



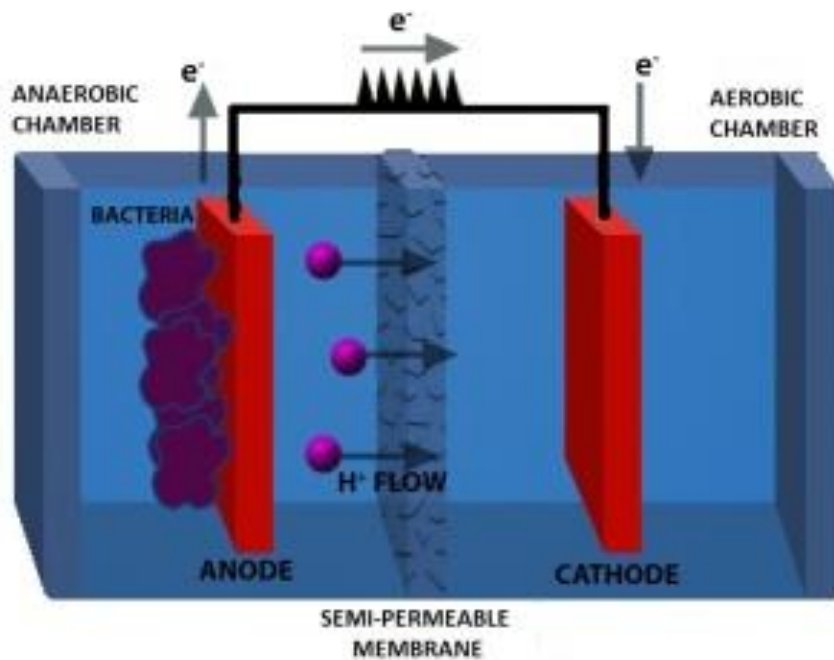
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Αξιοποίηση προδιαλεγμένων στην πηγή οικιακών βιοαποβλήτων για την παραγωγή ηλεκτρισμού σε μικροβιακό κελί καυσίμου δύο θαλάμων (MFC)



Γεράσιμος Κανέλλος

Επιβλέπων : Γεράσιμος Λυμπεράτος

Αθήνα, 2017

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί τον επίλογο των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που με την παρουσία, την υποστήριξη και τις συμβουλές τους, συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωσή της και θα ήθελα να εκφράσω την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου αναφέροντάς τους ξεχωριστά.

Πρώτα από όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Γεράσιμο Λυμπεράτο, Καθηγητή Ε.Μ.Π., τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ σε ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον θέμα όσο και για την επιστημονική, πνευματική και ηθική υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερη μνεία αξίζει η υποψήφια διδάκτορας Δήμητρα Χατζηκωνσταντίνου, καθώς χωρίς την καθημερινή βοήθεια και καθοδήγησή της, η πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το σύνολο του δυναμικού του Εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας για την καθημερινή βοήθεια και την άψογη συνεργασία. Ιδιαίτέρως ευχαριστώ την Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, την Ασημίνα Τρεμούλη και τον Γεώργιο Λύτρα, η υποστήριξη και η επιστημονική κατάρτιση των οποίων συνέβαλαν καθοριστικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια και στους φίλους μου για τη διαρκή τους στήριξη και βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT	9
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
1.1 ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΖΗΤΗΜΑ	10
1.2 ΜΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	10
1.3 ΕΚΠΟΜΠΕΣ CO ₂	11
1.4 ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	16
2.1 ΒΙΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	16
2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΕΙΑΣ ΤΩΝ ΜΚΚ (MFC)	17
2.3 ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ.....	19
2.3.1 ΕΜΜΕΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	20
2.3.2 ΑΜΕΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	21
2.4 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΜΚΚ.....	22
2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΣΤΙΣ ΜΚΚ	24
2.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΜΚΚ.....	26
2.6.1 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ	26
2.6.2 ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ.....	27
2.6.3 pH	27
2.6.4 ΤΥΠΟΣ ΥΠΟΣΡΩΜΑΤΟΣ.....	27
2.6.5 ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ.....	28
2.7 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΚΚ.....	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ	29
3.1 ΟΙ ΜΚΚ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ	29
3.2 ΟΙ ΜΚΚ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ	29
3.3 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΓΙΑ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ	30
3.3.1 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΓΙΑ ΜΙΑ ΤΥΠΙΚΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ.....	30
3.3.2 Η ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΤΟΡΟΝΤΟ	30
3.3.3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΜΚΚ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ.....	31
3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΜΚΚ.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	35

