρόνου (Δεύτερος κύκλος)	79
48	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για το δεύτερο κύκλο λειτουργίας.	80
49	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για το δεύτερο κύκλο λειτουργίας.	80
50	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Δεύτερος κύκλος)	81
51	Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού κατανάλωσης της μάζας με το χρόνο (Δεύτερος κύκλος)	82
52	Τρίτος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων	83
53	Βαθμός απομάκρυνσης του ολικού <i>COD</i> συναρτήσει του χρόνου (Τρίτος κύκλος)	84
54	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον τρίτο κύκλο λειτουργίας.	85
55	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον τρίτο κύκλο λειτουργίας.	86
56	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Τρίτος κύκλος)	87
57	Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού κατανάλωσης της μάζας με το χρόνο (Τρίτος κύκλος)	87
58	Τέταρτος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων	88
59	Βαθμός απομάκρυνσης του ολικού <i>COD</i> συναρτήσει του χρόνου (Τέταρτος κύκλος)	89
60	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον τέταρτο κύκλο λειτουργίας.	90
61	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον τέταρτο κύκλο λειτουργίας.	90
62	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Τέταρτος κύκλος)	91
63	Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού κατανάλωσης της μάζας με το χρόνο (Τέταρτος κύκλος)	92
64	Πέμπτος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων	93
65	Βαθμός απομάκρυνσης του ολικού <i>COD</i> συναρτήσει του χρόνου (Πέμπτος κύκλος)	94
66	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον πέμπτο κύκλο λειτουργίας.	95
67	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον πέμπτο κύκλο λειτουργίας.	96
68	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Πέμπτος κύκλος)	96
69	Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού κατανάλωσης της μάζας με το χρόνο (Πέμπτος κύκλος)	97
70	Έκτος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων	98
71	Βαθμός απομάκρυνσης του ολικού <i>COD</i> συναρτήσει του χρόνου (Έκτος κύκλος)	99
72	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον έκτο κύκλο λειτουργίας.	100
73	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον έκτο κύκλο λειτουργίας.	100
74	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Έκτος κύκλος)	101
75	Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού κατανάλωσης της μάζας με το χρόνο (Έκτος κύκλος)	102
76	Εικόνα του ανοδικού υγρού στην αρχή και στο τέλος του Έκτου κύκλου με πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα.	102
77	Πρώτος κύκλος ανεπεξέργαστων Λυμάτων	104
78	Βαθμός απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου (Πρώτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	104
79	Εικόνα του ανοδικού υγρού στην αρχή και στο τέλος του Πρώτου κύκλου με ανεπεξέργαστα λύματα.	105
80	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον Πρώτο κύκλο ανεπεξέργαστων.	106
81	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον πρώτο κύκλο ανεπεξέργαστων.	106
82	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Πρώτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	108
83	Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων Λυμάτων	109
84	Βαθμός απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου (Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων)	110
85	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για το Δεύτερο κύκλο ανεπεξέργαστων.	111
86	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον Δεύτερο κύκλο ανεπεξέργαστων.	111
87	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων)	112
88	Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού κατανάλωσης της μάζας με το χρόνο (Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων)	113
89	Τρίτος κύκλος ανεπεξέργαστων Λυμάτων	114
90	Βαθμός απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου (Τρίτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	115
91	Εικόνα του ανοδικού υγρού στην αρχή και στο τέλος του Τρίτου κύκλου με ανεπεξέργαστα λύματα.	116

92	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Τρίτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	117
93	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον τρίτο κύκλο ανεπεξέργαστων.	118
94	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον τρίτο κύκλο ανεπεξέργαστων.	118
95	Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων Λυμάτων	119
96	Βαθμός απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου (Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	120
97	Εικόνα του ανοδικού υγρού στην αρχή και στο τέλος του Τέταρτου κύκλου με ανεπεξέργαστα λύματα.	121
98	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον τέταρτο κύκλο ανεπεξέργαστων.	122
99	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον τέταρτο κύκλο ανεπεξέργαστων.	122
100	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	122
101	Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού κατανάλωσης της μάζας με το χρόνο (Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	123
102	Πίνακας χαρακτηριστικών σκόνης τυρόγαλου	127
103	Πρώτος κύκλος με σκόνη από τυρόγαλα	128
104	Βαθμός απομάκρυνσης <i>COD</i> συναρτήσει του χρόνου (Πρώτος κύκλος με τυρόγαλα)	129
105	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον Πρώτο κύκλο με τυρόγαλα.	130
106	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον πρώτο κύκλο με τυρόγαλα.	130
107	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Πρώτος κύκλος τυρόγαλα)	132
108	Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού κατανάλωσης της μάζας με το χρόνο (Πρώτος κύκλος τυρόγαλα)	132
109	Δεύτερος κύκλος με σκόνη από τυρόγαλα	133
110	Ανοδικό διάλυμα στην αρχή και στο τέλος του δευτέρου κύκλου με τυρόγαλα	135
111	Βαθμός απομάκρυνσης <i>COD</i> συναρτήσει του χρόνου (Δεύτερος κύκλος με τυρόγαλα)	135
112	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για το δεύτερο κύκλο με τυρόγαλα.	136
113	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για το δεύτερο κύκλο με τυρόγαλα.	137
114	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Δεύτερος κύκλος με τυρόγαλα)	137
115	Η εικόνα του καθοδικού θαλάμου προς το τέλος του δευτέρου κύκλου με τυρόγαλα	138
116	Τρίτος κύκλος με σκόνη από τυρόγαλα	140
117	Φωτογραφία του συστήματος κατά την παραμόρφωση της μεμβράνης στον τρίτο κύκλο με τυρόγαλα	141
118	Η παραμόρφωση της μεμβράνης προς την πλευρά της καθόδου κατά τον τρίτο κύκλο με τυρόγαλα	141
119	Βαθμός απομάκρυνσης <i>COD</i> συναρτήσει του χρόνου (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα)	142
120	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον τρίτο κύκλο με τυρόγαλα.	143
121	Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον τρίτο κύκλο με τυρόγαλα	144
122	Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα)	144
123	Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού κατανάλωσης της μάζας με το χρόνο (Τρίτος κύκλος από τυρόγαλα)	145
124	Η εικόνα του ανοδικού ηλεκτροδίου στο τέλος των κύκλων με τυρόγαλα	146
125	Συγκεντρωτικό γράφημα κύκλων επεξεργασμένων	147
126	Συγκεντρωτικό γράφημα κύκλων ανεπεξέργαστων	148

Κατάλογος Πινάκων

1	Μέση κατανάλωση ενέργειας ανά χώρα για την επεξεργασία 1 m ³ υγρού αποβλήτου, <i>WERF</i>	11
2	Πραγματική κατανάλωση ενέργειας ανά υδραυλικό φορτίο εισόδου για διάφορες ΕΕΛ στην Ελλάδα, Πηγή: Δημοπούλου Αργυρή,2011 [3]	12
3	Διαγραμματική αναπαράσταση πραγματικής κατανάλωσης ενέργειας ανά υδραυλικό φορτίο εισόδου για διάφορες ΕΕΛ στην Ελλάδα, Πηγή: Δημοπούλου Αργυρή,2011[3]	12
4	Ενεργειακό κόστος ανά υδραυλικό φορτίο εισόδου για διάφορες ΕΕΛ στην Ελλάδα, Πηγή: Δημοπούλου Αργυρή,2011 [3]	13
5	Διαγραμματική αναπαράσταση ενεργειακού κόστους ανά υδραυλικό φορτίο εισόδου για διάφορες ΕΕΛ στην Ελλάδα, Πηγή: Δημοπούλου Αργυρή,2011 [3].	13
6	Καταμερισμός κόστους λειτουργίας σε επιμέρους κόστη με δεδομένα απο 22 μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, Πηγή: Δημοπούλου Αργυρή,2011 και Τουλιάτου Ιωάννα 2012, [3] [4]	14
7	Σύσταση βιοφίλμ (community) σε μια σειρά πειραμάτων με διαφορετική βάση (substrate) και με οξυγόνο στην κάθοδο	22
8	Βιβλιογραφική σύνοψη βιοφίλμ σε μια σειρά πειραμάτων με οξυγόνο στην κάθοδο	22
9	Δυναμικά ανόδου και καθόδου και πρότυπα δυναμικά αυτών για μια σειρά αντιδράσεων και συνθηκών, Πηγή: Logan , 2008 [8]	27
10	Πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων	27
11	Γενική σύγκριση μεταξύ των βασικών διεργασιών επεξεργασίας λύματος και της ΜΚΚ τεχνολογίας, Πηγή: Freguia,2007 [95]	41
12	Σύγκριση του προβλεπόμενου κόστους κεφαλαίου και των εσόδων προϊόντος μεταξύ της τεχνολογίας των ΜΚΚ, τη διεργασία ενεργού ιλύος και την αναερόβια χώνευση Πηγή: Rozen,2008 [96].	43
13	Η επίδραση του είδους του υποστρώματος στην απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (<i>CE</i>)	46
14	Η παραγωγή ισχύος των μοναδιαίων κυψελίδων και των συστοιχιών από 48 ΜΚΚ	59
15	Χαρακτηριστικά ειδών τυρόγαλου	72
16	Αρχικά Χαρακτηριστικά Λάσπης	73
17	Αρχικά Χαρακτηριστικά πρωτοβάθμια επεξεργασμένων Λυμάτων	73
18	Τελικά Χαρακτηριστικά Πρώτου και Δευτέρου κύκλου διαδικασίας ανάπτυξης βιοφίλμ	75
19	Τελικά Χαρακτηριστικά Τρίτου κύκλου διαδικασίας ανάπτυξης βιοφίλμ	75
20	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων	78
21	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος)	80
22	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος)	81
23	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων	84
24	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Τρίτος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων)	85
25	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Τρίτος κύκλος)	86
26	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων	88
27	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ενεργειακών παραμέτρων (Τέταρτος κύκλος)	90
28	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Τέταρτος κύκλος)	91
29	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων	93
30	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ενεργειακών παραμέτρων (Πέμπτος κύκλος)	95
31	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Πέμπτος κύκλος)	96
32	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων	98
33	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ενεργειακών παραμέτρων (Έκτος κύκλος)	100
34	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Πέμπτος κύκλος)	101
35	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Πρώτου κύκλος ανεπεξέργαστων	103
36	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Πρώτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	107
37	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Πρώτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	107
38	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων	109

39	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων)	111
40	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων)	112
41	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Τρίτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	113
42	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Τρίτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	116
43	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Τρίτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	117
44	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	119
45	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	121
46	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων)	123
47	Οργανικά φορτία εισόδου Βιολογικής Βαθμίδας ΚΕΛ Ψυττάλειας	124
48	Φορτία Στερεών και Αμμωνίας εισόδου Βιολογικής Βαθμίδας ΚΕΛ Ψυττάλειας	125
49	Τιμές απομάκρυνσης Σεναρίου εφαρμογής	125
50	Ενεργειακοί Παράμετροι Σεναρίου εφαρμογής	125
51	Συγκριτικές Τιμές παραμέτρων εξόδου Βιολογικής Βαθμίδας	125
52	Αποτελέσματα Ενεργειακών παραμέτρων Σεναρίου εφαρμογής	126
53	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Πρώτου κύκλος με τυρόγαλα	128
54	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Πρώτος κύκλος με τυρόγαλα)	131
55	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Πρώτος κύκλος με τυρόγαλα)	131
56	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος με τυρόγαλα	134
57	Βαθμοί Απομάκρυνσης Παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος με τυρόγαλα	134
58	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος με τυρόγαλα)	136
59	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος)	137
60	Χημικές παράμετροι νερού καθόδου	138
61	Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα	142
62	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα)	143
63	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων Τάσης (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα)	145
64	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων Τάσης (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα)	146
65	Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων χρόνου απομάκρυνσης και κλίσεων ενέργειας διαλυτού οργανικού φορτίου	148
66	Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων χρόνου απομάκρυνσης και κλίσεων ενέργειας ολικού οργανικού φορτίου	149
67	Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων βαθμών απομάκρυνσης και ενεργειακών παραμέτρων ανα κύκλο	149
68	Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων τάσης και ρυθμών μεταβολής τάσης	150
69	Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων παραμέτρων ισχύος	150
70	Ανάλυση μέσω <i>FISH</i> βιοφίλμ ηλεκτροδίου	151
71	Αποτελέσματα Ενεργειακών Παραμέτρων	153

1 Εισαγωγή

1.1 Η πρόκληση των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου

Καθ' όλη τη διάρκεια της ανθρώπινης ιστορίας η εξέλιξη και η πρόοδος σηματοδοτήθηκαν από την ικανότητα των ανθρώπινων κοινωνιών, μέσω της επιστήμης και της τεχνικής, να απαντάνε κάθε φορά στις προκλήσεις του καιρού τους. Σε αυτό το πνεύμα, και η παρούσα διπλωματική επιχειρεί να δώσει απαντήσεις σε μια διττή πρόκληση του σήμερα: Στην αποτελεσματική διαχείριση των υγρών αποβλήτων και λυμάτων, παράλληλα με τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση του δυναμικού τους για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η πρόκληση αυτή, έχει απασχολήσει, με πολλούς και διάφορους τρόπους, για χρόνια, το ερευνητικό και επιστημονικό δυναμικό και έχει οδηγήσει σε αρκετές καινοτόμες ιδέες, μερικές από τις οποίες εφαρμόζονται και σήμερα ως συμβατικές πλέον λύσεις. Η παρούσα διπλωματική επιχειρεί να απαντήσει στην παραπάνω διττή πρόκληση, της επεξεργασίας λυμάτων σε συνδυασμό με την παραγωγή ενέργειας, ώστε η λειτουργία να είναι αυτόνομη, με καινοτόμο σκέψη, αναλύοντας παραμέτρους λειτουργίας και απόδοσης των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου.

Οι Μικροβιακές Κυψέλες Καυσίμου, ως ιδέα, δεν είναι κάτι καινούργιο παρ'όλ'αυτά απαντάνε με τον πιο ιδανικό και αποτελεσματικό τρόπο στην πρόκληση αυτή, και ακόμα και μέχρι σήμερα, είναι μια πρωτοποριακή σύλληψη και προσέγγιση. Οι αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις των συμβατικών μονάδων Εγκαταστάσεων επεξεργασίας, τα χαμηλά ποσοστά ανάκτησης της ενέργειας των λυμάτων, παράλληλα με την επιτακτική ανάγκη της κοινωνίας να στραφεί προς εναλλακτικές πηγές ενέργειας πέρα από τις συμβατικές, έστρεψαν το ενδιαφέρον των επιστημόνων προς στην εύρεση νέων εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων. Ταυτόχρονα, τα υγρά απόβλητα περιέχουν ενέργεια με τη μορφή βιοαποικοδομήσιμου οργανικού υλικού, για την οποία δαπανάται επιπλέον ενέργεια για την απομάκρυνσή της, αντί να γίνεται προσπάθεια για την ανάκτησή της. Οι Μικροβιακές Κυψέλες Καυσίμου λοιπόν αποτέλεσαν μια απάντηση στα παραπάνω αδιέξοδα.

Ειδικότερα, η συνολική ενέργεια που μπορεί να περιέχεται στα αστικά, ζωικά αλλά και στα λύματα που προέρχονται από μονάδες επεξεργασίας τροφίμων μπορεί να είναι έως και 17GW, με το ποσό ενέργειας αυτό να ισοδυναμεί για παράδειγμα με την ενέργεια που καταναλώνεται για τη διατήρηση ολόκληρης της υποδομής ύδρευσης στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (ΗΠΑ), ή να ισοδυναμεί με το σύνολο της αιολικής ενέργειας που παράγει σήμερα η Γαλλία, η Γερμανία και η Αυστρία μαζί, ή με το σύνολο της εγκαταστημένης ισχύος των νέων εγκαταστάσεων ηλιακής ενέργειας που έγιναν το 2012 στην Ευρώπη. Η τεχνολογία των Μικροβιακών Κυψελών καυσίμου θεωρητικά μπορεί να επιτύχει ποσοστά ανάκτησης έως και 50%, και έτσι καθίσταται ως μια ιδιαίτερα ελκυστική λύση.

Τα ερευνητικά και πειραματικά δεδομένα πάνω στις Μικροβιακές Κυψέλες Καυσίμου είναι ελάχιστα σε σχέση με την τεράστια χρησιμότητά τους και την επιτακτική ανάγκη εφαρμογής τους. Οι Μικροβιακές Κυψέλες Καυσίμου έχουν μεγάλο βαθμό χρησιμότητας ακριβώς επειδή μπορούν να αντικαταστήσουν επάξια, όσον αφορά το βαθμό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου, υπάρχουσες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων με ένα ταυτόχρονο σημαντικό ενεργειακό πλεονέκτημα: Τις ελάχιστες ενεργειακές απαιτήσεις, μα κυρίως την ταυτόχρονη, με την επεξεργασία των λυμάτων, διαδικασία της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, από το δυναμικό των λυμάτων, με ικανοποιητικές αποδόσεις.

Οι Μικροβιακές Κυψέλες καυσίμου και η εφαρμογή τους εισάγουν μια σοβαρή τομή στο χώρο της επεξεργασίας των λυμάτων, μιας και οι υπάρχουσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα ενεργοβόρες. Επιπρόσθετα οι συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων εμφανίζουν μικρούς βαθμούς εκμετάλλευσης του δυναμικού των λυμάτων. Σε αυτό το σημείο θα εξετάσουμε πιο αναλυτικά τις ενεργειακές απαιτήσεις στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και υγρών αποβλήτων.

1.2 Στοιχεία ενεργειακής κατανάλωσης εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων και υγρών αποβλήτων

Οι Εγκαταστάσεις επεξεργασίας Λυμάτων έχουν αποδειχθεί μια ιδιαίτερα ενεργοβόρος λύση, ειδικά τις τελευταίες δύο δεκαετίες, δεδομένου και του ότι ο όγκος των υγρών αποβλήτων αυξήθηκε (με αποτέλεσμα να αυξηθεί και ο αριθμός των μονάδων επεξεργασίας). Επιπλέον η εισαγωγή νέων τεχνολογιών για την επίτευξη υψηλότερης ποιότητας των χαρακτηριστικών του απορρέοντος υγρού αποβλήτων, σύμφωνα με την αλλαγή νομοθεσίας, οδήγησε σε περαιτέρω αύξηση των ενεργειακών απαιτήσεων. ([1], [2]).

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί και μια συνεχής αύξηση του κόστους ενέργειας από μια μέση τιμή των 0.0756 €/kWh στην Ευρώπη των 27 (EU – 27) το 2005, σε μια μέση τιμή των 0.1023 €/kWh το 2009. Υπήρξε δηλαδή μια αύξηση της τιμής της ενέργειας της τάξης του 74% μέσα σε τέσσερα χρόνια. ([3], [4]). Στην Ελλάδα η τιμή της κιλοβατώρας διαφοροποιείται ανάλογα την ποσότητα ενέργειας που καταναλώνεται. Ο μέσος όρος της τιμής για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι 0,11529 €/kWh ([3]).

Ποσότητα και κατανομή καταναλωμένης ενέργειας στις ΕΕΑ

Το ποσό της ενέργειας το οποίο απαιτείται για την λειτουργία των μονάδων επεξεργασίας εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε μονάδας ξεχωριστά, όπως από τα χαρακτηριστικά του εισερχόμενου υγρού αποβλήτου στην μονάδα, τις τεχνολογίες επεξεργασίας που χρησιμοποιεί, τις παραμέτρους ποιότητας του εκρέοντος υγρού και το μέγεθος της μονάδας. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η μέση κατανάλωση ενέργειας ανά κυβικό μέτρο (m^3) υγρού αποβλήτου προς επεξεργασία δεν διαφέρει και πολύ μεταξύ των χωρών παγκοσμίως, παρά τις τεχνολογικές τους διαφορές (WERF (Water Environment Research Foundation), 2010), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.

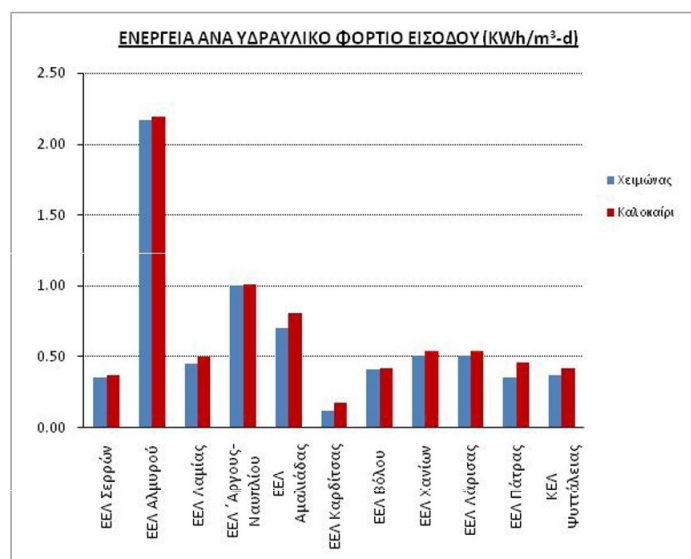
ΧΩΡΑ	ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (kWh/m ³)
ΗΠΑ	0.45
Ολλανδία	0.36
Σιγκαπούρη	0.56
Ελβετία	0.52
Γερμανία	0.67
Μεγάλη Βρετανία	0.64
Ισπανία	0.53
Αυστραλία	0.39

Πίνακας 1: Μέση κατανάλωση ενέργειας ανά χώρα για την επεξεργασία 1 m^3 υγρού αποβλήτου, WERF

Ακολουθώντας, στους παρακάτω πίνακες, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά η συνολική πραγματική κατανάλωση ενέργειας, για διάφορες Εγκαταστάσεις επεξεργασίας Λυμάτων στην Ελλάδα, σε μορφή πίνακα (Σχήμα 2) μα και σε μορφή διαγράμματος (Σχήμα 3). Έπειτα στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται και το συνολικό ενεργειακό κόστος ανά ημερήσιο οργανικό φορτίο εισόδου για διάφορες ελληνικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και υγρών αποβλήτων σε μορφή πίνακα, ενώ στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται τα ίδια δεδομένα με μορφή διαγράμματος. Η ενέργεια αναφέρεται στο σύνολο της καταναλισκόμενης ενέργειας, ανεξάρτητα αν η ΕΕΑ διαθέτει ή όχι μονάδα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για παράδειγμα. Επίσης το κόστος αναφέρεται στο καθαρό κόστος, δηλαδή στις ΕΕΑ που διαθέτουν μονάδα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχει αφαιρεθεί το τυχόν κέρδος από την πώληση ηλεκτρικής ενέργειας [3].

Α/Α	ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΕΝΕΡΓΕΙΑ (KWh/month)		ΥΔΡΑΥΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ ΕΙΣΟΔΟΥ Qin (m ³ /d)		ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΝΑ ΥΔΡ. ΦΟΡΤΙΟ ΕΙΣΟΔΟΥ (KWh/m ³ -d)	
		Χειμώνας	Καλοκαίρι	Χειμώνας	Καλοκαίρι	Χειμώνας	Καλοκαίρι
1	ΕΕΛ Σερρών	202166.7	211833.3	19400.8	19014.5	0.35	0.37
2	ΕΕΛ Αλμυρού	65600.0	65533.3	1030.2	983.2	2.17	2.19
3	ΕΕΛ Λαμίας	211400.0	219900.0	15748.3	14359.2	0.45	0.50
4	ΕΕΛ Άργους-Ναυπλίου	347333.3	293833.3	11600.4	9748.3	1.01	1.01
5	ΕΕΛ Αμαλιάδας	56533.3	60333.3	2716.4	2475.3	0.71	0.81
6	ΕΕΛ Καρδίτσας	107935.0	107500.0	29354.3	19862.8	0.12	0.18
7	ΕΕΛ Βόλου	409666.7	399166.7	32261.6	30753.8	0.42	0.42
8	ΕΕΛ Χανίων	282140.0	305680.0	18623.3	18586.9	0.51	0.54
9	ΕΕΛ Λάρισας	416666.7	436833.3	27250.0	26416.7	0.51	0.54
10	ΕΕΛ Πάτρας	386666.7	419333.3	36450.6	31251.0	0.35	0.46
11	ΚΕΛ Ψυττάλειας	8683394.6	8755250.8	770968.5	682633.5	0.37	0.42

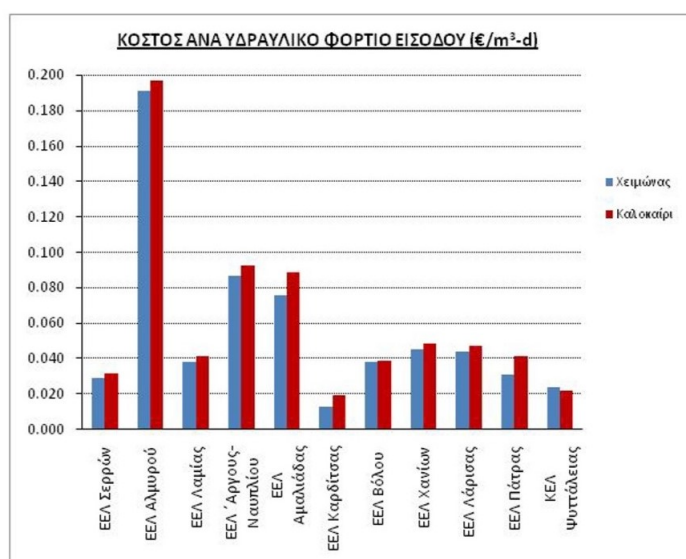
Πίνακας 2: Πραγματική κατανάλωση ενέργειας ανά υδραυλικό φορτίο εισόδου για διάφορες ΕΕΛ στην Ελλάδα, Πηγή: Δημοπούλου Αργυρή,2011 [3]



Πίνακας 3: Διαγραμματική αναπαράσταση πραγματικής κατανάλωσης ενέργειας ανά υδραυλικό φορτίο εισόδου για διάφορες ΕΕΛ στην Ελλάδα, Πηγή: Δημοπούλου Αργυρή,2011[3]

Α/Α	ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ	ΚΟΣΤΟΣ ΙΣΧΥΟΣ & ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ (€/month)		ΥΔΡΑΥΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ ΕΙΣΟΔΟΥ Q_{in} (m^3/d)		ΚΟΣΤΟΣ ΑΝΑ ΥΔΡ. ΦΟΡΤΙΟ ΕΙΣΟΔΟΥ (€/m ³ -d)	
		Χειμώνας	Καλοκαίρι	Χειμώνας	Καλοκαίρι	Χειμώνας	Καλοκαίρι
1	ΕΕΛ Σερρών	16660.52	18161.47	19400.8	19014.5	0.029	0.032
2	ΕΕΛ Αλμυρού	5792.07	5895.65	1030.2	983.2	0.191	0.197
3	ΕΕΛ Λαμίας	18008.92	18053.80	15748.3	14359.2	0.038	0.041
4	ΕΕΛ Άργους-Ναυπλίου	29867.88	26897.75	11600.4	9748.3	0.087	0.092
5	ΕΕΛ Αμαλιάδας	6149.08	6642.86	2716.4	2475.3	0.076	0.089
6	ΕΕΛ Καρδίτσας	11374.61	11570.38	29354.3	19862.8	0.013	0.019
7	ΕΕΛ Βόλου	37220.02	36669.62	32261.6	30753.8	0.038	0.039
8	ΕΕΛ Χανίων	25064.10	27501.27	18623.3	18586.9	0.045	0.049
9	ΕΕΛ Λάρισας	35945.95	38100.68	27250.0	26416.7	0.044	0.047
10	ΕΕΛ Πάτρας	33775.08	37486.83	36451	31251.0	0.031	0.041
11	ΚΕΛ Ψυττάλειας	557215.52	462298.55	770969	682633.5	0.024	0.022

Πίνακας 4: Ενεργειακό κόστος ανά υδραυλικό φορτίο εισόδου για διάφορες ΕΕΛ στην Ελλάδα, Πηγή: Δημοπούλου Αργυρή, 2011 [3]



Πίνακας 5: Διαγραμματική αναπαράσταση ενεργειακού κόστους ανά υδραυλικό φορτίο εισόδου για διάφορες ΕΕΛ στην Ελλάδα, Πηγή: Δημοπούλου Αργυρή, 2011 [3]

ΜΕΣΟ ΚΟΣΤΟΣ	ΤΙΜΗ (€/m ³)
Ενέργειας	0.0392
Εργαζομένων	0.0712
Χημικών-Πρόσθετων	0.0301
Διαχείρισης αποβλήτου	0.0342
Συντήρησης	0.0453
ΣΥΝΟΛΟ	0.2200

Πίνακας 6: Καταμερισμός κόστους λειτουργίας σε επιμέρους κόστη με δεδομένα απο 22 μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, Πηγή: Δημοπούλου Αργυρή, 2011 και Τουλιάτου Ιωάννα 2012, [3] [4]

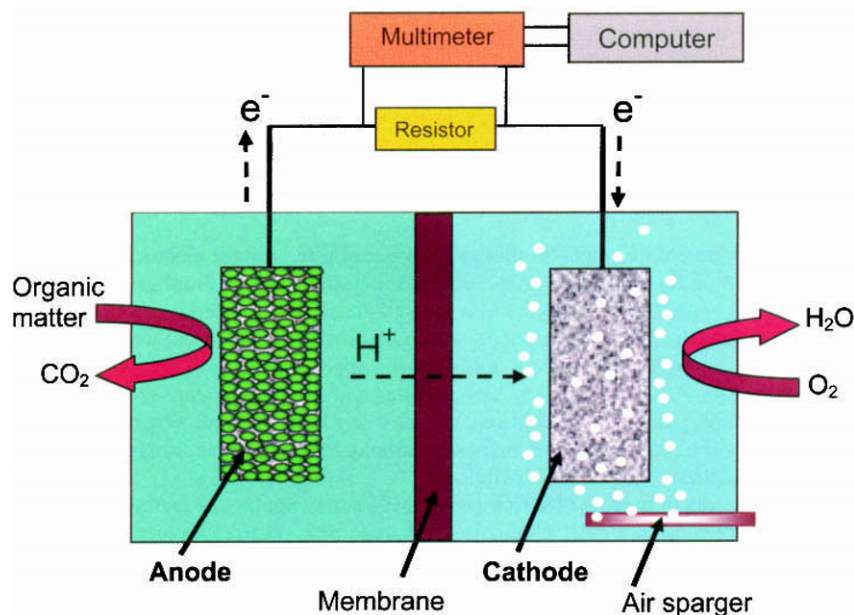
Από τα παραπάνω δεδομένα εξάγεται το συμπέρασμα πως, ο μέσος όρος της ενέργειας που καταναλώνεται στις παραπάνω ελληνικές μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι $0.64 \text{ kWh/m}^3 - d$ το χειμώνα, και $0.68 \text{ kWh/m}^3 - d$ την καλοκαιρινή περίοδο, τιμές που προσεγγίζουν τις ανώτερες μέσες τιμές στη διεθνή πραγματικότητα, όπως αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 1. Αυτό αποτελεί σοβαρή ένδειξη ότι στην Ελλάδα οι μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι από τις πιο ενεργοβόρες στον κόσμο και άρα έχουν σοβαρά περιθώρια βελτίωσης.

Βέβαια η παραπάνω σύγκριση δε συμπεριλαμβάνει διαφοροποιήσεις στην ενεργειακή κατανάλωση που προκύπτουν από παραμέτρους που καθορίζουν την μέση ενεργειακή κατανάλωση των μονάδων επεξεργασίας. Τέτοιες παράμετροι είναι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του απόβλητου που εισρέει, οι νομικές απαιτήσεις και η φύση του αποδέκτη που καθορίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του απόβλητου που εκρέει όπως και το μέγεθος των μονάδων, οι τεχνικές επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται καθώς και η ηλικία των μονάδων αυτών και τα οποία διαφέρουν από χώρα σε χώρα. Αναφορικά με αυτές τις παραμέτρους να σημειώσουμε πως σε γενικές γραμμές η κατανάλωση ενέργειας αυξάνει όσο πιο απαιτητικές είναι οι παράμετροι ποιότητας για το εκ ρέον υγρό, ενώ μειώνεται όσο αυξάνει το μέγεθος και η ηλικία της μονάδος. ([5]).

Τέλος, στο Σχήμα 6 που ακολουθεί παρουσιάζονται δεδομένα που προκύπτουν από ανάλυση 22 μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, όσον αφορά το κόστος λειτουργίας τους, και πώς αυτό καταμερίζεται στα επιμέρους κόστη [3], [4]. Σημειώνεται πως το κόστος ενέργειας είναι περίπου το 18%.

Συμπεραίνεται λοιπόν πως οι Μονάδες επεξεργασίας Λυμάτων εμφανίζουν υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, ιδιαίτερα στην Ελλάδα. Πάνω σε αυτό το μειονέκτημα επιχειρεί να απαντήσει η τεχνολογία των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου, επιτυγχάνοντας βέβαια ανάλογους βαθμούς απομάκρυνσης οργανικού φορτίου με τις υπάρχουσες μονάδες επεξεργασίας.

1.3 Ορισμός Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου



Σχήμα 1: Σχηματική Παρουσίαση των βασικών μερών μιας Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου

Μια Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου είναι ένας βιο-αντιδραστήρας, στον οποίο η χημική ενέργεια που είναι δεσμευμένη στα οργανικά συστατικά των υγρών αποβλήτων μετατρέπεται σε ηλεκτρική, μέσω καταλυτικών αντιδράσεων από μικροοργανισμούς, σε αναερόβιες συνθήκες [6]. Οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου (MKK-*MFC*) αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για την ανάκτηση ενέργειας από τη βιομάζα, χρησιμοποιώντας βακτήρια. Για την ακρίβεια, χρησιμοποιούν τα βακτήρια ως καταλύτες για να οξειδώσουν οργανική ύλη και να παράγουν ρεύμα. Στο σχήμα 1 μπορούμε να δούμε μια αναλυτική απεικόνιση μιας Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου.

Ο θάλαμος ανόδου(anode) και ο θάλαμος καθόδου των επιμέρους μονάδων στο σχήμα 1 (cathode) διαχωρίζονται από μεμβράνη. Τα βακτήρια αναπτύσσονται στην άνοδο, οξειδώνουν την κατιονική οργανική ύλη organic matter και απελευθερώνουν ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και πρωτόνια στο διάλυμα. Στην κάθοδο εμφυσάται οξυγόνο (Air sparger), το οποίο απαιτείται για τις αντιδράσεις ηλεκτρονίων, πρωτονίων και οξυγόνου στην κάθοδο. Το κύκλωμα ολοκληρώνεται με ένα σύρμα και μια αντίσταση (resistor). Με ένα βολτόμετρο (multimeter) μετράται η τάση-δυναμικό στα άκρα της αντίστασης ή με άλλου είδους μετρητές το ρεύμα και άλλες παραμέτρους του κυκλώματος. Στο σχήμα 2 μπορούμε να δούμε άλλη μια πιο σχηματοποιημένη Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου.

Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τα βακτήρια, από την οργανική ύλη του ανοδικού διαλύματος, μεταφέρονται στην άνοδο (ανοδικό ηλεκτρόδιο-αρνητικός πόλος) και στη συνέχεια ρέουν στην κάθοδο (καθοδικό ηλεκτρόδιο-θετικός πόλος), μέσω ενός αγωγικού υλικού που περιλαμβάνει και μια αντίσταση ή λειτουργεί υπό ηλεκτρικό φορτίο. Η κάθοδος(καθοδικό ηλεκτρόδιο) αποτελεί τον τελικό δέκτη των ηλεκτρονίων. Η κίνηση των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων σηματοδοτεί την παραγωγή έντασης ρεύματος και άρα ηλεκτρικής ενέργειας.

Γενικότερα, τα βακτήρια κερδίζουν ενέργεια μεταφέροντας ηλεκτρόνια από ένα δότη ηλεκτρονίων, όπως η γλυκόζη ή το οξικό οξύ ή οποιαδήποτε άλλο οργανικό υπόστρωμα, σε ένα δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ενεργειακό κέρδος για τα βακτήρια. Η απελευθέρωση ηλεκτρονίων μέσω μικροοργανισμών ως καταλύτες στην άνοδο, και η επακόλουθη κατανάλωση ηλεκτρονίων στην κάθοδο, όταν και οι δύο διαδικασίες είναι (αυτό) διατηρήσιμες, είναι τα ποιοτικά μοναδικά χαρακτηριστικά μιας MKK.

Η ανάπτυξη μιας τέτοιας διαδικασίας παραγωγής ρεύματος με χρήση βακτηρίων αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς τα βακτήρια έχουν την ιδιότητα να αντιγράφονται, και να αντικαθιστούνται, και άρα οι καταλύτες της οξείδωσης του οργανικού υλικού είναι αυτοσυντηρούμενοι.

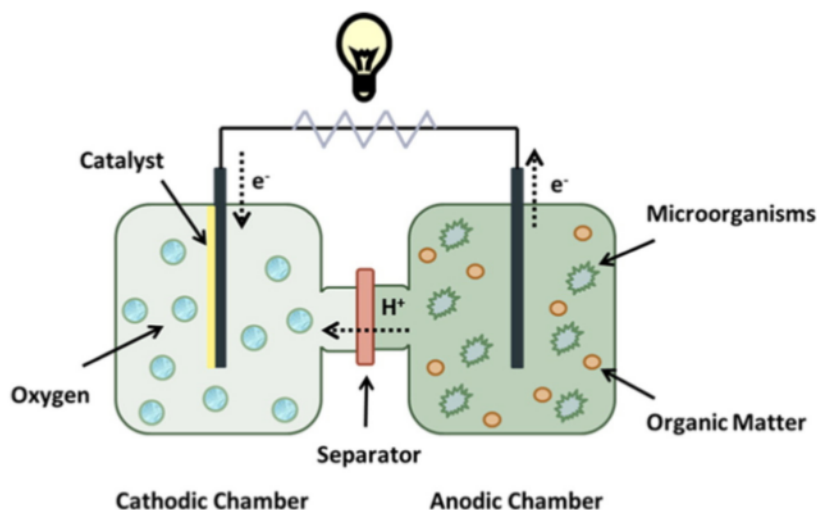
1.4 Στόχοι έρευνας των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου

Η ιδέα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιώντας Μικροβιακές Κυψέλες Καυσίμου δεν είναι καινούργια σε επίπεδο θεωρίας, αλλά είναι σχεδόν πρωτοεμφανιζόμενη σε επίπεδο εργαστηριακής και πιλοτικής εφαρμογής. Με το αρχικό κόστος να παίζει το βασικό ρόλο, και να αποτελεί το βασικό μειονέκτημα για την εφαρμογή τους, οι ΜΚΚ μόλις τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει αντικείμενο πιο ενδεδειγμένου και λεπτομερούς έρευνας, σε πιλοτική κλίμακα και υπό ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας, ώστε να μετρηθούν βήματα στην εφαρμογή τους. Αποτελούν ακόμη νέα τεχνολογία, η οποία πρέπει να δοκιμαστεί και να ερευνηθεί σε βάθος παρά τα πρώτα ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Στην πραγματικότητα, η τεχνολογία των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου έχει γνωρίσει ελάχιστη προσπάθεια στο κομμάτι των πρακτικών-πιλοτικών εφαρμογών, με αντίστοιχη αρχιτεκτονική και υλικά που συμφέρουν οικονομικά, για παράδειγμα. Και, όπως κάθε νέα τεχνολογία, ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για να μετρηθούν ραγδαία βήματα στην κατεύθυνση ανάπτυξης της και εφαρμογής της, είναι αυτή να συνδεθεί με τον τομέα όπου μπορεί αποτελεσματικά να ικανοποιήσει τις ανθρώπινες ανάγκες, και να παράγει το μέγιστο δυνατό κέρδος. Με βάση αυτή τη λογική, διατυπώσαμε τα βασικά ερευνητικά ερωτήματα της παρούσας διπλωματικής και επομένως και τους βασικούς ερευνητικούς μας στόχους.

Με βάση τη χρησιμότητα, και τις προκλήσεις που αντιμετωπίζει η τεχνολογία των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου, και με βάση και τον ορισμό που δώσαμε στην παραπάνω υποενότητα [6], διατυπώσαμε το βασικό μας ερευνητικό στόχο. Ο βασικός ερευνητικός στόχος, της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η διερεύνηση της λειτουργίας μιας Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου, εργαστηριακής κλίμακας, για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων. Η διερεύνηση περιλάμβανε, και ποσοτικοποίηση της απομάκρυνσης και του βαθμού κατανάλωσης οργανικού φορτίου, μα και ποιοτική προσέγγιση της λειτουργίας της ΜΚΚ, διαφοροποιώντας κάθε φορά μια σειρά παραμέτρων, ώστε να επιτευχθεί μέγιστος βαθμός απομάκρυνσης, και άρα βελτιωμένη απόδοση στην επεξεργασία λυμάτων. Παράλληλα με το βασικό στόχο της επεξεργασίας προέκυψε και το ερώτημα του χρόνου παραμονής. Έτσι, διερευνήθηκε και ο απαιτούμενος υδραυλικός χρόνος παραμονής στην Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου, ώστε να επιτευχθεί ο απαιτούμενος-επαρκής βαθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου *COD*. Καταγράψαμε, για αυτό το λόγο, τις τιμές χρόνου παραμονής σε διαφορετικές στάθμες απομάκρυνσης.

Με βάση την παραπάνω λογική, η έρευνα εστιάστηκε σε παραμέτρους σχετικούς με τους συγκεκριμένο στόχους. Προετοιμάστηκε το σύστημα με μια πρακτική και εύκολη αρχιτεκτονική δομή, και με υλικά σχετικά φθηνά, και εξομοιώθηκαν, όσο είναι εφικτό, οι συνθήκες θερμοκρασίας, οξύτητας και περιβάλλοντος που υπάρχουν σε μια συμβατική ΕΕΛ. Χρησιμοποιήθηκαν διάφορων ειδών υγρά απόβλητα που συρρέουν σε μια τυπική ΕΕΛ, από διάφορες κατηγορίες χρήσεων. Κατά τη λειτουργία περιορίστηκε εντελώς η χρήση χημικών πρόσθετων, και ενισχυτικών-επιταχυντικών παραγόντων, προσπατώντας πάντα να καταγραφεί η απόδοση του συστήματος στην επεξεργασία και απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των λυμάτων υπό συνθήκες λειτουργίας μιας ΕΕΛ.



Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μιας Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου

Παρότι ο παραπάνω ήταν ο βασικός στόχος, η διερεύνηση δεν έμεινε εκεί. Η προσέγγιση που υιοθετήθηκε, ως προς τις Μικροβιακές Κυψέλες Καυσίμου, ως τεχνολογία της επεξεργασίας λυμάτων που μπορεί ταυτόχρονα, να οξειδώνει τη βιομάζα, στην προσπάθεια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, διαμόρφωσε και επιπλέον στόχους. Προκειμένου να προσεγγιστεί συνολικά η τεχνολογία των ΜΚΚ, ως εναλλακτική στις ενεργοβόρες διαδικασίες των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, ο δεύτερος επιμέρους στόχος ήταν η διερεύνηση της ανάγκης, με τη μορφή ηλεκτρικής, ενέργειας από τα αστικά υγρά απόβλητα μέσω της τεχνολογίας Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου. Διερευνήθηκε, για παράδειγμα, αν η αποδιδόμενη ενέργεια καθιστά ανεξάρτητη την Κυψέλη, ή αν παράγεται περίσσεια ώστε να χρησιμοποιηθεί σε άλλες παρεμφερείς χρήσεις. Ιδιαίτερη εστίαση δόθηκε στις μέγιστες τιμές αποδιδόμενης τάσης και ενέργειας στο σύστημα μας, στους ρυθμούς μεταβολής τους, και τη σχέση τους με το οργανικό φορτίο, και σε μια σειρά άλλων παραμέτρων.

Τέλος, προσεγγίστηκε και η διαδικασία σχηματισμού βιοφίλμ στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, ώστε να διερευνηθούν τα ερωτήματα, ποιοι μικροοργανισμοί αναπτύχθηκαν, ποια είδη βακτηρίων, και από ποιες κυρίως καλλιέργειες. Συνολικά, λοιπόν, προσεγγίστηκε η τεχνολογία των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου, ως οργανικό κομμάτι μιας Μονάδας επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, με όρους ικανοποιητικής επεξεργασίας και απομάκρυνσης οργανικού φορτίου, όρους ενεργειακής απόδοσης και όρους οικονομικής βιωσιμότητας. Με βάση αυτούς τους όρους, συγκρίθηκε ακολούθως η απόδοση και οι παράμετροι λειτουργίας της με τις συμβατικές μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Η διπλωματική εργασία, στα Κεφάλαια 2 και 3, περιέχει βιβλιογραφική ανασκόπηση των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου, του τρόπου λειτουργίας και των παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοσή τους, αφιερώνοντας το Κεφάλαιο 4 στην πιλοτική εφαρμογή τους σε μια σειρά παραδειγμάτων. Ακολούθως, στο Κεφάλαιο 5, περιγράφεται το πειραματικό πρωτόκολλο της εργασίας μας, με βάση το οποίο προσεγγίστηκε η Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου, και με βάση το οποίο κατασκευάστηκε και έτρεξε το σύστημα. Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και ο σχολιασμός του συστήματος και με οδηγό τις υπολογισμένες παραμέτρους, προσομοιάζεται ένα υποθετικό σενάριο εφαρμογής της τεχνολογίας σε υπάρχουσα μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων. Τέλος, στο Κεφάλαιο 8, εξάγονται τα συμπεράσματα πάνω στους στόχους που έχουν τεθεί και στο Κεφάλαιο 9 προτείνονται θεματικές ενότητες για περαιτέρω εργασία και έρευνα.

2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Ιστορική Αναδρομή

Όπως αναφέραμε παραπάνω η τεχνολογία των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου (MKK) αποτελεί τη νεότερη προσέγγιση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τη βιομάζα χρησιμοποιώντας βακτήρια ως καταλύτες [7],[8]. Το αντικείμενο αυτό απασχόλησε από νωρίς της ερευνητική διαδικασία χωρίς όμως να σημειώνει αξιοσημείωτα αποτελέσματα και χωρίς να συγκεντρώνει ενδιαφέρον μέχρι τα τελευταία χρόνια. Η αρχή μπορούμε να πούμε πως έγινε για πρώτη φορά τον δέκατο όγδοο αιώνα. Η σύνδεση μεταξύ του ηλεκτρισμού και των ζωντανών οργανισμών μελετήθηκε από τον *Luigi Galvani*, ο οποίος παρατήρησε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τα πόδια ενός βατράχου και διατύπωσε για πρώτη φορά τη θεωρία του «ηλεκτρισμός από ζώα» [9].

Το 1912 ο *Potter*, καθηγητής βοτανολογίας, κατάφερε να παράγει ηλεκτρισμό από τα βακτήρια *Saccharomyces cerevisiae* και *Bacillus coli* (τα τελευταία ταξινομούνται ως *Escherichia Coli*) χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια από πλατίνα [10]. Η εργασία αυτή θεωρείται η πρώτη η οποία καταπιάστηκε με τα βακτήρια ως καταλύτες, ωστόσο, δεν προσέλκυσε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας.

Είκοσι χρόνια αργότερα, ο *Cohen* ασχολήθηκε και πάλι με το επιστημονικό πεδίο και παρατήρησε ότι παράγοντας περιορισμού για την παραγωγή ηλεκτρισμού και την συνολική απόδοση του συστήματος είναι η αντίστοιχη μικρή ικανότητα των βακτηρίων να οξειδώνουν με σταθερό και ικανοποιητικό βαθμό και ρυθμό την οργανική ύλη σε ηλεκτρόνια ώστε να λειτουργήσει το σύστημα [11].

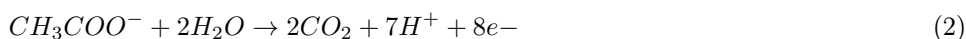
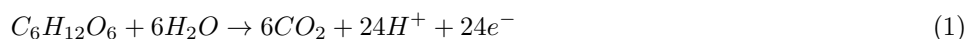
Έτσι λοιπόν, μέχρι και τη δεκαετία του 1960, δε σημειώθηκαν αξιοσημείωτες εξελίξεις στην τεχνολογία αυτή και στην ουσία τα βήματα που είχαν γίνει ήταν ελάχιστα. Στα μέσα όμως της δεκαετίας δημοσιεύτηκαν κάποιες εργασίες [12] [13] [14] όπου έφεραν για λίγο ξανά στο προσκήνιο την τεχνολογία αυτή μα ξεχάστηκαν και δεν προχώρησαν.

Έπειτα τα επόμενα δείγματα προέρχονται από τις αρχές τις δεκαετίας του 1990, όταν και οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου κέντρισαν και πάλι το ενδιαφέρον των επιστημόνων [15]. Με απαρχή την μελέτη αυτή και με βάση και όλες τις προηγούμενες άρχισε για πρώτη φορά να αυξάνεται το ενδιαφέρον και μπορούμε να πούμε πως η τεχνολογία των MKK μέτρησε κάποια σταθερά βήματα στην καθιέρωση της ως πεδίο ερευνητικής δραστηριότητας προσφιλές. Βέβαια εδώ πρέπει να σημειώσουμε πως τα πειράματα που διεξάγονταν έως και τα τέλη της εικοστής αιώνα γινόντουσαν με τη χρήση χημικών διαμεσολαβητών (μεδιατορς) ή *electronshuttles*, τα οποία είναι κάψουλες, για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των κυττάρων σε εξωτερικά ηλεκτρόδια (Κεφάλαιο 2.3.2). Ωστόσο, η επανάσταση στη τεχνολογία MKK που σηματοδότησε και ένα ρεύμα στον ερευνητικό τομέα και λιγότερο και στην πρακτική εφαρμογή, ήλθε όταν ανακαλύφθηκε ότι η προσθήκη διαμεσολαβητών δεν ήταν απαραίτητη για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από τα βακτήρια στα ηλεκτρόδια και για την επίτευξη ικανοποιητικών αποδόσεων στις τιμές ρεύματος και ενέργειας περί το 1999 [16] [17]. Έκτοτε το ενδιαφέρον των επιστημόνων για τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα είναι μεγάλο και μέχρι σήμερα έχουν γίνει σημαντικά βήματα για την εξέλιξη της τεχνολογίας.

2.2 Αρχή λειτουργίας

Όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο με βάση τον ορισμό που δώσαμε μια MKK είναι ένας βιο-αντιδραστήρας στον οποίο η χημική ενέργεια που είναι δεσμευμένη στα οργανικά συστατικά μετατρέπεται σε ηλεκτρική, μέσω καταλυτικών αντιδράσεων από μικροοργανισμούς σε αναερόβιες συνθήκες [6].

Σε μία MKK λοιπόν, η παραπάνω διεργασία οξείδωσης της ύλης και μετατροπής της ενέργειας συμβαίνει από αναερόβιους μικροοργανισμούς οι οποίοι καθώς είναι προσκολλημένοι στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (Κεφάλαιο 2.3.1) οξειδώνουν το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα, παράγοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια [18]. Ο σχηματισμός στρώματος μικροοργανισμών πάνω στο ηλεκτρόδιο, το λεγόμενο βιοφίλμ, είναι και η πρώτη παράμετρος της λειτουργίας μιας MKK που παίζει ιδιαίτερο ρόλο και θα μας απασχολήσει ενδελεχώς ακολούθως. Η επόμενη είναι η ίδια η διεργασία οξείδωσης. Η εξίσωση (1) περιγράφει την αντίδραση οξείδωσης στην άνοδο στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η γλυκόζη ως υπόστρωμα [7]



Ενώ η εξίσωση (2) περιγράφει την αντίδραση οξειδωσης στην άνοδο στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το οξικό οξύ ως υπόστρωμα, μιας και στη παρούσα διπλωματική αξιοποιήσαμε αυτό.

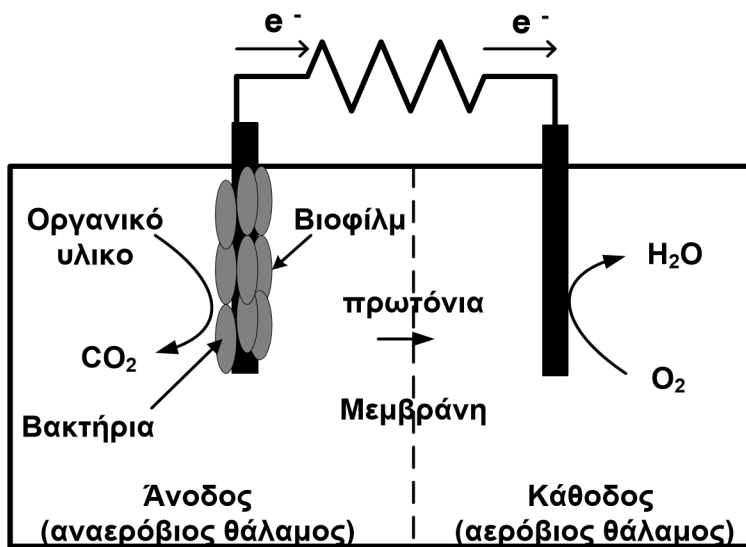
Ακολούθως τα βακτήρια των κυψελίδων δε μεταφέρουν απευθείας τα ηλεκτρόνια στον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων αλλά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και με βάση αυτή την ιδιότητα τα ονομάζουμε ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια-*exoelectrogens*. Αυτή την ιδιότητα των βακτηρίων, να μεταφέρουν δηλαδή τα ηλεκτρόνια εξωγενετικά, δηλαδή έξω από το κυτταρό τους, σε ένα ηλεκτρικό αποδέκτη όπως ένα οξείδιο μετάλλου, το οξείδιο του σιδήρου για παράδειγμα, είναι που κυρίως αξιοποιούμε και μπορούμε να παράγουμε ενέργεια σε μια MKK. Κατ'αναλογία με την παραγωγή μεθανίου θα μπορούσαμε για να κατανοήσουμε με έναν τρόπο τη διαδικασία να πούμε το εξής: Μεθανογένεση-*Methanogens*-Αναερόβιοι Χωνευτές (όπου *methanogens* οι μικροοργανισμοί που παράγουν μεθάνιο ως παραπροϊόν μεταβολισμού σε ανοξικές συνθήκες και οι αναερόβιοι χωνευτές είναι ο αντιδραστήρας όπου λαμβάνει χώρα μια τέτοια αντίδραση) αντιστοιχεί στη λειτουργία μιας MKK με το τρίπτυχο Ηλεκτρογένεση- *Exoelectrogens*-MKK.

Εν συνεχεία, τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του στερεού πλέγματος του ανοδικού ηλεκτροδίου και του εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο, όπου και διεξάγεται η αναγωγή του τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων. Έτσι, λοιπόν, η προσανατολισμένη ροή των ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα της απευθείας μετατροπής της ενέργειας των βακτηρίων σε ηλεκτρική.

Επιπρόσθετα, παράλληλα με τη ροή των ηλεκτρονίων, τα πρωτόνια που παράγονται από την οξείδωση στην άνοδο, διαχέονται μέσω του διαλύματος της ανόδου και κατά μήκος της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (ή οποιουδήποτε άλλου διαχωριστή ο οποίος εξασφαλίζει την αποφυγή βραχυκυκλώματος) στην κάθοδο, όπου αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια και με το οξυγόνο (ή κάποιον άλλο δέκτη ηλεκτρονίων), παράγοντας νερό (ή κάποιο άλλο ανηγμένο προϊόν) [19].



Οι εξισώσεις (3) και (4) περιγράφουν την αντίδραση αναγωγής στο καθοδικό ηλεκτρόδιο στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων για τις περιπτώσεις γλυκόζης και οξικού αντίστοιχα ως υποστρώματα.



Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μιας MKK δύο θαλάμων

Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται το σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής MKK δύο θαλάμων και στο σχήμα 4 και μιας MKK ενός θαλάμου στις οποίες χρησιμοποιείται το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων.

Συγκεκριμένα βλέπουμε ειδικά στην πρώτη περίπτωση τους θαλάμους ανόδου και καθόδου και το διαχωρισμό τους με μεμβράνη. Τα βακτήρια μεγαλώνουν στην άνοδο, οξειδώνουν το οργανικό υλικό και απελευθερώνουν ηλεκτρόνια στην άνοδο και πρωτόνια στο διάλυμα. Στη δε κάθοδο εμψυείται αέρας ώστε να προσφέρουμε διαλυμένο οξυγόνο για τις αντιδράσεις ηλεκτρονίων, πρωτονίων και οξυγόνου στην κάθοδο. Ένα καλώδιο και μια αντίσταση συμπληρώνουν το σύστημα και παράγουν ενέργεια.

[8]

Η ύπαρξη οξυγόνου στην άνοδο θα εμποδίσει την παραγωγή ηλεκτρονίων και την αναγωγή με βάση την αντίδραση 2.1-2.2, έτσι το σύστημα πρέπει να σχεδιαστεί ώστε να κρατάει τα βακτήρια μακριά από το οξυγόνο. Αυτό το ρόλο παίζει η μεμβράνη που επιτρέπει η τάση και η φόρτιση να μεταφέρεται μεταξύ των ηλεκτρονίων, χωρίζοντας στην ουσία το σύστημα στους δύο θαλάμους που βλέπουμε. Γενικά η μεμβράνη είναι διαπερατή από τα πρωτόνια που παράγονται στην άνοδο, ώστε αυτά να μεταναστεύσουν στην κάθοδο όπου θα αντιδράσουν με τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, και με το οξυγόνο, για να σχηματίσουν νερό.

Η αντίσταση είναι ο πιο προσφιλής τρόπος να εξομοιωθεί το στοιχείο 'φορτίο' που απαιτείται για να λειτουργήσει το σύστημα και το ρεύμα που διαπερνάει το κύκλωμα ορίζεται με βάση τις μετρήσεις του δυναμικού και τις διαφοροποιήσεις αυτού στα άκρα της αντίστασης με κατάλληλο εξοπλισμό. Να σημειωθεί ότι στο εργαστήριο χρησιμοποιούμε αντίσταση, σε μια ενδεχόμενη πρακτική εφαρμογή στην πραγματικότητα η αντίσταση αντιπροσωπεύει το στοιχείο στο οποίο θέλουμε να δώσουμε ενέργεια πχ μηχανή, αντλία κτλ

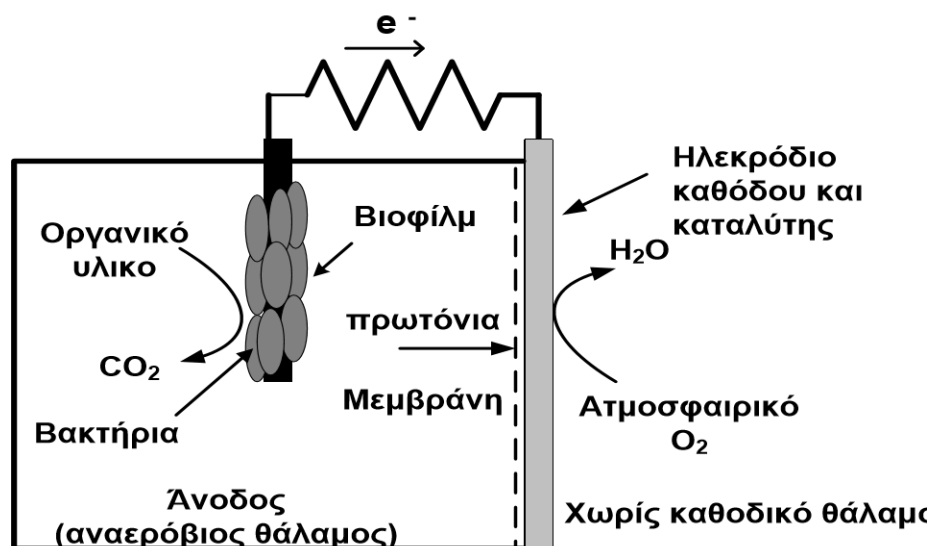
Τέλος όσον αφορά αυτοτελώς τα βακτήρια να σημειωθεί πως, όπως προείπαμε και στο Κεφάλαιο 1 δίνοντας ένα σύντομο ορισμό, το ιδιαίτερο της διαδικασίας είναι η αυτοσυντήρηση των βακτηρίων ώστε να μη χρειάζεται καταλύτης και άρα συχνή και δαπανηρή αλλαγή του. Αυτή ήταν και η ουσιαστική διαφοροποίηση στο ερευνητικό κομμάτι τη δεκαετία του 1990 που σηματοδότησε ένα μαζικό ερευνητικό ενδιαφέρον. Ότι δηλαδή η απουσία καταλύτη, και άρα η απαγκίστρωση από την ανάγκη αυτός να ανανεώνεται συχνά με ότι αυτό συνεπάγεται, υποκαθίσταται με επαρκή βαθμό από την καταλυτική δράση των βακτηριδίων τα οποία δεν έχουν ανάλογες απαιτήσεις. Οι αντιδράσεις των βακτηρίων μπορούν να πραγματοποιηθούν σε μια ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών ανάλογα και με την ανοχή της κάθε αποικίας, από 15°C έως και τους 60°C.

Ταυτόχρονα οποιοδήποτε υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οργανική ύλη όπως θα δούμε, συμπεριλαμβανομένου υδρογονάνθρακες, πρωτεΐνες, αλκοόλες ή πτητικά στερεά και *recalcitrant* υλικά όπως η *cellulose*.

Ακολουθώντας θα δούμε ανά κεφάλαιο λίγο πιο αναλυτικά με βάση και τη βιβλιογραφία τις παραμέτρους λειτουργίας του συστήματος μια MKK προσπαθώντας να έχουμε μια πιο συνολική προσέγγιση στο πως ανταποκρίνεται το σύστημα σε επιμέρους αλλαγές, ποιο παράγοντες επηρεάζουν την απόδοση του, σε ποιο βαθμό και γιατί. Πάντα έχοντας κατά νου τον τελικό μας σκοπό, πως δηλαδή θα προσεγγίσουμε τη λειτουργία και τη βελτίωση αυτής από τη σκοπιά της απομάκρυνσης του οργανικού υλικού και της ενεργειακής απόδοσης με όρους βέλτιστους τεχνικοοικονομικά.

2.3 Μικροοργανισμοί, *exoelectrogens* και ηλεκτρισμός

Το υποκεφάλαιο αυτό προσεγγίζει την παράμετρο των μικροοργανισμών-βακτηρίων και τη συνεισφορά και το ρόλο που έχουν στη λειτουργία μιας MKK.



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μιας MKK ενός θαλάμου

Η ροή των ηλεκτρονίων αποτελεί αναπόσπαστη διεργασία του μικροβιακού μεταβολισμού. Τα βακτήρια μεταφέρουν ηλεκτρόνια από ένα δότη ηλεκτρονίων (χαμηλότερο δυναμικό) σε ένα αποδέκτη ηλεκτρονίων (υψηλότερο δυναμικό). Ανάλογα με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων διακρίνονται δύο μεταβολικές οδοί, η αναπνοή και η ζύμωση. Κατά την αναπνοή (*respiration*) χρησιμοποιούνται εξωτερικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (μόρια που δεν προέρχονται από το υπόστρωμα), ενώ κατά τη ζύμωση (*fermentation*) χρησιμοποιούνται εσωτερικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (παράγωγα προερχόμενα από το οργανικό υπόστρωμα). Οι περισσότεροι μικροοργανισμοί που ακολουθούν αναπνευστικό μεταβολισμό χρησιμοποιούν ως αποδέκτη ηλεκτρονίων το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και χαρακτηρίζονται ως αερόβιοι, ενώ αντίστοιχα τα βακτήρια που ακολουθούν ζυμωτικό μεταβολισμό δε χρησιμοποιούν οξυγόνο στις αντιδράσεις μεταβολισμού και για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως αναερόβια [20] [8]. Τα βακτήρια στα πλαίσια των δυνατοτήτων τους, προσπαθούν να μεγιστοποιήσουν την ενέργεια που θα κερδίσουν, επιλέγοντας το διαθέσιμο αποδέκτη ηλεκτρονίων με το μέγιστο δυναμικό. Ωστόσο, οι διαλυτοί αποδέκτες ηλεκτρονίων μπορεί και να εξαντληθούν στο μικροβιακό περιβάλλον. Στην περίπτωση αυτή τα βακτήρια μπορούν να επιλέξουν τη μεταβολική οδό της ζύμωσης, ή να χρησιμοποιήσουν μη διαλυτούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Στην τελευταία περίπτωση, οι μικροοργανισμοί προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αναγωγή μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια εκτός του κυττάρου. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων (*extracellular electron transfer*). Ειδικότερα, στις MKK, η άνοδος λειτουργεί ως ο αδιάλυτος αποδέκτης ηλεκτρονίων.

Δύο είναι τα κυρίαρχα ερωτήματα που απασχολούν την ερευνητική δραστηριότητα και τη βιβλιογραφία μας όσον αφορά το ρόλο των μικροοργανισμών στη λειτουργία της MKK. Αφενός η απάντηση στο ερώτημα ποιοι μικροοργανισμοί, ποια γνωστά ή άγνωστα στελέχη και είδη μικροοργανισμών έχουν τέτοιες ιδιότητες και άρα ότι αυτό συνεπάγεται και αφετέρου πως μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια από το κύτταρό τους στην επιφάνεια της ανόδου.

2.3.1 Μικροοργανισμοί: Λίγα λόγια για το Ποιοί

Αν μπορούσαμε να διακρίνουμε τη συνολική λειτουργία μιας MKK σε φάσεις, η καλλιέργεια υποστρώματος μικροοργανισμών πάνω στο ηλεκτρόδιο, η ανάπτυξη δηλαδή βιοφίλμ πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου πριν εκκινήσουμε το σύστημα με τη φόρτιση λυμάτων πχ είναι αυτή που προηγείται όλων. Δεν είναι απλώς ένα στάδιο προετοιμασίας του συστήματος. Η καλλιέργεια του βιοφίλμ, το ίδιο το βιοφίλμ, είναι όπως αναφέραμε και παραπάνω η ουσία της λειτουργίας μιας MKK.

Η καλλιέργεια βιοφίλμ στην ουσία είναι η ανάπτυξη των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων-*exoelectrogens* πάνω στην επιφάνεια της ανόδου. Τα βακτήρια αυτά καλούνται έτσι ακριβώς λόγω της ιδιότητας του να μεταφέρουν ηλεκτρόνια (*electrogens*) έξω από το κύτταρο τους (*exo*) σε ένα υλικό που δεν είναι ο έμμεσος αποδέκτης των ηλεκτρονίων. Αξίζει δε να σημειωθεί πως τα ηλεκτροχημικά ενεργά βιοφίλμ, οι αποικίες δηλαδή *exoelectrogens*, έχουν συνολική σημασία στο φυσικό περιβάλλον, κυρίως στην οξειδωση των μετάλλων και τα σχετικά οφέλη για την απομάκρυνση τους ή τη διάλυση τους, στον κύκλο του άνθρακα, στην προσρόφηση του φωσφόρου και των βαρέων μετάλλων. Πλέον παρατηρούμε να παίζουν όλο και μεγαλύτερο ρόλο στην κάλυψη των αναγκών σε βιοενεργειακή παραγωγή μέσα από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η αναλυτική και λεπτομερής παρουσίαση της ποικιλίας των αποικιών και των στελεχών εκείνων των βακτηρίων που έχουν ανάλογες ιδιότητες ξεφεύγει από τα όρια της παρούσας διπλωματικής. Μεγάλο κομμάτι της βιβλιογραφίας πραγματεύεται το ζήτημα των MKK μα και συνολικά το ζήτημα της ανάπτυξης ηλεκτροχημικά ενεργών βιοφίλμ από τη βιολογική σκοπιά των μικροοργανισμών. Ποιες δηλαδή αποικίες, ποια στελέχη αυτών, με ποιες προσμίξεις και υπό ποιες συνθήκες παράγουν πιο γρήγορα βιοφίλμ ή πιο πυκνό και αποδοτικό και σε ποιες επιφάνειες η κάθε αποικία.

Παρά τις αξιόλογες προσπάθειες που έχουν γίνει σε γενικές γραμμές η γνώση μας για τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια και τις διεργασίες τους στο σχηματισμό βιοφίλμ παραμένουν ανεπαρκείς. Από τη μια είναι χαρακτηριστικό στη βιβλιογραφία το αυξανόμενο ενδιαφέρον και την πληθώρα πληροφοριών πάνω σε δύο συγκεκριμένα στελέχη γονιδίων που εντοπίζονται ως κυρίαρχα σε μια σειρά βιοφίλμ, αυτά των (*Shewanella* και *Geobacter*) και τις ακολουθίες τους που μας δίνουν και μια πιο καλή ματιά στη θεμελιώδη φύση της ηλεκτρογέννησης.[21] [22] [23] [8].

Από την άλλη πρέπει να τονίσουμε ότι οι αναλύσεις που έχουν γίνει σε μια σειρά ερευνητικών εργασιών πάνω στις MKK δείχνουν πολύ μεγαλύτερη και αχαρτογράφητη κατά κύριο λόγο ποικιλία μικροοργανισμών στα αναπτυσσόμενα βιοφίλμ (δ) αποδεικνύοντας ότι στην ουσία υπάρχει μεγάλη ποικιλομορφία βακτηριδίων ικανών για ηλεκτρογέννηση κατ'αυτό τον τρόπο ακόμα και σε περιπτώσεις που το βιοφίλμ εμπλουτίζεται από συγκεκριμένα στελέχη και αποικίες [24]

Στους πίνακες 7, 8 που ακολουθούν παρουσιάζεται μια σύνοψη επιμέρους αναλύσεων των αποικιών που υπήρχαν σε διαφορετικά βιοφίλμ που χρησιμοποιήσαν οξυγόνο στην κάθοδο. Παρατηρούμε ότι η ανάλυση δεν δείχνει κάποια κυρίαρχη τάση στα μέλη-στελέχη γονιδίων των βιοφίλμ και ούτε καν παρουσία του στελέχους *Geobacter* που θεωρούταν από τα δύο

Inoculum	Substrate	Community
River sediment (Phung et al. 2004)	Glucose+ glutamic acid	65% = <i>Alpha</i> -(mainly <i>Actinobacteria</i>), 21% = <i>Beta</i> -, 3% = <i>Gammaproteobacteria</i> , 8% = <i>Bacteroidetes</i> , 3% = others.
River sediment (Phung et al. 2004)	River water	11% = <i>Alpha</i> -, 46% = <i>Beta</i> -(related to <i>Leptothrix</i> spp.), 13% = <i>Gamma</i> -, 13% = <i>Deltaproteobacteria</i> , 9% = <i>Bacteroidetes</i> , 8% = others.
Marine sediment (Logan et al. 2005)	Cysteine	<i>Gammaproteobacteria</i> (40% <i>Shewanella affinis</i> KMM), then <i>Vibrio</i> spp. and <i>Pseudoalteromonas</i> spp.
Wastewater (Lee et al. 2003)	Acetate	24% = <i>Alpha</i> -, 7% = <i>Beta</i> -, 21% = <i>Gamma</i> -, 21% = <i>Deltaproteobacteria</i> ; 27% = others.
Wastewater (Kim et al. 2004; Methe et al. 2003)	Starch	36% = unidentified, 25% = <i>Beta</i> - and 20% = <i>Alphaproteobacteria</i> , and 19% = <i>Cytophaga</i> + <i>Flexibacter</i> + <i>Bacterioides</i> .

Πίνακας 7: Σύσταση βιοφίλμ (community) σε μια σειρά πειραμάτων με διαφορετική βάση (substrate) και με οξυγόνο στην κάθοδο

Βακτήριο	Βιβλιογραφική αναφορά
<i>Shewanella putrefaciens</i>	Bond and Lovley 2003, Kim et al. 1999a, Kim et al. 1999b, Kim et al. 2002, Schröder et al. 2003
<i>Geobacter sulfurreducens</i>	Bond and Lovley 2003
<i>Geobacter metallireducens</i>	Bond et al. 2002
<i>Desulfuromonas acetoxidans</i>	Bond et al. 2002
<i>Rhodoferrax ferrireducens</i>	Chaudhuri and Lovley, 2003
<i>Clostridium butyricum</i>	Park et al., 2001
<i>Aeromonas hydrophila</i>	Pham et al., 2003 και Ustak et al., 2007

Πίνακας 8: Βιβλιογραφική σύνοψη βιοφίλμ σε μια σειρά πειραμάτων με οξυγόνο στην κάθοδο

κυρίαρχα. Ανάλογα συμπεράσματα εξάγονται και από μια σειρά μελετών με καταλύτη σιδηρικού ανιούχο άλας.[25][8].

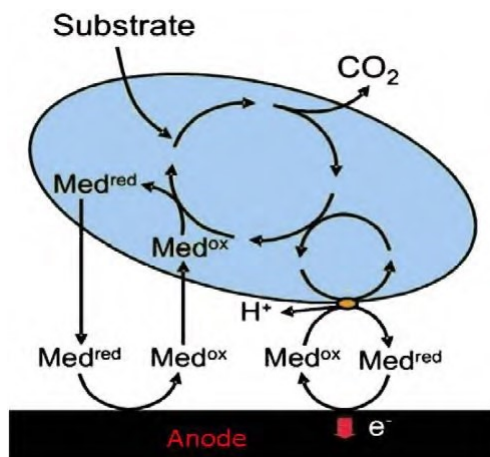
Συμπερασματικά αυτό που αξίζει να σημειώσουμε είναι πως οι MKK έχουν αρκετά να προσφέρουν ως εργαλείο μελέτης και έρευνας πάνω στους ηλεκτροχημικά ενεργούς μικροοργανισμούς. Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιούνται δεν διαβρώνεται και επιτρέπουν την ανάπτυξη και την ωρίμανση του βιοφίλμ με τέτοιο τρόπο που είναι πιο εύκολο να αναλυθεί. Επιπλέον η παρατήρηση ότι δεν υπάρχει κορεσμός και κατά κάποιο τρόπο αστοχία της ανόδου με τον χρόνο αποδεικνύει την σταθερότητα και αξιοπιστία μια MKK ως εργαλείο μελέτης. Η επιφάνεια δηλαδή του βιοφίλμ παραμένει ζωντανή, τα βακτήρια δηλαδή παραμένουν ζωντανά ή αναπτύσσονται και εξακολουθούν να χρησιμοποιούν την επιφάνεια σε βάθος χρόνου.

2.3.2 Μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρονίων

Το δεύτερο ερώτημα που καλείται κάποιος να προσεγγίσει μελετώντας τις MKK σε επίπεδο μικροοργανισμών είναι οι τρόποι μέσα από τους οποίους μπορεί να διεξαχθεί η εξωκυτταρική μεταφορά ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, η διεργασία μπορεί να διεξαχθεί μέσα από αρκετούς μηχανισμούς οι οποίοι ωστόσο μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: την έμμεση και την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων. ([16] , [17] , [26] , [27] , [28]). Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται οι τρόποι εξωκυτταρικής μεταφοράς των ηλεκτρονίων.

Έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων-Mediators

Κατά την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων παρεμβάλλεται πάντα ένα οργανικό ή ανόργανο διαλυτό μόριο, γνωστό ως διαμεσολαβητής, το οποίο είτε ανάγεται είτε οξειδώνεται στο κύτταρο και ακολούθως διαχέεται προς τον αδιάλυτο αποδέκτη ή δότη ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Η έμμεση μεταφορά μπορεί να πραγματοποιείται με τη βοήθεια διαλυτών διαμεσολαβητών, οι οποίοι μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια με τα μόριά τους από το ένζυμο οξειδοαναγωγής στο ηλεκτρόδιο (Σχήμα 5) ([16] ,[17] ,[26]



Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση της έμμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων (MET) μέσω είτε εξωτερικών είτε ενδογενών διαμεσολαβητών. Οι διαλυτοί διαμεσολαβητές μεταφέρονται μέσω των βακτηρίων προς αναγωγή ή η αναγωγή διεξάγεται στην επιφάνεια των βακτηρίων με τη βοήθεια συμπλόκων στην επιφάνεια της μεμβράνης. ([29])

Οι χημικοί διαμεσολαβητές μπορούν να είναι είτε εξωτερικοί, είτε να παράγονται από το ίδιο το κύτταρο (ενδογενείς διαμεσολαβητές). Μερικά παραδείγματα εξωτερικών διαμεσολαβητών είναι τα ουδέτερο ερυθρό, ανθρακινόνη-2-6 δισουλφονική (AQDS), θειονίνη, σιδηροκυανιούχο κάλιο ,βιολετί, πορτοκαλί και κόκκινο του μεθυλίου και το μπλε του μεθυλίου ([7] [30][31] [32] [33] [34].

Ωστόσο, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ενδογενείς διαλυτοί διαμεσολαβητές, οι οποίοι εκκρίνονται από τα ίδια τα βακτήρια και μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης, ανάμεσα στα κύτταρα και την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Μερικοί από τους ενδογενείς διαμεσολαβητές που έχουν βρεθεί ότι παράγονται από τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια είναι οι φεναζίνες, κινόνες (π.χ. 2-άμινο-3 κάρβοξυ-1,4-ναφθοκινόνη, 1,2διυδροναφθαλίνη και 2,6-δι-τερτ-βουτυλ-π-βενζοκινόνη, ριβοφλαβίνη (RF), θειικά/θειούχα ιόντα ([35], [31], [36].

Τέλος, ένας ακόμα τρόπος έμμεσης μεταφοράς των ηλεκτρονίων είναι μέσω της επαφής του βακτηρίου με το ηλεκτρόδιο χρησιμοποιώντας κάποιο ακινητοποιημένο ένζυμο οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του κυτταρικού τοιχώματος (Σχήμα 5). [35] [29].

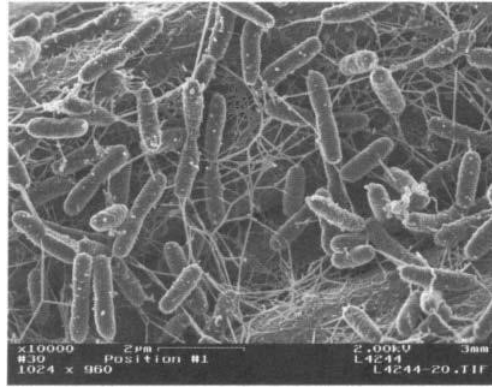
Άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων

Η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς στο ηλεκτρόδιο, λαμβάνει χώρα με τη συμμετοχή ενζύμων τα οποία είναι δεσμευμένα στην κυτταρική μεμβράνη (π.χ. κυτοχρώματα) ή μέσω αγωγίμων τριχοειδών διόδων (nanowires) τα οποία μπορεί να δημιουργηθούν από κάποια ανοδόφιλα είδη ([37]).

Στο Σχήμα 6 απεικονίζονται οι αγωγίμοι δίοδοι οι οποίοι παρήχθησαν από τα βακτήρια *Shewanella oneidensis* MR – 1 στην επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου. Η εικόνα λήφθηκε με σαρωτικό μικροσκόπιο σήραγγας (scanning tunneling microscope, STM) από τον Y. Gorby.

Η παρουσία των αγωγίμων διόδων δεν αποκλείει τη δυνατότητα των βακτηρίων να μεταφέρουν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του κυττάρου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο χωρίς την παρουσία των αγωγίμων μονοπατιών. Με λεπτομερέστερη παρατήρηση της μικρογραφίας του Σχήματος 6 μπορεί κανείς να διακρίνει προεξοχές στην επιφάνεια των βακτηρίων οι οποίες δεν είναι αγωγίμοι δίοδοι αλλά θα μπορούσαν να είναι αγωγίμα σημεία επαφής μεταξύ του βακτηρίου και του ηλεκτροδίου ([8]).

Βιβλιογραφικά αναφέρονται αρκετά βακτήρια τα οποία μπορούν να μεταφέρουν απευθείας τα ηλεκτρόδια στο ανοδικό ηλεκτρόδιο των MKK στον Πίνακα 8.



Σχήμα 6: Απεικόνιση των βακτηρίων *Shewanella oneidensis* MR-1 και των αγωγίμων διόδων που παράγαγαν για την άμεση μεταφορά των ηλεκτρονίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο (Η φωτογραφία ελήφθη από τον Logan [8])

2.4 Στοιχεία Θερμοδυναμικής και Ηλεκτρικού Δυναμικού των MKK

2.4.1 Εισαγωγή

Αντικείμενο του παρόντος κεφαλαίου είναι οι σχέσεις και οι περιορισμοί που θέτουν αυτές στην παραγωγή ηλεκτρικού δυναμικού από μια MKK. Οι MKK κατά κανόνα και σύμφωνα με τη μέχρι τώρα βιβλιογραφία επιτυγχάνουν ένα δυναμικό λειτουργίας της τάξης των 0.3-0.7 Volt. Το δυναμικό εν γένει είναι συνάρτηση της εξωτερικής αντίστασης R_{ext} , ή του φορτίου του κυκλώματος, και του ρεύματος που το διατρέχει I . Η σχέση μεταξύ των μεταβλητών αυτών είναι η γνωστή εξίσωση:

$$E = I \cdot R_{ext} \quad (5)$$

όπου με E συμβολίζεται το δυναμικό του κελιού.

Το ρεύμα που παράγεται σε μια MKK είναι σχετικά μικρό, έτσι ώστε σε μια MKK εργαστηριακής κατασκευής δεν θα αναφερόμαστε στο ρεύμα μετρώντας το απευθείας αλλά θα μετράγαμε την πτώση-διαφορά δυναμικού στα άκρα της αντίστασης ώστε να υπολογίσουμε το ρεύμα κάνοντας χρήση της εξίσωσης. Επιπλέον, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV), το οποίο ορίζετε ως το δυναμικό της κυψελίδας το οποίο μπορεί να μετρηθεί όταν το κύκλωμα δε διαρρέεται από ρεύμα και είναι το μέγιστο δυναμικό που μπορεί να παράγει μια MKK, είναι όρος που θα αξιοποιήσουμε στη συνέχεια.

Όπως περιγράψαμε ενδελεχώς και στο προηγούμενο κεφάλαιο, το δυναμικό που παράγεται από μια MKK είναι δύσκολο να εκτιμηθεί και να προβλεφθεί ακόμα και να κατανοηθεί πλήρως πχ ποιοι παράγοντες το επηρεάζουν και με ποιο τρόπο. Παρόλ'αυτά στο παρόν κεφάλαιο θα δούμε πως υπάρχουν περιορισμοί στο άνω όριο, στο μέγιστο δηλαδή δυναμικό που μπορεί να παραχθεί από μια MKK. Περιορισμοί που οφείλονται και προκύπτουν από τις θερμοδυναμικές σχέσεις για τους δότες ηλεκτρονίων και τους δέκτες αυτών μα και περιορισμοί που αφορούν το ίδιο το βιοφίλμ και τις εξισώσεις κινητικής και μάζας των μικροοργανισμών που το αναπτύσσουν. Θα προσεγγίσουμε αδρά τους παραπάνω περιορισμούς, ειδικά την πρώτη κατηγορία, ως κομμάτι κατανόησης του τρόπου λειτουργίας μιας MKK. Στη δεύτερη θα αναφερθούμε συνοπτικά και μνημονεύοντας κυρίως συμπεράσματα από τη βιβλιογραφία.

2.4.2 Στοιχεία Θερμοδυναμικής

Προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από τις MKK πρέπει η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κυψελίδα να ευνοείται θερμοδυναμικά. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αποτελεί ένα μέτρο για το μέγιστο έργο που μπορεί να ληφθεί από την αντίδραση και μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης (6) ([38]).

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \Pi \quad (6)$$

όπου ΔG_r και ΔG_r^0 η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (σε *Jaule*), για τις εκάστοτε συνθήκες και τις πρότυπες συνθήκες (298.15 K, 1 bar, 1 M) συγκέντρωση για όλα τα είδη), αντίστοιχα, R η παγκόσμια σταθερά αερίων ($[=] J/mol/K$) και T η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, το Π (αδιάστατο) εκφράζει το λόγο των ενεργοτήτων των προϊόντων ως προς τα αντιδρώντα, υψωμένα στους αντίστοιχους στοιχειομετρικούς συντελεστές της αντίδρασης (7).

$$\Pi = \frac{(products)^p}{(reactants)^r} \quad (7)$$

όπου *products* τα προϊόντα της αντίδρασης και *reactants* τα αντιδρώντα αυτής.

Ωστόσο, όπως αναφέραμε και εισαγωγικά, στις MKK είναι βολικότερο η αξιολόγηση της αντίδρασης να διεξάγεται μέσω της συνολικής ηλεκτρεγερτικής δύναμης της κυψελίδας (HEΔ *emf*), EHEΔ, η οποία ορίζεται ως η διαφορά δυναμικού μεταξύ της καθόδου και της ανόδου. Έτσι λοιπόν, το έργο W που μπορεί να παραχθεί από την κυψελίδα σχετίζεται με την EHEΔ, μέσω της εξίσωσης (8):

$$W = E_{HE\Delta} \cdot Q = -\Delta G_r \quad (8)$$

όπου Q ($[=] Coulombs$) είναι το φορτίο που μεταφέρεται στην αντίδραση και εκφράζεται μέσω της εξίσωσης (9):

$$Q = n \cdot F \quad (9)$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση και F η σταθερά Faraday ($[=] Coulombs/mol$). Έτσι λοιπόν συνδυάζοντας την εξίσωση (8) με την εξίσωση (9) προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$E_{HE\Delta} = \frac{-\Delta G_r}{n \cdot F} \quad (10)$$

Για πρότυπες συνθήκες ($\Pi = 1$), προκύπτει το πρότυπο (ή κανονικό) ηλεκτροχημικό δυναμικό της αντίδρασης $E_{HE\Delta}^0$ ($[=] V$):

$$E_{HE\Delta}^0 = \frac{-\Delta G_r^0}{n \cdot F} \quad (11)$$

Συνεπώς, με τη χρήση των παραπάνω εξισώσεων μπορεί να εκφραστεί η συνολική αντίδραση με όρους δυναμικού γνωστή ως εξίσωση Nernst(12):

$$E_{HE\Delta} = E_{HE\Delta}^0 - \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln(\Pi) \quad (12)$$

Η εξίσωση *Nernst* παρέχει ένα ανώτερο όριο στο δυναμικό της κυψελίδας, το οποίο πρακτικά είναι αρκετά μικρότερο του θεωρητικά προβλεπόμενου, εξαιτίας των ηλεκτροχημικών απωλειών που θα εξετάσουμε και σε επόμενο κεφάλαιο.

2.4.3 Κανονικά ή πρότυπα δυναμικά

Σύμφωνα με την International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είτε στο ανοδικό είτε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, εκφράζονται ως αντιδράσεις αναγωγής ιόντων, ενώ ορίζονται ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (*NHE*) ή το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (*SHE*), είναι εκείνο για το οποίο, σε πρότυπες συνθήκες (298.15 K, $pH_2 = 1bar$, $[H^+] = 1 M$) η τιμή του δυναμικού του είναι ίση με το μηδέν.

Έτσι λοιπόν, για τον υπολογισμό της θεωρητικής τιμής του δυναμικού της ανόδου, εφαρμόζεται η εξίσωση Nernst(12), στις συνθήκες που διεξάγεται η αντίδραση και με τις ενεργότητες των ειδών ίσες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα υπολογισμού του θεωρητικού δυναμικού της κυψελίδας όταν χρησιμοποιείται το οξικό οξύ ως υπόστρωμα και το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων, όπως θα δούμε συνέβη και στην παρούσα διπλωματική.

Συγκεκριμένα, η εξίσωση *Nernst* υπολογίζεται για την ημιαντίδραση του οξικού οξέος το οποίο οξειδώνεται από τα βακτήρια στην άνοδο σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Έτσι λοιπόν, η εξίσωση *Nernst* έχει ως εξής:

$$E_{anode} = E_{anode}^0 - \frac{RT}{8F} \ln\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-][H^+]^9}\right) \quad (14)$$

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



και εκφράζεται ως:

$$E_{cathode} = E_{cathode}^0 - \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{1}{p[O_2][H^+]^4}\right) \quad (16)$$

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

$$E_{HE\Delta} = E_{cathode} - E_{anode} \quad (17)$$

Αν θέλαμε να δούμε και πιο αναλυτικά και με αριθμητικά στοιχεία το παραπάνω παράδειγμα για την αντίδραση που συμβαίνει στην άνοδο ((14)) θα είχαμε:

Για το οξικό οξύ το πρότυπο ηλεκτροχημικό δυναμικό είναι $E_0 = 0,187$ V, και αν φερ ειπείν θεωρήσουμε μια συγκέντρωση του 1 g/l (=16.9 mM) όπως συνέβη στη διπλωματική μας, και υπο συνθήκες ουδέτερου pH=7 και αλκαλικότητας που ρυθμίζεται από τη συγκέντρωση του $HCO_3^- = 5mM$ προκύπτει:

$$E_{anode} = E_{anode}^0 - \frac{RT}{8 \cdot F} \ln\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-][H^+]^9}\right) \quad (18)$$

$$E_{anode} = 0.187 - \frac{(8.31J/molK)(298.15K)}{8 \cdot (9.65 \cdot 10^4 C/mol)} \ln\left(\frac{[0.0169]}{[0.005]^2 [10^{-7}]^9}\right) = -0.300V \quad (19)$$

Στον πίνακα 9 παρακάτω μπορούμε να δούμε μια σειρά από δυναμικά στην άνοδο αναφορικά με τις συνθήκες και την αντίδραση εκεί ενώ στον πίνακα 10 παρουσιάζονται τα πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα ([39]).

Αντίστοιχα για την κάθοδο θα μπορούσε εύκολα να διαπιστώσει πως για μια MKK που χρησιμοποιεί οξυγόνο το δυναμικό της καθόδου έχει ως άνο όριο το $E_0 = 0.805V$

. Επομένως για να ολοκληρωθεί το αριθμητικό μας παράδειγμα, για μια MKK με οξυγόνο στην κάθοδο, συγκέντρωση 1g/l οξικού οξέος (16.9mM) και υπο συνθήκες ουδέτερου pH = 7 και αλκαλικότητας που ρυθμίζεται από τη συγκέντρωση του $HCO_3^- = 5mM$ προκύπτει:

$$E_{HE\Delta} = E_{MFC} = 0.805 - (-0.300) = 1.105V \quad (20)$$

Να σημειωθεί όμως πως το δυναμικό της καθόδου στην πράξη είναι πολύ μικρότερο απ'ότι εκτιμάμε εδώ. Κατά κανόνα είναι περίπου στα 0.4V, με δυναμικό λειτουργίας περί τα 0.25V ακόμα και με εφαρμογή καταλύτη στην κάθοδο. Χαρακτηριστική η εφαρμογή όπου σε μια σειρά κύκλων το δυναμικό καθόδου σε MKK χωρίς μεμβράνη CEM ήταν περί τα 0.425V ενώ με εφαρμογή μεμβράνης έπεφτε στα 0.226V. Το δυναμικό της ανόδου ήταν -0.275V με τιμή λειτουργίας στα -0.205V [40].

2.4.4 Κινητική και Μεταφορά μάζας Μικροοργανισμών

Ο ρυθμός που παράγεται ρεύμα σε μια MKK δε μπορεί να ξεπερνάει το ρυθμό με τον οποίο τα βακτήρια οξειδώνουν την οργανική ύλη και μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η πυκνότητα ρεύματος, ή το ρεύμα ανα μονάδα επιφάνειας, σχετίζεται επομένως άμεσα με την πυκνότητα των βακτηρίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δηλαδή στο βιοφίλμ. Θεωρητικά, μόλις τα βακτήρια καταλάβουν μια επιφάνεια σχηματίζουν βιοφίλμ, το οποίο μπορεί να μεγαλώνει και να πυκνώνει

Electrode	Reaction	E ⁰ (V)	Conditions	E' (V)
Anode				
A-1	2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	0.000	pH = 7	-0.414
A-2	2HCO ₃ ⁻ + 9H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₃ COO ⁻ + 4H ₂ O	0.187	HCO ₃ ⁻ = 5 mM, CH ₃ COO ⁻ = 16.9 mM, pH = 7	-0.300
A-3 (Logan et al. 2006)			HCO ₃ ⁻ = 5 mM, CH ₃ COO ⁻ = 5 mM, pH = 7	-0.296
A-4 (Rittmann and McCarty 2001)	CO ₂ + HCO ₃ ⁻ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₃ COO ⁻ + 3H ₂ O	0.130	pH = 7	-0.284
A-5 (Rittmann and McCarty 2001)	6CO ₂ + 24H ⁺ + 24e ⁻ → C ₆ H ₁₂ O ₆ + 6H ₂ O	0.014	pH = 7	-0.428
Cathode				
C-1 (Logan et al. 2006)	O ₂ + 4H ⁺ + 4 e ⁻ → 2H ₂ O	1.229	pO ₂ = 0.2, pH = 7	0.805
C-2 (Logan et al. 2006)			pO ₂ = 0.2, pH = 10	0.627
C-3 (Logan et al. 2006)	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂	0.695	pO ₂ = 0.2, H ₂ O ₂ = 5 mM, pH = 7	0.328
C-4			pO ₂ = 0.2, H ₂ O ₂ = 0.22 mM, pH = 7	0.370
C-5 (Logan et al. 2006)	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ → Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.361	Fe(CN) ₆ ³⁻ = 5 mM, pH = 7	0.361
C-6 (Logan et al. 2006)	MnO ₂ (s) + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1.229	Mn ²⁺ = 5 mM, pH = 7	0.470
C-7 (You et al. 2006)	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → MnO ₂ + 2H ₂ O	1.70	MnO ₄ ⁻ = 10 mM, pH = 3.5	1.385
C-8 (ter Heijne et al. 2006)	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ (low pH)	0.77	Fe ³⁺ = Fe ²⁺ , T = 303 K (low pH)	0.78
C-9 (Madigan and Martinko 2006)			T = 303 K (neutral pH)	0.20

Πίνακας 9: Δυναμικά ανόδου και καθόδου και πρότυπα δυναμικά αυτών για μια σειρά αντιδράσεων και συνθηκών, Πηγή: Logan , 2008 [8]

Ηλεκτροδιακή αντίδραση ανόδου:	E ⁰ _{HEΔ}
2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0
6CO ₂ + 24H ⁺ + 24e ⁻ → C ₆ H ₁₂ O ₆ + 6H ₂ O	0.014
CH ₃ COO ⁻ + 4H ₂ O → 2HCO ₃ ⁻ + 9H ⁺ + 8e ⁻	0.187
Ηλεκτροδιακή αντίδραση καθόδου:	
6O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	1.229
Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ → Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.361
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ → 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1.330
MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → MnO ₂ + 2H ₂ O	1.68

Πίνακας 10: Πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα (τροποποιημένος πίνακας, Πηγή: Μπεμπέλης, 2011 [39])

επάπειρο. Στην πράξη όμως, στα βιοφιλμ που εμείς εξετάζουμε και σχηματίζονται από υγρά απόβλητα, το πάχος του βιοφιλμ έχει διαπιστωθεί ότι φτάνει μια τιμή μερικών mm και ύστερα 'γδέρνεται' εξαιτίας των νεκρών μικροοργανισμών στη διεπιφάνεια. Αυτό το πάχος που μπορεί να επιτευχθεί σε ένα βιοφιλμ μιας MKK καθώς και η απόσταση από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου από την οποία μπορούν τα βακτήρια να μεταβιβάζονται ηλεκτρόνια δεν είναι γνωστές παράμετροι. Είναι όμως σίγουρα παράμετροι που θέτουν περιορισμούς στις τιμές που μπορεί να προσεγγίσει το ρεύμα και η ισχύς.

Να σημειώσουμε εδώ πως τα βιοφιλμ στις MKK, τα ηλεκτρογενή δηλαδή βιοφιλμ, διαφέρουν ουσιαστικά από τα τυπικά αερόβια βιοφιλμ που αναπτύσσονται κοντά στην διεπιφάνεια βιοφιλμ/υγρού. Τα ενεργά και αναπτυσσόμενα βακτήρια ενός ηλεκτρογενούς βιοφιλμ είναι κοντά στην αγώγιμη επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Όσο λοιπόν το βιοφιλμ μεγαλώνει σε πάχος, θα περιμέναμε και η μεταφορά μάζας σε αυτό να περιορίζεται. Άρα και η πυκνότητα ρεύματος να περιορίζεται, όχι από τη βακτηριακή κατανάλωση της οργανικής ύλης αλλά από τη διάχυση και την μετατόπιση της οργανικής ύλης στην επιφάνεια του βιοφιλμ. Βιβλιογραφικά αναφέρονται μια σειρά περιπτώσεων που δείχνουν ότι τα βιοφιλμ μπορούν να λειτουργήσουν πολύ κοντά στα όρια της μεταφοράς μάζας της οργανικής ύλης που σχηματίζει το βιοφιλμ, πάντα βέβαια σε εξάρτηση με τις συνθήκες στον αντιδραστήρα.

Βιβλιογραφικά από τις εξισώσεις κινητικής χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα του Logan [8] που υπολογίζει τη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος από μια μονή στρώση βακτηρίων στα $0,97W/m^2$. Μια τιμή που την υπερβαίνουν σχεδόν όλες οι μελέτες. Να σημειωθεί εδώ πως οι παράμετροι αυτής της προσέγγισης (πχ εντελώς επίπεδη επιφάνεια ηλεκτροδίου) οδηγούν σε υποτίμηση της μέγιστης τιμής (πχ οι περισσότερες επιφάνειες δεν είναι επίπεδες, άρα υποτιμάται η επιφάνεια που είναι διαθέσιμη). Μια παρόμοια μελέτη [40] οδηγεί στην τιμή των $2.2W/m^2$, επίσης μια τιμή που υπερβαίνεται συχνά. Να τονιστεί βέβαια ότι οι τύποι με τους οποίους έχουν υπολογιστεί οι τιμές αυτές παίρνουν ως δεδομένο την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας με μικροοργανισμούς, πράγμα άστοχο, και οδηγούνται μάλλον σε μια υπερεκτίμηση των δυνατών ορίων.

Με ανάλογους υπολογισμούς βασισμένους στη μεταφορά μάζας στο βιοφιλμ από τους μικροοργανισμούς, αξιοποιώντας τις κινητικές *Monod*, μηδενικής και πρώτης τάξεως, προκύπτουν τιμές μέγιστης ισχύος 17 και $53W/m^2$ αντίστοιχα [8] [40]. Τιμές και υπολογισμοί από τους οποίους μπορούμε να συμπεράνουμε πως πολύ υψηλότερες πυκνότητες είναι εφικτές πολύ πριν οι περιορισμοί μεταφοράς μάζας στο βιοφιλμ περιορίσουν την παραγωγή ενέργειας.

2.5 Στοιχεία Ηλεκτρικής ισχύος και Ενέργειας στις MKK

2.5.1 Υπολογισμός Ηλεκτρικής Ισχύος

Για να αξιοποιήσουμε τις MKK ως μέθοδο εναλλακτικής παραγωγής ενέργειας, είναι σημαντικό να υπολογίζουμε την αποδοχή του συστήματος σε όρους παραγωγής ισχύος. Επομένως μετρώντας το δυναμικό E_{MFC} στα άκρα της αντίστασης και το ρεύμα μπορούμε να υπολογίσουμε την ισχύ με βάση την εξίσωση:

$$P = I \cdot E_{MFC} \quad (21)$$

Όπως όμως αναφέραμε προηγουμένως το ρεύμα σε μια υπο κλίμακα MKK εργαστηρίου υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης $i = E_{MFC}/R_{ext}$ επομένως και η ισχύς θα υπολογιστεί ως:

$$P = \frac{E_{MFC}^2}{R_{ext}} \quad (22)$$

Κανονικοποιημένη ισχύς βάση επιφάνειας

Στις παραπάνω εξισώσεις δεν υπεισέρχεται καθόλου ο παράγοντας της αρχιτεκτονικής μιας MKK και της επιφάνειας ηλεκτροδίων που αξιοποιείται, επομένως δεν αποτελούν παρά μια εισαγωγική αδρή εκτίμηση της ισχύος με περιορισμένους όρους αποτελεσματικότητας. Αυτό γιατί η επιφάνεια της ανόδου για παράδειγμα που διατίθεται στα μικρόβια για να μεγαλώσουν μπορεί να επηρεάσει την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ισχύος. Επομένως κατά κανόνα κανονικοποιούμε την τιμή της ισχύος είτε βάση της επιφάνειας της ανόδου είτε βάση του όγκου όπως θα δούμε.

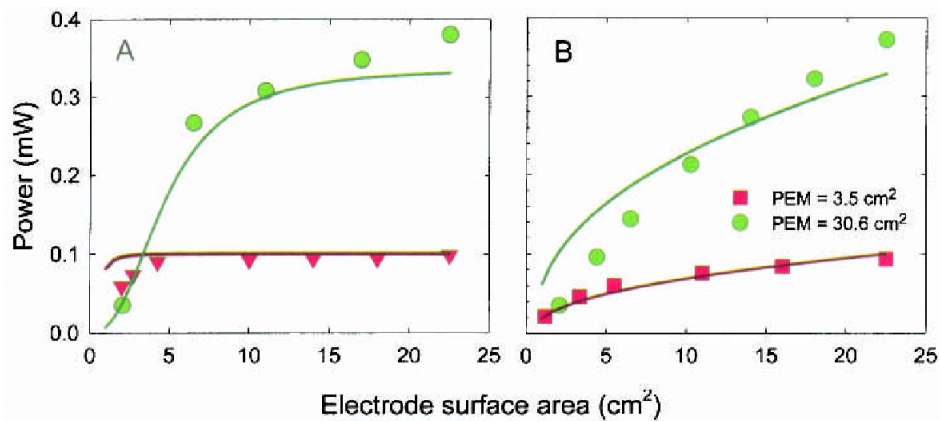
Η σχέση λοιπόν γίνεται:

$$P_{anode} = \frac{E_{MFC}^2}{A_{an}R_{ext}} \quad (23)$$

Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως ο υπολογισμός της επιφάνειας ανόδου διαφέρει στη βιβλιογραφία. Για παράδειγμα σε ανόδους βυθισμένες και αιωρούμενες η επιφάνεια υπολογίζεται ως η προβολή-γεωμετρική επιφάνεια και των δύο πλευρών του ηλεκτροδίου, δηλαδή $A_{an} = 2 \cdot l_{an} \cdot W_{an}$, όπου l_{an}, W_{an} το μήκος και το πλάτος ενός ορθογώνιου ηλεκτροδίου [41]. Αντίθετα όταν η άνοδο έρχεται σε επαφή με άλλη επιφάνεια από τη μία πλευρά προσμετράτε μόνο η μία πλευρά επιφάνειας ([42]). Σε άλλες περιπτώσεις η επιφάνεια ανόδου υπολογίζεται ως το άθροισμα όλων των προσβάσιμων στους μικροοργανισμούς επιμέρους επιφανειών.

Η σύγκριση των υλικών ανόδου στη βάση της προβολικής-γεωμετρικής τους επιφάνειας παρέχει και μια πρώτη μέθοδο αξιολόγησης και κατηγοριοποίησης των διαφόρων υλικών ανόδου ώστε να εξάγουμε κάποια πρώτα συμπεράσματα όταν οι άλλοι παράγοντες επιρροής είναι σταθεροί.

Από την παραπάνω ανάλυση εύλογα προέκυψε στους ερευνητές το ερώτημα αν και κατά πόσο όχι μόνο η επιφάνεια της ανόδου αλλά και η επιφάνεια της καθόδου ή της μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων επηρεάζουν την απόδοση του συστήματος. Δε θα σταθούμε ενδελεχώς καθώς το αντικείμενο αυτό ξεφεύγει από τα όρια της παρούσας διπλωματικής. Χάρην όμως βιβλιογραφικής ανασκόπησης θα αναφέρουμε πως με ποιο χαρακτηριστική τη μελέτη [43] εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ισχύς εξαρτάται και επηρεάζεται και από τις 3 παραπάνω διαθέσιμες επιφάνειες και για αυτό το λόγο προτείνεται το σύστημα να λειτουργεί, να εξετάζεται και να αξιολογείται με σχετικά ίσες επιφάνειες ανόδου, καθόδου και μεμβρανών. Σχετικά επισυνάπτεται και το σχεδιάγραμμα 7 όπου μπορούμε να δούμε την ισχύ σε σχέση με τις παραμέτρους επιφάνειας που εξετάζουμε.



Σχήμα 7: Παραγωγή ενέργειας Power (mW) συναρτήσει της επιφάνειας ανόδου (A) ($A_{an} = 22,5\text{cm}^2$) και της επιφάνειας καθόδου (B) ($A_{cat} = 22,5\text{cm}^2$) για επιφάνειας μεμβράνης $A_{mem} = 3.5\text{cm}^2$, ($R_{ext} = 1000\Omega$) και επιφάνεια μεμβράνης $A_{mem} = 30.6\text{cm}^2$ ($R_{ext} = 178\Omega$) Πηγή: Springer Science and Business Media

Κανονικοποιημένη ισχύς βάση όγκου

Η πιο σύγχρονη πλευρά της βιβλιογραφίας προσεγγίζει τις MKK κανονικοποιώντας την ισχύ με βάση τον όγκο του συστήματος. Αυτό γιατί οι MKK είναι σχεδιασμένες να μεγιστοποιούν την συνολική ισχύ του συστήματος και άρα στην τελική ο πιο σημαντικό παράγοντας είναι η παραγωγή ισχύος στη βάση του όγκου του αντιδραστήρα. Έτσι η σχέση μας γίνεται:

$$P_v = \frac{E_{MFC}^2}{v \cdot R_{ext}} \quad (24)$$

Όπου P_v η ογκομετρική ισχύς (W/m^3) και v ο συνολικός όγκος του αντιδραστήρα.

Σε πολλές έρευνες χρησιμοποιείται ο υγρός όγκος αντιδραστήρα μα εμείς με βάση και τον κανόνα στην περιβαλλοντική μηχανική θα χρησιμοποιήσουμε το συνολικό όγκο. Επίσης πολλές φορές χρησιμοποιείται μόνο ο όγκος ανόδου, μα αυτές οι προσεγγίσεις αμελούν πως είναι και οι δύο θάλαμοι ηλεκτρονίων που συνεισφέρουν στη συνολική αντίδραση και παραγωγή ενέργειας και ισχύος.

2.5.2 Ισχύς που παράγεται και Μέγιστη δυνατή ισχύς

Ο βασικός λόγος απόκλισης της ισχύος από έρευνα σε έρευνα μα και από το θεωρητικό εγγενές δυναμικό λόγω των χημικών διεργασιών είναι η εσωτερική αντίσταση του αντιδραστήρα. Το ηλεκτροχημικό δυναμικό της κυψελίδας, $HE\Delta(emf)$, είναι μία θεωρητική τιμή η οποία δε λαμβάνει υπόψη τις εσωτερικές απώλειες. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) είναι το δυναμικό της κυψελίδας το οποίο μπορεί να μετρηθεί όταν το κύκλωμα δε διαρρέεται από ρεύμα. Θεωρητικά, η τιμή OCV , θα έπρεπε να είναι ίση με την αντίστοιχη $HE\Delta(emf)$, ωστόσο, πρακτικά είναι αρκετά μικρότερη εξαιτίας των εσωτερικών απωλειών.

Ειδικότερα, η διαφορά μεταξύ $HE\Delta$ και OCV προέρχεται από παρασιτικές διεργασίες (γνωστές ως εσωτερικά ρεύματα) στους θαλάμους της κυψελίδας οι οποίες οφείλονται στη διάχυση είτε του υποστρώματος στην κάθοδο είτε του αποδέκτη ηλεκτρονίων στην άνοδο διαμέσου της μεμβράνης, μειώνοντας σημαντικά την απόδοση της κυψελίδας ([44] [45]).

Ένας τρόπος εκτίμησης της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας είναι η μέθοδος κορυφής της πυκνότητας ισχύος (Νόμος Jacobi). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή η μέγιστη παραγωγή ισχύος συμβαίνει όταν η R_{int} είναι ίση με την εξωτερική αντίσταση της κυψελίδας (R_{ext}). Η παραπάνω μέθοδος προκύπτει θεωρώντας ότι οι δύο αντιστάσεις, εσωτερική και εξωτερική, είναι συνδεδεμένες σε σειρά συνεπώς η συνολική αντίσταση της κυψελίδας είναι ίση με $R_t = R_{int} + R_{ext}$

Έχει υιοθετηθεί πλέον επομένως η προσέγγιση να αντιλαμβανόμαστε τις ΜΚΚ ως συστήματα που τα διαρρέει το ρεύμα και διαθέτουν δύο αντιστάσεις σε σειρά, η μια να είναι η εξωτερική αντίσταση (R_{ext}) και η άλλη η εσωτερική (R_{int}). Επομένως θεωρητικά η μέγιστη ισχύς που μπορεί να επιτευχθεί είναι:

$$P_{t,emf} = \frac{E_{emf}^2}{(R_{int}R_{ext})} \quad (25)$$

Παρατηρούμε ότι η ισχύς αυξάνεται αναλογικά με το τετράγωνο του μέγιστου δυνατού δυναμικού E_{emf} . Όμως το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος που μετράμε (OCV) θα είναι πάντα μικρότερο του θεωρητικού δυναμικού και άρα η ισχύς που υπολογίζεται από την παραπάνω εξίσωση (25) δεν θα μπορεί να ανακτηθεί ποτέ.

Επομένως η μέγιστη δυνατή ισχύς με βάση το OCV είναι:

$$P_{t,OCV} = \frac{OCV^2}{(R_{int} + R_{ext})} \quad (26)$$

Ενώ η τιμή αυτής της ισχύος είναι μεν χρήσιμη, περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέγιστη δυνατή ισχύς που μπορεί να επιτευχθεί και η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$P_{max,emf} = \frac{E_{emf}^2}{(R_{int}R_{ext})} \frac{R_{ext}}{(R_{int}R_{ext})} = \frac{E_{emf}^2 R_{ext}}{(R_{int}R_{ext})} \quad (27)$$

Ομοίως θεωρούμε την τιμή του OCV πιο αξιόπιστη και χρήσιμη και άρα καταλήγουμε και στην πιο αξιοσημείωτη και χρήσιμη σχέση:

$$P_{max,emf} = \frac{OCV^2 R_{ext}}{(R_{int}R_{ext})} \quad (28)$$

Για μια ΜΚΚ με οξυγόνο στην κάθοδο, διαπιστώνουμε πως το OCV δεν ποικίλλει ιδιαίτερα και άρα ο βασικός παράγοντας που θα μας απασχολήσει είναι η εσωτερική αντίσταση (R_{int}). Από τις παραπάνω εξισώσεις δε διαπιστώνουμε πως η μέγιστη ισχύς θα ανακτηθεί αν η εσωτερική αντίσταση πάρει την ελάχιστη τιμή της και επίσης αν η εξωτερική και η εσωτερική αντίσταση εξισωθούν [8]. Επομένως αντικείμενο της κατασκευής ΜΚΚ και των επόμενων κεφαλαίων θα είναι ακριβώς ο τρόπος για την ελαχιστοποίηση της εσωτερικής αντίστασης.

2.5.3 Ηλεκτροχημικές απώλειες στις ΜΚΚ και παράγοντες επιρροής του δυναμικού

Όπως αναφέραμε παραπάνω το ηλεκτροχημικό δυναμικό της κυψελίδας, $HE\Delta(emf)$, είναι μία θεωρητική τιμή η οποία δε λαμβάνει υπόψη τις εσωτερικές απώλειες. Επιπλέον, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) είναι το δυναμικό της κυψελίδας το οποίο μπορεί να μετρηθεί όταν το κύκλωμα δε διαρρέεται από ρεύμα. Θεωρητικά, η τιμή OCV , θα έπρεπε να είναι ίση με την αντίστοιχη $HE\Delta$, ωστόσο, πρακτικά είναι αρκετά μικρότερη εξαιτίας των εσωτερικών απωλειών. Εδώ θα δούμε λίγο πιο

αναλυτικά τις επιμέρους απώλειες και τη σημασία κάθε ενός είδους αυτών. Πέρα από τα εσωτερικά ρεύματα και τις παρασιτικές διεργασίες που αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο πρέπει να τονίσουμε πως επιπλέον, όταν μία MKK διαρρέεται από ρεύμα, συμμετέχουν και άλλες διεργασίες οι οποίες συμβάλουν στη διαφορά μεταξύ της ΗΕΔ και της διαφοράς δυναμικού E_{MFC} μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.

Ειδικότερα, η διαφορά μεταξύ E_{MFC} και ΗΕΔ (emf οφείλεται στις εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας, οι οποίες στο σύνολό τους αντιστοιχούν στη λεγόμενη υπέρταση (η) της κυψελίδας (29)

$$n = E_{HE\Delta} - E_{MFC} \quad (29)$$

Έτσι, λοιπόν η συνολική υπέρταση της κυψελίδας είναι αποτέλεσμα της αναπτυσσόμενης υπέρτασης στην άνοδο (Σn_{an}), στην κάθοδο (Σn_{cat}), καθώς και της ωμικής υπέρτασης ($n_{ohm} = I \cdot R \cdot \Omega$), η οποία αντιστοιχεί στο άθροισμα των ωμικών απωλειών εξαιτίας της διόδου του ηλεκτρικού ρεύματος (I) δια της ωμικής αντίστασης του συστήματος ($R\Omega$) εξίσωση (30) [39]. Οι υπερτάσεις αυτές πηγάζουν από τρεις βασικές μορφές απωλειών: την ενεργοποίηση, το βακτηριακό μεταβολισμό και την μεταφορά μάζας.

$$n = \Sigma n_{an} + \Sigma n_{cat} + n_{ohm} \quad (30)$$

Παράγοντες Επιρροής Δυναμικού

Απώλειες ενεργοποίησης

Αυτού του είδους οι απώλειες οφείλονται στην αρχή της οξειδωσης ή του υποβιβασμού των αντιδράσεων, και στην ενέργεια που χάνεται μέσω της μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου από το κύτταρο της πρωτεΐνης ή του ενζύμου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της ανόδου. Εμφανίζονται δε κυρίως σε χαμηλές εντάσεις και πυκνότητες ρεύματος.

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 [6].

Η υπέρταση ενεργοποίησης μπορεί να μειωθεί με τη χρήση πιο δραστικών καταλυτών. Ακόμα, η αύξηση της φόρτισης των καταλυτών στα ηλεκτρόδια μπορεί να αποτελέσει εναλλακτική λύση καθώς με αυτό τον τρόπο περισσότερα ενεργά κέντρα συμμετέχουν στη διεξαγωγή της αντίδρασης. Έναν επιπλέον τρόπο αποτελεί και η αύξηση της πραγματικής ειδικής επιφάνειας των ηλεκτροδίων. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας μπορεί να γίνει είτε με τη βελτίωση της τραχύτητας των ηλεκτροδίων είτε με τη χρήση τρισδιάστατων υλικών (3D) (π.χ. κόκκοι γραφίτη). Τέλος, και η αύξηση της θερμοκρασίας των αντιδράσεων μπορεί να συμβάλει στη μείωση της υπέρτασης ενεργοποίησης. Ωστόσο, αυτός ο τρόπος για τις MKK είναι περιορισμένος, καθώς τα βακτήρια έχουν μικρή ανοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.

Απώλειες βακτηριακού μεταβολισμού

Οι απώλειες αυτές που προέρχονται από τα βακτήρια που παράγουν ενέργεια από την οξείδωση ουσιών είναι αναπόφευκτες. Σε γενικές γραμμές για να μεγιστοποιήσουμε την παραγόμενη ισχύ προσπαθούμε και επιδιώκουμε το δυναμικό της ανόδου να είναι όσο το δυνατόν πιο αρνητικό αλλά ταυτόχρονα να επιτρέπει τη μεταφορά ηλεκτρονίων.

Απώλειες συγκέντρωσης ή μεταφοράς μάζας

Η υπέρταση συγκέντρωσης, η οποία συχνά αναφέρεται ως περιορισμός στη μεταφορά μάζας, παρατηρείται σε υψηλές εντάσεις ρεύματος και οφείλεται στη μειωμένη ροή των αντιδρώντων προς το ανοδικό ηλεκτρόδιο ή των προϊόντων από το ανοδικό ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα να περιορίζεται ο ρυθμός της αντίδρασης.

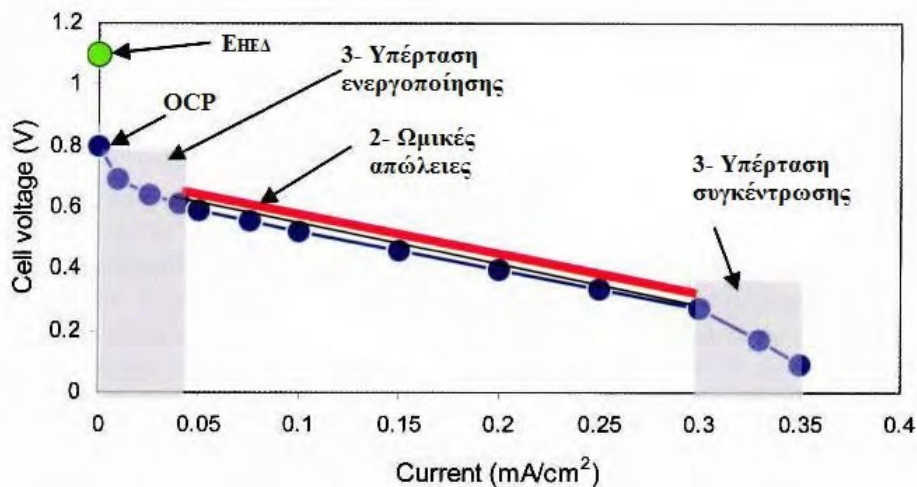
Τα στοιχεία γύρω από το ζήτημα αυτό είναι ελάχιστα και ελλιπή μα μπορούμε να τονίσουμε πως η μειωμένη ροή πρωτονίων από την άνοδο μπορεί να συνιστά πρόβλημα καθώς η συγκέντρωση αυτών μειώνει το τοπικό pH και επηρεάζει δυσμενώς την κινητική των βακτηριδίων. Αυξήσεις στο pH έχουν παρατηρηθεί και στο υγρό κοντά στην επιφάνεια της ανόδου [46] και ενώ το pH στο βιοφιλμ μπορεί να είναι ακόμα πιο χαμηλό.

Η μεταφορά μάζας που περιορίζει την μεταφορά πρωτονίων στην κάθοδο οδηγεί και σε μειωμένη παραγωγή ενέργειας και σε αυξημένο pH στην κάθοδο [46].

Στην ελάττωση των υπερτάσεων συγκέντρωσης μπορεί να συμβάλει η ανάδευση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων καθώς και η αύξηση της αγωγιμότητας και της πυκνότητας του βιοφίλμ, δύο παράμετροι οι οποίοι μπορεί να συμμετέχουν στη βελτίωση της μεταφοράς μάζας εντός της δομής του [47]. Επιπλέον πρέπει με κάθε τρόπο να περιοριστεί η ανάπτυξη υλικού και άρα βακτηριδίων στην άνοδο.

Ωμικές απώλειες

Οι ωμικές υπερτάσεις, που επικρατούν σε μεσαίες εντάσεις ρεύματος (Σχήμα 8), οφείλονται στην αντίσταση μεταφοράς των ιόντων (πρωτονίων) μέσω του ηλεκτρολύτη και μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής ιόντων, καθώς και στην αντίσταση μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα υλικά των ηλεκτροδίων αλλά και στα σημεία σύνδεσης του κυκλώματος.



Σχήμα 8: Χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης καθώς και οι περιοχές της καμπύλης στις οποίες οι διαφορετικές υπερτάσεις συμμετέχουν στη μείωση του χρήσιμου ρεύματος. Η περιοχή των ωμικών απωλειών (σταθερή πτώση δυναμικού) απεικονίζεται με την κόκκινη γραμμή, Πηγή: Logan, 2008[8]

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι για να μειωθούν οι ωμικές απώλειες στις ΜΚΚ. Ένας τρόπος είναι η χρήση ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων με μεγαλύτερη ιοντική ισχύ συνεπώς και μεγαλύτερης αγωγιμότητας. Θέλει όμως προσοχή σε αυτό το σημείο καθώς τα βακτήρια μπορούν να μεγαλώσουν και να σχηματίσουν ικανό βιοφίλμ ανάμεσα σε συγκεκριμένα όρια αγωγιμότητας και αυτό περιορίζει τα όρια αλλαγών στην αγωγιμότητα του διαλύματος. [48]

Επιπλέον ο περιορισμός των ωμικών απωλειών μπορεί να επέλθει με τη μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων, τη βελτίωση της αναλογίας μεγέθους ηλεκτροδίων και μεμβράνης, με τη χρήση συλλεκτών ρεύματος, την επιλογή συστήματος ανταλλαγής πρωτονίων με χαμηλές αντιστάσεις μεταφοράς καθώς και με τη βελτίωση της επαφής των διαφορετικών σημείων σύνδεσης [47] [8] [44].

2.5.4 Καμπύλη πόλωσης

Η κατασκευή της καμπύλης πόλωσης (polarization curve) μίας ΜΚΚ μπορεί να προσδιορίσει ως ένα βαθμό τη συμμετοχή των τριών διαφορετικών υπερτάσεων στη συνολική λειτουργία του ΜΚΚ [49].

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). Για να εξάγουμε την καμπύλη πόλωσης στην ουσία χρησιμοποιούμε μια σειρά διαφορετικών αντιστάσεων στο ηλεκτρικό κύκλωμα, μετράμε το δυναμικό για κάθε μια, και έπειτα υπολογίζουμε την ένταση του ρεύματος και κάνουμε τις επιθυμητές κανονικοποιήσεις. Για αυτό και η τελική καμπύλη μας φανερώνει πόσο καλά μια ΜΚΚ διατηρεί ένα δυναμικό συναρτήσει της παραγωγής ρεύματος.

Στο Σχήμα (8) απεικονίζεται μία χαρακτηριστική καμπύλη πόλωσης καθώς και οι περιοχές της καμπύλης στις οποίες οι διαφορετικές υπερτάσεις συμμετέχουν στη μείωση του χρήσιμου ρεύματος.

Οι τρεις χαρακτηριστικές περιοχές της μείωσης δυναμικού σε μια MKK είναι: 1) μια αποτομη πτώση του δυναμικού καθώς το ρεύμα ρέει διαμέσου του κυκλώματος (με υψηλή τιμή αντίστασης) 2) μια γραμμική σχεδόν μείωση του δυναμικού και 3) μια δεύτερη απότομη μείωση του δυναμικού σε υψηλές εντάσεις ρεύματος.

Επιπλέον από την καμπύλη πόλωσης μπορεί να προσδιοριστεί η καμπύλη ισχύος η οποία είναι η γραφική παράσταση της ισχύος ή της πυκνότητας ισχύος της κυψελίδας Π (κανονικοποίηση της ισχύος ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ή του όγκου του ανοδικού διαλύματος) και η οποία προκύπτει από την καμπύλη πόλωσης με τη βοήθεια εξίσωσης (21)

Από την καμπύλη πόλωσης μπορεί να προσδιοριστεί και η συνολική εσωτερική αντίσταση R_{int} της κυψελίδας χρησιμοποιώντας την κλίση της καμπύλης πόλωσης.

Ειδικότερα, στο εύρος των χρήσιμων εντάσεων ρεύματος (μεταξύ των περιοχών χαμηλής και υψηλής έντασης), παρατηρείται συνήθως μία γραμμική περιοχή εξάρτησης της έντασης από το δυναμικό (Σχήμα 8) που μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης:

$$E_{MFC} = OCV - R_{int} \cdot I \quad (31)$$

Το γινόμενο $R_{int} \cdot I$ εκφράζει το σύνολο όλων των απωλειών λόγω εσωτερικής αντίστασης σε μια MKK που είναι ανάλογες της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας (R_{int}) και της έντασης ρεύματος (I).

Σύμφωνα με τα όσα είπαμε και παραπάνω γύρω από τις εσωτερικές και εξωτερικές αντιστάσεις συμπερασματικά προκύπτει ότι η μέγιστη ισχύς της κυψελίδας παράγεται όταν η R_{int} είναι ίση με την R_{ext} .

Συνεπώς, ο προσδιορισμός της R_{int} πραγματοποιείται εξισώνοντάς την με την R_{ext} στο μέγιστο σημείο της καμπύλης ισχύος (Νόμος *Jacobi*).

Άλλες μέθοδοι, όπως η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (electrochemical impedance spectrometry - EIS), η μέθοδος διακοπής ρεύματος (current interrupt method) καθώς και η κυκλική βολταμετρία (cyclic voltammetry) μπορούν να προσδώσουν ακριβή ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό στις κυψελίδες [50].

2.6 Εφαρμογές Βιοηλεκτροχημικών Συστημάτων

Η τεχνολογία MKK έχει τη δυνατότητα να μετατρέπει τη χημική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στους χημικούς δεσμούς των συστατικών της βιομάζας απευθείας σε ηλεκτρική, χρησιμοποιώντας βακτήρια ως καταλύτες (Bennetto, 1990). Έτσι λοιπόν, η διττή υπόσταση της τεχνολογίας την καθιστά ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα καθώς μπορεί να βρει εφαρμογή τόσο στην επεξεργασία λυμάτων όσο και στην παραγωγή ηλεκτρισμού όπως αναφέραμε και εισαγωγικά.

Ωστόσο, οι παραπάνω χρήσεις δεν αποτελούν απαραίτητα τις μοναδικές εφαρμογές της τεχνολογίας. Ειδικότερα, με την παροχή ενέργειας μπορεί να παραχθεί υδρογόνο στην κάθοδο της κυψελίδας. Στην περίπτωση αυτή το σύστημα ονομάζεται Μικροβιακή Κυψελίδα Ηλεκτρόλυσης (MKH) ή αλλιώς *MEC* (*Microbial Electrolysis Cell*).

Επιπρόσθετα, με κατάλληλες τροποποιήσεις, οι MKK μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοαισθητήρες, για την βιο-αποκατάσταση των εδαφών αλλά και για την παραγωγή ενέργειας με την τοποθέτησή τους στην επιφάνεια των θαλάσσιων εδαφών (Βενθικά MKK ή τεξτλατινβεντικής Μικροβιακή Φυελ έλλες ΒΜΦ^ς) ([51] [52][53]).

Όλα τα παραπάνω συστήματα ομαδοποιούνται με την ονομασία 'Βιοηλεκτροχημικά Συστήματα' (Bioelectrochemical Systems, BES) [26]. Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι εφαρμογές των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων.

2.6.1 Επεξεργασία λυμάτων

Η ιδέα για την χρήση των MKK στην επεξεργασία λυμάτων τέθηκε το 1991 από τους [16]. Έκτοτε, η επιστημονική κοινότητα καταβάλλει μεγάλη προσπάθεια για την εισαγωγή της τεχνολογίας στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Για το σκοπό αυτό έχουν προταθεί και κατασκευαστεί μια πληθώρα από MKK στις οποίες μελετώνται τόσο αστικά όσο και βιομηχανικά απόβλητα. Αναλυτικότερα, έχουν μελετηθεί απόβλητα από διάφορες βιομηχανίες όπως αυτές της επεξεργασίας πατάτας, από μύλους κασάβας, μύλους ρυζιού, ζυθοποιίας, επεξεργασίας τροφίμων, γαλακτοκομίας, χοιροστασιών κ.ά. ([54] [55] [56] [57] [58] [59][60]), ενώ πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει ως υπόστρωμα τα αστικά λύματα ([61] [62] [63]).

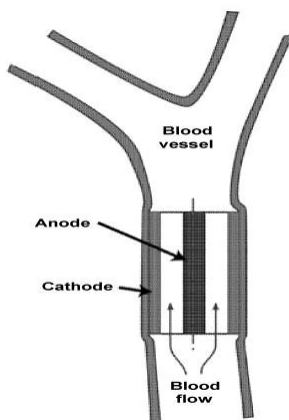
Η εισαγωγή της τεχνολογίας MKK στις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ως αυτόνομη μονάδα είτε ενσωματώνοντας την στις ήδη υπάρχουσες διατάξεις των βιολογικών καθαρισμών. Στο Κεφάλαιο 4 παρατίθενται αναλυτικά οι τρόποι εισαγωγής των MKK στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού των αστικών λυμάτων.

2.6.2 Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Επειδή η χημική ενέργεια των μορίων του υποστρώματος με την οξείδωσή τους, αντί για θερμική, μετατρέπεται άμεσα σε ηλεκτρική, ο κύκλος άρνουτ με την περιορισμένη θερμική απόδοση παρακάμπτεται και θεωρητικά προκύπτει ότι στις MKK μπορεί να επιτευχθεί πολύ υψηλότερη μετατροπή ενέργειας (~70%). Ωστόσο, ο ρυθμός ανάκτησης των ηλεκτρονίων από τη βιομάζα είναι αρκετά χαμηλός, αποτέλεσμα το οποίο οδηγεί σε περιορισμένη παραγωγή ισχύος [6].

Βιβλιογραφικά, αναφέρονται αρκετές έρευνες οι οποίες έχουν διεξαχθεί με σκοπό τη μεγιστοποίηση και την εκμετάλλευση της παραγόμενης ενέργειας από τις MKK με πολλές και ενδιαφέρουσες εφαρμογές.

Ειδικότερα, η MKK θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως συσκευή παροχής ενέργειας σε συσκευές με χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η χρήση των MKK για την παροχή ενέργειας σε ηλεκτροδότηση συστημάτων ασύρματων αισθητήρων χαμηλής ισχύος, όπως είναι οι μετεωρολογικοί αισθητήρες θερμοκρασίας σε απομακρυσμένες περιοχές, ως συστήματα ηλεκτροδότησης για διάφορους τοπικούς χρήστες, για την παροχή ενέργειας στα λεγόμενα *Gastrobots*, αλλά ακόμα θα μπορούσαν να εμφυτευτούν στο ανθρώπινο σώμα με σκοπό τροφοδότηση ενέργειας σε εμφυτευμένες συσκευές, χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα τα θρεπτικά του ανθρώπινου σώματος (Σχήμα 9) ([64] [65] [66][67] [68]).



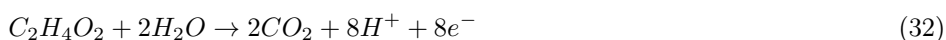
Σχήμα 9: Η MKK εμφυτευμένη σε αιμοφόρο αγγείο, Πηγή: *Hasel*,2002 [67]

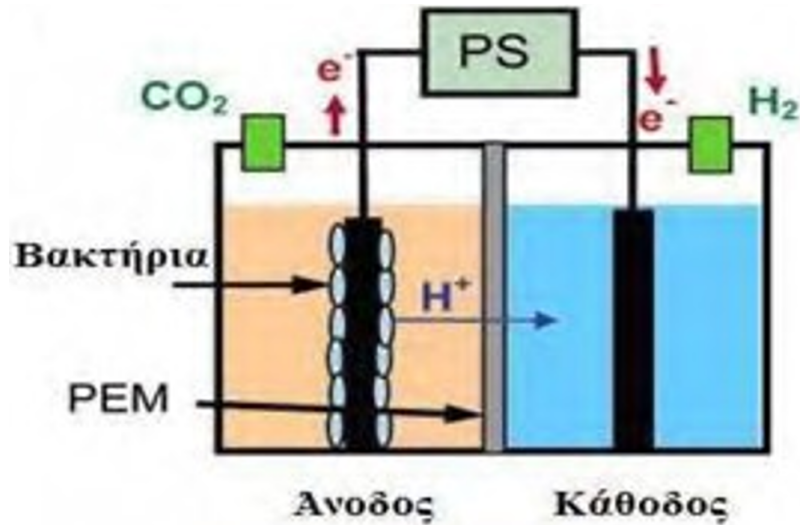
2.6.3 Παραγωγή Υδρογόνου αντί ηλεκτρισμού

Οι MKK 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 όπου αντιδρούν με το οξυγόνο προς παραγωγή νερού. Η παραγωγή υδρογόνου από τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια τα οποία παράγονται από το μεταβολισμό των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων δεν είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή. Ωστόσο, το θερμοδυναμικό φράγμα μπορεί να ξεπεραστεί με την επιβολή δυναμικού στο κύκλωμα και την αύξηση του δυναμικού στο καθοδικό ηλεκτρόδιο.

Έτσι, λοιπόν, με τον τρόπο αυτό, τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο αντιδρούν στην κάθοδο προς σχηματισμό υδρογόνου (Μικροβιακή Κυψελίδα Ηλεκτρόλυσης - MKH) [8].

Ειδικότερα, αν στην κάθοδο παράγεται υδρογόνο και στην άνοδο χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα το οξικό οξύ, οι ημιαντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ανοδικό και στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, εκφράζονται από τις εξισώσεις (32) και (33) αντίστοιχα. Επιπλέον, στο Σχήμα 2.9 απεικονίζεται το σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής MKH καθώς και μια MKH σε εργαστηριακή κλίμακα.





Σχήμα 10: Σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής Μικροβιακής Κυψελίδας Ηλεκτρόλυσης (ΜΚΗ) δύο θαλάμων οι οποίοι διαχωρίζονται με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και ρύθμιση του δυναμικού με τροφοδοτικό

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 τη χαμηλή παραγωγή ισχύος των ΜΚΚ.

Έτσι λοιπόν, τα ΜΚΚ μπορούν να αποτελέσουν μία ανανεώσιμη πηγή υδρογόνου συμβάλλοντας στην κάλυψη των ενδεχόμενων αναγκών [6].

Βιβλιογραφικά αναφέρονται αρκετές έρευνες προς την κατεύθυνση ανάπτυξης της τεχνολογίας ΜΚΚ [69][70] [71] [72] [73] [63] [74]

2.6.4 Βιοαισθητήρες

Ο μικροβιακός βιοαισθητήρας είναι μία αναλυτική συσκευή η οποία ενσωματώνει τα βακτήρια με ένα φυσικό αισθητήρα ώστε να παράγεται ένα μετρήσιμο σήμα το οποίο είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του υπό ανάλυση δείγματος [75]. Έτσι λοιπόν, η αναλογική σχέση μεταξύ της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου και του οργανικού φορτίου λυμάτων που χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσία στις ΜΚΚ δίνει τη δυνατότητα στη τεχνολογία να εφαρμοστεί και ως βιοαισθητήρας σε αναλύσεις ρύπανσης, με την άμεση παρακολούθηση αλλά και τον έλεγχο του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου biochemical oxygen demand - BOD. ([51] [76] [77] [78] [79] [80])

Οι βιοαισθητήρες BOD που στηρίζονται στις ΜΚΚ πλεονεκτούν έναντι άλλων τύπων βιοαισθητήρων BOD επειδή παρουσιάζουν καλή σταθερότητα κατά τη λειτουργία τους ενώ παράλληλα παρέχουν ακριβή και επαναλήψιμα αποτελέσματα. Οι Κιμ ετ αλ.(2003) [77] αναφέρουν ότι ένας βιοαισθητήρας 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.

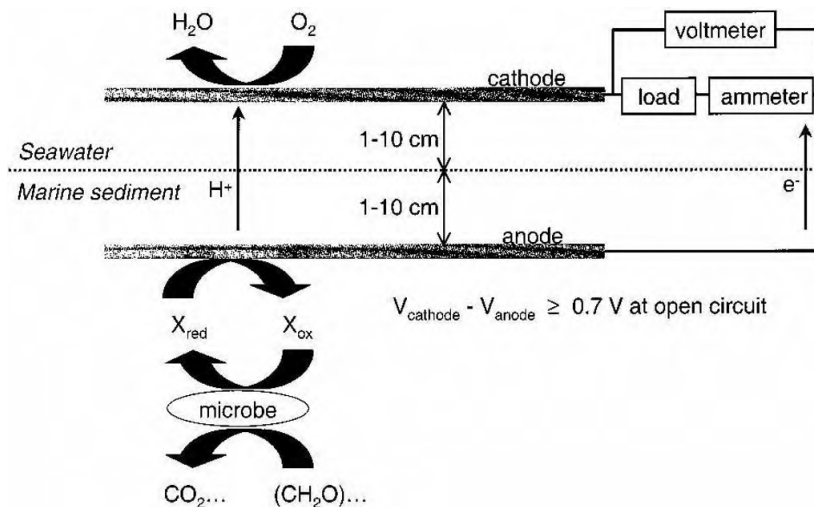
2.6.5 Εισαγωγή των ΜΚΚ στο θαλάσσιο υπέδαφος

Οι Ρεϊμερς ετ αλ. (2001)[81] τόνισαν ότι με την εισαγωγή της τεχνολογίας ΜΚΚ σε απομονωμένες και δύσκολα προσβάσιμες τοποθεσίες, όπως για παράδειγμα στην επιφάνεια των θαλάσσιων εδαφών, θα μπορούσε να παραχθεί χρήσιμη ενέργεια είτε για την παροχή ηλεκτρισμού σε συσκευές οι οποίες τοποθετούνται στα θαλάσσια εδάφη, είτε ως 'σταθμοί καυσίμου' σε αυτόνομες συσκευές/μονάδες που λειτουργούν στο θαλάσσιο περιβάλλον, π.χ υποβρύχια.

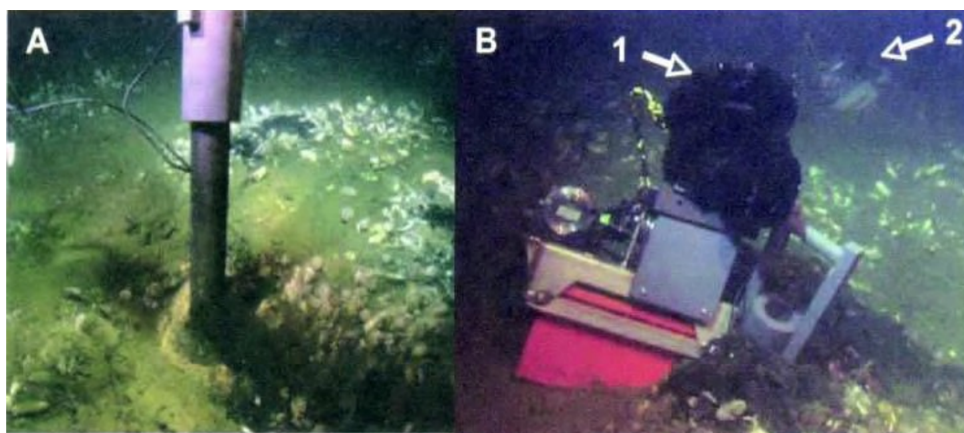
Ειδικότερα, η εφαρμογή της τεχνολογίας ΜΚΚ στα υποθαλάσσια εδάφη πραγματοποιείται με την εισαγωγή του ανοδικού ηλεκτροδίου μέσα στο αναερόβιο περιβάλλον του εδάφους ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετείται στο υπερκείμενο θαλάσσιο νερό στο οποίο περιέχεται διαλυμένο οξυγόνο. Η υψηλή αλατότητα του θαλάσσιου νερού προσδίδει αυξημένη αγωγιμότητα μεταξύ των ηλεκτροδίων ενώ παράλληλα το απαιτούμενο οργανικό υλικό, για την παροχή ηλεκτρισμού από τα

βακτήρια, υπάρχει ήδη στο θαλάσσιο υπέδαφος. Τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια προϋπάρχουν στα θαλάσσια εδάφη και δρουν ανταγωνιστικά με μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούν άλλους αποδέκτες ηλεκτρονίων, για την παραγωγή χρήσιμης ενέργειας [8]

Το σχηματικό διάγραμμα μια βενθικής MKK (BMKK) απεικονίζεται στο Σχήμα 11 ενώ στο Σχήμα 12 απεικονίζονται δύο BMKK τοποθετημένες στο θαλάσσιο υπέδαφος. Τα τελευταία χρόνια αρκετοί επιστήμονες έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους προς την μελέτη των BMKK [81] [82] [83] [84] [85] [86] [87] [88] [89].



Σχήμα 11: Σχηματικό διάγραμμα μιας βενθικής MKK, Πηγή: *Reimers*, 2001 [81]



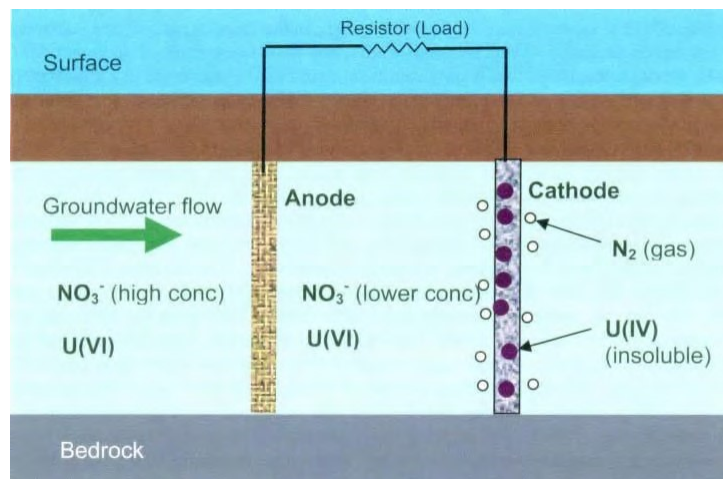
Σχήμα 12: Απεικόνιση βενθικών MKK τοποθετημένων στο θαλάσσιο υπέδαφος, α) η άνοδος αποτελείται από μία ράβδο γραφίτη, β) ηλεκτρονικός εξοπλισμός και κάθοδος από βούρτσα ιών άνθρακα (βέλος 1). Το βέλος 2 σημειώνει τη δεύτερη συσκευή στην οποία τροφοδοτείται ηλεκτρική ενέργεια. Πηγή: *Reimers*, 2006 [82]

2.6.6 Εφαρμογή στην βιοαποκατάσταση εδαφών

Η βιοαποκατάσταση δηλαδή η καταστροφή, η αποτοξικοποίηση ή η ακινητοποίηση των βλαβερών συστατικών με τη βοήθεια μικροοργανισμών, τυχάνει μεγάλης αποδοχής από την κοινωνία καθώς αποτελεί μία οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική πρόταση, σε σχέση με τις συμβατικές φυσικοχημικές μεθόδους [90].

Η τεχνολογία ΜΚΚ μπορεί να εφαρμοστεί για την βιοαποκατάσταση των εδαφών, χρησιμοποιώντας βακτήρια για την κατάλυση της αντίδρασης αναγωγής στην κάθοδο (βιοκάθοδος). Η βασική ιδέα της χρήσης των ΜΚΚ στη βιοαποκατάσταση εδαφών απεικονίζεται στο Σχήμα 13.

Ειδικότερα, τα ηλεκτρόδια της ΜΚΚ τοποθετούνται στο ρυπασμένο υπέδαφος (in situ βιοαποκατάσταση), όπου τα βακτήρια της ανόδου καταναλώνουν οργανικό υπόστρωμα (όπως αυτό της χιτίνης) προς παραγωγή ηλεκτρισμού. Εν συνεχεία, τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται από τα βακτήρια της καθόδου για την αναγωγή βλαβερών συστατικών τα οποία μπορούν να αναχθούν, όπως τα νιτρικά ιόντα, το ουράνιο ($U(VI)$), οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες καθώς και το υπερχλωρικό οξύ [8] [47]. Τα τελευταία χρόνια αρκετοί επιστήμονες έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους προς την βιοαποκατάσταση των εδαφών με ΜΚΚ [52][91].



Σχήμα 13: Σχηματική αναπαράσταση της ΜΚΚ κατά την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων και του ουρανίου από το μολυσμένο υπέδαφος. Πηγή: Logan, 2008 [8]

3 Συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων

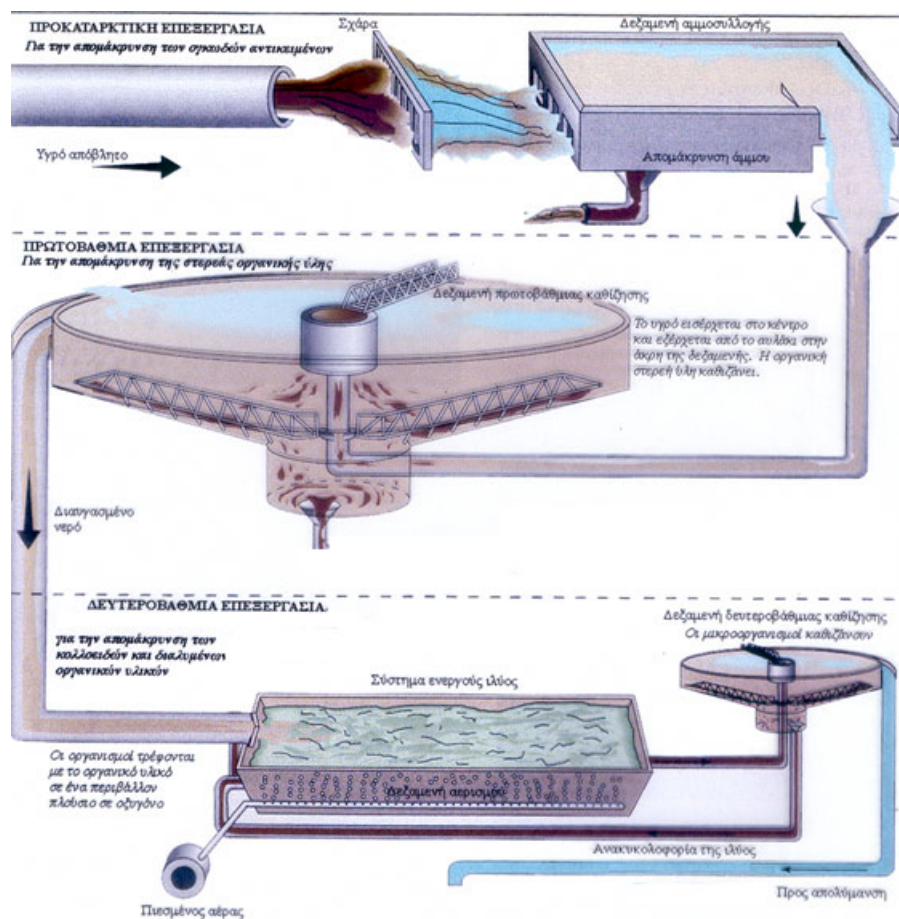
3.1 Εισαγωγή

Μέχρι σήμερα η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων διεξάγεται είτε μέσω φυσικοχημικών διεργασιών (μονάδες λειτουργίας που χρησιμοποιούν φυσικές ή χημικές διεργασίες), είτε με τη βοήθεια βιολογικών διεργασιών (μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων από μικροοργανισμούς και φυσικά συστήματα). Για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος εΐθισται η χρήση συνδυασμού φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών [92].

Μια μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αποτελείται από μία σειρά διατάξεων, ειδικά σχεδιασμένων για να παρέχουν τη βέλτιστη επεξεργασία του αποβλήτου. Ωστόσο, η ταξινόμηση των διατάξεων (τα διαγράμματα ροής) μπορεί να διαφέρει από μονάδα σε μονάδα, ανάλογα με τις ανάγκες επεξεργασίας των λυμάτων (βιομηχανικών ή αστικών). Το παρόν κεφάλαιο επικεντρώνεται στην περιγραφή μιας τυπικής μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων, καθώς και στην δυνατότητα συμβολής της τεχνολογίας ΜΚΚ στα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι συμβατικές μέθοδοι.

3.2 Συμβατική Μονάδα επεξεργασίας λυμάτων

Το Σχήμα 14 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής μιας τυπικής μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Όπως φαίνεται και στο σχήμα, τα αστικά λύματα όταν εισάγονται στην εγκατάσταση, αρχικά υπόκειται σε προεπεξεργασία ή αλλιώς σε προκαταρκτική επεξεργασία. Κατά το στάδιο αυτό, τα λύματα αρχικά εσχαρίζεται για την απομάκρυνση των χονδρών στερεών, ενώ ακολούθως οδηγείται στον αμμοσυλλέκτη, όπου απομακρύνονται τα χαλίκια και η χονδρή άμμος. Οι δύο αυτές διεργασίες στοχεύουν στην προστασία των μηχανικών εξαρτημάτων της εγκατάστασης και στην αποφυγή των ανεπιθύμητων εναποθέσεων, οι οποίες θα μπορούσαν να προκαλέσουν αποφράξεις. Έπειτα, τα λύματα εισάγεται σε δεξαμενή εξισορρόπησης παροχής, όπου εξουδετερώνονται οι ημερήσιες διακυμάνσεις, προσφέροντας σταθερή παροχή στις επόμενες διεργασίες [92].



Σχήμα 14: Διάγραμμα ροής συμβατικής μονάδας επεξεργασίας λυμάτων

Αμέσως μετά τη δεξαμενή εξισορρόπησης παροχής, ακολουθεί η πρωτοβάθμια επεξεργασία η οποία στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών με τη χρήση φυσικών διεργασιών διαχωρισμού. Στην τυπική μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων του Σχήματος 14, η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών πραγματοποιείται μέσω δεξαμενής πρωτοβάθμιας καθίζησης (ΔΠΚ) η οποία είναι ευρέως διαδεδομένη και αποτελεί μια διεργασία χαμηλού κόστους. Η συγκέντρωση του οργανικού υλικού μετριέται με όρους βιολογικά διασπώμενου και χημικά διασπώμενου οξυγόνου (BOD,COD). Ο πρώτος όρος εκφράζει σε γενικές γραμμές το τι μπορεί να αφαιρεθεί βιολογικά από τα λύματα ενώ ο δεύτερος όρος αποτελεί μια προσέγγιση όλης της οργανικής ύλης στο νερό. Το συνολικό BOD δε αποτελείται από δύο κλάσματα το διαλυτό *sBOD* και το σωματιδιακό *pBOD*.

Τυπικά το 1/3 του συνολικού BOD και το 1/2 των συνολικών στερεών που εισάγονται στη μονάδα επεξεργασίας αφαιρούνται από την πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων σε μια διαδικασία με υδραυλικό χρόνο παραμονής της τάξεως της 1 έως 3 ωρών (*h*) [93] και άρα το φορτίο BOD που εισάγεται μειώνεται περίπου στα 200mg/l.

Στην πρωτοβάθμια επεξεργασία αφαιρείται κυρίως σωματιδιακό BOD (*pBOD*) σε μορφή στερεών συσσωμάτων που συλλέγονται από τον πάτο της δεξαμενής. Αυτό το υλικό όπως θα δούμε παρακάτω πηγαίνει ακολούθως για αναερόβια χώνευση.

Αμέσως μετά, τα λύματα εισάγονται στη δευτεροβάθμια επεξεργασία, στην οποία γίνεται χρήση βιολογικών και φυσικοχημικών διεργασιών με σκοπό να απομακρυνθούν τα οργανικά που απέμειναν από τις προηγούμενες διεργασίες. Οι βιολογικές διεργασίες διεξάγονται μέσω της οξείδωσης του οργανικού υλικού από αερόβιους μικροοργανισμούς. Η πλέον συνηθισμένη μέθοδος που απαντάται κατά το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας είναι η διεργασία ενεργού ιλύος (ή δραστηκής λάσπης). Ειδικότερα, η διεργασία ενεργού ιλύος περιλαμβάνει μια δεξαμενή αερισμού (ΔΑ) όπου γίνεται η βιολογική οξείδωση των οργανικών και μια δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης (ΔΔΚ) όπου καθιζάνουν οι μικροοργανισμοί.

Στη ΔΑ κατά κανόνα τα εισερχόμενα λύματα αναμειγνύονται με στερεά οργανική ύλη της ΔΔΚ. Η υψηλή συγκέντρωση βακτηρίων στην ανακυκλώμενη στερεά οργανική ύλη από τη ΔΔΚ έχει ως αποτέλεσμα την γρήγορη και άμεση κατανάλωση του οργανικού υλικού των λυμάτων που εισέρχονται στη ΔΑ. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής εδώ είναι από 4 έως 6 ώρες. Ακολούθως τα λύματα κατευθύνονται στη ΔΚΚ όπου η βιομάζα καθιζάνει και τα επεξεργασμένα λύματα φεύγουν με αυστηρές προδιαγραφές στις συγκεντρώσεις $BOD < 30mg/l$ και το ίδιο για τα στερεά $TSS < 30m/l$.

Στη ΔΚΚ αφαιρείται με αερόβιες κυρίως διεργασίες το διαλυτό BOD (*sBOD*) με υδραυλικούς χρόνους παραμονής να ποικίλουν ανάλογα και με πιο αντιπροσωπευτική τιμή αυτή των μερικών ωρών. Εν συνεχεία, τα αστικά λύματα εισέρχονται στην προχωρημένη ή αλλιώς τριτοβάθμια επεξεργασία.

Κατά τη τριτοβάθμια επεξεργασία βελτιώνονται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του υγρού αποβλήτου κυρίως με την απομάκρυνση των θρεπτικών του αζώτου και του φωσφόρου. Εν συνεχεία, γίνεται απολύμανση του λύματος καταστρέφοντας τους μικροοργανισμούς που βρίσκονται σε αιώρηση. Η απολύμανση πραγματοποιείται συνήθως με τη μέθοδο της χλωρίωσης ενώ αμέσως μετά τα λύματα διατίθενται στους φυσικούς αποδέκτες (Σχήμα 14).

Στις τυπικές μονάδες βιολογικού καθαρισμού παράλληλα με την τεχνολογία επεξεργασίας των αστικών λυμάτων απαιτείται και μία δεύτερη τεχνολογία η οποία στοχεύει στο διαχωρισμό και στην επεξεργασία της ενεργού ιλύος που παράγεται στις επιμέρους διεργασίες της εγκατάστασης (εσχαρίσματα, αμμοσυλλογή, δεξαμενές πρωτοβάθμιας και δευτεροβάθμιας καθίζησης και μερικές φορές από τη δεξαμενή αερισμού).

Έτσι λοιπόν, αρχικά η ιλύς οδηγείται στον παχυντή, όπου απομακρύνεται το μεγαλύτερο μέρος νερού (αφυδάτωση) ενώ ακολούθως διεξάγεται η σταθεροποίησή της. Η σταθεροποίηση της ιλύος στοχεύει στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών, στην εξουδετέρωση προσβλητικών οσμών καθώς και στην αποφυγή της σπητικότητας της ιλύος. Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια διεργασία η οποία αναδύθηκε στη δεκαετία του εβδομήντα και σήμερα χρησιμοποιείται από αρκετές μονάδες βιολογικού καθαρισμού για τη σταθεροποίηση της ιλύος και την ανάκτηση της ενέργειας που περιέχει με τη μορφή μεθανίου [94], έχει δε υδραυλικούς χρόνους παραμονής της τάξεως των 15-20 ημερών.

Στο τελευταίο στάδιο, η ιλύς αφυδατώνεται για τη διευκόλυνση της μεταφοράς της και τον καλύτερο χειρισμό της. Στην εγκατάσταση του Σχήματος 14, η αφυδάτωση πραγματοποιείται με φιλτράρες [92].

Σε γενικές γραμμές οι βασικές δυσκολίες στη λειτουργία μιας τέτοιας μονάδας είναι: η ρύθμιση των σωστών ρυθμών για κάθε κύκλο, η επιλογή συγκεντρώσεως στερεών ώστε να είναι αποδοτική η διαδικασία, να μπορεί να ελεγχεί η παραγωγή λάσπης και να αποφεύγονται απότομες αλλαγές στη διαδικασία επεξεργασίας που επηρεάζουν τη συγκέντρωση της ανακυκλώμενης λάσπης. Τα στάδια του αερισμού πρέπει να τονίσουμε είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά αλλά ιδιαίτερα κοστοβόρα, μιας και ο αερισμός ευθύνεται για την κατανάλωση της μισής ενέργειας μιας τυπικής μονάδας επεξεργασίας.

3.3 Μειονεκτήματα των συμβατικών μονάδων επεξεργασίας

Οι συμβατικές μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων, παρόλη την διευρυμένη εφαρμογή τους, εξακολουθούν να παρουσιάζουν αρκετά προβλήματα.

Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που αντιμετωπίζουν είναι το ιδιαίτερα αυξημένο ενεργειακό κόστος εξαιτίας της ανάγκης για αερισμό, της ανακυκλοφορίας και της άντλησης του λύματος. Επιπρόσθετα, ο χώρος που καταλαμβάνει μια εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού είναι αρκετά μεγάλος, καθώς απαιτείται μεγάλη επιφάνεια από τους αντιδραστήρες της αερόβιας μεθόδου.

Ένα ακόμα σημαντικό ζήτημα αποτελεί και το υψηλό κόστος επένδυσης εξαιτίας της εγκατάστασης δύο τεχνολογιών. Συγκεκριμένα, απαιτείται η τεχνολογία για την άμεση επεξεργασία του λύματος, ενώ παράλληλα χρειάζεται και ένα αρκετά πολύπλοκο σύστημα για το διαχωρισμό και την επεξεργασία των βιοστερεών (της ιλύος).

Εκτός από το ζήτημα του υψηλού κόστους επένδυσης μιας συμβατικής μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων, η παραγωγή του παραπροϊόντος της ενεργού ιλύος αποτελεί ένα ακόμα σημαντικό πρόβλημα. Η επεξεργασία της μεγάλης ποσότητας περίσσειας ενεργού ιλύος, η οποία σχηματίζεται κατά την αερόβια επεξεργασία του αποβλήτου, αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι του συνολικού ενεργειακού και λειτουργικού κόστους της διεργασίας.

Επιπλέον η απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου αποτελούν ιδιαίτερα ευαίσθητες διεργασίες, ενώ η απομάκρυνση των θρεπτικών όταν τα λύματα περιέχουν ακατάλληλες αναλογίες *COD/N/P* είναι ανεπαρκής. Τέλος, ένα ακόμα πρόβλημα των βιολογικών καθαρισμών είναι οι έντονες οσμές που αναδύονται κατά την επεξεργασία των λυμάτων [8] [18].

3.4 Η τεχνολογία MKK και η ανάγκη αξιοποίησης της

Οι αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις των συμβατικών μονάδων βιολογικού καθαρισμού παράλληλα με την επιτακτική ανάγκη της κοινωνίας να στραφεί προς εναλλακτικές πηγές ενέργειας πέρα από τις συμβατικές, έστρεψαν το ενδιαφέρον των επιστημόνων προς στην εύρεση νέων εναλλακτικών μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων. Όπως είδαμε και εισαγωγικά τα υγρά απόβλητα περιέχουν ενέργεια με τη μορφή βιοαποικοδομήσιμου οργανικού υλικού, για την οποία δαπανάται επιπλέον ενέργεια για την απομάκρυνσή της, αντί να γίνεται προσπάθεια για την ανάκτησή της. Ειδικότερα, η συνολική ενέργεια που μπορεί να περιέχεται στα αστικά, ζωικά αλλά και στα λύματα που προέρχονται από μονάδες επεξεργασίας τροφίμων μπορεί να είναι έως και 17GW με το ποσό ενέργειας αυτό να ισοδυναμεί με την ενέργεια που καταναλώνεται για τη διατήρηση ολόκληρης της υποδομής ύδρευσης στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (ΗΠΑ). Η ανάκτηση λοιπόν της παραπάνω ενέργειας, θα μπορούσε να καταστήσει ενεργειακά αυτόνομες τις παραπάνω υποδομές [8]

Η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης για παράδειγμα αποτελεί μία από τις εναλλακτικές μεθόδους επεξεργασίας, η οποία έχει πλέον ευρέως χρησιμοποιηθεί στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Ωστόσο, αποτελεί μία εξολοκλήρου άλλη τεχνολογία με τα μειονεκτήματα που παρουσιάστηκαν προηγουμένως και εξακολουθεί να αντιμετωπίζει διάφορους περιορισμούς στη λειτουργία της. Θα αναφερθούμε εκτενώς και στο επόμενο κεφάλαιο.

Οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου MKK, από την άλλη, είναι μια νέα τεχνολογία η οποία θα μπορούσε να συμβάλει θετικά στα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι συμβατικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, καθώς συγκεντρώνει μια πληθώρα πλεονεκτημάτων. Για αρχή να αναφέρουμε πως οι MKK είναι μια διαδικασία βιολογικής επεξεργασίας και άρα η λειτουργία της θα είναι να απομακρύνει *BOD* με τον ίδιο τρόπο που αυτό επιτυγχάνεται από μια δεξαμενή αερισμού ή καθίζησης.

Το βασικότερο πλεονέκτημα των MKK είναι η επεξεργασία αποβλήτου με ταυτόχρονη και άμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγόμενη ενέργεια θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί είτε για τις ανάγκες της μονάδας βιολογικού καθαρισμού είτε να πωληθεί στην ενεργειακή αγορά.

Επιπρόσθετα, η κατασκευή MKK συντελεί στην έλλειψη της απαίτησης της διεργασίας για αερισμό, αποτέλεσμα το οποίο οδηγεί σε σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας κατά τη λειτουργία. Ειδικότερα, η αντικατάσταση της διεργασίας ενεργού ιλύος από τη τεχνολογία των κυψελίδων θα μπορούσε να εξοικονομήσει ενέργεια έως και 50%.

Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή μικρής ποσότητας ιλύος, η επεξεργασία της οποίας είναι αρκετά δαπανηρή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι βιοχημικές διεργασίες στην άνοδο πραγματοποιούνται κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία, επιτρέποντας έτσι ένα μικρό ποσοστό ενέργειας να διατίθεται για την ανάπτυξη της βιομάζας, παρόλο που το οξυγόνο συνήθως αποτελεί τον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων στην κάθοδο.

Επιπρόσθετα η MKK αποτελεί μια τεχνολογία με την οποία θα μπορούσαν να ελεγχθούν οι δυσάρεστες οσμές στις μονάδες

βιολογικού καθαρισμού, καθώς μειώνει αισθητά την παραγωγή τους. Γενικότερα, τα εκλυόμενα αέρια από τις αναερόβιες διεργασίες μπορεί να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε άζωτο, υδρόθειο και διοξείδιο του άνθρακα παράλληλα με τα επιθυμητά αέρια του υδρογόνου ή του μεθανίου. Τα απαέρια των ΜΚΚ δεν έχουν ιδιαίτερη οικονομική αξία καθώς η ενέργεια που εμπεριέχεται στο υπόστρωμα κατευθύνεται με τη μορφή των ηλεκτρονίων και με τη βοήθεια των βακτηρίων απευθείας στην άνοδο. Ως εκ τούτου, τα αέρια που παράγονται στην άνοδο μπορούν να απορριφθούν στο περιβάλλον, καθώς δεν περιέχουν μεγάλες ποσότητες υδρόθειου ή άλλων αέριων συστατικών που προκαλούν δυσάρεστες οσμές.

Τέλος όσον αφορά την τριτοβάθμια επεξεργασία και της διαδικασίες απονιτροποίησης, απομάκρυνσης φωσφόρου και αποθειοποίησης υπάρχουν μια σειρά βιβλιογραφικών παραδειγμάτων με ενθαρρυντικά δείγματα δείχνοντας πως οι ΜΚΚ μπορούν να συμβάλλουν και στην απομάκρυνση των πρωτεϊνών, όπως θα δούμε και πιο αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο. [8] [18]

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται μία γενική σύγκριση μεταξύ των βασικών τεχνολογιών επεξεργασίας αποβλήτου σε μια συμβατική εγκατάσταση και της ΜΚΚ.

	Αερόβια (Διεργασία ενεργού ύλους)	Αναερόβια (αντιδραστήρας ανοδικής ροής μέσα από κλίνη ύλους-UASB)	ΜΚΚ
Ρυθμός απομάκρυνσης $\text{kg}_{\text{COD}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$	1	20	3
Παραγωγή ύλους ($\text{kg}_{\text{COD}} / \text{kg}_{\text{COD}}$)	0.4-0.6	0.01-0.14	0.01-0.3
Παραγωγή ενέργειας ($\text{kWh} / \text{kg}_{\text{COD}}$)	-1.2	3.8(θερμότητα) ή 1.5 (ηλεκτρισμός)	0.8 (σήμερα) 4.4 (θεωρητικά)
Ποιότητα υγρών εκροής	Καλή	φτωχή	καλή
Επεξεργασία αερίου	Όχι	πιθανό	οχι
Στάδια επεξεργασίας	Ένα	πολλά	ένα
Κλιμάκωση αντιδραστήρα	Βάση όγκου	Βάση όγκου	Επαναλαμβανόμενες μονάδες τυπικού μεγέθους
Κόστος κεφαλαίου	Μεσαίο	μεσαίο	υψηλό

Πίνακας 11: Γενική σύγκριση μεταξύ των βασικών διεργασιών επεξεργασίας λύματος και της ΜΚΚ τεχνολογίας, Πηγή: *Freguia, 2007* [95]

3.5 Οικονομική βιωσιμότητα των ΜΚΚ

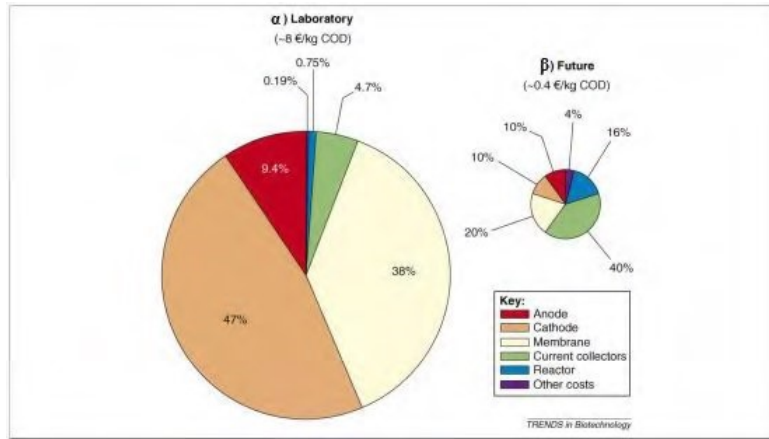
Η τεχνολογία των βιο-ηλεκτροχημικών συστημάτων είναι μία σχετικά καινούργια και ιδιαίτερη μέθοδος, καθώς η άμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τα βακτήρια με την ταυτόχρονη επεξεργασία αποβλήτου, αποτελεί μία διεργασία η οποία μπορεί να εφαρμοστεί σε μία πληθώρα εφαρμογών όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 2.8. Ανάλογα και με τη χρήση της τεχνολογίας βιβλιογραφικά αναφέρεται πληθώρα διατάξεων και υλικών, κατά κύριο λόγο σε κλίμακα εργαστηρίου.

Ωστόσο, παρόλο που οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μία ραγδαία αναπτυσσόμενη τεχνολογία, ακόμα και σήμερα, βρίσκονται σε πολύ πρώιμο στάδιο για τη διεξαγωγή μιας ακριβούς οικονομικής αποτίμησης της τεχνολογίας εν συνόλω. Παρά ταύτα, οι Rozendal et al. [96] παρουσίασαν μία γενική εκτίμηση του κόστους κεφαλαίου των βιο-ηλεκτροχημικών συστημάτων βασισμένη στα υλικά που χρησιμοποιούν σήμερα στα εργαστήρια. Παράλληλα έκαναν πρόβλεψη για το μελλοντικό κόστος της διεργασίας, η οποία στηρίζεται στην αντικατάσταση των ακριβών υλικών της τεχνολογίας από άλλα φθηνότερα. Οι οικονομικές εκτιμήσεις της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στο Σχήμα 15 ακολούθως:

Λίγο πιο αναλυτικά αν μελετήσουμε την έρευνα αυτή θα πρέπει να πούμε πως για τις εκτιμήσεις που παρουσιάζονται στο Σχήμα 15 έγιναν οι παρακάτω υποθέσεις κόστους για τα σημερινά εργαστηριακά υλικά:

Άνοδος από ύφασμα γραφίτη 100 €/m^2 , πλατίνα καθόδου 500 €/m^2 , μεμβράνη 400 €/m^2 , συλλέκτες ρεύματος 25 €/m^2 .

Αντίστοιχα, το προβλεπόμενο κόστος όταν τα σημερινά υλικά αντικατασταθούν από άλλα φθηνότερα, στηρίχτηκε στις ακόλουθες υποθέσεις: ηλεκτρόδια γραφίτη 5 €/m^2 , μεμβράνη 10 €/m^2 , συλλέκτες ρεύματος 10 €/m^2 , αντιδραστήρας 4000 €/m^3 .



Σχήμα 15: Εκτιμώμενα κόστη κεφαλαίου των βιο-ηλεκτροχημικών συστημάτων (ΜΚΚ ενός θαλάμου, πυκνότητα ρεύματος 1000 A/m^2 όγκου αντιδραστήρα) α) εκτιμώμενο κόστος σύμφωνα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα στα εργαστήρια, β) πρόβλεψη για το μελλοντικό κόστος κεφαλαίου με την υπόθεση χρήσης φθηνότερων υλικών στην ΜΚΚ τεχνολογία. Πηγή: Rozen, 2008 [96]

Επιπλέον, έγινε υπόθεση ότι η διάρκεια ζωής των ηλεκτροδίων, των μεμβρανών αλλά και των συλλεκτών ρεύματος είναι 5 χρόνια, ενώ η διάρκεια ζωής για τον αντιδραστήρα και τα άλλα υλικά είναι 25 χρόνια.

Να σημειωθεί εδώ ότι τα σημερινά υλικά που χρησιμοποιούνται θα δούμε πως δεν είναι αυτά με τη μέγιστη δυνατή αποδοτικότητα, χαρακτηριστικό το ηλεκτρόδιο ανόδου όπου κοστολογείται ύφασμα έναντι βούρτσας που βιβλιογραφικά αποδεικνύεται πιο αποδοτική λόγω της φύσης της επιφάνειας ανόδου. Αντίστοιχα και όσον αφορά το μέλλον προς το παρόν πρέπει να σημειώσουμε ότι οι εκτιμώμενες τιμές απέχουν αρκετά από την πραγματικότητα. Παρόλ αυτά είναι ποιοτικά ενδεικτικές ως μεγέθη και μπορούν να μας οδηγήσουν σε σαφείς ενδείξεις, όχι όμως συμπεράσματα ασφαλή. Ανάλογη κοστολόγηση θα επιχειρήσουμε να κάνουμε και εμείς όσον αφορά το δικό μας λειτουργικό σύστημα.

Τέλος, στον Πίνακα 12 γίνεται σύγκριση μεταξύ του προβλεπόμενου κόστους της διεργασίας των ΜΚΚ με το κόστος των δύο πιο συχνά χρησιμοποιούμενων μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων, τη διεργασία ενεργού ιλύος και την αναερόβια χώνευση. Από την παραπάνω σύγκριση προκύπτει ότι το κόστος των βιο-ηλεκτροχημικών συστημάτων σε μεγαλύτερη κλίμακα είναι αρκετά υψηλότερο σε σχέση με τις δύο συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων.

Δεδομένου ότι οι διατάξεις ΜΚΚ είναι αρκετά πιο σύνθετες σε σχέση με τους απλούστερους αντιδραστήρες της αναερόβιας χώνευσης και της δεξαμενής αερισμού, η κατασκευή τους είναι αρκετά ακριβότερη. Έτσι λοιπόν, για να γίνει η τεχνολογία των βιο-ηλεκτροχημικών συστημάτων οικονομικά βιώσιμη, πρέπει το υψηλό κόστος κατασκευής τους να αντισταθμιστεί από τα έσοδα που μπορούν να ανακτηθούν από την εκμετάλλευση της άμεσης παραγωγής ηλεκτρισμού. Ωστόσο, επειδή η ΜΚΚ τεχνολογία δεν είναι ανταγωνιστική των διεργασιών που κυριαρχούν στους βιολογικούς καθαρισμούς, μία καλή εναλλακτική πρόταση για την εκμετάλλευση των σημαντικών πλεονεκτημάτων της διεργασίας είναι η συνδυαστική χρήση της με τις υπάρχουσες τεχνολογίες. Στο Κεφάλαιο 4 περιγράφονται κάποιες ιδέες που συναντώνται βιβλιογραφικά για τον τρόπο που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η ΜΚΚ στην επεξεργασία λυμάτων.

Σύστημα	Προϊόν	Κόστος Κεφαλαίου (€ /kg COD)	Έσοδα προϊόντος (€ /kg COD)	Έσοδα προϊόντος μείον Κόστος Κεφαλαίου (€ /kg COD)
Διεργασία ενεργού υλός	Κανένα	0.1 ^a	-0.3 ^{a,b}	-0.4
Αναερόβια χώνευση	CH ₄	0.01 ^a	0.1 ^a	0.1
MKK	Ηλεκτρισμός	8 ^c /0.4 ^d	0.2 ^{e,f}	-0.2

^a Δεδομένα από Pham *et al.* (2006) και Aiyuk *et al.* (2006) για διάρκεια ζωής του αντιδραστήρα 25 χρόνια

^b Κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και διάθεση υλός

^c Κόστος κεφαλαίου βασισμένο στα υλικά που χρησιμοποιούνται στα εργαστήρια (Σχήμα 3.2)

^d Προβλεπόμενο μελλοντικό κόστος κεφαλαίου βασισμένο σε φθηνά υλικά κατασκευής(Σχήμα 3.2)

^e Για τιμή 0.1 €/kWh

^f Για δυναμικό MKK 0.5 V

Πίνακας 12: Σύγκριση του προβλεπόμενου κόστους κεφαλαίου και των εσόδων προϊόντος μεταξύ της τεχνολογίας των MKK, τη διεργασία ενεργού υλός και την αναερόβια χώνευση Πηγή: Rozen,2008 [96].

4 Η τεχνολογία MKK στην επεξεργασία λυμάτων σήμερα

4.1 Εισαγωγή

Η τεχνολογία MKK αποτελεί έναν καινούργιο και πολλά υποσχόμενο τρόπο για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας με την ταυτόχρονη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των λυμάτων. Η εισαγωγή των MKK στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων θα μπορούσε να συνεισφέρει στην αειφόρο ανάπτυξή τους, καθώς αποτελεί μία τεχνολογία, η οποία συγκεντρώνει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων.

Η ενσωμάτωση των MKK στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού μπορεί να γίνει με ποικίλους τρόπους και σε διαφορετικά στάδια της επεξεργασίας του λύματος. Στο γεγονός αυτό συντελεί η παρουσία μικτών μικροβιακών καλλιεργειών εντός του ανοδικού θαλάμου, ένα ποσοστό των οποίων αποτελείται από τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια. Εξαιτίας της μεταβολικής ποικιλίας των μικτών καλλιεργειών οι οποίες είναι ικανές να μεταβολίσουν ένα μεγάλο εύρος οργανικών υποστρωμάτων, οι MKK έχουν την ευελιξία να συνεισφέρουν στη μείωση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (*COD*) του λύματος σε αρκετά σημεία στη γραμμή επεξεργασίας του απόβλητου [47].

Βιβλιογραφικά, έχουν προταθεί αρκετές ιδέες σχετικά με το σημείο που θα μπορούσαν να εισαχθούν οι κυψελίδες στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού. Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται μερικές από αυτές τις προτάσεις.

4.2 Πρακτικές εφαρμογές MKK στις ΕΕΛ

Με τα σημερινά δεδομένα, κρίνεται ιδιαίτερα δύσκολη η αυτόνομη λειτουργία της τεχνολογίας MKK σε μια μονάδα βιολογικού καθαρισμού. Σε αυτό το γεγονός συντελεί ότι οι MKK δεν πραγματοποιούν ικανοποιητική απομάκρυνση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (*BOD*) από το λύμα, ξεπερνώντας ενδεχομένως τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια διάθεσης. Επιπλέον, οι αναερόβιες συνθήκες του ανοδικού θαλάμου δεν πληρούν άμεσα τις προδιαγραφές για τη βιολογική απομάκρυνση των θρεπτικών από το απόβλητο[47].

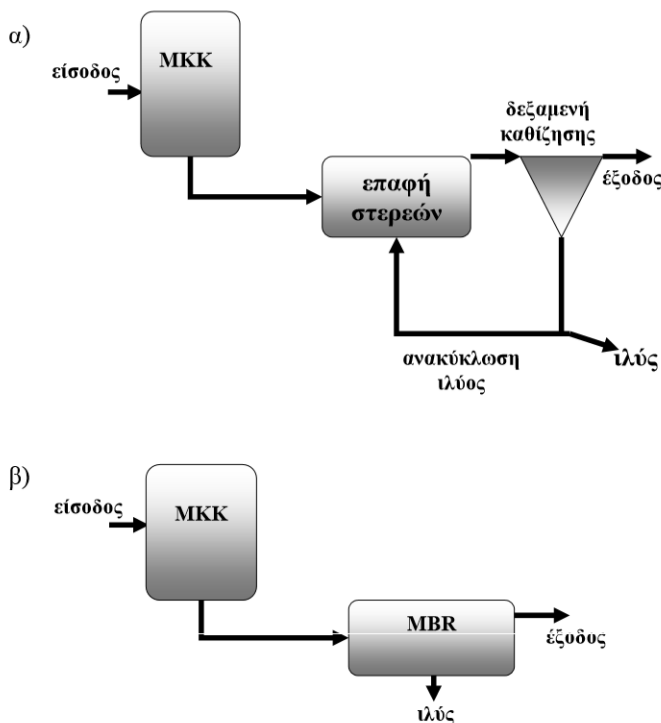
Έτσι λοιπόν, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η πρακτική εφαρμογή της MKK τεχνολογίας και να γίνει δυνατή η εκμετάλλευση των οφελών που αυτή προσφέρει, έχουν προταθεί αρκετές ιδέες για τον τρόπο που θα μπορούσε να εισαχθεί στη γραμμή επεξεργασίας λυμάτων.

4.2.1 MKK στη Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Μια αρκετά ενδιαφέρουσα πρόταση έγινε από τον Bruce Logan [8] σύμφωνα με τον οποίο, η τεχνολογία των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου θα μπορούσε να εισαχθεί στη δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων αντικαθιστώντας εξ ολοκλήρου τη δεξαμενή αερισμού της διεργασίας ενεργού ιλύος.

Δεδομένου ότι οι MKK στηρίζονται σε διεργασίες βιοφίλμ, είναι περισσότερο αποτελεσματικές στην απομάκρυνση του διαλυτού βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (*sBOD*) σε σχέση με το αδιάλυτο (*pBOD*). Έτσι λοιπόν, σύμφωνα με τον Logan, το παραπάνω φαινόμενο θα μπορούσε να αντιμετωπιστεί με την εισαγωγή διαυγαστήρα επαφής στερεών (*SC*), αμέσως μετά την έξοδο της MKK. Η συνδυαστική χρήση της τεχνολογίας MKK με τον διαυγαστήρα θα μπορούσε να αποτελέσει λύση, ώστε να υπάρχει ικανοποιητική απομάκρυνση του *pBOD*. Συγκεκριμένα, στη διεργασία *S^m* τα στερεά από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης ανακυκλώνονται και εισάγονται μαζί με τα λύματα από την έξοδο της MKK στη δεξαμενή (*SC* σε χαμηλό υδραυλικό χρόνο παραμονής ($HRT \leq 1h$) ενώ δεν εκτιμάται πως απαιτείται ανακύκλωση και των λυμάτων από την έξοδο της MKK πίσω στην είσοδο της. Ο διαυγαστήρας αερίζεται ώστε να υπάρχει ικανοποιητική ανάμιξη και να διατηρεί τα λύματα ελαφρώς οξυγονωμένα (Σχήμα 16). Επιπλέον η MKK πλεονεχτεί ως προς το γεγονός της μειωμένης σε σχέση με μια δεξαμενή αερισμού παραγωγής στερεών, με βιβλιογραφικά παραδείγματα να καταλήγουν στη μείωση κατά 60% της παραγωγής στερεών [8].

Η μείωση των στερεών προφανώς θα οδηγούσε σε μείωση βιοαερίου, και άρα δυσμενές επιπτώσεις στην παραγωγή ενέργειας με τη μορφή μεθανίου, παρόλ' αυτά εκτιμάται πως αυτές οι απώλειες θα υπερκαλυφθούν από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και κυρίως τα έξοδα που απαιτούνται για τη δεξαμενή αερισμού. Πολλά ερωτηματικά που χρήζουν μελέτης προφανώς γεννιούνται και εδώ, όπως η φύση και οι ταχύτητες καθίζησης των στερεών από μια MKK ή/και ο συνυπολογισμός των εξόδων λόγω της ύπαρξης του διαυγαστήρα.

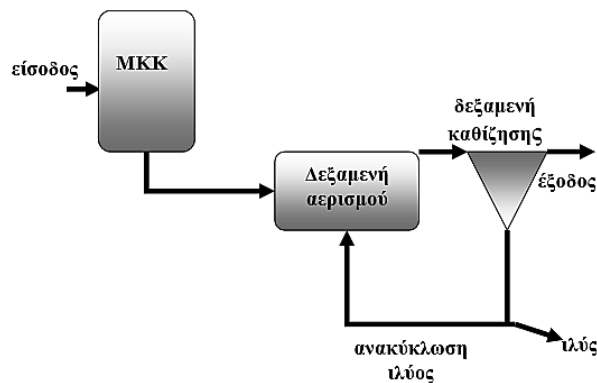


Σχήμα 16: Διαγράμματα ροής με χρήση MKK ως βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου. α) Η MKK με διαυγαστήρα επαφής στερεών (*SC*), ανακύκλωση ιλύος και δεξαμενή καθίζησης, β) η MKK συνδυασμένη με βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (*MBR*) (χρήση της MKK ως μέθοδο προεπεξεργασίας με σκοπό την παροχή ενέργειας στον *MBR*). Πηγή: Logan, 2008 [8].

Μια ακόμα πιθανή εφαρμογή που προτάθηκε από τον Bruce Logan [8] είναι η χρήση της MKK ως στάδιο προεπεξεργασίας πριν την εισαγωγή του λύματος σε ένα βιο-αντιδραστήρα μεμβρανών (*MBR*). Ο βιο-αντιδραστήρας μεμβρανών είναι ένα σύγχρονο σύστημα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στο οποίο τα λύματα διαπερνούν μια μεμβράνη, η οποία φιλτράρει τα σωματίδια και αφήνει τη βιομάζα εντός του αντιδραστήρα.

Με αυτό τον τρόπο ο αντιδραστήρας λειτουργεί τόσο ως μέθοδος επεξεργασίας του αποβλήτου όσο και ως δεξαμενή διαχωρισμού στερεών. Η διεργασία *MBR* είναι αρκετά δαπανηρή, καθώς απαιτείται ενέργεια για τον αερισμό και τη διήθηση. Η χρήση της MKK ως στάδιο προεπεξεργασίας θα μπορούσε να συνεισφέρει στη μείωση του κόστους των παραπάνω ενεργειακών απαιτήσεων, παρέχοντας ηλεκτρική ενέργεια στη διεργασία, μειώνοντας την παραγωγή στερεών αλλά και ελαττώνοντας την απαίτηση σε οξυγόνο (Σχήμα 16).

Μια ακόμη ενδιαφέρουσα πρόταση αποτελεί η εισαγωγή του λύματος σε δεξαμενή αερισμού αμέσως μετά την έξοδό του από την κυψελίδα [47]. Το βήμα αυτό θα μπορούσε να λειτουργεί ως τελικό καθαριστικό βήμα του λύματος αμέσως μετά την έξοδο από τη MKK (Σχήμα 17).



Σχήμα 17: Διαγράμματα ροής με χρήση MKK ως βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου. Η δεξαμενή αερισμού λειτουργεί ως τελικό καθαριστικό βήμα του λύματος αμέσως μετά την έξοδο από τη MKK

Τέλος μια πιο τολμηρή πρόταση αφορά τη λειτουργία της MKK ως βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (*MBR*). Αυτό βέβαια αποτελεί κυρίως θεωρητική σύλληψη μιας και για να συμβεί θα πρέπει να γίνει εκτεταμένη έρευνα στη λειτουργία των καθόδων ως κάθοδος της MKK και χώρος φιλτραρίσματος ταυτόχρονα.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει αυτή η ιδέα είναι υπολογίσιμα μιας και θα απαιτείται πολύ μικρότερος αντιδραστήρας και πολύ λιγότερη ενέργεια σε σχέση με μια διαδικασία *MBR*, μα είναι σχεδόν απίθανο το να αποτελεί μια τέτοια εγκατάσταση επεξεργασίας έναν παραγωγό ρεύματος. Η βασική δυσκολία που δεν πρέπει να υπερβληθεί για να μετρηθούν βήματα είναι η αστοχία και ο κορεσμός της μεμβράνης αφού οι βιοαντιδραστήρες λειτουργούν με αερισμό ώστε να αποφεύγεται η αστοχία όμως μια MKK είναι αυστηρά αναερόβιο σύστημα.

Άλλα επιμέρους ζητήματα πέρα από τη διάταξη

Στη βιβλιογραφία γίνεται αναφορά σε μια πληθώρα υποστρώματων, είτε συνθετικών είτε πραγματικών αποβλήτων, τα οποία επεξεργάστηκαν σε MKK και έχουν αποδώσει διαφορετικές τιμές σε ηλεκτρικό φορτίο (Σχήμα 13). Παρόλο που η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των διαφόρων μελετών είναι αρκετά δύσκολη (τα πειράματα έχουν συνήθως διεξαχθεί σε διαφορετικές διατάξεις MKK καθώς και σε διαφορετικές συνθήκες), γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι συνήθως σημειώνονται μεγαλύτερες αποδόσεις κατά την επεξεργασία των συνθετικών λυμάτων έναντι των πραγματικών. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να οφείλεται σε πολλούς λόγους, καθώς τα πραγματικά απόβλητα, εκτός του ότι συνήθως είναι πολύπλοκα και δύσκολα βιοαποικοδομούμενα υποστρώματα, μπορεί να έχουν χαμηλή ιοντική ισχύ, αλλά και να περιέχουν άλλους αποδέκτες ηλεκτρονίων (πέραν του ηλεκτροδίου της ανόδου). Ωστόσο, ένας ακόμα λόγος για τη χαμηλή απόδοση ηλεκτρικού φορτίου είναι η παρεμπόδιση από την παρουσία μη ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων [62]

Είδος υποστρώματος	mg COD/L	CE (%)	Βιβλιογραφία
Απόβλητο	5845	1	Zhuang <i>et al.</i> 2012b
χοιροστασίων			
Απόβλητο ζυθοποιίας	2120	6.3 – 7.6	Zhuang <i>et al.</i> 2012a
Αστικό λύμα	379	6	Min and Logan 2004
Λύμα από μονάδες	723	22	Huang and Logan 2008
ανακύκλωσης χαρτιού			
Οξικό οξύ	1000	65	Min and Logan 2004
Γλυκόζη	800	25- 40 (κυλινδρική κάθοδος)	Zuo <i>et al.</i> 2007
Βουτυρικό οξύ	1100	50	Min and Logan 2004
Οξικό οξύ	640	100	Nevin <i>et al.</i> 2008

Πίνακας 13: Η επίδραση του είδους του υποστρώματος στην απόδοση ηλεκτρικού φορτίου (CE)

Ειδικότερα, η παρουσία μεθανογόνων βακτηρίων πρέπει να ληφθεί ιδιαίτερα υπόψη, καθώς το μεθάνιο αποτελεί το φυσικό τελικό προϊόν για τα περισσότερα αναερόβια περιβάλλοντα. Η μεθανογένεση είναι μία διεργασία, κατά την οποία τα βακτήρια μετατρέπουν το οργανικό υλικό σε μεθάνιο, δρώντας έτσι ανταγωνιστικά με τους ηλεκτροχημικά ενεργούς μικροοργανισμούς. Με αυτό τον τρόπο, εκτός αν το παραγόμενο μεθάνιο οξειδωθεί εκ νέου και χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ρεύματος, η μεθανογενής δραστηριότητα μειώνει την ανάκτηση ηλεκτρονίων προς την παραγωγή ηλεκτρισμού.

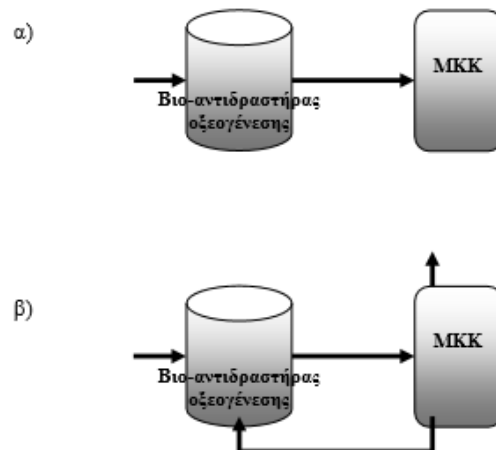
Τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια αναπτύσσονται στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου, σχηματίζοντας το βιοφίλμ. Αντίθετα τα μεθανογόνα βακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν στην επιφάνεια του βιοφίλμ και να καταναλώνουν το υπόστρωμα, πριν αυτό φτάσει στα ενδότερα σημεία του, όπου επικρατούν οι ηλεκτροχημικά ενεργοί μικροοργανισμοί. Για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο, τα λύματα θα μπορούσαν να υποστούν προεπεξεργασία πριν την εισαγωγή του στην άνοδο της MKK προκειμένου τα εύκολα ζυμώσιμα υποστρώματα που υπάρχουν στα λύματα να μετατραπούν σε μη ζυμώσιμα (π.χ. οξικό οξύ) και να μπορέσουν τα ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια να είναι πιο ανταγωνιστικά με τα μεθανογόνα [97]. Έτσι λοιπόν, για την αντιμετώπιση των πολύπλοκων και δύσκολα βιοαποικοδομούμενων υποστρώματων έχει προταθεί η χρήση βιο-αντιδραστήρα οξεογένεσης πριν την εισαγωγή του πραγματικού λύματος εντός του ανοδικού θαλάμου της κυψελίδας (Σχήμα 18)[47]. Σκοπός αυτής της προεργασίας είναι η αύξηση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου της MKK με τη μετατροπή των πραγματικών αποβλήτων σε απλά και εύκολα μεταβολίσιμα οργανικά υποστρώματα (π.χ. οξικό οξύ, γλυκόζη κ.ά.)