4.1 ΕΥΡΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΑΙ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ	35
4.2 ΥΛΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΟΔΟΥ	35
4.3 ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΚΑΙ Η ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΕΣΩ ΑΥΤΩΝ	36
4.4 ΥΛΙΚΑ ΤΗΣ ΚΑΘΟΔΟΥ	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.....	39
5.1 ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	39
5.2 ΤΡΟΠΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	40
5.3 ΟΙΚΙΑΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.....	43
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΤΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ	46
6.1 ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ WASTE4THINK.....	46
6.2 ΞΗΡΑΝΣΗ ΟΙΚΙΑΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ (ΔΗΜΟΣ ΧΑΛΑΝΔΡΙΟΥ).....	47
6.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ FORBI & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	54
7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	54
7.2 Η ΜΚΚ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ (Η - TYPE).....	54
7.3 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΜΚΚ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ	56
7.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.....	58
7.4.1 ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΚΑΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	58
7.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ	58
7.4.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ – ΧΑΟ (COD)	61
7.4.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	65
7.4.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	66
7.4.6 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΚΑΙ ΕΝΤΑΣΗΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ.....	70
7.4.7 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΙΣΧΥΟΣ	70
7.4.8 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ.....	71
7.4.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΟΛΩΣΗΣ	71
7.4.10 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ .	72
7.4.11 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (%COD REDUCTION)	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	73
8.1 ΕΓΚΛΙΜΑΤΙΣΜΟΣ.....	73
8.2 ΓΛΥΚΟΖΗ	77

8.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΚΑΙ ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΕΝΟ ΞΗΡΟ ΚΛΑΣΜΑ ΟΙΚΙΑΚΩΝ ΖΥΜΩΣΙΜΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ	79
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	87

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου (MFC) είναι ένας βιοαντιδραστήρας ο οποίος μετατρέπει την ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στους χημικούς δεσμούς οργανικών ενώσεων απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων των μικροοργανισμών υπό αναερόβιες συνθήκες. Μια τυπική MKK αποτελείται από τον ανοδικό και τον καθοδικό θάλαμο οι οποίοι διαχωρίζονται μεταξύ τους μέσω μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM). Οι μικροοργανισμοί στην άνοδο οξειδώνουν τα οργανικά υποστρώματα και παράγουν ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Τα πρωτόνια διοχετεύονται στον καθοδικό θάλαμο μέσω της PEM, και τα ηλεκτρόνια μέσω του εξωτερικού κυκλώματος. Τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια καταναλώνονται στον καθοδικό θάλαμο με παράλληλη αναγωγή του οξυγόνου σε νερό, που είναι η καθοδική αντίδραση που συναντάται συνήθως στις MKK.

Στην παρούσα μελέτη, τα πειράματα διεξήχθησαν αρχικά χρησιμοποιώντας γλυκόζη, ως πηγή ενέργειας, για τον χαρακτηρισμό μιας MKK δύο θαλάμων χωρίς διαμεσολαβητή καθώς και για τον εγκλιματισμό των ηλεκτροπαραγωγών μικροβίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Ζυμώσιμα οικιακά απορρίματα συλλέχθηκαν από δημότες του Δήμου Χαλανδρίου και στη συνέχεια ξηράνθηκαν και τεμαχίστηκαν σε ξηραντήρα εγκατεστημένο στην περιοχή του Δήμου προς σχηματισμό του προϊόντος FORBI (Food Residue Biomass). Στη συνέχεια, διερευνήθηκε η δυνατότητα παραγωγής βιοηλεκτρισμού από επεξεργασμένο και φιλτραρισμένο FORBI.

Χαρακτηρισμοί (pH, αγωγιμότητα, Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (ΧΑΟ), υδατάνθρακες) του αποβλήτου διεξήχθησαν πριν και κατά την χρήση του ως πηγή ενέργειας στη MKK. Εξετάστηκε η επίδραση των διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων (0.7, 0.9, 1.4, 2.8 g ΧΑΟ/L) στην απόδοση και λειτουργία του συστήματος. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του αποβλήτου οδήγησε σε αντίστοιχη αύξηση τόσο του απαιτούμενου χρόνου λειτουργίας όσο και της μέγιστης χωρητικότητας του συστήματος. Ειδικότερα, ο απαιτούμενος χρόνος λειτουργίας παρατηρήθηκε ότι συνδέεται γραμμικά με την αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος ($y = 42.332x + 44.752$). Η απομάκρυνση του ΧΑΟ κυμάνθηκε μεταξύ 71% και 83%. Η απόδοση σε ηλεκτρικό φορτίο (coulombic efficiency, CE) που ελήφθη κυμάνθηκε σε εύρος $\sim 2\%$ για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις. Η βέλτιστη απόδοση του συστήματος καταγράφηκε κατά την υψηλότερη αρχική συγκέντρωση αποβλήτου (2.8 g ΧΑΟ/L). Συγκεκριμένα παρουσίασε δυναμικό 0.038 V και απέδωσε μέγιστη πυκνότητα ισχύος 27 mW/m^2 (κανονικοποιημένη ως προς τη γεωμετρική επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ($A = 21.6 \text{ cm}^2$)) που αντιστοιχούσε σε πυκνότητα ρεύματος 83 mA/m^2 . Εξετάστηκε επιπρόσθετα η χρήση της γλυκόζης στην MKK, ως πηγή ενέργειας, για συγκριτικούς λόγους. Κατά τη χρήση γλυκόζης η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν 21 mW/m^2 με απόδοση ηλεκτρικού φορτίου ίση με $\sim 3\%$. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι άμεσα βιοαποικοδομήσιμα υποστρώματα, όπως το προϊόν FORBI, μπορούν να

χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για την ενίσχυση της παραγωγής βιοηλεκτρισμού σε Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου δύο θαλάμων.