Η χρήση του βιο-αντιδραστήρα οξεογένεσης συνήθως εφαρμόζεται πριν από την μεθανογένεση κατά την αναερόβια επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Η λειτουργία του στηρίζεται στους σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής, οι οποίοι επιβάλλονται ώστε να αποφεύγεται το στάδιο της μεθανογένεσης και να ενισχύεται η παραγωγή καρβοξυλικών οξέων (π.χ. οξικό, βουτυρικό και προπιονικό οξύ) από την αναερόβια μικροβιακή μετατροπή των οργανικά διαλυτών συστατικών, όπως είναι τα σάκχαρα και

οι πρωτεΐνες. Το υδρογόνο και το διοξείδιο του άνθρακα αποτελούν τα παραπροϊόντα του βιο-αντιδραστήρα οξεογένεσης. Το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται αυξάνει την αλκαλικότητα του λύματος μέσω της ισορροπίας υγρού και αερίου, περιορίζοντας (ως ένα βαθμό με αυτό τον τρόπο) την πτώση του pH που σχετίζεται με το σχηματισμό των καρβοξυλικών οξέων. Ο βιο-αντιδραστήρας οξεογένεσης μειώνει ελάχιστα το O_2 του αποβλήτου, ένα μειονέκτημα το οποίο μπορεί να αντισταθμιστεί με τη χρήση μιας MKK αμέσως μετά τον βιο- αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, με αυτό τον τρόπο τα βακτήρια της ανόδου θα μπορούν να καταναλώνουν με μεγαλύτερη ευκολία το εύκολα πλέον βιοαποδομήσιμο υπόστρωμα που προέρχεται από το βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης. Παράλληλα, οι σχετικά μεγάλες τιμές COD του λύματος από την έξοδο του βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης θα μπορούσαν να συντελέσουν στην παραγωγή ικανοποιητικής πυκνότητας ρεύματος από την κυψελίδα (Σχήμα 18 [47].

Όπως ήδη έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2, η ανοδική αντίδραση στις μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου παράγει πρωτόνια τα οποία διαχέονται μέσω της μεμβράνης στον καθοδικό θάλαμο, όπου και αντιδρούν με το οξυγόνο (ή κάποιον άλλον αποδέκτη ηλεκτρονίων) προς παραγωγή νερού [98]. Κατά τη συνεχή λειτουργία των κυψελίδων έχει παρατηρηθεί συσσώρευση πρωτονίων στην άνοδο, η οποία προκαλεί οξίνιση του ανοδικού διαλύματος. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα της αργής διάχυσης και μετανάστευσης των πρωτονίων μέσω της μεμβράνης. Παράλληλα, η συνεχής κατανάλωση πρωτονίων στον καθοδικό θάλαμο από την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, καθώς και η έλλειψη της αναπλήρωσής τους από την αντίδραση, προκαλεί αλκαλικότητα της καθόδου [99] [44]. Η αύξηση του pH της καθόδου μπορεί να προκαλέσει σημαντική μείωση στην παραγωγή ρεύματος, καθώς σύμφωνα με την εξίσωση Nernst (μείωση δυναμικού $0.06V/pH$), το δυναμικό της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου θα έπρεπε να αυξάνεται με τη μείωση του pH [97]

. Ωστόσο, σε μια μονάδα βιολογικού καθαρισμού το μειονέκτημα της μειωμένης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από τη MKK εξαιτίας της αυξημένης αλκαλικότητας της καθόδου, θα μπορούσε να αντισταθμιστεί με τη χρήση του καθοδικού ηλεκτρολύτη, ως ρυθμιστή του pH . Για παράδειγμα, το αλκαλικό διάλυμα της καθόδου θα μπορούσε να εισαχθεί στο βιο - αντιδραστήρα οξεογένεσης και να ρυθμίσει το pH του αντιδραστήρα, το οποίο μειώνεται εξαιτίας της παραγωγής των καρβοξυλικών οξέων (Σχήμα 18). Με την εκμετάλλευση του αλκαλικού ηλεκτρολύτη θα μπορούσε να αποφευχθεί η ανάγκη για επιπλέον εξωτερικούς ρυθμιστές αλκαλικότητας, συνεισφέροντας έτσι στη μείωση του κόστους λειτουργίας της επεξεργασίας των λυμάτων [47].



Σχήμα 18: Διαγράμματα ροής με χρήση MKK ως βιολογική επεξεργασία του αποβλήτου. α) Ο βιοαντιδραστήρας χρησιμοποιείται ως στάδιο προεπεξεργασίας του λύματος πριν την εισαγωγή στη MKK, β) ο αλκαλικός ηλεκτρολύτης της καθόδου χρησιμοποιείται ως ρυθμιστής του pH του βιοαντιδραστήρα οξεογένεσης

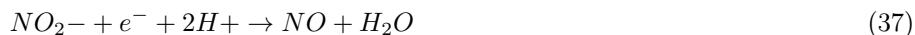
4.2.2 Τριτοβάθμια επεξεργασία και απομάκρυνση θρεπτικών

Η τριτοβάθμια επεξεργασία στοχεύει στη βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των εκροών υγρού αποβλήτου της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, καθώς εξακολουθεί να περιέχει περίπου 30mg/L αιωρούμενα στερεά, 300mg/L ολικά στερεά 20 έως 30 mg/LBOD , παθογόνους μικροοργανισμούς (οι οποίοι καταστρέφονται μετά την απολύμανση), φώσφορο (7mg/L) και άζωτο (20mg/L).

Η παρουσία του αζώτου και του φωσφόρου στα λύματα προκαλεί την ανάπτυξη οργανισμών στο φυσικό αποδέκτη, γι' αυτό και η απομάκρυνσή τους είναι ιδιαίτερα σημαντική. Στην παρούσα διπλωματική θα σταθούμε ιδιαίτερα κυρίως στην απομάκρυνση του αζώτου και μόνο επιγραμματικά του φωσφόρου. Ειδικότερα, το άζωτο στα υγρά απόβλητα απαντάται σε τέσσερις μορφές: οργανικό άζωτο, αμμωνία, νιτρώδη και νιτρικά ιόντα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνσή του στηρίζονται στις βιολογικές διεργασίες της νιτροποίησης και απονιτροποίησης μέσα από τις οποίες το άζωτο τελικά απομακρύνεται με τη μορφή αερίου. Το οργανικό άζωτο μετατρέπεται και αυτό με αργές βιολογικές διεργασίες σε αμμωνία (αμμωνιοποίηση). Ειδικότερα με τη διεργασία της νιτροποίησης πραγματοποιείται η βιολογική οξείδωση της αμμωνίας σε δύο στάδια, από δύο διαφορετικές ομάδες αυτότροφων νιτροποιητικών βακτηρίων. Τα nitrosomonas μετατρέπουν αρχικά την αμμωνία σε νιτρώδη ιόντα και τα νιτροβαστερ μετατρέπουν τα νιτρώδη ιόντα σε νιτρικά (εξίσωση (34) (35)). Η νιτροποίηση απαιτεί την παρουσία οξυγόνου [92].



Ακολούθως, λαμβάνει χώρα η διεργασία της απονιτροποίησης η οποία πραγματοποιείται σε περισσότερα βήματα καθώς τα νιτρικά ιόντα μετατρέπονται σταδιακά σε νιτρώδη ιόντα, νιτρικό οξύ, υποξειδίο του αζώτου και τέλος σε αέριο άζωτο. Οι παραπάνω αντιδράσεις γίνονται με ενζυμική κατάλυση από ετερότροφους μικροοργανισμούς (απονιτροποιητικά βακτήρια) ((36) (37) (38) (39)) [100].



Η διεργασία της απονιτροποίησης στηρίζεται στην απουσία του οξυγόνου και απαιτεί ένα δότη ηλεκτρονίων δηλαδή μια εξωτερική πηγή άνθρακα ώστε τα βακτήρια να μπορέσουν να κερδίσουν ενέργεια από την αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη ιόντα. Παρόλο που η απονιτροποίηση είναι μία διεργασία, η οποία εφαρμόζεται εδώ και αρκετά χρόνια, το κόστος της εξακολουθεί να είναι σχετικά υψηλό, καθώς απαιτείται εξωτερική πηγή άνθρακα, ενώ παράλληλα παράγεται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες ιλύς. Τα προβλήματα αυτά έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη εναλλακτικών διεργασιών απομάκρυνσης του αζώτου από τα λύματα [101]. Η εισαγωγή της τεχνολογίας MKK στην τριτοβάθμια επεξεργασία των βιολογικών καθαρισμών αποτελεί μία ακόμα ενδιαφέρουσα πρόταση, καθώς θα μπορούσε να συμβάλει στην απομάκρυνση του αζώτου από τα λύματα, χωρίς την απαίτηση για εξωτερική πηγή άνθρακα και την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ιλύος.

Ειδικότερα, δεδομένου ότι η απονιτροποίηση είναι μία αναγωγική διεργασία, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί στον καθοδικό θάλαμο μιας μικροβιακής κυψελίδας καυσίμου χρησιμοποιώντας το ηλεκτρόδιο της καθόδου ως δότη ηλεκτρονίων και αυτότροφα απονιτροποιητικά βακτήρια ως καταλύτες [47]. Μελετώντας απόβλητα αγελάδων έχει αναφερθεί και μετρηθεί απόμακρυνση 16% αζώτου και 30% φωσφόρου με παράλληλη απομάκρυνση 84% $^{\circ}\text{O}\Delta$ [102] ενώ σε παρόμοια μελέτη σημειώθηκε και αύξηση των συγκεντρώσεων νιτρικών $NO_3 - N$ καταδεικνύοντας νιτροποίηση σε MKK μονού θαλάμου [41].

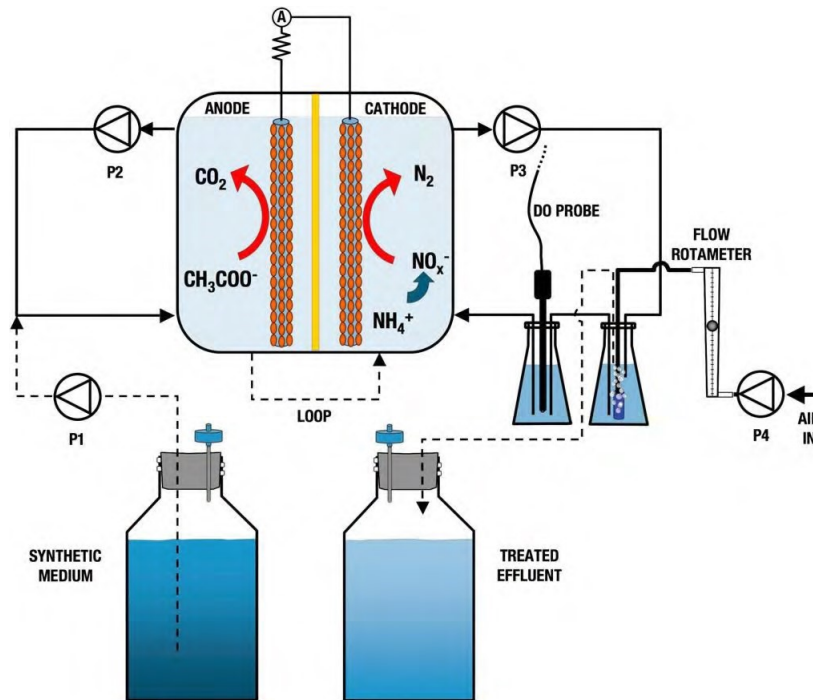
Οι Clauwaert et al. [103] κατέδειξαν επίσης ότι μπορεί να επιτευχθεί ηλεκτροχημική οξείδωση στη βιοκάθοδο των MKK. Οι τεξτλατινίρδς et al. [101] απομάκρυναν ταυτόχρονα τον άνθρακα και το άζωτο του λύματος σε MKK, πραγματοποιώντας την

απονιτροποίηση στο καθοδικό θάλαμο. Η διεργασία της νιτροποίησης διεξαγόταν σε εξωτερικό αντιδραστήρα. Σε ακόλουθη μελέτη οι *Viridis et al.* [101] αναβάθμισαν τη διάταξη, ενσωματώνοντας τη διεργασία της νιτροποίησης στον καθοδικό θάλαμο της MKK (Σχήμα 19).

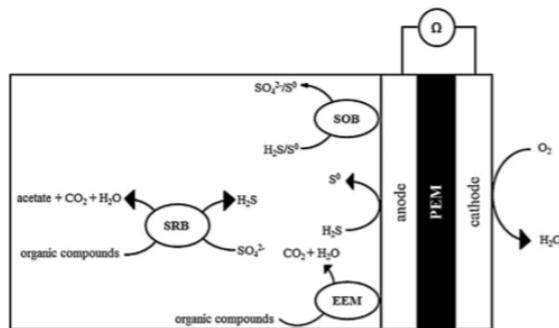
Η ταυτόχρονη νιτροποίηση και απονιτροποίηση στον ίδιο θάλαμο γνωστή ως διεργασία *SND* (simultaneous nitrification and denitrification) μπορεί να οφείλεται είτε σε φυσικά είτε σε βιολογικά αίτια. Η συμβατική εξήγηση είναι ότι η *SND* διεργασία συμβαίνει εξαιτίας της διαφορετικής συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στο βιοφίλμ λόγω περιορισμών διάχυσης.

Συγκεκριμένα, τα νιτροποιητικά βακτήρια υπάρχουν σε περιοχές αυξημένης συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου ενώ, αντίθετα, οι απονιτροποιητές είναι επιλεκτικά ενεργοί σε περιοχές πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων οξυγόνου. Η εξήγηση των βιολογικών αιτιών είναι σε αντίθεση με την κλασική αντίληψη που επικρατεί για τη νιτροποίηση-απονιτροποίηση. Τέλος σε μια σειρά ερευνών διαπιστώθηκε κατά τη λειτουργία της MKK αύξηση του *pH* στην κοντινή περιοχή της καθόδου, το οποίο οδήγησε σε μετατροπή του ιόντος αμμωνίου σε αμμωνία και μετέπειτα εξάτμιση της με ρυθμό 72% απομάκρυνση σε 7 ημέρες [46].

Όλα αυτά τα ευρήματα δείχνουν με ένα τρόπο πολλές προοπτικές για εφαρμογή των MKK στην τριτοβάθμια επεξεργασία, ειδικά αν το άζωτο μπορεί να αφαιρεθεί χωρίς να χρειάζεται και άλλη επεξεργασία μετέπειτα. Το ενδιαφέρον των επιστημόνων για τη χρήση της τεχνολογίας MKK στην τριτοβάθμια επεξεργασία των βιολογικών καθαρισμών και την απομάκρυνση του αζώτου είναι αρκετά μεγάλο, καθώς αρκετές μελέτες έχουν διεξαχθεί προς αυτή την κατεύθυνση [104][105] [106] [107] [108]. Αξίζει να αναφέρουμε τέλος πως παρόμοια βήματα έχουν γίνει και στην έρευνα της απομάκρυνσης του θείου μέσω μιας MKK. Ενδεικτικά παραθέτουμε και το σχήμα 20 όπου δείχνει πιθανούς μηχανισμούς αντιδράσεων σε μια MKK που λειτουργεί με λύματα πλούσια σε θείο με τη σχετική έρευνα να καταλήγει σε ρυθμούς απομάκρυνσης θείου της τάξης του 18%. Σε αντίστοιχη έρευνα οι ρυθμοί απομάκρυνσης θείου και αζώτου έφτασαν το 90% με τα προϊόντα να είναι και εδώ άζωτο και θειικό άλας. Η περαιτέρω ανάλυση ξεφεύγει από τους σκοπούς της παρούσας διπλωματικής μα μπορεί να βρεθεί πλούσια βιβλιογραφία γύρω από το ζήτημα.



Σχήμα 19: Σχηματικό διάγραμμα της MKK, Πηγή: Ίριδς,2010 [101]. Τα συνθετικά λύματα τροφοδοτείται στην άνοδο μέσω της περισταλτικής αντλίας *P*. Η έξοδος της ανόδου οδηγείται στην κάθοδο μέσω του βρόγχου (*LOOP*). Η ανακύκλωση στους θαλάμους εξασφαλίζεται με τη βοήθεια των αντλιών *P2* και *P3*. Η οξυγόνωση του δοχείου της καθόδου γίνεται με την αντλία αέρα *P4* ενώ η ροή του αέρα ρυθμίζεται με ροόμετρο. Το διαλυμένο οξυγόνο στην κάθοδο μετράται με αισθητήρα διαλυμένου οξυγόνου ο οποίος είναι τοποθετημένος στο σύστημα ανακύκλωσης. Το επεξεργασμένο απόβλητο συλλέγεται από την υπερχειλίση της καθόδου



Σχήμα 20: Πιθανοί μηχανισμοί αντιδράσεων σε μια MKK με λύματα πλούσια σε θείο

4.2.3 Στάδιο αναερόβιας χώνευσης

Η διαδικασία αναερόβιας χώνευσης είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την παραγωγή μεθανίου. Απαιτεί την υδρόλυση σωματιδιακών ουσιών σε διαλυτών, η οποία ακολουθείται από τη μετατροπή αυτών σε πτητικά οξέα και υδρογόνο που μπορεί να αξιοποιηθεί για μεθανογένεση. Με την ίδια λογική θα μπορούσαμε θεωρητικά να αξιοποιήσουμε τη μετατροπή στερεών σε πτητικά οξέα αλλά να τα αξιοποιήσουμε για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από τα αντίστοιχα βακτήρια (Κεφάλαιο 2) και άρα να αξιοποιήσουμε μια MKK για ηλεκτρογεννή χώνευση. Θα εξετάσουμε για λίγο αυτό το θεωρητικό σχήμα.

Καταρχήν οι ρυθμοί υδρόλυσης και ζύμωσης από τα βακτήρια είναι πολύ μεγαλύτεροι από αυτούς της παραγωγής μεθανίου και επομένως το βήμα αυτό της διαδικασίας μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αντιδραστήρα με χαμηλό υδραυλικό χρόνο παραμονής. Σε επόμενο στάδιο ίσως μπορούμε να τρέξουμε μια MKK με τους ακόμη μεγαλύτερους ρυθμούς που προσφέρουν τα εξωηλεκτρογεννητικά βακτήρια (Κεφάλαιο 2) ώστε να ανταγωνιστούν και να ξεπεράσουν τα μεθανογεννή βακτήρια και να οδηγήσουν σε ένα αντιδραστήρα ηλεκτρογέννησης αντί της μεθανογέννησης. [8].

Εντούτοις πάνω σε αυτή την ιδέα οι πληροφορίες και τα στοιχεία που έχουμε είτε είναι ελλιπή είτε οδηγούν σε αδιέξοδο μιας και δεν είναι σαφές αν τα βακτήρια της ηλεκτρογέννησης θα ξεπεράσουν αυτά της μεθανογέννησης υπο ανοξικές συνθήκες και αν κυρίως οι υπόλοιποι παράμετροι μιας εγκατάστασης (πχ όγκοι αντιδραστήρα) θα κάνουν πιο οικονομικά συμφέρουσα τη λύση της MKK.

Μέχρι σήμερα τα στοιχεία από μια σειρά ερευνών [8] [94] [109] δείχνουν πως απαιτούνται βήματα ώστε η παραγωγή ενέργειας από μια MKK να ανταγωνιστεί την αναερόβια χώνευση με τα αποτελέσματα να είναι 3-3,5 φορές μικρότερα ανά μονάδα όγκου.

Χαρακτηριστικός παράγοντας όμως που πρέπει να προσμετρηθεί στον ανταγωνισμό των δύο συστημάτων είναι για παράδειγμα το ότι τα προϊόντα της αναερόβιας χώνευσης απαιτούν κατά κανόνα αποθήκευση του βιοαερίου ενώ τα προϊόντα μιας MKK σε μορφή ηλεκτρικού ρεύματος αποφεύγουν αυτό το κόστος λόγω άμεσης αξιοποίησης της ηλεκτρικής ενέργειας.

Επιπλέον μια MKK παράγει απευθείας ηλεκτρική ενέργεια ενώ η διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης απαιτεί επιπλέον επεξεργασία ώστε να αφαιρεθούν τα ρυπαντικά στοιχεία όπως τα οξειδία του αζώτου. Μια σειρά ερευνών επιχειρούν να κάνουν τη σύγκριση με βάση και το κεφαλαιακό κόστος καταλήγοντας από κοινού σε αποθαρρυντικά συμπεράσματα μιας και ακόμη η τεχνολογία MKK θεωρείται και είναι μια κοστοβόρα και ακριβή τεχνολογία.

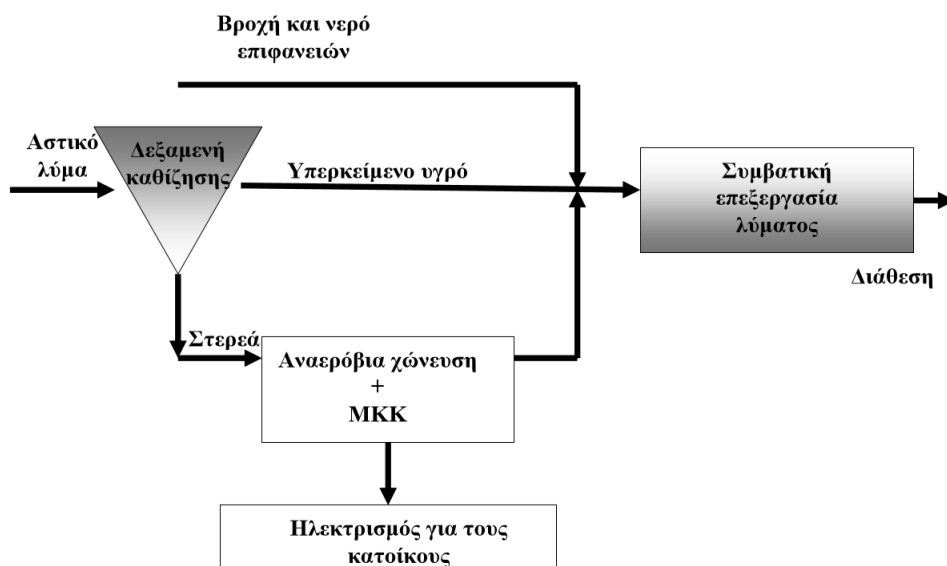
Σε αυτό το σημείο όμως θα πρέπει να δούμε και μια σειρά άλλων παραγόντων πριν καταλήξουμε σε ένα ασφαλές συμπέρασμα. Τόσο η αναερόβια χώνευση όσο και η MKK αποτελούν δύο σημαντικές εναλλακτικές τεχνολογίες καθώς μετατρέπουν τη βιομάζα σε βιοενέργεια, συνεισφέροντας στην αιεφόρο ανάπτυξη των μονάδων βιολογικού καθαρισμού.

Ειδικότερα, η αναερόβια χώνευση, παρόλο που αποτελεί μία διεργασία η οποία πλέον εφαρμόζεται από αρκετές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, αντιμετωπίζει αρκετούς περιορισμούς. Συγκεκριμένα, απαιτούνται μεσόφιλες ή και θερμοφιλικές θερμοκρασίες για την ορθή λειτουργία της, καθώς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι ταχύτητες αντίδρασης είναι αργές (διεργασίες μεθανογένεσης) και η διαλυτότητα του παραγόμενου μεθανίου αρκετά υψηλή [110]. Επιπλέον, όπως είδαμε και παραπάνω οι αναερόβιοι χωνευτήρες έχουν μειωμένη απόδοση κατά την επεξεργασία λυμάτων χαμηλού οργανικού φορτίου, καθώς έχουν σημαντικές απώλειες μεθανίου στο επεξεργασμένο απόβλητο, εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας του μεθανίου και της συνολικά χαμηλής παραγωγή του ανά όγκο λύματος. Ένα ακόμα μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η αποθήκευση του βιοαερίου που προκύπτει από τη διεργασία είναι αρκετά δύσκολη. Ωστόσο, η αναερόβια χώνευση μπορεί να παράγει ογκομετρική πυκνότητα ισχύος έως και $400W/m^3$ όταν επεξεργάζεται 5 έως 25 $kgCOD$ ανά κυβικό μέτρο του αντιδραστήρα ανά ημέρα, ενώ παράλληλα

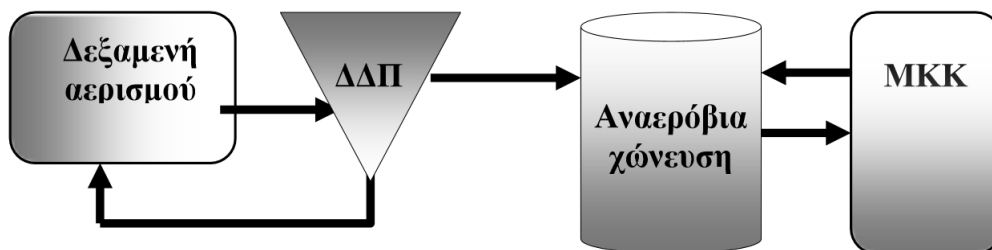
αποτελεί μια εδραιωμένη τεχνολογία τεχνικά και οικονομικά εφικτή.

Αντίθετα, η τεχνολογία MKK αποτελεί μια αρκετά νέα μέθοδο με ακόμα αρκετά πολύπλοκες και ακριβές διατάξεις ενώ η μέση παραγόμενη ογκομετρική πυκνότητα ισχύος είναι έως και 10 φορές μικρότερη από την αντίστοιχη της αναερόβιας χώνευσης. Παρόλα αυτά, αποτελεί μία τεχνολογία με πολλές προοπτικές ανάπτυξης, καθώς μπορεί να μετατρέψει απευθείας την ενέργεια της βιομάζας σε ηλεκτρική ακόμα και σε θερμοκρασίες κάτω των 20 °C, ενώ παράλληλα είναι αρκετά αποδοτική και σε χαμηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος και παρουσιάζει σταθερότητα και αξιοπιστία κατά τη λειτουργία της. [94] [111].

Οι δύο τεχνολογίες μπορεί να προσεγγίστηκαν σκόπιμα ανταγωνιστικά μέχρι στιγμής μα στην πραγματικότητα δεν είναι. Έτσι οδηγηθήκαμε στην ενδιαφέρουσα πρόταση να ενσωματωθούν και να λειτουργήσουν συνδυαστικά στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Με αυτή την ιδέα, διευρύνθηκε η αντίληψη για τη χρήση των MKK στους βιολογικούς καθαρισμούς η οποία περιοριζόταν μόνο στην επεξεργασία του λύματος, καθώς προτάθηκε η εφαρμογή της στη διεργασία σταθεροποίησης της ενεργού ιλύος. Ειδικότερα, με την πρόταση αυτή, η ενεργός ιλύς εισάγεται στην πρώτη φάση όπου η υδρόλυση απομακρύνει τα στερεά και σχηματίζονται καρβοξυλικά οξέα. Εν συνεχεία, τα καρβοξυλικά οξέα από την έξοδο του αναερόβιου αντιδραστήρα, εισάγονται στην άνοδο της κυψελίδας όπου και μετατρέπονται απευθείας σε ρεύμα. Στα Σχήματα 21 και 22 παρουσιάζονται δύο διαφορετικοί τρόποι εισαγωγής των συνδυασμένων τεχνολογιών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίοι προτάθηκαν από τους [94] [112] αντίστοιχα.



Σχήμα 21: Διαγράμμα ροής με συνδυαστική χρήση της τεχνολογίας MKK και της αναερόβιας χώνευσης πριν τη συμβατική επεξεργασία του λύματος



Σχήμα 22: Διαγράμμα ροής με χρήση MKK αμέσως μετά το στάδιο της αναερόβιας χώνευσης σε μια τυπική μονάδα εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων

4.3 Οι MKK σε μεγαλύτερη κλίμακα

4.3.1 Εισαγωγή

Η τεχνολογία των MKK αποτελεί μία νέα και πολλά υποσχόμενη μέθοδο με την οποία μπορεί να ανακτηθεί η ενέργεια από το οργανικό υλικό των λυμάτων ταυτόχρονα με την επεξεργασία τους. Τα τελευταία χρόνια η επιστημονική κοινότητα έχει δείξει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη και βελτίωση των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων και αρκετά βήματα έχουν επιτευχθεί προς αυτή την κατεύθυνση. Πιο συγκεκριμένα οι δημοσιεύσεις έχουν σχεδόν διπλασιαστεί τα τελευταία 10 χρόνια (περίπου 300/χρόνο) με τις ΗΠΑ να έχουν το μεγαλύτερο μερίδιο συνεισφοράς [8].

Παρά ταύτα, η τεχνολογία MKK εξακολουθεί να αποτελεί ένα πεδίο έρευνας στο οποίο αρκετά ερωτήματα παραμένουν αναπάντητα. Έτσι λοιπόν, για να επιτευχθεί η πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας των κυψελίδων, οι θεμελιώδεις αρχές και διεργασίες που διέπουν τη μέθοδο πρέπει να μελετηθούν διεξοδικά, ώστε να γίνει κατανοητή η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων που επηρεάζουν την απόδοση και τη συμπεριφορά της. Η βαθύτερη γνώση των βιοηλεκτροχημικών διεργασιών μπορεί να οδηγήσει στην κατασκευή οικονομικότερων και αποδοτικότερων διατάξεων, οι οποίες θα μπορέσουν να βρουν πρακτική εφαρμογή. Το βασικό μειονέκτημα μοιάζει να είναι η έλλειψη δεδομένων πειραματικών και διατάξεων σε πραγματική κλίμακα ώστε να εξεταστεί η συμπεριφορά του μοντέλου μιας MKK. Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται οι τομείς που πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω, ώστε οι MKK να κατασκευαστούν σε μεγαλύτερη κλίμακα και να εφαρμοστούν τελικά στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων με αποτελεσματικότητα και ικανοποιητική απόδοση.

4.3.2 Παράμετροι βιοηλεκτροχημικών διαδικασιών

Η μεταφορά των ηλεκτρονίων στις MKK από και προς τα βακτήρια, όπως ήδη έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2, μπορεί να διεξάγεται με διαφορετικούς τρόπους μέσω μικροβιακών καλλιιεργειών, οι οποίες αποτελούνται από μια πληθώρα βακτηριακών ειδών. Ωστόσο, τόσο τα είδη των μικροοργανισμών, όσο και οι τρόποι μεταφοράς των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στις διεργασίες των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων, αποτελούν ένα πεδίο έρευνας, το οποίο μόλις έχει αρχίσει να αναπτύσσεται. Έτσι λοιπόν, η απάντηση στο ερώτημα του ποια είδη βακτηρίων και με ποιο ακριβώς τρόπο συμμετέχουν στις βιολογικές διεργασίες των MKK αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου και την ευκολότερη πρακτική εφαρμογή της. Ειδικότερα, οι βιολογικές διεργασίες που συμβαίνουν είτε στο ανοδικό είτε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο των κυψελίδων μπορεί να λαμβάνουν χώρα μεταξύ ενός μεγάλου εύρους υποστρωμάτων και προϊόντων σε διαφορετικές φάσεις (υγρό, αέριο, στερεό) καθώς και σε διαφορετικές συνθήκες. Η πιο κοντινή αναλογία στις MKK είναι η εξωκυτταρική μεταφορά των ηλεκτρονίων προς τα αδιάλυτα οξείδια των μετάλλων. Μέσα από τη τεχνολογία των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων μπορούν να απαντηθούν πολλά σημαντικά ερωτήματα για τον τρόπο διεξαγωγής των παραπάνω διεργασιών, καθώς σε αυτά τα συστήματα μπορεί να γίνει α) έλεγχος του δυναμικού του δέκτη ηλεκτρονίων β) έλεγχος της ροής των ηλεκτρονίων εντός του συστήματος καθώς και γ) να διατηρηθούν χημικά σταθερές συνθήκες κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η φυσιολογία των βακτηρίων ως προς την εξωκυτταρική μεταφορά των ηλεκτρονίων, ιδιαίτερα όσο αφορά την κάθοδο, έχει μόλις αρχίσει να ερευνάται ([47]). Ακόμα, όταν οι MKK επεξεργάζονται πραγματικά λύματα σε σχέση με τα εύκολα μεταβολίσιμα συνθετικά υποστρώματα έχουν αρκετά χαμηλότερες αποδόσεις ηλεκτρικού φορτίου. Οι λόγοι στους οποίους που μπορεί να οφείλεται αυτό είναι ότι α) ο μικροβιακός πληθυσμός της ανόδου δεν μπορεί να αποδομήσει με το ίδιο ρυθμό τα πολύκλωνα υποστρώματα σε σχέση με τα πιο απλά καθώς και β) υπάρχουν ανταγωνιστικές διεργασίες όπως αυτή της μεθανογένεσης ([96]). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μελέτη των *Liuan* και *Logan*, οι οποίοι κατάφεραν να παραγάγουν πυκνότητα ισχύος ίση με 494 mW/m^2 κατά την επεξεργασία συνθετικού λύματος οξικού οξέος, ενώ όταν η ίδια διάταξη τροφοδοτήθηκε με αστικά λύματα η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που επιτεύχθηκε ήταν μόλις 146 mW/m^2 [40]. Συνεπώς, κρίνεται σκόπιμη η συστηματική διερεύνηση των παραπάνω φαινομένων, προκειμένου η τεχνολογία MKK να βρει πρακτική εφαρμογή στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού προσδίδοντας τις βέλτιστες αποδόσεις.

4.3.3 Κατασκευαστικά στοιχεία Διατάξεων για περιορισμό απωλειών

Οι περισσότερες MKK που έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα, είναι εργαστηριακής κλίμακας, καθώς το μέγεθός τους κυμαίνεται από ελάχιστα ml έως το πολύ μερικά λίτρα. Ωστόσο, η μεγάλη πρόκληση για την πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας στις μονάδες βιολογικού καθαρισμού είναι η κατασκευή οικονομικών και αποδοτικών διατάξεων σε αρκετά μεγαλύτερο μέγεθος (από 1 έως 103 m^3). Προκειμένου να επιτευχθεί ο παραπάνω στόχος, κρίνεται απαραίτητο να σχεδιαστούν διατάξεις, οι

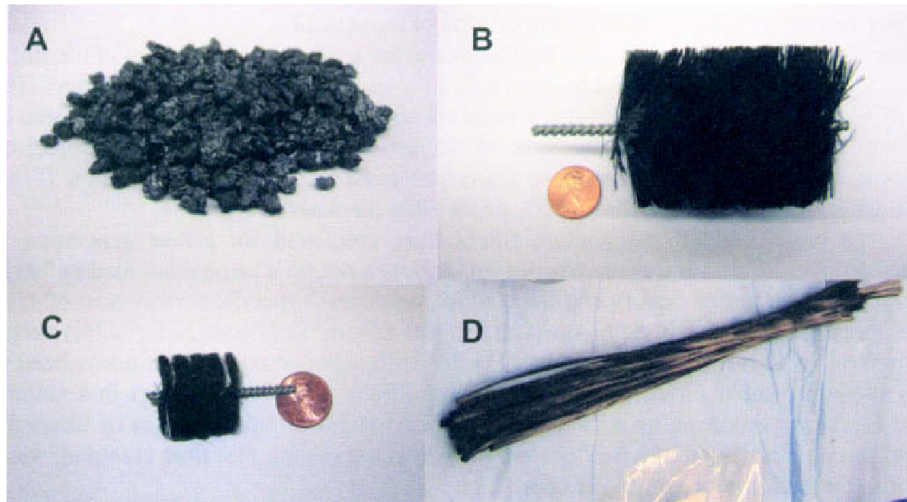
οποίες διατηρώντας χαμηλό το κόστος κατασκευής και συντήρησής τους, θα έχουν παράλληλα περιορισμένες ηλεκτροχημικές απώλειες, ώστε να αποδίδουν ικανοποιητική ηλεκτρική ενέργεια, είτε για την αυτόνομη λειτουργία τους είτε για την τροφοδότηση άλλων συσκευών. Συγκεκριμένα, η επίτευξη της πρακτικής εφαρμογής της τεχνολογίας επιβάλλει τη μελέτη διαφορετικών ειδών ηλεκτροδίων (με παράλληλη χρήση ή μη συλλεκτών ηλεκτρονίων (ρεύματος) καθώς και διαφορετικής ειδικής επιφάνειας), τη διερεύνηση της χρήσης ή μη μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων καθώς και τη μελέτη εναλλακτικών προτάσεων για τον επιτυχή διαχωρισμό μεταξύ της ανόδου και της καθόδου [103] [96] [113] [98]. Η διεξοδική μελέτη όλων των παραπάνω παραμέτρων με σκοπό το περιορισμό των ηλεκτροχημικών απωλειών και την οικονομική βιωσιμότητα των διατάξεων θα μπορούσε να οδηγήσει προς την πρακτική εφαρμογή των MKK. Ειδικότερα, το μέγιστο εφικτό δυναμικό μίας MKK (*U_{cell}*) είναι της τάξης των 1.1V (Κεφάλαιο 2). Παρόλ' αυτά, το μετρούμενο δυναμικό είναι αρκετά μικρότερο του θεωρητικού. Όπως ήδη έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2, οι απώλειες εξαιτίας των υπερτάσεων δεν επιτρέπουν την πλήρη εκμετάλλευση των δυνατοτήτων των κυψελίδων. Οι MKK βρίσκονται ακόμα σχεδόν στο μισό της μέγιστης δυνατής παραγωγής τους σε ηλεκτρισμό, καθώς το δυναμικό κατά τη λειτουργία τους δεν ξεπερνά την τάξη των 0.62V [114]. Δεδομένου δε ότι η συνολική υπέρταση προέρχεται από το άθροισμα των επί μέρους υπερτάσεων των στοιχείων της κυψελίδας, όπως τις υπερτάσεις της ανόδου και της καθόδου, την υπέρταση της συγκέντρωσης, της μεμβράνης αλλά και του διαλύματος, όλα τα παραπάνω στοιχεία πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη κατά την κατασκευή αποδοτικών διατάξεων.

4.3.4 Ηλεκτρόδια

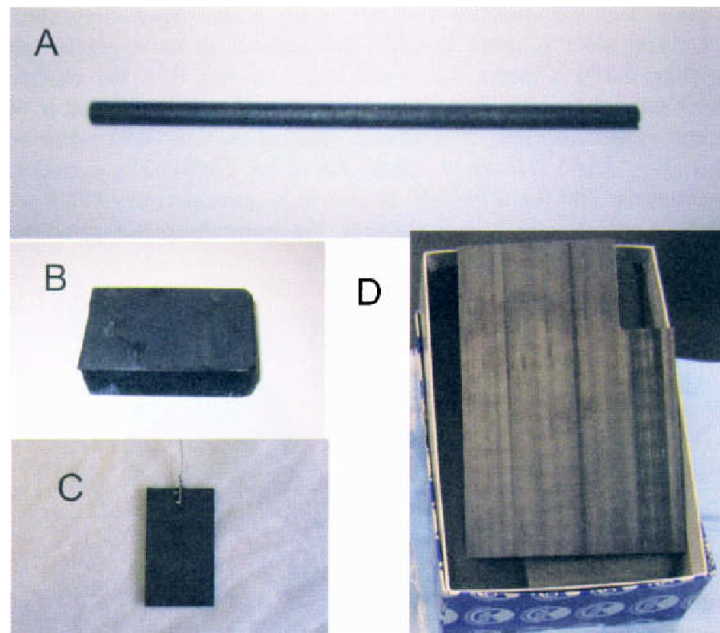
Η αντιμετώπιση των ωμικών απωλειών εξαιτίας της αντίστασης που συναντούν τα ηλεκτρόνια κατά την κίνησή τους στους ηλεκτρονικούς αγωγούς οδηγεί στην απαίτηση κατασκευής ηλεκτροδίων από υλικά χαμηλής ειδικής αντίστασης, όπως αυτά των μετάλλων. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά για την κατασκευή των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου είναι ο γραφίτης και ο άνθρακας οι οποίοι έχουν σχετικά μικρή αγωγιμότητα. Τα πιο συχνά υλικά των ηλεκτροδίων σε εργαστηριακή κλίμακα είναι ύφασμα, χαρτί ή τσόχες από άνθρακα, κόκκοι γραφίτη καθώς και ο δικτυωτός υαλώδης άνθρακας (*reticulated vitreous carbon (RVC)*) [40] [42] [115] [116] [117] [118]. Η προτίμηση των επιστημόνων για το γραφίτη και τον άνθρακα οφείλεται στην ευκολία σχηματισμού ενεργού βιοφίλμ στην σχετικά μεγάλη επιφάνειά τους καθώς και στο σχετικά χαμηλό κόστος τους. Αυτά τα δύο κριτήρια, η ενεργός επιφάνεια και το κόστος, είναι και τα δύο καθοριστικά με βάση τα οποία αξιολογούμε και κατατάσσουμε όλα τα προτεινόμενα υλικά. Έτσι λοιπόν, για τον περιορισμό των ωμικών απωλειών των ηλεκτροδίων έχει προταθεί η ενσωμάτωση ή αλλιώς η στήριξη των ηλεκτροδίων από γραφίτη ή άνθρακα σε πολύ αγωγίμους μεταλλικούς συλλέκτες ηλεκτρονίων. Χαρακτηριστικά είναι τα παραδείγματα της χρήσης πλεγμάτων από ανοξείδωτο χάλυβα [119] [86] [91] [120] καθώς και των βουρτσών από ίνες γραφίτη, στο κέντρο των οποίων είναι τοποθετημένο ένα μη διαβρώσιμο μέταλλο (π.χ. τιτάνιο) [8] [121] [122]. Ένα επιπλέον θετικό χαρακτηριστικό των βουρτσών είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια που προσφέρουν για την ανάπτυξη του ηλεκτροχημικά ενεργού βιοφίλμ, εξαιτίας του ιδιαίτερα μικρού μεγέθους των ινών που διαθέτουν σε σύγκριση με τους κόκκους γραφίτη και τα υπόλοιπα υλικά. Παρακάτω μπορούμε να δούμε διάφορες εικόνες των υλικών που έχουμε περιγράψει.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι το ηλεκτρόδιο της ανόδου πέρα από τη βασική και πιο σημαντική απαίτηση να είναι υψηλής αγωγιμότητας, θα πρέπει επιπρόσθετα να συνδυάζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά i) να προσδίδει μεγάλη ειδική επιφάνεια (ανα μονάδα όγκου) ii) να μη διαβρώνεται εύκολα iii) να έχει μεγάλο πορώδες i) να μην αποφράσσεται (δηλαδή να μη πληρώνεται από τα βακτήρια) και) τέλος θα πρέπει να είναι φθηνό και εύκολα κατασκευάσιμο, ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγαλύτερη κλίμακα [8]. Να σημειώσουμε εδώ πως η ταυτόχρονη απαίτηση για υψηλή αγωγιμότητα αλλά και μη διαβρωσιμότητα δεν εμφανίζεται σε πολλά υλικά και αυτό απλοποιεί σε γενικές γραμμές τη δουλειά μας. Επιπρόσθετα πρέπει να λάβουμε υπόψη και το κατά πόσο τα βακτήρια μπορούν να προσκολληθούν στο ηλεκτρόδιο και να επιτύχουν υψηλούς ρυθμούς παραγωγής ενέργειας. Αυτό σημαίνει πως ακόμα και καλοί αγωγοί μπορεί να μην είναι ιδανικοί για ηλεκτρόδια ανόδου καθώς αποτυγχάνουν στο σχηματισμό βιοφίλμ. Με αυτή τη λογική οι βούρτσες εμφανίζουν τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα καθώς έχουν μέγιστη επιφάνεια και μέγιστο πορώδες σε σχέση με τα άλλα υλικά. Ακολουθούν οι κόκκοι γραφίτη και ύστερα τα φύλλα γραφίτη.

Το ηλεκτρόδιο της καθόδου αποτελεί ένα ακόμα στοιχείο των MKK, το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς στη χημική αντίδραση που συμβαίνει στην επιφάνειά του συνυπάρχουν τρεις φάσεις: αέρια (οξυγόνο), υγρή (πρωτόνια) και στερεή (ηλεκτρισμός) [8] [96]. Η συνεισφορά της καθόδου στις ωμικές υπερτάσεις έχει βρεθεί ότι είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη της ανόδου, περιορίζοντας αρκετά την παραγωγή ισχύος των κυψελίδων [49] [123]. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι όμοια με αυτά της ανόδου, ωστόσο η βασική διαφορά είναι ότι πολύ συχνά



Σχήμα 23: Φωτογραφία (Α) Κόκκων Γραφίτη 1.5 έως 5 mm διάμετρο, (Β) Μεγάλη βούρτσα γραφίτη διαμέτρου 5cm και μήκους 7cm με ειδική επιφάνεια $7170 \text{ m}^2/\text{m}^3$ όγκου βούρτσας (°) Μικρότερη βούρτσα διαμέτρου και μήκους 2.5cm με $18200 \text{ m}^2/\text{m}^3$ όγκου βούρτσας και (Δ) ίνες γραφίτη.



Σχήμα 24: Φωτογραφία (Α) Στύλων γραφίτη (Β) Παχιάς πλάκας γραφίτη (°) Λεπτής πλάκας γραφίτη και (Δ) φύλλο γραφίτη σε τετραγωνικό κόψιμο.

χρησιμοποιείται ακριβός καταλύτης για την κατασκευή του. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της πλατίνας η οποία αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο καταλύτη για την αναγωγή του οξυγόνου. Προκειμένου, λοιπόν να κατασκευαστούν φθηνά και αποδοτικά καθοδικά ηλεκτρόδια αρκετές προσπάθειες έχουν γίνει για την αντικατάσταση του ακριβού καταλύτη είτε από φθηνότερα μέταλλα είτε με χρήση βακτηρίων ως καταλύτες (βιο-κάθοδοι) [124] [125] [126] [120] [127] [128] [129].

4.3.5 Μεμβράνες

Η χρήση των μεμβρανών στις MKK εξασφαλίζει την ηλεκτροουδετερότητα του συστήματος (με τη ροή των κατιόντων από την άνοδο στην κάθοδο, ή των ανιόντων από την κάθοδο στην άνοδο, αντισταθμίζοντας με αυτό τον τρόπο την αρνητική ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο στη κάθοδο) ενώ παράλληλα διασφαλίζει το διαχωρισμό της ανόδου με την κάθοδο [130] [156] [131] [132]. Η παρουσία και τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης επηρεάζουν την απόδοση των κυψελίδων [133] [131] [134] [135]. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων είναι οι Ναφιον, οι οποίες είναι πολύ ακριβότερες σε σχέση με άλλες απλούστερες μεμβράνες ανταλλαγής κατιόντων (*CEM*) και ανιόντων (*AEM*) (π.χ. *CMI-7000*, *AMI-7001 Membranes International, Inc*) [40] [46] [131] [132] [136]. Τα μειονεκτήματα των μεμβρανών, πέρα από το υψηλό κόστος τους, είναι ότι αυξάνουν ιδιαίτερα την εσωτερική αντίσταση του συστήματος, μειώνοντας έτσι την απόδοσή του, ενώ παράλληλα προκαλούν μείωση στο *pH* της ανόδου και αύξηση στο *pH* της καθόδου. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει γιατί οι μεμβράνες μεταφέρουν πρωτίστως ιόντα άλλα από τα πρωτόνια και τα ιόντα υδροξυλίου για τη διατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας, ενώ ταυτόχρονα οι αντιδράσεις της ανόδου παράγουν πρωτόνια και οι αντιδράσεις της καθόδου τα καταναλώνουν [8] [96]. Όπως ήδη έχει αναφερθεί η αύξηση του *pH* της καθόδου προκαλεί σημαντική μείωση στην παραγωγή ρεύματος των κυψελίδων (σύμφωνα με την εξίσωση *Nernst* μπορεί να μειωθεί το δυναμικό έως $0.06V/pH$). Συνεπώς, τόσο το υψηλό κόστος των μεμβρανών όσο και η συμμετοχή τους στη μείωση της απόδοσης του συστήματος αποτρέπουν τη χρήση τους από κατασκευές MKK μεγαλύτερης κλίμακας.

Η λύση στα παραπάνω προβλήματα θα μπορούσε να είναι η κατασκευή MKK χωρίς μεμβράνη [137]. Η απουσία μεμβράνης μπορεί να μειώσει αρκετά το κόστος κατασκευής των κυψελίδων, ενώ παράλληλα μπορεί να αποτρέψει την οξίνιση της ανόδου και την αλκαλοποίηση της καθόδου. Έτσι, λοιπόν, οι επιστήμονες έστρεψαν το ενδιαφέρον τους στην κατασκευή κυψελίδων χωρίς μεμβράνη και τα τελευταία χρόνια αρκετές μελέτες έχουν διεξαχθεί προς αυτή την κατεύθυνση [153] [138] [139] [137] [140]. Παρόλα αυτά, η λειτουργία των MKK χωρίς μεμβράνη δεν εξασφαλίζει σε ικανοποιητικό βαθμό την αποφυγή της διάχυσης του οξυγόνου από την κάθοδο στην άνοδο, με αποτέλεσμα ένα ποσοστό του υποστρώματος να καταναλώνεται από αερόβιες διεργασίες, προκαλώντας μείωση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας από το σύστημα [141] [142].

4.3.6 Κατασκευή MKK σε πραγματική κλίμακα

Οι περισσότερες διατάξεις MKK βρίσκονται ακόμα σε εργαστηριακή κλίμακα. Παρά ταύτα, η μόνη οδός για την πρακτική εφαρμογή της τεχνολογίας, ιδιαίτερα στον τομέα της επεξεργασίας λυμάτων, είναι η επίτευξη ικανοποιητικής και φθηνής παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε πραγματικές συνθήκες. Η κλιμάκωση των MKK μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε απευθείας με την κατασκευή MKK μεγαλύτερου όγκου είτε με τη συστοιχία πολλών μικρών κυψελίδων μεταξύ τους (στασχεδ σψστεμς). Ωστόσο τόσο οι MKK μεγαλύτερου μεγέθους όσο και οι συστοιχίες αντιμετωπίζουν αρκετά προβλήματα. Ειδικότερα, όταν οι MKK κατασκευάζονται σε μεγαλύτερο μέγεθος, παρουσιάζουν σχεδιαστικά ζητήματα, όπως αυτά της συνολικής ειδικής επιφάνειας των ηλεκτροδίων ή της μεταξύ τους απόστασης. Γενικότερα, έχει παρατηρηθεί ότι η παραγωγή ισχύος από τις κυψελίδες μεγαλύτερου μεγέθους είναι της ίδιας τάξης με τις αντίστοιχες MKK μικρότερου μεγέθους (σε συνθήκες διαλείποντος έργου), όταν αυτές διατηρούν τη σχετική επιφάνεια των ηλεκτροδίων, καθώς και την μεταξύ τους απόσταση [143] [144]. Αντίστοιχα, ένα από τα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι συστοιχίες κυψελίδων είναι η αναστροφή δυναμικού (*voltagereversal*), το οποίο οφείλεται στις διαφορετικές αντιστάσεις μεταξύ των κυψελίδων σε συστοιχία ή στην έλλειψη υποστρώματος σε κάποιες από αυτές, κατά τη λειτουργία του συστήματος [145]. Η πιθανότητα εμφάνισης αναστροφής δυναμικού μπορεί να μειωθεί με την αποφυγή χαμηλών συγκεντρώσεων υποστρώματος (οι οποίες παρατηρούνται συχνά στα συστήματα διαλείποντος έργου) χρησιμοποιώντας συστήματα συνεχούς ροής καθώς και με όμοιες εσωτερικές αντιστάσεις μεταξύ των MKK της συστοιχίας [113] [98]. Παρακάτω περιγράφονται κάποιες προσπάθειες που έχουν διεξαχθεί προς την κατεύθυνση της πρακτικής εφαρμογής της τεχνολογίας των MKK.

Η πρώτη προσπάθεια κατασκευής MKK σε μεγαλύτερη κλίμακα πραγματοποιήθηκε από την ζυθοποιία *Foster* στη *Yatala* στο *Queensland* της Αυστραλίας από το *AdvancedWaterManagementCenter* του πανεπιστημίου *Queensland*, υπό την

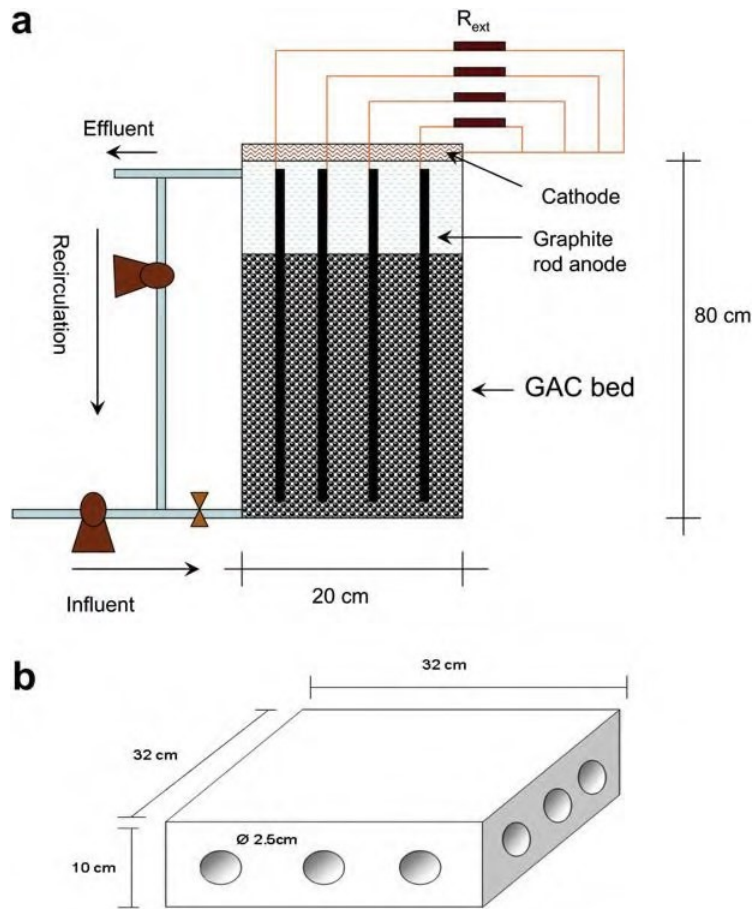
εποπτεία των *JurgKeller* και *KorneelRabaey* (www.microbialfuelcell.org). Ο αντιδραστήρας αποτελείται από 12 μονάδες, 3m ύψους η καθεμία και με συνολικό όγκο 1 m^3 (Σχήμα 25). Τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου είναι κατασκευασμένα από βούρτσες ινών άνθρακα (το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι περιτυλιγμένο εξωτερικά του αντιδραστήρα) και η ροή του υγρού είναι ανοδική. Τα αποτελέσματα που αφορούν τις αποδόσεις του αντιδραστήρα δεν έχουν δημοσιευτεί. Ωστόσο, είναι γνωστό, ότι η χαμηλή αγωγιμότητα του διαλύματος περιόριζε την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ότι η περίσσεια του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου στα λύματα της εξόδου από την άνοδο, είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγάλης ποσότητας βιοφίλμ στις καθόδους, καθώς τα λύματα ερχόταν σε επαφή με τον αέρα.



Σχήμα 25: Κυλινδρικές MKK σε μεγαλύτερη κλίμακα για την παραγωγή ισχύος χρησιμοποιώντας λύματα από τη μονάδα ζυθοποιίας *Foster* στην *Yatala* της Αυστραλίας

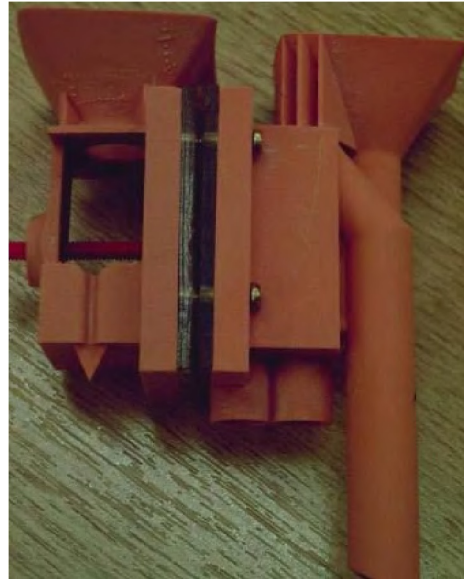
Οι *Jiang et al.* (2011) κατασκεύασαν MKK σε μεγαλύτερη κλίμακα και δοκίμασαν τη λειτουργία της στη μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων *Gloversille – Johnson* της Νέας Υόρκης. Η διάταξη αποτελείται από έναν κυλινδρικό ανοδικό θάλαμο στη βάση του αντιδραστήρα (εσωτερική διάμετρος: 20cm ύψος: 80cm) και έναν ορθογώνιο καθοδικό θάλαμο ($32\text{cm} \times 32\text{cm} \times 10\text{cm}$) τοποθετημένο στην κορυφή της κυψελίδας. Οι δώδεκα ράβδοι γραφίτη που είναι σε επαφή με κόκκους γραφίτη μέσα στο κυλινδρικό θάλαμο αποτελούν τα ηλεκτρόδια της ανόδου, ενώ τα δώδεκα κομμάτια υφάσματος άνθρακα που είναι τοποθετημένα κάθετα στις πλευρές του ορθογώνιου θαλάμου αποτελούν τα ηλεκτρόδια της καθόδου (τρία καθοδικά ηλεκτρόδια σε κάθε πλευρά) (Σχήμα 26). Η μέγιστη παραγωγή ισχύος που επετεύχθη ήταν $500\text{mW}/\text{m}^2$ κατά τη χρήση διοξειδίου του μαγγανίου ενισχυμένου με κοβάλτιο ($\text{Co} - \text{MnO}_2$) ως καθοδικό καταλύτη. Η μέγιστη απομάκρυνση βλαβερών συστατικών από τα λύματα ήταν 80%. Ωστόσο, μετά από αρκετές εβδομάδες λειτουργίας της κυψελίδας σημειώθηκε δηλητηρίαση του καταλύτη.

Οι *Ringel et al.* (2006) παρουσίασαν μία μελέτη η οποία αναδείκνυε ότι η μικρού μεγέθους MKK είναι πιο αποδοτική. Αργότερα, οι *Ieropoulos et al.* (2008) ερεύνησαν την επίδραση της σύνδεσης πολλαπλών MKK σε συστοιχία με σκοπό την κλιμάκωση και τη βελτιστοποίηση της διάταξης. Έτσι λοιπόν, σύγκριναν την απόδοση μίας μικρής κυψελίδας (6.25mL), με την απόδοση πέντε (31.25mL) και δέκα (62.50mL) συνδεδεμένων μικρών MKK, καθώς και με κυψελίδων μεσαίου (25mL) και μεγάλου μεγέθους (500mL). Από τη σύγκριση των παραπάνω μονάδων, βρέθηκε ότι η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα του ανοδικού όγκου αυξήθηκε κατά 33% για τις πέντε κυψελίδες, 29% για τις δέκα κυψελίδες, ενώ μειώθηκε κατά 35% και 72% για τις μεσαίες και τις μεγάλες κυψελίδες, αντίστοιχα ($0.75\text{W}/\text{m}^3$, $1.00\text{W}/\text{m}^3$, $0.97\text{W}/\text{m}^3$, $0.49\text{W}/\text{m}^3$ και $0.21\text{W}/\text{m}^3$, αντίστοιχα). Συμπερασματικά, λοιπόν, σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η κλιμάκωση της MKK τεχνολογίας ενδεχομένως να είναι πιο αποτελεσματική με σύνδεση πολλών μικρών MKK σε συστοιχία, έναντι της αντίστοιχης αύξησης του όγκου τους. Η ίδια ερευνητική ομάδα, κατασκεύασε δύο πανομοιότυπες συστοιχίες από 48 MKK, οι οποίες λειτούργησαν για διαφορετικά

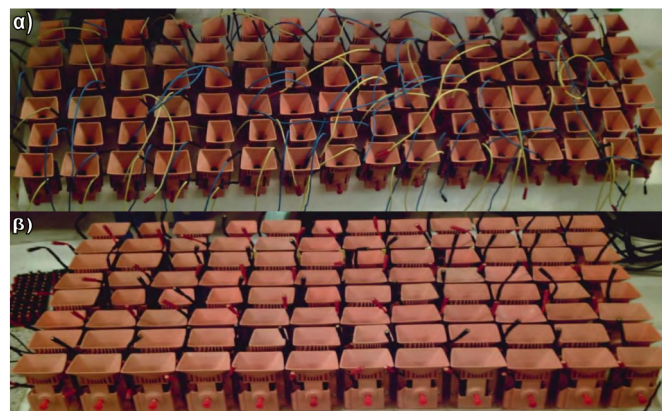


Σχήμα 26: Σχηματική απεικόνιση της MKK των *Jiangetal.* (α) Η διάταξη MKK (μόνο οι 4 άνοδοι/κάθοδοι από τις συνολικά 12, παρουσιάζονται) (β) ο καθοδικός θάλαμος που είναι τοποθετημένος στην κορυφή της κυψελίδας

χρονικά διαστήματα (δύο χρόνια και δύο εβδομάδες, αντίστοιχα) ([146]). Η απεικόνιση της μικρής κυψελίδας της συστοιχίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 27 καθώς οι δύο συστοιχίες των 48 MKK παρουσιάζονται στο Σχήμα 28.



Σχήμα 27: Η μοναδιαία MKK



Σχήμα 28: Οι συστοιχίες των 48 MKK. α) Συστοιχία δύο χρόνων, β) συστοιχία δύο εβδομάδων

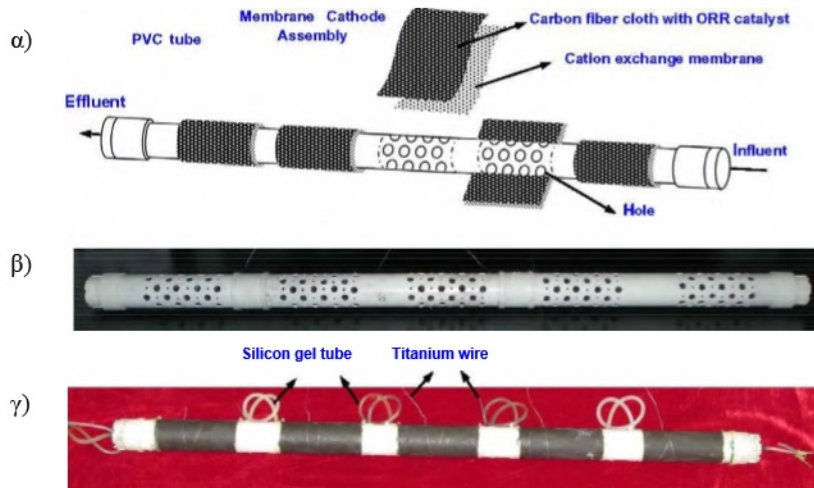
Τα αποτελέσματα της εργασίας επιβεβαίωσαν ότι η πραγματική παραγωγή ισχύος των πολλαπλών MKK σε συστοιχία είναι μεγαλύτερη, ακόμα και από τη θεωρητικά προβλεπόμενη παραγωγή πραγματικής ισχύος από την κάθε κυψελίδα ξεχωριστά. Το αποτέλεσμα αυτό υπογράμμισε τη δυνατότητα της MKK τεχνολογίας να βρει πρακτική χρήση σε ενεργειακές εφαρμογές με την κατασκευή συστοιχιών. Επιπλέον, η παραγωγή ισχύος ήταν έως και τρεις φορές μεγαλύτερη για τη συστοιχία που λειτούργησε για δύο χρόνια σε σχέση με την αντίστοιχη των δύο εβδομάδων.

Συνθήκη	P (μW)	P_{dt} (mW/m ²)	P_{dp} (mW/m ²)	P_{vmfc} (mW/m ³)	P_{vi} (mW/m ³)
Μοναδιαία MKK 2 χρόνων	21.9	2.4	54.9	3518.2	8795.5
Μοναδιαία MKK 2 εβδομάδων	7.3	0.8	18.3	1168.7	2921.8
Συστοιχία 2 χρόνων	1991.5	4.6	103.7	6638.2	16595.6
Συστοιχία 2 εβδομάδων	463.3	1.1	24.1	1544.4	3861.1

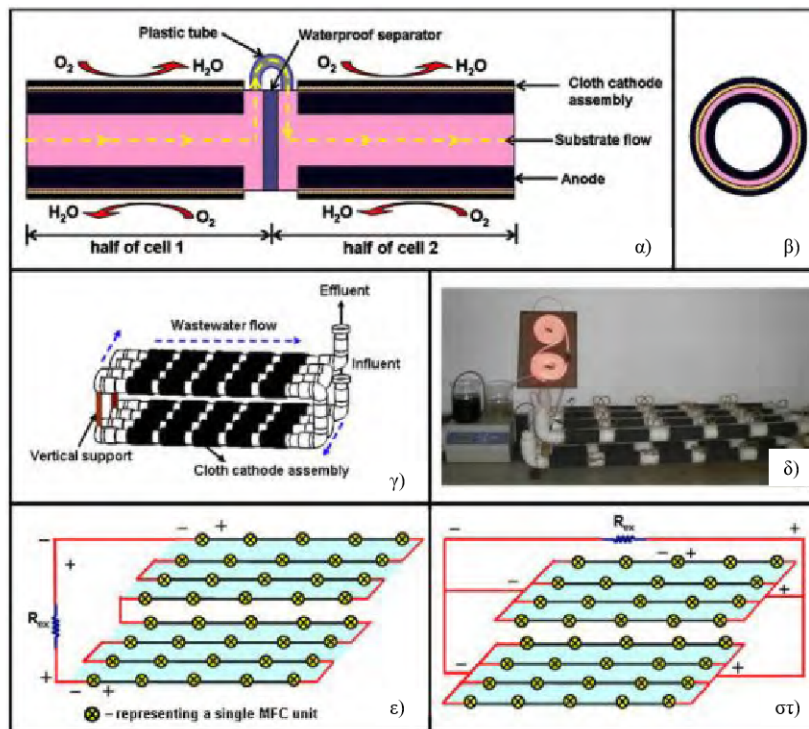
Πίνακας 14: Η παραγωγή ισχύος των μοναδιαίων κυψελίδων και των συστοιχιών από 48 MKK (των δύο χρόνων και των δύο εβδομάδων), εκφρασμένη με την πραγματική τιμή της P , αλλά και κανονικοποιημένη ως προς την συνολική επιφάνεια του ηλεκτροδίου (P_{dt}), την προβαλλόμενη επιφάνεια ηλεκτροδίου (P_{dp}), το γεωμετρικό όγκο της διάταξης (P_{vmfc}) και τον όγκο του υγρού (P_{vi})

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι οι *Ieropoulos et al.* [146] παρουσίασαν τα αποτελέσματα της παραγωγής ισχύος με όλους τους τρόπους που συναντώνται στη βιβλιογραφία (κανονικοποιημένη ως προς την συνολική επιφάνεια του ηλεκτροδίου, την προβαλλόμενη επιφάνεια του ηλεκτροδίου, το γεωμετρικό όγκο της διάταξης και τον όγκο του υγρού). Παράλληλα, εντούτοις, παρουσίασαν και την πραγματική παραγωγή ισχύος των συσκευών τους (Πίνακας 14). Με αυτό τον τρόπο τέθηκε το ζήτημα της επιτακτικής ανάγκης να υιοθετηθεί μια κοινή και ίσως πιο ρεαλιστική έκφραση των αποτελεσμάτων από τις έρευνες που αφορούν τις MKK.

Οι *Kimetal.* [147] κατασκεύασαν δύο αντιδραστήρες αποτελούμενοι ο καθένας από δύο διαμήκεις και κυλινδρικές MKK. Αργότερα μία ακόμα ερευνητική ομάδα, οι *Zhuangetal.*, κατασκεύασε συστοιχίες από πέντε κυλινδρικές MKK, συνδεδεμένες είτε παράλληλα είτε σε σειρά, για την επεξεργασία λύματος από μονάδες χοιροστασιών [148]. Προκειμένου να διατηρηθεί χαμηλό το κόστος της διάταξης, αντικατέστησαν τον ακριβό καταλύτη Pt με διοξείδιο του μαγγανίου MnO_2 . Τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου ήταν από *carbon fabric* και *carbon felt* ύφασμα άνθρακα, αντίστοιχα, ενώ έγινε χρήση μεμβράνης ανταλλαγής κατιόντων (Σχήμα 29). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος επετεύχθη με την παράλληλη σύνδεση και ήταν ίση με $11.2W/m^3$, ενώ η απομάκρυνση οργανικού φορτίου ήταν ίση με 83.8%. Υπό το πρίσμα της κλιμάκωσης και της πρακτικής εφαρμογής της τεχνολογίας, η ίδια ερευνητική ομάδα κατασκεύασε μια συστοιχία MKK 10 λίτρων χρησιμοποιώντας 40 κυλινδρικές μοναδιαίες κυψελίδες [149]. Το υπόστρωμα που τροφοδότησε τη διάταξη ήταν απόβλητο ζυθοποιίας. Η κάθοδος της κάθε κυψελίδας κατασκευάστηκε από ύφασμα *GORE – TEX®* το οποίο έγινε αγωγίμο και καταλυτικά ενεργό με την επικάλυψή του από μογιά νικελίου και διοξείδιο του μαγγανίου. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου ήταν από *carbon felt*. Κατασκευάστηκαν οχτώ μονάδες αποτελούμενες από πέντε μικρές μοναδιαίες κυψελίδες. Οι τέσσερις από τις παραπάνω μονάδες τοποθετήθηκαν παράλληλα και συνδέθηκαν με πλαστικούς συνδέσμους από πολυβινυλοχλωρίδιο (*PVC*), σχηματίζοντας έτσι το πρώτο στρώμα της συστοιχίας. Όμοια, οι υπόλοιπες τέσσερις μονάδες αποτέλεσαν το δεύτερο στρώμα της συστοιχίας. Οι μονάδες συνδέθηκαν είτε παράλληλα είτε σε σειρά (Σχήμα 30). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που επετεύχθη ήταν ίση με $4.1W/m^3$ στη συνδεσμολογία με σειρά.



Σχήμα 29: Κλιμάκωση της MKK με συστοιχία πέντε κυλινδρικών μοναδιαίων κυψελίδων. α) Σχηματικό διάγραμμα, β) φωτογραφία του πλαισίου, γ) πραγματική απεικόνιση της διάταξης



Σχήμα 30: Διαμήκης όψη των MKK, β) διατομή της MKK, γ) Σχηματικό διάγραμμα της συστοιχίας, δ) πραγματική απεικόνιση της συστοιχίας, ε) σχέδιο της συστοιχίας MKK με συνδεσμολογία σε σειρά, στ) σχέδιο της συστοιχίας MKK με παράλληλη και σε σειρά σύνδεση

5 Πειραματικό Πρωτόκολλο

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται εκτενής παρουσίαση της πειραματικής διάταξης της Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου, καθώς και των επιμέρους πειραματικών πρωτοκόλλων για κάθε μία μέτρηση. Αρχικά θα παρουσιαστεί η αρχιτεκτονική του αντιδραστήρα και η λογική πίσω από αυτή. Ακολουθεί το πρωτόκολλο προετοιμασίας των ηλεκτροδίων και της μεμβράνης, ενώ έπειτα θα παρουσιαστεί το πρωτόκολλο των οργάνων και των διαδικασιών μέτρησης των επιθυμητών παραμέτρων. Τέλος παρουσιάζεται και το πρωτόκολλο λειτουργίας της πειραματικής διάταξης, δηλαδή της λογική επιλογής των κύκλων, τις μετρούμενες παραμέτρους και τη λογική τους. Στόχος του κεφαλαίου είναι να δοθεί μια σαφή και λεπτομερή εικόνα για την διαδικασία στησίματος της πειραματικής διάταξης, τα διλήμματα και τα αδιέξοδα που αντιμετωπίστηκαν, μα και τις επιλογές που πάρθηκαν, ώστε να διαμορφωθεί και να ολοκληρωθεί επιτυχώς το πείραμα. Κάθε ένα πρωτόκολλο που επιλέχθηκε, κάθε μια επιλογή στην πορεία στησίματος, προφανώς διαφοροποιεί την ακρίβεια, για παράδειγμα των μετρήσεων, ή την οικονομική αποτελεσματικότητα που θα έχει η διάταξη. Αξίζει να σημειωθεί, και εισαγωγικά, πως, ειδικά στα υλικά και την αρχιτεκτονική της διάταξης, η παράμετρος του κόστους, έπαιξε κυρίαρχο ρόλο, με στόχο η διάταξη να είναι από οικονομικά και προσιτά υλικά.

5.2 Υλικά και Αρχιτεκτονική αντιδραστήρα

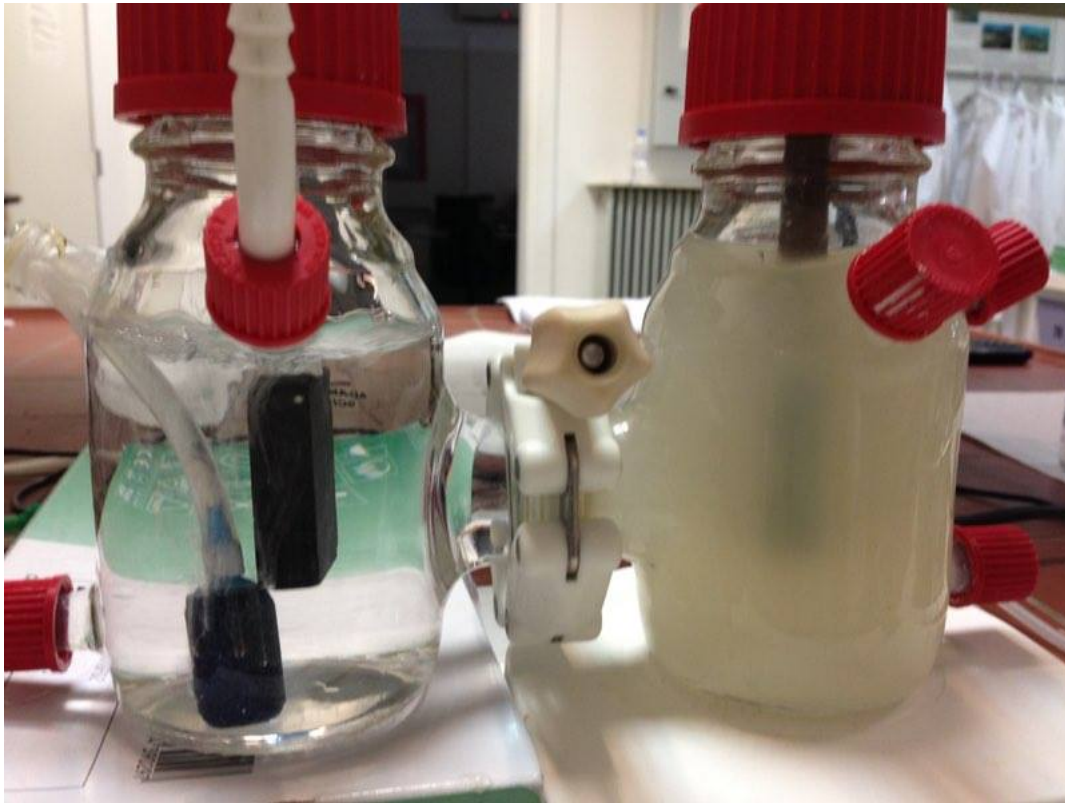
Στην πειραματική διάταξη έχει επιλεγεί ο αντιδραστήρας τύπου H, όπως μπορείτε να δείτε και στο Σχήμα 31. Μια πιά ορθή ονομασία του είναι: mediator-less MFC 2 καναλιών. Ο αντιδραστήρας τύπου H διαθέτει ένα θάλαμο καθόδου και ένα θάλαμο ανόδου με αντίστοιχα ηλεκτρόδια. Οι θάλαμοι συνδέονται εξωτερικά με ηλεκτρικό κύκλωμα, το οποίο περιλαμβάνει και μετρητή τάσης, ενώ εσωτερικά συνδέονται με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων και θετικών ιόντων. Η αναλυτική λειτουργία έχει περιγραφεί και στο κεφάλαιο 2.



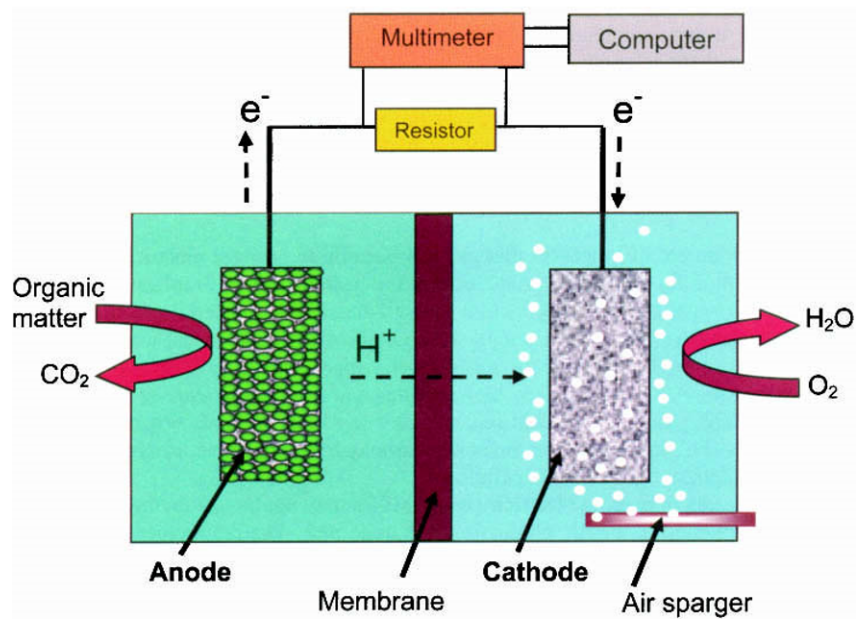
Σχήμα 31: Παρουσίαση των μερών της MKK της έρευνας

Μια Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου είναι ένας βιο-αντιδραστήρας, στον οποίο η χημική ενέργεια που είναι δεσμευμένη στα οργανικά συστατικά των υγρών αποβλήτων, μετατρέπεται σε ηλεκτρική, μέσω καταλυτικών αντιδράσεων από μικροοργανισμούς, σε αναερόβιες συνθήκες [6]. Στο σχήμα 33 φαίνεται μια αναλυτική απεικόνιση μιας Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου.

Ο θάλαμος ανόδου(anode) και ο θάλαμος καθόδου των επιμέρους μονάδων στο σχήμα 33 (cathode) διαχωρίζονται από μεμβράνη. Τα βακτήρια αναπτύσσονται στην άνοδο, οξειδώνουν την κατιονική οργανική ύλη organic matter και απελευθερώνουν ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και πρωτόνια στο διάλυμα. Στην κάθοδο εμφυσάτε οξυγόνο (Air sparger), το οποίο απαιτείται για τις αντιδράσεις ηλεκτρονίων, πρωτονίων και οξυγόνου στην κάθοδο. Το κύκλωμα ολοκληρώνεται με ένα σύρμα

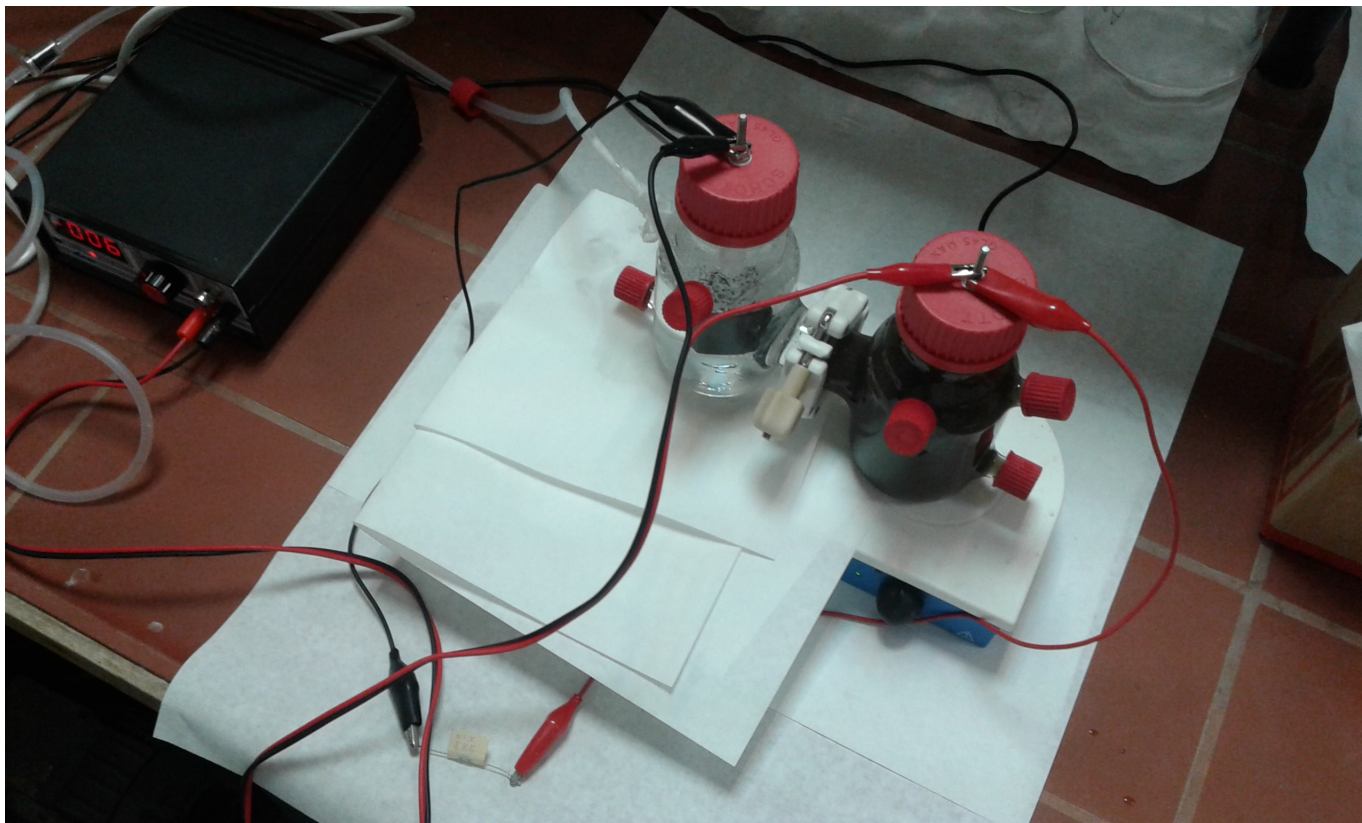


Σχήμα 32: Η MKK της έρευνας μας σε λειτουργία



Σχήμα 33: Σχηματική Παρουσίαση των βασικών μερών μιας MKK

και μια αντίσταση (resistor) και παράγει ενέργεια. Με ένα βολτόμετρο (multimeter μετράτε η τάση-δυναμικό στα άκρα της αντίστασης, ή με άλλου είδους μετρητές, το ρεύμα και άλλες παραμέτρους του κυκλώματος. Παρόμοια διάταξη επιλέχθηκε για την έρευνα μας. Η MKK τύπου H φαίνεται στα Σχήματα 32,34,35.



Σχήμα 34: Η MKK τύπου H της έρευνας μας (1)

Σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία [8], οι αντιδραστήρες τύπου H είναι ιδανικοί, ώστε να εξαχθεί συμπέρασμα, αν είναι εφικτό από μια οργανική ουσία ή από ένα υπόστρωμα, να παραχθεί ενέργεια. Αυτό γιατί οι αντιδραστήρες αυτοί έχουν υψηλή εσωτερική αντίσταση. Ταυτόχρονα, διαθέτουν ξεχωριστό θάλαμο ανόδου και καθόδου, γεγονός που καθιστά τον αντιδραστήρα ιδανικό στη μελέτη των συνθηκών σε κάθε θάλαμο, μα και στην ανάλυση του βιοφίλμ στην άνοδο, ώστε να βγει συμπέρασμα για το ποιες μικροβιακές κοινότητες αναπτύχθηκαν πάνω σε αυτό. Βασικό μειονέκτημα του αντιδραστήρα τύπου H είναι πως δεν είναι ιδανικός, ώστε να εξετάσουμε τις διαφοροποιήσεις που υπάρχουν στο βιοφίλμ (για παράδειγμα εμπλουτίζοντας την καλλιέργεια του), και τι επιδράσεις μπορεί αυτές οι διαφοροποιήσεις να έχουν στην παραγωγή ενέργειας. Αυτό γίνεται καθώς ο κύριος παράγοντας απωλειών είναι η εσωτερική αντίσταση της μεμβράνης, και άρα οι διαφοροποιήσεις στις καλλιέργειες δε μπορούν να αποτυπωθούν στις διακυμάνσεις της ηλεκτρικής ενέργειας, γιατί είναι αμελητέες σε σύγκριση με τις εσωτερικές απώλειες.

Η πειραματική μας διάταξη, σχήμα 31,34, περιλάμβανε λοιπόν δύο θαλάμους των 300 ml χωρητικότητας ο καθένας, τα οποία αντιπροσώπευαν την άνοδο και την κάθοδο. Οι δύο θάλαμοι συνδέονταν μέσω γυάλινου σωλήνα, ο οποίος αποτελούσε κομμάτι τους, μήκους 8 cm και εσωτερική διάμετρο 0,15cm. Τα ηλεκτρόδια της ανόδου είναι πλάκες γραφίτη με διαστάσεις 4·2,5·0,9cm, φτιαγμένα από *Teflon treated carbon* και συνδέονται με σύρματα τιτανίου ώστε να δημιουργηθεί το ηλεκτρικό κύκλωμα. Η συνολική επιφάνεια των ηλεκτροδίων ήταν $A = 31.70\text{cm}^2$.

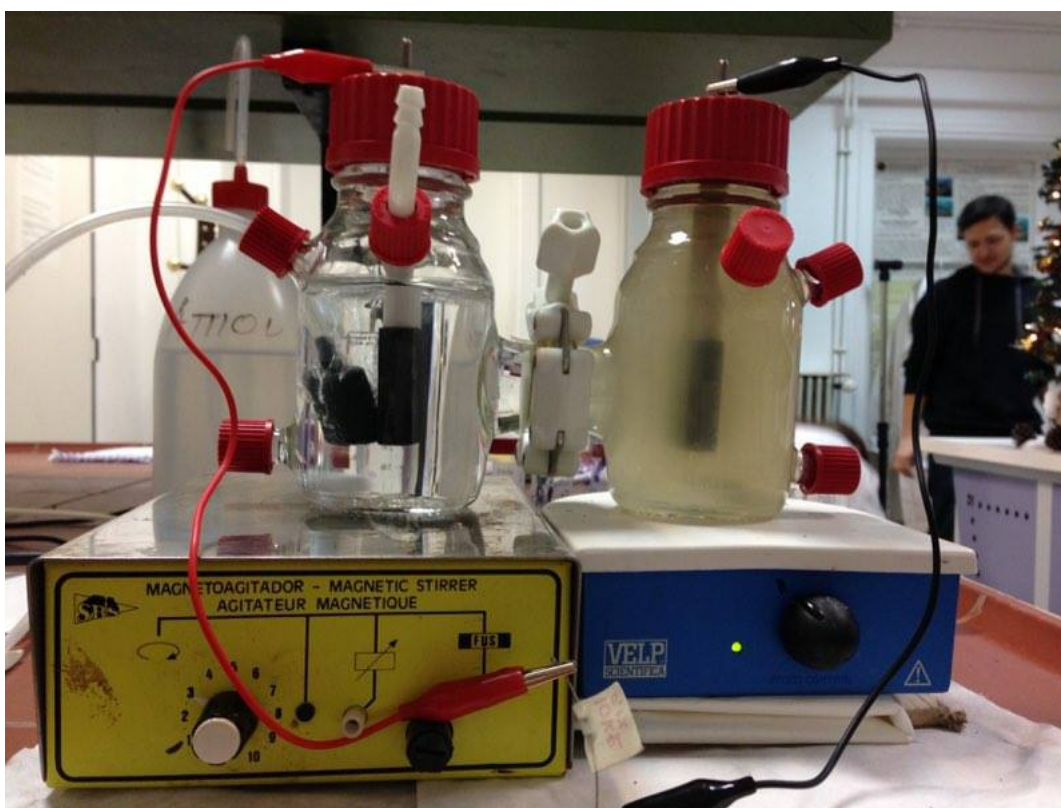
Οι ωμικές αντιστάσεις του κυκλώματος ήταν αρχικά 10kΩ και ακολούθως 100 kΩ. Τα ηλεκτρόνια είχαν μεταξύ τους απόσταση 8cm. Τα διαλύματα που περιέχουν οι δύο φιάλες, και στα οποία είναι βυθισμένα τα ηλεκτρόδια του κελιού, έρχονται σε ηλεκτρολυτική επαφή μέσω μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane - PEM) (Nafion® 117, DuPont), η οποία συγχρατείται με συνδετήρα στο μέσον του σωλήνα. Η μεμβράνη είναι μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων τύπου *Nafion*117, πάχους 0,125 mm και γεωμετρικής επιφάνειας 3,77cm².

Στην κάθοδο επιλέξαμε το οξυγόνο ως τον αποδέκτη ηλεκτρονίων, λόγω του χαμηλού κόστους, της διαθεσιμότητας, και άρα της πιο καλής αναπαράστασης της διάταξης μας σε ενδεχόμενη εφαρμογή σε πραγματικές συνθήκες. Το απαιτούμενο οξυγόνο στην κάθοδο παρεχόταν με τη διόχευση αέρα.

Τέλος την πειραματική μας διάταξη ολοκλήρωσε ένα εργαστηριακό ηλεκτρόμετρο, τύπου EM120, με ψηφιακή ένδειξη, επιλογή κλίμακα μέτρησης, διακόπτη δικτύου, καλώδια σύνδεσης και εσωτερική ασφάλεια.

Οι δύο αντιδραστήρες, που περιείχαν το ανοδικό και καθοδικό διάλυμα, είναι τοποθετημένοι πάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες, ενώ η διάταξη βρίσκεται σε περιβάλλον εργαστηρίου, θερμοκρασία περιβάλλοντος, και όχι σε εργαστηριακό ή θερμοστατικό θάλαμο. Ο αντιδραστήρας της ανόδου ήταν ερμητικά κλειστός ώστε να διατηρούνται αναερόβιες συνθήκες στην άνοδο.

Πρέπει να σημειωθεί πως, σε γενικές γραμμές, η παραγωγή ενέργειας είναι πολύ ευαίσθητη σε παραμέτρους όπως οι διαστάσεις των ηλεκτροδίων, οι διαστάσεις της μεμβράνης, η απόσταση των ηλεκτροδίων και μια σειρά άλλων κατασκευαστικών παραμέτρων. Για αυτό το λόγο αναφέρονται αναλυτικά παραπάνω, και όπως θα δούμε και στα αποτελέσματα έγινε προσπάθεια να μην υπάρχουν αλλαγές στις παραμέτρους αυτές ανάμεσα στους κύκλους, ώστε να διατηρείται η αξιοπιστία και η δυνατότητα σύγκρισης των κύκλων, με όρους αποτελεσματικότητας και παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.



Σχήμα 35: Η MKK τύπου Η της έρευνας μας (2)

5.3 Προετοιμασία MKK και διαδικασία ανάπτυξης βιοφίλμ

Πέρα από το στήσιμο του αντιδραστήρα, η διαδικασία προετοιμασίας περιλάμβανε και χημικές διεργασίες, για την ενεργοποίηση της μεμβράνης καθώς και το στάδιο της ανάπτυξης βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Θα παρουσιασθούν εδώ συνοπτικά οι δύο αυτές διαδικασίες προετοιμασίας. Πιο αναλυτικά στοιχεία, για το στάδιο της ανάπτυξης βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, υπάρχουν στο Κεφάλαιο 6 της παρουσίασης αποτελεσμάτων.

Για τη ενεργοποίηση της κατιονικής μεμβράνης πραγματοποιήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά πλύθηκε με απιονισμένο νερό και έπειτα υπέστη επεξεργασία με βύθιση σε υδατικό διάλυμα $0.1M H_2O_2$ στους $80^\circ C$ για $1 h$. Έπειτα ακολούθησε εκ νέου πλύση με απιονισμένο νερό και βύθιση σε υδατικό διάλυμα $0.1M H_2SO_4$ για μισή ώρα, πλύση με απιονισμένο νερό, και

φύλαξη σε αυτό μέχρι τη χρήση της στην πειραματική μας διάταξη. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας της μεμβράνης αυτή διπλασιάστηκε σε επιφάνεια. Σχετική εικόνα στο σχήμα 36.



Σχήμα 36: Η μεμβράνη βυθισμένη σε διάλυμα θειικού οξέος

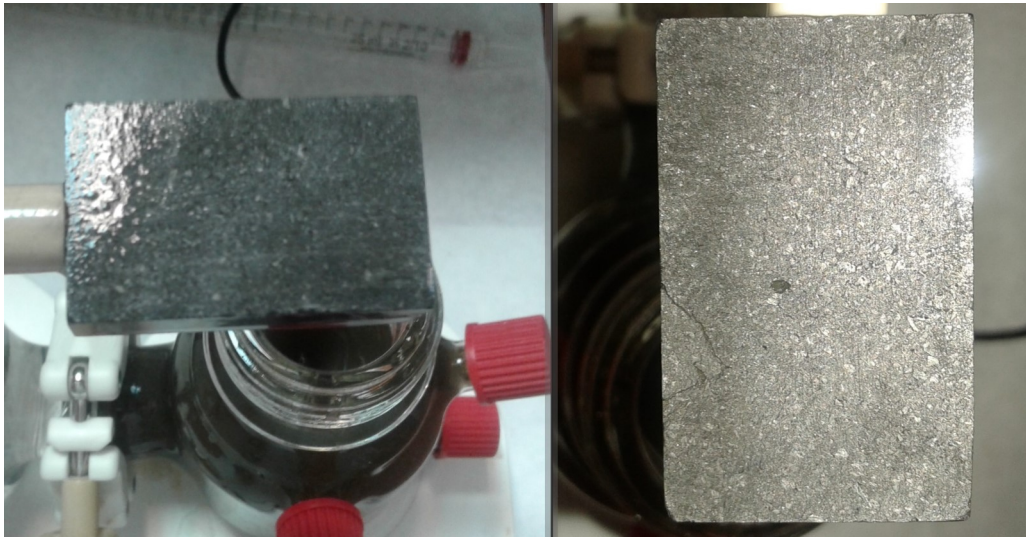
Όσον αφορά την ανάπτυξη βιοφίλμ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της ανόδου, επετεύχθη με την περιοδική προσθήκη στον αντιδραστήρα ανόδου, υποστρώματος οξικού νατρίου (συνθήκες *batchmode*). Πριν προηγηθεί η διαδικασία ανάπτυξης βιοφίλμ, το ηλεκτρόδιο της ανόδου, μα και αυτό της καθόδου, είχαν υποστεί καθαρισμό με χημικές μεθόδους και ελαφρύ ξύσιμο της επιφάνειάς του με γυαλόχαρτο, ώστε να ευνοηθεί η προσκόλληση των μικροοργανισμών.