Valorization of presorted municipal biowaste for the production of electricity in a two-chamber microbial fuel cell (MFC)

ABSTRACT

An MFC is a bioreactor that converts the energy stored in the chemical bonds of organic compounds directly to electrical energy through electrocatalytic reactions of microorganisms under anaerobic conditions. A typical MFC consists of the anode and cathode chambers, physically separated by a proton exchange membrane (PEM). Microorganisms in the anode oxidize the organic substrates and produce electrons and protons. Protons are conducted to the cathode chamber through the PEM, and electrons through the external circuit. Protons and electrons are consumed in the cathode chamber with parallel reduction of oxygen to water.

In this study, experiments were initially conducted using a glucose medium for characterization of a two-chamber mediator-less microbial fuel cell and for microbial acclimation at the anode compartment. In the sequel, the possibility of bioelectricity production from Food Residue Biomass (FORBI) in the MFC was investigated. The MFC treated the biomass product leachate produced from fermentable food waste and examined the power generation and energy recovery. FORBI was produced from the pre-sorted fermentable fraction of household waste and generated by drying and shredding food waste collected at the Municipality of Halandri.

The characteristics of the organics in food waste before and after the MFC treatment were analyzed to examine how the organic matters were biodegraded and transformed to energy during the MFC process. Different organic loads (0.7, 0.9, 1.4 and 2.8) were investigated in the two-chamber microbial fuel cell (MFC). It was observed that the increase of the initial concentration of the waste resulted in a corresponding increase in the operating time. In particular, the required operating time showed a linear relationship with the initial concentration of the substrate ($y = 42.332x + 44.752$). Chemical oxygen demand removal ranged between 71% and 83%. The coulombic efficiency obtained was in the range of ~ 2% for all concentrations tested. The maximum power density ranged between 20 mW/m² and 27 mW/m² (normalized to the geometric area of the anodic electrode, which was 21.6 cm²), with the maximum power density obtained for the largest concentration tested (2.8 g dCOD/L), corresponding to a current density of 83 mA/m² and a MFC voltage of 0.038 V. For comparison, in the case of glucose the obtained maximum power density was 21 mW/m² with coulombic efficiency equal to ~ 3%. The results demonstrate that readily biodegradable substrates such as FORBI can be effectively used for enhanced bioelectricity harvesting in an MFC.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

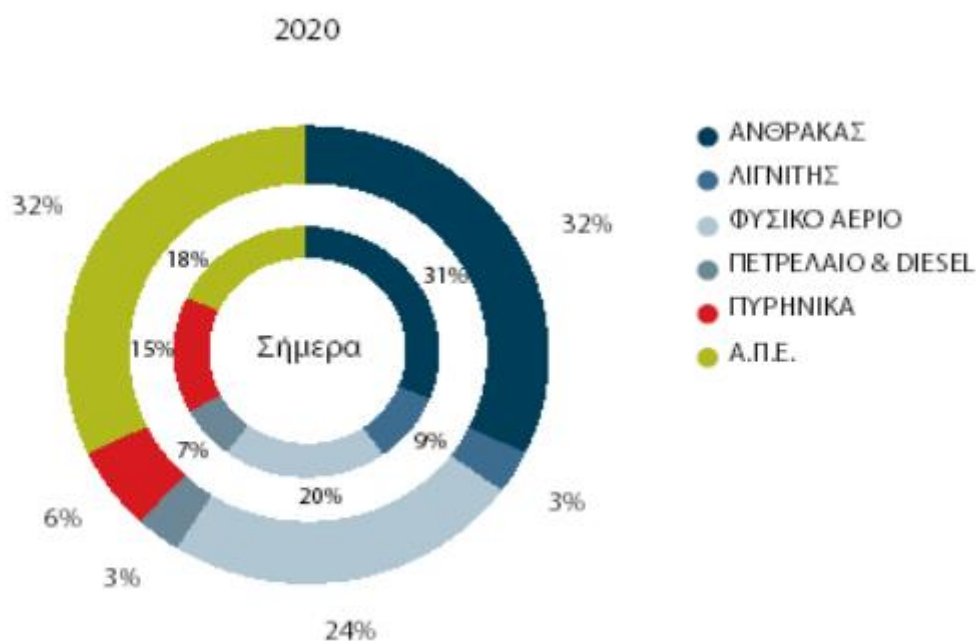
1.1 ΤΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΖΗΤΗΜΑ

Μέχρι και τον 19^ο αιώνα, η κοινωνία κάλυπτε τις ενεργειακές της ανάγκες με την αξιοποίηση αποκλειστικά ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως η αιολική, η υδραυλική και η γεωθερμική ενέργεια. Με τη βιομηχανική επανάσταση όμως, τα ορυκτά καύσιμα, δηλαδή γαιάνθρακες, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, έγιναν οι πρωτεύουσες μορφές ενέργειας για την ανθρώπινη κοινωνία και οικονομία. Με τη πάροδο του χρόνου και τη διάδοση της εκβιομηχάνισης, οι ενεργειακές ανάγκες πολλαπλασιάστηκαν και προέκυψαν νέα προβλήματα. Αυτά αφορούν την εξάντληση των αποθεμάτων ορυκτού πλούτου, τις επιπτώσεις που έχει στο περιβάλλον η χρήση ορυκτών καυσίμων καθώς και οι διακυμάνσεις στις τιμές τους και τα κοινωνικοπολιτικά προβλήματα που δημιουργούνται κατά τη διεκδίκηση τους. Τα προβλήματα αυτά καθιστούν άμεση την ανάγκη για υποκατάσταση τους με εναλλακτικές ανανεώσιμες μορφές ενέργειας πριν εξαντληθούν.

1.2 ΜΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας είχε ως αποτέλεσμα την άμεση εξάρτηση της ανθρωπότητας από αυτήν και κατά συνέπεια από τις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, πάνω στις οποίες χτίστηκε η σύγχρονη τεχνολογία. Οι μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αποτελούνται από τους γαιάνθρακες, το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και την πυρηνική ενέργεια. Οι γαιάνθρακες, εκτός από την παραγωγή ενέργειας, χρησιμοποιούνται και για την παραγωγή πολλών χρήσιμων χημικών ουσιών, πρώτων υλών, φαρμάκων και πλαστικών και υπολογίζεται ότι με τους σημερινούς ρυθμούς κατανάλωσης τους, τα γνωστά αποθέματα τους θα εξαντληθούν σε μερικές δεκάδες χρόνια. Εκτός όμως από το θέμα της εξάντλησης τους, οι γαιάνθρακες όταν καίγονται δημιουργούν προβλήματα στο περιβάλλον, καθώς παράγεται τέφρα, αιθάλη, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα οξείδια. Όσον αφορά το πετρέλαιο και τα παράγωγα του, όχι μόνο είναι ακριβό και δημιουργεί παρόμοια περιβαλλοντικά προβλήματα, αλλά και αυτό κινδυνεύει να εξαντληθεί σε μερικές δεκάδες χρόνια. Σε σχέση με αυτά τα συμβατικά καύσιμα, το φυσικό αέριο έχει κάποια πλεονεκτήματα, όπως ότι προκαλεί μικρότερη ρύπανση στο περιβάλλον όταν καίγεται, έχει καλή απόδοση και ευκολία στη χρήση και είναι σχετικά οικονομικό. Επιπλέον, η αναμενόμενη διάρκεια εκμετάλλευσης του είναι λίγο μεγαλύτερη των προαναφερθέντων. Επιπρόσθετα, η επικινδυνότητα στη χρήση της πυρηνική ενέργειας και τα ραδιενεργά απόβλητα και η διάθεση τους αποτελούν ανασταλτικό παράγοντα στην ανάπτυξη της συγκεκριμένης μορφής

ενέργειας και δεν έχει αξιοποιηθεί στο έπακρο των δυνατοτήτων της. Προς το παρόν, το ουράνιο είναι το μόνο καύσιμο που χρησιμοποιείται για την πυρηνική ενέργεια και τα ορυκτά του κοιτάσματα είναι περιορισμένα. Με βάση τα γνωστά αποθέματα ουρανίου, είναι απίθανο η πυρηνική ενέργεια να είναι σε θέση να παρέχει σημαντικό μέρος της μελλοντικής μας ενέργειας [1].



Σχήμα 1-1: Η παγκόσμια παραγωγή ενέργειας σήμερα και αντίστοιχα η αναμενόμενη για το 2020 [2].

Τα ορυκτά καύσιμα και ο τρόπος αξιοποίησής τους έχουν δημιουργήσει πολλά προβλήματα πέρα από την ατμοσφαιρική ρύπανση, όπως διακυμάνσεις στις τιμές τους και εμπόλεμες ζώνες, όξινη βροχή, επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και των υδρόβιων ζώων λόγω της ρύπανσης των ωκεανών. Καθίσταται λοιπόν αναγκαία η σταδιακή αντικατάσταση αυτών των μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με άλλες πιο φιλικές προς το περιβάλλον καθώς και η ανάπτυξη άλλων μορφών ενέργειας για καλύτερη απόδοση και αξιοποίηση τους.