Αναλυτικότερα, η άνοδος εμβολιαζόταν με αναερόβια ιλύς από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού της Ψυτάλλειας, ενώ περιείχε διάλυμα πρωτοβάθμιων λυμάτων από την ίδια εγκατάσταση, κατά την αρχή του κύκλου. Έτσι υπήρχαν στην άνοδο κατά κανόνα 280 ml πρωτοβάθμιων Λυμάτων και 20ml αναερόβιας ιλύος στην αρχή κάθε κύκλου. Ακολούθως κατά τη διάρκεια των κύκλων γινόταν προσθήκη φρέσκου υποστρώματος (οξικού νατρίου και θρεπτικών συστατικών), ανά τακτά χρονικά διαστήματα, και όταν κρίνονταν απαραίτητο, λόγω των χαμηλών τιμών οργανικού φορτίου. Η λογική που εφαρμόστηκε κατά τον εγκλιματισμό, ήταν να κρατηθεί σταθερή η τιμή του οργανικού φορτίου στα 1000mg/l COD. Μετά το πέρας κάθε κύκλου η άνοδος τροφοδοτούνταν εκ νέου με φρέσκα πρωτοβάθμια λύματα και με φρέσκια αναερόβια ιλύς. Η άνοδος, καθ'όλη τη διάρκεια εγκλιματισμού, ήταν υπό συνεχή ανάδευση.

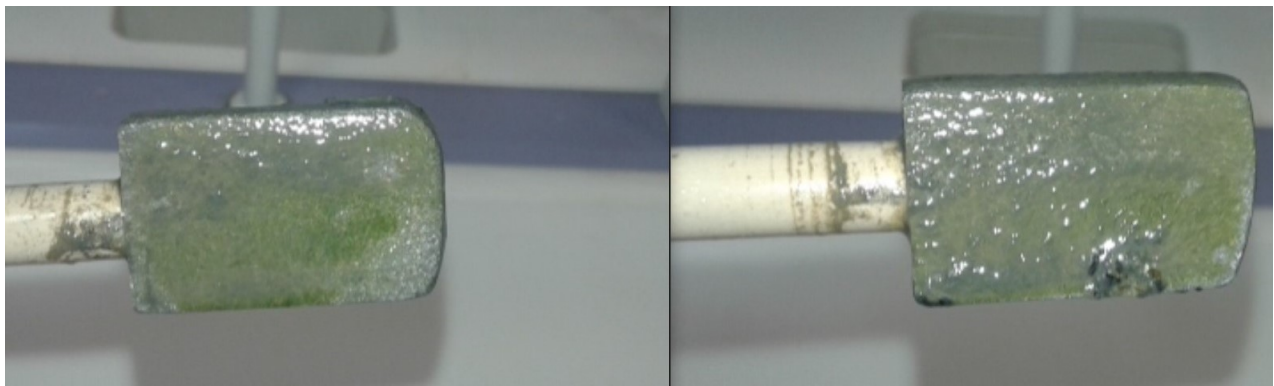
Πραγματοποιήθηκε και έλεγχος του βιοφίλμ, και των πρώτων βημάτων της διαδικασίας, αδειάζοντας εντελώς την άνοδο από λύματα, και προσθέτοντας απιονισμένο νερό και στην άνοδο και στην κάθοδο. Η καταγραφή αξιολογής τάσης ήταν δείγμα πως αναπτύσσεται βιοφίλμ, ικανό να παράγει υποτυπώδες ρεύμα, ακόμα και με απιονισμένο νερό στην άνοδο.

Στις φωτογραφίες που ακολουθούν, Σχήμα 37 και 38, φαίνεται πως το ηλεκτρόδιο απέκτησε ένα στρώμα βιοφίλμ, το οποίο φαίνεται δια γυμνού οφθαλμού με την αλλαγή χρώματος στην επιφάνεια του.

Όταν ξεκίνησαν οι κανονικοί κύκλοι της MKK με πρωτοβάθμια και ανεπεξέργαστα λύματα, παρατηρήθηκε να συγκεντρώνεται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, όλο και μεγαλύτερη ποσότητα βιοφίλμ. Χαρακτηριστικό, και στο Σχήμα 39 είναι τα μαστίγια που δημιουργήθηκαν.



Σχήμα 37: Όψεις του ηλεκτροδίου της ανόδου κατά την αρχή φάση του εγκλιματισμού



Σχήμα 38: Όψεις του ηλεκτροδίου της ανόδου σε μια ενδιάμεση φάση του εγκλιματισμού



Σχήμα 39: Όψεις του ηλεκτροδίου της ανόδου κατά τη διάρκεια λειτουργίας της ΜΚΚ. Φαίνεται το όλο και πιο πυκνό στρώμα μικροοργανισμών που δημιουργείται. Οι εικόνες πάρθηκαν την 10η, 20ή, 26η και 30ή μέρα της διαδικασίας ανάπτυξης.

5.4 Πρωτόκολλο εργαστηριακών μετρήσεων

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ο χημικός προσδιορισμός αρκετών παραμέτρων. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (*COD*), ολικό και διαλυτό. Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις *pH*, συγκέντρωσης ολικών (*TSS*) και πτητικών (*VSS*) αιωρούμενων στερεών. Οι ποσοτικοί προσδιορισμοί του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, του *pH* και της συγκέντρωσης ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών, έγιναν σε δείγματα που ελήφθησαν κατόπιν υψηλής ανάδευσης. Έγιναν επίσης περιοδικές μετρήσεις αμμωνίας, φωσφορικών και νιτρικών στον αντιδραστήρα της ανόδου. Οι συγκεντρώσεις του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (*COD*) προσδιορίζονταν στο διαλυτό μέρος των δειγμάτων που προέκυπτε μετά από διήθηση υπό κενό μέσω ηθμών ιών υάλου (*Whatman, GF/F, 47mm*).

5.4.1 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ο προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την αντίστοιχη μέθοδο, που περιγράφεται στο "*Standard Methods for the examination of water and wastewater*" (*APHA, 1975*).

Ως ολικά αιωρούμενα στερεά (*Total Suspended Solids, TSS*) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα καλώς αναμειγμένου δείγματος, διηθούνταν σε προζυγισμένο ηθμό ιών υάλου (*Whatman, GF/F, 47mm*). Μετά από διήθηση του δείγματος υπό κενό, ο ηθμός θερμαινόταν στους 105 °C για μία περίπου ώρα. Αφού επανερχόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσα σε ξηραντήρα ζυγίζόταν. Στη συνέχεια θερμαινόταν ξανά στους 105 °C και ζυγίζόταν μετά από ξήρανση. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν μέχρι το βάρος του ηθμού να σταθεροποιηθεί.

Η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών υπολογιζόταν βάσει του τύπου:

$$TSS(mg/l) = (A - B) \cdot 1000/V \quad (40)$$

Όπου A: τελικό βάρος ηθμού μετά τη θέρμανση στους 105 °C (*mg*)

B: αρχικό βάρος ηθμού πριν τη διήθηση (*mg*),

V: όγκος δείγματος που διηθείται (*ml*).

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

Η συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών υπολογιζόταν βάσει του τύπου:

$$VSS(mg/L) = (A - B) \cdot 1000/V \quad (41)$$

Όπου A: αρχικό βάρος ηθμού πριν τη θέρμανση στους 550 °C (*mg*)

B: τελικό βάρος ηθμού μετά τη θέρμανση στους 550 °C (*mg*),

V: όγκος δείγματος που διηθείται (*ml*).

5.4.2 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου *COD*

Ως χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (*Chemical Oxygen Demand, COD*) ορίζεται η ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την οξειδωση των συστατικών ενός δείγματος από ισχυρό οξειδωτικό μέσο.

Ο προσδιορισμός του βασίζεται στο γεγονός, ότι όλες οι οργανικές ενώσεις, με ελάχιστες εξαιρέσεις, μπορούν να οξειδωθούν από ισχυρά οξειδωτικά. Ως καταλληλότερο από τα οξειδωτικά θεωρείται το διχρωμικό κάλιο ($K_2Cr_2O_7$), το οποίο είναι ικανό να οξειδώνει πλήρως τις περισσότερες από τις οργανικές ενώσεις που συνήθως περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Η πλήρης οξειδωση του οργανικού υλικού ενός διαλύματος γίνεται με θέρμανση, σε ισχυρά όξινη συνθήκες, και περίσσεια διχρωμικού καλίου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες οι πτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να διαφύγουν.

Για τον προσδιορισμό του *COD* ακολουθήθηκε η εξής μέθοδος: Σε πρότυπο γυάλινο σωλήνα (*HACH*), διαμέτρου 12mm και χωρητικότητας 10ml, με πλαστικό βιδωτό πώμα (*Teflon*), μεταφέρονταν 2ml διηθημένου δείγματος. Αμέσως μετά ο σωλήνας σφραγιζόταν με το βιδωτό πώμα, αναδεύονταν, και μεταφερόταν σε ειδικό φούρνο όπου θερμαινόταν για 2h στους 150 °C. Όταν το δείγμα επανερχόταν σε θερμοκρασία δωματίου γινόταν φωτομέτρησή του στα 600 nm με πρότυπο φωτομετρητή.

5.4.3 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH γινόταν εμβαπτίζοντας το ειδικό ηλεκτρόδιο ενός φορητού πεχαμέτρου (*HACH, HQ440d multi*) στο θάλαμο της ανόδου κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η τιμή επαληθευόταν εμβαπτίζοντας ξανά το ηλεκτρόδιο σε δείγμα της τάξεως των 20ml.

5.4.4 Μέτρηση ολικού αζώτου, νιτρικού αζώτου και φωσφορικών

Η μέτρηση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου $NH_4 - N$, του νιτρικού αζώτου ($NO_3^- - N$) και των φωσφορικών ($PO_4^{3-} - P$) έγινε με χρήση *KIT test (HACH LANGE GMBH)*.

Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού ακολουθήθηκε η εξής μέθοδος: Σε πρότυπο γυάλινο σωλήνα (*HACH*) διαμέτρου 12mm και χωρητικότητας 10ml, με πλαστικό βιδωτό πώμα (*Teflon*), μεταφέρονταν 5ml διηθημένου δείγματος. Αμέσως μετά ο σωλήνας σφραγιζόταν, με το βιδωτό πώμα ανάποδα αυτή τη φορά, αναδευόταν, και φυλασσόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 15 λεπτά πριν μετρηθεί μέσω του πρότυπου φωτομετρητή.

Ανάλογη διαδικασία ακολουθήθηκε για τη μέτρηση των νιτρικών: Σε πρότυπο γυάλινο σωλήνα (*HACH*) διαμέτρου 12mm και χωρητικότητας 10ml, με πλαστικό βιδωτό πώμα (*Teflon*), μεταφέρονταν 1ml διηθημένου δείγματος και 0,2ml ειδικού διαλύματος. Αμέσως μετά ο σωλήνας σφραγιζόταν με το βιδωτό πώμα, αναδευόταν, και φυλασσόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 15 λεπτά πριν μετρηθεί μέσω του πρότυπου φωτομετρητή.

5.4.5 Υπολογισμός ρυθμών μεταβολής παραμέτρων

Πέρα από τις απόλυτες τιμές των παραμέτρων και τη μεταβολή τους, στην παρούσα διπλωματική υπολογίστηκε αναλυτικά και η σχέση μεταξύ μια σειράς μεγεθών. Προσεγγίστηκε, δηλαδή, η σχέση της μεταβολής της μάζας του οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου, της μεταβολής της τάσης συναρτήσει του χρόνου και τέλος η σχέση της μεταβολής της τάσης συναρτήσει της μάζας οργανικού φορτίου που καταναλώνεται. Προέκυψαν έτσι μια σειρά παραμέτρων-ρυθμών μεταβολής.

Για κάθε μία από τις παραπάνω τρεις σχέσεις προσεγγίστηκαν δύο ρυθμοί: Ο μέσος ρυθμός μεταβολής και ο ρυθμός μεταβολής κατά την απότομη μεταβολή της τιμής του μεγέθους. Αυτό έγινε γιατί ο μέσος ρυθμός μεταβολής δεν είναι ενδεικτική τιμή για την εξέλιξη των μεγεθών. Η γραφική απεικόνιση τους με το χρόνο δίνει μια καμπύλη, η οποία για να προσεγγιστεί με ακρίβεια, απαιτεί τον υπολογισμό του ρυθμού μεταβολής σε κάθε ένα από τους επιμέρους κλάδους με διαφορετική κλίση που εμφανίζει. Έτσι, για παράδειγμα, για την τάση υπολογίστηκε ο μέσος ρυθμός (*MidValue*) μεταβολής συναρτήσει του χρόνου, διαιρώντας τη συνολική μεταβολή της τάσης κατά την εξέλιξη της με το συνολικό χρόνο:

$$MidValue = \frac{(Max - Initial) + (Max - Final)}{TotalTime} \quad (42)$$

ενώ ταυτόχρονα υπολογίστηκε ο ρυθμός μεταβολής της τάσης κατά τις πρώτες ώρες εξέλιξης της με το χρόνο, όταν δηλαδή η τάση αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό και η καμπύλη εμφανίζει απότομη κλίση,:

$$MaxValue = \frac{Maxvalue - Initialvalue}{Timeelapsed} \quad (43)$$

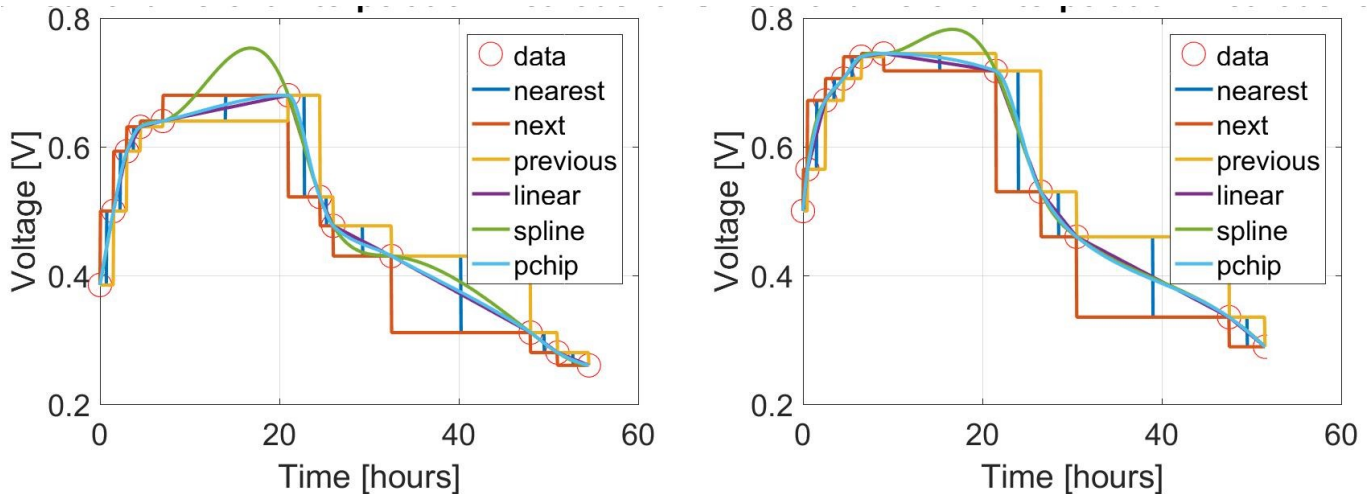
Με την ίδια λογική προσεγγίστηκαν και τα υπόλοιπα μεγέθη, για να κατανοηθεί με όσο το δυνατόν πιο ακριβή εικόνα, η συσχέτιση και η εξέλιξη των μεγεθών, ώστε να εξαχθεί ασφαλές και ακριβές συμπέρασμα. Οι ρυθμοί μεταβολής, ειδικά κατά τους απότομους κλάδους της κάθε καμπύλης, δεν υπολογίστηκαν με την απλή λογιστική διαίρεση, που αναφέρεται παραπάνω για λόγους κατανόησης, αλλά με χρήση προγράμματος μαθηματικής προσομοίωσης *Matlab*.

Συγκεκριμένα, εισήχθησαν οι τιμές των μεγεθών στο πρόγραμμα με χρήση πινάκων, και δόθηκε αρχικά ως έξοδος η γραφική παράσταση των τιμών ανά ζεύγη, δηλαδή της τάσης με το χρόνο και του οργανικού φορτίου με το χρόνο. Τα διαγράμματα αυτά κατασκευάστηκαν με μέθοδο πολυωνυμικής παρεμβολής, με τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια, ανάμεσα στα σημεία που έδιναν οι μετρήσεις, ώστε να κατασκευαστεί ενιαία καμπύλη μεταβολής του κάθε μεγέθους, και όχι απλώς ένωση των σημείων που έδιναν οι μετρήσεις με γραμμικά ή καμπύλα τμήματα. Με χρήση προγραμματικής ρουτίνας δηλαδή, προσεγγίστηκε το πολυώνυμο, του οποίου η γραφική παράσταση 'περνάει' από τα σημεία των μετρήσεων.

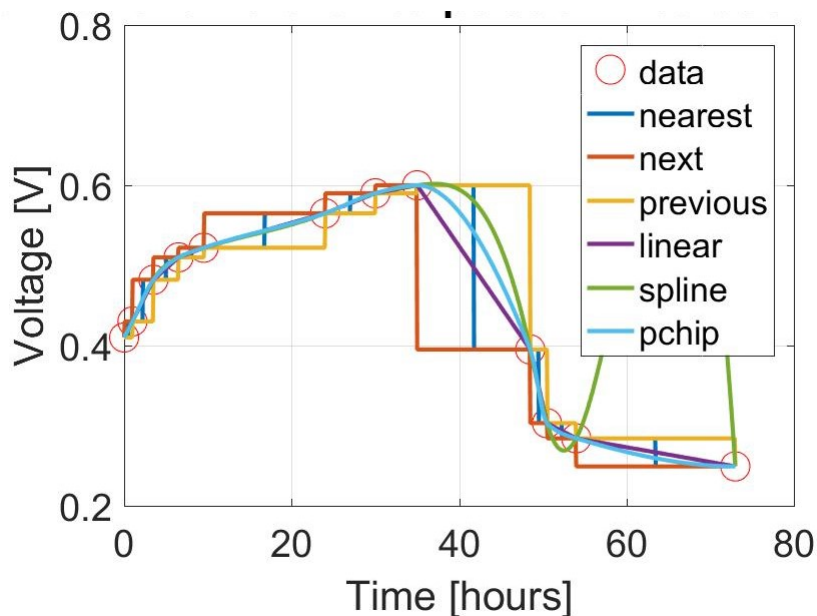
Ακολουθώντας, σε κάθε γράφημα, υπολογίστηκαν οι εφαπτόμενες της καμπύλης, μέσω της παραγώγου και των κατάλληλων εντολών, και απεικονίστηκε το γράφημα του ρυθμού σε σχέση με τη μεταβολή του χρόνου για κάθε καμπύλη. Τέλος ο

ρυθμός μεταβολής στους επιθυμητούς κλάδους υπολογίστηκε ως η μέση τιμή της παραγώγου-εφαπτομένης του συνόλου των σημείων της καμπύλης, ανάμεσα στα όρια του επιθυμητού κλάδου. Για να βρεθεί η μέση τιμή ρυθμού μεταβολής στον κλάδο ανόδου, για παράδειγμα, υπολογίστηκε το μερικό ολοκλήρωμα της συνάρτησης ως προς την παράμετρο που επιλέξαμε, ως τετμημένη, και ακολούθως διαιρέθηκε με τη συνολική μεταβολή της τετμημένης στα επιλεγμένα όρια. Αν, για παράδειγμα, ήταν το γράφημα της τάσης με το χρόνο, θα υπολογιζόταν το μερικό ολοκλήρωμα της τάσης ως προς το χρόνο στα επιθυμητά άκρα του διαστήματος ανόδου της τάσης, και ακολούθως θα διαιρούταν με τη μεταβολή της μάζας στο διάστημα αυτό. Στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων παρατίθενται τα γραφήματα που προέκυψαν και με χρήση του λογισμικού *Matlab* και με τη χρήση του λογισμικού *Excel*.

Στο σχήμα 40,41 απεικονίζονται, με διαφορετικό χρώμα οι διαφορετικές μέθοδοι παρεμβολής που χρησιμοποιήθηκαν, ώστε να προσομοιαστεί η καμπύλη που περνάει από τα σημεία που δίνουν οι μετρήσεις και στο σχήμα σημειώνονται με κόκκινους κύκλους.



Σχήμα 40: Δύο ακόμη παραδείγματα προσέγγισης διαφορετικών καμπύλων τάσης χρόνου με μια σειρά διαφορετικών μεθόδων παρεμβολής, με χρήση του λογισμικού *Matlab*



Σχήμα 41: Παράδειγμα προσέγγισης καμπύλων τάσης-χρόνου με διαφορετικές μεθόδους παρεμβολής, με χρήση του λογισμικού *Matlab*

5.4.6 Υπολογισμός ισχύος

Η ισχύς, συνήθως, εκφράζεται ως προς ένα χαρακτηριστικό της MKK (όγκος του υγρού διαλύματος της ανόδου ή του θαλάμου ανόδου, επιφάνεια ηλεκτροδίου ανόδου κ.ά.) ώστε να γίνεται δυνατή η σύγκριση της παραγωγής ισχύος μεταξύ των διαφορετικών συστημάτων. Η επιλογή του χαρακτηριστικού εξαρτάται από τη χρήση της κυψελίδας, καθώς οι MKK δε βελτιστοποιούνται πάντα ως προς την παραγωγή ισχύος [8].

Στην παρούσα μελέτη, η ισχύς υπολογίστηκε και ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου (πυκνότητα ισχύος, εξ. (44)), και ως προς τον όγκο του διαλύματος της ανόδου (ογκομετρική πυκνότητα ισχύος, εξ. (46)). Ο υπολογισμός της πυκνότητας ισχύος Π στηρίχτηκε στην εξίσωση:

$$P = \frac{I \cdot U_c}{A} \quad (44)$$

όπου I η ένταση ρεύματος στο κύκλωμα(A), U_c το δυναμικό του κελιού(V), A η γεωμετρική επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου(m^2).

Επειδή όμως ισχύει, $V = U_c = I \cdot R$, και επειδή τα μεγέθη της τάσης και του ρεύματος δεν είναι σταθερά με το χρόνο, η σχέση γίνεται:

$$P = \frac{\int_0^t U^2 dt}{A \cdot R} (Watt) \quad (45)$$

Αντίστοιχα, η ογκομετρική πυκνότητα ισχύος βασίστηκε στην εξίσωση:

$$P = \frac{I \cdot U_c}{V} (Watt) \quad (46)$$

όπου $V(m^3)$ ο υγρός όγκος της ανόδου.

Από την οποία, με βάση ξανά τα παραπάνω, προκύπτει η σχέση:

$$P = \frac{\int_0^t U^2 dt}{V \cdot R} (Watt) \quad (47)$$

Ο υπολογισμός της ισχύος, και της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου της επόμενης ενότητας, έγινε ομοίως, με χρήση λογισμικού *Matlab*. Επειδή ακριβώς η τιμή του ρεύματος, όπως και η τιμή της τάσης, μεταβάλλεται με το χρόνο, για να υπολογιστούν τα μεγέθη ενέργειας και ισχύος πρέπει να ολοκληρωθεί η σχέση των μεγεθών αυτών με το χρόνο. Εισήχθη στην ρουτίνα που κατασκευάστηκε, η τιμή της τάσης με το χρόνο, και υψώνοντας εις το τετράγωνο, πραγματοποιήθηκε η απαραίτητη πολυωνυμική παρεμβολή, ώστε να εξαχθεί το αντίστοιχο γράφημα. Ολοκληρώνοντας το γράφημα αυτό, και διαιρώντας ακολουθώς με την τιμή της αντίστασης R σε *Ohm*, εξήχθη ως αποτέλεσμα η ενέργεια που καταναλώνεται στην αντίσταση. Έπειτα, και με βάση τις σχέσεις (45), (47), υπολογίστηκαν τα απαιτούμενα μεγέθη.

5.4.7 Υπολογισμός απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου

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[8]. Το ποσό *Coulombs* που πραγματικά ανακτήθηκε από το υπόστρωμα υπολογίζεται με ολοκλήρωση της έντασης του ρεύματος (I) με το χρόνο, οπότε η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για διάρκεια (t_b) ενός κύκλου, είναι:

$$CE = \frac{M \cdot \int_0^t Idt}{F \cdot b \cdot V \cdot \Delta COD} (Coulomb) \quad (48)$$

όπου M το μοριακό βάρος του οξυγόνου (=32), F η σταθερά *Faraday* (=96,485 *C/mol*), b ο αριθμός ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται ανά μολε οξυγόνου (=4), V ο όγκος του ανοδικού διαλύματος(m^3), $\Delta COD(mg/l)$ το αρχικό μείον το τελικό *COD* του ανοδικού διαλύματος.

5.5 Λογική κύκλων και λειτουργίας

Στην πειραματική διάταξη, και μετά τη διαδικασία ανάπτυξης βιοφίλμ στο ηλεκτρόδιο, επιλέχθηκαν να εισαχθούν διαφορετικές κατηγορίες λυμάτων διαπιστώνοντας κατά πόσο έχουν ικανοποιητική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα διαφορετικά ήδη λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: πρωτοβάθμια επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα λύματα από την Εγκατάσταση επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυτάλλειας, καθώς και σκόνη από τυρόγαλο ως οργανική ουσία. Σε κάθε κύκλο χρησιμοποιήθηκαν καινούργια λύματα, με τη λογική ότι η MKK είναι κομμάτι της ΕΕΛ και άρα δέχεται τα ίδια με αυτή ποιοτικά χαρακτηριστικά των λυμάτων. Δεν πραγματοποιήθηκε κάποιου είδους επέμβαση ή διαφοροποίηση στις αρχικές τιμές των χημικών παραμέτρων των λυμάτων, ακριβώς για να προσομοιαστεί με τον καλύτερο δυνατό τρόπο, η λειτουργία της MKK ως κομμάτι της ΕΕΛ. Για κάθε κύκλο μετρήθηκαν οι αρχικές τιμές μια σειράς φυσικοχημικών παραμέτρων και πως αυτές μεταβάλλονται σε βάθος χρόνου, και κυρίως σε σχέση με την τάση που αποδίδει η διάταξη. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε σε κάθε φάση το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις pH , συγκέντρωσης ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών (TSS , VSS), νιτρικών ιόντων και αμμωνίας. Για κάθε φάση μετρήσεων καταγραφόταν και η αντίστοιχη τάση του κυκλώματος.

Για να υπολογισθεί η συνολική απόδοση της κάθε ουσίας και πως αυτή ανταποκρίνεται, αποφασίστηκε κάθε κύκλος να ολοκληρωνόταν, όταν παρατηρούνταν πτώση της τάσης σε αρκετά χαμηλά επίπεδα, η οποία συνοδευόταν από επίσης πτώση του οργανικού φορτίου COD σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Εξασφαλίστηκε πως δε θα υπάρχει άλλος περιοριστικός παράγοντας, προς την ανάπτυξη μικροοργανισμών επάνω στην άνοδο, (όπως το όξινο περιβάλλον ή η έλλειψη αμμωνίας), ώστε να προσεγγιστεί, όσο το δυνατόν καλύτερα, το σύστημα μέσω της σχέσης τάσης και οργανικού φορτίου.

Αποφασίστηκε δηλαδή, η τάση και η συμπεριφορά της σε σχέση με το χρόνο, και η πτώση του COD σε σχέση με το χρόνο, να είναι οι καθοριστικοί παράγοντες συμπεριφοράς ώστε να καθορίζεται πότε θα ολοκληρώνεται ο κύκλος. Με βάση και την ανάλυση των πρώτων κεφαλαίων για το ρόλο που μπορεί να έχει μια διάταξη MKK σε μια τυπική μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, θα μπορούσε να προσεγγισθεί η διαδικασία διαφορετικά. Για παράδειγμα, αν προσομοιαζόταν η MKK ώστε να αξιοποιείται στο πρώτο στάδιο της επεξεργασίας μιας τυπικής ΕΕΛ, θα ολοκληρωνόταν ο κύκλος όταν οι χημικές παράμετροι του συστήματος, πχ COD , έφταναν στα επιθυμητά όρια των κανονισμών για μια ΕΕΛ (125mg/l). Με τον τρόπο που τελικά επιλέχθηκε όμως, η συνολική διερεύνηση των μεταβολών των μετρούμενων παραμέτρων, μπορεί να δώσει μια πιο συνολική εικόνα για το πόσο αποδοτική μπορεί να είναι μια MKK αν ενσωματωθεί σε μια ΕΕΛ, ανταγωνιστικά με άλλες μονάδες, πού υπερτερεί και πού υστερεί, σε ποια στάδια μπορεί να ενσωματωθεί και ποιες παραμέτρους λειτουργίας πρέπει να επιλεχθούν στην ΕΕΛ ώστε να αποδίδει η MKK (π.χ. χρόνος παραμονής).

Επομένως ο κάθε κύκλος μας στόχευε στο να αποτυπώσει τις καμπύλες της τάσης και του διαλυτού COD σε σχέση με το χρόνο, ώστε να έχουμε μια συνολική αντίληψη για τη λειτουργία μιας MKK. Οι υπόλοιπες χημικές παράμετροι που προσδιορίζονταν, δρούσαν προσθετικά, ώστε να έχουμε υπόψη επιμέρους πτυχές της λειτουργίας μιας MKK (για παράδειγμα, η παράμετρος του pH χρησιμοποιήθηκε ώστε να επαληθεύσει κάποια συμπεράσματα ή για να εγείρει ερωτηματικά αναφορικά με κάποια άλλα). Σε κάθε φάση εξασφαλίστηκε το να μην υπάρχουν δευτερευόντων παράγοντες περιοριστικοί ως προς την κατανάλωση οργανικού φορτίου και άρα την παραγωγή ρεύματος. Ρυθμίστηκε, δηλαδή, τόσο η οξύτητα του περιβάλλοντος, μέσω της ρύθμισης του pH , όσο και η επάρκεια σε φωσφορικά και αμμωνία. Ακριβώς επειδή το οργανικό φορτίο και η μείωση του ήταν ο βασικός δότης ηλεκτρονίων, αυτό εξετάστηκε, διαφοροποιώντας από κύκλο σε κύκλο το οργανικό υπόστρωμα και τις αρχικές τιμές των παραμέτρων του, και αποτυπώνοντας τη συμπεριφορά του σε όρους τάσης και ηλεκτρικής ενέργειας.

Σε γενικές γραμμές, ανεξάρτητα από το οργανικό υπόστρωμα και το δότη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιήθηκε, η MKK ανταποκρινόταν με παρόμοιο τρόπο. Κάθε κύκλο προσομοίωσης θα μπορούσε να χωριστεί σε τρεις φάσεις. Κατά την πρώτη φάση παρατηρούμε απότομη αύξηση της τάσης με παράλληλη απότομη μείωση του οργανικού φορτίου. Ακολούθως παρατηρούμε να εμφανίζεται μια κράτυνση στην καμπύλη της τάσης με το χρόνο, παρατηρούμε δηλαδή η τάση να διατηρείται σχεδόν σταθερή. Το οργανικό φορτίο προφανώς συνεχίζει να μειώνεται αλλά κατά κανόνα με σαφώς πιο αργούς ρυθμούς. Τέλος, η τρίτη φάση είναι η παράλληλη μείωση της τάσης και του οργανικού φορτίου με το χρόνο, επίσης με ρυθμούς κατά κανόνα πιο αργούς από τους ρυθμούς αύξησης-μείωσης της πρώτης φάσης. Τα αίτια και τα συμπεράσματα που εξάγονται από κάθε φάση θα αναλυθούν στο Κεφάλαιο 6 της παρουσίασης των αποτελεσμάτων και στο Κεφάλαιο 7 των συμπερασμάτων. Προφανώς η διάρκεια και η ένταση της κάθε φάσης διαφέρει ανάλογα και με το είδος λυμάτων και υποστρώματος που αξιοποιήσαμε.

Έτσι σε πρώτη φάση στη διάταξη μας χρησιμοποιήθηκαν ως οργανικό υπόστρωμα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα με αρχικές τιμές ολικού COD της τάξεως των 350 mg/l και διαλυτού COD της τάξεως των 150 mg/l . Οι μετρήσεις μας πραγματοποιήθηκαν σε πρώτη φάση ανά μία με μιάμιση ώρα (κάποιες φορές και πιο ταχτικά) ώστε να προσεγγισθεί η πρώτη φάση ανταπόκρισης του συστήματος, η απότομη δηλαδή άνοδο της τάσης με την παράλληλη απότομη μείωση του οργανικού φορτίου.

3 είδη τυρογάλου	mgCOD/L	eq/L	mg whey/L	gr whey/100 mL
Άβραστο	89577,86	11,20	78854	7,9
Βρασμένο	68269	8,53	60096	6,0

	mgCOD/mg whey	eq/gr whey
Τυρόγαλο σκόνη	1,136	0,14

Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά ειδών τυρογάλου

Ακολούθως παρατηρήθηκε πως η τάση διατηρούνταν σχετικά σταθερή για ένα εύλογο χρονικό διάστημα, από μερικές ώρες έως και μία μέρα, και επομένως αραιώσαμε τις μετρήσεις μας. Με την ίδια συχνότητα μετρήσεων προσεγγίστηκε και η τελευταία φάση του συστήματος σε κάθε κύκλο. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 6 επαναλήψεις για την επεξεργασία πρωτοβάθμιων αστικών λυμάτων με σύστημα MKK.

Ακολούθως χρησιμοποιήθηκαν ανεπεξέργαστα λύματα. Οι μετρήσεις μας εδώ κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα με τους κύκλους των πρωτοβάθμιων επεξεργασμένων Λυμάτων. Ανά μία-μιάμιση ώρα κατά τη διάρκεια της πρώτης φάσης και πιο αραιά έπειτα. Οι αρχικές τιμές ολικού *COD* ήταν σαφώς αυξημένες, της τάξης του 500-600 *mg/l* και προφανώς αυτό οδήγησε σε μια λίγο μεγαλύτερη διάρκεια των φάσεων. Οι τιμές του διαλυτού *COD* δε διέφεραν πολύ. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 επαναλήψεις για την επεξεργασία πρωτοβάθμιων αστικών λυμάτων με σύστημα MKK. Αξίζει να σημειωθεί, συγκεντρωτικά για τα λύματα, πως δεν απαιτήθηκε ρύθμιση των δευτερευόντων παραμέτρων, για παράδειγμα οξύτητας και συγκέντρωσης αμμωνίας, καθώς δεν εξελίχθηκαν σε περιοριστικούς παράγοντες.

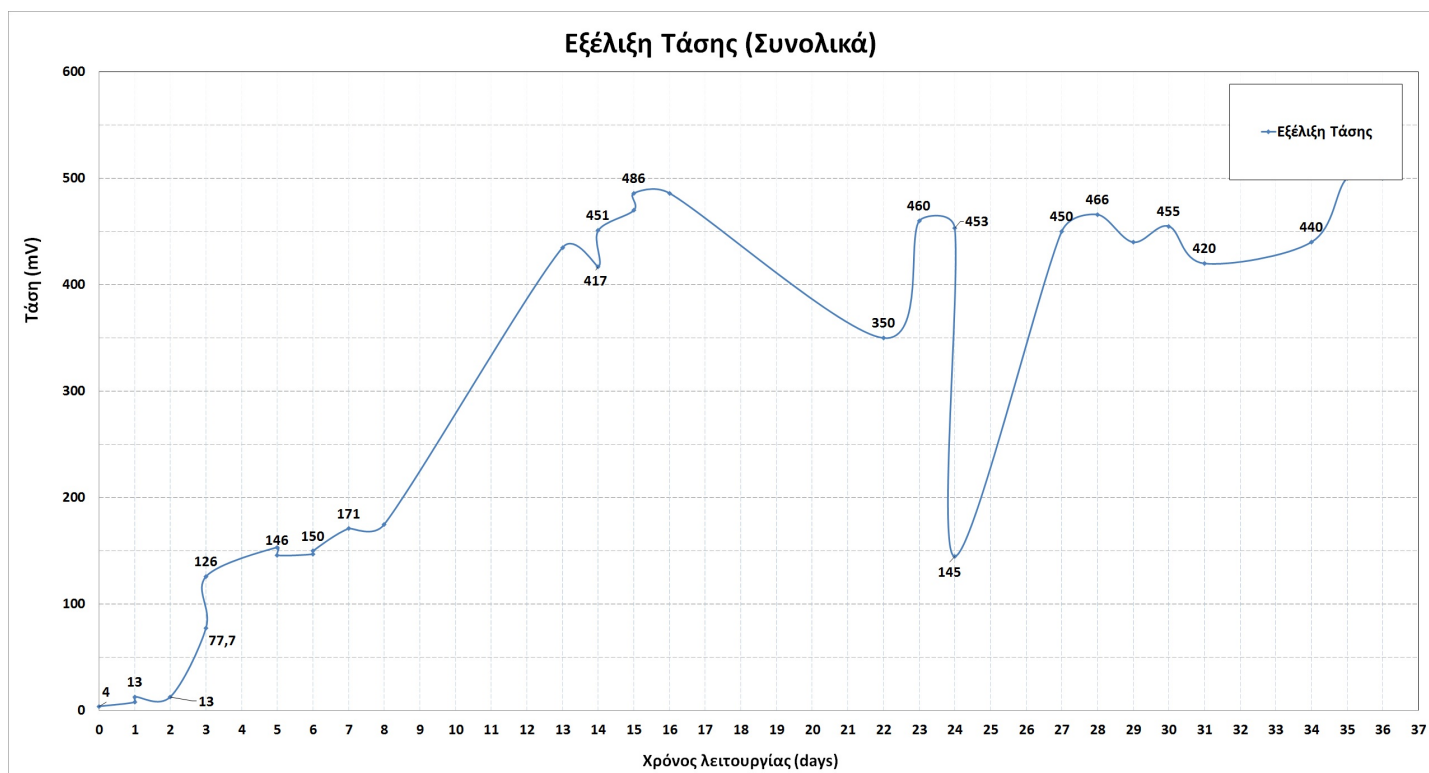
Τέλος χρησιμοποιήθηκε τυρόγαλα σε σκόνη. Το υπόλειμμα από την παρασκευή φέτας είναι το άβραστο τυρόγαλο. Ακολούθως, το άβραστο τυρόγαλο συχνά χρησιμοποιείται για την παρασκευή ανθότυρου, και το υπόλειμμα αυτού είναι το βρασμένο τυρόγαλο. Στο Σχήμα 15 μπορούμε να δούμε αναλυτικά τις παραμέτρους για κάθε ένα από τα είδη τυρογάλου.

Επιλέχθηκε να προσομοιαστεί το πιο συχνό απόβλητο αυτής της μορφής, που είναι το βρασμένο τυρόγαλο. Έτσι εισήχθησαν 6 *gr* σκόνης ανά 100 *mL* απιονισμένου νερού. Μετά την παρασκευή συντηρούσαμε το διάλυμα μας στους 4 °C για περίπου 3 εβδομάδες, πριν παρασκευάσουμε καινούργιο. Εδώ οι αρχικές τιμές ολικού *COD* ήταν της τάξεων των 60000 *mg/l*. Η προσέγγιση αρχικά ήταν να ακολουθηθεί η ίδια συχνότητα μετρήσεων με τους κύκλους των λυμάτων, όμως η διαφορετική φύση του οργανικού φορτίου και η πιο δύσκολη κατανάλωση του, οδήγησε στο να επιλεχθούν πιο αραιές μετρήσεις. Έτσι, μετρήσεις πάρθηκαν κάθε 24 περίπου ώρες καθ'όλη σχεδόν τη διάρκεια του κύκλου μας, καθώς και οι τρεις φάσεις εμφάνιζαν διάρκεια, με κάθε κύκλο να εκτείνεται 25-30 μέρες. Στις 3 επαναλήψεις που πραγματοποιήθηκαν, χρειάστηκε να διαφοροποιηθούν οι αρχικές τιμές, ώστε να εξασφαλιστεί η επάρκεια των δευτερευόντων παραγόντων. Προστέθηκαν δηλαδή, εξ αρχής, περίσσεια αμμωνίας και φωσφορικών ιόντων, μέσω των κατάλληλων χημικών ενώσεων. Ταυτόχρονα, σε κάθε μέτρηση, ρυθμίστηκε το *pH* ώστε να ελέγχεται η οξύτητα του περιβάλλοντος.

6 Αποτελέσματα της λειτουργίας ΜΚΚ δύο θαλάμων

6.1 Διαδικασία ανάπτυξης βιοφιλμ στο ηλεκτρόδιο

Για να επιτευχθεί η διαδικασία ανάπτυξης στο ηλεκτρόδιο της ανόδου ηλεκτροχημικά ενεργών, χρησιμοποιήθηκαν πρωτοβάθμια λύματα και οξικό νάτριο ως πηγή ενέργειας και 20ml αναερόβιας λάσπης για εμπλουτισμό. Ο κάθε κύκλος της διαδικασίας ανάπτυξης εκκινούσε με 280ml πρωτοβάθμιας Λυμάτων και 20ml αναερόβιας λάσπης. Στο σχήμα 42 απεικονίζεται η συνολική εξέλιξη της τάσης κατά τη διαδικασία, ενώ στο σχήμα 43 απεικονίζεται η εξέλιξη του οργανικού φορτίου κατά την ίδια περίοδο. Εκτελέστηκαν συνολικά 3 επαναλήψεις. Κατά τον πρώτο κύκλο η τάση αντίστασης του κυκλώματος ήταν 100kΩ ενώ έπειτα την αντικαταστήσαμε με 10kΩ. Μετά την ολοκλήρωση των δύο πρώτων κύκλων, πραγματοποιήθηκε έλεγχος του βιοφιλμ, αδειάζοντας την άνοδο, και γεμίζοντας την με απιονισμένο νερό όπως την κάθοδο. Η καταγραφή τάσης ίσης με 20mV αποτέλεσε ένδειξη πως το βιοφιλμ έχει αναπτυχθεί.



Σχήμα 42: Εξέλιξη της Τάσης κατά την περίοδο εγκλιματισμού

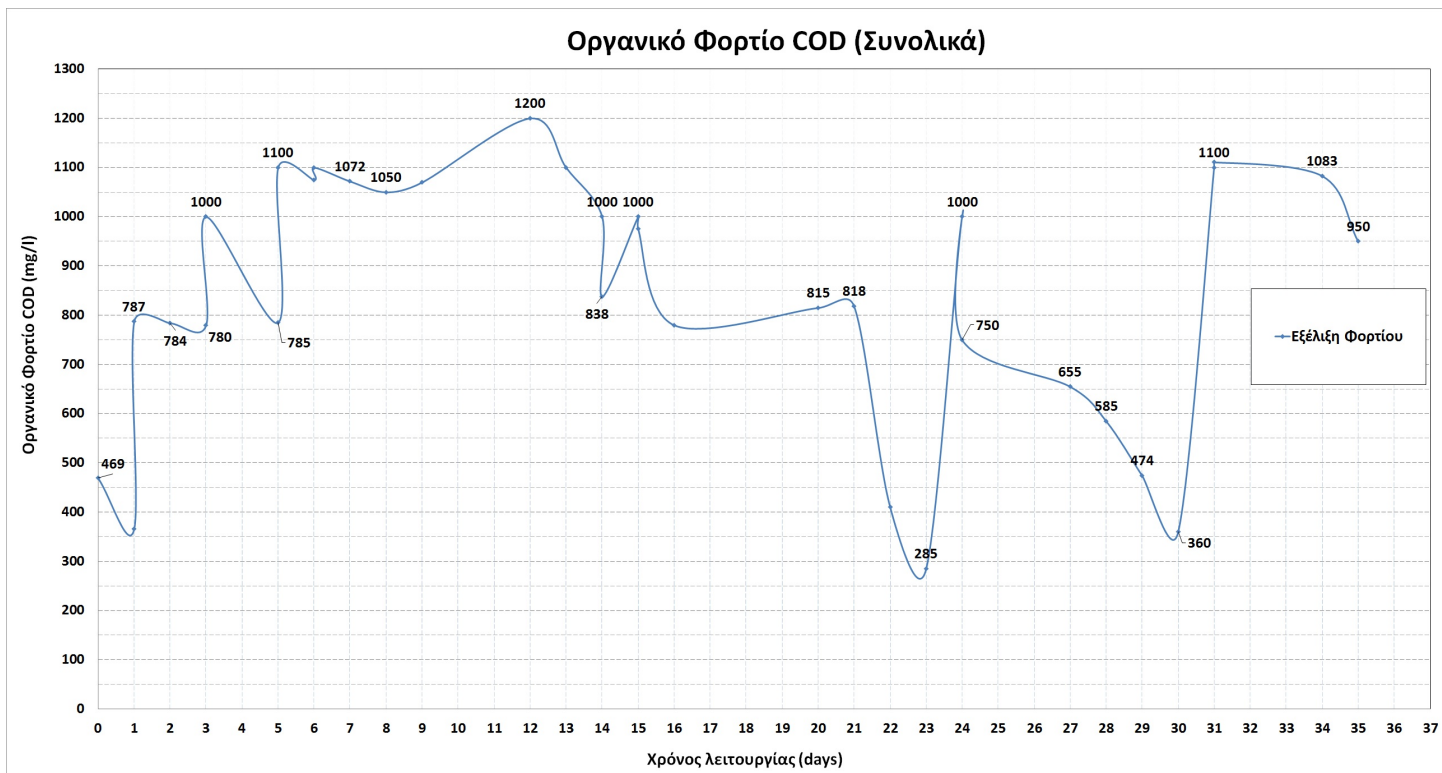
Τα αρχικά χαρακτηριστικά της αναερόβιας λάσπης που χρησιμοποιήθηκε, φαίνονται στον Πίνακα 6.1, ενώ τα χαρακτηριστικά των πρωτοβάθμια επεξεργασμένων Λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή ενέργειας Στον Πίνακα 6.1.

Παράμετρος	Τιμή
TSS(mg/l)	38400
VSS(mg/l)	22300
pH	7,08
COD _s (mg/l)	6270

Πίνακας 16: Αρχικά Χαρακτηριστικά Λάσπης

Παράμετρος	Τιμή
TSS(mg/l)	520
VSS(mg/l)	440
pH	7,62
COD _s (mg/l)	97,50

Πίνακας 17: Αρχικά Χαρακτηριστικά πρωτοβάθμια επεξεργασμένων Λυμάτων



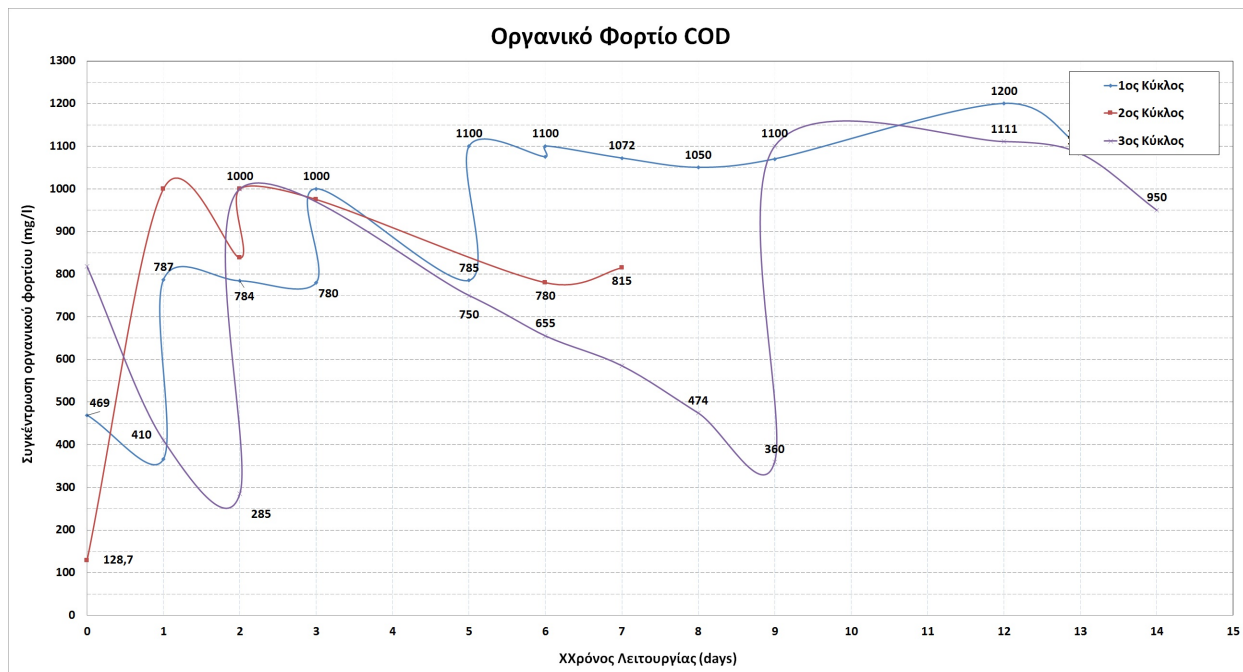
Σχήμα 43: Εξέλιξη της συγκέντρωσης οργανικού φορτίου κατά την περίοδο εγκλιματισμού

Μόλις το οργανικό φορτίο έπεφτε κάτω από την τιμή των 1000 mg/l αναπληρώναμε με οξικό νάτριο ως πηγή ενέργειας ώστε πάντα η τιμή του COD να κυμαίνεται μεταξύ $1-1,1 \text{ gCOD/l}$. Οι κατακόρυφες αυξήσεις στο διάγραμμα 43 απεικονίζουν αυτή την προσθήκη οξικού ως πηγή ενέργειας. Κατα μέσο όρο απαιτούνταν προσθήκη 10 ml κάθε 3-4 μέρες ώστε να διατηρηθεί το οργανικό φορτίο στα επιθυμητά επίπεδα. Τη λογική αυτή την εφαρμόσαμε στους πρώτους 2 κύκλους ώστε να αναπτυχθεί πιο γρήγορα το βιοφίλμ, αναπληρώναμε δηλαδή ανα ταχτά χρονικά διαστήματα, μην αφήνοντας το φορτίο να πέσει. Αναλυτικά η εξέλιξη του οργανικού φορτίου ανα κύκλο εγκλιματισμού φαίνεται και στο Σχήμα 44.

Σε αντίθεση, στον τρίτο κύκλο, όπου το βιοφίλμ είχε ήδη καταγράψει μια ικανοποιητική ανάπτυξη, επιτρέπαμε στο οργανικό φορτίο να πέσει και σε πιο χαμηλές τιμές και μετά να αναπληρώσουμε (Σχήμα 44). Έτσι στον τρίτο κύκλο ο ρυθμός ήταν περίπου 20 ml οξικού νατρίου ανα 5 ημέρες. Κατα τη διάρκεια των κύκλων η θερμοκρασία της ανόδου και της καθόδου συμβάδιζαν με την ατμοσφαιρική με μια μικρή σταθερή απόκλιση. Κυμαινόταν δε μεταξύ $23-27 \text{ }^\circ\text{C}$.

Πιο συγκεκριμένα, για το γράφημα 44, όπου απεικονίζεται η εξέλιξη του COD ανα κύκλο. Στον πρώτο κύκλο, και μετά τις πρώτες 4 μέρες καταγράφηκε σημαντική τάση και εφαρμόστηκε η λογική του σταθερού οργανικού φορτίου, παρατηρείται η σχεδόν οριζόντια κλίση της γραμμής εξέλιξης του οργανικού φορτίου, με τιμή περίπου $1,1 \text{ g/l}$. Επίσης, οι κατακόρυφες γραμμές κατά την εξέλιξη της τάσης, για παράδειγμα την πέμπτη ημέρα του πρώτου κύκλου, απεικονίζουν την προσθήκη διαλύματος οξικού νατρίου ως πηγή ενέργειας. Το ίδιο παρατηρείται και κατά την τρίτη μέρα του πρώτου κύκλου, ή την δεύτερη μέρα του τρίτου κύκλου. Στους πρώτους δύο κύκλους παρατηρείται πως οι κατακόρυφες γραμμές είναι συχνές και επαναλαμβάνονται, ενώ στον τρίτο κύκλο, που επιδιώχθηκε να λειτουργήσει η διάταξη χωρίς παρέμβαση, τόσο στο οργανικό φορτίο σημειώνεται η σταθερή πτώση του COD , με παρέμβαση μόνο στη δεύτερη και την ένατη μέρα.

Στο σχήμα 43 απεικονίζονται σε συνέχεια οι 3 επαναλήψεις της διαδικασίας ανάπτυξης βιοφίλμ και η εξέλιξη του οργανικού φορτίου κατά τη διάρκεια τους. Ομοίως και εδώ, οι κατακόρυφες γραμμές και μεταβολές, οφείλονται στην προσθήκη οξικού νατρίου ως πηγή ενέργειας. Παρατηρείται, και εδώ, η σχεδόν σταθερή τιμή της καμπύλης τις πρώτες 15 ημέρες, και ακολούθως η αλλαγή της λογικής, που απεικονίζεται από την εικοστή τέταρτη έως την τριακοστή δεύτερη μέρα για παράδειγμα. Το οργανικό φορτίο πέφτει, η τάση εξελίσσεται χωρίς να υπάρχει παρέμβαση με τροφή-πηγή ενέργειας, μέχρις ότου το COD φτάσει σε χαμηλό-οριακό σημείο.



Σχήμα 44: Εξέλιξη οργανικού φορτίου ανα κύκλο εγχλιματισμού

Ακολουθώντας, στο γράφημα 45 απεικονίζεται η εξέλιξη της τάσης ανά κύκλο. Χαρακτηριστική είναι η διαφορά των τιμών τάσης μεταξύ του πρώτου και των υπολοίπων κύκλων. Οι μικρές τιμές, κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου, οφείλονται αφενός στο χρόνο που χρειάστηκε το βιοφίλμ για να αναπτυχθεί, και αφετέρου στην αλλαγή της αντίστασης του κυκλώματος, που έδωσε υψηλότερες τιμές τάσης μετά το πέρας του πρώτου κύκλου. Η αλλαγή αντίστασης, ενεργειακά, δε διαφοροποιεί το ισοζύγιο, μιας και αλλάζει και η τάση, πραγματοποιήθηκε όμως ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη δυνατότητα εποπτείας στις αλλαγές της τάσης.

Η κατακόρυφη πτώση της τάσης, τη δεύτερη μέρα του τρίτου κύκλου, οφείλεται στο εκ νέου ξύσιμο του ηλεκτροδίου, δηλαδή των επιφανειών του στις οποίες δεν είχε αναπτυχθεί ορατό βιοφίλμ, μα κυρίως οφείλεται στην απομάκρυνση του λεπτού στρώματος βιοφίλμ που είχε αναπτυχθεί πάνω στο κυλινδρικό στήριγμα του ηλεκτροδίου. Για λόγους ακρίβειας των αποτελεσμάτων πρέπει το βιοφίλμ να αναπτύσσεται στην επιφάνεια αναφοράς, δηλαδή την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου. Με αυτή τη λογική απομακρύνθηκε το βιοφίλμ από το κυλινδρικό στήριγμα και τις επόμενες μέρες ώστε να μην επηρεαστούν οι μετρήσεις.

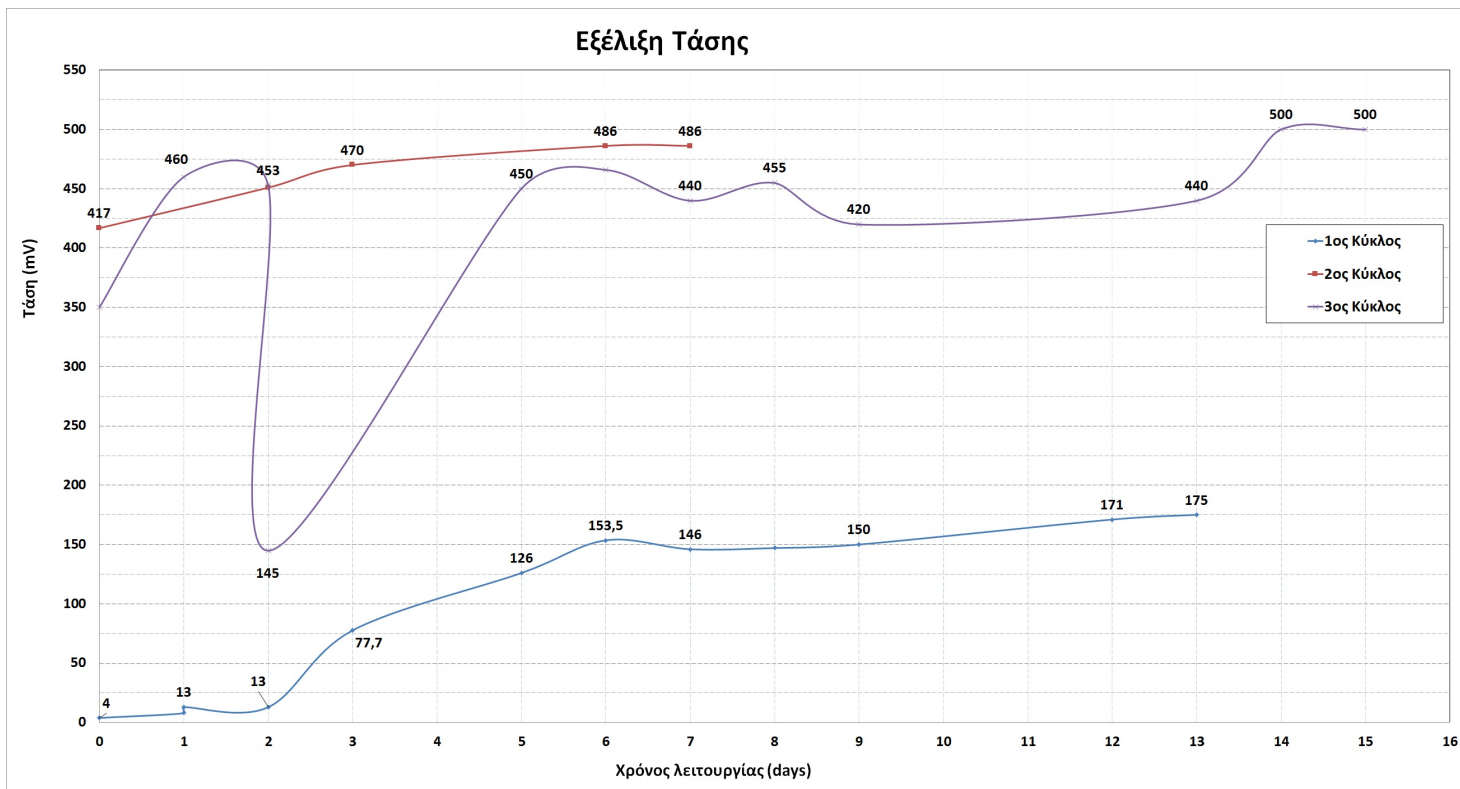
Παράμετρος	Τιμή
TSS(mg/l)	2100
VSS(mg/l)	1300
pH	7,52
COD _s (mg/l)	1100

Παράμετρος	Τιμή
TSS(mg/l)	2200
VSS(mg/l)	1800
pH	7,72
COD _s (mg/l)	815

Πίνακας 18: Τελικά Χαρακτηριστικά Πρώτου και Δευτέρου κύκλου διαδικασίας ανάπτυξης βιοφίλμ

Πίνακας 19: Τελικά Χαρακτηριστικά Τρίτου κύκλου διαδικασίας ανάπτυξης βιοφίλμ

Παράμετρος	Τιμή
TSS(mg/l)	1900
VSS(mg/l)	1300
pH	7,68
COD _s (mg/l)	285



Σχήμα 45: Εξέλιξη της τάσης με το χρόνο ανά κύκλο διαδικασίας ανάπτυξης βιοφίλμ

Πέρα από αυτή την κατακόρυφη πτώση παρατηρείται μια μεγάλη τιμή κλίσης της καμπύλης, ένα μεγάλο ρυθμό αύξησης της τάσης δηλαδή, κατά τις πρώτες μέρες του πρώτου κύκλου. Έπειτα, ο ρυθμός αυτός μειώνεται, και κατά την υπόλοιπη διάρκεια του πρώτου και κατά τον δεύτερο κύκλο. Αυτό φαίνεται και από το σχήμα 42. Στο σχήμα 42 φαίνεται πως, εκτός από τις μεταβολές κατά την όγδοη μέρα, όπου οφείλονται στην αλλαγή της αντίστασης, κατά την εικοστή δεύτερη μέρα, που οφείλονται στην αλλαγή κύκλου, και κατά την εικοστή τέταρτη μέρα, που οφείλονται στον καθαρισμό του κυλινδρικού στηρίγματος, η πιο απότομη κλίση, και άρα ο μεγαλύτερος ρυθμός ανάπτυξης τάσης, είναι κατά τις πρώτες μέρες της διαδικασίας ανάπτυξης. Να σημειωθεί πως η τάση επηρεάζεται από μια σειρά παραγόντων, και δεν είναι δυνατό να διακριθεί, με ασφαλή και σίγουρο τρόπο, τότε συμβαίνει ο μεγαλύτερος ρυθμός ανάπτυξης βιοφίλμ.

Τέλος, μετρήθηκαν και μια σειρά άλλοι παράμετροι. Συγκεκριμένα, όσον αφορά την εξέλιξη του pH κατά τη διάρκεια των κύκλων, παρατηρήθηκε μικρή μείωση στις τιμές του pH , παράλληλη με την κατανάλωση του οργανικού φορτίου, μα εξαιτίας της συχνής προσθήκης οξικού δε μπορεί να καταγραφεί κάποια σχέση-κανόνας. Οι τιμές του pH κυμαίνονταν, παρά τις μικρές διαφοροποιήσεις, μεταξύ 7,40-7,80, και διαμόρφωναν περιβάλλον ευνοϊκό για τους μικροοργανισμούς και τη λειτουργία τους. Οι τιμές της συγκέντρωσης των ολικών, και των πτητικών στερεών, μειώνονταν, παράλληλα με τη μείωση του οργανικού φορτίου, και μειώθηκαν συνολικά σχεδόν στη μισή τιμή τους σε σχέση με την αρχική συγκέντρωσή τους. Οι τελικές τιμές κάθε κύκλου φαίνονται αναλυτικά στους Πίνακες 18,19.

6.2 Αποτελέσματα κύκλων με Πρωτοβάθμια Επεξεργασμένα λύματα

Στους πρώτους κύκλους λειτουργίας της Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα στην άνοδο. Έτρεξαν συνολικά 6 κύκλοι, ανανεώνοντας κάθε φορά το υλικό της ανόδου με φρέσκα λύματα. Σε κάθε κύκλο πάρθηκαν μετρήσεις οργανικού φορτίου και τάσης, με στόχο να εξαχθεί η καμπύλη μεταβολής της τάσης και του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο.

Οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης της τάσης συναρτήσει του χρόνου αποτελούνται από έναν πρώτο απότομο κλάδο αύξησης, έπειτα από ένα κλάδο σταθεροποίησης της τάσης και τέλος από ένα κλάδο πιο ήπιας μείωσης της. Αντίστοιχα οι καμπύλες του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο αποτελούνται από έναν κλάδο απότομης μείωσης και έπειτα από έναν κλάδο πιο ήπιας μεταβολής συναρτήσει του χρόνου.

Για κάθε κύκλο υπολογίστηκαν οι δύο βασικές τιμές. Ο βαθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και η ενέργεια (συνολική και ανά μονάδα οργανικού φορτίου). Οι δύο αυτές παράμετροι είναι και οι πιο ενδεικτικές, για τη συμπεριφορά, την απόδοση και την αποτελεσματικότητα, των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμων, ως κομμάτι μιας Εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Η πρώτη παράμετρος δείχνει πόσο αποτελεσματική είναι η διάταξη σχετικά με την επεξεργασία των λυμάτων, που είναι και ο βασικός της σκοπός, και από αυτή μπορούμε να εξαγάγουμε συμπέρασμα για τον πιθανό υδραυλικό χρόνο παραμονής των Λυμάτων σε μια Μικροβιακή Κυψέλη, αν αυτή υιοθετηθεί ως βαθμίδα επεξεργασίας. Η δεύτερη παράμετρος δείχνει πόση ενέργεια μπορεί να παράγει, παράλληλα με τη διαδικασία επεξεργασίας, και άρα πόσο αποτελεσματική, και ενεργειακά αυτόνομη γίνεται η μονάδα μας.

Έτσι, για κάθε κύκλο, μέσω μια σειρά υπολογισμών, βρέθηκε ο βαθμός απομάκρυνσης του κύκλου και η ενέργεια που καταναλώνεται στην αντίσταση του συστήματος. Προσδιορίσαμε, επίσης, τους ρυθμούς κατανάλωσης και μεταβολής της τάσης, του οργανικού φορτίου καθώς και το ρυθμό παραγωγής ενέργειας.

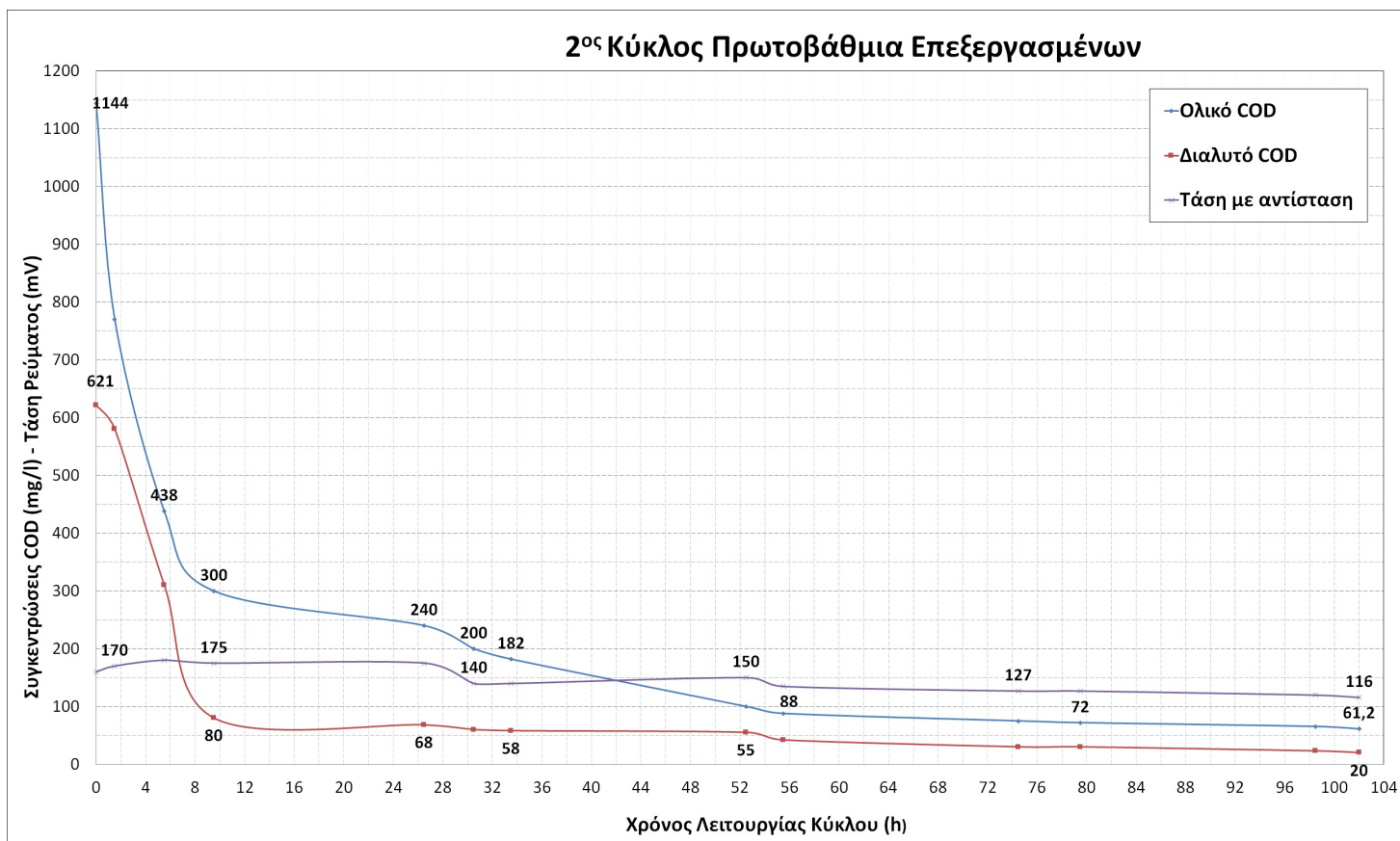
Ο πρώτος κύκλος δεν καταγράφεται στα αποτελέσματα καθώς δεν υπολογίστηκε ορθά η απόκριση του συστήματος, και δεν επετεύχθη ικανοποιητικός αριθμός μετρήσεων σε τακτά χρονικά διαστήματα, ώστε να προσεγγιστούν οι καμπύλες εξέλιξης της τάσης και του φορτίου. Στους υπόλοιπους κύκλους πάρθηκαν τακτικά μετρήσεις, σε διαστήματα ανά 2-3 ώρες περίπου την πρώτη μέρα, και έπειτα, αφού η τάση έπιανε την μέγιστη τιμή της, και εμφανίζε τάση σταθεροποίησης, αραιώναν οι μετρήσεις μας. Οι κύκλοι διήρκεσαν κατά μέσο όρο 4 μέρες. Αλλαγή κύκλου πραγματοποιούνταν όταν η τάση έπεφτε σε χαμηλά επίπεδα, δηλαδή κάτω από 150mV ή όταν το διαλυτό οργανικό φορτίο μειωνόταν σημαντικά.

6.2.1 Δεύτερος κύκλος

Στο δεύτερο κύκλο, όπως φαίνεται και στο γράφημα 46, παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο. Η μορφή δηλαδή στο σχήμα 46. Η αναμενόμενη διακύμανση των παραμέτρων, που αποτελείται από έναν απότομο κλάδο μείωσης τις πρώτες 10 ώρες, και έναν πιο ήπιο κλάδο μείωσης μετά, επαναλαμβάνεται ποιοτικά σε κάθε κύκλο.

Ανάλογη διακύμανση παρατηρήθηκε και για την καμπύλη της τάσης με το χρόνο. Ένας απότομο κλάδο αύξησης κατά τις πρώτες 10 ώρες, να ακολουθείται από έναν σταθερό κλάδο, και ακολούθως να σημειώνεται απότομη μείωση της τάσης. Η εξέλιξη της τάσης, σε αυτόν τον κύκλο, δεν κατέγραψε σημαντικές διακυμάνσεις, όπως φαίνεται και στο σχήμα, κυρίως λόγω εγκλιματισμού του ηλεκτροδίου στα πρωτοβάθμια λύματα. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν, και υπολογίστηκαν, φαίνονται στον Πίνακα 20, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 102 ώρες (περίπου 4 ημέρες) και συνολικά καταγράφηκαν, με βάση τις παραπάνω τιμές μεταβολή όλων των χημικών παραμέτρων.

Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 20 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων, και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Ο βαθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου για τον Δεύτερο κύκλο ήταν αρκετά υψηλός, ενώ και οι βαθμοί απομάκρυνσης των στερεών ήταν σε ικανοποιητικά επίπεδα. Επιπρόσθετα, ο χρόνος που χρειάστηκε το σύστημα, ώστε να μειώσει τη συγκέντρωση του ολικού *COD* κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC (*COD* = 125mg/l) μετρήθηκε στις 52,50 ώρες (περίπου 2 ημέρες). Στο σχήμα 47 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού *COD* συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Από το γράφημα παρατηρείται ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού *COD* είναι αρκετά υψηλός και επιτυγχάνεται σχετικά γρήγορα στη διάρκεια του κύκλου, στις πρώτες δέκα ώρες. Η περίοδος ταυτίζεται με την περίοδο που η κλίση στα διαγράμματα Τάσης-Χρόνου και Οργανικού Φορτίου-Χρόνου είναι απότομη. Υπάρχει δηλαδή μια



Σχήμα 46: Δεύτερος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων

Πίνακας 20: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων

Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά(mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
COD_t (mg/l)	1144	61,20	94,6
COD_a (mg/l)	621	20	96,78
TSS (mg/l)	400	150	70
VSS (mg/l)	350	120	40
$NH_4 - N$	80,2	19,8	10
$PO_4 - P$	2	1,79	75
pH	7,207	7,094	1,6

αντιστοιχία, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 10 ώρες και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης.

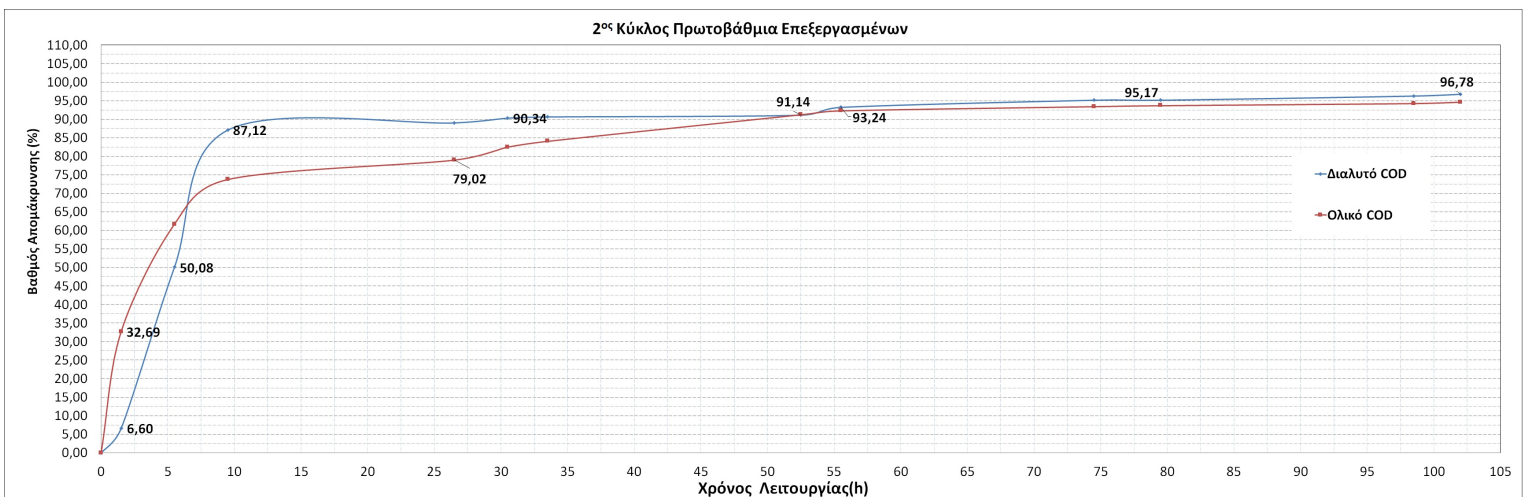
Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 66 παρουσιάζονται και συγκριτικά οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για κάθε κύκλο ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%. Οι στάθμες αυτές χρησιμοποιούνται ενδεικτικά, ώστε να επιτευχθεί μια λεπτομερή και ολοκληρωμένη εικόνα, για την επεξεργασία των λυμάτων σε σχέση με το χρόνο για κάθε κύκλο. Για το Δεύτερο κύκλο, οι σχετικές τιμές για το ολικό COD είναι 5.5 ώρες, 9.5 ώρες και 52.5 ώρες (2 ημέρες και 5 ώρες) (Σχήμα 47). Παρατηρείται δηλαδή, πως τις πρώτες 10 ώρες έχει επιτευχθεί ένας ικανοποιητικός βαθμός απομάκρυνσης, που ακολούθως αυξάνεται με πιο αργό ρυθμό. Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των βαθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο.

Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου, υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση με και η ενέργεια συναρτήσει της μάζας οργανικού φορτίου που καταναλώνεται. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον πίνακα 21. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας γίνεται, ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Η διαδικασία που ακολουθήσαμε ήταν να υψώσουμε τις τιμές της τάσης εις το τετράγωνο και ακολούθως, με χρήση του λογισμικού *Matlab* και με τις διαδικασίες παρεμβολής που περιγράφουμε στο Κεφάλαιο 5, να βρούμε καμπύλη που περνάει από όλα τα σημεία του διαγράμματος $V^2 - t$.

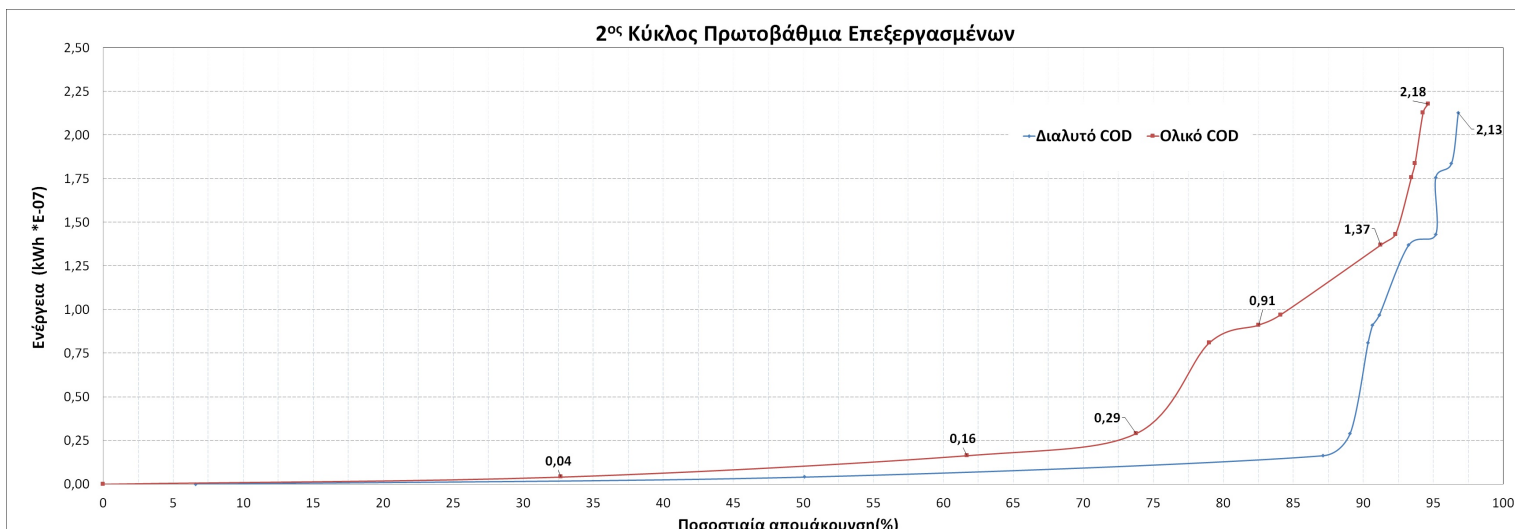
Έπειτα υπολογίζαμε το ολοκλήρωμα της καμπύλης αυτής ($V^2 - t$) εντός των επιθυμητών χρονικών ορίων, και ύστερα από διαίρεση με την τιμή της αντίστασης R , παίρναμε ως αποτέλεσμα την ενέργεια (Σύμφωνα με τον τύπο: $E = V \cdot I \cdot dt = \frac{(V^2)dt}{R}$). Έπειτα για να υπολογίσουμε την ισχύ διαιρούσαμε με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος μας. Στις παραμέτρους της ενέργειας με και της ισχύος κάναμε αναγωγή ανα μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανά μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου ώστε να καταγράψουμε παραμέτρους ικανές να μας δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκριτικά με τη βιβλιογραφία. Συμπεράσματα που θα μπορούσαμε να αντιστοιχίσουμε με φαινόμενο κλίμακας στις πραγματικές συνθήκες ώστε να απαντήσουμε στο ερώτημα της διπλωματικής, κατά πόσο μια Εγκατάσταση επεξεργασίας Λυμάτων μπορεί να καταστεί ενεργειακά ανεξάρτητη, με τι αποδόσεις και ποιο κόστος.

Με βάση τον πίνακα 21 σε γενικές γραμμές και συγκριτικά και με τη βιβλιογραφία οι τιμές του κύκλου αυτού είναι σχετικά χαμηλές. Παρά τον υψηλό βαθμό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου, η ενέργεια και η ισχύς που αποδίδεται από αυτό δεν είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα. Προφανώς ούτε και η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου. Αυτό οφείλεται κυρίως στο χρόνο που πιθανόν να θέλει το ηλεκτρόδιο της ανόδου να εγκλιματιστεί στο είδος των Λυμάτων.

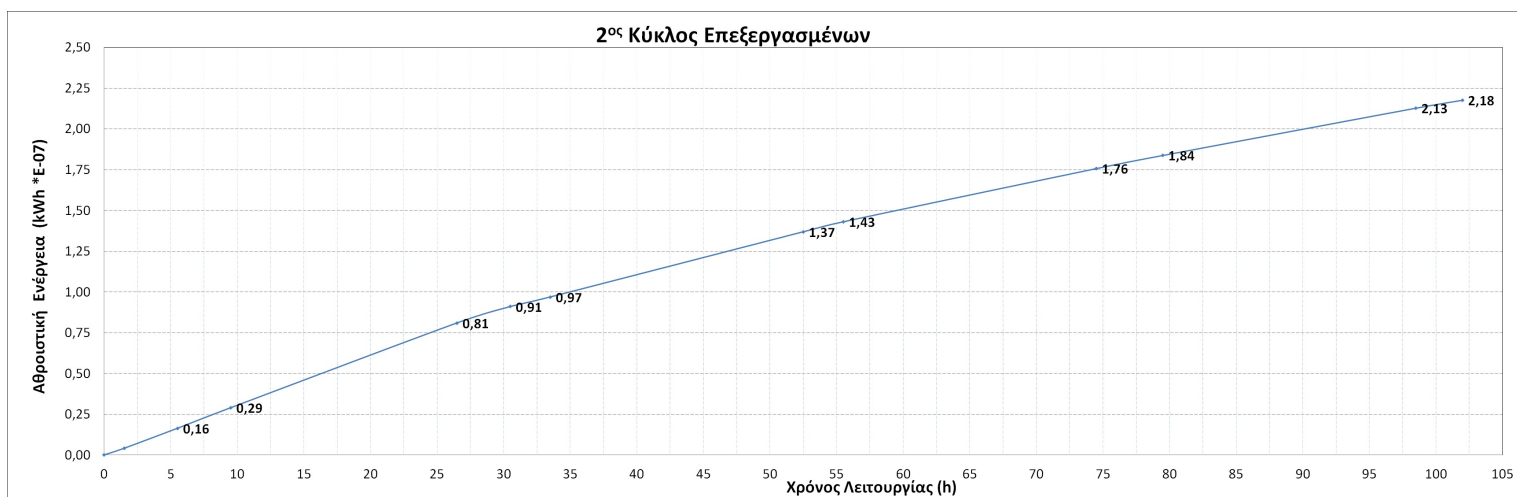
Η εικόνα στο Σχήμα 48 με τις μικρές στάθμες ενέργειας μέχρι να επιτευχθεί βαθμός απομάκρυνσης πάνω από 80% οφείλεται στο σύντομο της διαδικασίας, στο ότι δηλαδή ο βαθμός αυτός επιτυγχάνεται τις πρώτες λίγες ώρες. Άλλωστε όπως μπορούμε να δούμε και στο γειτονικό γράφημα (Σχήμα 49) η ενέργεια με το χρόνο παρουσιάζουν μια σχεδόν γραμμική σχέση καθ'όλη τη διάρκεια του κύκλου. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος μας παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο.



Σχήμα 47: Βαθμός απομάκρυνσης του ολικού COD συναρτήσει του χρόνου (Δεύτερος κύκλος)



Σχήμα 48: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για το δεύτερο κύκλο λειτουργίας.



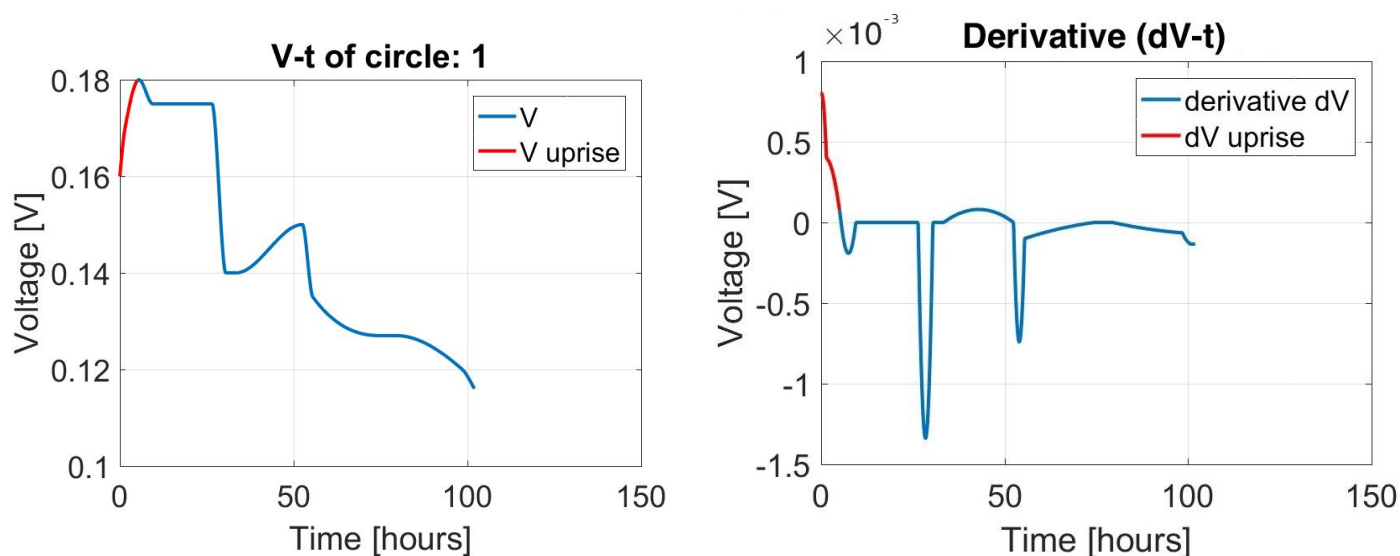
Σχήμα 49: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για το δεύτερο κύκλο λειτουργίας.

Πίνακας 21: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος)

Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (kWh)	2,17E-07
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (kWh/kgCOD)	0,0013
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (kW/kgCOD)	1,23E-05
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (kW/m ²)	6,73E-07
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (kW/m ³)	7,11E-06
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (Coulomb)	1,35

Υπολογιστικά με βάση τις παραπάνω μεταβολές των μεγεθών υπολογίσαμε και τους ρυθμούς μεταβολής τους, τόσο συνολικά, όσο και κατά τη φάση απότομης και πιο ήπιας μείωσης του κάθε μεγέθους (ή αύξησης όσον αφορά την τάση). Για τον ακριβή υπολογισμό σχεδιάστηκε, με χρήση λογισμικού του προγράμματος *Matlab* και με τη μέθοδο παρεμβολής, η ακριβής καμπύλη συσχέτισης για κάθε παράμετρο που θέλαμε να υπολογίσουμε. Για παράδειγμα για την τάση υπολογίστηκε και σχεδιάστηκε η καμπύλη που περνάει από όλα τα σημεία τάσης συναρτήσει του χρόνου. Υπολογίσαμε έπειτα την παράγωγο σε κάθε σημείο μέσα από την κλίση της καμπύλης με ειδικό λογισμικό.

Ολοκληρώνοντας την αρχική καμπύλη και διαιρώντας με το μήκος του τμήματος της στα επιθυμητά όρια παίρναμε τη μέση τιμή της παραγωγού και άρα τη μέση τιμή της κλίσης της καμπύλης. Για κάθε ζεύγος τιμών (τάση-χρόνο, οργανικό φορτίο-χρόνο, τάση-οργανικό φορτίο) υπολογίσαμε ένα ζεύγος τιμών ρυθμού. Μία τιμή για τον πρώτο κλάδο της καμπύλης, δηλαδή τον κλάδο απότομης αύξησης στο γράφημα τάση-χρόνου ή τον κλάδο απότομης μείωσης στο γράφημα οργανικό φορτίο-χρόνο. Και μια δεύτερη τιμή για τον κλάδο μείωσης στο γράφημα τάσης-χρόνου ή τον κλάδο πιο ήπιας μείωσης σε σχέση με την αρχική στο γράφημα οργανικού φορτίου-χρόνο. Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 22.

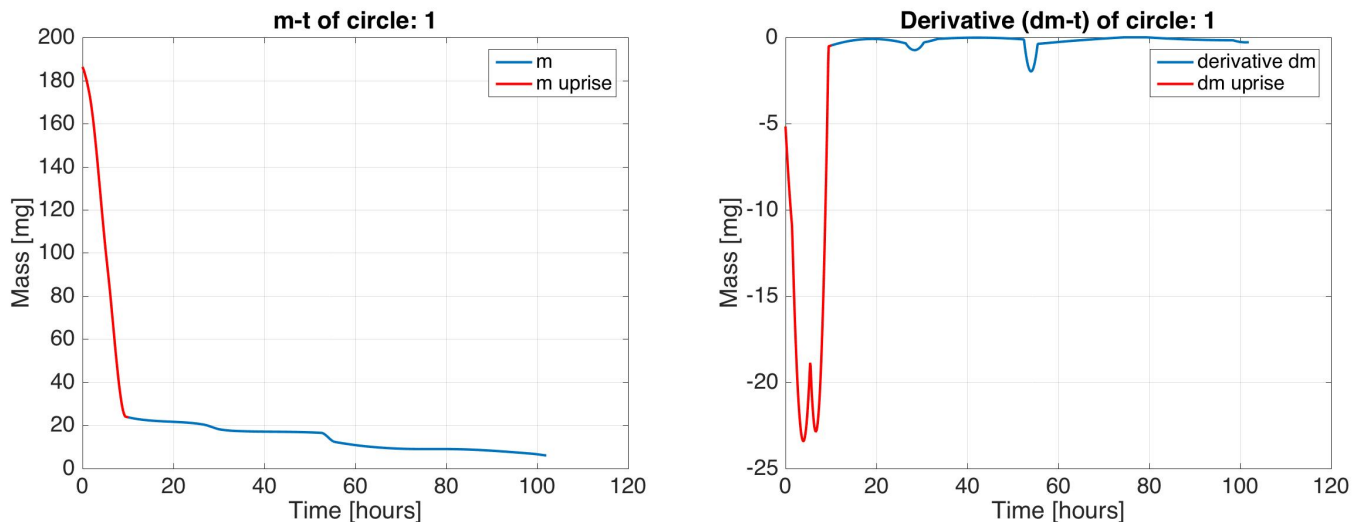


Σχήμα 50: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για το δεύτερο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.

Πίνακας 22: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος)

<i>Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου (mV/h)</i>	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις 10 πρώτες ώρες	3,95
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	0,618
<i>Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσει Χρόνου (mg/h)</i>	Τιμή
Ρυθμός απομάχρυνσης ολικού COD τις πρώτες 10 ώρες	35,7
Ρυθμός απομάχρυνσης ολικού COD έπειτα	0,95
Ρυθμός απομάχρυνσης διαλυτού COD τις πρώτες 10 ώρες	17,69
Ρυθμός απομάχρυνσης διαλυτού COD έπειτα	0,472

Στον Πίνακα 22 παρατηρείται σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης με το ρυθμό κατα την αύξηση να είναι κατα πολύ μεγαλύτερος. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος (Σχήμα 46 με έναν απότομο κλάδο στην αρχή και μια πιο ήπια μεταβολή ακολούθως. Τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τα στοιχεία των τάσεων κα των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους για κάθε κύκλο.

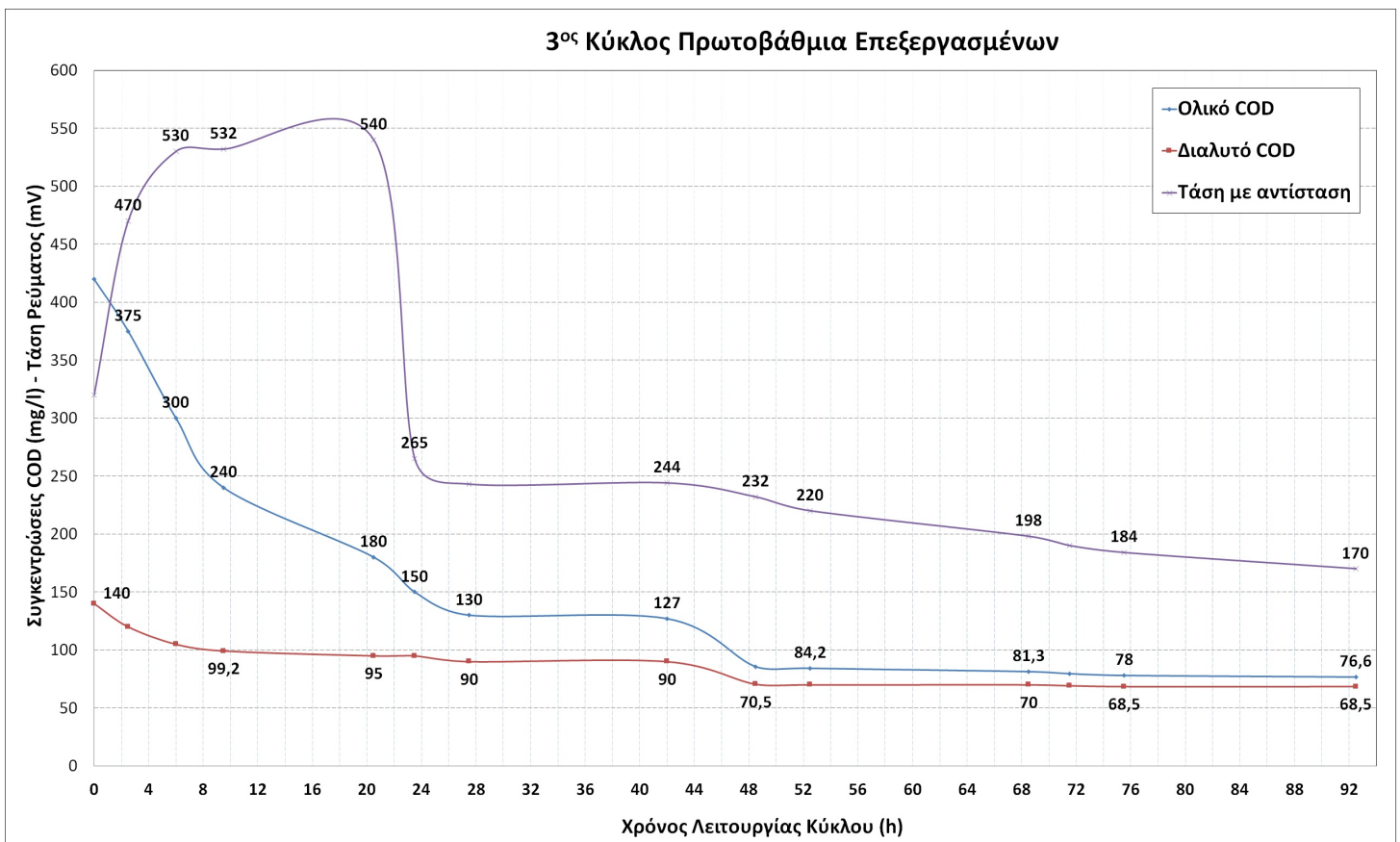


Σχήμα 51: Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού μεταβολής της μάζας με το χρόνο για το δεύτερο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατα την απότομη μεταβολή τις 10 πρώτες ώρες.

Με βάση πάλι και τον Πίνακα 22 παρατηρείται σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 10 ώρες και έπειτα από αυτές. Είναι ακριβώς η εικόνα που είδαμε στο Σχήμα 46 με τους δύο διαφορετικούς κλάδους απότομης και ήπιας κλίσης για τις καμπύλες του οργανικού φορτίου.

6.2.2 Τρίτος κύκλος

Ακολουθεί ο τρίτος κύκλος με πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα και τα αποτελέσματα που καταγράψαμε κατά τη διάρκεια του. Όπως φαίνεται και στο γράφημα 52, παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου και της τάσης σε σχέση με το χρόνο. Ποιοτικά, παρατηρείται και εδώ, η αναμενόμενη διακύμανση των παραμέτρων να επαναλαμβάνεται, με έναν απότομο κλάδο μείωσης του οργανικού φορτίου τις πρώτες 8 ώρες, και έναν πιο ήπιο κλάδο μείωσης μετά. Η απότομη κατακόρυφη μείωση της τάσης, μετά τον κλάδο σταθεροποίησης που καταγράφεται, οφείλεται σε μικρές επιμέρους αποκλίσεις. Αποκλίσεις, οι οποίες οφείλονται κυρίως σε μικρές στιγμιαίες διαταραχές του συστήματος μας, (για παράδειγμα κούνημα των ηλεκτροδίων και άρα αλλαγή της μεταξύ τους απόστασης, ή σε ανακρίβειες και αποκλίσεις στις μετρήσεις. Ανάλογη διακύμανση παρατηρήθηκε και για την καμπύλη της τάσης με το χρόνο, με τον απότομο κλάδο αύξησης να διαρκεί 8 ώρες. Ο κλάδος σταθεροποίησης έχει καταγραφεί επαρκώς, παρατηρείται ανάμεσα στις ώρες 8-24. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 23, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 93 ώρες (περίπου 4 ημέρες) και συνολικά καταγράφηκε, με βάση τις παραπάνω τιμές, μεταβολή όλων των χημικών παραμέτρων.

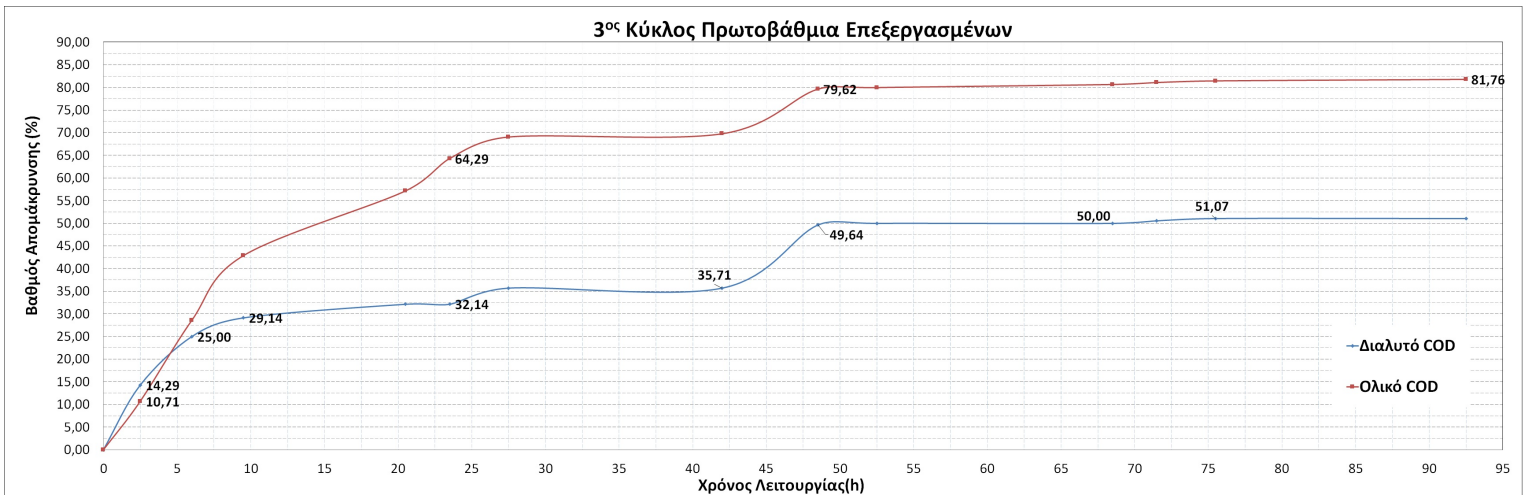


Σχήμα 52: Τρίτος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων

Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 23 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Η μεγάλη αβεβαιότητα, σχετικά με τους ρυθμούς απομάκρυνσης των ιόντων, οφείλεται στη διαφυγή λόγω του θετικού τους φορτίου διαμέσου της μεμβράνης. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων, και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Ο βαθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου για τον Τρίτο κύκλο είναι σαφώς μειωμένος, το ίδιο και οι βαθμοί απομάκρυνσης των στερεών. Ιδιαίτερα χαμηλός είναι ο βαθμός απομάκρυνσης του διαλυτού COD. Μια πιθανή αιτία είναι η μείωση του pH σε τιμές κάτω από 7,5, και η διαμόρφωση όξινου περιβάλλοντος από ένα σημείο του κύκλου και μετά, περιβάλλον που επηρέασε αρνητικά τη δράση των μικροοργανισμών στην άνοδο.

Πίνακας 23: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων

Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά(mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
COD_t (mg/l)	420	76,60	81,76
COD_a (mg/l)	140	68,50	51,07
TSS (mg/l)	300	150	50
VSS (mg/l)	200	120	40
$NH_4 - N$	47,30	18,82	60
$PO_4 - P$	2,17	1,85	14,7
pH	7,048	6,799	3,5



Σχήμα 53: Βαθμός απομάκρυνσης του ολικού COD συναρτήσει του χρόνου (Τρίτος κύκλος)

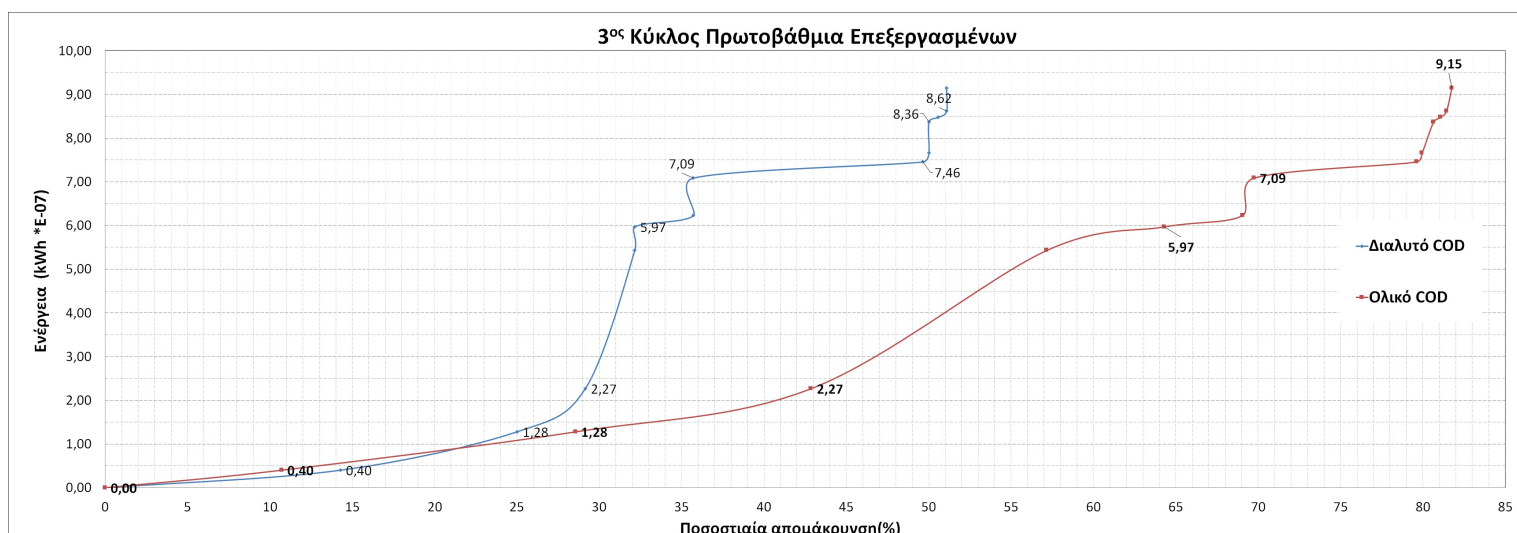
Πίνακας 24: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Τρίτος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων)

Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (kWh)	9,16E-07
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (kWh/kgCOD)	0,015
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (kW/kgCOD)	1,59E-04
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (kW/m ²)	3,12E-06
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (kW/m ³)	3,30E-05
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (Coulomb)	7,64

Ο χρόνος που χρειάστηκε το σύστημα μας ώστε να μειώσει τη συγκέντρωση του ολικού COD κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC (COD = 125mg/l) μετρήθηκε στις 42 ώρες (περίπου 2 ημέρες), αρκετές ώρες πιο σύντομα σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο λόγω κυρίως του εγκλιματισμού του βιοφιλμ της ανόδου. Στο σχήμα 53 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού COD της διάταξης συναρτήσει του χρόνου. Και εδώ υπάρχει απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες 8 ώρες, κατ'αναλογία των διαγραμμάτων οργανικού φορτίου και τάσης συναρτήσει του χρόνου, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 8 ώρες, και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης. Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των βαθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο.

Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 66 παρουσιάζονται συγκριτικά και οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για κάθε κύκλο, ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%. Οι στάθμες αυτές χρησιμοποιούνται ενδεικτικά, ώστε να έχουμε μια λεπτομερή και ολοκληρωμένη εικόνα για την επεξεργασία των λυμάτων σε σχέση με το χρόνο, για κάθε κύκλο. Οι σχετικές τιμές για τον Τρίτο κύκλο, για το ολικό COD είναι 9.5 ώρες και 42 ώρες (περίπου 2 ημέρες) ενώ δεν επιτεύχθηκε απομάκρυνση 90% κατά τη διάρκεια του κύκλου. (Σχήμα 53).

Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου, υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση μα και η ενέργεια συναρτήσει της μάζας οργανικού φορτίου που καταναλώνεται. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον πίνακα 24. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε αναλυτικά και στον προηγούμενο κύκλο. Στις παραμέτρους της ενέργειας μα και της ισχύος κάναμε αναγωγή ανα μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανα μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου ώστε να καταγράψουμε παραμέτρους ικανές να μας δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκριτικά με τη βιβλιογραφία.



Σχήμα 54: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον τρίτο κύκλο λειτουργίας.

Στον πίνακα 21 παρατηρούνται οι αισθητά μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο, με τις παραμέτρους ενέργειας και ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου να είναι έως και δεκαπλάσιες. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με

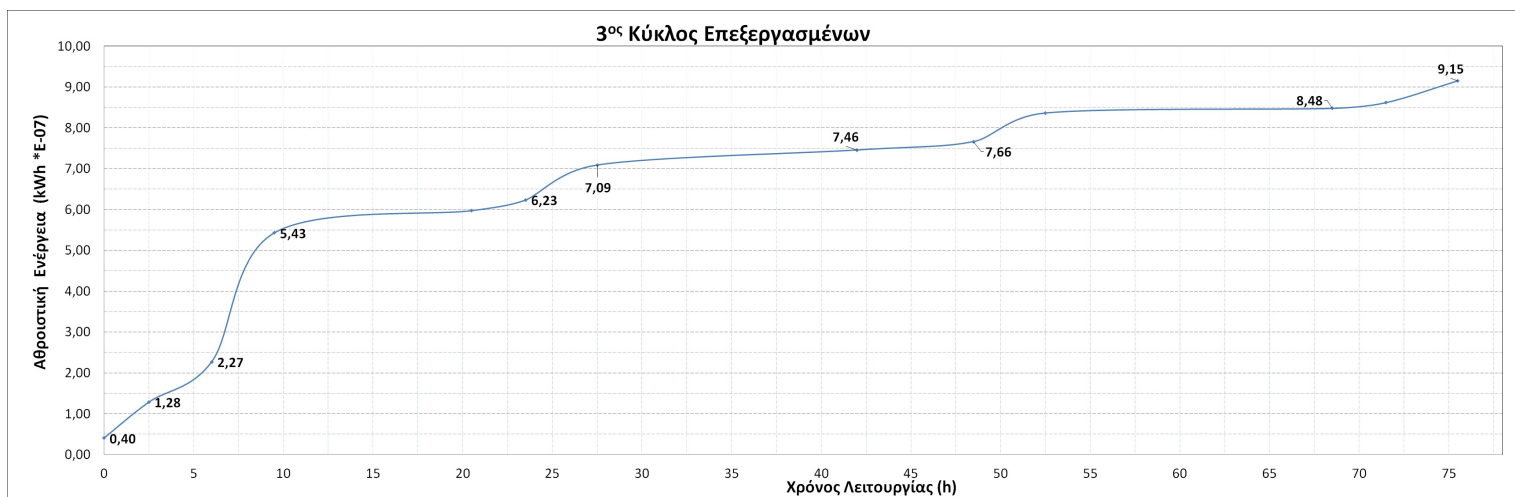
Πίνακας 25: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Τρίτος κύκλος)

Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου(mV/h)	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις πρώτες 8 ώρες	43,32
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	4,27
Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσει Χρόνου (mg/h)	Τιμή
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD τις πρώτες 8 ώρες	6,03
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD έπειτα	0,67
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD τις πρώτες 8 ώρες	1,686
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD έπειτα	0,14

τις τιμές της βιβλιογραφίας, αλλά είναι ακόμα χαμηλές σε σχέση με τις αναμενόμενες, λόγω του ότι ακόμα το ανοδικό βιοφιλμ εγκλιματίζεται και δεν έχει την πλήρη δυναμική του, μα λόγω και του χαμηλού βαθμού απομάκρυνσης. Παρατηρείται έτσι μια άμεση σχέση μεταξύ του βαθμού απομάκρυνσης και της αποδιδόμενης ενέργειας. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο.

Στο σχήμα 55 παρατηρείται η σχεδόν γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο, παρά τις επιμέρους αποκλίσεις και την απότομη αύξηση της αποδιδόμενης ενέργειας μετά από έναν βαθμό απομάκρυνσης. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού COD που σηματοδοτεί την απότομη άνοδο στο γράφημα Αθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού Απομάκρυνσης, (Σχήμα 54), είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 52.

Υπολογιστικά, με βάση τις παραπάνω μεταβολές των μεγεθών, υπολογίστηκαν και οι ρυθμοί μεταβολής, τόσο συνολικά, όσο και κατά τη φάση απότομης και πιο ήπιας μείωσης του κάθε μεγέθους (ή αύξησης όσον αφορά την τάση), όπως περιγράφεται και στον πρώτο κύκλο των αποτελεσμάτων. Για τον ακριβή υπολογισμό σχεδιάστηκε, με χρήση λογισμικού του προγράμματος *Matlab* και με τη μέθοδο παρεμβολής, η ακριβής καμπύλη συσχέτισης για κάθε παράμετρο. Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 25.

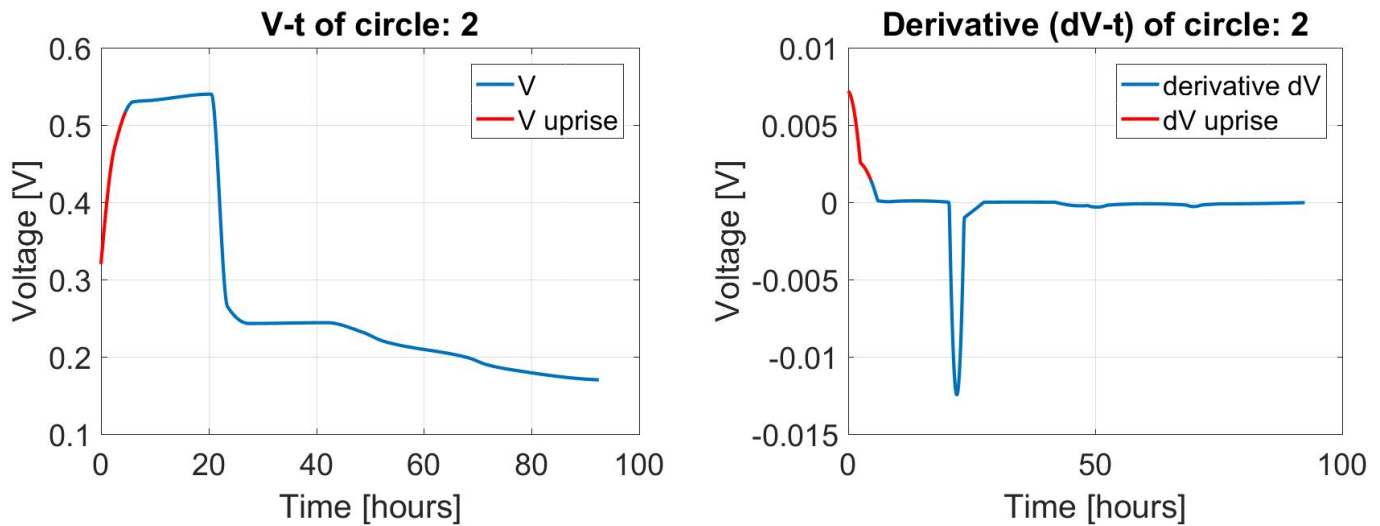


Σχήμα 55: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον τρίτο κύκλο λειτουργίας.

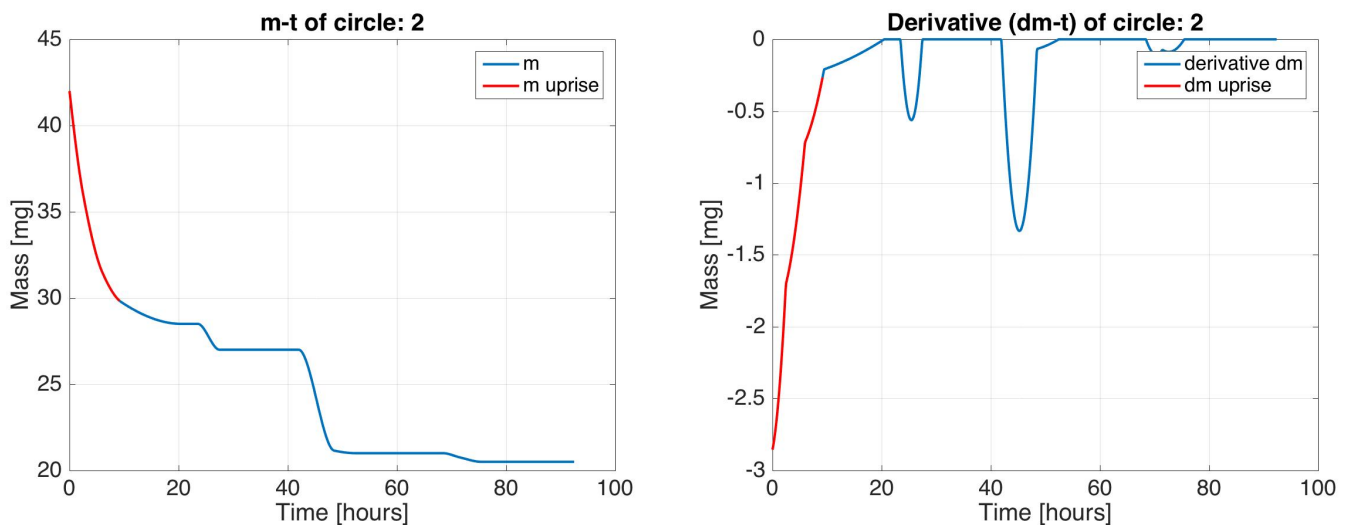
Στον Πίνακα 25 παρατηρείται η σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης, με το ρυθμό κατά την αύξηση να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος (Σχήμα 52), με έναν απότομο κλάδο στην αρχή και μια πιο ήπια μεταβολή ακολούθως. Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τάσεων και των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους για κάθε κύκλο.

Με βάση και τον Πίνακα 25 παρατηρείται σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 8 ώρες και έπειτα από αυτές. Είναι ακριβώς η εικόνα που είδαμε στο Σχήμα 52, με τους δύο διαφορετικούς κλάδους απότομης και ήπιας κλίσης, για τις καμπύλες του οργανικού φορτίου.

Ακολουθεί συνοπτικά η παρουσίαση και των υπολοίπων κύκλων επεξεργασμένων λυμάτων.



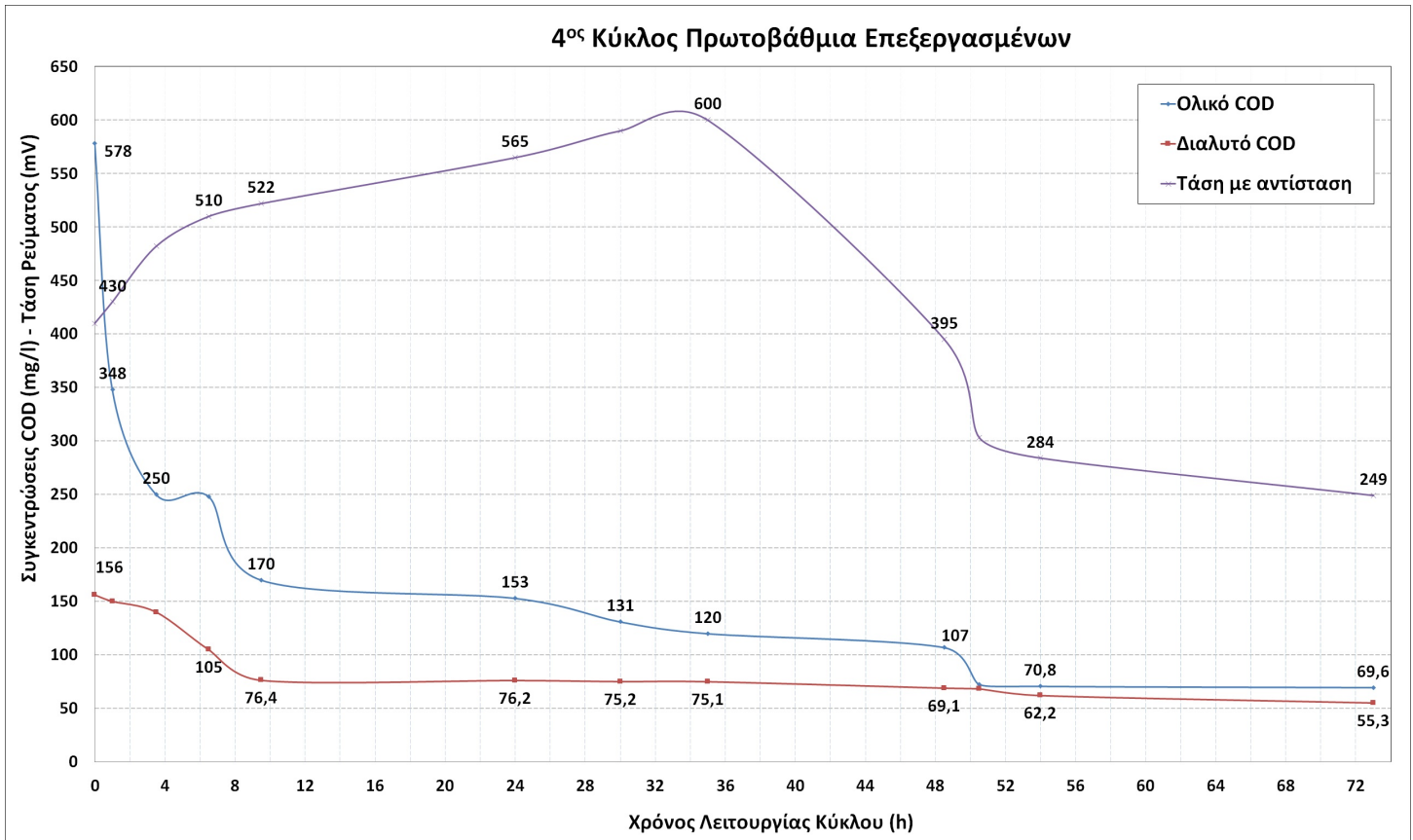
Σχήμα 56: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον τρίτο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.



Σχήμα 57: Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού μεταβολής της μάζας με το χρόνο για τον τρίτο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη μεταβολή τις πρώτες 8 ώρες.

6.2.3 Τέταρτος κύκλος

Κατά τη διάρκεια του κύκλου παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο. Ο κλάδος απότομης αύξησης της τάσης, και παράλληλης απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου, παρατηρείται στις πρώτες 12 ώρες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 58. Ακολουθεί μια τάση πιο ήπιας αύξησης, με τον κλάδο σταθεροποίησης να απουσιάζει. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 26, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 73 ώρες (περίπου 3 ημέρες) και συνολικά καταγράφηκε, με βάση τις παραπάνω τιμές, μεταβολή όλων των χημικών παραμέτρων.



Σχήμα 58: Τέταρτος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων

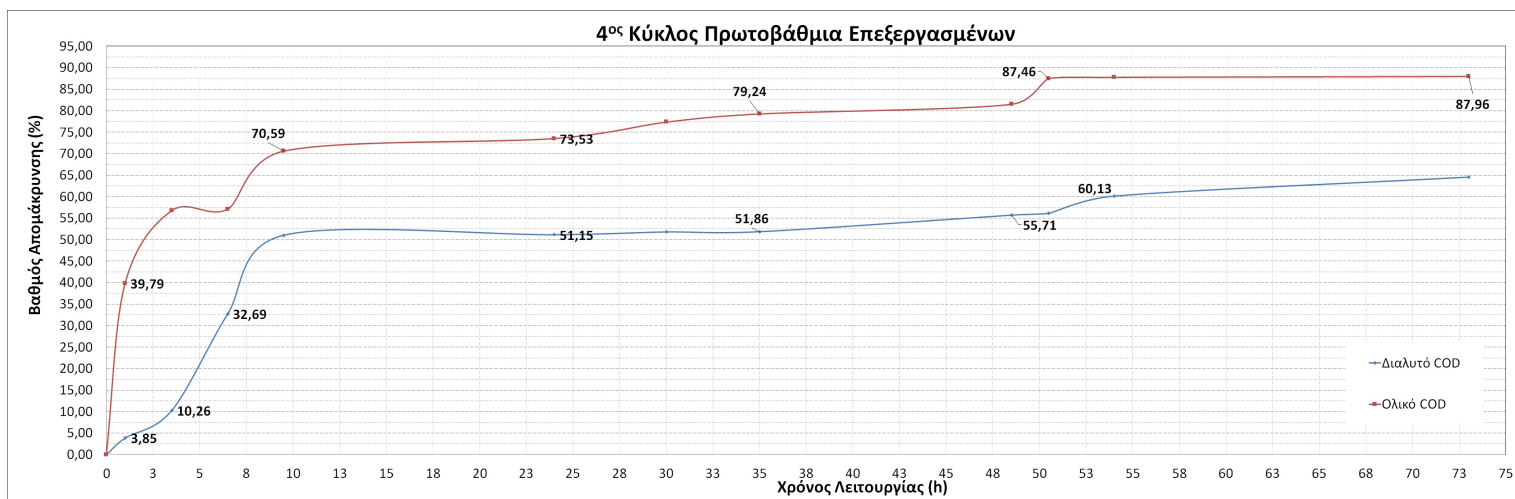
Πίνακας 26: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων

Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
COD_t (mg/l)	578	69,60	87,9
COD_d (mg/l)	156	55,30	64,55
TSS (mg/l)	400	250	37,50
VSS (mg/l)	350	200	42,80
$NH_4 - N$	52,90	18,82	31,60
$PO_4 - P$	2,22	2,61	+18
pH	7,048	6,812	3,5

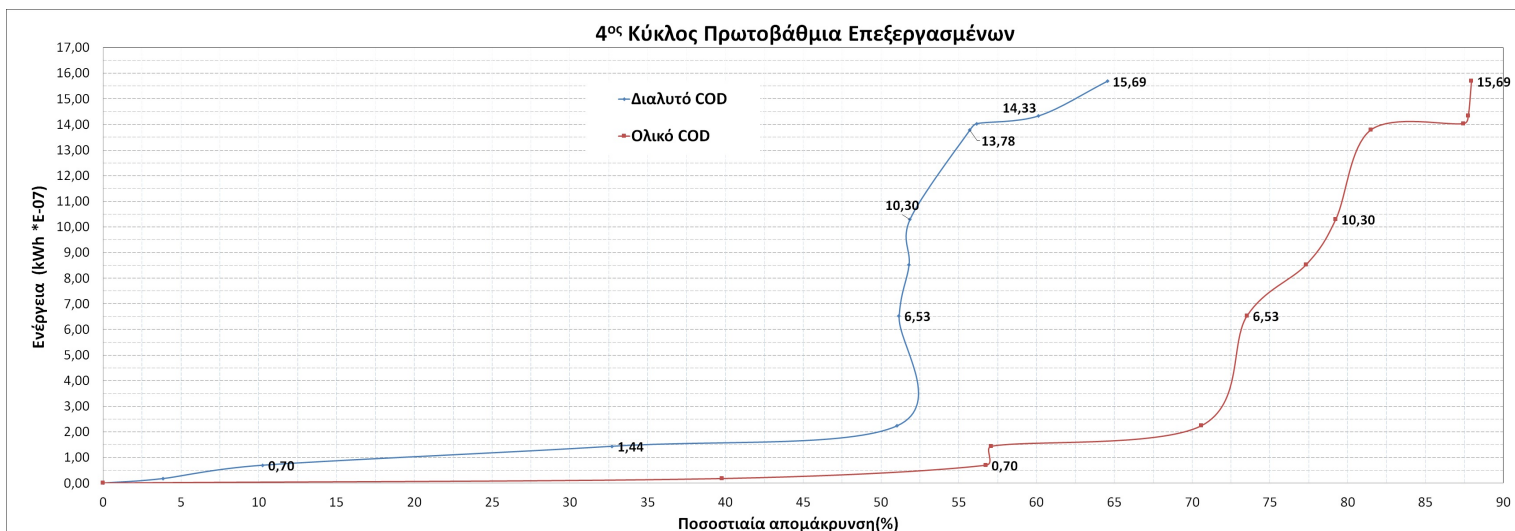
Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 23 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Η μεγάλη αβεβαιότητα, σχετικά με τους ρυθμούς απομάκρυνσης των ιόντων, οφείλεται στη διαφυγή λόγω του θετικού τους φορτίου διαμέσου της μεμβράνης. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Ο βαθμός απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου για τον Τέταρτο κύκλο είναι επίσης μειωμένος σε σχέση με τον Δεύτερο, το ίδιο και οι βαθμοί απομάκρυνσης των στερεών. Ιδιαίτερα χαμηλός είναι ο βαθμός απομάκρυνσης του διαλυτού *COD*. Και εδώ παρατηρήθηκε η μείωση του *pH* σε τιμές κάτω από 7,5 και άρα η διαμόρφωση όξινου περιβάλλοντος από ένα σημείο του κύκλου και μετά, περιβάλλον που επηρέασε αρνητικά τη δράση των μικροοργανισμών στην άνοδο.

Ο χρόνος που χρειάστηκε το σύστημα ώστε να μειώσει τη συγκέντρωση του ολικού *COD* κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC (*COD* = 125mg/l) μετρήθηκε στις 35 ώρες (λίγο λιγότερο από 2 ημέρες), αρκετές ώρες πιο σύντομα σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο, λόγω κυρίως του αποδοτικού εγκλιματισμού του βιοφιλμ της ανόδου. Στο σχήμα 59 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού *COD* της διάταξης συναρτήσει του χρόνου. Και εδώ υπάρχει απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες 12 ώρες, κατ'αναλογία των διαγραμμάτων οργανικού φορτίου και τάσης συναρτήσει του χρόνου, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 12 ώρες, και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης. Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 66 παρουσιάζονται συγκριτικά οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για κάθε κύκλο ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90% του οργανικού φορτίου. Σύμφωνα και με το σχήμα 59, όπου απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού *COD* της διάταξης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας, για τον τέταρτο κύκλο, οι σχετικές τιμές είναι 3.5 ώρες και 9.5 ώρες ενώ δεν επετεύχθη βαθμός απομάκρυνσης 90% κατά τη διάρκεια του κύκλου. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των βαθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο.

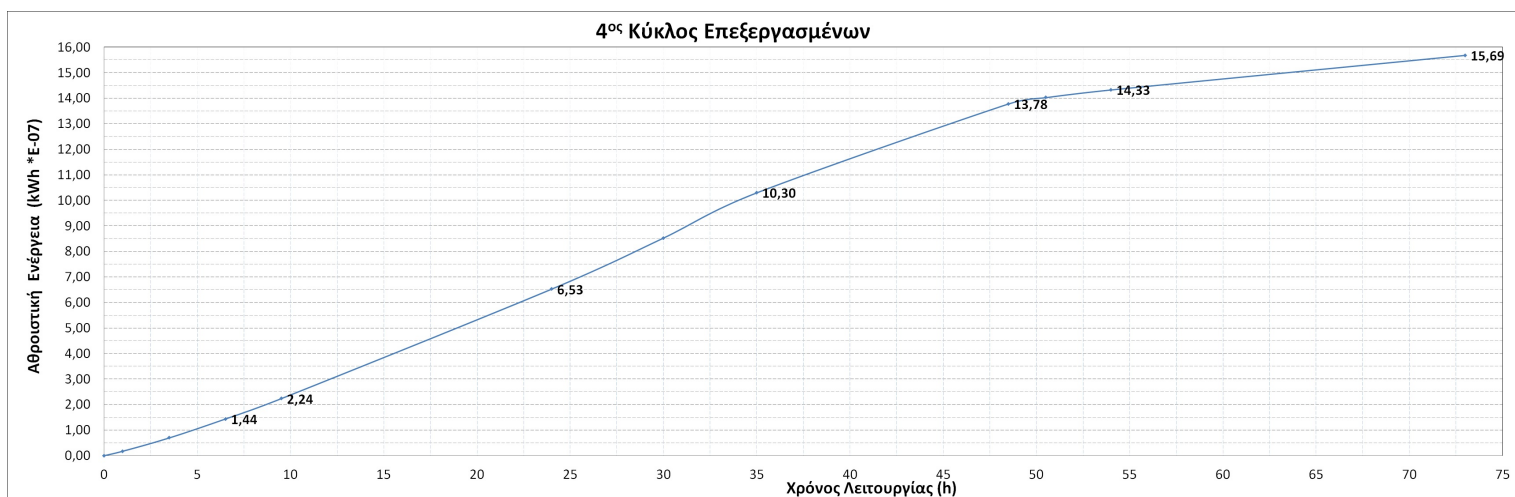
Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση μα και η ενέργεια συναρτήσει της μάζας οργανικού φορτίου που καταναλώνεται. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον πίνακα 27. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Ακολουθήσαμε τη διαδικασία που περιγράφηκε αναλυτικά και στον προηγούμενο κύκλο. Στις παραμέτρους της ενέργειας, μα και της ισχύος, πραγματοποιήθηκε αναγωγή ανά μονάδα επιφανείας του ανοδικού ηλεκτροδίου, και ανά μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου, ώστε να καταγράψουμε παραμέτρους ικανές να μας δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκριτικά με τη βιβλιογραφία.



Σχήμα 59: Βαθμός απομάκρυνσης του ολικού *COD* συναρτήσει του χρόνου (Τέταρτος κύκλος)



Σχήμα 60: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον τέταρτο κύκλο λειτουργίας.



Σχήμα 61: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον τέταρτο κύκλο λειτουργίας.

Πίνακας 27: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ενεργειακών παραμέτρων (Τέταρτος κύκλος)

Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (kWh)	2,18E-07
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (kWh/kgCOD)	0,075
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (kW/kgCOD)	2,39E-04
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (kW/m ²)	6,89E-06
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (kW/m ³)	7,28E-05
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (Coulomb)	6,40

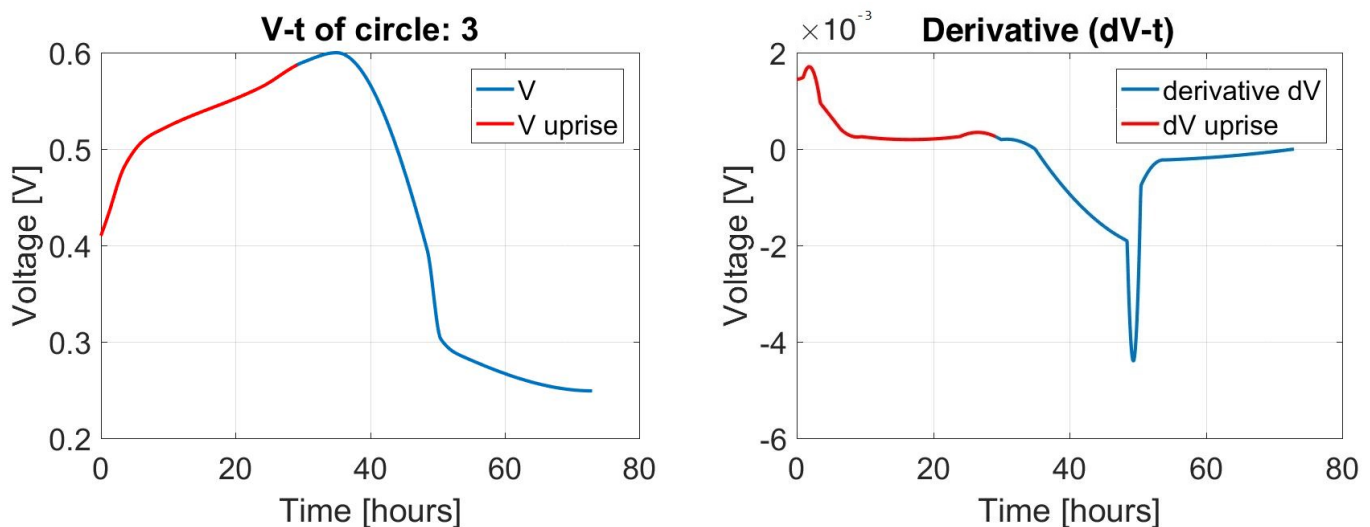
Πίνακας 28: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Τέταρτος κύκλος)

<i>Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου(mV/h)</i>	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις πρώτες 12 ώρες	6,08
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	9,27
<i>Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσει Χρόνου (mg/h)</i>	Τιμή
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD τις πρώτες 12 ώρες	2,47
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD έπειτα	0,47
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD τις πρώτες 12 ώρες	0,65
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD έπειτα	0,15

Στον Πίνακα 27 παρατηρείται πως η στάθμη ενέργειας είναι σημαντικά αυξημένη σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο επεξεργασμένων. Το ίδιο και οι παράμετροι αναγωγής ανά μονάδα οργανικού φορτίου. Αυτό είναι αναμενόμενο, όσο περνάνε οι κύκλοι, λόγω του καλύτερου εγκλιματισμού του ηλεκτροδίου. Επίσης, ενώ η στάθμη ενέργειας είναι συγκρίσιμη βιβλιογραφικά, οι παράμετροι ενέργειας ανά μονάδα φορτίου, και ισχύς ανά μονάδα φορτίου, έχουν μεγάλα περιθώρια βελτίωσης. Αυτό συμπεραίνεται και από το χαμηλό βαθμό απομάκρυνσης διαλυτού COD του κύκλου.

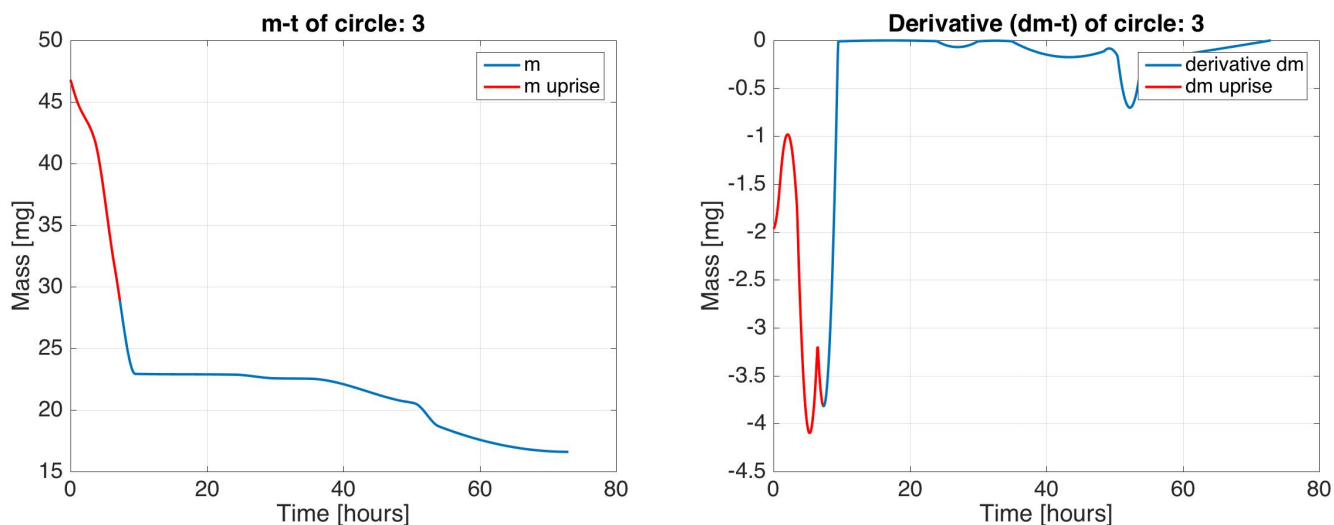
Από το σχήμα 61 Παρατηρείται η σχεδόν γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού COD, που σηματοδοτεί και την απότομη άνοδο στο γράφημα Ανθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού Απομάκρυνσης, σχήμα 60, είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 58. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο.

Υπολογιστικά, με βάση τις παραπάνω μεταβολές των μεγεθών, υπολογίστηκαν και οι ρυθμοί μεταβολής, τόσο συνολικά, όσο και κατά τη φάση απότομης και πιο ήπιας μείωσης του κάθε μεγέθους (ή αύξησης όσον αφορά την τάση) όπως περιγράφεται και στον πρώτο κύκλο των αποτελεσμάτων. Για τον ακριβή υπολογισμό σχεδιάστηκε, με χρήση λογισμικού του προγράμματος *Matlab* και με τη μέθοδο παρεμβολής, η ακριβής καμπύλη συσχέτισης για κάθε παράμετρο που θέλαμε να υπολογίσουμε. Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 28.



Σχήμα 62: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον τέταρτο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.

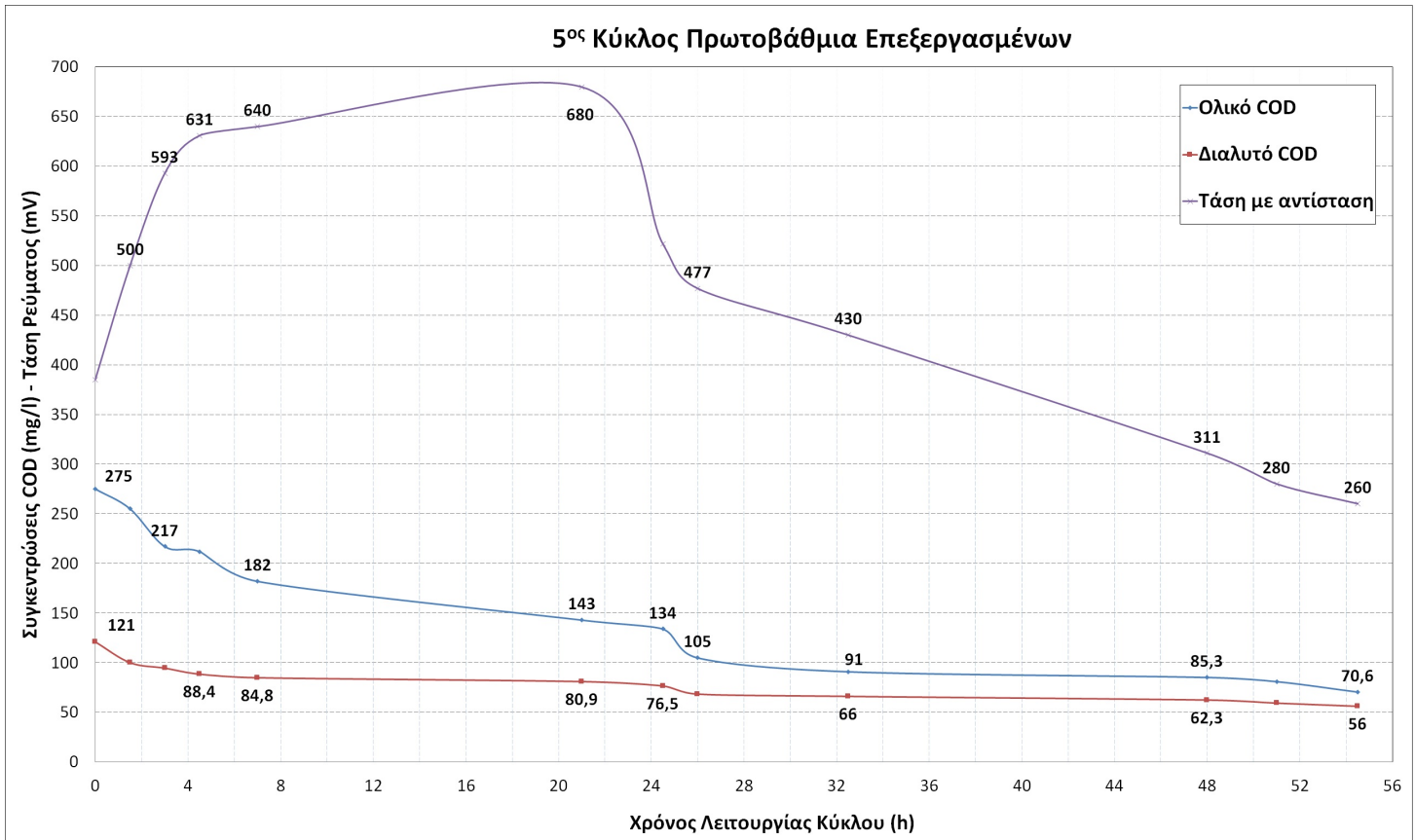
Παρατηρείται στον Πίνακα 28 η σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης. Εδώ ο ρυθμός μετά την αύξηση είναι μεγαλύτερος από αυτόν κατά την αύξηση, και σημαντικά μεγαλύτερος αν συγκριθεί με τους προηγούμενους κύκλους. Η απότομη αυτή μείωση της τάσης οφείλεται είτε σε διαταραχή του συστήματος είτε σε δευτερεύοντα παράγοντα, για παράδειγμα την τιμή του pH , και δε σηματοδοτεί αλλαγή συμπεριφοράς των μικροοργανισμών σε αυτό το σημείο του κύκλου. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος (Σχήμα 58 με έναν απότομο κλάδο στην αρχή και μια πιο απότομη μεταβολή λόγω διαταραχής ακολούθως. Στον Πίνακα 28 παρατηρείται επίσης σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 12 ώρες και έπειτα από αυτές. Είναι ακριβώς η εικόνα που απεικονίζεται στο Σχήμα 58 με τους δύο διαφορετικούς κλάδους απότομης και ήπιας κλίσης για τις καμπύλες του οργανικού φορτίου.



Σχήμα 63: Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού μεταβολής της μάζας με το χρόνο για τον τέταρτο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη μεταβολή τις πρώτες 12 ώρες.

6.2.4 Πέμπτος κύκλος

Κατά τη διάρκεια και αυτού του κύκλου παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο. Ο κλάδος απότομης αύξησης της τάσης, και παράλληλης απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου, παρατηρείται στις πρώτες 8 ώρες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 64. Ακολουθεί μια τάση πιο ήπιας αύξησης, με τον κλάδο σταθεροποίησης να είναι μεταξύ 8ης και 20ης ώρας. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 29, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 71 ώρες (περίπου 4 ημέρες) και συνολικά καταγράφηκε, με βάση τις παραπάνω τιμές, μεταβολή όλων των χημικών παραμέτρων.



Σχήμα 64: Πέμπτος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων

Πίνακας 29: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων

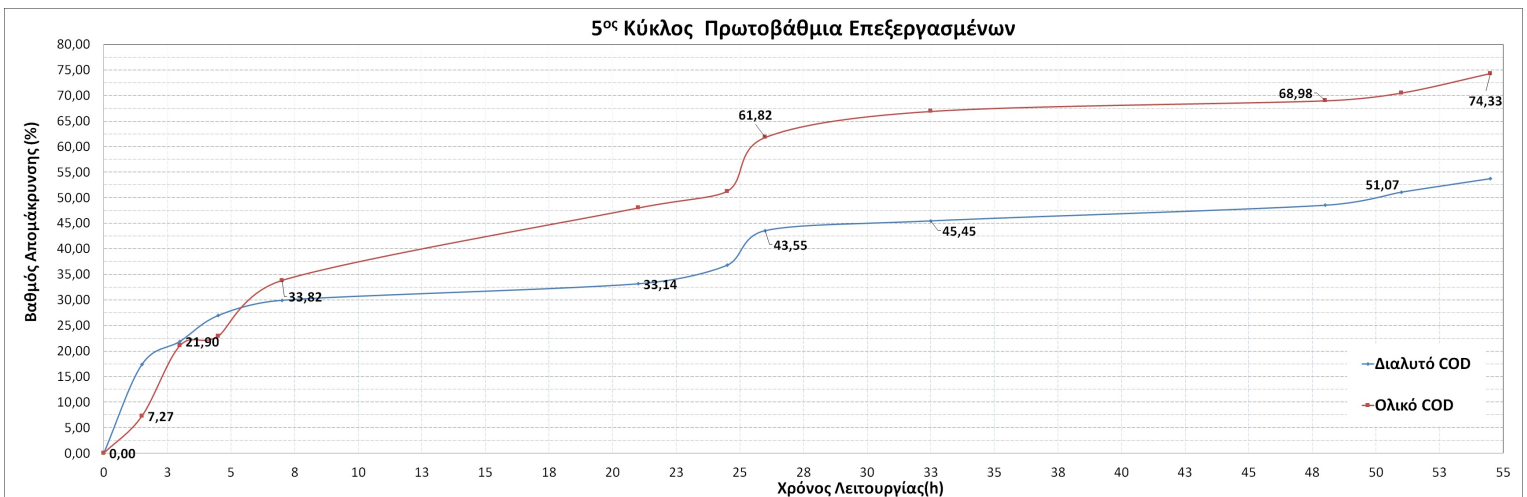
Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
COD_t (mg/l)	275	70,60	74,3
COD_d (mg/l)	121	56	53,70
TSS (mg/l)	650	150	76,9
VSS (mg/l)	550	120	78,2
$NH_4 - N$	40,20	28,50	29,10
$PO_4 - P$	2,41	2,75	+14
pH	7,203	7,051	2,10

Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 29 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων, και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Οι βαθμοί απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου στον κύκλο αυτό είναι ιδιαίτερα χαμηλοί, σε σύγκριση και με τους προηγούμενους. Ο χρόνος που χρειάστηκε το σύστημα μας ώστε να μειώσει τη συγκέντρωση του ολικού *COD* κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC ($COD = 125mg/l$) μετρήθηκε στις 26 ώρες (περίπου 1 ημέρα), αρκετές ώρες πιο σύντομα σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο λόγω κυρίως του αποδοτικού εγκλιματισμού του βιοφιλμ της ανόδου.

Στο σχήμα 65 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού *COD* της διάταξης συναρτήσει του χρόνου. Και εδώ υπάρχει απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες 8 ώρες, κατ'αναλογία των διαγραμμάτων οργανικού φορτίου και τάσης συναρτήσει του χρόνου, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 12 ώρες και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης. Οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για τον κύκλο, ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%, είναι 24,50 ώρες (1 ημέρα), 51 ώρες (2 ημέρες και 3 ώρες), ενώ δεν επιτεύχθηκε απομάκρυνση της τάξης του 90% (Σχήμα 65). Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των βαθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο.

Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση, μα και η ενέργεια συναρτήσει της μάζας οργανικού φορτίου που καταναλώνεται. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον πίνακα 30. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε, ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε αναλυτικά και στον προηγούμενο κύκλο.

Στις παραμέτρους της ενέργειας, μα και της ισχύος, υπολογίστηκε η αναγωγή ανά μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανά μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου, ώστε να καταγραφούν παράμετροι ικανές να δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκριτικά με τη βιβλιογραφία.



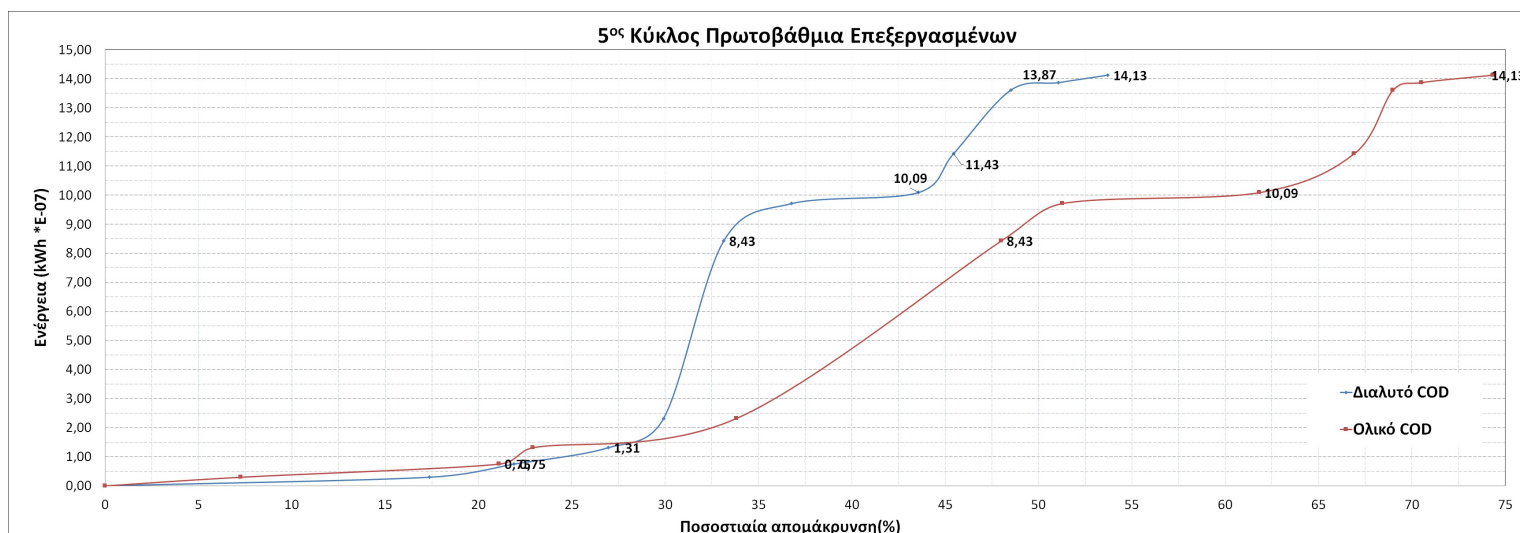
Σχήμα 65: Βαθμός απομάκρυνσης του ολικού *COD* συναρτήσει του χρόνου (Πέμπτος κύκλος)

Πίνακας 30: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ενεργειακών παραμέτρων (Πέμπτος κύκλος)

Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (kWh)	1,42E-06
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (kWh/kgCOD)	0,035
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (kW/kgCOD)	6,45E-04
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (kW/m ²)	8,22E-06
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (kW/m ³)	8,68E-05
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (Coulomb)	13,01

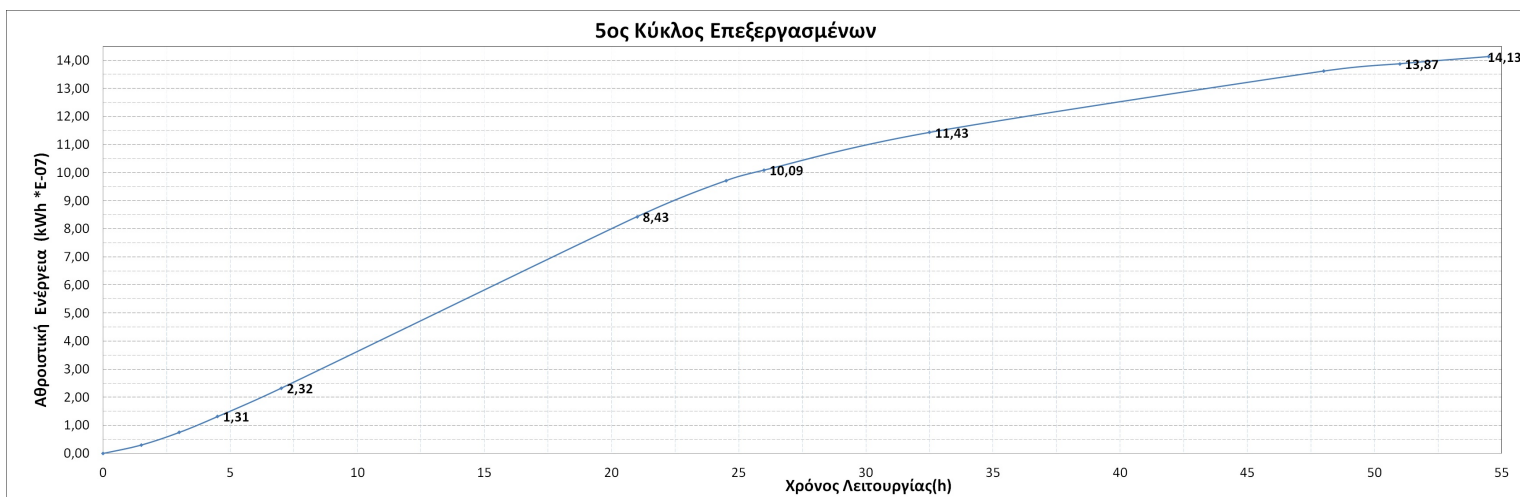
Με βάση τον πίνακα 30, η στάθμη ενέργειας είναι στα ίδια επίπεδα σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο πρωτοβάθμια επεξεργασμένων. Εδώ, λόγω αφενός του χαμηλού βαθμού απομάκρυνσης διαλυτού COD του κύκλου, και αφετέρου, λόγω του όλο και καλύτερου εγκλιματισμού, οι παράμετροι ενέργειας και ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου έχουν αυξηθεί σημαντικά. Αν επιτευχθεί και ανάλογος βαθμός απομάκρυνσης, οι τιμές τους είναι ικανοποιητικές.

Από το σχήμα 67 παρατηρείται η σχεδόν γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού COD, που σηματοδοτεί και την απότομη άνοδο στο γράφημα Αθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού Απομάκρυνσης, σχήμα 66, είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 64. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο.

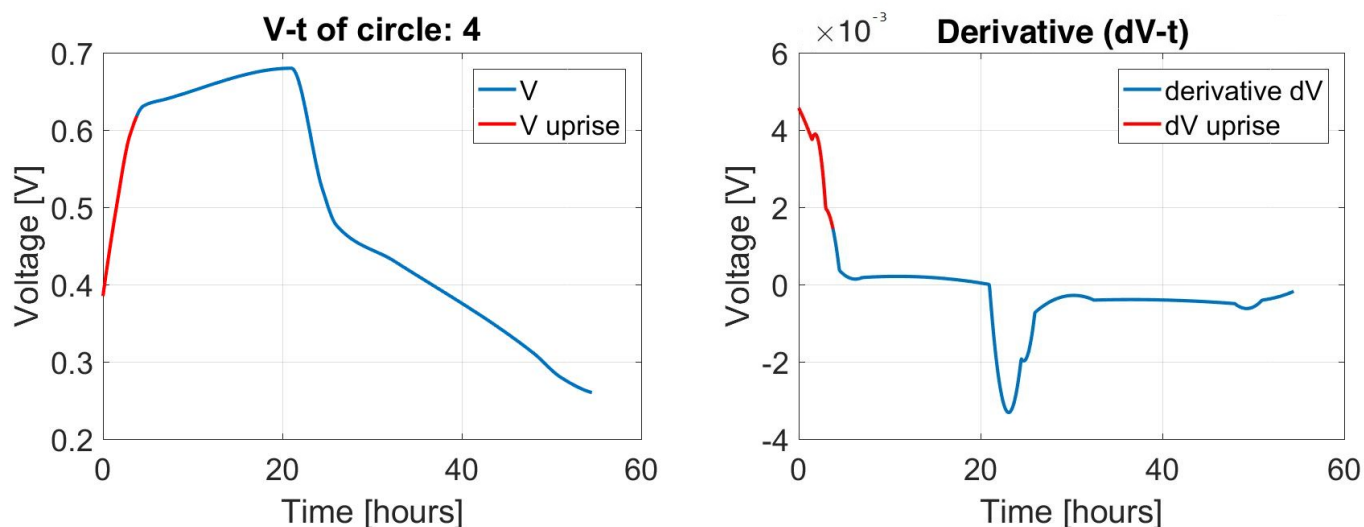


Σχήμα 66: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον πέμπτο κύκλο λειτουργίας.

Υπολογιστικά, με βάση τις παραπάνω μεταβολές των μεγεθών υπολογίστηκαν και οι ρυθμοί μεταβολής τους, τόσο συνολικά, όσο και κατά τη φάση απότομης και πιο ήπιας μείωσης του κάθε μεγέθους, (ή αύξησης όσον αφορά την τάση) όπως περιγράφεται και στον πρώτο κύκλο των αποτελεσμάτων. Για τον ακριβή υπολογισμό σχεδιάστηκε, με χρήση λογισμικού του προγράμματος *Matlab* και με τη μέθοδο παρεμβολής, η ακριβής καμπύλη συσχέτισης για κάθε παράμετρο που θέλαμε να υπολογίσουμε. Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 31.



Σχήμα 67: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον πέμπτο κύκλο λειτουργίας.

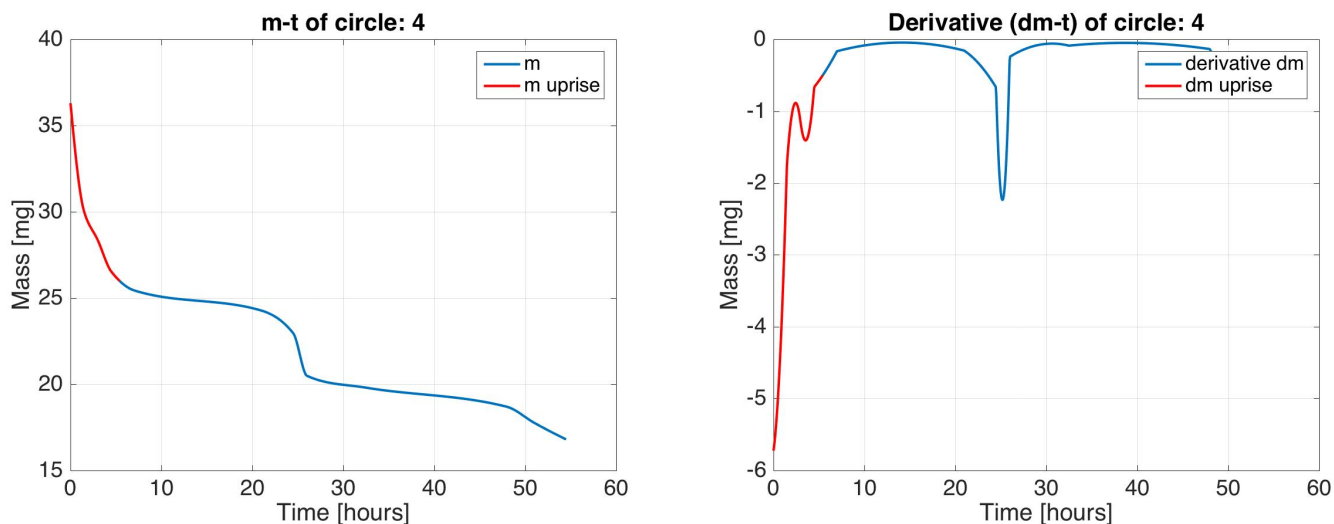


Σχήμα 68: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον πέμπτο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.

Πίνακας 31: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Πέμπτος κύκλος)

Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου (mV/h)	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις πρώτες 8 ώρες	61,86
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	10,25
Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσει Χρόνου (mg/h)	Τιμή
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD τις πρώτες 8 ώρες	1,69
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD έπειτα	0,53
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD τις πρώτες 8 ώρες	0,45
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD έπειτα	0,18

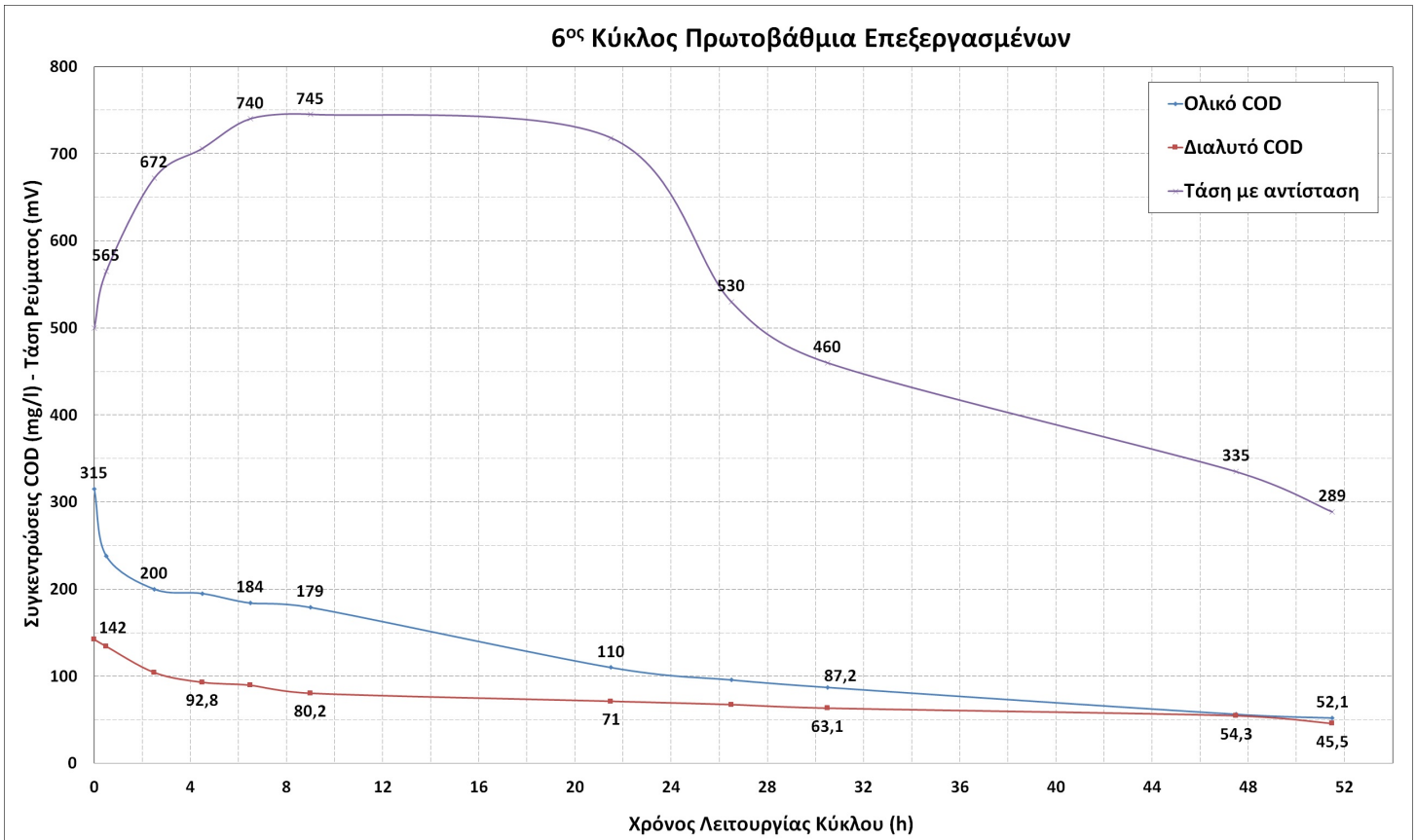
Παρατηρείται στον Πίνακα 31 σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης, με το ρυθμό κατά την αύξηση να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος, (Σχήμα 64), με έναν απότομο κλάδο στην αρχή και μια πιο ήπια μεταβολή ακολούθως. Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τάσεων και των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους για κάθε κύκλο. Στον Πίνακα 31 παρατηρείται επίσης σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 8 ώρες και έπειτα από αυτές. Είναι η εικόνα στο Σχήμα 64 με τους δύο διαφορετικούς κλάδους απότομης και ήπιας κλίσης για τις καμπύλες *COD*.



Σχήμα 69: Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού μεταβολής της μάζας με το χρόνο για τον πέμπτο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη μεταβολή τις πρώτες 8 ώρες.

6.2.5 Έκτος κύκλος

Κατά τη διάρκεια και αυτού του κύκλου παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο. Εδώ είναι πιο καθαρά καταγεγραμμένη η θεωρητικά αναμενόμενη διακύμανση των παραμέτρων της αντίδρασης στο διάγραμμα. Ο κλάδος αύξησης της τάσης, και παράλληλης απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου, παρατηρείται στις πρώτες 6 ώρες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 64. Ακολουθεί μια τάση σταθεροποίησης και έπειτα πιο ήπια μείωση αρχικά, και πιο απότομη έπειτα. Οι κλίσεις των γραμμών του οργανικού φορτίου ακολουθούν τη λογική των προηγούμενων δύο κύκλων, με σχεδόν σταθερό ρυθμό και συγκριτικά μεταξύ τους. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 32, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 52 ώρες (περίπου 2 ημέρες) και συνολικά καταγράφηκε, με βάση τις παραπάνω τιμές, μεταβολή όλων των χημικών παραμέτρων.



Σχήμα 70: Έκτος κύκλος επεξεργασμένων Λυμάτων

Πίνακας 32: Συγκεντρικά Αποτελέσματα Παραμέτρων

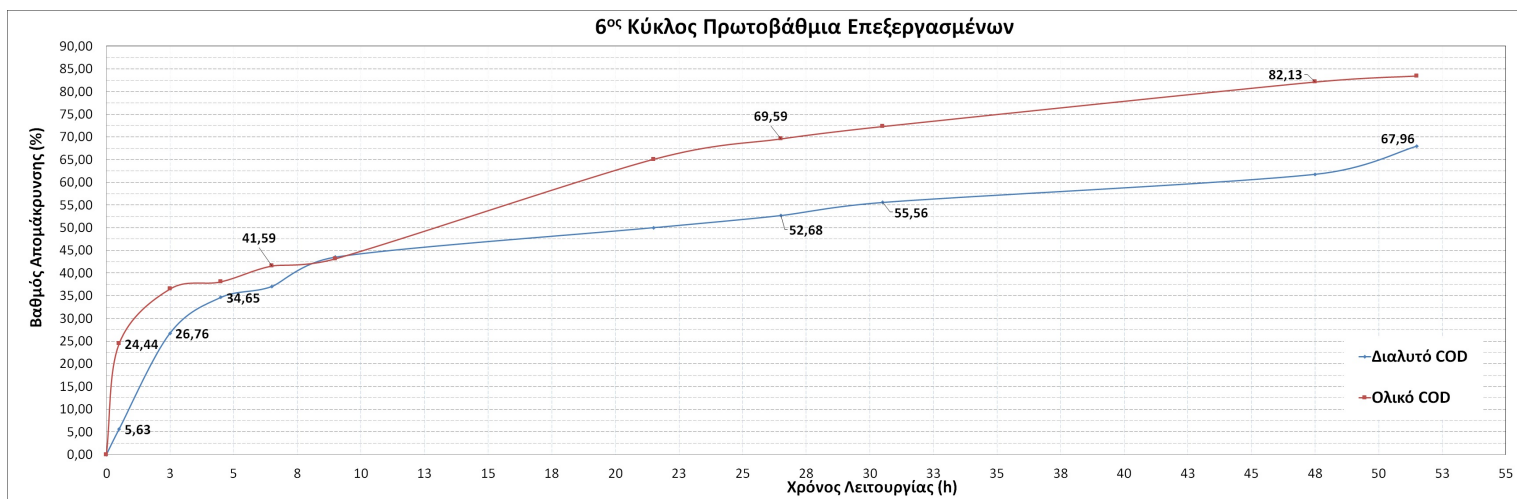
Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
COD_t (mg/l)	315	52,10	83,50
COD_d (mg/l)	142	45,5	67,96
TSS (mg/l)	300	95	68
VSS (mg/l)	250	80	68
$NH_4 - N$	38,75	30,80	20,5
$PO_4 - P$	2,64	2,71	+2,6
pH	7,390	7,31	1,00

Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 29 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων, και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Οι βαθμοί απομάκρυνσης για τον έκτο κύκλο είναι αισθητά βελτιωμένοι σε σχέση με τους προηγούμενους, αλλά σχετικά χαμηλοί συγκριτικά με τον Δεύτερο κύκλο, ιδίως στο διαλυτό *COD*, παρότι και σε αυτόν και στον προηγούμενο κύκλο η τιμή του *pH* δεν έγινε όξινη. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των βαθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο. Ο χρόνος που χρειάστηκε το σύστημα μας ώστε να μειώσει τη συγκέντρωση του ολικού *COD* κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC (*COD* = 125mg/l) μετρήθηκε στις 21,50 ώρες (λιγότερο από 1 ημέρα).

Στο σχήμα 71 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού *COD* της διάταξης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Σημειώνεται η απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες 6 ώρες, κατάνογία των διαγραμμάτων οργανικού φορτίου και τάσης συναρτήσει του χρόνου, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 6 ώρες και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης. Οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για τον κύκλο ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%, είναι 21.5 ώρες (περίπου 1 ημέρα), 30.5 ώρες (1 ημέρα και 6 ώρες) ενώ δεν επιτεύχθη απομάκρυνση της τάξης του 90% (Σχήμα 71).

Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση, μα και η ενέργεια συναρτήσει της μάζας οργανικού φορτίου που καταναλώνεται. Τα αποτελέσματα καταγράφονται στον πίνακα 33. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Ακολούθησαμε τη διαδικασία που περιγράφηκε αναλυτικά και στον προηγούμενο κύκλο. Στις παραμέτρους της ενέργειας μα και της ισχύος, υπολογίστηκε η αναγωγή ανά μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανα μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου ώστε να καταγράψουμε παραμέτρους ικανές να μας δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκριτικά με τη βιβλιογραφία.

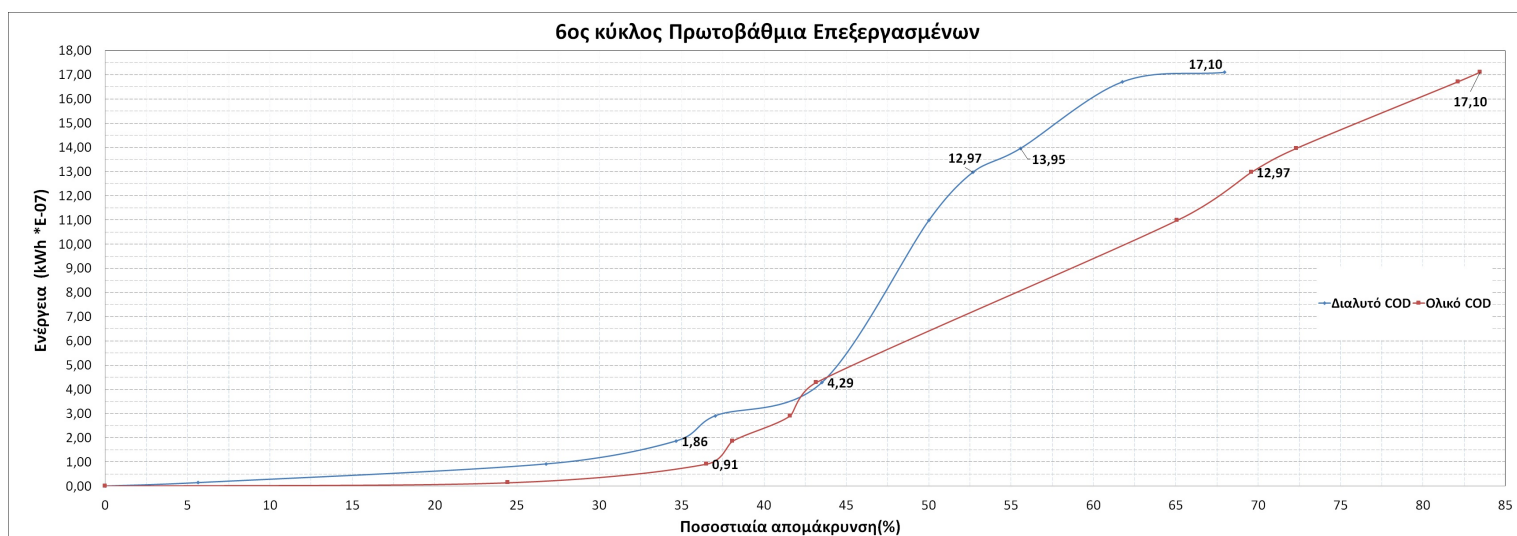
Με βάση τον πίνακα 33 η στάθμη ενέργειας είναι στα ίδια επίπεδα σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο πρωτοβάθμια επεξεργασμένων. Οι παράμετροι ενέργεια και ισχύ ανά μονάδα οργανικού φορτίου έχουν διπλασιαστεί, σε σχέση με τον Τέταρτο κύκλο, με ταυτόχρονη ικανοποιητική απομάκρυνση, σε αντίθεση με τον προηγούμενο κύκλο. Από το σχήμα 73 παρατηρείται και εδώ η σχεδόν γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης του ολικού *COD* που σηματοδοτεί την απότομη άνοδο στο γράφημα Αθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού Απομάκρυνσης, σχήμα 72, είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 70. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο.



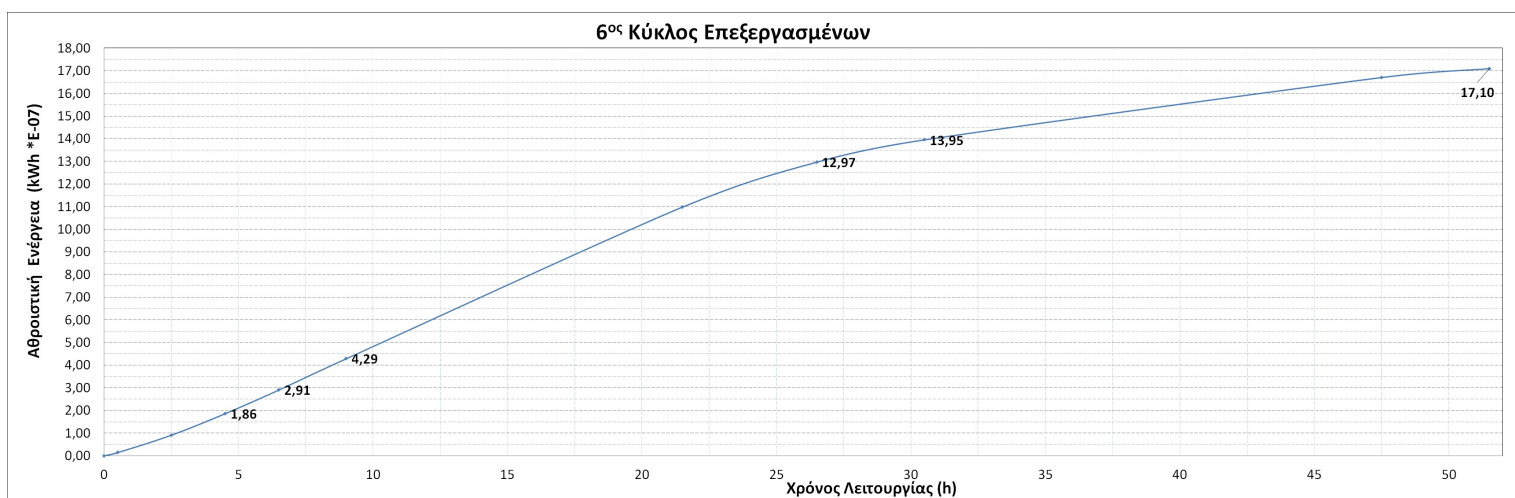
Σχήμα 71: Βαθμός απομάκρυνσης του ολικού *COD* συναρτήσει του χρόνου (Έκτος κύκλος)

Πίνακας 33: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ενεργειακών παραμέτρων (Έκτος κύκλος)

Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (kWh)	1,71E-06
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (kWh/kgCOD)	0,032
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (kW/kgCOD)	6,17E-04
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (kW/m ²)	1,05E-05
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (kW/m ³)	1,11E-04
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (Coulomb)	10,80



Σχήμα 72: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον έκτο κύκλο λειτουργίας.



Σχήμα 73: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον έκτο κύκλο λειτουργίας.

Πίνακας 34: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Πέμπτος κύκλος)

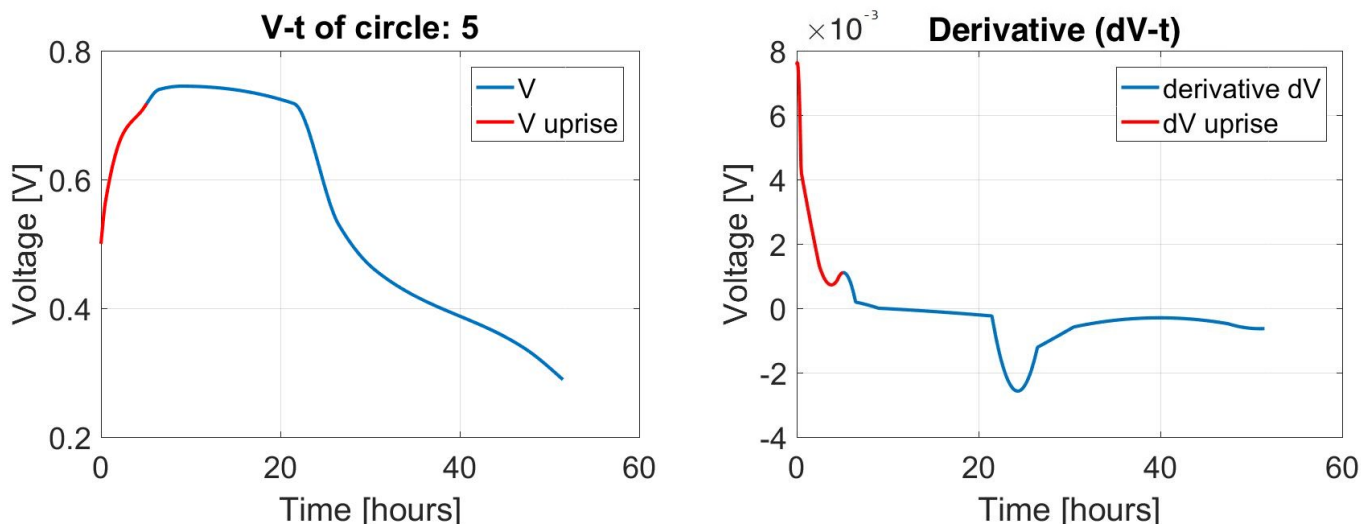
Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου(mV/h)	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις πρώτες 6 ώρες	33,80
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	11,36
Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσει Χρόνου (mg/h)	Τιμή
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD τις πρώτες 6 ώρες	4,80
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD έπειτα	0,81
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD τις πρώτες 6 ώρες	2,11
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD έπειτα	0,22

Υπολογιστικά, με βάση τις παραπάνω μεταβολές των μεγεθών, υπολογίσαμε και τους ρυθμούς μεταβολής τους, τόσο συνολικά, όσο και κατά τη φάση απότομης και πιο ήπιας μείωσης του κάθε μεγέθους (ή αύξησης όσον αφορά την τάση) όπως περιγράφεται και στον πρώτο κύκλο των αποτελεσμάτων. Για τον ακριβή υπολογισμό σχεδιάστηκε, με χρήση λογισμικού του προγράμματος *Matlab* και με τη μέθοδο παρεμβολής, η ακριβής καμπύλη συσχέτισης για κάθε παράμετρο που θέλαμε να υπολογίσουμε. Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 34.

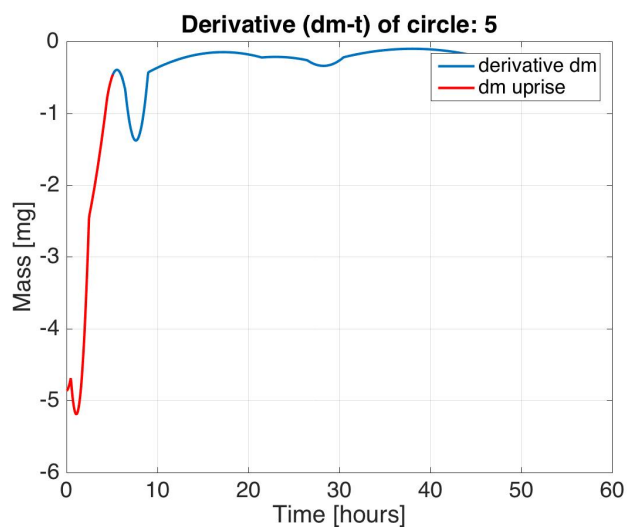
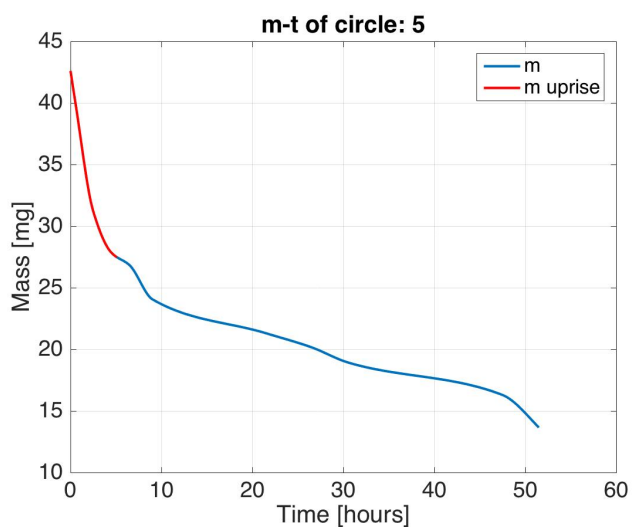
Παρατηρείται, στον Πίνακα 34, η σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης με το ρυθμό κατά την αύξηση να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος (Σχήμα 70, με έναν απότομο κλάδο στην αρχή και μια πιο ήπια μεταβολή ακολούθως). Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τάσεων και των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους για κάθε κύκλο.

Στον Πίνακα 34 παρατηρείται και η σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 6 ώρες και έπειτα από αυτές. Είναι ακριβώς η εικόνα που είδαμε στο Σχήμα 70 με τους δύο διαφορετικούς κλάδους απότομης και ήπιας κλίσης για τις καμπύλες του οργανικού φορτίου.

Στο Σχήμα 76 μπορούμε να δούμε τη φανερά διαφορά της εικόνας του διαλύματος ανόδου στην αρχή και στο τέλος του κύκλου. Η διαφορά χρώματος, που οφείλεται στον υψηλό βαθμό απομάκρυνσης οργανικού και στην απομάκρυνση στερεών, είναι χαρακτηριστική με την αρχή να έχει ελαφρώς πρασινωπό χρώμα και το τέλος του κύκλου σχεδόν διαφανές. Η εικόνα αυτή δείχνει καθαρά την αποτελεσματικότητα του συστήματος μας για επεξεργασία οργανικού φορτίου των λυμάτων.



Σχήμα 74: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον έκτο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.



Σχήμα 75: Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού μεταβολής της μάζας με το χρόνο για τον έκτο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη μεταβολή τις πρώτες 6 ώρες.



Σχήμα 76: Εικόνα του ανοδικού υγρού στην αρχή και στο τέλος του Έκτου κύκλου με πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα.

6.3 Αποτελέσματα κύκλων με Ανεπεξέργαστα λύματα

Έπειτα από τους κύκλους με πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα επιλέχθηκαν ανεπεξέργαστα λύματα στην άνοδο της Μικροβιακής Κυψέλης Κουσίμου. Τα ανεπεξέργαστα λύματα, σε γενικές γραμμές, έχουν υψηλότερες τιμές οργανικού φορτίου, και άρα αναμένεται να δίνουν και ποιοτικά υψηλότερες τιμές στην τάση ή μεγαλύτερη διάρκεια κύκλων. Οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης της τάσης συναρτήσει του χρόνου, παρουσιάζουν και εδώ ανάλογη διακύμανση εξέλιξης, αποτελούνται δηλαδή από έναν πρώτο απότομο κλάδο αύξησης, έπειτα από ένα κλάδο σταθεροποίησης της τάσης και τέλος από ένα κλάδο πιο ήπιας μείωσης της. Αντίστοιχα, οι καμπύλες του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο, αποτελούνται από έναν κλάδο απότομης μείωσης και έπειτα από έναν κλάδο πιο ήπιας μεταβολής συναρτήσει του χρόνου.

Όπως και στους κύκλους των πρωτοβάθμια επεξεργασμένων, υπολογίσαμε τις δύο βασικές τιμές. Το βαθμό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και την ενέργεια (συνολική και ανά μονάδα οργανικού φορτίου). Οι δύο αυτές παράμετροι είναι και οι πιο ενδεικτικές για τη συμπεριφορά, την απόδοση και την αποτελεσματικότητα των Μικροβιακών Κυψελών Κουσίμων, ως κομμάτι μιας Εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Η πρώτη παράμετρος δείχνει πόσο αποτελεσματική είναι η διάταξη σχετικά με την επεξεργασία των λυμάτων, που είναι και ο βασικός της σκοπός, και από αυτή μπορούμε να εξάγουμε συμπέρασμα για τον πιθανό υδραυλικό χρόνο παραμονής σε μια Μικροβιακή Κυψέλη. Η δεύτερη παράμετρος δείχνει πόση ενέργεια μπορεί να παραχθεί, παράλληλα με τη διαδικασία επεξεργασίας, και άρα πόσο αποτελεσματική και ενεργειακά αυτόνομη γίνεται η μονάδα.

Έτσι για κάθε κύκλο μέσω μια σειρά μετρήσεων, υπολογίστηκε ο βαθμός απομάκρυνσης του κύκλου και η ενέργεια που καταναλώνεται στην αντίσταση του συστήματος για κάθε κύκλο. Προσδιορίστηκαν επίσης οι ρυθμοί μεταβολής της τάσης καθώς και ο ρυθμός παραγωγής ενέργειας.

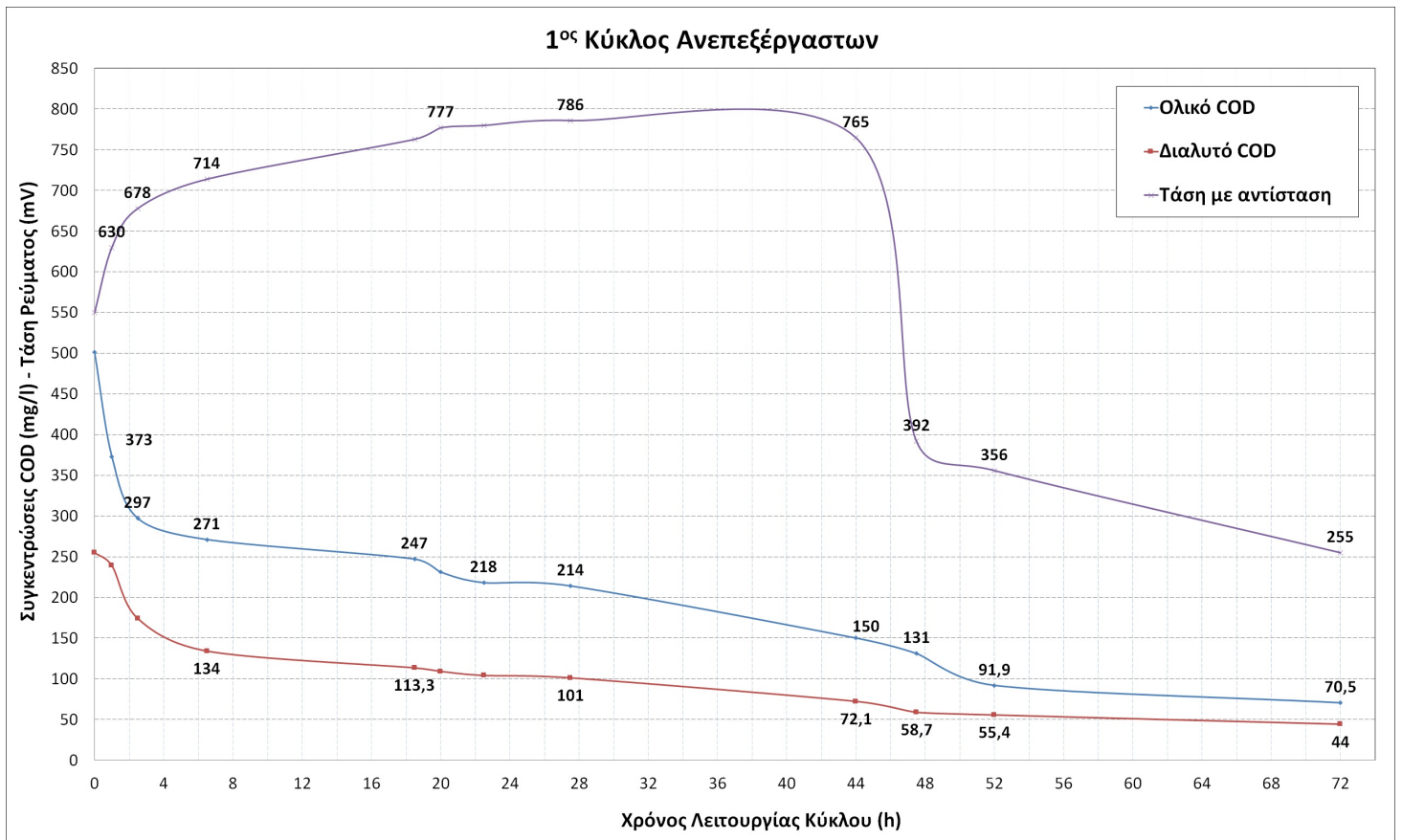
Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 κύκλοι, ανανεώνοντας κάθε φορά το υλικό της ανόδου με φρέσκα λύματα. Σε μια παρόμοια λογική με τους κύκλους των επεξεργασμένων, παίρναμε ταχτικά μετρήσεις, σε διαστήματα ανα 2-3 ώρες περίπου την πρώτη μέρα, και έπειτα αφού η τάση μεγιστοποιούνταν και εμφανίζε τάση σταθεροποίησης, αραιώναμε τις μετρήσεις. Οι κύκλοι διήρκεσαν κατά μέσο όρο 6 μέρες. Αλλαγή κύκλου πραγματοποιούνταν όταν η τάση έπεφτε σε χαμηλά επίπεδα, δηλαδή κάτω από 200mV, ή όταν το διαλυτό οργανικό φορτίο μειωνόταν σημαντικά.