1.3 ΕΚΠΟΜΠΕΣ CO₂

Η κατανάλωση ορυκτών καυσίμων είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για την συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα, μια βασική αιτία της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου μειώνει την αγροτική παραγωγή, οδηγεί στο λιώσιμο των πάγων και είναι υπεύθυνο για πολλά άλλα βιολογικά και κοινωνικά προβλήματα. Από το ανθρωπογενές διοξείδιο του άνθρακα που εκπέμπεται από τα ορυκτά καύσιμα, το μισό διαλύεται στους ωκεανούς και απορροφάται από τα επίγεια οικοσυστήματα και το άλλο μισό διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα [4].

Πίνακας 1-1: Εκπομπή CO₂ από τις διάφορες πηγές/καύσιμα υλικά, σε σχετική κλίμακα [3].

Ενεργειακό Καύσιμο	Εκπομπή CO₂
Φυσικό Αέριο	1.00
Υδρογονάνθρακες	1.42
Άνθρακας	1.93
Συνθετικό Πετρέλαιο	2.78
Συνθετικό Αέριο	2.94
Ηλιακή Ενέργεια	0.00
Πυρηνική Ενέργεια	0.00

1.4 ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΕΣ ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Ως Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) έχουν οριστεί οι ενεργειακές πηγές, οι οποίες υπάρχουν εν αφθονία στο φυσικό περιβάλλον. Οι ΑΠΕ πρακτικά είναι ανεξάντλητες, η χρήση τους δεν ρυπαίνει το περιβάλλον ενώ η αξιοποίησή τους περιορίζεται μόνον από την ανάπτυξη αξιόπιστων και οικονομικά αποδεκτών τεχνολογιών που θα έχουν σαν σκοπό την δέσμευση του δυναμικού τους.

Στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ανήκουν η βιομάζα, η γεωθερμική, η υδροηλεκτρική, η αιολική, η ηλιακή ενέργεια αλλά και η ενέργεια των κυμάτων.

Γεωθερμική είναι η θερμική ενέργεια της Γης που διαρρέει από το θερμό εσωτερικό του πλανήτη προς την επιφάνεια. Η μετάδοση θερμότητας πραγματοποιείται με δύο τρόπους: α) Με αγωγή από το εσωτερικό προς την επιφάνεια με ρυθμό 0,04 - 0,06 W/m² β) Με ρεύματα μεταφοράς, που περιορίζονται όμως στις ζώνες κοντά στα όρια των λιθοσφαιρικών πλακών, λόγω ηφαιστειακών και υδροθερμικών φαινομένων. Μεγάλη σημασία για τον άνθρωπο έχει η αξιοποίηση της γεωθερμικής ενέργειας για την κάλυψη αναγκών του, καθώς είναι μια πρακτικά ανεξάντλητη πηγή ενέργειας

Με τα υδροηλεκτρικά έργα (υδροταμιευτήρας, φράγμα, κλειστός αγωγός πτώσεως, υδροστρόβιλος, ηλεκτρογεννήτρια, διώρυγα φυγής) γίνεται δυνατή η εκμετάλλευση της ενέργειας του νερού για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο διοχετεύεται στην κατανάλωση με το ηλεκτρικό δίκτυο. Σε αντίθεση με το ότι συμβαίνει με τα ορυκτά καύσιμα, το νερό δεν αχρηστεύεται κατά την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλους σκοπούς. Φυσικά, μόνο σε περιοχές με σημαντικές υδατοπτώσεις, πλούσιες πηγές και κατάλληλη γεωλογική διαμόρφωση είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί στο έπακρο των δυνατοτήτων του αυτό το είδος ενέργειας. Συνήθως η ενέργεια που τελικώς παράγεται με τον τρόπο αυτό, χρησιμοποιείται μόνο συμπληρωματικά με άλλες συμβατικές πηγές ενέργειας, σε ώρες αιχμής.

Η αιολική ενέργεια δημιουργείται έμμεσα από την ηλιακή ακτινοβολία, γιατί η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας της γης προκαλεί τη μετακίνηση μεγάλων μαζών αέρα από τη μια περιοχή στην άλλη, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό τους

ανέμους. Είναι μια ήπια μορφή ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον, πρακτικά ανεξάντλητη. Η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με μηχανές που μετατρέπουν την ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρική και ονομάζονται ανεμογεννήτριες. Η εκμετάλλευση του αιολικού δυναμικού μπορεί να συμβάλει στην αύξηση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, στον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος ακόμα και στη δημιουργία νέων θέσεων εργασίας.

Η ηλιακή ακτινοβολία αξιοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού με δύο τρόπους: με θερμικές και φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Η πρώτη είναι η συλλογή της ηλιακής ενέργειας με στόχο την παραγωγή θερμότητας ενώ στη δεύτερη εφαρμογή τα φωτοβολταϊκά συστήματα μετατρέπουν το φως του ήλιου σε ηλεκτρισμό με τη χρήση φωτοβολταϊκών κυψελών ή συστοιχιών. Κάποια από τα πλεονεκτήματα της ηλιακής ενέργειας είναι η μηδενική ρύπανση, η αθόρυβη λειτουργία, το χαμηλό κόστος παραγωγής και συντήρησης και η δυνατότητα επέκτασης σε μεγάλη κλίμακα.