6.3.1 Πρώτος κύκλος

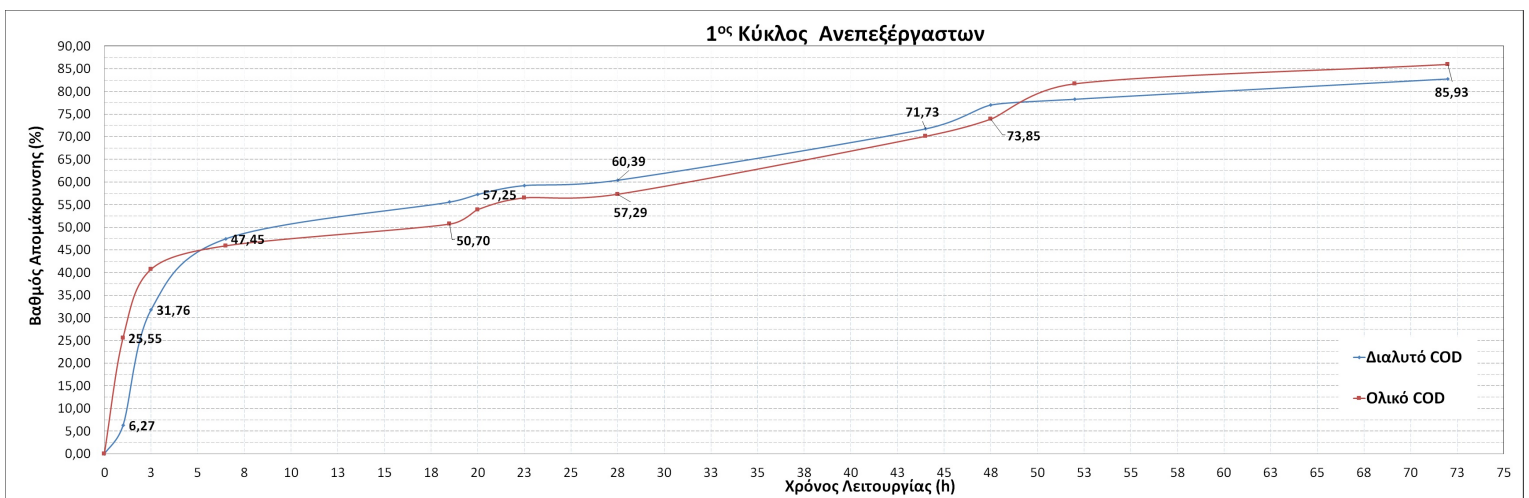
Στον πρώτο κύκλο, όπως φαίνεται και στο γράφημα 77, παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο. Η μορφή, δηλαδή στο σχήμα 77. Η αναμενόμενη διακύμανση των παραμέτρων αποτελείται από έναν απότομο κλάδο μείωσης τις πρώτες 5 ώρες, και έναν πιο ήπιο κλάδο μείωσης μετά, και επαναλαμβάνεται ποιοτικά σε κάθε κύκλο. Ο ρυθμός μεταβολής, τόσο της τάσης όσο και του οργανικού φορτίου, κατά τις πρώτες αυτές ώρες είναι μεγαλύτερος. Η διακύμανση των παραμέτρων είναι κοινή και με τους κύκλους των επεξεργασμένων λυμάτων. Ανάλογη διακύμανση παρατηρήθηκε και για την καμπύλη της τάσης με το χρόνο. Ένας απότομος κλάδος αύξησης κατά τις πρώτες 5 ώρες να ακολουθείται από έναν σταθερό κλάδο, και ακολούθως απότομη μείωση της τάσης. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 35, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 72 ώρες (3 ημέρες) και συνολικά καταγράφηκε, με βάση τις παραπάνω τιμές, μεταβολή όλων των χημικών παραμέτρων.

Πίνακας 35: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Πρώτου κύκλος ανεπεξέργαστων

Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά(mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
COD_t (mg/l)	501	70,5	86
COD_d (mg/l)	255	44	82,7
TSS (mg/l)	550	140	74,5
VSS (mg/l)	500	100	80
$NH_4 - N$	40,35	27,40	32
$PO_4 - P$	2,21	2,52	+14
pH	6,920	7,410	+7



Σχήμα 77: Πρώτος κύκλος ανεπεξεργαστων Λυμάτων



Σχήμα 78: Βαθμός απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου (Πρώτος κύκλος ανεπεξεργαστων)

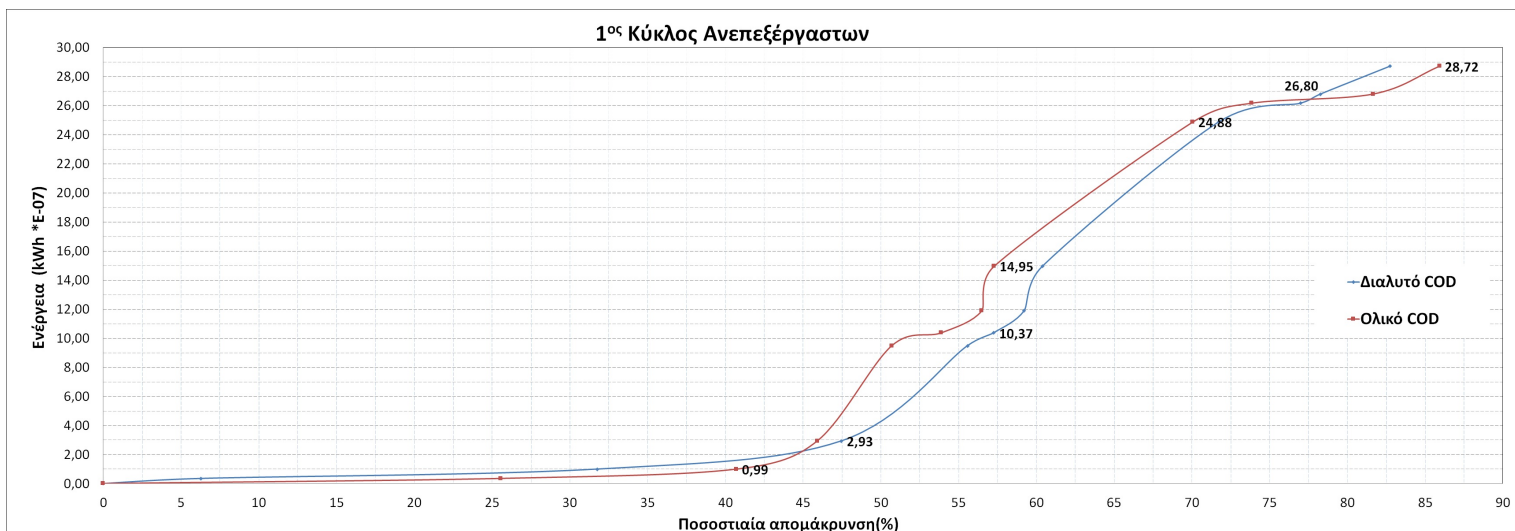
Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 35 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων, και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Οι βαθμοί απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου του Πρώτου κύκλου με ανεπεξέργαστα είναι αρκετά υψηλοί, και μεγαλύτεροι σε σύγκριση με τις τιμές των 5 από τους 6 κύκλους επεξεργασμένων λυμάτων. Υψηλές είναι και οι τιμές της απομάκρυνσης στερεών. Ο χρόνος που χρειάστηκε το σύστημα ώστε να μειώσει τη συγκέντρωση του ολικού *COD* κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC (*COD* = 125mg/l), μετρήθηκε στις 47,50 ώρες (περίπου 2 ημέρες).

Στο σχήμα 78 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης της διάταξης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Υπάρχει απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες ώρες, κατόπιν αργή και σταθεροποίηση της τάσης. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των βαθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο. Στο τέλος του κεφαλαίου επίσης, στο σχήμα 66 παρουσιάζονται και συγκριτικά και οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για κάθε κύκλο ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%. Οι στάθμες αυτές χρησιμοποιούνται ενδεικτικά, ώστε να έχουμε μια λεπτομερή και ολοκληρωμένη εικόνα για την επεξεργασία των λυμάτων σε σχέση με το χρόνο, για κάθε κύκλο. Για τον Πρώτο κύκλο ανεπεξέργαστων οι σχετικές τιμές για το ολικό *COD* είναι 18,50 ώρες και 44 ώρες (περίπου 2 ημέρες), ενώ δεν επιτεύχθηκε απομάκρυνση 90% κατά τη διάρκεια του κύκλου. (Σχήμα 78). Οι τιμές αυτές είναι σαφώς αυξημένες σε σχέση με τους κύκλους των επεξεργασμένων λυμάτων.

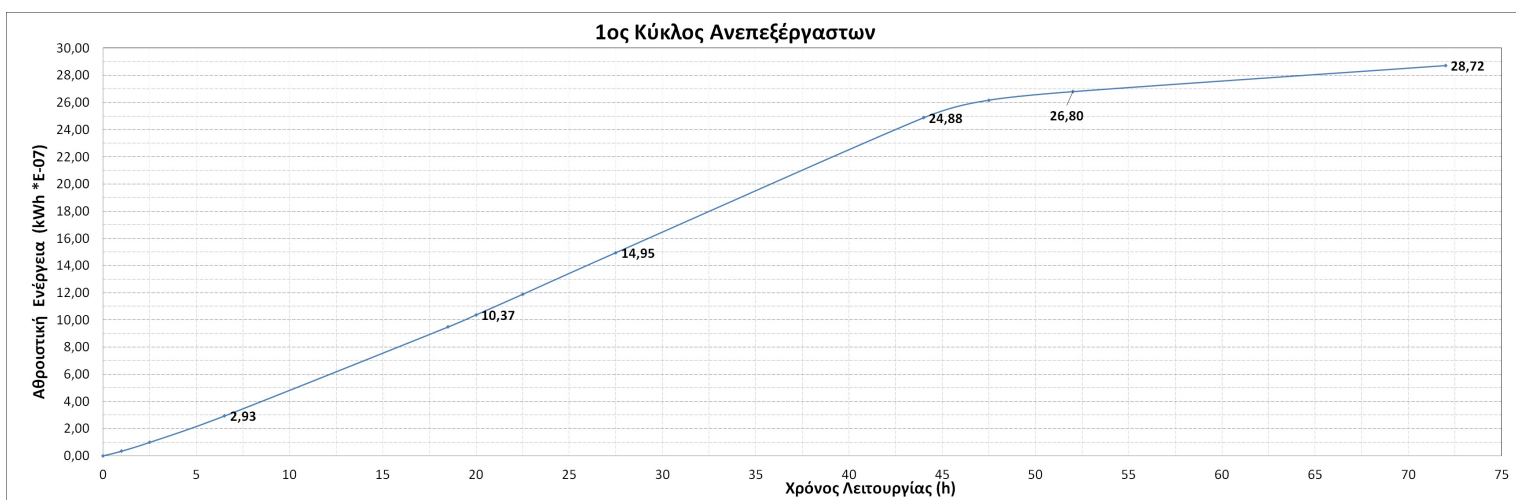


Σχήμα 79: Εικόνα του ανοδικού υγρού στην αρχή και στο τέλος του Πρώτου κύκλου με ανεπεξέργαστα λύματα.

Στο Σχήμα 79 μπορούμε να δούμε τη φανερή διαφορά της εικόνας του διαλύματος ανόδου στην αρχή και στο τέλος του κύκλου. Η έντονη διαφορά χρώματος οφείλεται στον υψηλό βαθμό απομάκρυνσης οργανικού, και στην απομάκρυνση στερεών, και είναι χαρακτηριστική, με την αρχή να έχει έντονο πρασινωπό χρώμα και αδιαφάνεια, ενώ μέχρι το τέλος του κύκλου το ανοδικό διάλυμα έχει γίνει σχεδόν διαφανές. Η εικόνα αυτή δείχνει καθαρά την αποτελεσματικότητα του συστήματος για επεξεργασία οργανικού φορτίου και των ανεπεξέργαστων λυμάτων.



Σχήμα 80: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον Πρώτο κύκλο ανεπεξέργαστων.



Σχήμα 81: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον πρώτο κύκλο ανεπεξέργαστων.

Πίνακας 36: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Πρώτος κύκλος ανεπεξέργαστων)

Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (<i>kWh</i>)	2,87E-06
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (<i>kWh/kgCOD</i>)	0,029
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (<i>kW/kgCOD</i>)	4,14E-04
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (<i>kW/m²</i>)	1,26E-05
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (<i>kW/m³</i>)	1,32E-04
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (<i>Coulomb</i>)	9,90

Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση μα και η ενέργεια συναρτήσσει της μάζας οργανικού φορτίου. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν στον πίνακα 36. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν.

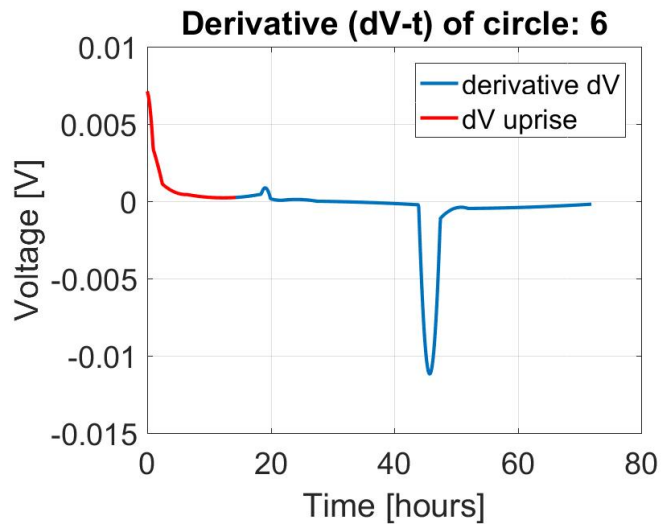
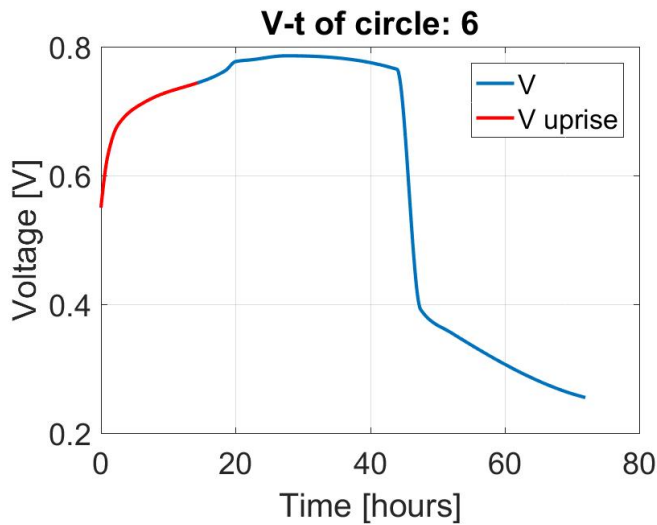
Η διαδικασία που ακολουθήσαμε ήταν να υψώσουμε τις τιμές της τάσης εις το τετράγωνο και ακολούθως, με χρήση του λογισμικού *Matlab* και με τις διαδικασίες παρεμβολής που περιγράφουμε στο Κεφάλαιο 5, να βρούμε καμπύλη που περνάει από όλα τα σημεία του διαγράμματος $V^2 - t$. Έπειτα υπολογίστηκε το ολοκλήρωμα της καμπύλης αυτής ($V^2 - t$) εντός των επιθυμητών χρονικών ορίων, και ύστερα από διαίρεση με την τιμή της αντίστασης R , εξήχθη ως αποτέλεσμα η ενέργεια (Σύμφωνα με τον τύπο: $E = V \cdot I \cdot dt = \frac{(V^2)dt}{R}$). Έπειτα, για να υπολογιστεί η ισχύς, διαιρούσαμε με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος. Με ανάλογη διαδικασία με αυτή των πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων. Στις παραμέτρους της ενέργειας, μα και της ισχύος, υπολογίστηκε η αναγωγή ανά μονάδα επιφανείας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανά μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου, ώστε να καταγραφούν παράμετροι ικανές να δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκρίσιμα με τη βιβλιογραφία.

Με βάση και τον πίνακα 36, οι τιμές της συνολικής ενέργειας είναι μεγαλύτερες σε σχέση με όλους τους κύκλους επεξεργασμένων λυμάτων. Αντίθετα, οι παράμετροι ενέργειας και ισχύος ανα μονάδα *COD* είναι ελάχιστα μειωμένες, μα σε γενικές γραμμές στα ίδια επίπεδα, με τις τιμές των τελευταίων δύο κύκλων επεξεργασμένων λυμάτων. Η συνολική ενέργεια που αποδίδεται περιμένουμε να αυξηθεί αισθητά, και να φτάσει σε πολλαπλάσιες τιμές, (έως και δέκα φορές), αυτής των επεξεργασμένων λυμάτων. Το ίδιο και η ενέργεια ανά μονάδα οργανικού φορτίου, ενώ η ισχύς ανά μονάδα οργανικού φορτίου, λόγω της μεγαλύτερης κατά κανόνα διάρκειας των κύκλων με ανεπεξέργαστα, αναμένουμε να είναι στα ίδια επίπεδα. Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο.

Υπολογιστικά, με βάση τις παραπάνω μεταβολές των μεγεθών, υπολογίστηκαν οι ρυθμοί μεταβολής, τόσο συνολικά, όσο και κατά τη φάση απότομης και πιο ήπιας μείωσης του κάθε μεγέθους (ή αύξησης όσον αφορά την τάση), όπως περιγράφεται και στον πρώτο κύκλο επεξεργασμένων λυμάτων των αποτελεσμάτων. Για τον ακριβή υπολογισμό σχεδιάστηκε, με χρήση λογισμικού του προγράμματος *Matlab* και με τη μέθοδο παρεμβολής, η ακριβής καμπύλη συσχέτισης για κάθε παράμετρο που θέλαμε να υπολογίσουμε. Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 37.

Πίνακας 37: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Πρώτος κύκλος ανεπεξέργαστων)

<i>Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσσει Χρόνου (mV/h)</i>	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις 5 πρώτες ώρες	10,63
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	13,01
<i>Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσσει Χρόνου (mg/h)</i>	Τιμή
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού <i>COD</i> τις πρώτες 5 ώρες	2,44
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού <i>COD</i> έπειτα	0,99
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού <i>COD</i> τις πρώτες 5 ώρες	1,71
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού <i>COD</i> έπειτα	0,383



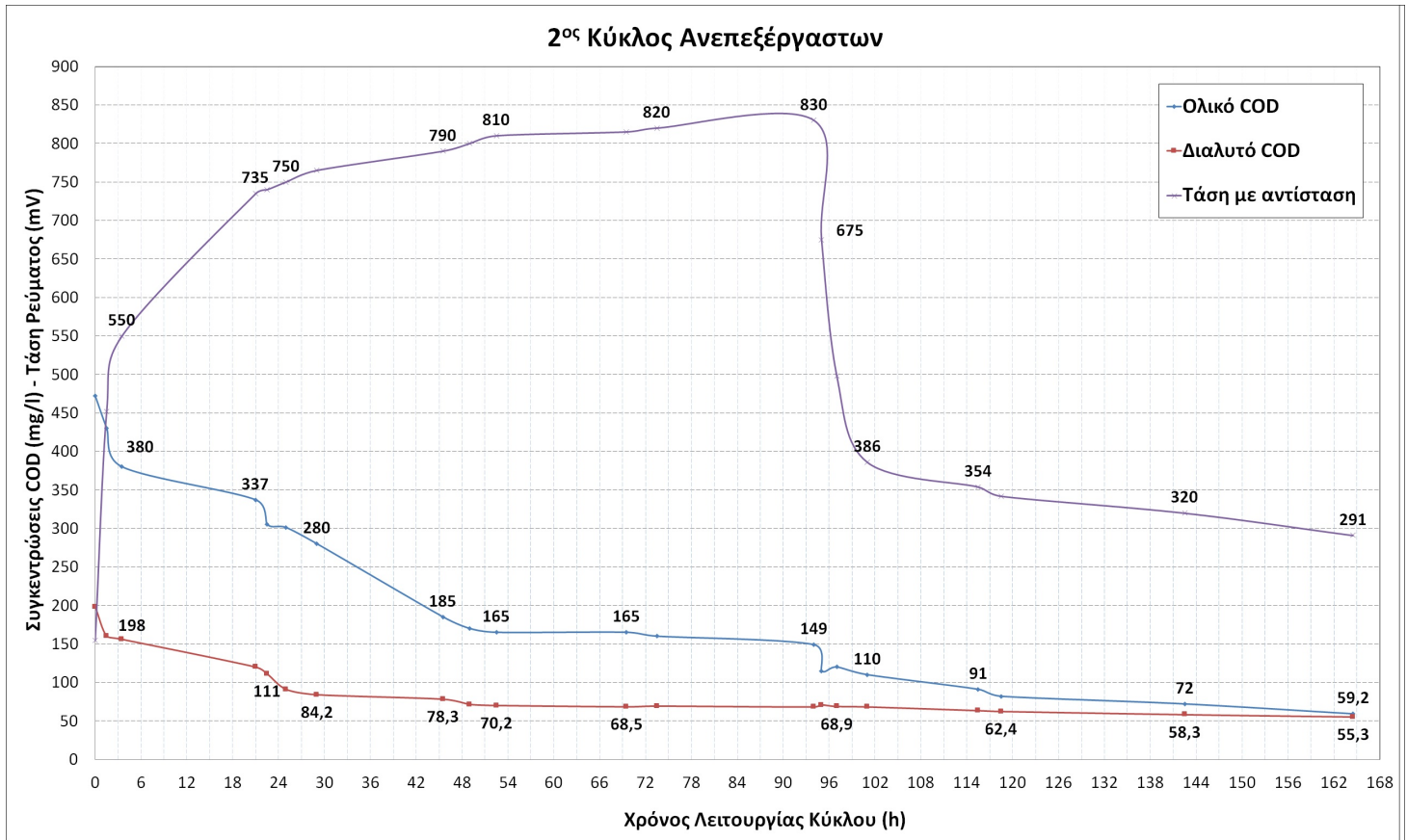
Σχήμα 82: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον πρώτο κύκλο λειτουργίας με ανεπεξέργαστα λύματα. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.

Στον Πίνακα 37 παρατηρείται σ σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης, με το ρυθμό κατά την αύξηση να μην είναι όμως μεγαλύτερος όπως αναμέναμε. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος (Σχήμα 77, με την απότομη κατακόρυφη μείωση της τάσης λόγω πιθανών δευτερογενών παραγόντων την 44η ώρα να επηρεάζει και την τιμή του ρυθμού πτώσης, και να μην έχουμε το αναμενόμενο αποτέλεσμα. Αυτή η διαφορά, και η απόκλιση, δεν οφείλεται σε αναμενόμενη συμπεριφορά της διάταξης, αλλά σε παράπλευρο παράγοντα, όπως η διαταραχή της ισορροπίας του συστήματος. Από το σχήμα 81 παρατηρείται η σχεδόν γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης, που σηματοδοτεί και την απότομη άνοδο στο γράφημα Αθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού Απομάκρυνσης, 80, είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 77. Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τα στοιχεία των τάσεων κα των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους για κάθε κύκλο.

Με βάση πάλι και τον Πίνακα 37, παρατηρείται σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 5 ώρες και έπειτα από αυτές. Είναι ακριβώς η εικόνα στο Σχήμα 77, με τους δύο διαφορετικούς κλάδους απότομης και ήπιας κλίσης για τις καμπύλες του οργανικού φορτίου.

6.3.2 Δεύτερος κύκλος

Ποιοτικά, και σε αυτόν τον κύκλο, όπως φαίνεται και στο γράφημα 83, παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου και της τάσης σε σχέση με το χρόνο, παρά τις μικρές επιμέρους αποκλίσεις. Ποιοτικά φαίνεται η αναμενόμενη διακύμανση των παραμέτρων να επαναλαμβάνεται, με έναν απότομο κλάδο μείωσης του οργανικού φορτίου τις πρώτες 18 ώρες, και έναν πιο ήπιο κλάδο μείωσης μετά. Ο ρυθμός μεταβολής, τόσο της τάσης, όσο και του οργανικού φορτίου, κατά τις πρώτες αυτές ώρες είναι μεγαλύτερος. Ανάλογη διακύμανση σημειώνεται και για την καμπύλη της τάσης με το χρόνο, με τον απότομο κλάδο αύξησης να διαρκεί 18 ώρες. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 38, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 165 ώρες (7 ημέρες) και συνολικά καταγράφηκε, με βάση τις παραπάνω τιμές, μεταβολή όλων των χημικών παραμέτρων.



Σχήμα 83: Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων Λυμάτων

Πίνακας 38: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων)

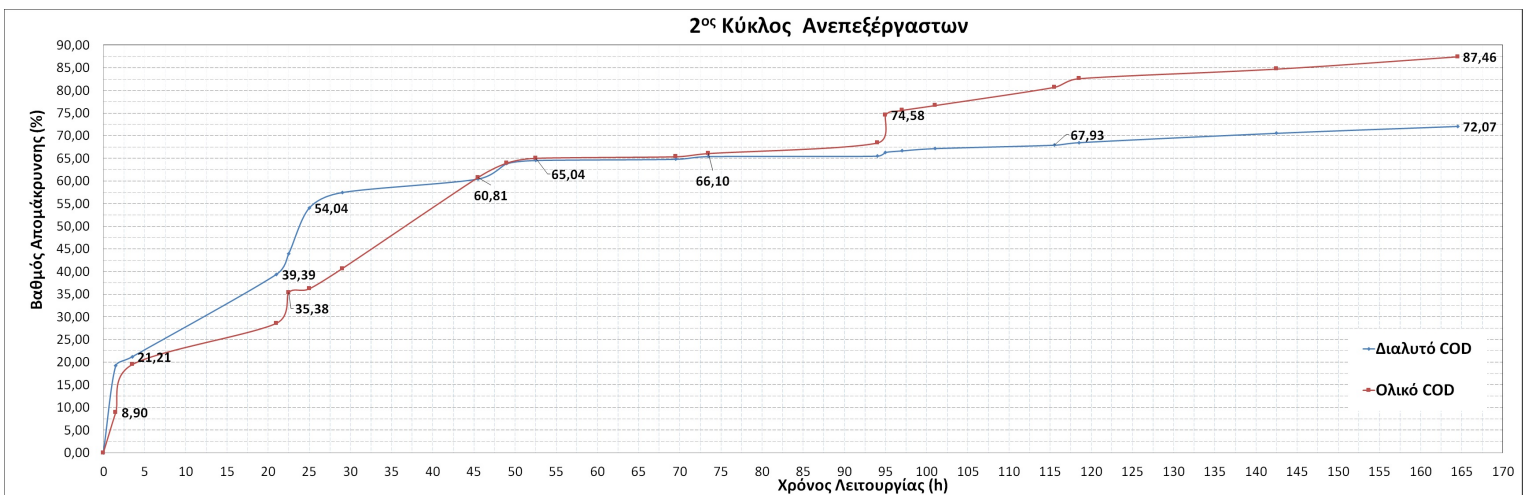
Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
COD_t (mg/l)	472	59,20	87,50
COD_d (mg/l)	198	55,30	72
TSS (mg/l)	450	160	65
VSS (mg/l)	400	110	72,5
$NH_4 - N$	40,39	33,20	17,8
$PO_4 - P$	2,15	2,45	+14
pH	6,95	7,15	+2,86

Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 38 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων, και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Οι βαθμοί απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου του Δευτέρου κύκλου με ανεπεξέργαστα είναι αρκετά υψηλοί, και σαφώς μεγαλύτεροι συ σύγκριση με τις τιμές των 5 από τους 6 κύκλους επεξεργασμένων λυμάτων, ενώ είναι στα ίδια επίπεδα με τον προηγούμενο κύκλο ανεπεξέργαστων. Υψηλές είναι και οι τιμές της απομάκρυνσης στερεών.

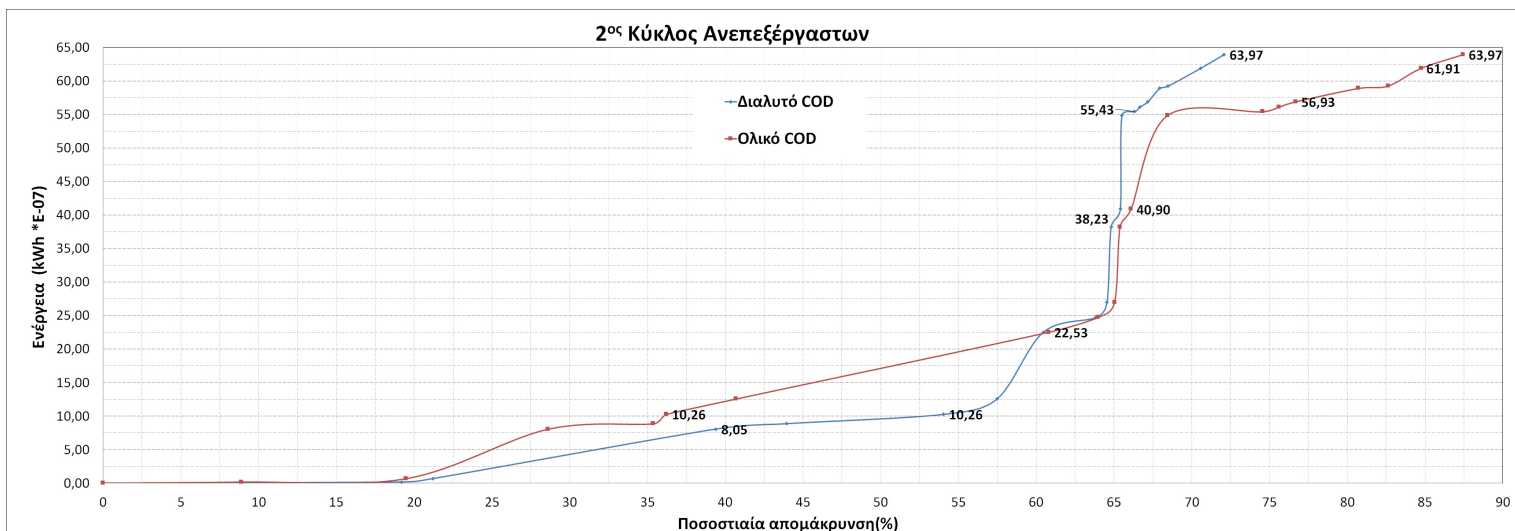
Ο χρόνος που χρειάστηκε το σύστημα ώστε να μειώσει τη συγκέντρωση του ολικού *COD* κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC ($COD = 125mg/l$) μετρήθηκε στις 97 ώρες (περίπου 4 ημέρες). Στο σχήμα 84 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης της διάταξης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Και εδώ υπάρχει απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες ώρες κατ'αναλογία των διαγραμμάτων οργανικού φορτίου και τάσης συναρτήσει του χρόνου, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 18 ώρες και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης. Στο του κεφαλαίου, στο σχήμα 66 παρουσιάζονται και συγκριτικά οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για κάθε κύκλο, ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%. Οι στάθμες αυτές χρησιμοποιούνται ενδεικτικά, ώστε να επιτευχθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα για την επεξεργασία των λυμάτων σε σχέση με το χρόνο, για κάθε κύκλο. Για τον Δεύτερο κύκλο ανεπεξέργαστων οι σχετικές τιμές για το ολικό *COD* είναι 45,5 ώρες (περίπου 2 ημέρες) και 94 ώρες (περίπου 4 ημέρες), ενώ δεν επιτεύχθηκε απομάκρυνση 90% κατά τη διάρκεια του κύκλου, (Σχήμα 84). Οι τιμές αυτές είναι σαφώς αυξημένες σε σχέση με τους κύκλους των επεξεργασμένων λυμάτων, μα και με τον προηγούμενο κύκλων ανεπεξέργαστων.

Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση μα και η ενέργεια συναρτήσει της μάζας οργανικού φορτίου. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν στον πίνακα 39. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Ακολούθησαμε τη διαδικασία που περιγράψαμε αναλυτικά και στον προηγούμενο κύκλο. Στις παραμέτρους της ενέργειας μα και της ισχύος πραγματοποιήθηκε αναγωγή ανά μονάδα επιφανείας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανά μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου, ώστε να καταγραφούν παράμετροι ικανές να δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκρίσιμα με τη βιβλιογραφία.

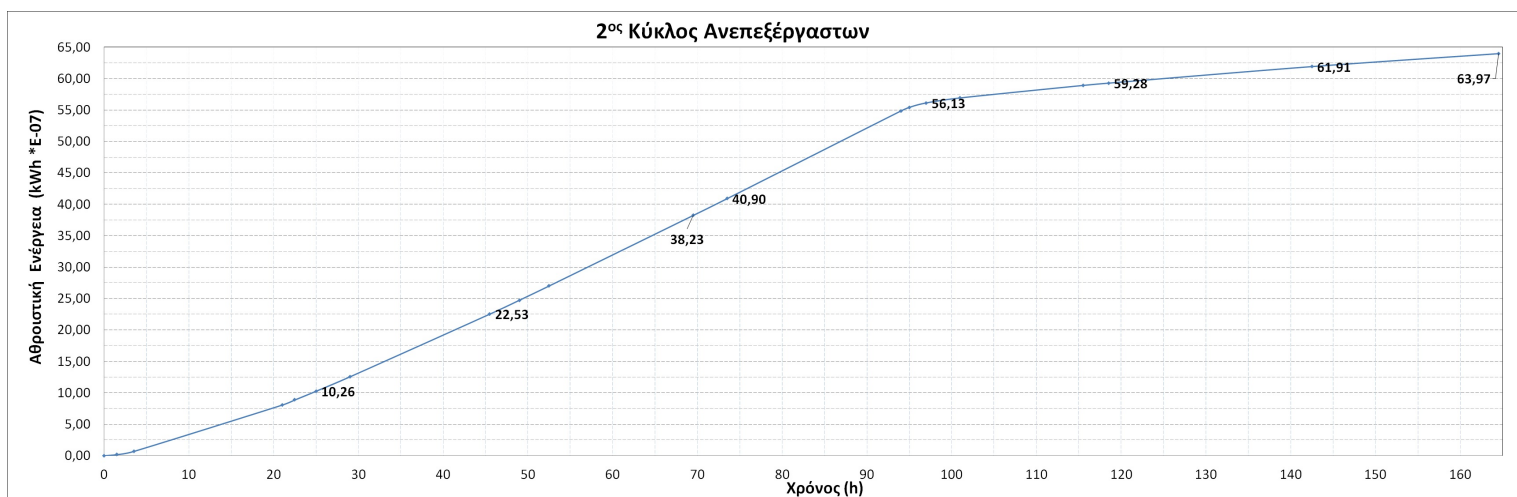
Οι τιμές της ενέργειας, με βάση τον πίνακα 39, είναι μεγαλύτερες σε σχέση με όλους τους κύκλους επεξεργασμένων λυμάτων, μα και με τον προηγούμενο πρώτο κύκλο ανεπεξέργαστων. Η διαφορά οφείλεται στη μεγαλύτερη διάρκεια του κύκλου, τις υψηλότερες τιμές αρχικού οργανικού φορτίου ή/και στον όλο και καλύτερο εγκλιματισμό του ανοδικού βιοφιλμ, όσο περνάν οι κύκλοι, που οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Η συνολική ενέργεια που αποδίδεται έχει αυξηθεί αισθητά και είναι σχεδόν δεκαπλάσια αυτής των επεξεργασμένων λυμάτων. Το ίδιο και η ενέργεια ανά μονάδα οργανικού φορτίου, ενώ η ισχύς ανά μονάδα οργανικού φορτίου, λόγω της μεγαλύτερης διάρκειας του κύκλου, είναι σχεδόν στα ίδια επίπεδα με τις τιμές των τελευταίων κύκλων των επεξεργασμένων. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο.



Σχήμα 84: Βαθμός απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου (Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων)



Σχήμα 85: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για το Δεύτερο κύκλο ανεπεξέργαστων.



Σχήμα 86: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον Δεύτερο κύκλο ανεπεξέργαστων.

Πίνακας 39: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων)

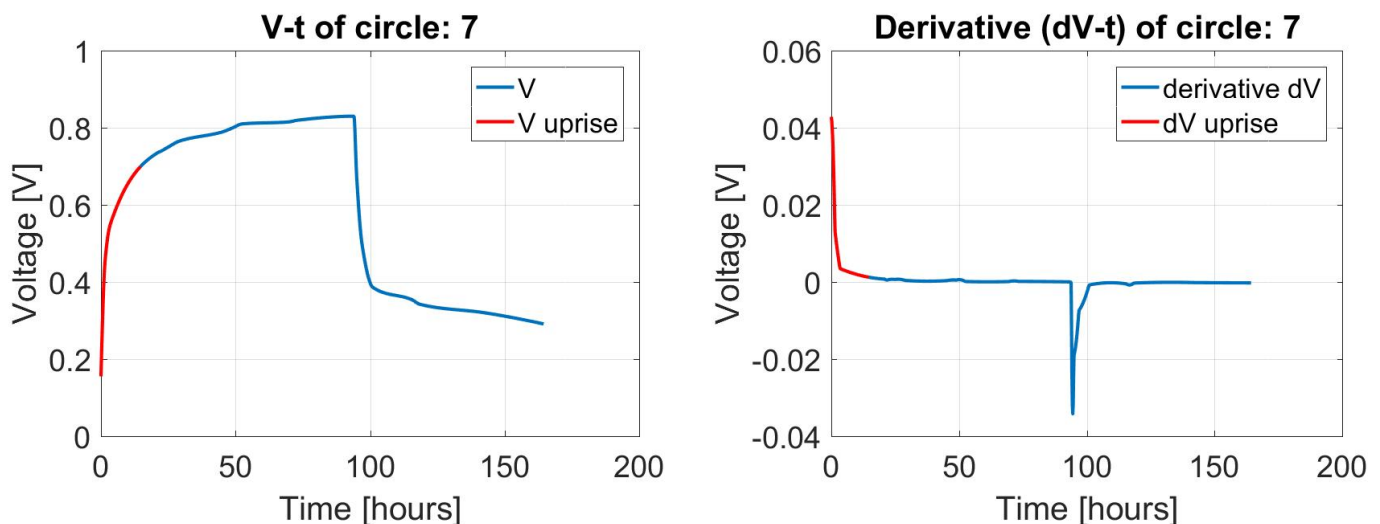
Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (kWh)	6,44E-06
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (kWh/kgCOD)	0,077
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (kW/kgCOD)	4,69E-04
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (kW/m ²)	1,24E-05
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (kW/m ³)	1,31E-04
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (Coulomb)	23,20

Υπολογιστικά, με βάση τις παραπάνω μεταβολές των μεγεθών, υπολογίστηκαν και οι ρυθμοί μεταβολής, τόσο συνολικά, όσο και κατά τη φάση απότομης και πιο ήπιας μείωσης του κάθε μεγέθους (ή αύξησης όσον αφορά την τάση), όπως περιγράφεται και στον πρώτο κύκλο των αποτελεσμάτων. Για τον ακριβή υπολογισμό σχεδιάστηκε, με χρήση λογισμικού του προγράμματος *Matlab* και με τη μέθοδο παρεμβολής, η ακριβής καμπύλη συσχέτισης για κάθε παράμετρο που θέλαμε να υπολογίσουμε. Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 40.

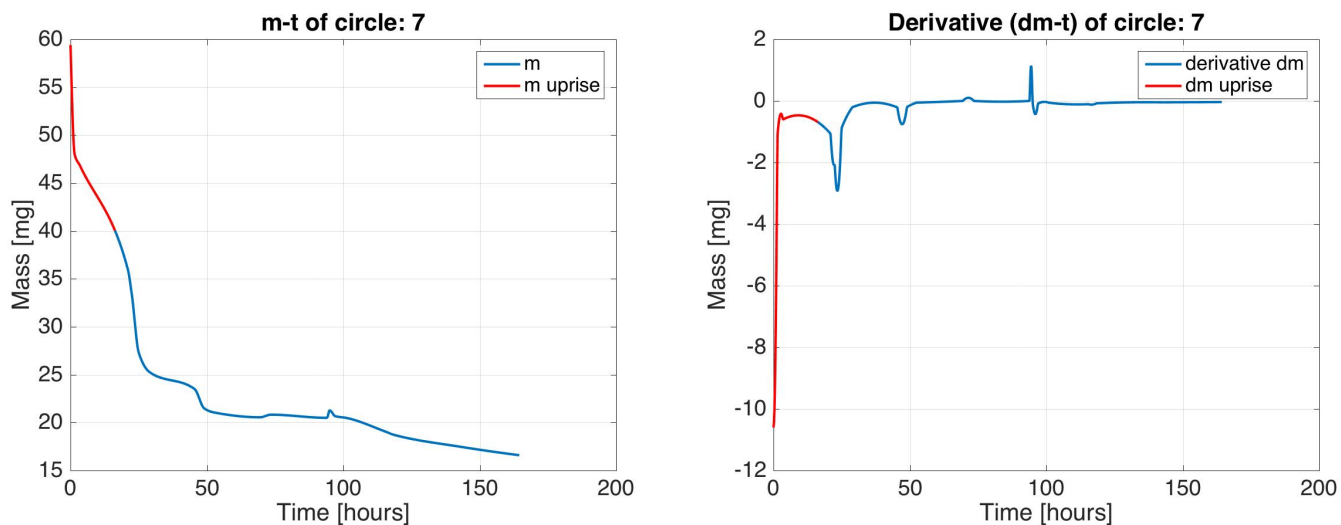
Πίνακας 40: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος ανεπεξέργαστων)

Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου (mV/h)	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις 18 πρώτες ώρες	37,12
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	5,34
Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσει Χρόνου (mg/h)	Τιμή
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD τις πρώτες 18 ώρες	1,05
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD έπειτα	0,31
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD τις πρώτες 18 ώρες	0,77
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD έπειτα	0,064

Στον Πίνακα 40 παρατηρείται η σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης, με το ρυθμό κατά την αύξηση να είναι αρκετά μεγαλύτερος όπως αναμέναμε. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος (Σχήμα 83, με έναν πρώτο απότομο κλάδο αύξησης της τάσης και έπειτα μια πιο ήπια μείωση της. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τάσεων και των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους για κάθε κύκλο. Από το σχήμα 86 παρατηρείται η σχεδόν γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης, που σηματοδοτεί και την απότομη άνοδο στο γράφημα Αθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού Απομάκρυνσης, σχήμα 85, είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 83. Με βάση πάλι και τον Πίνακα 40, παρατηρείται σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 18 ώρες και έπειτα από αυτές. Είναι ακριβώς η εικόνα στο Σχήμα 83, με τους δύο διαφορετικούς κλάδους απότομης και ήπιας κλίσης για τις καμπύλες του οργανικού φορτίου.



Σχήμα 87: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον Δεύτερο κύκλο ανεπεξέργαστων Λυμάτων. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.



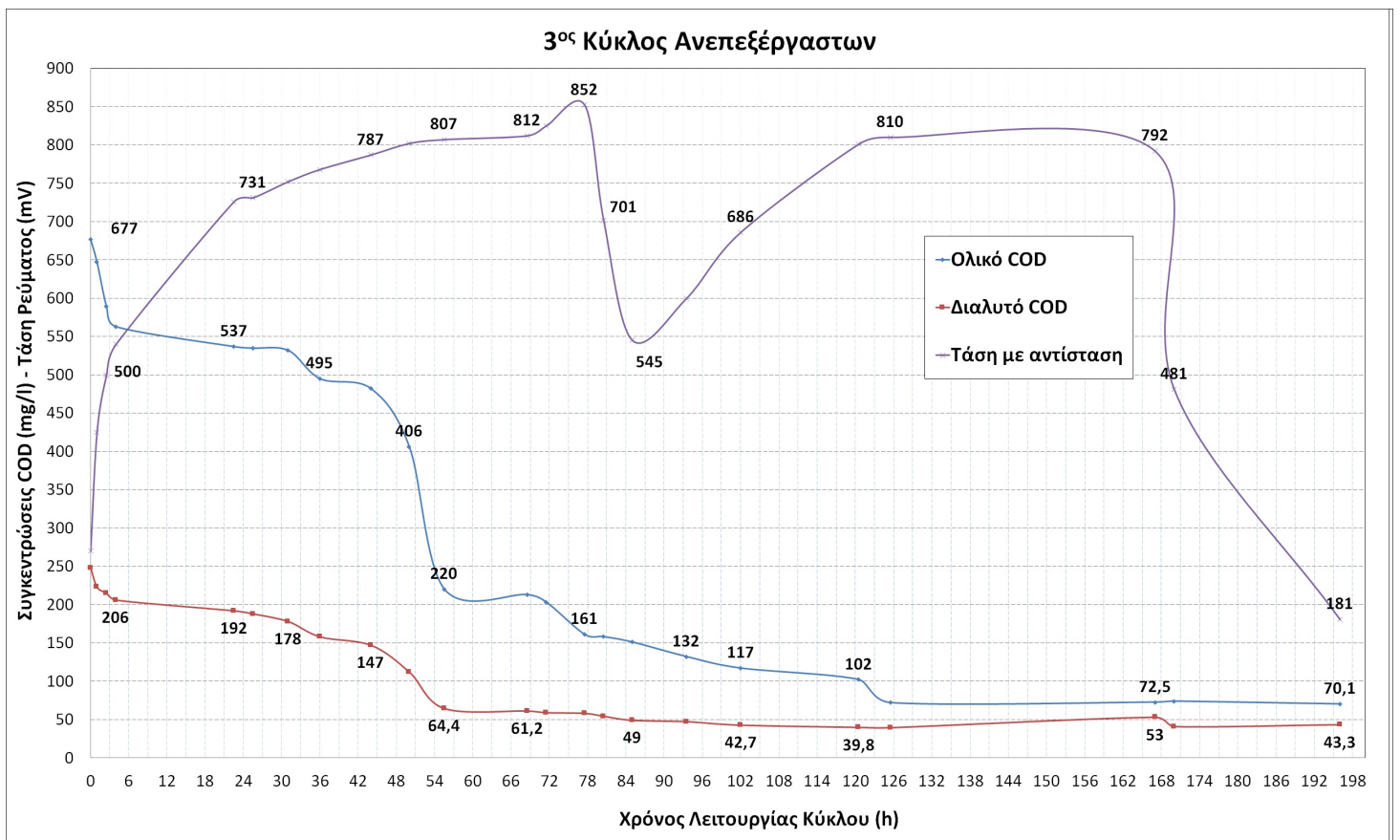
Σχήμα 88: Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού μεταβολής της μάζας με το χρόνο για τον Δεύτερο κύκλο ανεπεξεργαστων. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατα την απότομη μεταβολή τις πρώτες 18 ώρες.

6.3.3 Τρίτος κύκλος

Σε αυτόν τον κύκλο, ο κλάδος αύξησης της τάσης και παράλληλης απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου, παρατηρείται στις πρώτες 54 ώρες. Παρατηρούμε έπειτα μια στάση πιο ήπια αύξησης, και έπειτα μια τάση σταθεροποίησης με ένα μικρό σκαμπανέβασμα. Όπως φαίνεται και στο γράφημα 89, παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου και της τάσης σε σχέση με το χρόνο, ποιοτικά παρά τις μικρές επιμέρους αποκλίσεις. Αποκλίσεις, που όπως αναφέραμε και στους κύκλους επεξεργασμένων λυμάτων, οφείλονται κυρίως σε μικρές στιγμιαίες διαταραχές του συστήματος, ή σε ανακρίβειες και αποκλίσεις στις μετρήσεις (διαταραχές, όπως για παράδειγμα κούνημα των ηλεκτροδίων και άρα αλλαγή της μεταξύ τους απόστασης). Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η πτώση της τάσης και η επάνοδο της την ογδοηκοστή τέταρτη ώρα λειτουργίας, (μετά από 3 περίπου ημέρες) του κύκλου, η οποία οφείλεται στον πρώτο παράγοντα, της διατάραξης και της αλλαγής της μεταξύ απόστασης των ηλεκτροδίων. Ποιοτικά παρατηρείται η αναμενόμενη διακύμανση των παραμέτρων με έναν απότομο κλάδο μείωσης του οργανικού φορτίου τις πρώτες 54 ώρες (μετά από 2 περίπου μέρες), και έναν πιο ήπιο κλάδο μείωσης μετά. Ανάλογη διακύμανση σημειώνεται για την καμπύλη της τάσης με το χρόνο, με τον απότομο κλάδο αύξησης να διαρκεί 54 ώρες (περίπου 3 ημέρες). Ο κλάδος σταθεροποίησης δεν έχει καταγραφεί επαρκώς, παρατηρείται όμως παρά το σφάλμα ανάμεσα στις ώρες 120-168. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 41, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 196 ώρες (8 ημέρες) και συνολικά καταγράφηκε, με βάση τις παραπάνω τιμές, μεταβολή όλων των χημικών παραμέτρων.

Πίνακας 41: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Τρίτος κύκλος ανεπεξεργαστων)

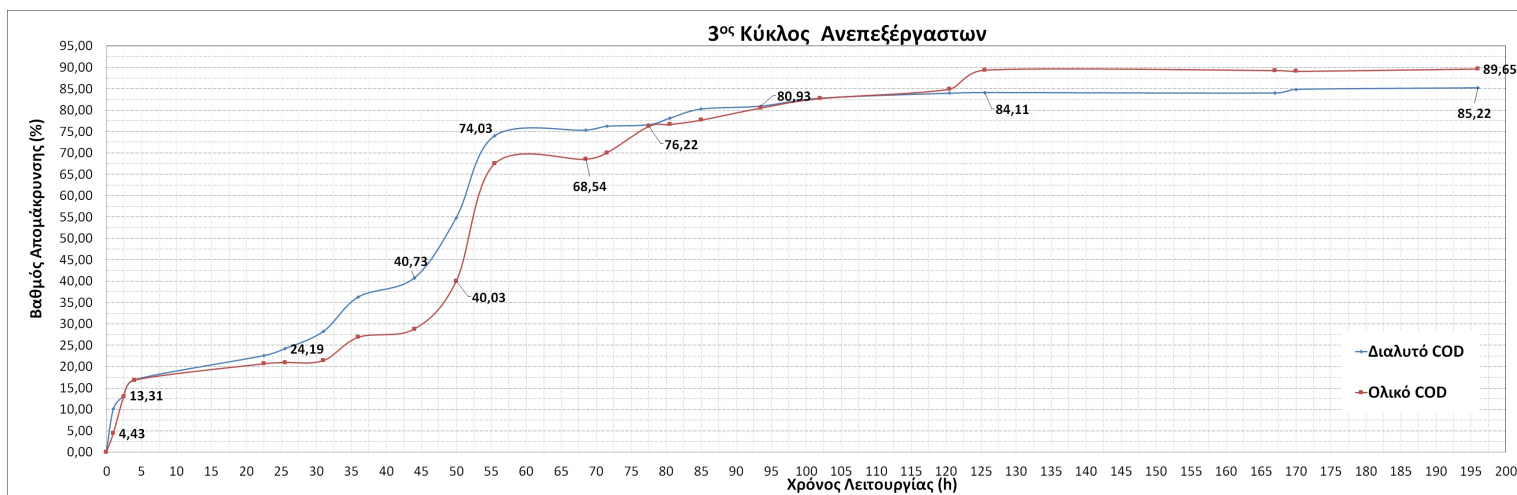
Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά(mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
COD_t (mg/l)	677	70,10	89,6
COD_a (mg/l)	248	43,30	82,55
TSS (mg/l)	420	180	57,10
VSS (mg/l)	400	150	62,5
$NH_4 - N$	35,70	12,40	65,3
$PO_4 - P$	1,50	1,40	6,7
pH	6,910	6,95	+0,5



Σχήμα 89: Τρίτος κύκλος ανεπεξέργαστων Λυμάτων

Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 41 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων, και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Οι βαθμοί απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου του κύκλου είναι αρκετά υψηλοί, και μεγαλύτεροι σε σύγκριση με τις τιμές των 5 από τους 6 κύκλους επεξεργασμένων λυμάτων, μα και με τις τιμές των προηγούμενων κύκλων ανεπεξέργαστων. Οι βαθμοί απομάκρυνσης των στερεών εδώ είναι λίγο χαμηλότεροι. Επιπρόσθετα ο χρόνος που χρειάστηκε το σύστημα ώστε να μειώσει τη συγκέντρωση του ολικού *COD* κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC (*COD* = 125mg/l) μετρήθηκε στις 102 ώρες (περίπου 4 ημέρες).

Στο σχήμα 90 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης της διάταξης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Παρατηρείται απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες ώρες, κατ'αναλογία των διαγραμμάτων οργανικού φορτίου και τάσης συναρτήσει του χρόνου, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 54 ώρες και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης. Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 66 παρουσιάζονται και συγκριτικά οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για κάθε κύκλο ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%. Οι στάθμες αυτές χρησιμοποιούνται ενδεικτικά, ώστε να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα για την επεξεργασία των λυμάτων σε σχέση με το χρόνο, για κάθε κύκλο. Για τον Τρίτο Κύκλο, οι σχετικές τιμές για το ολικό *COD* είναι 50 ώρες (περίπου 2 ημέρες) και 71,50 ώρες (περίπου 3 ημέρες), ενώ επιτεύχθηκε απομάκρυνση περίπου 90% στο τέλος του κύκλου στις 196 ώρες (8 ημέρες). Οι τιμές και αυτού του κύκλου είναι σαφώς αυξημένες σε σχέση με τους κύκλους των επεξεργασμένων λυμάτων.



Σχήμα 90: Βαθμός απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου (Τρίτος κύκλος ανεπεξέργαστων)

Στο Σχήμα 91 παρατηρείται η φανερή διαφορά της εικόνας του διαλύματος ανόδου στην αρχή και στο τέλος του κύκλου. Η έντονη διαφορά χρώματος οφείλεται στον υψηλό βαθμό απομάκρυνσης οργανικού και στην απομάκρυνση στερεών και είναι χαρακτηριστική, με την αρχή να έχει πρασινωπό χρώμα και αδιαφάνεια, ενώ μέχρι το τέλος του κύκλου το ανοδικό διάλυμα έχει γίνει σχεδόν διαφανές. Η εικόνα αυτή δείχνει καθαρά την αποτελεσματικότητα του συστήματος για επεξεργασία οργανικού φορτίου και των ανεπεξέργαστων λυμάτων όπως και στον πρώτο κύκλο.

Πίνακας 42: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Τρίτος κύκλος ανεπεξέργαστων)

Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (<i>kWh</i>)	9,72E-06
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (<i>kWh/kgCOD</i>)	0,079
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (<i>kW/kgCOD</i>)	4,07E-04
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (<i>kW/m²</i>)	1,56E-05
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (<i>kW/m³</i>)	1,65E-04
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (<i>Coulomb</i>)	21,84

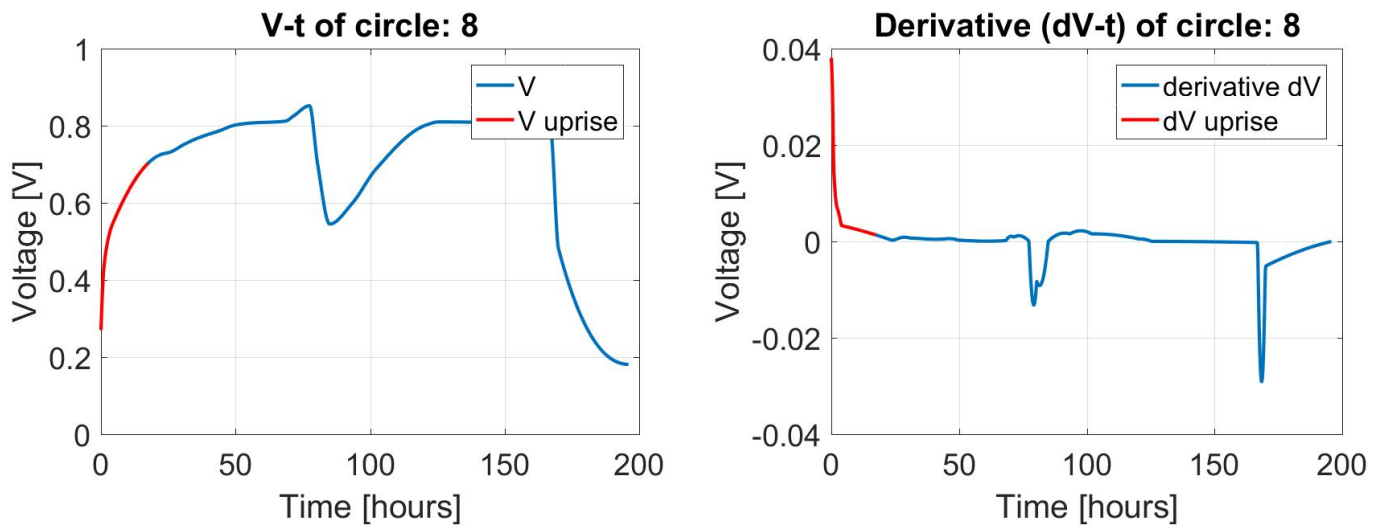
Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση μα και η ενέργεια συναρτήσκει της μάζας οργανικού φορτίου. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν στον πίνακα 42. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Στις παραμέτρους της ενέργειας μα και της ισχύος πραγματοποιήθηκε αναγωγή ανά μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανά μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου ώστε να καταγράψουμε παραμέτρους ικανές να δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκρίσιμα με τη βιβλιογραφία.

Με βάση τον πίνακα 42, οι τιμές της ενέργειας συνεχίζουν να αυξάνονται σε σύγκριση με τους προηγούμενους κύκλους, ενώ η ενέργεια ανά μονάδα οργανικού φορτίου είναι στα ίδια επίπεδα. Η ισχύς ανά μονάδα οργανικού φορτίου, λόγω της μεγαλύτερης κατά κανόνα διάρκειας των κύκλων με ανεπεξέργαστα, είναι στα ίδια επίπεδα, λίγο χαμηλότερη σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο.

Υπολογιστικά, με βάση τις παραπάνω μεταβολές των μεγεθών, υπολογίστηκαν και οι ρυθμοί μεταβολής, τόσο συνολικά, όσο και κατά τη φάση απότομης και πιο ήπιας μείωσης του κάθε μεγέθους (ή αύξησης όσον αφορά την τάση) όπως περιγράφεται και στον πρώτο κύκλο των αποτελεσμάτων. Για τον ακριβή υπολογισμό σχεδιάστηκε, με χρήση λογισμικού του προγράμματος *Matlab* και με τη μέθοδο παρεμβολής, η ακριβής καμπύλη συσχέτισης για κάθε παράμετρο που θέλαμε να υπολογίσουμε. Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 43.



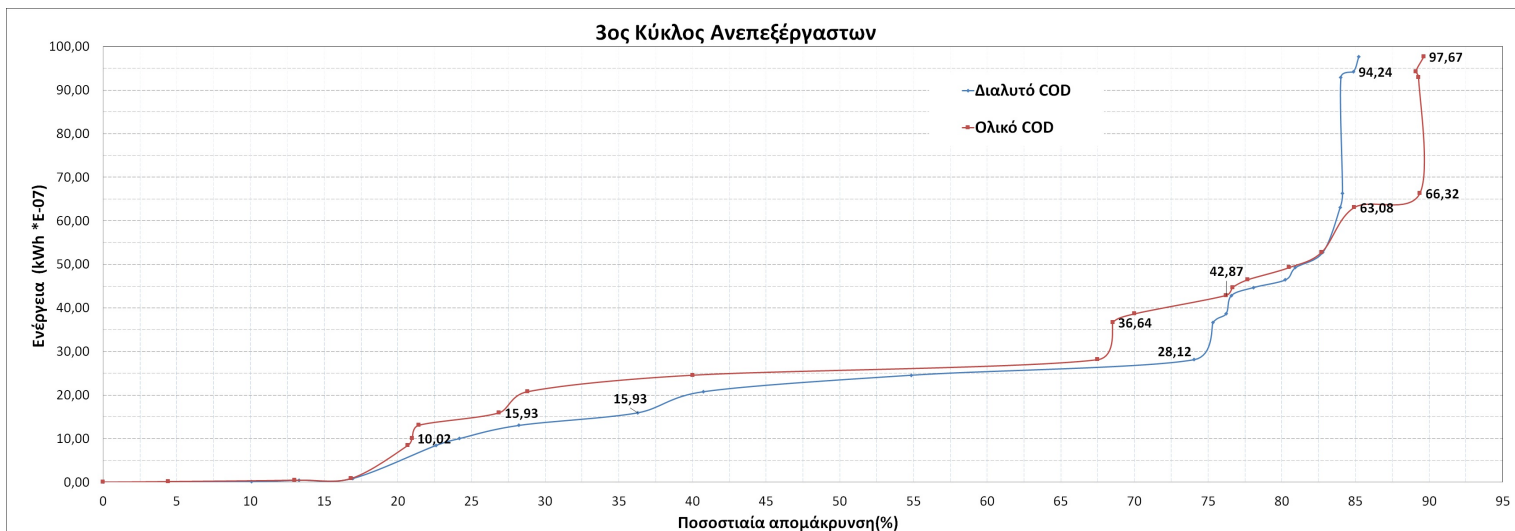
Σχήμα 91: Εικόνα του ανοδικού υγρού στην αρχή και στο τέλος του Τρίτου κύκλου με ανεπεξέργαστα λύματα.



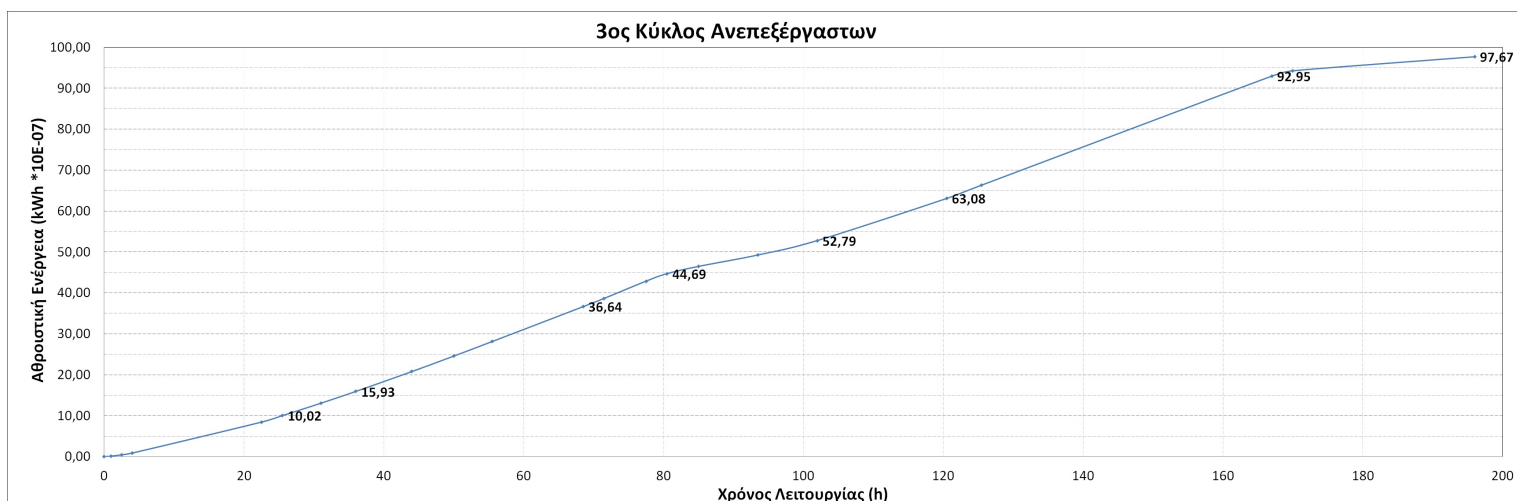
Σχήμα 92: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον Τρίτο κύκλο ανεπεξέργαστων. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.

Πίνακας 43: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Τρίτος κύκλος ανεπεξέργαστων)

<i>Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου (mV/h)</i>	<i>Τιμή</i>
Ρυθμός αύξησης τις 54 πρώτες ώρες	24,76
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	2,76
<i>Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσει Χρόνου (mg/h)</i>	<i>Τιμή</i>
Ρυθμός απομάχρυνσης ολικού COD τις πρώτες 54 ώρες	1,79
Ρυθμός απομάχρυνσης ολικού COD έπειτα	0,24
Ρυθμός απομάχρυνσης διαλυτού COD τις πρώτες 54 ώρες	0,994
Ρυθμός απομάχρυνσης διαλυτού COD έπειτα	0,02



Σχήμα 93: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον τρίτο κύκλο ανεπεξέργαστων.



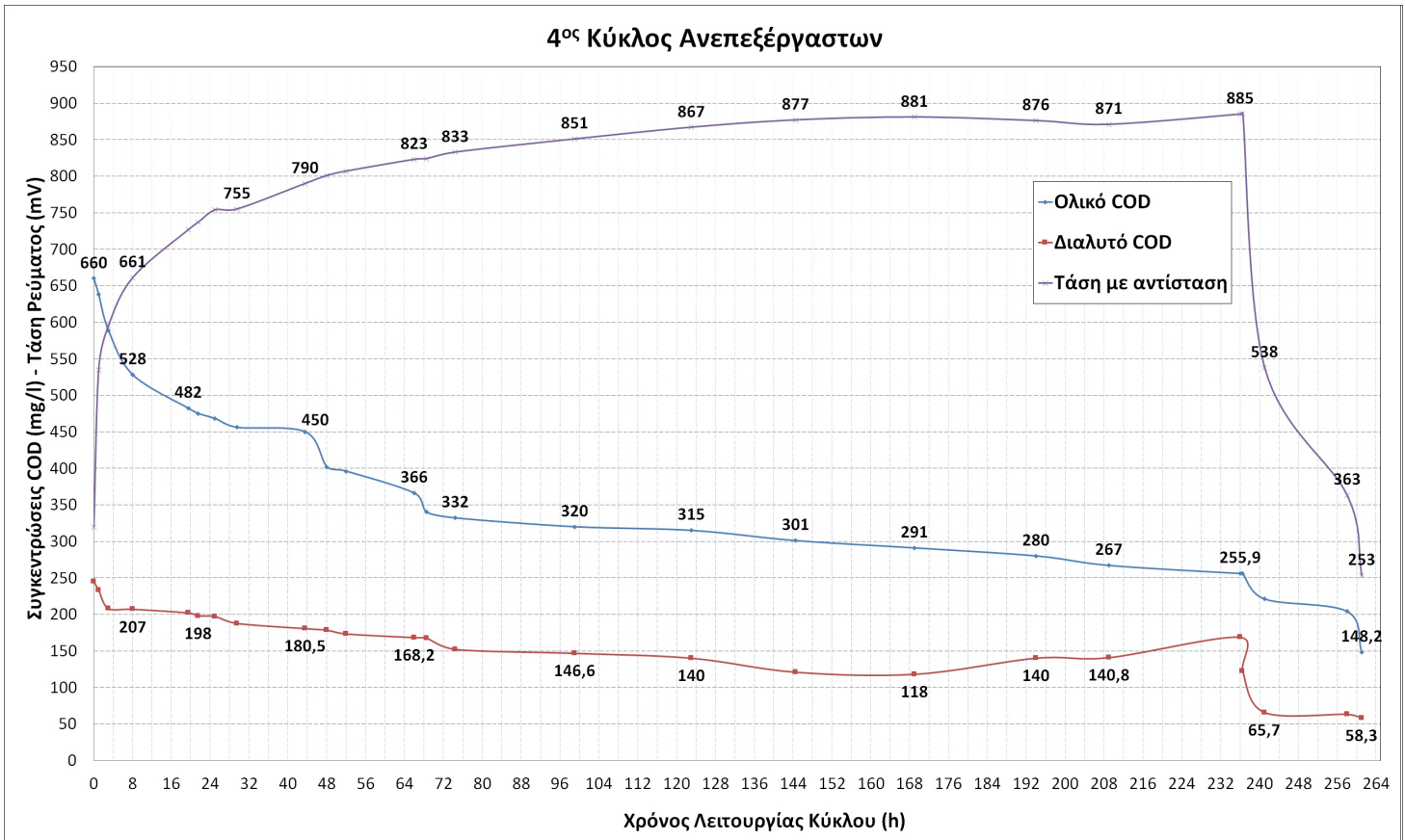
Σχήμα 94: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον τρίτο κύκλο ανεπεξέργαστων.

Στον Πίνακα 43 παρατηρείται σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης, με το ρυθμό κατά την αύξηση να είναι αρκετά μεγαλύτερος όπως αναμέναμε. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος, (Σχήμα 89, με έναν πρώτο απότομο κλάδο αύξησης της τάσης και έπειτα μια πιο ήπια μείωση της. Με βάση πάλι και τον Πίνακα 43 παρατηρείται και σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 54 ώρες και έπειτα από αυτές.

Από το σχήμα 94 παρατηρείται η σχεδόν γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης, που σηματοδοτεί και την απότομη άνοδο στο γράφημα Αθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού Απομάκρυνσης, σχήμα 93, είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 89. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τα στοιχεία των τάσεων και των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους για κάθε κύκλο.

6.3.4 Τέταρτος κύκλος

Σε αυτόν τον κύκλο ο κλάδος αύξησης της τάσης, και παράλληλης απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου, παρατηρείται στις πρώτες 48 ώρες. Παρατηρούμε έπειτα μια σταθεροποίηση από την 48η έως την 240η ώρα. Όπως φαίνεται και στο γράφημα 95, παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου και της τάσης σε σχέση με το χρόνο, με τον κύκλο να ανταποκρίνεται με ιδανικό τρόπο στις θεωρητικές προσδοκίες. Ποιοτικά παρατηρείται και εδώ η αναμενόμενη γραφική διακύμανση των παραμέτρων με έναν απότομο κλάδο μείωσης του οργανικού φορτίου τις πρώτες 48 ώρες (μετά από 2 μέρες), και έναν πιο ήπιο κλάδο μείωσης μετά. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 44, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 261 ώρες (11 ημέρες) και συνολικά καταγράφηκε, με βάση τις παραπάνω τιμές, μεταβολή όλων των χημικών παραμέτρων.



Σχήμα 95: Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων Λυμάτων

Πίνακας 44: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων)

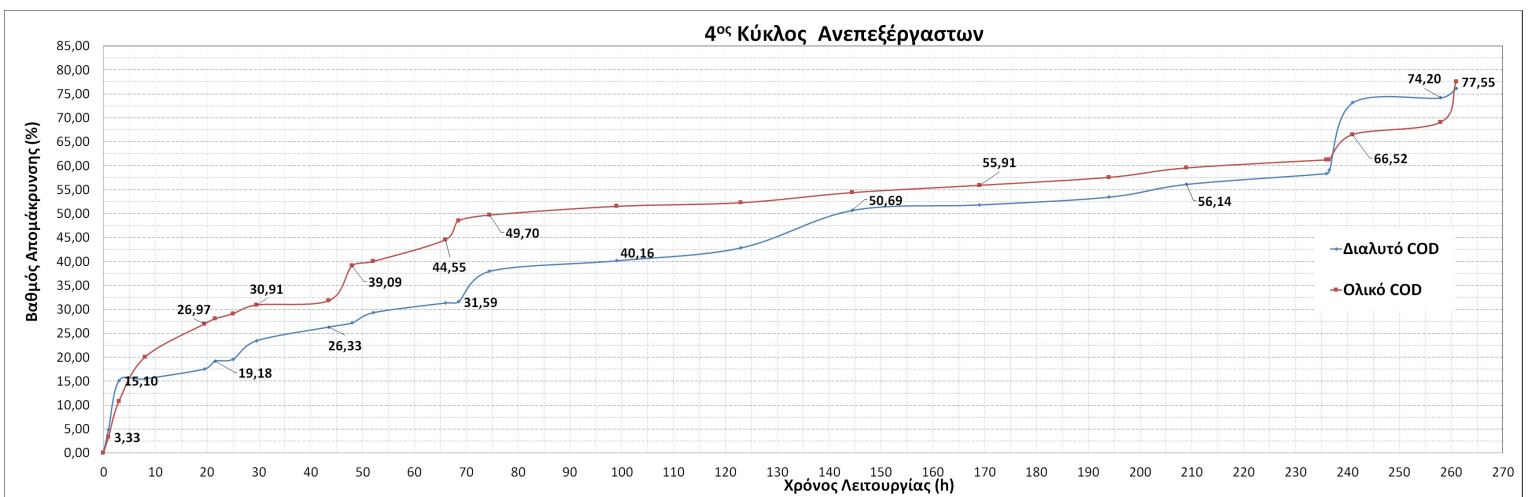
Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά(mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
COD_t (mg/l)	660	148,2	77,5
COD_d (mg/l)	245	58,30	76,2
TSS (mg/l)	360	67	81,5
VSS (mg/l)	320	55	82
$NH_4 - N$	36,7	11,10	69,75
$PO_4 - P$	2,57	2,61	+1,5
pH	7,15	7,9	+10

Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 44 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων, και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Οι βαθμοί απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου του κύκλου αυτού είναι αρκετά χαμηλότεροι σε σύγκριση με τους προηγούμενους, αλλά συγκριτικά μεγαλύτεροι με τις τιμές των 5 από τους 6 κύκλους επεξεργασμένων λυμάτων. Υψηλές είναι οι τιμές της απομάκρυνσης στερεών.

Ο χρόνος που χρειάστηκε το σύστημα ώστε να μειώσει τη συγκέντρωση του ολικού COD κάτω από τα επιτρεπόμενα όρια της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC ($COD = 125mg/l$) μετρήθηκε στις 102 ώρες (περίπου 4 ημέρες). Στο σχήμα 96 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης της διάταξης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Σημειώνεται η απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες 48 ώρες, κατ'αναλογία των διαγραμμάτων οργανικού φορτίου και τάσης συναρτήσει του χρόνου, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 48 ώρες και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης.

Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 66, παρουσιάζονται και συγκριτικά οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για κάθε κύκλο ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%. Οι στάθμες αυτές χρησιμοποιούνται ενδεικτικά, ώστε να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα για την επεξεργασία των λυμάτων σε σχέση με το χρόνο, για κάθε κύκλο. Για τον κύκλο που παρουσιάζεται οι σχετικές τιμές για το ολικό COD είναι 74,50 ώρες (3 ημέρες) και 258 ώρες (περίπου 11 ημέρες), ενώ δεν επιτεύχθηκε απομάκρυνση 90% κατά τη διάρκεια του κύκλου, (Σχήμα 96). Οι τιμές αυτές είναι σαφώς αυξημένες σε σχέση με τους κύκλους των επεξεργασμένων λυμάτων, μα και αισθητά μεγαλύτερες σε σχέση με τους προηγούμενους κύκλους ανεπεξέργαστων. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των βαθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο.

Στο Σχήμα 97 φαίνεται η διαφορά της εικόνας του διαλύματος ανόδου στην αρχή και στο τέλος του κύκλου. Η έντονη διαφορά χρώματος οφείλεται στον υψηλό βαθμό απομάκρυνσης οργανικού και στην απομάκρυνση στερεών, και είναι χαρακτηριστική, με την αρχή να έχει έντονο καφέ χρώμα και αδιαφάνεια, ενώ μέχρι το τέλος του κύκλου το ανοδικό διάλυμα να έχει αποχρωματιστεί και γίνει πιο διαφανές. Η εικόνα αυτή δείχνει καθαρά την αποτελεσματικότητα του συστήματος για επεξεργασία οργανικού φορτίου των ανεπεξέργαστων λυμάτων όπως και σε προηγούμενους κύκλους. Συγκριτικά με τις προηγούμενες εικόνες υπάρχει διαφορά στο ανοδικό υγρό στο τέλος του κύκλου, γιατί σε αυτόν εδώ τον κύκλο, ο βαθμός απομάκρυνσης είναι σημαντικά μικρότερος σε σχέση με τον Πρώτο και τον Τρίτο κύκλο και τις εικόνες που παρατίθενται εκεί (Σχήμα 79, Σχήμα 91).



Σχήμα 96: Βαθμός απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου (Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων)

Πίνακας 45: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων)

Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (<i>kWh</i>)	1,71E-05
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (<i>kWh/kgCOD</i>)	0,163
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (<i>kW/kgCOD</i>)	6,25E-04
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (<i>kW/m²</i>)	2,07E-05
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (<i>kW/m³</i>)	2,18E-04
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (<i>Coulomb</i>)	40,59



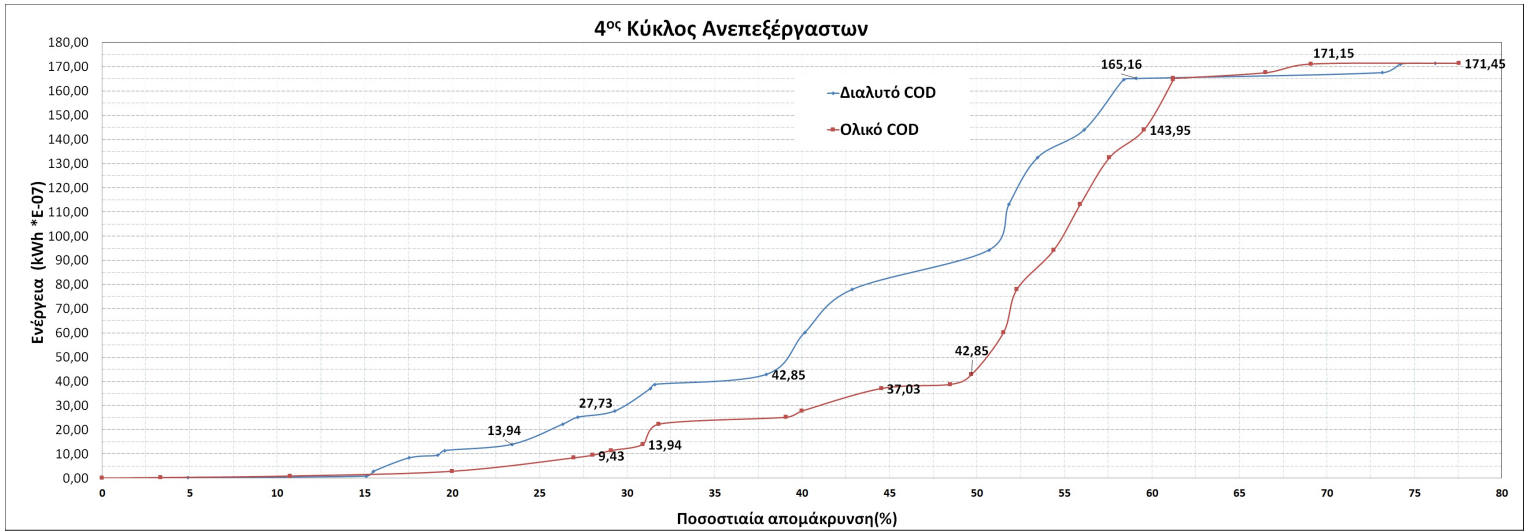
Σχήμα 97: Εικόνα του ανοδικού υγρού στην αρχή και στο τέλος του Τέταρτου κύκλου με ανεπεξέργαστα λύματα.

Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση μα και η ενέργεια συναρτήσε της μάζας οργανικού φορτίου. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν στον πίνακα 45. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Στις παραμέτρους της ενέργειας μα και της ισχύος υπολογίστηκαν οι ανηγμένες τιμές, με βάση την αναγωγή ανά μονάδα επιφανείας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανά μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου ώστε να καταγραφούν παράμετροι ικανές να δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκρίσιμα με τη βιβλιογραφία.

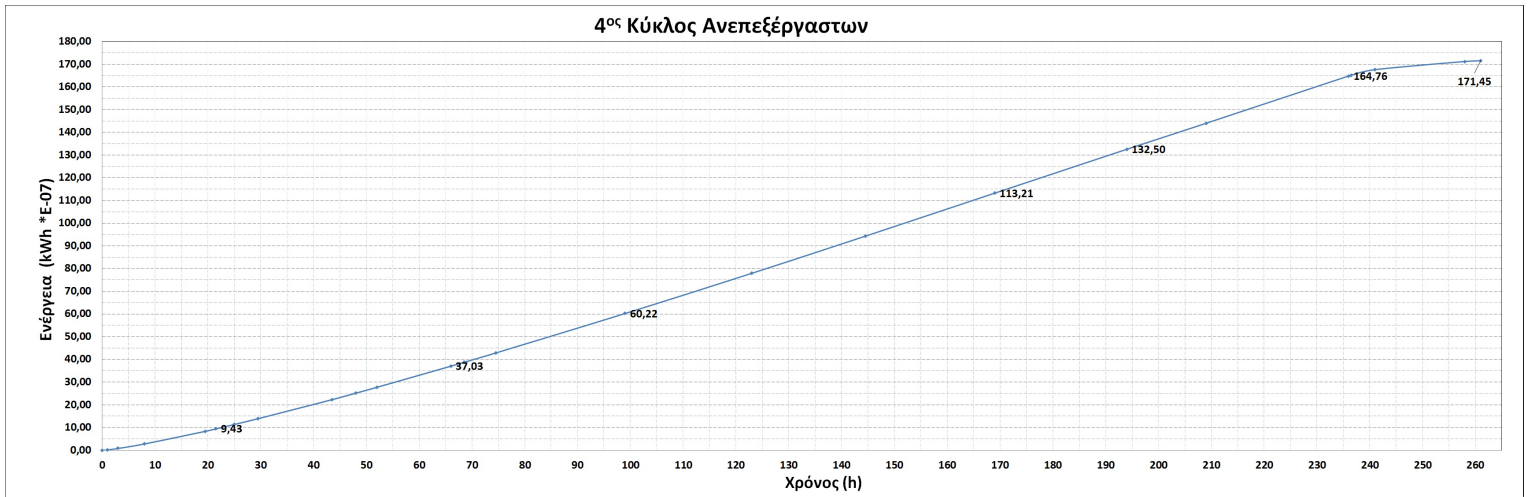
Παρά τους χαμηλότερους βαθμούς απομάκρυνσης, οι τιμές της ενέργειας, με βάση τον πίνακα 45 του κύκλου, είναι ακόμα μεγαλύτερες σε σχέση με όλους τους προηγούμενους κύκλους επεξεργασμένων και ανεπεξέργαστων λυμάτων. Το ίδιο και η παράμετρος της ενέργειας ανά μονάδα οργανικού φορτίου, ενώ και η ισχύς ανά μονάδα οργανικού φορτίου έχει την υψηλότερη τιμή, με αυτό όμως να οφείλεται κατά ένα μέρος και στο χαμηλό βαθμό απομάκρυνσης. Σε γενικές γραμμές οι ανηγμένες τιμές ενέργειας και ισχύος κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα μεταξύ των κύκλων με ομοειδή λύματα. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο.

Υπολογιστικά με βάση τις παραπάνω μεταβολές των μεγεθών υπολογίστηκαν και οι ρυθμοί μεταβολής, τόσο συνολικά, όσο και κατά τη φάση απότομης και πιο ήπιας μείωσης του κάθε μεγέθους (ή αύξησης όσον αφορά την τάση). Για τον ακριβή υπολογισμό σχεδιάστηκε, με χρήση λογισμικού του προγράμματος *Matlab* και με τη μέθοδο παρεμβολής, η ακριβής καμπύλη συσχέτισης για κάθε παράμετρο που θέλαμε να υπολογίσουμε. Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 46.

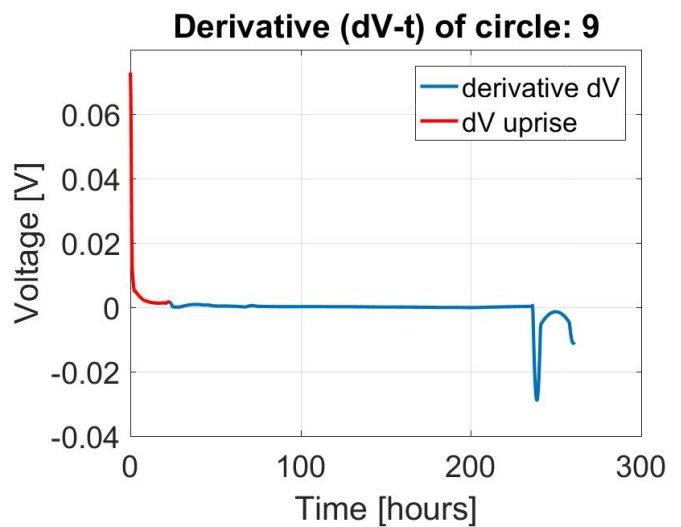
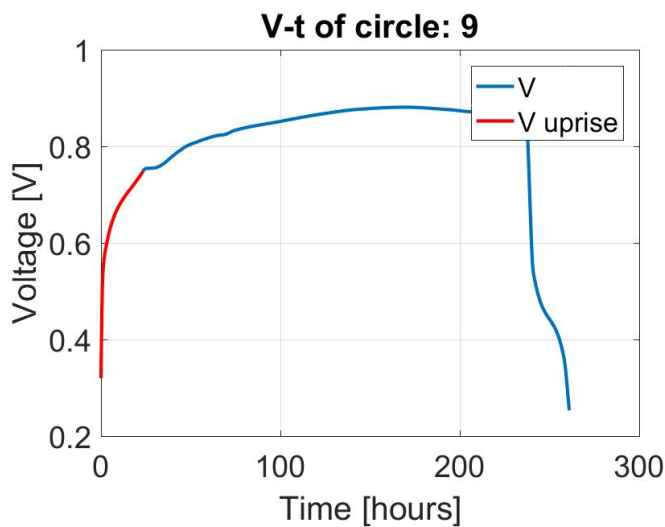
Όπως αναμέναμε, με βάση και τον Πίνακα 46, παρατηρείται σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης, με το ρυθμό κατά την αύξηση να είναι αρκετά μεγαλύτερος. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος (Σχήμα 95 με έναν πρώτο απότομο κλάδο αύξησης της τάσης και έπειτα μια πιο ήπια μείωση της. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τα στοιχεία των τάσεων και των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους για κάθε κύκλο.



Σχήμα 98: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον τέταρτο κύκλο ανεπεξέργαστων.



Σχήμα 99: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον τέταρτο κύκλο ανεπεξέργαστων.

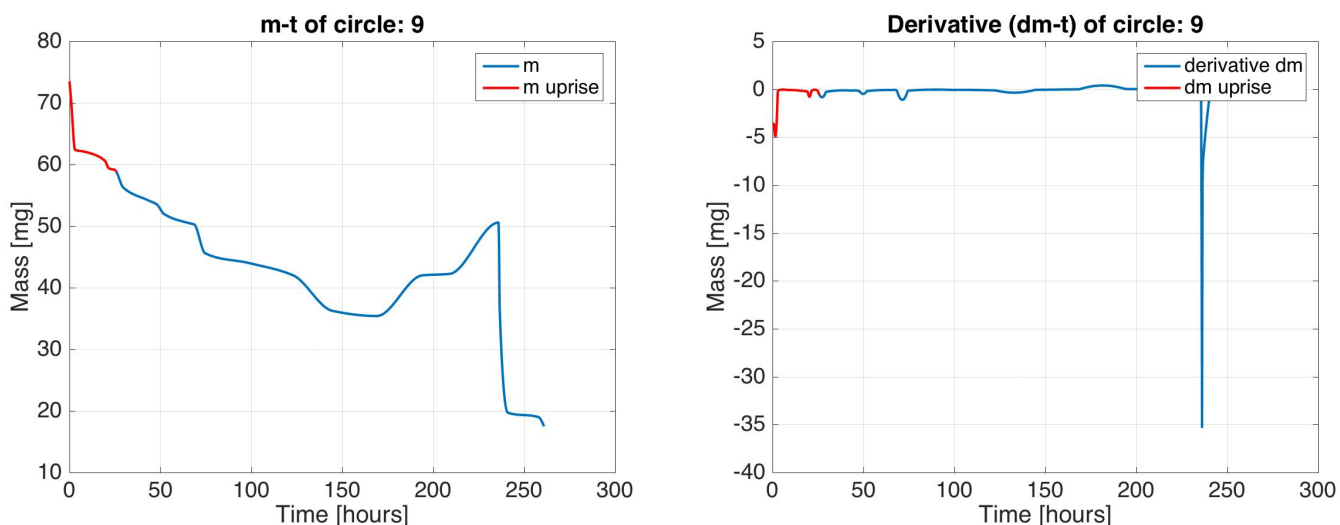


Σχήμα 100: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον τέταρτο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.

Πίνακας 46: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Τέταρτος κύκλος ανεπεξέργαστων)

Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου(mV/h)	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις 48 πρώτες ώρες	18,4
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	6,17
Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσει Χρόνου (mg/h)	Τιμή
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD τις πρώτες 48 ώρες	2,16
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD έπειτα	0,37
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD τις πρώτες 48 ώρες	0,37
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD έπειτα	0,215

Από το σχήμα 99 παρατηρείται η σχεδόν γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης, που σηματοδοτεί και την απότομη άνοδο στο γράφημα Αθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού Απομάκρυνσης, σχήμα 98, είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 95. Με βάση και τον Πίνακα 46, παρατηρείται επίσης σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 48 ώρες και έπειτα από αυτές. Είναι ακριβώς η εικόνα που είδαμε στο Σχήμα 95 με τους δύο διαφορετικούς κλάδους απότομης και ήπιας κλίσης για τις καμπύλες του οργανικού φορτίου.



Σχήμα 101: Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού μεταβολής της μάζας με το χρόνο για τον τέταρτο κύκλο λειτουργίας. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη μεταβολή τις πρώτες 48 ώρες.

6.4 Υποθετικό Σενάριο Εφαρμογής

Για λόγους εποπτείας θα εξετάσουμε τι αποτελέσματα θα προέκυπταν αν σε υπάρχουσα συμβατική εγκατάσταση αντικαταστήσουμε τη Δεξαμενή Αερισμού της Δευτεροβάθμια επεξεργασίας, με Δεξαμενή, η οποία έχει ενσωματωμένη την τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου. Η προσέγγιση αυτή περιγράφεται και αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4. Το υποθετικό σενάριο αφορά το συνδυασμό των υπάρχουσών εγκαταστάσεων επεξεργασίας με την τεχνολογία MKK. Η αντικατάσταση γίνεται στη δεξαμενή αερισμού, γιατί η διαδικασία του αερισμού είναι υπεύθυνη σχεδόν για το 40% του ενεργειακού κόστους των συμβατικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας, αλλά και του ΚΕΛ Ψυτάλλειας συγκεκριμένα.

Η ανάλυση θα σταθεί στα δύο βασικά ερωτήματα της εργασίας, την επεξεργασία των λυμάτων και την αποδιδόμενη ηλεκτρική ενέργεια. Από το υποθετικό αυτό σενάριο θα προκύψει μια γενική εικόνα για την αποτελεσματικότητα και τη χρησιμότητα της τεχνολογίας, και τα οφέλη στα οποία μπορεί να οδηγήσει. Το σενάριο εφαρμογής είναι υποθετικό λόγω μια σειρά παραδοχών που κάνουμε για λόγους απλότητας. Οι παραδοχές αυτές θα περιγραφούν αναλυτικά παρακάτω. Σκοπός αυτής της ενότητας είναι να δείξει ενδεικτικά, και ποιοτικά και ποσοτικά, τις αλλαγές που μπορεί να φέρει η τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου και όχι να αποδείξει με όρους πλήρους πιστότητας και ακρίβειας τη δυνατότητα τους στο σήμερα να ανταγωνιστούν σε όλο το φάσμα των παραμέτρων τις υπάρχουσες συμβατικές μονάδες επεξεργασίας. Για αυτό το λόγο γίνονται και μια σειρά παραδοχών απλοποίησης.

Για την παρουσίαση του υποθετικού σεναρίου εφαρμογής της τεχνολογίας Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου έχουμε επιλέξει ως εγκατάσταση στην οποία θα εφαρμοστεί το ΚΕΛ Ψυτάλλειας. Τα δεδομένα που θα χρησιμοποιήσουμε έχουν προέλθει από βιβλιογραφικές πηγές και από την διοίκηση του ΚΕΛ και τους τεχνικούς της.

Απλοποιητικές Παραδοχές

Προκειμένου να υλοποιήσουμε το στόχο για υποθετικό σενάριο εφαρμογής χρειάζεται να κάνουμε μια βασική παραδοχή. Έχουμε θεωρήσει απλοποιητικά πως είναι εφικτή η υπο κλίμακα κατασκευή μιας διάταξης τύπου Η, όπως στο πείραμά, τέτοια ώστε να εφαρμοστεί στη μονάδα και οι παράμετροι και οι αποδόσεις να είναι στα ίδια επίπεδα. Δεν εξετάζουμε εδώ, μιας και ξεφεύγει από τους στόχους της διπλωματικής, για παράδειγμα το πως θα καλλιεργηθεί το βιοφιλμ στο αντίστοιχο ηλεκτρόδιο. Αυτή η παραδοχή δεν είναι εξακριβωμένη πειραματικά, γίνεται όμως εδώ για λόγους απλοποίησης, καθώς ο στόχος του παραδείγματος είναι μια συνολική ενδεικτική εποπτεία της τεχνολογίας MKK και των όσων προσφέρει. Τέλος έχουμε εστιάσει την προσοχή στις παραμέτρους απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και στερεών και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Δεδομένα ΚΕΛ Ψυτάλλειας

Οι εγκαταστάσεις της βιολογικής βαθμίδας επεξεργασίας του ΚΕΛ περιλαμβάνουν δώδεκα (12) βιοαντιδραστήρες, συνολικού όγκου $298.000 m^3$, διατεταγμένους σε παράλληλη διάταξη σε δύο ομάδες των έξι (6) εκατέρωθεν του οχετού τροφοδοσίας. Η μέση παροχή λυμάτων είναι $736656 m^3/d$. Ο όγκος των δεξαμενών αερισμού υπολογίζεται προσεγγιστικά στα $20000 m^3$. Αναλυτικά οι ποσότητες και οι συγκεντρώσεις των ρυπαντικών φορτίων έχουν παρουσιασθεί σε πίνακα. Συγκεκριμένα στον πίνακα 48 φαίνονται τα οργανικά φορτία εισόδου στη Βιολογική Βαθμίδα, ενώ στον πίνακα 48 τα φορτία των στερεών και της Αμμωνίας αντίστοιχα. Σχετικά με την ενεργειακή κατανάλωση της εγκατάστασης, η ημερήσια κατανάλωση ενέργειας στη Βιολογική Βαθμίδα (Βιοαντιδραστήρες και Δεξαμενές Τελικής Καθίζησης) είναι $189563 kWh/d$ και αποτελεί το 64.11% της συνολικής ημερήσιας κατανάλωσης ενέργειας της εγκατάστασης [3].

Πίνακας 47: Οργανικά φορτία εισόδου Βιολογικής Βαθμίδας ΚΕΛ Ψυτάλλειας

Παράμετρος	$COD_t(kg/d)$	$COD_t(mg/l)$	$COD_d(kg/d)$	$COD_d(mg/l)$
Τιμή	446.548	606	167.354	227

Σενάριο εφαρμογής

Για να εξετάσουμε την εφαρμογή της διάταξης MKK τύπου Η, θα επιλέξουμε αρχικά όγκους για τον ανοδικό και τον καθοδικό θάλαμο. Μιας και οι διαθέσιμες εγκαταστάσεις έχουν συγκεκριμένο όγκο, θα υποθέσουμε ότι το σύνολο του όγκου της αερόβιας δεξαμενής είναι ο ανοδικός θάλαμος και έτσι αυτό δίνει τιμή όγκου $V = 298000 m^3$. Έπειτα, καθώς το υποθετικό σενάριο εφαρμογής αφορά την αντικατάσταση της Βιολογικής Βαθμίδας επεξεργασίας, οι τιμές που θα πάρουμε από την έρευνα είναι οι τιμές των κύκλων των πρωτοβάθμιων επεξεργασμένων Λυμάτων και των αποτελεσμάτων που δίνουν. Οι τιμές αυτές

Πίνακας 48: Φορτία Στερεών και Αμμωνίας εισόδου Βιολογικής Βαθμίδας ΚΕΛ Ψυττάλειας

Παράμετρος	Τιμή
$SS(kg/d)$	184.488
$SS(mg/l)$	250
$VSS(kg/d)$	147.310
$VSS(mg/l)$	200
$NH_4 - N(kg/d)$	31.576
$NH_4 - N(mg/l)$	42,9

δίνονται αναλυτικά στους Πίνακες 49,50. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής υπολογίζεται στις 75 ώρες (3 ημέρες και 3 ώρες), με βάση το χρόνο που απαιτήθηκε στα πειράματα ώστε να επιτευχθεί το όριο της οδηγίας 91/271/EEC αλλά και ο βαθμός απομάκρυνσης. Η τιμή των 75 ωρών είναι μια μέση προσέγγιση με βάση τις διάρκειες όλων των κύκλων με πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα.

Πίνακας 49: Τιμές απομάκρυνσης Σεναρίου εφαρμογής

Παράμετρος	Τιμή
Βαθμός Απομάκρυνσης COD_t	84,45%
Βαθμός Απομάκρυνσης COD_d	67%
Βαθμός Απομάκρυνσης SS	61%
Βαθμός Απομάκρυνσης VSS	50%

Στον Πίνακα 51 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή του σεναρίου στην εγκατάσταση. Στην πρώτη στήλη παρατηρούνται οι αρχικές τιμές των παραμέτρων που εισάγονται στη βιολογική βαθμίδα και στη δεύτερη στήλη οι τιμές που θα προκύψουν με βάση το υποθετικό σενάριο. Στην τρίτη στήλη παρουσιάζονται οι πραγματικές τιμές στην έξοδο της εγκατάστασης, που προκύπτουν με βάση τα δεδομένα από την εγκατάσταση του ΚΕΛ Ψυττάλειας, και στην τελευταία στήλη η απόκλιση των τιμών που υπολογίστηκαν με βάση το υποθετικό σενάριο από τις πραγματικές τιμές. Η απόκλιση έχει υπολογιστεί ως προς την αρχική τιμή. Ακολούθως στον πίνακα 52 παρουσιάζονται οι αποδιδόμενες ενέργειες από την εφαρμογή του υποθετικού σεναρίου. Οι τιμές της ενέργειας και οι τιμές της ισχύος έχουν υπολογιστεί αρχικά με βάση την ποσότητα εισερχόμενου φορτίου και έπειτα με βάση τον όγκο του αντιδραστήρα.

Πίνακας 50: Ενεργειακοί Παράμετροι Σεναρίου εφαρμογής

Παράμετρος	Τιμή
Ενέργεια ανα μονάδα φορτίου ($kWh/kgCOD$)	0,034
Ενέργεια ανα μονάδα όγκου (kWh/m^3)	0,005
Ισχύς ανα μονάδα φορτίου ($kW/kgCOD$)	0,00063
Ισχύς ανα μονάδα όγκου (kW/m^3)	0,000099

Πίνακας 51: Συγκριτικές Τιμές παραμέτρων εξόδου Βιολογικής Βαθμίδας

Παράμετρος	Τιμή Εισόδου	Τιμή Σεναρίου	Τιμή Εξόδου	Απόκλιση
$COD_t(kg/d)$	446548	66980	55700	2,5%
$COD_t(mg/l)$	606	90,9	78	2,1%
$SS(kg/d)$	184.488	71950	21194	27%
$SS(mg/l)$	250	97,5	30	27%
$NH_4 - N(kg/d)$	31.576	17998	3086	47%
$NH_4 - N(mg/l)$	42,9	24,45	4,3	47%

Πίνακας 52: Αποτελέσματα Ενεργειακών παραμέτρων Σεναρίου εφαρμογής

Παράμετρος	Τιμή
Ενέργεια βάσει φορτίου (<i>kWh</i>)	12905
Ενέργεια βάσει όγκου (<i>kWh</i>)	1490
Ισχύς βάσει φορτίου (<i>kW</i>)	239
Ισχύς βάσει όγκου (<i>kW</i>)	29,5

Με βάση τις τιμές σεναρίου και τις πραγματικές τιμές στην έξοδο της εγκατάστασης, παρατηρείται πως η απομάκρυνση οργανικού φορτίου εμφανίζει μικρή απόκλιση της τάξης του 2%, τόσο στις τιμές ποσότητας φορτίου εξόδου όσο και στις συγκεντρώσεις. Αυτό ενισχύει την προσέγγιση και το συμπέρασμα της εργασίας πως η τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου είναι αποτελεσματική στην επεξεργασία και απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων. Η μικρή διαφορά οφείλεται στο ότι η εγκατάσταση του ΚΕΛ Ψυττάλειας έχει σχεδιαστεί ώστε να επιτυγχάνει βαθμό απομάκρυνσης της τάξης του 93%, ενώ η τεχνολογία ΜΚΚ βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό-πιλοτικό στάδιο εφαρμογής και έχει πολλά περιθώρια βελτίωσης.

Όσον αφορά την απομάκρυνση στερεών και αμμωνιακών ιόντων, τα αποτελέσματα δεν είναι το ίδιο ικανοποιητικά. Η απόκλιση που εμφανίζεται στις τιμές των στερεών είναι της τάξης του 27%. Αυτό οφείλεται, εν μέρει, στο ότι στο υποθετικό σενάριο δεν έχει συνυπολογισθεί η επίδραση της Δεξαμενής Τελικής Καθίζησης στην απομάκρυνση των στερεών, ενώ οι πραγματικές τιμές εξόδου την έχουν. Παρ'όλαυτά, καθώς και στην έρευνα της εργασίας οι βαθμοί απομάκρυνσης στερεών δεν είχαν σταθερή τιμή και εμφάνιζαν αποκλίσεις, στο συγκεκριμένο πεδίο τα αποτελέσματα μας δεν είναι ικανοποιητικά. Το ίδιο ισχύει και για τα αμμωνιακά ιόντα, όπου και εδώ υπάρχει απόκλιση της τάξης του 47% σε σχέση με τις τιμές εξόδου, αλλά επίσης το σενάριο δε λαμβάνει υπόψη την επίδραση του αναερόβιου και του ανοξικού θαλάμου στην αρχή της εγκατάστασης. Δεδομένου αυτού η τεχνολογία ΜΚΚ συνεισφέρει προσθετικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι αν ληφθούν υπόψη και αυτές οι μονάδες, ο τελικός βαθμός απομάκρυνσης θα προκύψει μεγαλύτερος. Αυτό, γιατί η αερόβια δεξαμενή δεν απομακρύνει κατα κανόνα τα αμμωνιακά ιόντα.

Τέλος, όσον αφορά τις αποδιδόμενες ενέργειες, παρατηρείται απόκλιση στα αποτελέσματα του υποθετικού σεναρίου. Θεωρούμε ως αξιόπιστες τιμές τους υπολογισμούς με βάση το οργανικό φορτίο που απομακρύνεται, και τις τιμές της ισχύος έναντι της ενέργειας. Αυτό, γιατί οι τιμές της ενέργειας και των παραμέτρων της έχουν λάβει υπόψη τη διάρκεια των πειραματικών μας κύκλων, παράμετρος η οποία δεν είναι ακριβής. Με αυτή την προσέγγιση η αποδιδόμενη ισχύς σε ηλεκτρική ενέργεια θα είναι $239kW$. Και άρα η παραγόμενη ενέργεια είναι $17925kWh/d$. Η τιμή αυτή σε σχέση με τις συνολικές ενεργειακές απαιτήσεις της εγκατάστασης είναι σχετικά μικρή και έχει αρκετά περιθώρια βελτίωσης, αποτελεί όμως μια ισχυρή πρώτη ένδειξη για τις ικανότητες της εγκατάστασης.

Συμπερασματικά, λοιπόν, η τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου επαλήθευσε και σε αυτό το υποθετικό σενάριο τα ικανοποιητικά αποτελέσματα στην επεξεργασία λυμάτων, αποδίδοντας βαθμούς απομάκρυνσης πολύ κοντά στους πραγματικούς. Από εκεί και πέρα, η εφαρμογή της τεχνολογίας ΜΚΚ θα μειώσει σημαντικά τις απαιτούμενες ενεργειακές δαπάνες για τη Βιολογική Βαθμίδα της επεξεργασίας, δαπάνες που οφείλονται κυρίως στις απαιτήσεις αερισμού, και θα αποδώσει επιπλέον πλεόνασμα ενέργεια της τάξης των $17925kWh/d$. Η ενέργεια αυτή δεν είναι αρκετή για να καταστήσει, προφανώς, ανεξάρτητη την μονάδα. Είναι, όμως, μια ενδεικτική τιμή που αποδεικνύει πως με τα περιθώρια βελτίωσης μέσω της εφαρμογής της τεχνολογίας ΜΚΚ μπορούν να προκύψουν πολύ μεγαλύτερα ενεργειακά πλεονάσματα. Ακριβής οικονομική αποτίμηση σε αυτό το σημείο δε μπορεί να γίνει, όπως αναφέραμε και στο Κεφάλαιο 3, αλλά τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ενδεικτικά. Οι τιμές της αποδιδόμενης ενέργειας πρέπει να βελτιωθούν αρκετά για να καταστήσουν την τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου ανταγωνιστική ως προς τις υπάρχουσες μονάδες επεξεργασίας, και ειδικά τις μονάδες αερισμού. Παρά τό ότι με τη χρήση τεχνολογίας ΜΚΚ αποφεύγεται το ενεργειακό κόστος των δεξαμενών αερισμού, αυτό δεν αρκεί και οι αποδιδόμενες ενέργειες πρέπει να αυξηθούν σημαντικά ώστε να εξισορροπηθεί το αρχικό κεφάλαιο που απαιτείται για την κατασκευή και εφαρμογή της τεχνολογίας ΜΚΚ.

6.5 Αποτελέσματα κύκλων με σκόνη από τυρόγαλα

Ακολούθως επιλέχθηκε να τοποθετηθεί στην άνοδο σκόνη από τυρόγαλα. Στο σχήμα 102 διακρίνονται τα αρχικά χαρακτηριστικά της σκόνης από τυρόγαλα πινακοποιημένα. Σε γενικές γραμμές αναμενόταν, και σε αυτούς τους κύκλους, η θεωρητική διακύμανση των παραμέτρων αντίδρασης όσον αφορά, τα διαγράμματα τάσης και οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου. Να αποτελούνται, δηλαδή, από έναν πρώτο απότομο κλάδο αύξησης, έπειτα από ένα κλάδο σταθεροποίησης της τάσης και τέλος από ένα κλάδο πιο ήπιας μείωσης της, όσον αφορά την τάση. Αντίστοιχα, οι καμπύλες του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο, να αποτελούνται από έναν κλάδο απότομης μείωσης και έπειτα από έναν κλάδο πιο ήπιας μεταβολής συναρτήσει του χρόνου.

3 είδη τυρογάλου	mgCOD/L	eq/L	mg whey/L	gr whey/100 mL
Αβραστο	89577,86	11,20	78854	7,9
Βρασμένο	68269	8,53	60096	6,0

	mgCOD/mg whey	eq/gr whey
Τυρόγαλο σκόνη	1,136	0,14

Σχήμα 102: Πίνακας χαρακτηριστικών σκόνης τυρόγαλου

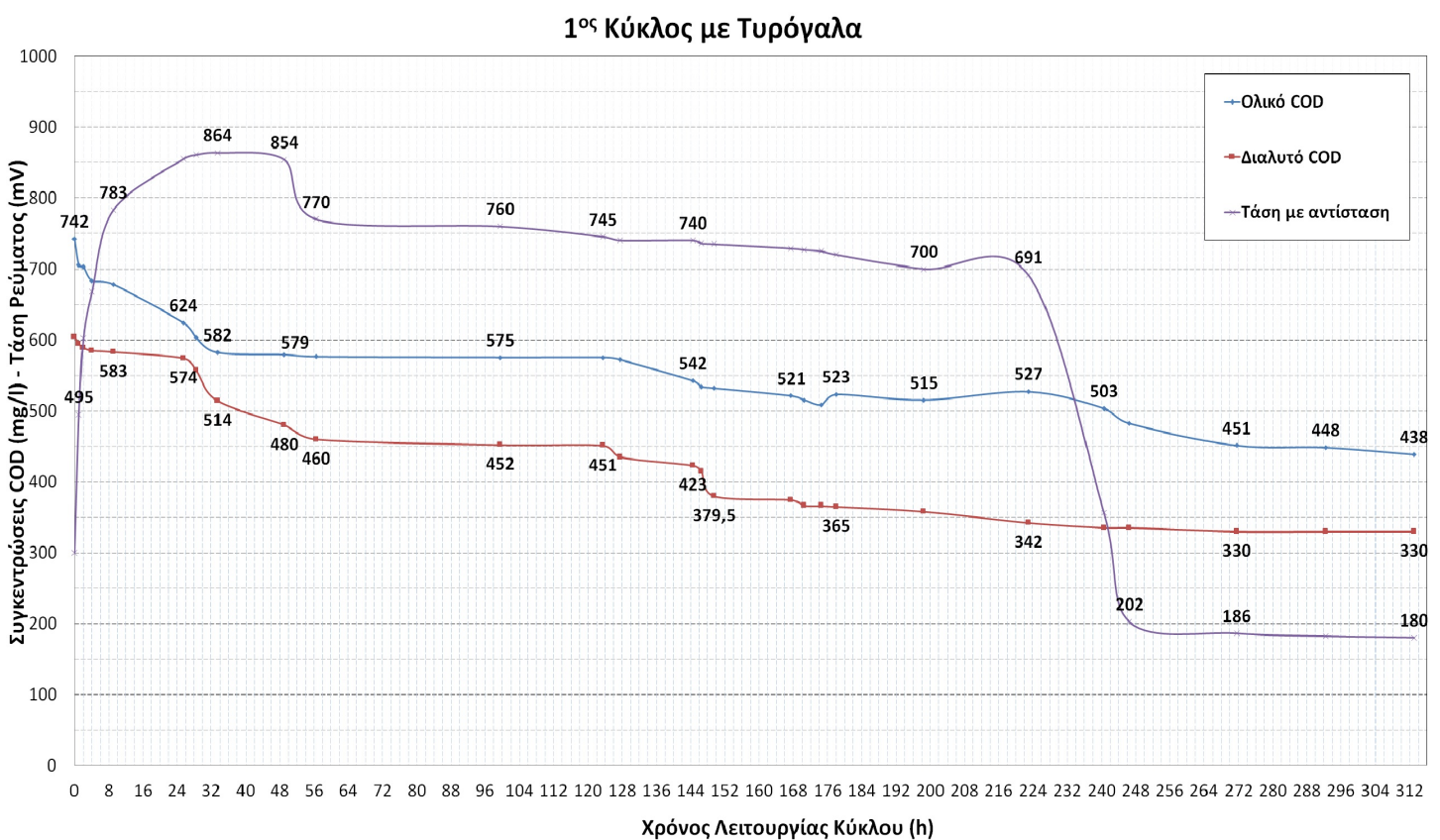
Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλους, αναπληρώνοντας κάθε φορά με φρέσκο διάλυμα. Σε γενικές γραμμές οι κύκλοι από τυρόγαλα είχαν μεγαλύτερη διάρκεια λόγω της υψηλής αρχικής συγκέντρωσης οργανικού φορτίου. Λόγω της μεγάλης διάρκειας παρατηρήθηκαν μια σειρά περιοριστικοί παράγοντες, ως προς την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και την παραγωγή τάσης. Για παράδειγμα, η πτώση του *pH* σε όξινα επίπεδα είχε ως αποτέλεσμα να μην αναπτύσσεται η τάση σύμφωνα με τις αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης, αλλά να περιορίζεται σε χαμηλά επίπεδα.

Όπως και στους κύκλους επεξεργασμένων υπολογίστηκαν οι δύο βασικές τιμές που ενδιέφεραν. Ο βαθμός απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και η ενέργεια (συνολική και ανά μονάδα οργανικού φορτίου). Η πρώτη παράμετρος δείχνει πόσο αποτελεσματική είναι η διάταξη σχετικά με την επεξεργασία των λυμάτων, που είναι και ο βασικός της σκοπός, και από αυτή μπορούμε να εξάγουμε συμπέρασμα για τον πιθανό υδραυλικό χρόνο παραμονής των Λυμάτων σε μια Μικροβιακή Κυψέλη. Η δεύτερη παράμετρος δείχνει πόση ενέργεια μπορεί να παράγει παράλληλα με τη διαδικασία επεξεργασίας, και άρα πόσο αποτελεσματική και ενεργειακά αυτόνομη, γίνεται η μονάδα.

Με μια σειρά παρεμβάσεων επιχειρήθηκε να εστιάσουμε στη δυναμική του κύκλου, όσον αφορά την απομάκρυνση οργανικού φορτίου, την επεξεργασία λυμάτων μα και την απόδοση τάσης και ηλεκτρικής ενέργειας, και έτσι επιλέξαμε να τροφοδοτούμε το σύστημα με τα απαραίτητα διαλύματα ώστε να καμφθούν οι περιοριστικοί παράγοντες του. Με στόχο να εξαντληθούν οι όποιες δυνατότητες του συστήματος στην επεξεργασία λυμάτων, έπρεπε να εξασφαλισθεί πως δε θα επιδρούν οι περιοριστικοί παράγοντες. Η συχνότητα των μετρήσεων ήταν ανάλογη με τους κύκλους των Λυμάτων την πρώτη μέρα, αλλά έπειτα αραιώναν χαρακτηριστικά, σε ένα επίπεδο της μίας μέτρησης ανά ημέρα, λόγω της μεγάλης διάρκειας του κύκλου και των μικρών διαφοροποιήσεων των παραμέτρων σε βάθος 24ώρου. Αλλαγή κύκλου πραγματοποιούνταν όταν η τάση έπεφτε σε χαμηλά επίπεδα, δηλαδή κάτω από 180mV ή όταν το διαλυτό οργανικό φορτίο μειωνόταν σημαντικά. Τέλος να σημειωθεί, πως στους κύκλους με τυρόγαλα η διάρκεια δεν ήταν, σε κανέναν από τους 3, αρκετή ώστε να επιτευχθούν τα όρια της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC ($COD = 125mg/l$).

6.5.1 Πρώτος κύκλος

Στον πρώτο κύκλο, όπως φαίνεται και στο γράφημα 103, παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο. Η μορφή δηλαδή στο σχήμα 103. Η αναμενόμενη αυτή διακύμανση των τιμών των παραμέτρων επαναλαμβάνεται ποιοτικά σε κάθε κύκλο και αποτελείται από έναν απότομο κλάδο μείωσης τις πρώτες 32 ώρες (1 ημέρα), και έναν πιο ήπιο κλάδο μείωσης μετά. Παρατηρούμε ότι η γραφική διακύμανση των παραμέτρων είναι κοινή και με τους κύκλους των επεξεργασμένων και ανεπεξεργαστων λυμάτων. Ανάλογη διακύμανση θα παρατηρήσουμε και για την καμπύλη της τάσης με το χρόνο. Έναν απότομο κλάδο αύξησης κατά τις πρώτες 32 ώρες να ακολουθείται από έναν σταθερό κλάδο, και ακολούθως, να έχουμε απότομη μείωση της τάσης. Οι μέγιστες τιμές τάσης είναι ανάλογες με τους κύκλους των επεξεργασμένων και ανεπεξεργαστων λυμάτων, ενώ η σημαντική διαφοροποίηση λόγω των υψηλών τιμών αρχικού οργανικού φορτίου είναι η μεγάλη διάρκεια του κύκλου, με τον κλάδο σταθεροποίησης να είναι ο πιο μεγάλος σε διάρκεια. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 53, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 313 ώρες (13 ημέρες).



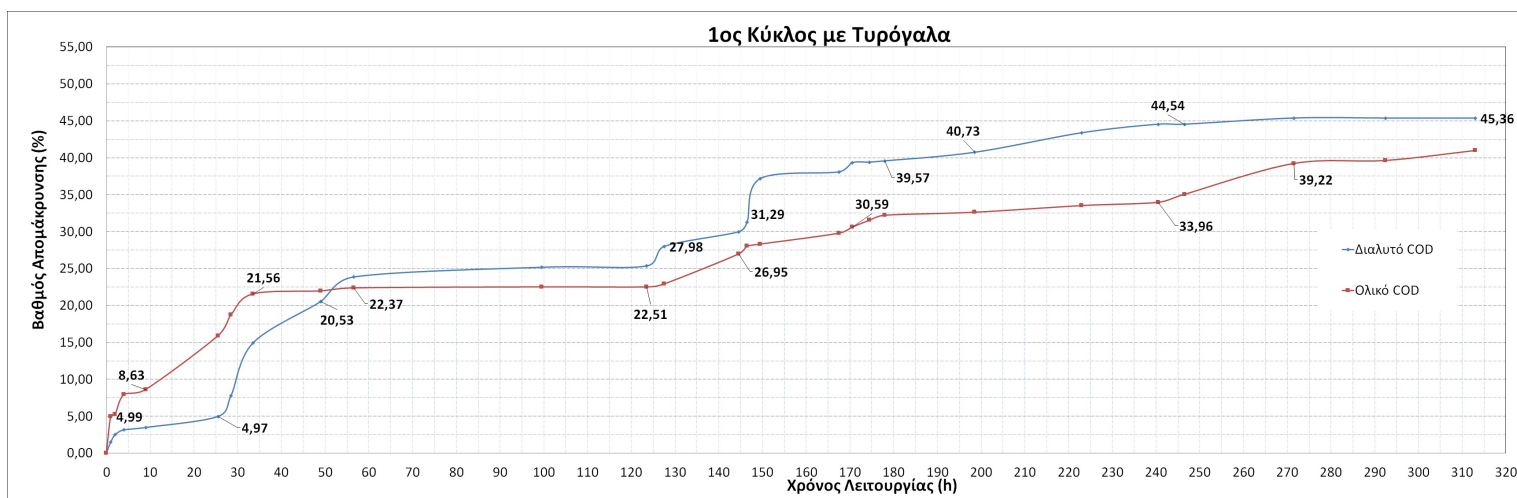
Σχήμα 103: Πρώτος κύκλος με σκόνη από τυρόγαλα

Πίνακας 53: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Πρώτου κύκλος με τυρόγαλα)

Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά(mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
COD_t (mg/l)	74200	43800	40,9
COD_d (mg/l)	60400	33000	45,36
TSS (mg/l)	4150	3430	17,25
VSS (mg/l)	3600	3200	11,10
$PO_4 - P$	129,60	73,90	42,9
pH	6,30	3,60	42,80

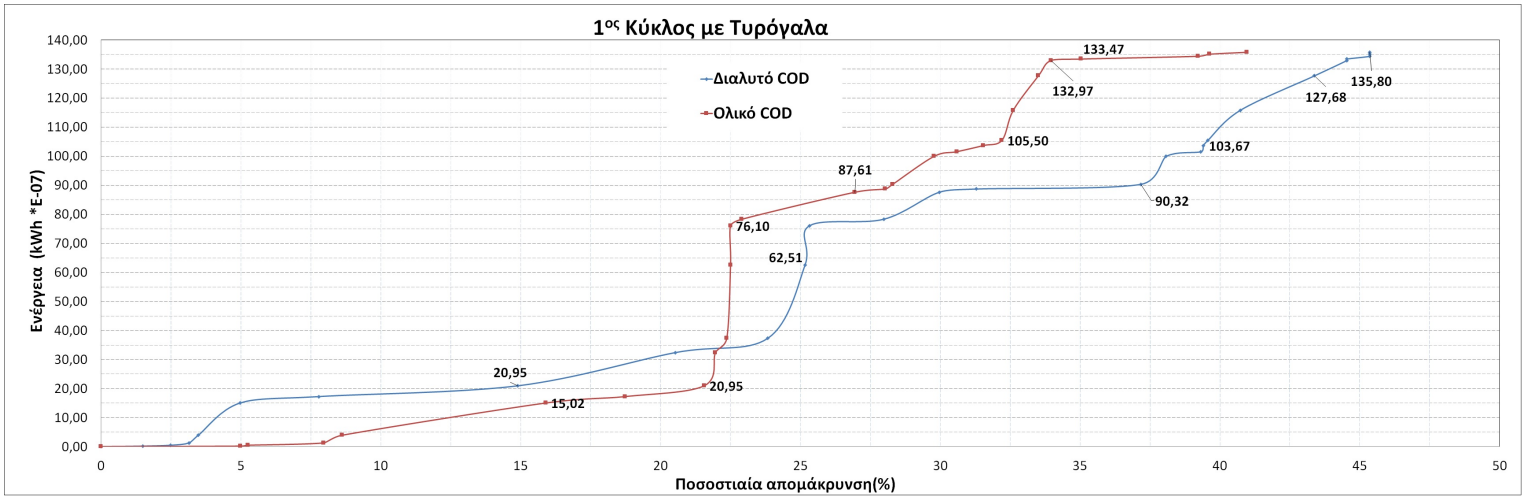
Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 53 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων και άρα, ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Ήδη από τον πρώτο κύκλο με τυρόγαλα παρατηρούμε τους πολύ χαμηλούς βαθμούς απομάκρυνσης στο οργανικό φορτίο και τα στερεά σε αντίθεση με τους υψηλούς ρυθμούς μεταβολής-μείωσης του pH , συγκριτικά και με τους προηγούμενους κύκλους λυμάτων. Οι παράμετροι αυτές προδιαθέτουν για τους επόμενους κύκλους για τη ρύθμιση του pH , ώστε να μη διαμορφώνεται όξινο περιβάλλον στην άνοδο, και να μπορεί να συνεχίσει η διαδικασία και να μεγαλώσει και ο βαθμός απομάκρυνσης COD . Άλλωστε στον κύκλο αυτόν παρατηρείται, πως παρά τις υψηλές υπολειπόμενες τιμές οργανικού φορτίου η τάση συνέχιζε να πέφτει. Τα αποτελέσματα αυτά οδήγησαν στο συμπέρασμα πως υπάρχουν μια σειρά άλλων περιοριστικών παραγόντων που επηρεάζουν την εξέλιξη της τάσης και παρεμποδίζουν την συνέχιση της διαδικασίας επεξεργασίας των λυμάτων. Στον πρώτο κύκλο από τυρόγαλα, για παράδειγμα, χαρακτηριστικά είναι τα πολύ χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης αμμωνιακών ιόντων, μα και οι χαμηλές και όξινες τιμές του pH , που διαμορφώνουν αφιλόξενο περιβάλλον για την εξέλιξη των μικροοργανισμών στο τέλος του κύκλου. Οι δύο αυτοί περιοριστικοί παράγοντες οδήγησαν στην μείωση της τάσης, ενώ τα επίπεδα του οργανικού φορτίου ήταν ακόμα υψηλά, και άρα στους χαμηλούς βαθμούς απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου κατά τη διάρκεια του κύκλου. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των βαθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα του πρώτου κύκλου, επειδή οι τιμές συγκέντρωσης των αμμωνιακών είναι εξ αρχής σχεδόν μηδενικές, ο χαμηλός βαθμός απομάκρυνσης COD και απόδοσης τάσης παρά την περίσσεια οργανικού φορτίου, οφείλεται στη μεταβολή του pH και στις όλο και πιο όξινες τιμές του. Η αμμωνία, ως περιοριστικός παράγοντας, έχει ως αποτέλεσμα τη μικρότερη διάρκεια του κύκλου από το αναμενόμενο και τη μικρότερη διάρκεια του κλάδου σταθεροποίησης και υψηλών τιμών τάσης.

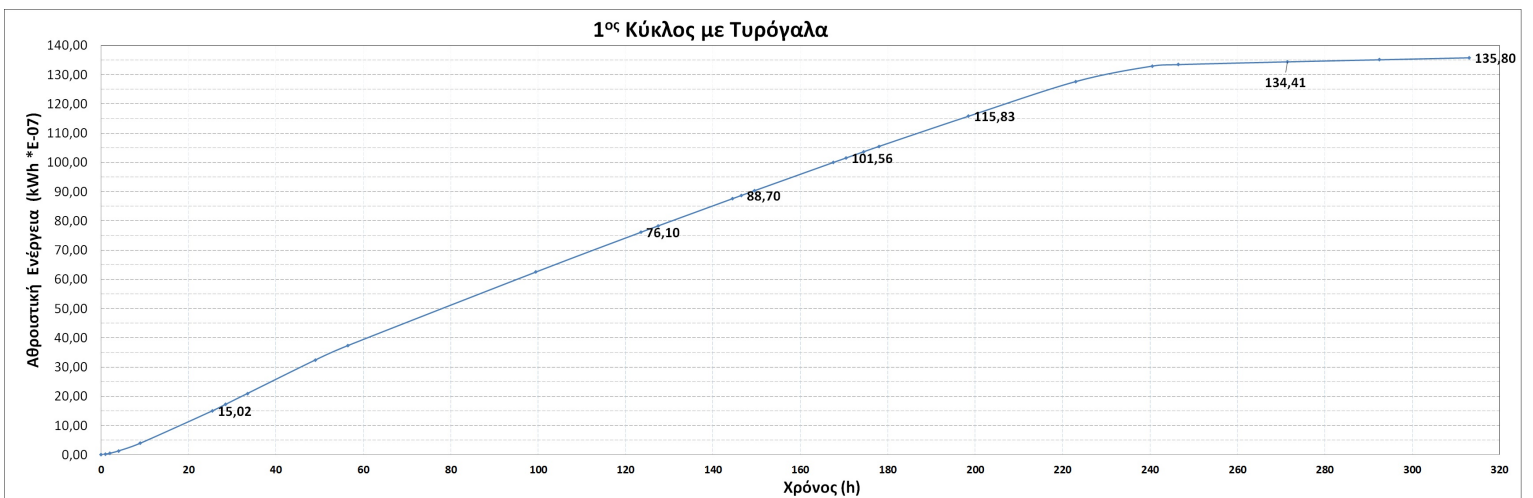


Σχήμα 104: Βαθμός απομάκρυνσης COD συναρτήσει του χρόνου (Πρώτος κύκλος με τυρόγαλα)

Στο σχήμα 104 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης COD της διάταξης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Παρατηρείται απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες ώρες, ανάλογα των διαγραμμάτων οργανικού φορτίου και τάσης συναρτήσει του χρόνου, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 32 ώρες (1 ημέρα περίπου) και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης. Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 66 παρουσιάζονται και συγκριτικά οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για κάθε κύκλο ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%. Οι στάθμες αυτές χρησιμοποιούνται ενδεικτικά, ώστε να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα για την επεξεργασία των λυμάτων σε σχέση με το χρόνο, για κάθε κύκλο. Για τον πρώτο κύκλο με τυρόγαλα δεν επιτεύχθηκε απομάκρυνση σε καμία από τις παραπάνω στάθμες, μιας και ο συνολικός βαθμός απομάκρυνσης COD είναι χαμηλότερος του 50%. (Σχήμα 104).



Σχήμα 105: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για τον Πρώτο κύκλο με τυρόγαλα.



Σχήμα 106: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον πρώτο κύκλο με τυρόγαλα.

Πίνακας 54: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Πρώτος κύκλος με τυρόγαλα)

Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (<i>kWh</i>)	1,36E-05
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (<i>kWh/kgCOD</i>)	0,0016
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (<i>kW/kgCOD</i>)	5,02E-06 5
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (<i>kW/m²</i>)	1,37E-05
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (<i>kW/m³</i>)	1,45E-04
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (<i>Coulomb</i>)	0,66

Πίνακας 55: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Πρώτος κύκλος με τυρόγαλα)

<i>Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου(mV/h)</i>	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις πρώτες 32 ώρες	25,21
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	2,66
<i>Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσει Χρόνου (mg/h)</i>	Τιμή
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού <i>COD</i> τις πρώτες 32 ώρες	96,40
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού <i>COD</i> έπειτα	16,21
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού <i>COD</i> τις πρώτες 32 ώρες	76,87
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού <i>COD</i> έπειτα	20,50

Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση μα και η ενέργεια συναρτήσε της μάζας οργανικού φορτίου. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν στον πίνακα 54. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Στις παραμέτρους της ενέργειας, μα και της ισχύος, πραγματοποιήθηκε αναγωγή ανά μονάδα επιφανείας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανά μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου ώστε να καταγράψουμε παραμέτρους ικανές να δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκρίσιμα με τη βιβλιογραφία.

Η τιμή της ενέργειας του κύκλου, με βάση και τον πίνακα 54, είναι μικρότερη σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο ανεπεξέργαστων και μεγαλύτερη σε σχέση με τους υπόλοιπους 3 πριν από αυτόν. Το αποτέλεσμα αυτό δεν είναι αναμενόμενο και αντιβαίνει εκ πρώτης όψεως τη θεωρητική προσέγγιση, το ότι δηλαδή επειδή ακριβώς το οργανικό φορτίο στην είσοδο είχε πολύ μεγαλύτερη τιμή άρα και οι στάθμες της ενέργειας θα έπρεπε να είναι μεγαλύτερες. Αυτό συμβαίνει λόγω του χαμηλού βαθμού απομάκρυνσης. Εξαιτίας δηλαδή του όξινου περιβάλλοντος από τη μείωση του *pH*, η διάταξη δεν αποδίδει τα αναμενόμενα αποτελέσματα.

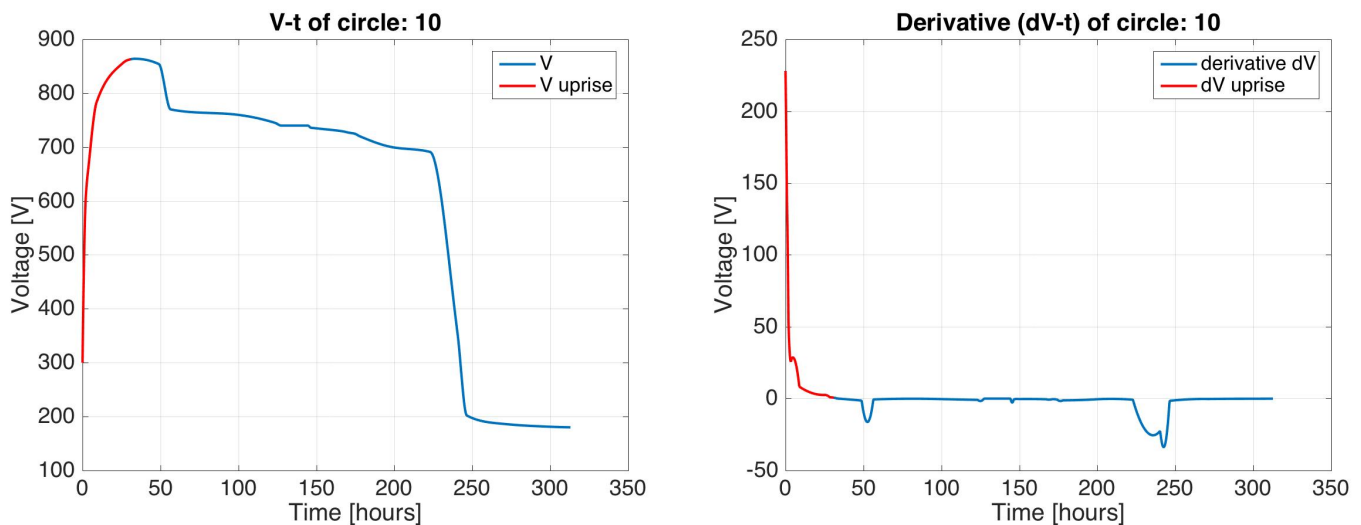
Ανάλογη εικόνα δίνουν και οι τιμές της ενέργειας και της ισχύος ανά μονάδα φορτίου. Οι αναμενόμενες τιμές, λόγω των υψηλών τιμών του οργανικού φορτίου, είναι ούτως ή άλλως χαμηλές σε σχέση με όλους τους προηγούμενους κύκλους, μα ιδίως η τιμή της ενέργειας ανά μονάδα οργανικού φορτίου αναμένουμε να βελτιωθεί αισθητά στους επόμενους κύκλους, με την προϋπόθεση πως θα αφθούν οι περιοριστικοί παράγοντες. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο.

Υπολογιστικά με βάση τις παραπάνω μεταβολές των μεγεθών υπολογίσαμε και τους ρυθμούς μεταβολής τους, τόσο συνολικά, όσο και κατά τη φάση απότομης και πιο ήπιας μείωσης του κάθε μεγέθους (ή αύξησης όσον αφορά την τάση) όπως περιγράφεται και στον πρώτο κύκλο των αποτελεσμάτων. Για τον ακριβή υπολογισμό σχεδιάστηκε, με χρήση λογισμικού του προγράμματος *Matlab* και με τη μέθοδο παρεμβολής, η ακριβής καμπύλη συσχέτισης για κάθε παράμετρο που θέλαμε να υπολογίσουμε. Αναλυτικά τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 55.

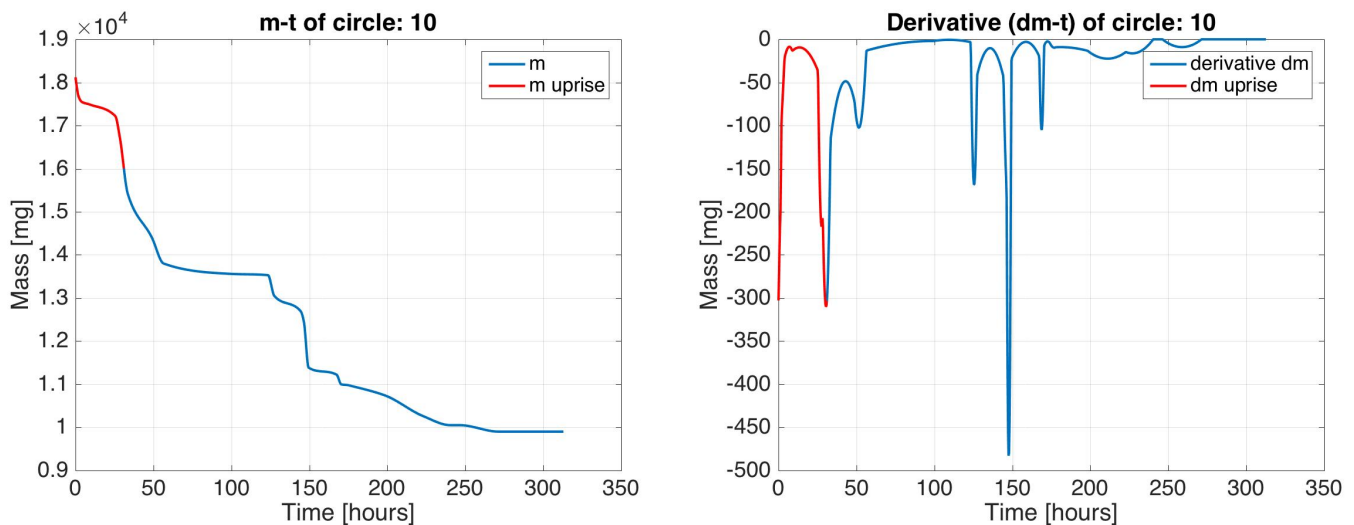
Παρατηρείται στον Πίνακα 55 η σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης, με το ρυθμό κατά την αύξηση να είναι αρκετά μεγαλύτερος όπως αναμέναμε. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος (Σχήμα 103 με έναν πρώτο απότομο κλάδο αύξησης της τάσης και έπειτα μια πιο ήπια μείωση της. Από το σχήμα 106 παρατηρείται και εδώ η γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης *COD*, που σηματοδοτεί και την απότομη άνοδο στο γράφημα Αθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού απομάκρυνσης, σχήμα 105, είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον

πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 103.

Με βάση πάλι και τον Πίνακα 55 παρατηρείται σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 32 ώρες και έπειτα από αυτές. Είναι ακριβώς η εικόνα που είδαμε στο Σχήμα 103 με τους δύο διαφορετικούς κλάδους, απότομης και ήπιας κλίσης, για τις καμπύλες του οργανικού φορτίου. Έχει σημασία να παρατηρηθεί, πως σε σχέση και με τους προηγούμενους κύκλους με λύματα στην άνοδο, οι τιμές των ρυθμών μεταβολής του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο είναι σημαντικά μεγαλύτερες, λόγω των υψηλών τιμών συγκεντρώσεων από την αρχή του κύκλου.



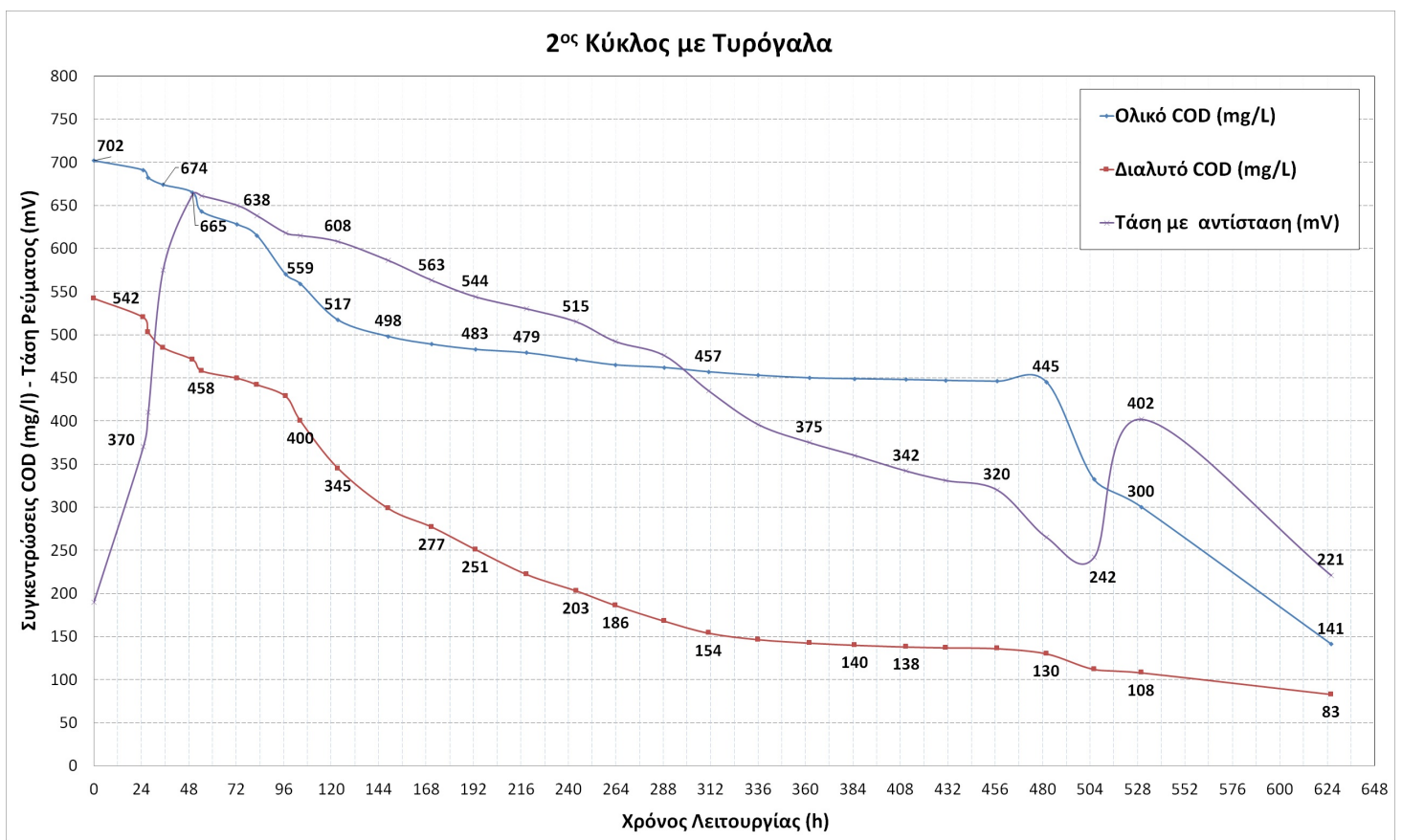
Σχήμα 107: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον πρώτο κύκλο με τυρόγαλα. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.



Σχήμα 108: Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού μεταβολής της μάζας με το χρόνο για τον πρώτο κύκλο με τυρόγαλα. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη μεταβολή τις πρώτες 32 ώρες.

6.5.2 Δεύτερος κύκλος

Στο δεύτερο κύκλο από τυρόγαλα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, ρυθμίζοντας όμως το pH στην αρχή του κύκλου, ώστε να είναι σε επιθυμητά επίπεδα, και να επικεντρωθούμε στη μελέτη της επεξεργασίας λυμάτων και την απόδοση ενέργειας. Η συγκέντρωση των αμμωνιακών στην αρχή ήταν σχεδόν μηδενική. Ενώ η τάση έπεφτε, προσθέσαμε στο ανοδικό διάλυμα σκόνης τυρογάλατος αμμωνιακά ιόντα ώστε να άρουμε τον περιοριστικό παράγοντα της συγκέντρωσης αμμωνιακών. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 109, αυτό πραγματοποιήθηκε την 504ή ώρα (μετά από 21 ημέρες) του κύκλου λειτουργίας. Αμέσως παρατηρείται το σύστημα να ανταποκρίνεται, και στο σημείο αυτό η καμπύλη της τάσης με το χρόνο να ανεβαίνει απότομα ενώ η καμπύλη του οργανικού φορτίου με το χρόνο να εμφανίζει έναν απότομο κλάδο μείωσης, μη αναμενόμενο. Η αντίδραση αυτή δείχνει πως η συγκέντρωση αμμωνιακών ήταν μέχρι εκείνη τη στιγμή περιοριστικός παράγοντας στην απόδοση υψηλών τάσεων και άρα ενέργειας. Συνεχίσαμε να προσθέτουμε αμμωνία ανά ημέρα κρατώντας τη συγκέντρωση της σταθερή στα 40 mg/l , μα εντός 24ώρου καταναλωνόταν πολύ γρήγορα και έτσι ολοκληρώσαμε τον κύκλο μετά από περίπου πέντε ημέρες. Η ρύθμιση του pH εξ αρχής μα και η προσθήκη αμμωνιακών ιόντων οδήγησε σε κύκλο μεγαλύτερης διάρκειας και μεγαλύτερου κλάσματος κατανάλωσης του οργανικού φορτίου.



Σχήμα 109: Δεύτερος κύκλος με σκόνη από τυρόγαλα

Όπως φαίνεται και στο γράφημα 109, παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης του οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο. Η γραφική διακύμανση των παραμέτρων αποτελείται από έναν απότομο κλάδο μείωσης τις πρώτες 48 ώρες, και έναν πιο ήπιο κλάδο μείωσης μετά. Ο ρυθμός μεταβολής τόσο της τάσης όσο και του οργανικού φορτίου κατά τις πρώτες αυτές ώρες είναι μεγαλύτερος. Ανάλογη διακύμανση θα παρατηρήσουμε και για την καμπύλη της τάσης με το χρόνο. Έναν απότομο κλάδο αύξησης κατά τις πρώτες 48 ώρες να ακολουθείται από έναν σταθερό κλάδο και ακολούθως να έχουμε απότομη μείωση της τάσης. Ο κύκλος εκίνησε κανονικά, μα στην 506η ώρα του κύκλου, προστέθηκε στο διάλυμα αμμωνία και η συγκέντρωση έγινε: $NH_4 - N = 37,60 mg/l$. Η προσθήκη αυτή πραγματοποιήθηκε ώστε να μην είναι πλέον η αμμωνία ο περιοριστικός παράγοντας στο διάλυμα. Έπειτα ο κύκλος συνέχισε κανονικά για άλλες πέντε ημέρες ενώ εμείς προσθέταμε ανά ημέρα αμμωνιακά, με στόχο η συγκέντρωση να είναι στα 40 mg/l . Συνολικά ο κύκλος διήρκεσε 626 ώρες (26 ημέρες).

Πίνακας 56: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος με τυρόγαλα

Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Χαρακτηριστικά πριν την προσθήκη (506η ώρα)	Τελικά Χαρακτηριστικά(mg/l)
COD_t (mg/l)	70200	30000	14100
COD_d (mg/l)	54200	10800	8300
TSS (mg/l)	4200	–	3150
VSS (mg/l)	4060	–	3100
$PO_4 - P$	126,60	–	116,50
$NO_3 - N$	42,60	26,18	3,22
pH	6,60	–	3,50

Πίνακας 57: Βαθμοί Απομάκρυνσης Παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος με τυρόγαλα

Παράμετρος	Βαθμός απομάκρυνσης έως την προσθήκη αμμωνίας (506η ώρα) (%)	Βαθμός απομακρυνσης συνολικά (%)
COD_t (mg/l)	52,70	79,91
COD_d (mg/l)	79,30	84,7
TSS (mg/l)	–	23,75
VSS (mg/l)	–	25
$NO_3 - N$	38,55	92,45
$PO_4 - P$	–	7,95
pH	–	47

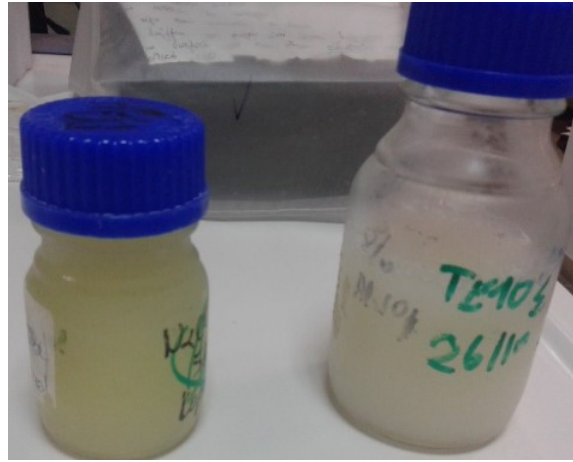
Στον πίνακα 56 καταγράφονται τόσο οι αρχικές και οι τελικές τιμές των χημικών παραμέτρων, όσο και οι τιμές τους λίγο πριν την προσθήκη αμμωνίας στο διάλυμα. Ακολούθως στον Πίνακα 57 φαίνονται οι βαθμοί απομάκρυνσης μέχρι την 506η ώρα και την προσθήκη αμμωνίας και μέχρι το τέλος του κύκλου.

Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 57 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής, καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων, και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα.

Παρατηρείται διαφορά των ποσοστών απομάκρυνσης σε σχέση και με τον πρώτο κύκλο, αλλά και μεταξύ των δύο περιόδων του δεύτερου κύκλου. Συγκεκριμένα, οι βαθμοί απομάκρυνσης είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με τον πρώτο κύκλο με τυρόγαλα, ήδη από την περίοδο πριν προσθέσω αμμωνία στο ανοδικό διάλυμα. Με την προσθήκη αμμωνίας οι ρυθμοί απομάκρυνσης εκτοξεύονται, η διαδικασία επιταχύνεται και έρχεται σε αναμενόμενες τιμές απομάκρυνσης, συγκρίσιμες με τους κύκλους των επεξεργασμένων και ανεπεξέργαστων λυμάτων. Οι βαθμοί απομάκρυνσης στερεών δεν είναι συγκρίσιμοι με τους προηγούμενους κύκλους αλλά σε αυτό παίζει ρόλο και η μεγάλη ποσότητα στερεών του τυρογάλατος. Στο Σχήμα 110 φαίνεται η διαφορά της εικόνας του διαλύματος ανόδου στην αρχή και στο τέλος του κύκλου. Η διαφορά χρώματος που οφείλεται στον υψηλό βαθμό απομάκρυνσης οργανικού και στην απομάκρυνση στερεών, και είναι χαρακτηριστική με την αρχή να έχει ελαφρώς κιτρινωπό χρώμα και το τέλος του κύκλου σχεδόν άσπρο. Σε αντίθεση με τους κύκλους των λυμάτων, το τέλος του κύκλου δε δίνει ένα διαφανές διάλυμα στην άνοδο, κυρίως γιατί υπάρχει ακόμα περίσσεια οργανικού φορτίου και στερεών προς επεξεργασία (Σχήμα 110).

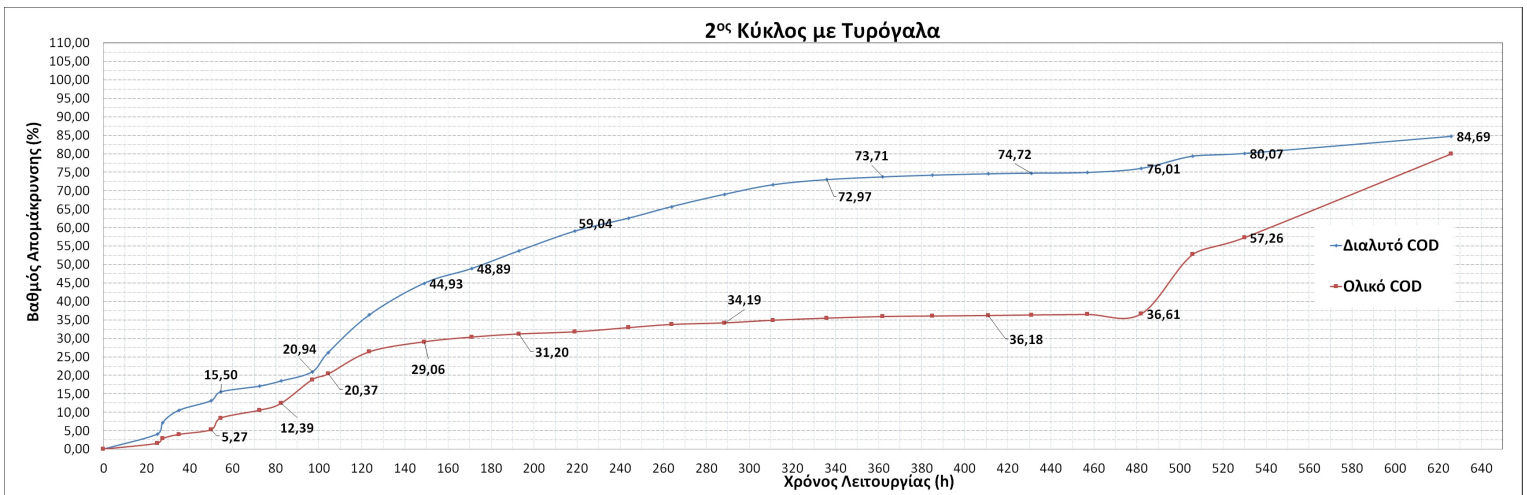
Έχει σημασία να σημειωθεί και η αισθητή διαφορά ρυθμού απομάκρυνσης, όπως φαίνεται και από τα ποσοστά, μεταξύ της πρώτης περιόδου που διήρκεσε 506 ώρες (21 ημέρες), και της επόμενης που διήρκεσε 626 ώρες (24 ημέρες). Η διαφορά δηλαδή των 120 ωρών, δε δικαιολογεί τη διαφορά στα ποσοστά απομάκρυνσης, παρά μόνο αν λάβουμε υπόψη τη δράση της αμμωνίας ως περιοριστικό παράγοντα και άρα την επιτάχυνση του συστήματος μετά την προσθήκη σε αυτό αμμωνίας.

Εντούτοις, πρέπει να σημειωθεί επίσης, πως ο βαθμός απομάκρυνσης, ιδίως του ολικού οργανικού φορτίου, χωράει περιθώρια βελτίωσης και είναι λίγο χαμηλότερος από τις αναμενόμενες τιμές. Ταυτόχρονα, παρατηρείται μεγάλη μείωση του pH (42%) μα και τελική τιμή (=3.50), η οποία δείχνει πως έχει διαμορφωθεί όξινο περιβάλλον στην άνοδο και άρα αποτρεπτικό προς τους μικροοργανισμούς, ώστε να εξαντλήσουν τη δυναμική τους στην επεξεργασία των λυμάτων και την παραγωγή ενέργειας. Αν συνυπολογισθεί πως στο τέλος του κύκλου, και παρά τη μείωση της τάσης, υπήρχε οργανικό φορτίο προς



Σχήμα 110: Ανοδικό διάλυμα στην αρχή και στο τέλος του δευτέρου κύκλου με τυρόγαλα

απομάκρυνση, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως το pH έδρασε ανασταλτικά και θα πρέπει να ρυθμίζεται σε τακτά χρονικά διαστήματα, ώστε να επικεντρώσουμε στην επεξεργασία λυμάτων δίχως να επιρροή από δευτερευόν παράγοντες.



Σχήμα 111: Βαθμός απομάκρυνσης COD συναρτήσει του χρόνου (Δεύτερος κύκλος με τυρόγαλα)

Στο σχήμα 111 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης COD της διάταξης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Παρατηρείται απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες ώρες, κατάναλογία των διαγραμμάτων οργανικού φορτίου και τάσης συναρτήσει του χρόνου, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 48 ώρες και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης.

Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 66 παρουσιάζονται και συγκριτικά οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για κάθε κύκλο ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%. Οι στάθμες αυτές χρησιμοποιούνται ενδεικτικά, ώστε να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα για την επεξεργασία των λυμάτων σε σχέση με το χρόνο, για κάθε κύκλο. Για το δεύτερο κύκλο οι σχετικές τιμές για το ολικό COD είναι 506 ώρες (21 ημέρες) και 626 ώρες (26 ημέρες), ενώ δεν επιτεύχθηκε απομάκρυνση 90% κατά τη διάρκεια του κύκλου. (Σχήμα 111). Οι τιμές αυτές είναι σαφώς αυξημένες, αρκετά μεγαλύτερες σε σχέση με τους κύκλους των επεξεργασμένων και των ανεπεξεργαστων λυμάτων, λόγω των υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων του κύκλου.

Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση μα και η ενέργεια συναρτήσει της μάζας οργανικού φορτίου. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν στον πίνακα 58. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Στις παραμέτρους της ενέργειας, μα και

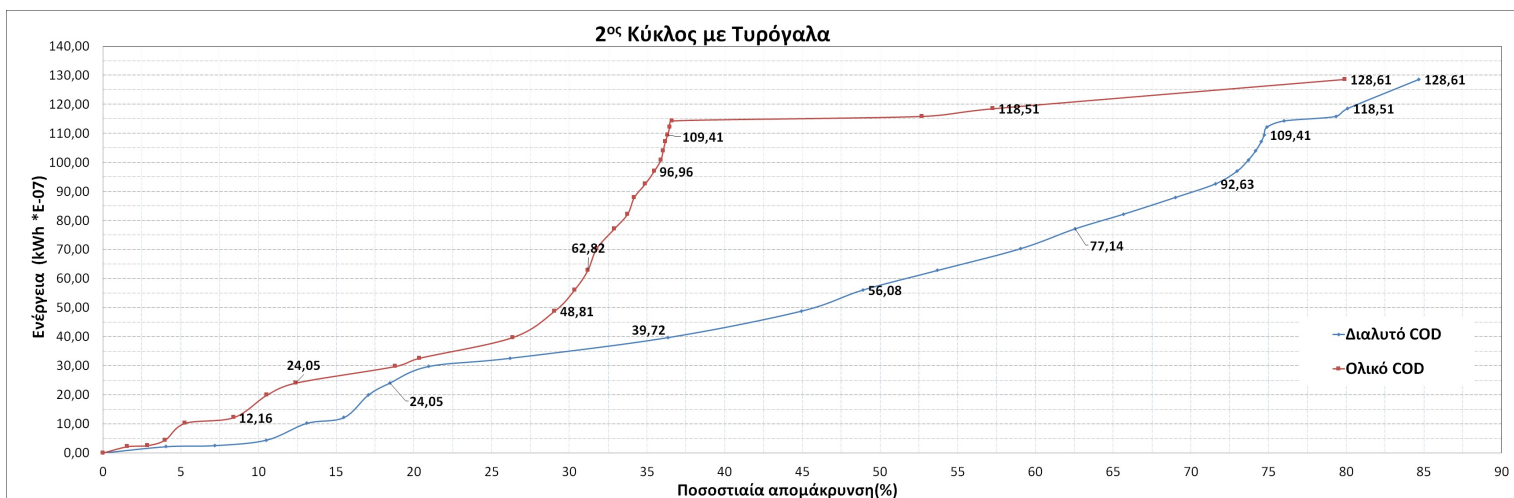
της ισχύος, υπολογίστηκε η αναγωγή ανά μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανά μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου ώστε να καταγράψουμε παραμέτρους ικανές να δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκρίσιμα με τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 58: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος με τυρόγαλα)

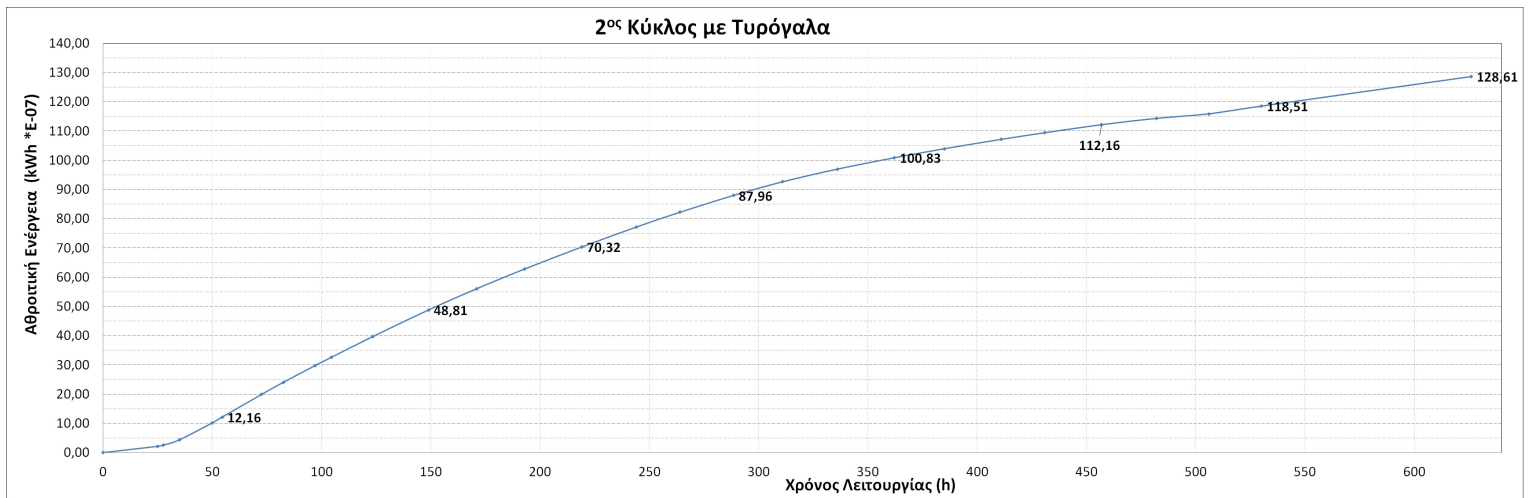
Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (kWh)	1,30E-05
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (kWh/kgCOD)	8,54E-04
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (kW/kgCOD)	1,36E-06
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (kW/m ²)	6,58E-06
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (kW/m ³)	6,95E-05
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (Coulomb)	0,53

Η τιμή της ενέργειας του κύκλου ,με βάση και τον πίνακα 58, είναι μικρότερη σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο. Παρά την επίτευξη μεγαλύτερου βαθμού απομάκρυνσης συνολικά,πρέπει να έχουμε υπόψη πως αυτός σημειώθηκε τις τελευταίες ώρες του κύκλου μετά και την άρση των περιοριστικών παραγόντων. Η δράση των περιοριστικών παραγόντων μέχρι εκείνη τη στιγμή είχε ήδη περιορίσει το σύστημα σε χαμηλές τιμές τάσης, και άρα χαμηλές αποδόσεις ενέργειας. Η αποδιδόμενη ενέργεια χωράει αισθητή βελτίωση και μπορεί να φτάσει σε πολύ υψηλότερες τιμές αν εξασφαλίσουμε την μη επιρροή από τους περιοριστικούς παράγοντες (pH, Αμμωνία).

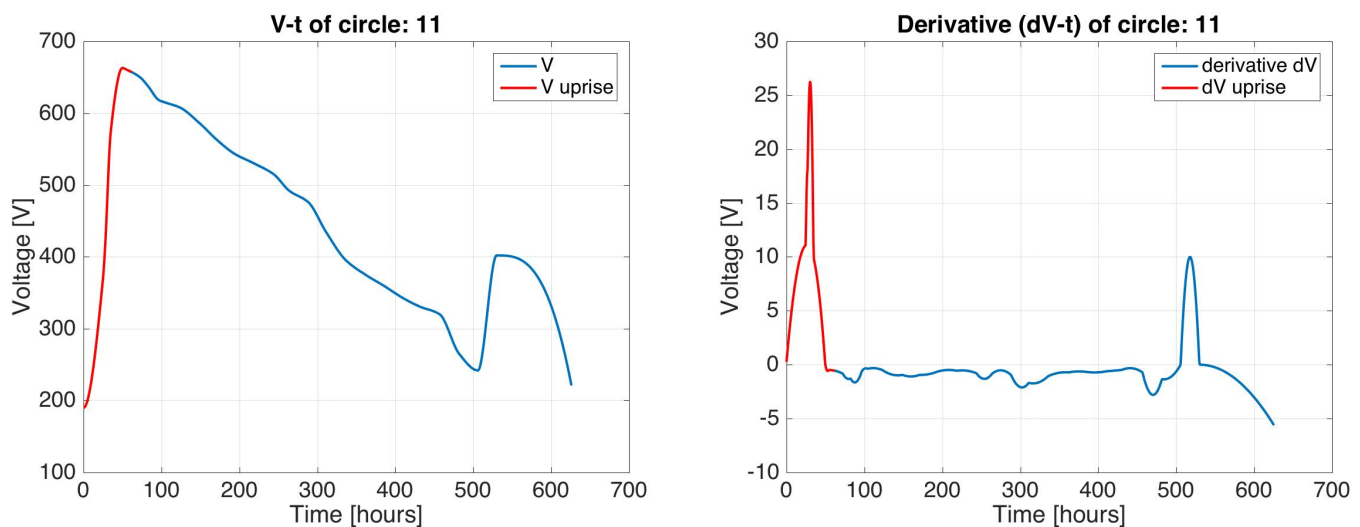
Ανάλογη εικόνα δίνουν και οι τιμές της ενέργειας και της ισχύος ανά μονάδα φορτίου. Οι αναμενόμενες τιμές, λόγω των υψηλών τιμών του οργανικού φορτίου, είναι ούτως ή άλλως χαμηλές σε σχέση με όλους τους προηγούμενους κύκλους, μα ιδίως η τιμή της ενέργειας ανά μονάδα οργανικού φορτίου αναμένουμε να βελτιωθεί αισθητά στους επόμενους κύκλους, με την προϋπόθεση πως θα αρθούν οι περιοριστικοί παράγοντες. Σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο, οι παράμετροι αυτοί είναι αρκετά μικρότεροι, και αυτό κυρίως οφείλεται στο μεγάλο βαθμό απομάκρυνσης που επετεύχθη μέσα σε διάστημα λίγων ωρών, αλλά λόγω του όξινου περιβάλλοντός δεν επηρέασε αντίστοιχα τις τιμές της τάσης και άρα της ενέργειας. Ενώ δηλαδή η προσθήκη αμμωνίας επιτάχυνε ραγδαία την επεξεργασία των λυμάτων, δεν απέδωσε το ίδιο σε τιμές τάσης και ενέργειας, ακριβώς επειδή οι μικροοργανισμοί δε μπορούσαν να αποδώσουν σε όξινο περιβάλλον.Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67,παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο .



Σχήμα 112: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του βαθμού απομάκρυνσης για το δεύτερο κύκλο με τυρόγαλα.



Σχήμα 113: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για το δεύτερο κύκλο με τυρόγαλα.



Σχήμα 114: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον δεύτερο κύκλο με τυρόγαλα. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.

Πίνακας 59: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων (Δεύτερος κύκλος)

<i>Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου (mV/h)</i>	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις πρώτες 48 ώρες	10,46
Ρυθμός πτώσης έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης	0,90
Ρυθμός αύξησης αμέσως μετά την προσθήκη αμμωνίας	6,67
<i>Ρυθμοί μεταβολής Μάζας COD συναρτήσει Χρόνου (mg/h)</i>	Τιμή
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD τις πρώτες 48 ώρες	46,23
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD έπειτα	5,34
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD τις πρώτες 48 ώρες	48,04
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD έπειτα	16,45
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού αμέσως μετά την προσθήκη αμμωνίας	141,25
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού αμέσως μετά την προσθήκη αμμωνίας	22,50

Στον Πίνακα 59 παρατηρείται η σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης, με το ρυθμό κατά την αύξηση να είναι αρκετά μεγαλύτερος όπως αναμέναμε. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος (Σχήμα 109) με έναν πρώτο απότομο κλάδο αύξησης της τάσης και έπειτα μια πιο ήπια μείωση της. Το ίδιο ισχύει και για τη στιγμή της προσθήκης αμμωνίας όπου λόγω της άρσης του ενός εκ των δύο βασικών περιοριστικών παραγόντων, ο ρυθμός μεταβολής της τάσης αντιστρέφεται και αυξάνεται. Από το σχήμα 113 παρατηρείται η σχεδόν γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης COD που σηματοδοτεί και την απότομη άνοδο στο γράφημα Αθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού απομάκρυνσης, σχήμα 112, είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 109. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τα στοιχεία των τάσεων και των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους για κάθε κύκλο.

Με βάση πάλι και τον Πίνακα 59, παρατηρείται σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 48 ώρες, και έπειτα από αυτές. Είναι ακριβώς η εικόνα που είδαμε στο Σχήμα 109, με τους δύο διαφορετικούς κλάδους, απότομης και ήπιας κλίσης, για τις καμπύλες του οργανικού φορτίου.

Συνολικά από τις παραπάνω τιμές ρυθμών μεταβολής παρατηρείται πως, μετά την προσθήκη αμμωνίας και την άρση του περιοριστικού παράγοντα, οι ρυθμοί απομάκρυνσης οργανικού φορτίου αυξάνονται κατακόρυφα ενώ και ο ρυθμός μεταβολής της τάσης αλλάζει πρόσημο (αύξηση της τάσης) και εξαπλάσιάζεται. Αυτό αποδεικνύει για άλλη μια φορά την επιτάχυνση της λειτουργίας του συστήματος μόλις προστίθεται αμμωνία και παύει να λειτουργεί ως περιοριστικός παράγοντας.

Στο τέλος του δεύτερου κύκλου παρατηρήσαμε στον καθοδικό θάλαμο το θόλωμα του νερού και τη συγκέντρωση συσσωματώματος οργανικής ύλης (Σχήμα 115). Η οργανική ύλη αυτή ήταν λευκή και με την πάροδο του χρόνου απονεκρωνόταν και έπαιρνε ένα μαύρο χρώμα. Η συγκέντρωση οργανικής ύλης είχε αρχίσει να γίνεται αντιληπτή, αρχικά στην περιοχή της μεμβράνης, προσκολλημένη είτε στα τοιχώματα γύρω από αυτή, είτε στην ίδια τη μεμβράνη. Μετά από μετρήσεις στο νερό της καθόδου παρατηρήσαμε τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 60.



Σχήμα 115: Το σταδιακό θόλωμα του νερού του καθοδικού θαλάμου, το μετέπειτα μαύρισμα λόγω της διαρροής οργανικής ύλης και της απονέκρωσης της και το συσσωμάτωμα οργανικής ύλης στην επιφάνεια του καθοδικού θαλάμου

Πίνακας 60: Χημικές παράμετροι νερού καθόδου

Παράμετρος	Τιμή
COD_t (mg/l)	1221
TSS (mg/l)	1067
VSS (mg/l)	167
$NO_3 - N$ (μγ/λ)	0,37
pH	7,46

Η μεμβράνη έχει την ιδιότητα να διαρρέεται από θετικά ιόντα γενικά, και όχι μόνο από πρωτόνια, όπως έχουμε ήδη αναφέρει. Με την λογική αυτή, ακόμα και ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής.

Επομένως, η εκτίμηση είναι, ότι η συγκέντρωση οργανικής ύλης στο νερό της καθόδου, όπως φαίνεται και τον Πίνακα 60, οφείλεται στη διαπερατότητα της μεμβράνης, και άρα στη συγκέντρωση θετικών ιόντων και τη συσσωμάτωση αυτών στην κάθοδο της Μικροβιακής κυψέλης. Δεν είχε παρατηρηθεί σε προηγούμενους κύκλους αφενός γιατί η μεμβράνη δεν είχε χρησιμοποιηθεί τόσο πολύ, αφετέρου γιατί σε αυτόν τον κύκλο προσθέσαμε αμμωνιακά ιόντα, φωσφορικά ιόντα και $NaOH$ ως ρυθμιστή του pH , ώστε να υπάρχει δυνατότητα να σχηματιστούν θετικά ιόντα και να διαπεράσουν την μεμβράνη.

Στους προηγούμενους κύκλους η διαρροή αυτή θα είχε παρατηρηθεί αν μετρούσαμε τη μεταβολή αμμωνιακών ιόντων στην κάθοδο. Τα ιόντα στους προηγούμενους κύκλους δε συσσωματώθηκαν, και λόγω μικρής διάρκειας κύκλων δεν επηρέασαν ούτε το χρώμα του νερού. Σίγουρα όμως μεταφέρονταν διαμέσου της μεμβράνης, για αυτό και οι βαθμοί απομάκρυνσης που υπολογίζουμε για τα αμμωνιακά δεν είναι απολύτως αξιόπιστοι. Αυτή η εξέλιξη αποτέλεσε και το τέλος του δεύτερου κύκλου με τυρόγαλα.

6.5.3 Τρίτος κύκλος

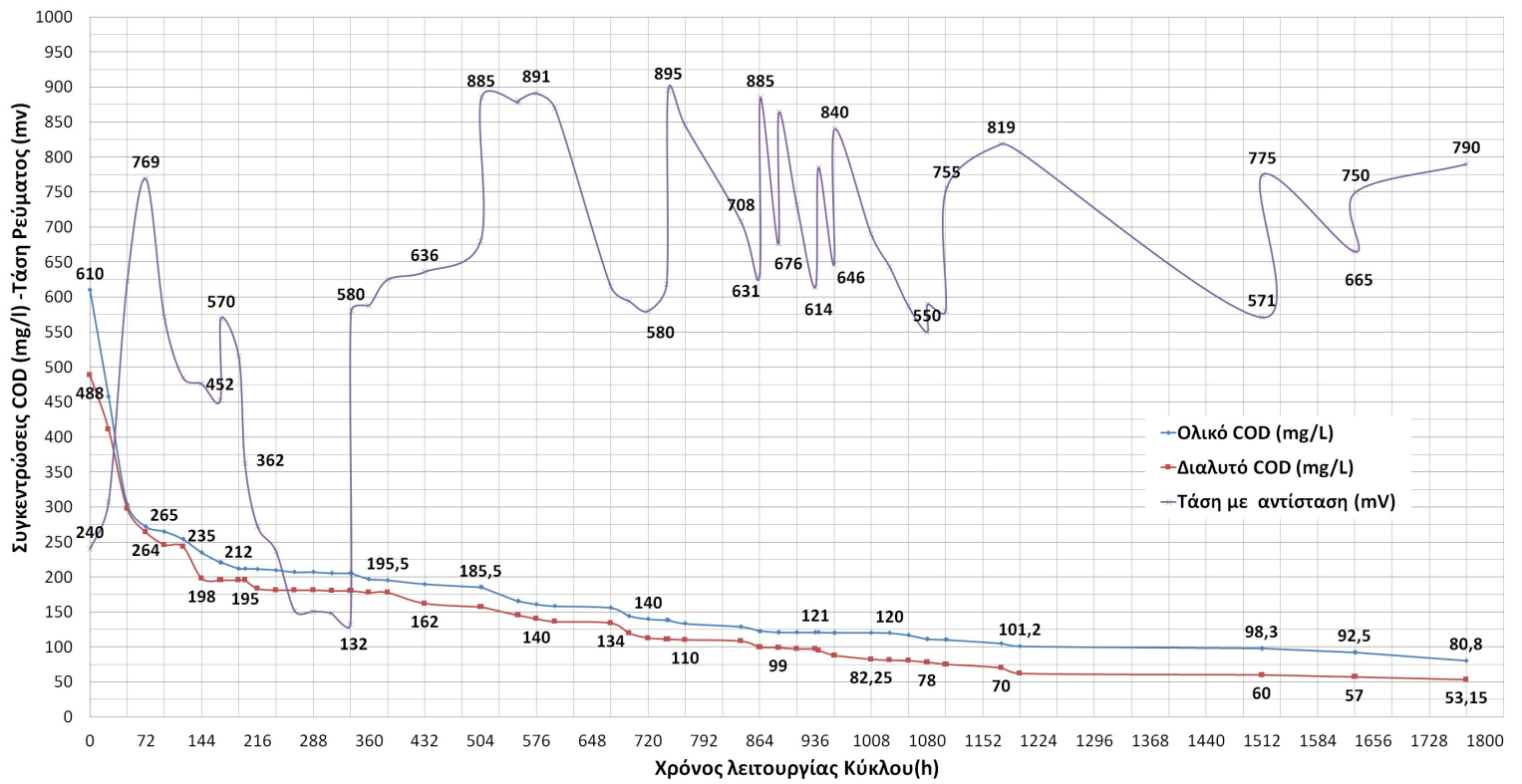
Στον τρίτο κύκλο από τυρόγαλα προσπαθήσαμε να επιτύχουμε ακόμα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και να εξαντλήσουμε τη δυναμική του συστήματος. Για να το επιτύχουμε αυτό φροντίσαμε από την αρχή, και ανά τακτά χρονικά διαστήματα, κατά τη διάρκεια του κύκλου, να παρεμβαίνουμε στο σύστημα, ώστε να εξασφαλίζουμε πως δε θα το επηρεάσουν οι περιοριστικοί παράγοντες. Ρυθμίζαμε δηλαδή το pH σε αποδεκτές τιμές και φροντίζαμε η συγκέντρωση αμμωνιακών και φωσφορικών να βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα. Επιπλέον όποτε παρατηρούσαμε συγκέντρωση οργανικών και θόλωμα του νερού της καθόδου το αλλάζαμε. Στο σχήμα 116 παρατηρείται η εξέλιξη του κύκλου. Στην αρχή του κύκλου είχαμε φροντίσει να υπάρχει περίσσεια αμμωνίας και φωσφορικών στο διάλυμα, και το pH να είναι σε αποδεκτές τιμές. Οι αρχικές τιμές του διαλύματος διαμορφώθηκαν όπως φαίνεται και στην πρώτη στήλη του Πίνακα 61. Οι παρεμβάσεις από εκεί και έπειτα ξεκινάνε μετά την 145η ώρα (6η μέρα). Αρχικά επιλέξαμε την αμμωνία ως περιοριστικό παράγοντα, με βάση και τα αποτελέσματα του δεύτερου κύκλου. Η πρώτη προσθήκη οδήγησε σε κατακόρυφη αύξηση της τάσης (Σχήμα 116, 145η ώρα). Παρά όμως την συνεχή προσθήκη αμμωνιακών, και τη σταθερή συγκέντρωση στην άνοδο περί τα $150mg/l$, η τάση εμφάνιζε σταθερή πτωτική τάση.

Έτσι διαφοροποιήσαμε την προσέγγισή και επιλέξαμε το pH ως περιοριστικό παράγοντα, και με προσθήκες διαλύματος $NaOH$ ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ρυθμίζαμε τις τιμές του σε αποδεκτό εύρος (7,50-8,50). Η πρώτη αλλαγή την 336η ώρα οδηγεί σε κατακόρυφη αύξηση της τάσης, ακόμα μεγαλύτερη από αυτή που είχαμε όταν προσθέσαμε αμμωνία (116). Έπειτα, η τάση συνεχίζει να ακολουθεί ανοδική πορεία, αποδεικνύοντας πως ο καθοριστικός παράγοντας είναι το pH και η διαμόρφωση του σε τέτοιες τιμές ώστε να μην πεθαίνουν οι μικροοργανισμοί. Εκ νέου προσθήκη $NaOH$ στο διάλυμα και ρύθμιση του pH οδηγεί σε νέα κατακόρυφη αύξηση της τάσης της 500η ώρα του κύκλου. Κάθε παρέμβαση είχε αποτέλεσμα και στο ρυθμό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου σε σχέση με το χρόνο. Η καμπύλη αποκτούσε πιο απότομη κλίση, ο ρυθμός μεγάλωνε, η διαδικασία επιταχυνόταν. Μετά την 600η ώρα και παρά τις προσθήκες διαλύματος ρύθμισης του pH η τάση εμφάνισε σταθερή πτωτική τάση. Ταυτόχρονα η μεμβράνη άρχισε να εμφανίζει συσσωμάτωμα οργανικής ύλης, προς τη μεριά της καθόδου, και ταυτόχρονα εξόγκωμα, επίσης προς την μεριά της καθόδου, ενώ το νερό της καθόδου άρχισε να θολώνει, όπως στο τέλος του δεύτερου κύκλου (Σχήμα 117).

Αλλάξαμε το νερό της καθόδου και συνεχίσαμε τον κύκλο. Η αντίδραση του συστήματος ήταν η κατακόρυφη αύξηση της τάσης (Σχήμα 116, 740η ώρα). Ακολούθως ο κύκλος συνέχισε να εξελίσσεται. Παρά την ρύθμιση του pH , η τάση έπεφτε, και έτσι ανά 24 ώρες αλλάζαμε το νερό της καθόδου και η αλλαγή αυτή σηματοδοτούσε αυτόματα και μια κατακόρυφη αύξηση της τάσης (Περιοχή 740ή-1104ή ώρα, Σχήμα 116). Η τελευταία παρέμβαση έγινε την 1104ή ώρα, αλλάζοντας εκ νέου το νερό της καθόδου, ρυθμίζοντας το pH και προσθέτοντας αμμωνία. Έπειτα αφήσαμε τον κύκλο να εξελιχθεί. Ακολούθησε τις αναμενόμενες καμπύλες εξέλιξης.

Τέλος επιλέξαμε, αφού ολοκληρώθηκε έναν πρώτος κλάδος μείωσης της τάσης, να αλλάζουμε την μεμβράνη γυρνώντας το εξόγκωμα από τη μεριά της ανόδου. Στο σχήμα 118 φαίνεται καθαρά η παραμόρφωση της μεμβράνης με το εξόγκωμα προς την κάθοδο. Η αλλαγή αυτή σηματοδότησε κατακόρυφη αύξηση της τάσης (Σχήμα 116, 1512η ώρα), και με μια παρέμβαση στο pH έπειτα, άλλο ένα μικρόκυκλο εξέλιξης, μα επιλέξαμε να τελειώσουμε τον κύκλο κατά τη φάση αύξησης εκ νέου της τάσης, μιας και είχαμε ήδη ικανοποιητικά δεδομένα αποτελεσμάτων. Η αλλαγή αυτή της μεμβράνης είχε ως αποτέλεσμα και πιο απότομο ρυθμό μεταβολής του οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου.

3^{ος} Κύκλος με Τυρόγαλα



Σχήμα 116: Τρίτος κύκλος με σκόνη από τυρόγαλα



Σχήμα 117: Φωτογραφία του συστήματος κατά την παραμόρφωση της μεμβράνης στον τρίτο κύκλο με τυρόγαλα



Σχήμα 118: Η παραμόρφωση της μεμβράνης προς την πλευρά της καθόδου κατά τον τρίτο κύκλο με τυρόγαλα

Συνολικά η ανά τακτά διαστήματα ρύθμιση του pH , και η αλλαγή του νερού της καθόδου, μα και η εξασφάλιση σταθερής συγκέντρωσης αμμωνιακών και φωσφορικών καθ'όλη τη διάρκεια του κύκλου, οδήγησε σε κύκλο μεγαλύτερης διάρκειας και μεγαλύτερου κλάσματος κατανάλωσης του οργανικού φορτίου, σε σχέση με τους δύο προηγούμενους. Αναλυτικά οι παράμετροι που μετρήθηκαν και υπολογίστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 61, μαζί με τους βαθμούς απομάκρυνσης για κάθε παράμετρο. Ο κύκλος διήρκεσε 1776 ώρες (74 ημέρες) και συνολικά ,καταγράφηκε μεταβολή όλων των χημικών παραμέτρων.

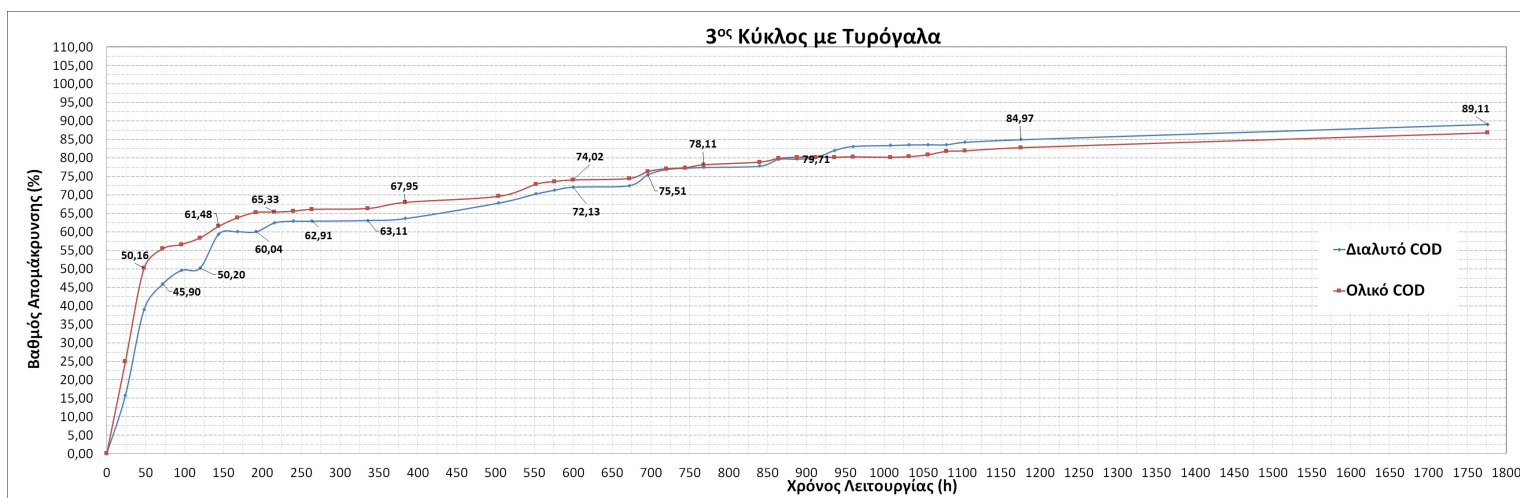
Πίνακας 61: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Παραμέτρων (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα

Παράμετρος	Αρχικά Χαρακτηριστικά (mg/l)	Τελικά Χαρακτηριστικά(mg/l)	Βαθμός Απομάκρυνσης (%)
$COD_t(mg/l)$	61000	8080	86,75
$COD_d(mg/l)$	48800	5315	89,10
$TSS(mg/l)$	4100	710	82,70
$VSS(mg/l)$	3970	620	84,40
$NO_3 - N$	4,46	0,347	92,20
$NH_4 - N$	150	125	—
$PO_4 - P$	150	121,50	—
pH	9,00	8,00	—

Οι βαθμοί απομάκρυνσης του πίνακα 61 είναι εκφρασμένοι ως κλάσματα της αρχικής τιμής κάθε παραμέτρου. Ο βαθμός απομάκρυνσης αμμωνιακών ιόντων δεν είναι ακριβής καθώς η κατιονική μεμβράνη του συστήματος επιτρέπει τη διέλευση θετικά φορτισμένων ιόντων και άρα ποσότητα των ιόντων διαφεύγει προς την κάθοδο και δεν απομακρύνεται από το σύστημα. Παρατηρείται διαφορά των ποσοστών απομάκρυνσης σε σχέση με τους δύο προηγούμενους κύκλους, και στους βαθμούς απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου, που είναι βελτιωμένοι, μα και στους βαθμούς απομάκρυνσης των στερεών, που είναι πολύ μεγαλύτεροι σε σχέση με τους προηγούμενους κύκλους. Οι τιμές των ρυθμών απομάκρυνσης είναι πλέον σε ικανοποιητικά επίπεδα, με βάση και την αναμενόμενη συμπεριφορά, και σε επίπεδα ανταγωνιστικά και συγκριτικά με τους κύκλους των επεξεργασμένων και ανεπεξέργαστων λυμάτων. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των βαθμών απομάκρυνσης για κάθε κύκλο.

Στο σχήμα 119 απεικονίζεται ο βαθμός απομάκρυνσης COD της διάταξης συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας. Και εδώ υπάρχει απότομη κλίση στο διάγραμμα τις πρώτες ώρες, κατάναλογία των διαγραμμάτων οργανικού φορτίου και τάσης συναρτήσει του χρόνου, με το βαθμό απομάκρυνσης να μεταβάλλεται γρήγορα τις πρώτες 72 ώρες και μέχρι τη σταθεροποίηση της τάσης.

Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 66, παρουσιάζονται και συγκριτικά οι απαιτούμενοι χρόνοι λειτουργίας για κάθε κύκλο ώστε να φτάσει σε βαθμούς απομάκρυνσης 50%, 70% και 90%. Οι στάθμες αυτές χρησιμοποιούνται ενδεικτικά ώστε να έχουμε μια λεπτομερή και ολοκληρωμένη εικόνα για την επεξεργασία των λυμάτων σε σχέση με το χρόνο για κάθε κύκλο. Για τον κύκλο που εξετάζουμε οι σχετικές τιμές για το ολικό COD είναι 48 ώρες (2 ημέρες) και 552 ώρες (23 ημέρες), ενώ δεν επιτεύχθηκε απομάκρυνση 90% κατά τη διάρκεια του κύκλου. (Σχήμα 119). Οι τιμές αυτές είναι σαφώς αυξημένες, αρκετά μεγαλύτερες σε σχέση με τους κύκλους των επεξεργασμένων και των ανεπεξέργαστων λυμάτων, λόγω των υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων του κύκλου.



Σχήμα 119: Βαθμός απομάκρυνσης COD συναρτήσει του χρόνου (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα)

Μετά το βαθμό απομάκρυνσης του οργανικού φορτίου υπολογίστηκε το συνολικό ποσό ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίσταση μα και η ενέργεια συναρτήσκει της μάζας οργανικού φορτίου. Τα αποτελέσματα καταγράφηκαν στον πίνακα 62. Η διαίρεση με την ποσότητα αφαιρούμενης οργανικής μάζας υπολογίστηκε ώστε να υπάρχει ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης μεταξύ των κύκλων, μιας και οι τιμές οργανικού φορτίου μεταξύ τους διαφέρουν. Ακολούθησαμε τη διαδικασία που περιγράψαμε αναλυτικά και στον προηγούμενο κύκλο.

Στις παραμέτρους της ενέργειας μα και της ισχύος κάναμε αναγωγή ανά μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου και ανά μονάδα όγκου του θαλάμου ανόδου ώστε να καταγράψουμε παραμέτρους ικανές να δώσουν ποιοτικά συμπεράσματα συγκρίσιμα με τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 62: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ενεργειακών παραμέτρων (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα)

Παράμετρος	Τιμή
Συνολική Ενέργεια (kWh)	8,14E-05
Ενέργεια ανα μάζα οργ. φορτίου (kWh/kgCOD)	0,0056
Ισχύς ανα μάζα οργ. φορτίου (kW/kgCOD)	3,17E-06
Ισχύς ανα μονάδα επιφ. ηλεκτροδίου (kW/m ²)	1,45E-05
Ισχύς ανα μονάδα όγκου ανόδου (kW/m ³)	1,53E-04
Απόδοση ηλεκτρ. φορτίου (Coulomb)	2,40

Η τιμή της ενέργειας του κύκλου με βάση τον πίνακα 62 είναι η μεγαλύτερη που έχει καταγραφεί κατά τη διάρκεια του πειράματός . Είναι σχεδόν τετραπλάσια από τη μέγιστη τιμή ενέργειας μέχρι τώρα. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, καθώς από τη στιγμή που ικανοποιήσαμε τους περιοριστικούς παράγοντες, εξαντλήθηκε η δυναμική όλου του οργανικού φορτίου. Επίσης, και η παράμετρος ενέργειας ανά μονάδας οργανικού φορτίου έχει πιάσει ικανοποιητική τιμή, σαφώς μικρότερη από τους κύκλους των λυμάτων λόγω των υψηλών τιμών οργανικού φορτίου. Ο κύκλος αυτός είναι και ο μόνος ικανοποιητικός κύκλος συγκριτικά με τους κύκλους με τυρόγαλα. Ο μόνος κύκλος δηλαδή, που λειτούργησε απρόσκοπτα χωρίς να επηρεάζεται από τους περιοριστικούς παράγοντες. Στο τέλος του κεφαλαίου, στο σχήμα 67, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο .

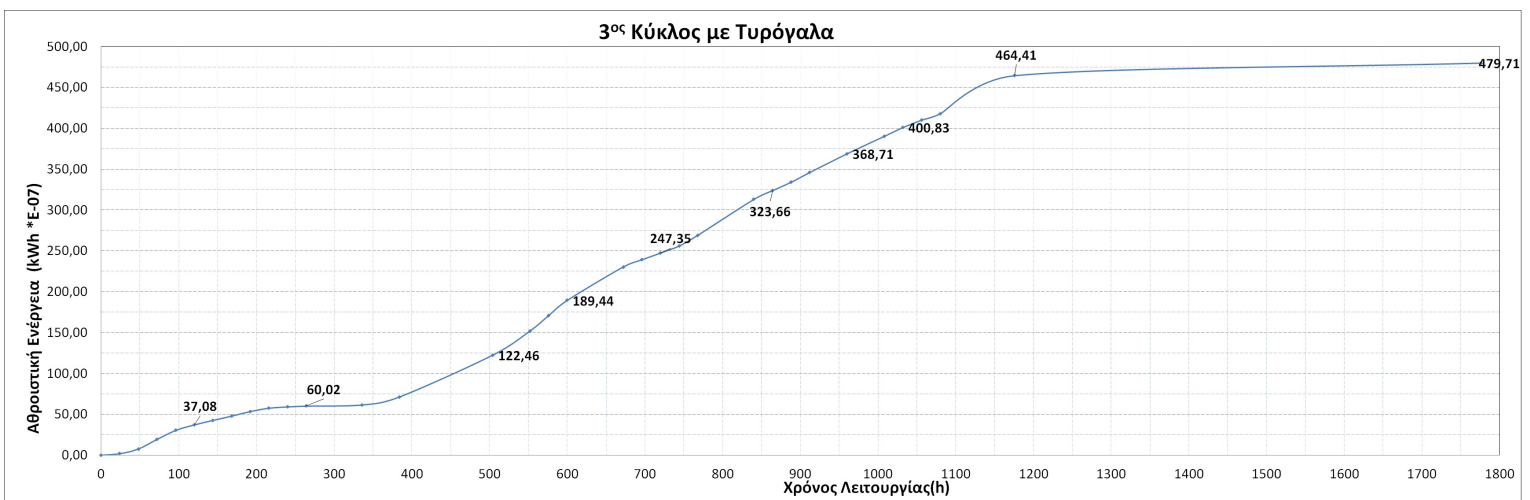


Σχήμα 120: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσκει του βαθμού απομάκρυνσης για τον τρίτο κύκλο με τυρόγαλα.