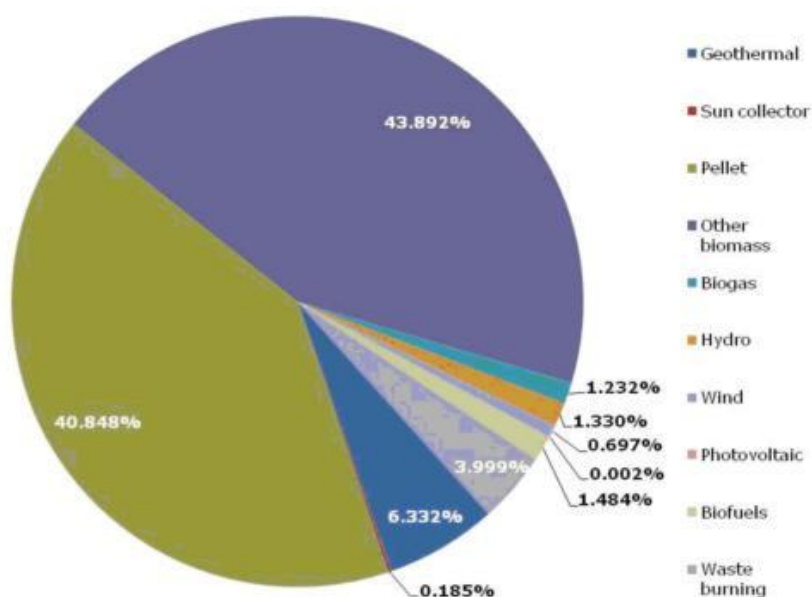
Οι ωκεανοί μπορούν να μας προσφέρουν τεράστια ποσά ενέργειας. Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι για να εκμεταλλευτούμε την ενέργεια της θάλασσας α) από τα κύματα β) από τις παλίρροιες (μικρές και μεγάλες) γ) από τις θερμοκρασιακές διαφορές του νερού, αξιοποιώντας την κινητική και την θερμική τους ενέργεια με κατάλληλες τουρμπίνες. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης ανανεώσιμης πηγής ενέργειας, είναι η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου με ηλεκτρόλυση από το άφθονο θαλασσινό νερό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.

Με τον όρο βιομάζα χαρακτηρίζουμε οποιοδήποτε υλικό παράγεται από ζωντανούς οργανισμούς (όπως είναι το ξύλο και άλλα προϊόντα του δάσους, υπολείμματα καλλιεργειών, κτηνοτροφικά απόβλητα, απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων κ.λπ.) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες προέρχεται από τον ήλιο. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Οι ζωικοί οργανισμοί προσλαμβάνουν αυτή την ενέργεια με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτή την ενέργεια αποδίδει τελικά η βιομάζα μετά την επεξεργασία και τη χρήση της, ενώ αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας γιατί στην πραγματικότητα είναι αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια που δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση.

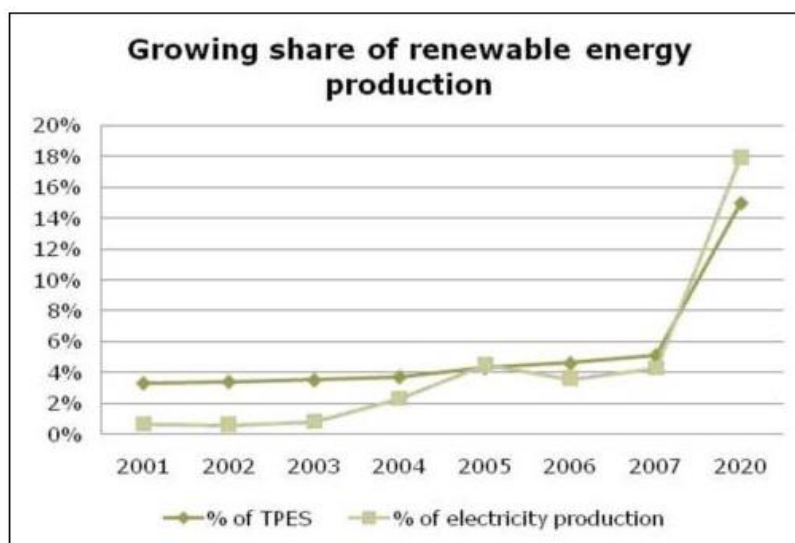
Τα πλεονεκτήματα της βιομάζας ως μορφή ενέργειας καθώς και του τρόπου αξιοποίησής τους είναι πολλά. Η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η μηδαμινή ύπαρξη του θείου στη βιομάζα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου (SO_2) που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή. Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές, τη δημιουργία εναλλακτικών αγορών, στη κοινωνικο-οικονομική ανάπτυξη [5].

Τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα (BES) και ειδικότερα οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου (ΜΚΚ) αποτελούν μία σχετικά νέα τεχνολογία αξιοποίησης της βιομάζας.

Ratio of renewable energy resources



Σχήμα 1-2: Αναλογία χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας [6].



Σχήμα 1-3: Ποσοστό χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και παραγωγής ηλεκτρισμού [6].

Στο Σχήμα 1-2 φαίνεται το ποσοστό χρήσης κάθε Ανανεώσιμης Πηγής Ενέργειας, όπου η βιομάζα και τα πέλλετ πρωταγωνιστούν στον συγκεκριμένο τομέα έχοντας συντηρητικά μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη μορφή ενέργειας. Συγκεκριμένα, το ποσοστό αξιοποίησης της βιομάζας υπολογίζεται περίπου στο 43%, των πέλλετ περίπου στο 40% και ακολουθεί η γεωθερμική ενέργεια με ένα ποσοστό της τάξης του 6%. Στο Σχήμα 1-3 φαίνεται η συνεχώς αυξανόμενη ποσοστιαία χρήση των

Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας και η επίσης αυξανόμενη παραγωγή ηλεκτρισμού μέσω αυτών, καθώς και η αντίστοιχη προβλεπόμενη για τα επόμενα χρόνια.

Η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι ακόμη πολύ περιορισμένη σε παγκόσμια κλίμακα, εξυπηρετεί όμως τον στόχο της καθαρής ενέργειας για την προστασία του περιβάλλοντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

2.1 ΒΙΟΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Σε παγκόσμιο επίπεδο, δισεκατομμύρια ευρώ δαπανώνται για την επεξεργασία τρισεκατομμυρίων λίτρων αποβλήτων κάθε χρόνο, καταναλώνοντας σημαντικές ποσότητες ενέργειας. Ωστόσο, αυτά τα λύματα θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, εξοικονομώντας σημαντικές ποσότητες ενέργειας και χρημάτων, καθώς περιέχουν οργανικούς ρύπους οι οποίοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ηλεκτρισμού, υδρογόνου και χημικών υψηλής αξίας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αν η οργανική ύλη διασπαστεί από ηλεκτρικά ενεργά βακτήρια σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, το οποίο, συγχρόνως, βοηθά τον καθαρισμό των λυμάτων.

Τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα (Bioelectrochemical systems (BESs)) είναι μια ταχέως αναδυόμενη τεχνολογία όπου μικρόβια χρησιμοποιούνται ως εξειδικευμένοι, με χαμηλό κόστος βιοκαταλύτες για την μετατροπή της χημικής ενέργειας των οργανικών λυμάτων συμπεριλαμβανομένων υγρών αποβλήτων χαμηλής αντοχής και λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε ηλεκτρική ενέργεια ή υδρογόνο και χημικά προϊόντα σε μικροβιακά κελιά καυσίμων ή μικροβιακά ηλεκτρολυτικά κελιά αντίστοιχα, ή άλλα προϊόντα που σχηματίζονται στην κάθοδο σε μια ηλεκτροχημική διαδικασία αναγωγής. Παραδείγματα περιλαμβάνουν μικροβιακά καταλυόμενη οξείδωση της οργανικής ύλης σε ανόδους μικροβιακών κελιών καυσίμων και μικροβιακών ηλεκτρολυτικών κελιών, καθώς και μικροβιακά καταλυόμενη μείωση του φωτοσυνθετικά παραγόμενου οξυγόνου σε μικροβιακά ηλιακά κελιά.

Σε σύγκριση με τα συμβατικά κελιά καυσίμων, τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα λειτουργούν υπό σχετικά ήπιες συνθήκες, χρησιμοποιούν μια ευρεία ποικιλία οργανικών υποστρωμάτων και ως επί το πλείστον δεν χρησιμοποιούν ακριβά πολύτιμα μέταλλα ως καταλύτες. Η πρόσφατη ανακάλυψη της χρήσης των BES για σύνθεση προϊόντων μέσω μικροβιακής ηλεκτροσύνθεσης, έχει διευρύνει σημαντικά τον ορίζοντα για αυτά τα συστήματα. Οι νεότερες ιδέες σε εφαρμογές και στην ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών για ηλεκτρόδια, διαχωριστές και καταλύτες, καθώς και τα καινοτόμα σχέδια και οι διεργασίες έχουν καταστήσει τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα πολλά υποσχόμενη τεχνολογία.