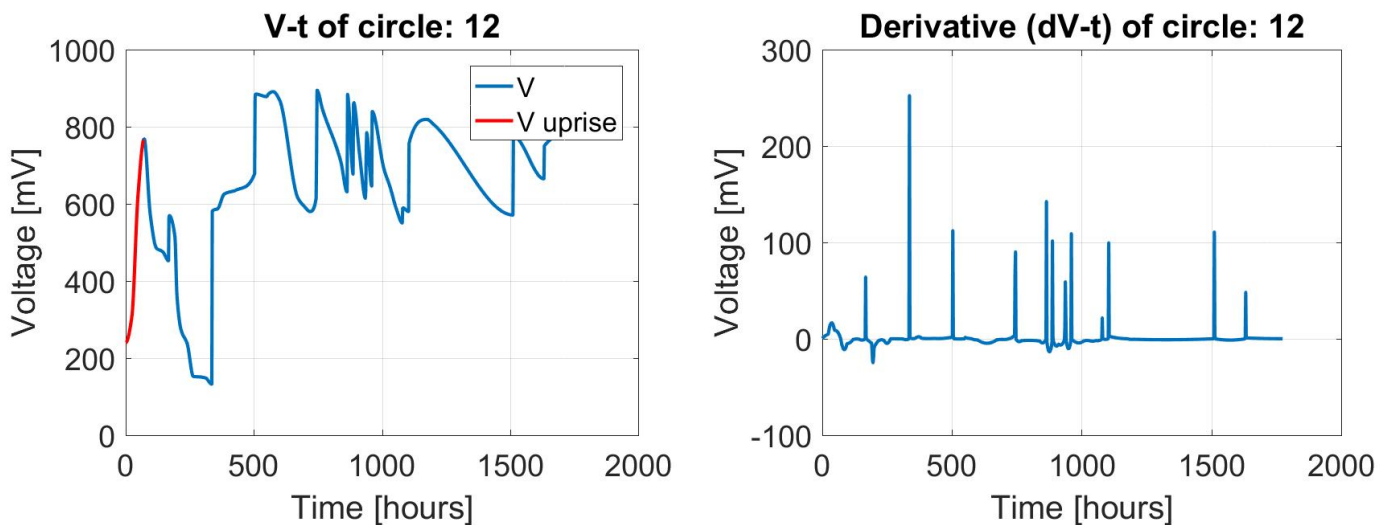
Στον Πίνακα 63 παρατηρείται σημαντική διαφορά στους ρυθμούς μεταβολής της τάσης, με το ρυθμό κατά την αύξηση να είναι αρκετά μεγαλύτερος όπως αναμέναμε. Ο ρυθμός μείωσης μετά την αποκατάσταση είναι αναμενόμενο να υπερβαίνει το ρυθμό αύξησης, καθώς ο ρυθμός αύξησης δεν ανταποκρίνεται στην απομάκρυνση οργανικού φορτίου, και άρα την απόδοση τάσης, αλλά είναι η υπολειπόμενη δυναμική που είχε απομείνει στο σύστημα και δεν μπορούσε να αποδοθεί λόγω του όξινου

περιβάλλοντος. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν πλήρως την εικόνα του αρχικού γραφήματος (Σχήμα 116 με έναν πρώτο απότομο κλάδο αύξησης της τάσης και έπειτα μια πιο ήπια μείωση της, μα και με τους επόμενους κλάδους αύξησης και μείωσης και τις σχετικές τους κλίσεις.

Από το σχήμα 121 παρατηρείται και εδώ η σχεδόν γραμμική σχέση της αποδιδόμενης ενέργειας με το χρόνο. Η σταθερή κλίση του διαγράμματος παραπέμπει σε σταθερή τιμή ισχύος κατά τη διάρκεια του κύκλου. Ο βαθμός απομάκρυνσης COD, που σηματοδοτεί και την απότομη άνοδο στο γράφημα Αθροιστικής Ενέργειας-Βαθμού απομάκρυνσης, σχήμα 120, είναι ο βαθμός που επιτυγχάνεται κατά τον πρώτο κλάδο απότομης μείωσης του οργανικού φορτίου 116. Στο τέλος του κεφαλαίου στο σχήμα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τάσεων και των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους για κάθε κύκλο.



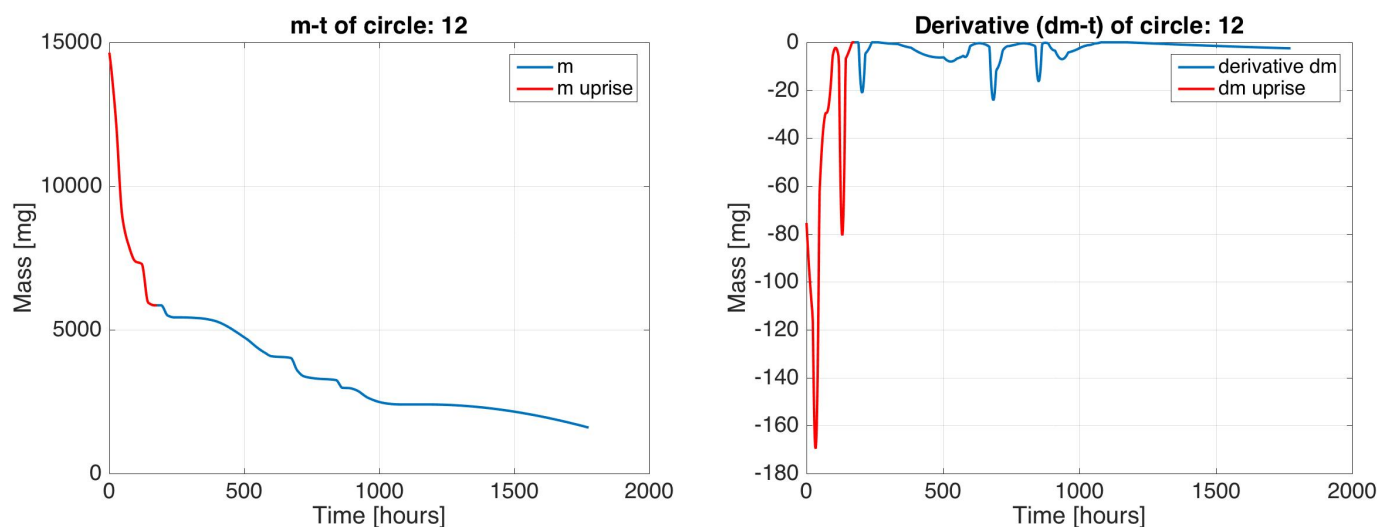
Σχήμα 121: Αθροιστικό γράφημα της ενέργειας συναρτήσει του χρόνου για τον τρίτο κύκλο με τυρόγαλα



Σχήμα 122: Εξέλιξη της τάσης και του ρυθμού μεταβολής της τάσης με το χρόνο για τον τρίτο κύκλο με τυρόγαλα. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη αύξηση της τάσης.

Πίνακας 63: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων Τάσης (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα)

Ρυθμοί μεταβολής Τάσης συναρτήσει Χρόνου(mV/h)	Τιμή
Ρυθμός αύξησης τις πρώτες 72 ώρες	7,60
Ρυθμός πτώσης έπειτα την πρώτη περίοδο σταθεροποίησης	3,04
Ρυθμός αύξησης μετά την αποκατάσταση του <i>ph</i>	1,45
Ρυθμός μείωσης μετά την αποκατάσταση του <i>ph</i>	2,46
Ρυθμοί απομάκρυνσης διαλυτού <i>COD</i> μετά από τις παρεμβάσεις αλλαγής νερού	2,15/9,10



Σχήμα 123: Εξέλιξη της μάζας και του ρυθμού μεταβολής της μάζας με το χρόνο για τον τρίτο κύκλο με τυρόγαλα. Με κόκκινο σημειώνεται η περιοχή του γραφήματος που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί ο μέσος ρυθμός κατά την απότομη μεταβολή τις πρώτες 72 ώρες.

Πίνακας 64: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ρυθμών μεταβολής παραμέτρων Τάσης (Τρίτος κύκλος με τυρόγαλα)

Ρυθμοί απομάκρυνσης μάζας οργανικού φορτίου COD συναρτήσει χρόνου (mg/h)	Τιμή
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD τις πρώτες 72 ώρες	146
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD έπειτα	8,40
Ρυθμός απομάκρυνσης ολικού COD μετά την αποκατάσταση του pH	4,98
Ρυθμοί απομάκρυνσης ολικού COD μετά από τις παρεμβάσεις αλλαγής νερού	0,58/1,01
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD τις πρώτες 72 ώρες	49,94
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD έπειτα	10,04
Ρυθμός απομάκρυνσης διαλυτού COD μετά την αποκατάσταση του pH	5,15
Ρυθμοί απομάκρυνσης διαλυτού COD μετά από τις παρεμβάσεις αλλαγής νερού	3,15/1,34

Με βάση πάλι και τον Πίνακα 64, παρατηρείται σημαντική διαφορά του ρυθμού απομάκρυνσης τις πρώτες 72 ώρες και έπειτα από αυτές. Είναι ακριβώς η εικόνα που είδαμε στο Σχήμα 116, με τους δύο διαφορετικούς κλάδους, απότομης και ήπιας κλίσης, για τις καμπύλες του οργανικού φορτίου. Επίσης παρατηρείται ότι ο ρυθμός μετά την αποκατάσταση του pH δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα αντίθετα μειώνεται. Αυτό δείχνει ότι οι αλλαγές αυτές δεν έχουν τόσο να κάνουν με την επεξεργασία των λυμάτων και την απομάκρυνση οργανικού φορτίου αλλά κυρίως με την απόδοση των μικροοργανισμών στη συνολική διαδικασία του συστήματος και κυρίως την βελτίωση στην παραγωγή ενέργειας.

Ο κύκλος αυτός ήταν και ο τελευταίος κύκλος της εργασίας. Μετά και την ολοκλήρωση του, παρατηρήσαμε στο ηλεκτρόδιο της ανόδου έντονες διαφοροποιήσεις στο χρωματισμό και την υφή του βιοφίλμ. Όπως φαίνεται χαρακτηριστικά και στο Σχήμα 124, το βιοφίλμ έχει πάρει ένα ασπροκίτρινο χρώμα σε σχέση με το πρασινωπό που είχε πριν την εκκίνηση και κατά το τέλος των κύκλων με πρωτοβάθμια επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα λύματα. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική μικροβιακή σύνθεση της σκόνης από τυρόγαλα, και στον εμπλουτισμό του βιοφίλμ της ανόδου με μικροοργανισμούς του ανοδικού διαλύματος από τυρόγαλα, με το χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα.



Σχήμα 124: Η εικόνα του ανοδικού ηλεκτροδίου στο τέλος των κύκλων με τυρόγαλα

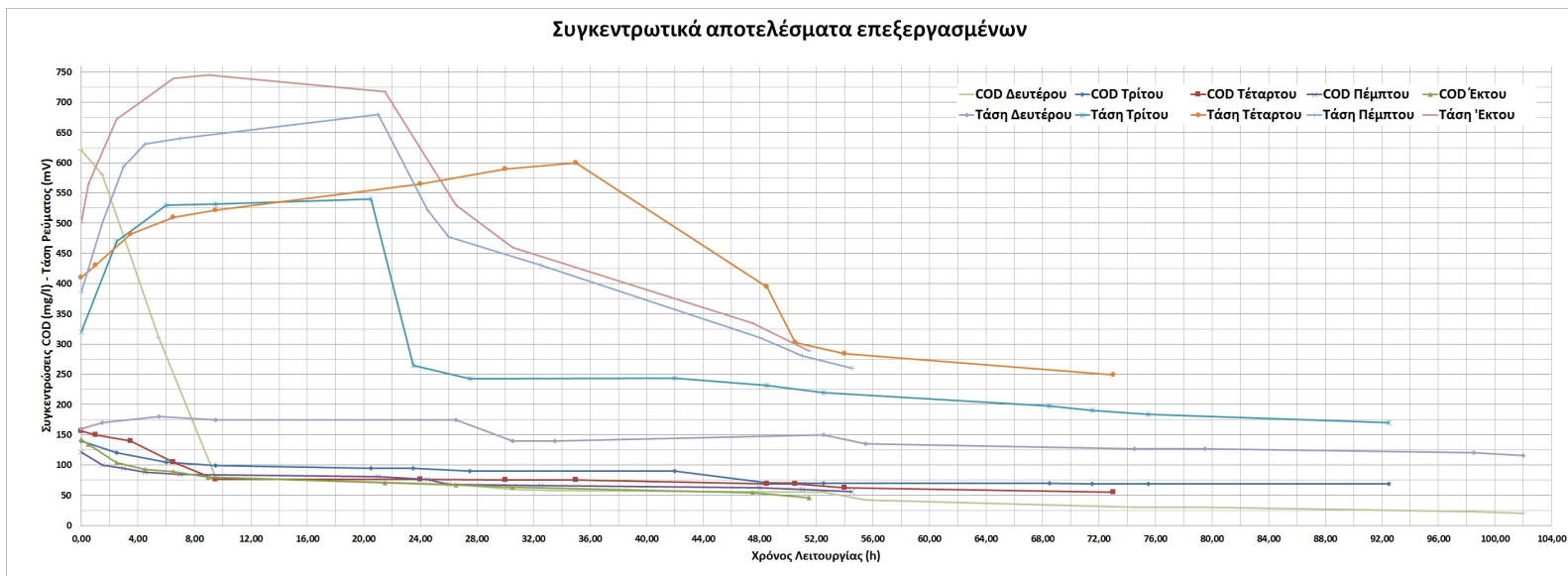
6.6 Συγκεντρωτικοί Πίνακες

Στην παρακάτω ενότητα παρουσιάζονται οι συγκεντρωτικοί συγκριτικοί πίνακες των κύκλων μας. Παρουσιάζονται ανά κύκλο τόσο τα στοιχεία της τάσης, όσο και οι τιμές της απομάκρυνσης, της ενέργειας και των παραμέτρων ενέργειας και ισχύος ανά οργανικό φορτίο για λόγους εποπτείας και σύγκρισης. Τέλος παρουσιάζονται και οι πίνακες με τις στάθμες απομάκρυνσης 50%, 70% και 90% καθώς και το όριο της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 91/271/EEC ($COD = 125\text{mg/l}$), και σε ποια χρονική στιγμή του κάθε κύκλου αυτές επιτυγχάνονται. Οι Πίνακες αυτοί παρουσιάζονται ώστε να υπάρχει καλύτερη εποπτεία συγκριτικά με τους κύκλους στις βασικές παραμέτρους που μας ενδιαφέρουν.

Στους Πίνακες 125, 126 απεικονίζεται μια συνολική συγκεντρωτική εικόνα των γραφημάτων, για κάθε κύκλο επεξεργασμένων και ανεπεξέργαστων λυμάτων. Παρουσιάζονται κυρίως για λόγους εποπτείας των μέγιστων τιμών τάσης, της διάρκειας και της επαναλαμβανόμενης γραφικής διακύμανσης των παραμέτρων για κάθε κύκλο.

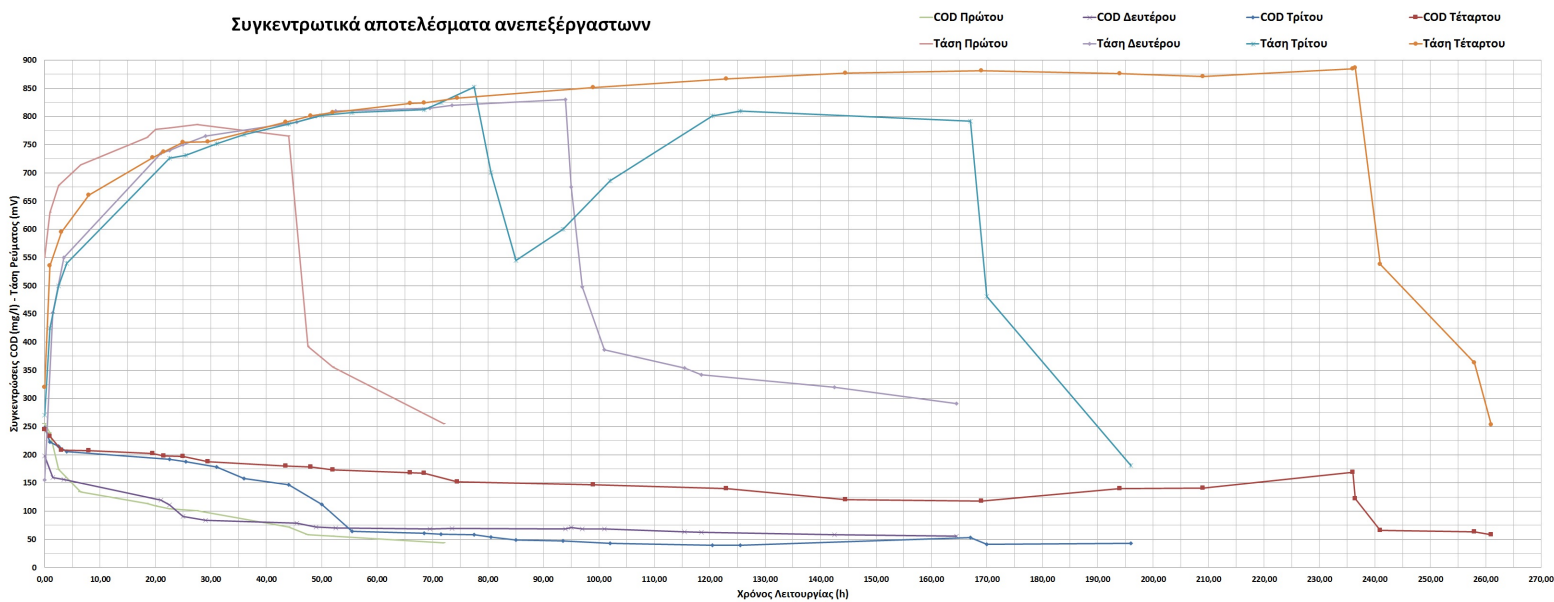
Στα γραφήματα αυτά βλέπουμε σε γενικές γραμμές τις καμπύλες των οργανικών φορτίων να ακολουθούν ανάλογη διακύμανση, και σχεδόν να ταυτίζονται, και σε επίπεδο τιμών. Προηγείται πάντα ένας απότομος κλάδος μείωσης και ακολουθεί ένας πιο ήπιας κλίσης κλάδος. Η διακύμανση αυτή είναι κοινή για όλους τους κύκλους και συμπίπτει με τη θεωρητικά αναμενόμενη συμπεριφορά των παραμέτρων του οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου. Αντίστοιχα, και οι καμπύλες των τάσεων, ακολουθούν την αναμενόμενη γραφική διακύμανση των τιμών με ένα κλάδο απότομης αύξησης της τάσης, ένα κλάδο σταθεροποίησης και έπειτα μια μείωση της τάσης συναρτήσει του χρόνου.

Οι κύκλοι πρωτοβάθμια επεξεργασμένων με τους κύκλους των ανεπεξέργαστων λυμάτων παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις συνολικά, διαφοροποιήσεις που οφείλονται στις διαφορετικές αρχικές τιμές των παραμέτρων τους. Έτσι οι κύκλοι των ανεπεξέργαστων λυμάτων έχουν κατά κανόνα μεγαλύτερη διάρκεια ενώ και η μέγιστη τάση ή η τάση σταθεροποίησης είναι κατά κανόνα μεγαλύτερη, όπως μπορούμε να συμπεράνουμε και από τα συγκεντρωτικά γραφήματα. Τη διαφορά των τάσεων μπορούμε να τη δούμε και στο συγκεντρωτικό Πίνακα 68 όπου απεικονίζονται οι τάσεις σταθεροποίησης για κάθε κύκλο. Μια μέση διακύμανση για την τάση των πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων είναι τα 632 mV ενώ για τους κύκλους των ανεπεξέργαστων τα 816 mV .



Σχήμα 125: Συγκεντρωτικό γράφημα κύκλων επεξεργασμένων

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ανεπεξέργαστων



Σχήμα 126: Συγκεντρωτικό γράφημα κύκλων ανεπεξέργαστων

Στον Πίνακα 65 απεικονίζεται για κάθε κύκλο πόσος χρόνος χρειάστηκε για να επιτευχθεί ποσοστό απομάκρυνσης 50%, 70% και 90% του διαλυτού οργανικού φορτίου. Επιπρόσθετα, απεικονίζεται και η κλίση της γραμμής ενέργειας, ο ρυθμός δηλαδή παραγωγής ενέργειας ανά μονάδα οργανικού φορτίου για εξέλιξη του πειράματος μέχρι εκείνη τη χρονική στιγμή. Ταυτόχρονα στον Πίνακα 66 παρουσιάζεται ο ίδιος πίνακας, αλλά αναφορικά με τις τιμές ολικού οργανικού φορτίου, με πρόσθετη στήλη τη χρονική διάρκεια για την επίτευξη του ορίου της Ευρωπαϊκής οδηγίας για τυπικούς αποδέκτες. Οι δύο αυτοί πίνακες συνοψίζουν τα αποτελέσματα που παρουσιάσαμε παραπάνω.

	Α/Α κύκλου	Απομάκρυνση 50%		Απομάκρυνση 70%		Απομάκρυνση 90%	
		Χρόνος(h)	Ενέργεια ανα φορτίο (Wh/g)	Χρόνος(h)	Ενέργεια ανα φορτίο (Wh/g)	Χρόνος(h)	Ενέργεια ανα φορτίο (Wh/g)
Επεξεργασμένα Λύματα	2	5,5	0,000044			30,5	0,000541
	3	48,5	0,03577	Δεν επιτυγχάνεται		Δεν επιτυγχάνεται	
	4	9,5	0,00936	Δεν επιτυγχάνεται		Δεν επιτυγχάνεται	
	5	51	0,07483	Δεν επιτυγχάνεται		Δεν επιτυγχάνεται	
	6	21,5	0,05154	51,5	0,05906	Δεν επιτυγχάνεται	
Ανεπεξέργαστα Λύματα	1	6,5	0,00939	44	0,04534	Δεν επιτυγχάνεται	
	2	25	0,03195	142,5	0,14773	Δεν επιτυγχάνεται	
	3	50	0,06019	55,5	0,05105	Δεν επιτυγχάνεται	
	4	144,5	0,25303	241	0,31153	Δεν επιτυγχάνεται	
Τυρόγαλα σε σκόνη	1	Δεν επιτυγχάνεται		Δεν επιτυγχάνεται		Δεν επιτυγχάνεται	
	2	193	0,00072	288,5	0,00000	Δεν επιτυγχάνεται	
	3	120	0,00050	552	0,00148	1776	0,00649

Πίνακας 65: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων χρόνου απομάκρυνσης και κλίσεων ενέργειας διαλυτού οργανικού φορτίου

Σημειώνεται ότι οι χρονικές διάρκειες για κάθε στάθμη απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερες στους κύκλους με τυρόγαλα, έπειτα στους κύκλους με ανεπεξέργαστα και τέλος σε αυτούς με τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Αυτό συμβαίνει λόγω της διαφοράς των αρχικών τιμών οργανικού φορτίου COD μεταξύ των τριών κατηγοριών κύκλων και άρα λόγω της μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας που απαιτείται για την επεξεργασία των υψηλότερων τιμών. Οι πίνακες αυτοί παρουσιάζονται για λόγους σύγκρισης με τις υφιστάμενες μονάδες επεξεργασίας Λυμάτων και για λόγους εποπτείας σε σχέση με την πιθανή χρήση μια Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου σε μια τέτοια εγκατάσταση. Από τον πίνακα μπορεί εύκολα να εξαχθεί συμπέρασμα για τον υδραυλικό χρόνο παραμονής που θα χρειαζόταν μια Μικροβιακή Κυψέλη συναρτήσει του ποσοστού απομάκρυνσης που επιθυμούμε. Ταυτόχρονα μπορούμε να υπολογίσουμε και την ενέργεια που θα παραχθεί στον κύκλο.

A/A κύκλου	Απομάκρυνση 50%			Απομάκρυνση 70%			Απομάκρυνση 90%			Όριο Οδηγίας 91/271/EEC	
	Χρόνος(h)	Ενέργεια ανα φορτίο (Wh/g)	Χρόνος(h)	Ενέργεια ανα φορτίο (Wh/g)	Χρόνος(h)	Ενέργεια ανα φορτίο (Wh/g)	Χρόνος(h)	Ενέργεια ανα φορτίο (Wh/g)	Χρόνος(h)	Ενέργεια ανα φορτίο (Wh/g)	
Επεξεργασμένα Λύματα	2	5,5	0,00063	9,5	0,00114	52,5	0,000437	52,5	0,000432244		
	3	9,5	0,00420	42	0,00807	Δεν επιτυγχάνεται		42	0,008066668		
	4	3,5	0,00071	9,5	0,00183	Δεν επιτυγχάνεται		35	0,00749		
	5	24,5	0,02296	51	0,02385	Δεν επιτυγχάνεται		26	0,019778473		
Ανεπεξέργαστα Λύματα	6	21,5	0,01785	30,5	0,02042	Δεν επιτυγχάνεται		21,5	0,02042		
	1	18,5	0,01244	44	0,02363	Δεν επιτυγχάνεται		47,5	0,02358		
	2	45,5	0,02616	94	0,05661	Δεν επιτυγχάνεται		97	0,05243		
	3	50	0,03021	71,5	0,02718	196	0,05365	102	0,03142		
Τυρόγαλα σε σκόνη	4	74,5	0,04355	258	0,12511	Δεν επιτυγχάνεται		Δεν έπιασε το όριο			
	1	Δεν επιτυγχάνεται		Δεν επιτυγχάνεται		Δεν επιτυγχάνεται		Ο κύκλος δεν έφτασε μέχρι το όριο στη διάρκεια του			
	2	506	0,00104	626	0,00076	Δεν επιτυγχάνεται					
	3	48	0,00008	552	1,14027	Δεν επιτυγχάνεται					

Πίνακας 66: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων χρόνου απομάκρυνσης και κλίσεων ενέργειας ολικού οργανικού φορτίου

A/A Κύκλου	Απομάκρυνση Ολικού (%)	Απομάκρυνση Διαλυτού (%)	Ενέργεια (kWh E-07)	Ενέργεια ανα μονάδα φορτίου (kWh/kg E-04)	Ισχύς ανα μονάδα φορτίου (kW/kg E-06)
Επεξεργ.-2	94,7	96,8	2,17	6,695	6,564
Επεξεργ.-3	81,8	51,1	9,16	88,760	95,956
Επεξεργ.-4	88,0	64,6	15,96	104,609	143,300
Επεξεργ.-5	74,3	53,7	14,20	231,572	424,903
Επεξεργ.-6	83,5	68,0	17,15	217,396	422,128
Ανεπεξέργ.-1	85,9	82,8	28,69	222,145	308,534
Ανεπεξέργ.-2	87,5	72,1	64,38	519,864	316,027
Ανεπεξέργ.-3	89,7	82,5	97,17	533,696	272,294
Ανεπεξέργ.-4	77,5	76,2	171,00	1113,716	426,711
Τυρόγαλα-1	41,0	45,4	136,30	14,945	4,775
Τυρόγαλα-2	79,9	84,7	130,60	7,760	1,240
Τυρόγαλα-3	86,8	89,1	814,00	51,272	2,887

Πίνακας 67: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων βαθμών απομάκρυνσης και ενεργειακών παραμέτρων ανα κύκλο

Στον Πίνακα 67 απεικονίζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των βαθμών απομάκρυνσης και των παραμέτρων της ενέργειας για κάθε κύκλο. Συγκεκριμένα αναφέρεται η απομάκρυνση ολικού και διαλυτού οργανικού φορτίου, η στάθμη της ενέργειας και οι τιμές των παραμέτρων ενέργειας και ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου για κάθε ένα κύκλο. Συγκριτικά μεταξύ των κύκλων, σε γενικές γραμμές, ισχύει πως οι βαθμοί απομάκρυνσης είναι κατά κανόνα σε ίδια επίπεδα, ενώ η στάθμη της ενέργειας είναι μεγαλύτερη για τους κύκλους με τυρόγαλα και μικρότερη για τους κύκλους με πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Αυτό οφείλεται στις υψηλότερες αρχικές τιμές που έχουν οι παράμετροι του ολικού και του οργανικού φορτίου στο τυρόγαλα και στα ανεπεξέργαστα, σε σχέση με τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Αντίθετα, οι τιμές των παραμέτρων ενέργειας και ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου είναι μεγαλύτερες για τους κύκλους με ανεπεξέργαστα λύματα και μικρότερες για τους κύκλους με τυρόγαλα. Να σημειωθεί εδώ, πως για τους κύκλους λειτουργίας με το ίδιο είδος λυμάτων, παρατηρούμε οι παράμετροι της ενέργειας και της ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου να είναι γειτονικές και στα ίδια επίπεδα. Από την παρατήρηση αυτή εξαιρείται μόνο ο δεύτερος κύκλος πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων, όπου λόγω μειωμένου εγκλιματισμού του ηλεκτροδίου δεν έχει αποδώσει όπως ήταν αναμενόμενο. Για σύγκριση κύκλο με κύκλο θα πρέπει να ανατρέξουμε στην αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων του εκάστοτε κύκλου καθώς οι παράγοντες που παίζουν ρόλο σε κάθε κύκλο διαφοροποιούνται.

Ακολούθως, στον Πίνακα 68, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα στοιχεία των τάσεων και των σχετικών ρυθμών μεταβολής τους ανά κύκλο ενώ στον Πίνακα 69 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά στοιχεία της αποδιδόμενης ισχύος για τη ΜΚΚ μας. Στον Πίνακα 68 παρουσιάζεται η λογιστική τιμή της μέσης τάσης, καθώς και η τιμή του κλάδου σταθεροποίησης της τάσης που κατά κανόνα είναι ο κλάδος που διαρκεί περισσότερο (στους κύκλους μας αυτό δεν έχει επαληθευτεί κατά γράμμα, ιδίως στους κύκλους με τυρόγαλα). Παρουσιάζεται επίσης ο ρυθμός μεταβολής της τάσης με το χρόνο κατά τις πρώτες ώρες απότομης αύξησης της τάσης, και ο ρυθμός μείωσης της έπειτα την περίοδο σταθεροποίησης. Παρατηρούμε πως για τους κύκλους των ίδιων λυμάτων, η τάση σταθεροποίησης κινείται σε γειτονικά επίπεδα ενώ μεταξύ των κύκλων μεγαλύτερη τάση σταθεροποίησης εμφανίζουν οι κύκλοι με ανεπεξέργαστα έναντι των πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων λόγω υψηλότερων αρχικών τιμών.

A/A Κύκλου	Μέση Τάση Κύκλου (mV)	Τάση Σταθεροποίησης (mV)	Ρυθμός αύξησης τάσης (mV/h)	Ρυθμός μείωσης τάσης (mV/h)
Επεξεργ.-2	147	175	3,95	0,65
Επεξεργ.-3	310	535	43,32	4,27
Επεξεργ.-4	445	600	6,08	9,27
Επεξεργ.-5	476	650	61,86	10,25
Επεξεργ.-6	569	745	33,80	11,36
Ανεπεξέργ.-1	621	775	10,63	13,01
Ανεπεξέργ.-2	594	810	37,12	5,34
Ανεπεξέργ.-3	661	810	24,76	2,76
Ανεπεξέργ.-4	724	870	18,38	6,17
Τυρόγαλα-1	626	770	25,21	2,66
Τυρόγαλα-2	457	610	10,45	0,91
Τυρόγαλα-3	616		7,59	3,04

Πίνακας 68: Συγκενρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων τάσης και ρυθμών μεταβολής τάσης

A/A Κύκλου	Ισχύς ανα μονάδα όγκου ($\text{kW} \cdot 10^{-6} / \text{m}^3$)	Ισχύς ανα μονάδα οργανικού φορτίου ($\text{kW} \cdot 10^{-6} / \text{kg}$)	Ισχύς ανα μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου ($\text{kW} \cdot 10^{-6} / \text{m}^2$)
Επεξεργ.-2	7,11	6,56	0,67
Επεξεργ.-3	33,01	95,96	3,12
Επεξεργ.-4	72,85	143,30	6,89
Επεξεργ.-5	86,85	424,90	8,22
Επεξεργ.-6	110,98	422,13	10,50
Ανεπεξέργ.-1	132,82	308,53	12,57
Ανεπεξέργ.-2	130,46	316,03	12,35
Ανεπεξέργ.-3	165,26	272,29	15,64
Ανεπεξέργ.-4	218,39	426,71	20,67
Τυρόγαλα-1	145,15	4,77	13,74
Τυρόγαλα-2	69,54	1,24	6,58
Τυρόγαλα-3	152,78	2,89	14,46

Πίνακας 69: Συγκενρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων παραμέτρων ισχύος

Τέλος, στον Πίνακα 69 παρουσιάζεται η αναγωγή της αποδιδόμενης ισχύος ανά μονάδα όγκου, ανά μονάδα απομακρυνόμενου οργανικού φορτίου και η τιμή της παραμέτρου της ισχύος ανά μονάδα επιφανείας ανοδικού ηλεκτροδίου. Οι παράμετροι των ομοειδών κύκλων, δηλαδή των κύκλων λειτουργίας με τα ίδια λύματα εμφανίζουν γειτονικές τιμές σε όλες τις παραμέτρους ισχύος στις οποίες έχει γίνει αναγωγή. Από αυτό εξαιρείται ο δεύτερος κύκλος πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων λόγω μειωμένου εγκλιματισμού του ηλεκτροδίου.

6.7 Βιοφίλμ ηλεκτροδίου

Στο σχήμα 70 φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης του βιοφίλμ του ηλεκτροδίου μετά το πέρας των κύκλων. Το βιοφίλμ είχε παρατηρηθεί να αλλάζει χρωματισμό κατά τη διάρκεια των κύκλων. Συγκεκριμένα ενώ κατά τη διάρκεια των κύκλων με πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα είχε ένα έντονο πρασινωπό χρώμα (Σχήμα 39) μετά τους τρεις κύκλους με ανοδικό διάλυμα σκόνης από τυρόγαλα ο χρωματισμός διαφοροποιήθηκε (Σχήμα 124). Η ανάλυση μας έγινε στο τέλος των κύκλων από τυρόγαλα κυρίως για λόγους εποπτείας. Ο αποχρωματισμός αυτός αποτελεί ισχυρή ένδειξη πως πιθανόν διαφοροποιήθηκε η καλλιέργεια του βιοφίλμ, η σύσταση δηλαδή των βακτηρίων του βιοφίλμ, ευνοώντας βακτήρια που υπάρχουν στη σκόνη από τυρόγαλα. Η περαιτέρω ανάλυση ξεφεύγει από τα πλαίσια της διπλωματικής για αυτό θα αρκестούμε στην απλή παρουσίαση των αποτελεσμάτων.

	Eubacteria	Archaea	A-proteobacteria	B-proteobacteria	G-proteobacteria	D-proteobacteria	Clostridia	Acetobacterium
Πρώτο Δείγμα	82%	0%	10%	34%	7%	36%	7%	21%
Δεύτερο Δείγμα	79%	0%	8%	34%	4%	32%	2%	28%
Μέση τιμή	80%	0%	9%	34%	6%	34%	4%	24%
Απόκλιση	2%	0%	1%	0%	2%	2%	4%	5%

Πίνακας 70: Ανάλυση μέσω *FISH* βιοφίλμ ηλεκτροδίου

Από το σχήμα 70 Φαίνεται ότι το δείγμα είχε μόνο βακτήρια, εφόσον δεν παρατηρήθηκαν αρχαία. Τα ευβακτήρια που μετρήθηκαν είναι 80% γιατί υπάρχει μια μάζα *gram+* βακτηρίων που δεν μετρήθηκε λόγω της μεθόδου προεπεξεργασίας που επιλέχθηκε. Το *gram+* είδος που δεν μετρήθηκε φαίνεται να είναι το αετοβακτηριμ. Έτσι το 80% των ευβακτηρίων φαίνεται να είναι τα *a-*, *b-*, *g-* και *d - proteobacteria*.

Κυρίαρχες ομοταξίες στο βιοφίλμ φαίνεται να είναι τα *b* και *d - proteobacteria*, όπου τα *d - proteobacteria* είναι κυρίως οι αναερόβιοι αποθιωτές και τα βακτήρια αναγωγής του θείου, του σιδήρου και άλλων. Επίσης η ομοταξία *Clostridia* δεν έχει υψηλό ποσοστό, παρότι το είδος *acetobacterium* ανήκει σε αυτήν, κυρίως γιατί το *probe* που χρησιμοποιούμε στη μέθοδο δεν μετράει τα *acetobacterium* αλλά άλλα είδη της κλάσης *clostridia*.

7 Ερευνητικά Συμπεράσματα

7.1 Συμπεράσματα Έρευνας

Μέσα από την λειτουργία Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου (τύπου H), με διαφορετικού τύπου ανοδικά λύματα κάθε 4 κύκλους λειτουργίας επιχειρήθηκε να διερευνηθεί η απάντηση στους βασικούς και τους δευτερεύοντες στόχους της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όπως αυτοί αναφέρονται ρητά στο Κεφάλαιο 1. Η συνολική διερεύνηση και επίτευξη των στόχων της εργασίας πραγματοποιήθηκαν μέσα από μια σειρά πειραμάτων στην Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου, τύπου H, καθώς εξετάστηκαν διεξοδικά πολλές παράμετροι κατά τη λειτουργία της. Τα επιμέρους συμπεράσματα από τη μελέτη της κάθε λειτουργίας, αλλά και των διαφοροποιήσεων και των διαφορετικών παραμέτρων ανά είδος ανοδικών λυμάτων, παρατίθενται αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο στις αντίστοιχες υποενότητες. Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα σημαντικότερα συμπεράσματα που ανακτήθηκαν κατά τη διεκπεραίωση της παρούσας έρευνας, και τα οποία είναι η βάση για την απάντηση στους ερευνητικούς στόχους, όπως αυτοί έχουν διαμορφωθεί. Τα συμπεράσματα αυτά συνοψίζονται στα εξής:

Σχετικά με τον βασικό ερευνητικό στόχο της εργασίας, αυτόν δηλαδή της διερεύνησης των δυνατοτήτων μιας MKK στην επεξεργασία αστικών λυμάτων, το συμπέρασμα είναι καθαρό. Οι βαθμοί απομάκρυνσης οργανικού φορτίου σε όλους τους κύκλους επεξεργασμένων και ανεπεξέργαστων λυμάτων βρίσκονται σε ικανοποιητικά επίπεδα, με τις τιμές απομάκρυνσης ολικού να κυμαίνονται κατά κύριο λόγο σε εύρος 83-90 % και μέση τιμή απομάκρυνσης ολικού 85%. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα απομάκρυνσης του διαλυτού οργανικού φορτίου κυμαίνονται σε εύρος 70-75% με μέση τιμή 72%. Μεταξύ δε των κύκλων επεξεργασμένων και ανεπεξέργαστων, τα ποσοστά απομάκρυνσης ολικού *COD* είναι σχεδόν ίδια, ενώ του διαλυτού *COD* έχουν μια επιμέρους διαφορά της τάξης του 10% με τις μεγαλύτερες τιμές να σημειώνονται στους κύκλους με ανεπεξέργαστα. Ταυτόχρονα, οι 9 από τους 10 συνολικά κύκλους με πρωτοβάθμια επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα λύματα πέτυχαν το όριο της οδηγίας 91/271/EEC περί συγχέντρωσης *COD* κάτω των 125 mg/l για τυπικούς αποδέκτες, ενώ όλοι οι κύκλοι της εργασίας έπιασαν το εναλλακτικό όριο της οδηγίας 21/71/EEC για ελάχιστη εκατοστιαία απομάκρυνση 75% .

Πιο συγκεκριμένα, οι κύκλοι πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων είχαν μέση τιμή βαθμού απομάκρυνσης 84,4% με διακύμανση 7 μονάδες, ενώ οι κύκλοι των ανεπεξέργαστων λυμάτων είχαν μέση τιμή 85% με διακύμανση 5 μονάδων. Η μικρότερη διακύμανση των παραμέτρων των ανεπεξέργαστων οφείλεται στο ότι οι πρώτοι κύκλοι με πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα επηρεάστηκαν από την μειωμένη απόδοση, λόγω μειωμένου εγκλιματισμού του ηλεκτροδίου.

Τα δεδομένα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα πως η τεχνολογία των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρα, όσον αφορά την επεξεργασία αστικών λυμάτων και την επίτευξη υψηλών ποσοστών απομάκρυνσης οργανικού φορτίου. Η MKK δύο θαλάμων απομακρύνει ικανοποιητικά το οργανικό φορτίο των λυμάτων σε τιμές πάνω από 80% σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Αντίθετα, οι βαθμοί απομάκρυνσης των ολικών στερεών (*TSS*) και των πτητικών στερεών (*VSS*) της έρευνάς μας είναι σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, με μέσες τιμές κοντά στο 50-60% για κάθε είδος ανοδικών λυμάτων.

Η γραφική διακύμανση των τιμών των παραμέτρων τάσης και οργανικού φορτίου συναρτήσει του χρόνου θα μπορούσε να χωριστεί σε τρεις φάσεις. Κατά την πρώτη φάση, παρατηρείται απότομη αύξηση της τάσης με παράλληλη απότομη μείωση του οργανικού φορτίου. Ακολούθως, σημειώνεται εμφάνιση κράτυσης στην καμπύλη της τάσης με το χρόνο, παρατηρείται, δηλαδή, η τάση να διατηρείται σχεδόν σταθερή. Το οργανικό φορτίο προφανώς συνεχίζει να μειώνεται, αλλά κατά κανόνα με πιο αργούς ρυθμούς. Τέλος, η τρίτη φάση είναι η παράλληλη μείωση της τάσης και του οργανικού φορτίου με το χρόνο, επίσης με ρυθμούς κατά κανόνα πιο αργούς από τους ρυθμούς αύξησης-μείωσης της πρώτης φάσης. Αυτή η γραφική διακύμανση επαληθεύτηκε από όλους τους κύκλους λειτουργίας της Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου και μπορεί να χρησιμεύσει σαν θεωρητική και πρακτική ένδειξη για πρόβλεψη και προεκτίμηση τιμών και παραμέτρων.

Η επίσης επιτυχημένη λειτουργία της Μικροβιακής Κυψέλης Καυσίμου δύο θαλάμων και οι ικανοποιητικές τιμές απομάκρυνσης κατά την επεξεργασία διαλύματος σκόνης τυρογάλακτος αποτελεί σημαντική ένδειξη ότι η τεχνολογία MKK μπορεί να εισαχθεί και στην επεξεργασία πιο σύνθετων και δύσκολων βιομηχανικών αποβλήτων, διαφορετικής ισχύος. Συγκεκριμένα, στους κύκλους λειτουργίας με σκόνη από τυρογάλα, όταν εξασφαλίσαμε τη μη επιρροή των περιοριστικών παραγόντων, τα ποσοστά απομάκρυνσης ολικού και διαλυτού *COD* ήταν 80-85% και 84-89% αντίστοιχα. Συμπερασματικά, σε τιμές κοντά στο ουδέτερο *pH*, η ανοδική αντίδραση ευνοείται, βελτιώνοντας την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων, για να επιτευχθεί η επεξεργασία και άρα ιδίως στην επεξεργασία σύνθετων αποβλήτων, πρέπει να πληρούνται παράμετροι που αφορούν την άρση περιοριστικών παραγόντων, όπως το κατάλληλο περιβάλλον *pH*.

Παράλληλα με το βαθμό απομάκρυνσης, απαραίτητη παράμετρος για αναγκαίο συμπέρασμα γύρω από την εφαρμογή της τεχνολογίας Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου στην επεξεργασία Λυμάτων, είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής. Εδώ, θα γίνει αναφορά συγκεκριμένα στον υδραυλικό χρόνο παραμονής για την επίτευξη του ορίου της οδηγίας 91/271/EEC σχετικά με τη συγκέντρωση του *COD* κάτω από 125mg/l , για τυπικούς και ευαίσθητους αποδέκτες. Το όριο, όπως αναφέρθηκε και στο Πρώτο Συμπέρασμα, επιτυγχάνεται από όλους τους κύκλους επεξεργασμένων και ανεπεξέργαστων, πλην ενός. Ο μέσος υδραυλικός χρόνος για την επίτευξη του ορίου για τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα είναι στις 35 ώρες (1 ημέρα και 11 ώρες), με πολύ μικρές διακυμάνσεις και αποκλίσεις των τιμών του κάθε κύκλου από αυτή τη μέση τιμή, ενώ ο μέσος υδραυλικός χρόνος για τα ανεπεξέργαστα είναι στις 82 ώρες (3 ημέρες και 10 ώρες). Αντίστοιχα, οι μέγιστοι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής για τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα είναι 65 ώρες (2 ημέρες και 17 ώρες), ενώ για τα ανεπεξέργαστα λύματα είναι 173 ώρες (7 ημέρες και 5 ώρες).

Πέρα από την διερεύνηση της τεχνολογίας Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου στην επεξεργασία λυμάτων, στόχος της εργασίας ήταν και η διερεύνηση των επιπέδων της αποδιδόμενης ενέργειας και ισχύος. Συμπερασματικά, η Μικροβιακή Κυψέλη Καυσίμου έδωσε ικανοποιητικές τιμές ενέργειας και ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου, μα και συνολικά, γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη για τη δυνατότητα της τεχνολογίας Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου, να αποτελέσει μια εναλλακτική λύση στην ενεργοβόρα διαδικασία της βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων μέσω δεξαμενών καθίζησης, αερισμού και φίλτρων. Οι τιμές αυτές συγκριτικά με τη βιβλιογραφία ήταν συγκρίσιμες και στα ίδια επίπεδα, αν και ειδικά στα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα, ήταν σαφώς μικρότερες.

Οι τιμές συνολικής αποδιδόμενης ενέργειας και οι τιμές των παραμέτρων ενέργειας και ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου που απομακρύνεται, εμφανίζουν προφανώς άμεση συσχέτιση με τις τιμές της αποδιδόμενης τάσης και της διάρκειας του κύκλου. Η αύξηση των τιμών τάσης και η αύξηση της διάρκειας του κύκλου συνολικά ή της διάρκειας της περιόδου σταθεροποίησης της τάσης έναντι της περιόδου μείωσης της, οδηγεί σε υψηλότερες τιμές απόλυτης ενέργειας και σε υψηλότερες τιμές ενέργειας και ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου. Η αύξηση επίσης του ρυθμού κατα την περίοδο αύξησης της τάσης, δηλαδή η χρονική μείωση της περιόδου αυτής οδηγεί επίσης σε μεγαλύτερες ενεργειακές τιμές.

Ενδεικτικά, για τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα η μέση τιμή ισχύος ανά μονάδα όγκου είναι $9,9\text{E-}05\text{ kW/m}^3$ ($0,099\text{ Watt/m}^3$), ενώ η μέση τιμή ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου είναι $0,034\text{ kW/kg}$. Οι αντίστοιχες μέσες τιμές για τα ανεπεξέργαστα λύματα είναι $1,71\text{E-}04\text{ kW/m}^3$, ($0,17\text{ Watt/m}^3$), και $0,107\text{ kW/kg}$. Αναλυτικά, οι τιμές που καταγράφηκαν φαίνονται στον Πίνακα 71. Οι παράμετροι αυτές εμφανίζουν μικρή διασπορά, μιας και στους κύκλους ομοειδών λυμάτων. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών είναι γειτονικές, όπως αναμενόταν. Σε σύγκριση με υπόλοιπες σχετικές έρευνες, συμπέρασμα έχει εξαχθεί με βάση την παράμετρο ενέργειας σε Wh/kgCOD . Η τιμή ενέργειας των 34 Wh/kgCOD για τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα είναι σαφώς μικρότερη από τις μέσες τιμές που καταγράφονται στη βιβλιογραφία και κυμαίνονται μεταξύ $50\text{-}60\text{ Wh/kgCOD}$, ενώ η τιμή των 107 Wh/kgCOD των ανεπεξέργαστων λυμάτων υπερβαίνουν ελαφρώς το εύρος τιμών της βιβλιογραφίας, που κυμαίνεται μεταξύ $70\text{-}100\text{ Wh/kgCOD}$. Έχει σημασία να τονιστεί πως βιβλιογραφικά, οι μελέτες που αναφέρονται συγκριτικά δεν έχουν διεξαχθεί με τις ίδιες παραμέτρους, για παράδειγμα οι περισσότερες χρησιμοποιούν γλυκόζη, και όχι λύματα ως υπόστρωμα και καταλύτες στην κάθοδο. Τέτοιες επιμέρους διαφοροποιήσεις είναι ικανές να οδηγήσουν στην μικρή απόκλιση των ενεργειακών τιμών. Στην έρευνα, δεν υιοθετήθηκε προσέγγιση μεγιστοποίησης των ενεργειακών παραμέτρων, αλλά προσέγγιση διερεύνησης τους υπό δεσμευμένες συνθήκες και παραμέτρους λειτουργίας (για παράδειγμα η προσθήκη καταλύτη δεν ενδείκνυται με βάση τους στόχους της παρούσας έρευνας).

Πίνακας 71: Αποτελέσματα Ενεργειακών Παραμέτρων

Παράμετρος	πρωτοβάθμια επεξεργασμένα	ανεπεξέργαστα
Ενέργεια ανά <i>COD</i> (kWh/kg)	0,034	0,107
Ενέργεια ανά όγκο (kWh/m^3)	0,00522	0,037
Ισχύς ανά <i>COD</i> (kW/kg)	0,00063	0,0005
Ισχύς ανά όγκο (kW/m^3)	0,00001	0,00017

Όσον αφορά τους κύκλους με σκόνη τυρογάλατος, δίνουν σε γενικές γραμμές υψηλότερες τιμές συνολικής ενέργειας, αλλά αισθητά χαμηλότερες τιμές όταν η ενέργεια και η ισχύς ανάγεται είτε ανά μονάδα επιφανείας, είτε ανά όγκο διαλύματος είτε ανά μονάδα απομακρυνόμενου οργανικού φορτίου. Έτσι, οι ενδεικτικές τιμές ισχύος εδώ είναι $1,5E-04 \text{ kW/m}^3$, $4,10E-06 \text{ kW/kg}$. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στη φύση των λυμάτων από σκόνη από τυρόγαλα, τα οποία είναι πιο σύνθετα λύματα. Σε γενικές γραμμές, είναι και οι τιμές αυτές σε ικανοποιητικά επίπεδα και επιβεβαιώνουν τις ενδείξεις για παραγωγή ενέργειας και από σύνθετα λύματα.

Να σημειωθεί εδώ, πως όσον αφορά τους επεξεργασμένους κύκλους, λήφθηκαν υπόψη για την μέση τιμή οι 4 από τους συνολικά 6 που διεξήχθησαν, για λόγους πιστότητας και ακρίβειας, μιας και για τους δύο πρώτους δεν καταγράφηκαν σημαντικά αποτελέσματα τάσης και άρα ενέργειας και οι τιμές των παραμέτρων ενέργειας και ισχύος ανά μονάδα οργανικού φορτίου ήταν πολύ μακριά από τις τιμές των υπολοίπων κύκλων. Οι μέσες τιμές εμφανίζουν τετραγωνική απόκλιση της τάξης του 10%.

Οι μικροοργανισμοί που συγκροτούσαν το βιοφίλμ του ανοδικού ηλεκτροδίου στο τέλος των κύκλων από τυρόγαλα είχαν ως κυρίαρχες ομοταξίες τα *B* και τα *D proteobacteria*, ενώ αυτό διέθετε μόνο βακτήρια, καθώς δεν παρατηρήθηκαν αρχαία στην ανάλυση μας. Από την ανάλυση αυτή, δεν προκύπτει κάποιο συγκεκριμένο συμπέρασμα. Στο Κεφάλαιο 2, αναφέρθηκε πως και βιβλιογραφικά δεν έχει καταγραφεί επαρκής και ακριβής συσχέτιση μεταξύ του είδους και των καλλιεργειών των βακτηρίων στο βιοφίλμ και την απόδοση τάσης και ενέργειας, παρόλου που κάποιες οικογένειες βακτηρίων εμφανίζονται πιο συχνά σε μελέτες του βιοφίλμ των Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου. Εδώ, δεν ήταν μεταξύ των στόχων της έρευνας να διερευνηθεί η συσχέτιση αυτή και παρουσιάζεται το συμπέρασμα αυτό για λόγους εποπτείας.

7.2 Σύγκριση με μονάδες Αναερόβιας Χώνευσης

Σε σύγκριση και με τις υπόλοιπες σχετικές έρευνες, συμπέρασμα έχει εξαχθεί με βάση την παράμετρο ενέργειας σε $Wh/kgCOD$. Οι τιμές ενέργειας των $34 Wh/kgCOD$ για τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα είναι σαφώς μικρότερη από τις μέσες τιμές που καταγράφονται στη βιβλιογραφία και κυμαίνονται μεταξύ $50-60 Wh/kgCOD$ ενώ η τιμή των $107 Wh/kgCOD$ των ανεπεξέργαστων Λυμάτων υπερβαίνουν ελαφρώς το εύρος τιμών της βιβλιογραφίας που κυμαίνεται μεταξύ $70-100 Wh/kgCOD$. Έχει σημασία να τονιστεί πως βιβλιογραφικά, οι μελέτες που αναφέρονται συγκριτικά, δεν έχουν διεξαχθεί με τις ίδιες παραμέτρους, για παράδειγμα οι περισσότερες χρησιμοποιούν γλυκόζη και όχι λύματα ως υπόστρωμα και καταλύτες στην κάθοδο. Τέτοιες επιμέρους διαφοροποιήσεις είναι ικανές να οδηγήσουν στην μικρή απόκλιση των ενεργειακών τιμών. Στην έρευνα δεν υιοθετήθηκε μια προσέγγιση μεγιστοποίηση των ενεργειακών παραμέτρων, όπως γίνεται στην πλειοψηφία των σχετικών ερευνητικών προσπαθειών, αλλά μια προσέγγιση διερεύνησης τους υπό δεσμευμένες συνθήκες και παραμέτρους λειτουργίας (για παράδειγμα η προσθήκη καταλύτη δεν ενδείκνυται με βάση τους στόχους της έρευνας μας).

Η τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου μπορεί να συγκριθεί με τις επιδόσεις των αερόβιων χωνευτών, χρησιμοποιώντας τους παραπάνω ανηγμένους δείκτες ενέργειας και ισχύος. Η ενέργεια που παράγεται, κατα προσέγγιση, σε έναν αναερόβιο χωνευτή, από $1 kgCOD$ είναι $1 kWh$, με ογκομετρική ισχύς περίπου $400 W/m^3$ [94]. Οι τιμές αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες των αποτελεσμάτων από τη διερεύνηση της λειτουργίας Μικροβιακής Κυψελίδας Καυσίμου. Ακόμα και βιβλιογραφικά, συμπεραίνεται πως η παραγωγή ενέργειας πρέπει να βελτιωθεί αρκετές φορές, ιδίως σε όρους ογκομετρικής ισχύος, ώστε να ανταγωνιστεί τους αναερόβιους χωνευτές. Το πιο πιθανό, με βάση αυτά τα συμπεράσματα, είναι η συνδυαστική αξιοποίηση των λειτουργιών των Μικροβιακών Κυψελών και της αναερόβιας χώνευσης, ως συμπληρωματικές τα επόμενα χρόνια, με τις MKK να επωμίζονται την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και τους Αναερόβιους χωνευτές την επεξεργασία της λυματολάσπης.

8 Προτάσεις για μελλοντική ερευνητική εργασία

Η παρούσα εργασία, τόσο με την ανάλυση της βιβλιογραφίας, όσο και με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων και την εξαγωγή συμπερασμάτων από αυτά, κατέστησε σαφές, πως η ερευνητική εργασία που μένει να γίνει, ώστε η τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου να είναι αποτελεσματική στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και στην ταυτόχρονη ανάκτηση ενέργειας σε μεγάλο ποσοστό από τα λύματα, είναι αρκετή. Συγκεκριμένα, οι μελλοντικές προσπάθειες πρέπει να εστιαστούν στις παραμέτρους τις τεχνολογίας Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου που πρέπει να βελτιωθούν ώστε οι ΜΚΚ να είναι σε θέση να ανταγωνιστούν τις αναερόβιες διαδικασίες χώνευσης της ιλύος στην παραγωγή ενέργειας από το δυναμικό των λυμάτων, και τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στους βαθμούς απομάκρυνσης του *COD*.

Βασικό στοιχείο των μελλοντικών ερευνών πάνω στην τεχνολογία Μικροβιακών Κυψελών Καυσίμου πρέπει να είναι η παράμετρος της θεώρησης των ΜΚΚ ως κομμάτι της Δευτεροβάθμιας επεξεργασίας Λυμάτων. Έτσι θα πρέπει η τεχνολογία να προσεγγίζεται και να διερευνάται, με όσο το δυνατόν πραγματικούς όρους και παραμέτρους. Δηλαδή με περιβαλλοντικές συνθήκες που παραπέμπουν σε αυτές που επικρατούν σε μια Μονάδα επεξεργασίας και όχι με παρεμβάσεις στις παραμέτρους θερμοκρασίας περιβάλλοντος ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόδοση της αντίδρασης. Οι προσπάθειες πρέπει να εστιάσουν στην επίτευξη ικανοποιητικών αποδόσεων, επεξεργασίας και ενεργειακών, λαμβάνοντας υπόψη ως ήδη δοσμένους παράγοντες, το περιβάλλον, τη θερμοκρασία και τις εξωτερικές συνθήκες. Σε περίπτωση που επιλεγεί για παράδειγμα, διαμόρφωση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος με τέτοιο τρόπο ώστε να ευνοείται η αντίδραση οξειδωσης στην άνοδο, προτείνεται αυτό να ληφθεί υπόψη στο συνολικό ενεργειακό ισοζύγιο αλλά και ως παράγοντας αποτρεπτικός από την πιλοτική εφαρμογή της τεχνολογίας. Επιπρόσθετα προτείνεται να επιδιώκεται η χρήση λυμάτων, αστικών ή ζωικών, στους αντιδραστήρες ΜΚΚ, και όχι υποστρώματος γλυκόζης ή/και οξικού οξέος, ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα επεξεργασίας λυμάτων και να αναδειχθούν οι αδυναμίες της τεχνολογίας σε πραγματικές συνθήκες.

Με βάση αυτή την παραδοχή οι προτάσεις μας προς μελλοντική έρευνα αφορούν αρχικά τη διερεύνηση της λειτουργίας των Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου στην απομάκρυνση όχι μόνο του *COD* αλλά και της αμμωνίας, των φωσφορικών και των θειικών. Η τεχνολογία ΜΚΚ έδειξε, και στην έρευνα μας ανα περιπτώσεις όπως και στη βιβλιογραφία, πως υπάρχει δυνατότητα απομάκρυνσης αμμωνιακών και φωσφορικών σε αντίθεση με τις συμβατικές αερόβιες δεξαμενές των ΕΕΛ. Η διερεύνηση αυτή είναι αναγκαία καθώς η απομάκρυνση αμμωνιακών και φωσφορικών, μπορεί να αποτελέσει σημαντικό πλεονέκτημα των ΜΚΚ έναντι των συμβατικών μονάδων ΕΕΛ, ενώ η διερεύνηση για τα θειικά ενισχύει τις ενδείξεις αποτελεσματικής επεξεργασίας σύνθετων λυμάτων.

Επιπρόσθετα η μελλοντική έρευνα πάνω στη διερεύνηση της λειτουργίας των ΜΚΚ για την αποτελεσματική επεξεργασία υγρών αποβλήτων και την παραγωγή ενέργειας προτείνεται να εστιάσει και σε καθοδικούς θαλάμους με αποδέκτη ηλεκτρονίων διαφορετικό του οξυγόνου. Οι βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με νιτρικά στην κάθοδο για παράδειγμα, είναι ελάχιστες και κυκλοφορούν κυρίως τα τελευταία χρόνια, ενώ με χρήση θειικών στην κάθοδο είναι ακόμα λιγότερες. Οι δύο αυτοί αποδέκτες είναι δύο πιθανοί αντικαταστάτες του οξυγόνου. Για κάθε ένα σύστημα πρέπει να διερευνηθεί η ικανότητα αφενός επεξεργασίας αποβλήτων αφετέρου παραγωγής ενέργειας, αλλά πάντα συγκριτικά με την επιλογή οξυγόνου ως αποδέκτη στην κάθοδο.

Τέλος προτείνεται η μελλοντική έρευνα να εστιαστεί ειδικά στην προσπάθεια πιλοτικής εφαρμογής της τεχνολογίας σε υπάρχουσες εγκαταστάσεις και τη διερεύνηση της θεωρητικής πρότασης να λειτουργήσει είτε αντικαθιστώντας τις αερόβιες δεξαμενές της βιολογικής βαθμίδας επεξεργασίας συμβατικών ΕΕΛ είτε ως προεπεξεργασία για βιοαντιδραστήρες μεμβράνων. Η πιλοτική εφαρμογή είναι αναγκαία ώστε να αναδειχθεί τις κυριότερες παραμέτρους της τεχνολογίας που χρειάζονται βελτίωση αλλά και γιατί μόνο με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί συνολική διερεύνηση της ικανότητας των ΜΚΚ για επεξεργασία με υψηλούς βαθμούς απομάκρυνσης *COD* και ταυτόχρονη παραγωγή ενέργειας.

9 Βιβλιογραφία

Αναφορές

- [1] Nakagawa N, Otaki M, Miura S, Hamasuna H, Ishizaki K. *Field survey of a sustainable sanitation system in a residential house* J Environ Sci 2006;18:1088-93
- [2] Gill ZM, Tierney MJ, PEGS IM, Allan N. *Measured energy and water performance of an aspiring low energy/carbon affordable housing site in the UK*. Energy and Building 2011;43:117-25
- [3] Δημοπούλου Αργυρή, 2011
Συγκριτική αξιολόγηση ενεργειακής κατανάλωσης και εκπομπών θερμοκηπίου σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΑ) Διαπιστημονικό-Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών Έπιστήμη και τεχνολογία Υδάτινων Πόρων
- [4] Τουλιάτου Ιωάννα, 2012
Ενεργειακή κατανάλωση σε εγκαταστάσεις Βιομηχανικών Αποβλήτων και αστικών λυμάτων. Ανάλυση περίπτωσης εγκατάστασης επεξεργασίας απόβλητων γαλακτοβιομηχανίας ΦΑΓΕ και ΕΕΑ Βυτίνας) Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών 'Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος'
- [5] Hernandez-Sancho F., molinos-Senante M., Sala-Garido R. *Energy efficiency in Spanish wastewater treatment plants: A non-radial DEA approach* Science of the total environment, 409, 2011
- [6] Du, Z.W., Li, H.R., Gu, T.Y., 2007.
A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Biotechnology Advances 25, 464-482.
- [7] Bennetto, H.P., 1990.
Electricity generation by microorganisms. Biotechnology Education 1, 163-168.
- [8] Logan, B.E., 2008.
Microbial Fuel Cells. John Wiley and Sons, New Jersey.
- [9] Piccolino, M., 1998.
Animal electricity and the birth of electrophysiology: the legacy of Luigi Galvani. Brain Research Bulletin 46, 381-407.
- [10] Potter, M.C., 1912.
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.
- [11] Cohen, B., 1931.
The bacterial culture as an electrical half-cell. Journal of Bacteriology, 21, 1819.
- [12] Lewis, K., 1966.
Symposium on bioelectrochemistry of microorganisms: 1V. Biochemical fuel cells. Bacteriological Reviews 30(1), 101-113.
- [13] Berk, R.S., Canfield, J.H., 1964.
Bioelectrochemical energy conversion. Applied Microbiology 12, 10-12.
- [14] Van Hees, W., 1965.
A bacterial methane fuel cell. Journal of Electrochemical Society 112 (3), 258-262.
- [15] Allen, R.M., Bennetto, H.P., 1993.
Microbial fuel cells: electricity production from carbohydrates. Applied Biochemistry and Biotechnology 39(2), 27-40.
- [16] Habermann, W., Pommer, E.H., 1991.
Biological fuel cells with sulphide storage capacity. Applied Microbiology and Biotechnology 35, 128-133.

- [17] Kim, B.H., Park, D.H., Shin, P.K., Chang, I.S., Kim, H.J., 1999.
Mediator-less biofuel cell. U.S. Patent 5976719.
- [18] Rabaey, K., Lissens, G., Verstraete, W., 2005.
Microbial fuel cells: performances and perspectives. Biofuels for fuel cells: biomass fermentation towards usage in fuel cells. 1st ed. London, IWA Publishing.
- [19] 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.
- [20] Αγγελάς, Γ., 2007.
Μικροβιολογία και μικροβιακή τεχνολογία. Εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε., Αθήνα.
- [21] Heidelberg, J.F., Paulsen, I.T., Nelson, K.E., Gaidos, E.J., Nelson, W.C., Read, T.D., Elisen, J.A., Seshadri, R., Ward, N., Methe, B., Clayton, R.A., Meyer, T., Tsapin, A., Scott, J., Beanan, M., Brinkac, L., Daugherty, S., DeBoy, R.T., Dodson, R.J., Durkin, A.S., Haft, D.H., Kolonay, J.F., Madupu, R., Peterson, J.D., Ymayam, L.A., White, O., Wolf, A.M., Vamathevan, J., Weidman, J., Impraim, M., Lee, K., Berry, K., Lee, C., Mueller, J., HKhoury, H., Gill, J., Utterback, T.R., McDonald, L.A., Feldblyum, T.V., Smith, H.O., Venter, J.C., Neelson, K.H. and Fraser, C.M., 2002.
Genome sequence of the dissimilatory metal ion-reducing bacterium Shewanella oneidensis. Nat. Biotechnol. 20, 11 18-1 123.
- [22] Methe, B.A., Nelson, K.E., Eisen, J.A., Paulsen, I.T., Nelson, W., Heidelberg, J.F., Wu, D., Wu, M., Ward, N., Beanan, M.J., Dodson, R.J., Madupu, R., Brinkac, L.M., Daugherty, S.C., DeBoy, R.T., Durkin, A.S., Gwinn, M., Kolonay, J.F., Sullivan, S.A., Haft, D.H., Selengut, J., Davidsen, T.M., Zafar, N., White, O., Tran, B., Romero, C., Forberger, H.A., Weidman, J., Khouri, H., Feldblyum, T.V., Utterback, T.R., Van Aken, S.E., Lovley, D.R. and Fraser, C.M., 2003.
Genome of Geobacter sulfurreducens: Metal reduction in subsurface environments. Science 302(5652), 1967- 1969.
- [23] Holmes, D.E., Bond, D.R., O'Neil, R.A., Reimers, C.E., Tender, L.R. and Lovley, D.R., 2004.
Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments. Microb. Ecol. 48(2), 178-190.
- [24] Logan, B.E. and Regan, J.M., 2006.
Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. Trends Microbiol. 14(12), 512-518.
- [25] Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelteman, P. and Verstraete, W. (2005)
Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. Environ. Sci. Technol. 39(20), 8077-8082.
- [26] Rabaey, K., Rodriguez, J., Blackall, L.L., Keller, J., Gross, P., Batstone, D., Verstraete, W., Neelson, K.H., 2007.
Microbial ecology meets electrochemistry: electricity driven and driving communities. ISME Journal 1(1), 9-18.
- [27] Schröder, U., 2007.
Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. Physical Chemistry Chemical Physics 9 (21), 2619-2629.
- [28] Reguera, G., McCarthy, K.D., Metha, T., Nicoll, J.S., Tuominen, M.T., Lovley, D.R., 2005.
Extracellular electron transfer via microbial nanowires. Nature 435(7045), 1098-1101.
- [29] Tang, X., Du, Z., Li, H., 2010.
Anodic electron shuttle mechanism based on 1-hydroxy-4-aminoanthraquinone in microbial fuel cells. Electrochemistry Communications 12, 1140– 1143.

- [30] Park, D.H., Laivenieks, M., Guettler, M.V., Jain, M.K., Zeikus, J.G., 1999.
Microbial utilization of electrically reduced neutral red as the sole electron donor for growth and metabolite production. Applied and Environmental Microbiology 65(7), 2912-2917.
- [31] Sun, J., Li, W., Li, Y., Hu, Y., Zhang, Y., 2013.
Redox mediator enhanced simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation in air-cathode microbial fuel cell. Biosource Technology 142, 407-414.
- [32] Bond, D.R., Holmes, D.E., Tender, L.M., Lovley, D.R., 2002.
Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. Science 295 (5554), 483-485.
- [33] Hosseini, M.G., Ahadzadeh, I., 2013.
Electrochemical impedance study on methyl orange and methyl red as power enhancing electron mediators in glucose fed microbial fuel cell. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 44(4), 617-621.
- [34] Ieropoulos, I., Greenman, J., Melhuish, C., Hart, J., 2005a.
Comparative study of three types of microbial fuel cell. Enzyme and Microbial Technology 37, 238-245.
- [35] Rabaey, K., Boon, N.; Hofte, M.; Verstraete, W., 2005.
Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells. Environmental Science and Technology 39, 34013408.
- [36] Ieropoulos, I., Gálvez, A., Greenman J., .2013.
Effects of sulphate addition and sulphide inhibition on microbial fuel cells. Enzyme and Microbial Technology 52, 32-37.
- [37] Gorby, Y.A., Yanina, S., McLean, J.S., Rosso, K.M., Moyles, D., Dohnalkova, A., Beveridge, T.J., Chang, I.S., Kim, K.S., Culley, D.E., Reed, S.B., Romine, M.F., Saffarini, D.A., Hill, E.A., Shi, L., Elias, D.A., Kennedy, D.W., Pinchuk, G., Watanabe, K., Ishii, S.I., Logan, B., Neals, K.H., Fredrickson, J.K., 2006.
*Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Sewanella oneidensis* Strain MR-1 and other Microorganisms.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 103(30), 11358-11363.
- [38] Bard, A., Faulkner, L., 2001.
Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications. 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., USA.
- [39] Μπεμπέλης, Σ., 2001.
Σημειώσεις Ηλεκτροχημείας για το Ελληνικό Ανοιχτό Πανεπιστήμιο. Πάτρα
- [40] Liu, H. and Logan, B.E., 2004.
Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. Environ. Sci. Technol. 38(14), 4040-4046.
- [41] Min, B., Cheng, S. and Logan, B.E., 2005.
Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. Water Res. 39(9), 1675-1686.
- [42] Liu, H., Cheng, S. and Logan, B.E., 2005.
Production of electricity from acetate or butyrate in a single chamber microbial fuel cell. Environ. Sci. Technol. 39(2), 658-662.
- [43] Oh, S. and Logan, B.E., 2006.
Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. Appl. Microbiol. Biotechnol. 70(2), 162- 169.
- [44] Gil, G.C., Chang, I.S., Kim, B.H., Kim, M., Jang, J.K., Park, H.S., Kim, H.J., 2003.
Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell. Biosensors and Bioelectronics 18 (4), 327-334.

- [45] Sammes, N.(Editor), 2006.
Fuel Cell Technology Reaching Towards Commercialization. Springer, Verlag London Ltd., London.
- [46] Kim, J.R., Cheng, S., Oh, S.-E. and Logan, B.E. (2007)
Power generation using different cation, anion and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells. Environ. Sci. Technol. 41 (3).
- [47] Rabaey, K., Angenent, L., Schröder, U., Keller, J., 2010.
Bioelectrochemical systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application. 1st ed. London, IWA Publishing.
- [48] Cheng, S., Liu, H. and Logan, B.E. (2006b)
Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. Environ. Sci. Technol. 40,2426-2432.
- [49] Fan, Y., Sharbrough, E., Liu, H., 2008.
Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells. Environmental Science and Technology 42, 8101-8107.
- [50] Larminie, J., Dicks, A., 2003.
Fuel Cell Systems Explained. 2nd edition, John Wiley and Sons, Ltd, West Sussex, England.
- [51] Chang, I.S., Jang, J.K., Gil, G.C., Kim, M., Kim, H.J., Cho, B.W., Kim, B.H., 2004.
Continuous determination of biochemical oxygen demand using microbial fuel cell type biosensor. Biosensors and Bioelectronics 19, 607–613.
- [52] Pous, N., Puig, S., Coma, M., Balaguer, M.D., Colprim, J., 2013.
Bioremediation of nitratepolluted groundwater in a microbial fuel cell. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 88 (9), 1690-1696.
- [53] Tender, L.M., Reimers, C.E., Stecher, H.A., Holmes, D.E., Bond, D.R., Lowy, D.A., Pilobello, K., Fertig, S.J., Lovley, D.R., 2002.
Harnessing microbially generated power on the seafloor. Nature Biotechnology 20, 821-825.
- [54] Durruty, I., Bonanni, P.S., González, J.F., Busalmen, J.P., 2012.
Evaluation of potato-processing wastewater treatment in a microbial fuel cell. Bioresource Technology 105, 81–87.
- [55] Kaewkannetra, P., Chiwes, W., Chiu, T.Y., 2011.
Treatment of cassava mill wastewater and production of electricity through microbial fuel cell technology. Fuel 90, 2746–2750.
- [56] Behera, M., Jana, P.S., More, T.T., Ghangrekar, M.M., 2010.
Rice mill wastewater treatment in microbial fuel cells fabricated using proton exchange membrane and earthen pot at different pH. Bioelectrochemistry 79, 228–233.
- [57] Wen, Q., Wu, Y., Zhao, L., Sun, Q., 2010.
Production of electricity from the treatment of continuous brewery wastewater using a microbial fuel cell. Fuel 89, 1381–1385.
- [58] Mansoorian, H.J., Mahvi, A.H., Jafari, A.J., Amin, M.M., Rajabizadeh, A., Khanjani, N., 2013.
Bioelectricity generation using two chamber microbial fuel cell treating wastewater from food processing. Enzyme and Microbial Technology 52, 352-357.
- [59] Elakkiya, E., Matheswaran, M., 2013.
Comparison of anodic metabolisms in bioelectricity production during treatment of dairy wastewater in Microbial Fuel Cell. Bioresource Technology 136, 407–412.

- [60] Ichihashi, O., Hirooka, K., 2012.
Removal and recovery of phosphorus as struvite from swine wastewater using microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 114, 303–307.
- [61] 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.
- [62] 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. *Bioresource Technology* 117, 172–179.
- [63] Liu, H., Grot, S., Logan, B.E., 2005.
Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. *Environmental Science Technology* 39, 4317–4320.
- [64] Ledezma, P., Greenman, J., Ieropoulos, I., 2012.
Maximising electricity production production by controlling the biofilm specific growth rate in microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 118, 615–618.
- [65] Ieropoulos, I., Greenman, J., Melhuish, C., 2010.
Improved energy output levels from smallscale microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry* 78(1), 44–50.
- [66] Chia, M., 2002.
A miniaturized microbial fuel cell. Technical Digest of Solid State Sensors and Actuators Workshop, Hilton Head Island, June 2002, 59–60.
- [67] Haselkorn, A., 2002.
Microbial fuel cells to power future. *Daily Californian*, Berkeley, California, 28 August.
- [68] Wilkinson, S., 2000.
“Gastrobots” — benefits and challenges of microbial fuel cells in food powered robot applications. *Journal of Autonomous Robots* 9, 99–111.
- [69] Gil, C.L., Escapa, A., Moreno, R., Morán, A., 2013.
Reduced energy consumption during low strength domestic wastewater treatment in a semi-pilot tubular microbial electrolysis cell. *Journal of Environmental Management* 122, 1–7.
- [70] Luo, X., Nam, J.Y., Zhang, F., Zhang, X., Liang, P., Huang, X., Logan, B.E., 2013.
Optimization of membrane stack configuration for efficient hydrogen production in microbial reverseelectrodialysis electrolysis cells coupled with thermolytic solutions. *Bioresource Technology* 140, 399–405
- [71] Wu, T., Zhu, G., Jha, A.K., Zou, R., Liu, L., Huang, X., Liu, C., 2013.
Hydrogen production with effluent from an anaerobic baffled reactor (ABR) using a single-chamber microbial electrolysis cell (MEC). *International Journal of Hydrogen Energy* 38(25), 11117–11123.
- [72] Zhang, Y., Angelidaki, I., 2012.
Innovative self-powered submersible microbial electrolysis cell (SMEC) for biohydrogen production from anaerobic reactors. *Water Research* 46(8), 2727–2736.
- [73] Nam, J.Y., Logan, B.E., 2012.
Optimization of catholyte concentration and anolyte pHs in two chamber microbial electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(24), 18622–18628.
- [74] Liu, W., Huang, S., Zhou, A., Zhou, G., Ren, N., Wang, A., Zhuang G., 2012.
Hydrogen generation in microbial electrolysis cell feeding with fermentation liquid of waste activated sludge. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (18), 13859–13864.

- [75] Su, L., Jia, W., Hou, C., Le, Y., 2011.
Microbial biosensors: A review. Biosensors and Bioelectronics 26 (5), 1788-1799.
- [76] Chang, I.S., Moon, H., Jang, J.K., Kim, B.H., 2005.
Improvement of a microbial fuel cell performance as a BOD sensor using respiratory inhibitors. Biosensors and Bioelectronics 20, 1856–1859.
- [77] 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.
- [78] Lorenzo, M.D., Curtis, T.P., Head, I.M., Scott, K., 2009.
A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters. Water Research 43 (13), 3145-3154.
- [79] Dávila, D., Esquivel, J.P., Sabaté, N., Mas, J., 2011.
Silicon-based microfabricated microbial fuel cell toxicity sensor. Biosensors and Bioelectronics 26 (5), 2426-2430.
- [80] Stein, N.E., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.N.J., 2012.
Influence of membrane type, current and potential on the response to chemical toxicants of a microbial fuel cell based biosensor. Sensors and Actuators B: Chemical 163 (1), 1-7.
- [81] Reimers, C.E., Tender, L.M., Fertig, S. and Wang, W., 2001.
Harvesting energy from the marine sediment-water interface. Environmental Science and Technology 35, 192-195.
- [82] Reimers, C.E., Girguis, P., Stecher, H.A., Tender, L.M., Ryckelynck, N., Whaling, P., 2006
Microbial fuel cell energy from an ocean cold seep. Geobiology 4, 123-136.
- [83] Nielsen, M.E., Reimers, C.E., Stecher III, H.A., 2007.
Enhanced power from chambered benthic microbial fuel cells. Environmental Science and Technology 41 (22), 7895-7900.
- [84] Nielsen, M.E., Reimers, C.E., White, H.K., Sharma S., Girguis, P.R., 2008.
Sustainable energy from deep ocean cold seeps. Energy and Environmental Science 1, 584-593.
- [85] Nielsen, M.E., Wu, D.M., Girguis, P.R., Reimers, C.E., 2009.
Influence of substrate on electron transfer mechanisms in chambered benthic microbial fuel cells. Environmental Science and Technology 43 (22), 8671-8677.
- [86] Erable, B., Lacroix, R., Etcheverry, L., Féron, D., Delia, M.L., Bergel, A., 2013.
Marine floating microbial fuel cell involving aerobic biofilm on stainless steel cathodes Bioresource Technology 142, 510-516.
- [87] Li, J.H., Fu, Y.B., Liu, J., Li, A.L., Ma, D.D., 2009b.
Effect of electrode shape on power and internal resistance in benthic microbial fuel cell material on marine sediment. Advanced Materials Research 79-82, 2195-2198.
- [88] Lu, Z.K., Fu, Y.B., Xu, Q., Liu, Y.Y., Zhang, Y.L., 2013.
Application of modified foam graphite anode with low potential in marine benthic microbial fuel cell. Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials 28 (3), 278-282.
- [89] Karra, U., Huang, G., Umaz, R., Tenaglier, C., Wang, L., Li, B., 2013.
Stability characterization and modeling of robust distributed benthic microbial fuel cell (DBMFC) system. Bioresource Technology 144, 477-484.
- [90] Stenuit, B., Eyers, L., Schuler, L., Agathos, S.N., George, I., 2008.
Emerging high-throughput approaches to analyze bioremediation of sites contaminated with hazardous and/or recalcitrant wastes. Biotechnology Advances 26 (6), 561-575.

- [91] Zhang, Y., Sun, J., Hu, Y., Li, S., Xu, Q., 2013c.
Carbon nanotube-coated stainless steel mesh for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells. Journal of Power Sources 239, 169-174.
- [92] Λυμπεράτος, Γ., Βαγενάς, Δ., 2011.
Διαχείριση Υγρών αποβλήτων. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
- [93] Viessman, W.J. and Hammer, M.J. (2005)
Water Supply and Pollution Control, 7th edition, Pearson Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.
- [94] Pham, T.H., Rabaey, K., Aelterman, P., Clauwaert, P., Schampelaire, L. D., Boon, N., Verstraete, W., 2006.
Microbial fuel cells in relation to conventional anaerobic digestion technology. Engineering in Life Sciences 6, 285–292.
- [95] Freguia, S., 2007.
Fundamental studies of anodic and cathodic processes in microbial fuel cells. PhD thesis, Advanced Water Management Centre, The University of Queensland.
- [96] Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Rabaey, K., Keller, J., Buisman C.J.N., 2008.
Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. Trends in Biotechnology 26(8), 450-459.
- [97] Rozendal, P.A., Hamelers, H.V.M., Molenkamp, R.J., Buisman, C.J.N., 2007.
Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. Water Research 41, 1984-1994.
- [98] 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.
- [99] Zhao, F., Harnisch, F., Schröder, U., Scholz, F., Bogdanoff, P., Herrmann, I., 2006.
Challenges and Constraints of Using Oxygen Cathodes in Microbial Fuel Cells. Environmental Science and Technology 40(17), 5191-5199.
- [100] Rittmann, B.E., McCarty, P.L., 2001.
Environmental Biotechnology: Principles and Applications. McGraw-Hill Book Co., New York.
- [101] Viridis, B., Rabaey, K., Rozendal, R.A., Yuan, Z.G., Keller, J., 2010.
Simultaneous nitrification, denitrification and carbon removal in microbial fuel cells. Water Research 44, 2970–2980.
- [102] Yokoyama, H., Ohmori, H., Ishida, M., Waki, M. and Tanaka, Y., 2006.
Treatment of cow-waste slurry by a microbial fuel cell and the properties of the treated slurry as a liquid manure. Animal Sci. J. 77, 634-638.
- [103] Clauwaert P, Aelterman P, Pham, T.H., De Schampelaire, L., Carballa, M., Rabaey, K., Verstraete, W., 2008.
Minimizing losses in bio-electrochemical systems: the road to applications. Applied Microbiology and Biotechnology 79 (6), 901-913.
- [104] Puig, S., Coma, M., Desloover, J., Boon, N., Colprim, J., Balaguer, M.D., 2012.
Autotrophic denitrification in microbial fuel cells treating low ionic strength waters. Environmental Science and Technology 46, 2309–2315.
- [105] Zhu, G., Onodera, T., Tandukar, M., Pavlostathis, S.G., 2013.
Simultaneous carbon removal, denitrification and power generation in a membrane-less microbial fuel cell. Bioresource Technology doi : // dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.032
- [106] Zhang, F., He, Z., 2012.
Integrated organic and nitrogen removal with electricity generation in a tubular dual-cathode microbial fuel cell. Process Biochemistry 47, 2146–2151.

- [107] Zhang, G., Zhang, H., Zhang, C., Zhang, G., Yang, F., Yuan, G., Gao, F., 2013a.
Simultaneous nitrogen and carbon removal in a single chamber microbial fuel cell with a rotating biocathode. *Process Biochemistry* 48, 893–900.
- [108] Hao, R., Li, S., Li, J., Meng, C., 2013.
Denitrification of simulated municipal wastewater treatment plant effluent using a three-dimensional biofilm-electrode reactor: Operating performance and bacterial community. *Bioresource Technology* 143, 178–186.
- [109] Cheng, S. and Logan, B.E., 2007.
Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochem. Commun.* 9(3), 492-496.
- [110] Verstraete, W., Morgan-Sagastume, F., Aiyuk, S., Rabaey, K., Waweru, M., Lissens, G., 2005.
Anaerobic digestion as a core technology in sustainable management of organic matter. *Water Science Technology* 52, 59–66.
- [111] Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z., Keller, J., 2008.
Sequential anode–cathode configuration improves cathodic oxygen reduction and effluent quality of microbial fuel cells. *Water Research* 42(6-7), 1387-1396.
- [112] Schampelaire, D., Verstraete, W., 2009.
Revival of the biological sunlight-to-biogas energy conversion system. *Biotechnology and Bioengineering* 103(2), 296-304.
- [113] Logan, B.E., 2010.
Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. *Applied Microbiology and Biotechnology* 85, 1665–1671.
- [114] Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroeder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., 2006.
Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology* 40, 5181–5192.
- [115] Cheng, S., Liu, H., Logan, B.E., 2006a
Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. *Electrochemistry Communications* 8, 489–494.
- [116] Rabaey, K., Clauwaert, P., Aelterman, P., Verstraete, W., 2005b.
Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environmental Science and Technology* 39, 8077–8082.
- [117] Lorenzo, M.D., Scott, K., Curtis, T.P., Ian, M., Head, I.M., 2010.
Effect of increasing anode surface area on the performance of a single chamber microbial fuel cell. *Chemical Engineering Journal* 156, 40–48 .
- [118] Lepage, G., Albernaz, F.O., Perrier, G., Merlin G., 2012.
Characterization of a microbial fuel cell with reticulated carbon foam electrodes. *Bioresource Technology* 124,199–207.
- [119] Dumas, C., Mollica, A., Feron, D., Basseguy, R., Etcheverry, L., Bergel, A., 2008.
Checking graphite and stainless anodes with an experimental model of marine microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 99, 8887–8894.
- [120] Zhang, Y., Sun J., Hu,Y., Li, S., Xu, Q., 2012.
Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells: A comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials. *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 16935-16942.
- [121] Zhang, G.D., Zhao, Q.L.,Jiao, Y.,Zhang, J.N., Jiang, J.Q., Ren, N., Hong, B., Kim, H., 2011a.
Improved performance of microbial fuel cell using combination biocathode of graphite fiber brush and graphite granules. *Journal of Power Sources* 196, 6036–6041.

- [122] Li, J., Liu, C., Liao, Q., Zhu, X., Ye, D., 2013a.
Improved performance of a tubular microbial fuel cell with a composite anode of graphite fiber brush and graphite granules. International journal of hydrogen energy, 1-7.
- [123] Rismani-Yazdi, H., Carver, S.M., Christy, A.D., Tuovinen OH, 2008.
Cathodic limitations in microbial fuel cells: an overview. Journal of Power Sources 180, 683–694.
- [124] Cristiani, P., Carvalho, M.L., Guerrini, E., Daghighi, M., Santoro, C., Li, B., 2013.
Cathodic and anodic biofilms in single Chamber Microbial Fuel Cells. Bioelectrochemistry 92, 6–13.
- [125] Zhao, F., Harnisch, F., Schroder, U., Scolz, F., Bogdanoff, P., Herrmann, I., 2005.
Application of pyrolysed iron(II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells. Electrochemistry Communications 7, 1405–1410.
- [126] Xia, X., Sun, Y., Liang, P., Huang, X., 2012.
Long-term effect of set potential on biocathodes in microbial fuel cells: Electrochemical and phylogenetic characterization. Bioresource Technology 120, 26–33.
- [127] Zhang, L., Liu, C., Zhuang, L., Li, W., Zhou, S., Zhang, J., 2009a.
Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells. Biosensors and Bioelectronics 24, 2825–2829.
- [128] Kim, J.R., Kim, J.Y., Han, S.B., Park, K.W., Saratale, G.D., Oh, S.E., 2011.
Application of Conaphthalocyanine (CoNPc) as alternative cathode catalyst and support structure for microbial fuel cells. Bioresource Technology 102, 342–347.
- [129] Ghasemi, M., Shahgaldi, S., Ismail, M., Kim, B.H., Yaakob, Z., Daud, W.R.W., 2011.
Activated carbon nanofibers as an alternative cathode catalyst to platinum in a two-chamber microbial fuel cell. International journal of hydrogen energy 36, 13746–13752.
- [130] Harnisch, F., Schröder, U., 2009.
Selectivity versus mobility: separation of anode and cathode in microbial bioelectrochemical systems. ChemSusChem 2 (10), 921–926.
- [131] Zhang, X., Cheng, S., Wang, X., Huang, X., Logan, B.E., 2009b.
Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells. Environmental Science and Technology 43 (21), 8456–8461.
- [132] Zhang, X., Wang, X., Cheng, S., Huang, X., Logan, B.E., 2009c.
Unlaminated carbon as separator in air-cathode single-chamber microbial fuel cells. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 238.
- [133] Wei, B., Tokash, L.C., Zhang, F., Kim, Y., Logan, B.E., 2013.
Electrochemical analysis of separators used in single-chamber, air-cathode microbial fuel cells. Electrochimica Acta 89, 45–51.
- [134] Zhang, X., Cheng, S., Huang, X., Logan, B.E., 2010b.
The use of nylon and glass fiber filter separators with different pore sizes in air-cathode single-chamber microbial fuel cells. Energy and Environmental Science 3 (5), 659–664.
- [135] Zhang, X., Cheng, S., Liang, P., Huang, X., Logan, B.E., 2011c.
Scalable air-cathode microbial fuel cells using glass fiber separators, plastic mesh supporters, and graphite fiber brush anodes. Bioresource Technology 102 (1), 372–375.
- [136] Zhang, X., Cheng, S., Huang, X., Logan, B.E., 2010a.
Improved performance of single chamber microbial fuel cells through control of membrane deformation. Biosensors and Bioelectronics 25 (7), 1825–1828.

- [137] Yang, S., Jia, B., Liu, H., 2009.
Effects of the Pt loading side and cathode-biofilm on the performance of a membrane-less and single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 100, 1197–1202.
- [138] Zhu, F., Wang, W., Zhang, X., Tao G., 2011.
Electricity generation in a membrane less microbial fuel cell with down-flow feeding onto the cathode. *Bioresource Technology* 102, 7324-7328.
- [139] 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.
- [140] Wang, H., Jiang, S.C., Wang, Y., Xiao, B., 2013.
Substrate removal and electricity generation in a membrane-less microbial fuel cell for biological treatment of wastewater. *Bioresource Technology* 138, 109–116.
- [141] 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* 38, 2281-2285.
- [142] Nam, J.Y., Kim, H.W., Lim, K.H., Shin, H.S., 2010a.
Effects of organic loading rates on the continuous electricity generation from fermented wastewater using a single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 101, S33–S37.
- [143] Ieropoulos, I. Greenman, J. Melhuish, C., 2008.
Microbial fuel cells based on carbon veil electrodes: stack configuration and scalability. *International Journal of Energy Research* 32, 1228–1240.
- [144] Liu, H., Cheng, S., Huang, L., Logan, B.E., 2008.
Scale up of a single chamber microbial fuel cell through optimization of the anode to cathode area ratio. *Journal of Power Sources* 179, 274–279.
- [145] Oh, S.E., Logan, B.E., 2007.
Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation. *Journal of Power Sources* 167(1), 11–17.
- [146] Ieropoulos, I., Winfield, J., Greenman, J. Melhuish, C., 2010b.
Small scale microbial fuel cells and different ways of reporting output. *ECS Transactions* 28 (9), 1-9.
- [147] Kim, J.R., Premier, G.C., Hawkes, F.R., Rodríguez, J., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2010.
Modular tubular microbial fuel cells for energy recovery during sucrose wastewater treatment at low organic loading rate. *Bioresource Technology* 101, 1190–1198.
- [148] Zhuang, L., Zheng, Y., Zhou, S., Yuan, Y., Yuan, H., Chen, Y., 2012b.
Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous real wastewater treatment. *Bioresource Technology* 106, 8288.
- [149] Zhuang, L., Yuan, Y., Wang, Y., Zhou, S., 2012a.
Long-term evaluation of a 10-liter serpentine type microbial fuel cells stack treating brewery wastewater. *Bioresource Technology* 123, 406-412.
- [150] Lewis, N.S. and Nocera, D.G., 2006.
Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. *PNAS* 103(43), 15729-15735.
- [151] Rifkin, J., 2002.
The Hydrogen Economy, TarchedPutnam. New York.
- [152] Shinnar, R. and Cintro, F., 2006.
A road map to US decarbonization. *Science* 3 13, 1243-1244.

- [153] Du, Z., Li, Q., Tong, M., Li, S., Li, H., 2008.
Electricity Generation Using Membrane-less Microbial Fuel Cell during Wastewater Treatment. Chinese Journal of Chemical Engineering 16(5), 772-777.
- [154] Shizas, I. and Bagley, D.M., 2004.
Experimental determination of energy content of unknown organics in municipal wastewater streams. J. Energy Engin. 130(2), 45-53.
- [155] Logan, B.E. and Regan, J.M., 2006.
Microbial fuel cells-challenges and applications. Environ. Sci. Technol. 40(17), 5 172-5 180.
- [156] Li, W.W., Sheng, G.P., Liu, X.W., Yu, H.Q., 2011.
Recent advances in the separators for microbial fuel cells. Bioresource Technology 102 (1), 244–252.
- Log7 Logan, B., Cheng, S., Watson, V., Estand, G., 2007.
Graphite fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells. Environmental Science and Technology 41, 3341-3346.
- [157] Lefebvre, O., Shen, Y., Tan, Z., Uzabiaga, A., Chang, I.S., Ng, H.Y., 2011.
Full-loop operation and cathodic acidification of a microbial fuel cell operated on domestic wastewater. Bioresource Technology 102(10), 5841-5848.
- [158] Liu, G., Yates, M.D., Cheng, S., Call, D.F., Sun, D., Logan, B.E., 2011.
Examination of microbial fuel cell start-up times with domestic wastewater and additional amendments. Bioresource Technology 102(15), 7301-7306.
- [159] Sciarria, T.P., Tenca, A., D'Epifanio, A., Mecheri, B., Merlino, G., Barbato, M., Borin, S., Licoccia, S., Garavaglia, V., Adani, F., 2013.
Using olive mill wastewater to improve performance in producing electricity from domestic wastewater by using single-chamber microbial fuel cell. Bioresource Technology 147, 246-253.
- [160] Ieropoulos, I., Greenman, J., Melhuish, C., Hart, J., 2005b.
Energy accumulation and improved performance in microbial fuel cells. Journal of Power Sources 145(2), 253-256.
- [161] Zhang, Y., Angelidaki, I., 2013.
A new method for in situ nitrate removal from groundwater using submerged microbial desalination-denitrification cell (SMDDC). Water Research 47 (5), 1827-1836.
- [162] Logan, B.E. and Regan, J.M. (2006)
Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. Trends Microbiol. 14(12), 512-518.