Τα μικροβιακά είδη συνήθως εκτελούν τον μεταβολισμό τους στα συστήματα BES, υποβαθμίζοντας τα διαθέσιμα υποστρώματα, προκειμένου να παραχθούν ηλεκτρόνια και πρωτόνια, τα οποία μεταφέρονται από μία σειρά φορέων σε ένα τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων, που παράγει πρωτονιακή κινητήρια δύναμη, η οποία επιτρέπει την παραγωγή φωσφορικών δεσμών πλούσιων σε ενέργεια. Αυτή η ενέργεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη και τη μεταβολική δραστηριότητα των μικροβίων. Η λειτουργία των συστημάτων BES βασίζεται στην αξιοποίηση των ηλεκτρονίων που παράγονται, μέσω των ηλεκτροδίων. Η δυναμικότητα των BES έχει αυξηθεί εκθετικά

κατά τα τελευταία χρόνια. Οι πυκνότητες ρεύματος που λαμβάνονται από BES εργαστηριακής κλίμακας έχει ήδη φτάσει σε τιμές που υπόσχονται πολλά για μελλοντικές πρακτικές εφαρμογές [1].

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της τεχνολογίας των βιοηλεκτροχημικών συστημάτων είναι η δυνατότητα χρήσης “πράσινης” ενέργειας παραγόμενης από ανανεώσιμες πηγές ως μια πηγή ενέργειας για την ενίσχυση της μικροβιακής παραγωγής βιοχημικών προϊόντων και βιοκαυσίμων. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και αναβάθμισης των συστατικών χαμηλής αξίας και ρυπαντικού φορτίου για παραγωγή χρήσιμων εμπορευμάτων με βιομηχανικό ενδιαφέρον, υψηλότερη οικονομική αξία ή και υψηλότερη ενεργειακή αξία. Η αποτελεσματικότερη διαχείριση βιώσιμων υλικών και ενεργειακών πηγών για την παραγωγή των χημικών προϊόντων και των καυσίμων της κοινωνίας μας είναι σημαντική για να πραγματοποιήσουμε τη μετάβαση από την οικονομία με βάση το πετρέλαιο σε μια πιο φιλική προς το περιβάλλον βιο-οικονομία και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η περαιτέρω έρευνα για την ανάπτυξη των BES είναι σημαντική.

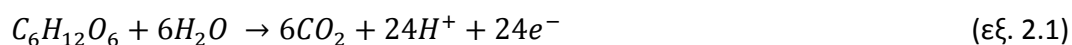
2.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΕΙΑΣ ΤΩΝ ΜΚΚ (MFC)

Η τεχνολογία των μικροβιακών κυψελίδων καυσίμου (ΜΚΚ) αποτελεί τη νεότερη προσέγγιση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα, χρησιμοποιώντας βακτήρια ως καταλύτες [1]. Οι διατάξεις αυτές χρησιμοποιούν υποστρώματα και μικροοργανισμούς που περιέχονται σε απόβλητα και τα μετατρέπουν σε ηλεκτρισμό ή υδρογόνο μέσω κατάλληλων μεταβολικών μονοπατιών.

Η σύνδεση μεταξύ του ηλεκτρισμού και των ζωντανών οργανισμών μελετήθηκε για πρώτη φορά τον δέκατο όγδοο αιώνα από τον Luigi Galvani [10]. Έκτοτε, υπήρξαν κάποια πειράματα με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρισμού από βακτήρια, ώσπου παρατηρήθηκε ότι ο περιορισμός για την παραγωγή ηλεκτρισμού οφειλόταν στην αντίστοιχη μικρή ικανότητα των ηλεκτροχημικά ενεργών βακτηρίων [11]. Έτσι, μέχρι και τη δεκαετία του 1960, δε σημειώθηκαν αξιοσημείωτες εξελίξεις στην τεχνολογία, έως ότου στα μέσα της δεκαετίας όπου δημοσιεύτηκαν κάποιες εργασίες. Ωστόσο, στις αρχές τις δεκαετίας του 1980, οι μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου κέντρισαν και πάλι το ενδιαφέρον των επιστημόνων. Τα πειράματα που διεξάγονταν έως και τα τέλη του εικοστού αιώνα γινόντουσαν με τη χρήση χημικών διαμεσολαβητών (mediators) για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το εσωτερικό των κυττάρων στα εξωτερικά ηλεκτρόδια. Ωστόσο, η επανάσταση στη τεχνολογία ΜΚΚ, ήλθε όταν ανακαλύφθηκε ότι η προσθήκη διαμεσολαβητών δεν ήταν απαραίτητη [12]. Έκτοτε το ενδιαφέρον των επιστημόνων για τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα είναι μεγάλο και μέχρι σήμερα έχουν γίνει σημαντικά βήματα για την εξέλιξη της τεχνολογίας.

Ο τρόπος λειτουργίας μιας ΜΚΚ είναι παρόμοιος με κάθε μπαταρία, αφού διαθέτει δύο ηλεκτρόδια που είναι συνδεδεμένα με έναν αγωγό ηλεκτρονίων, με κύριες διαφορές ότι χρησιμοποιεί ηλεκτροπαραγωγούς μικροοργανισμούς οι οποίοι

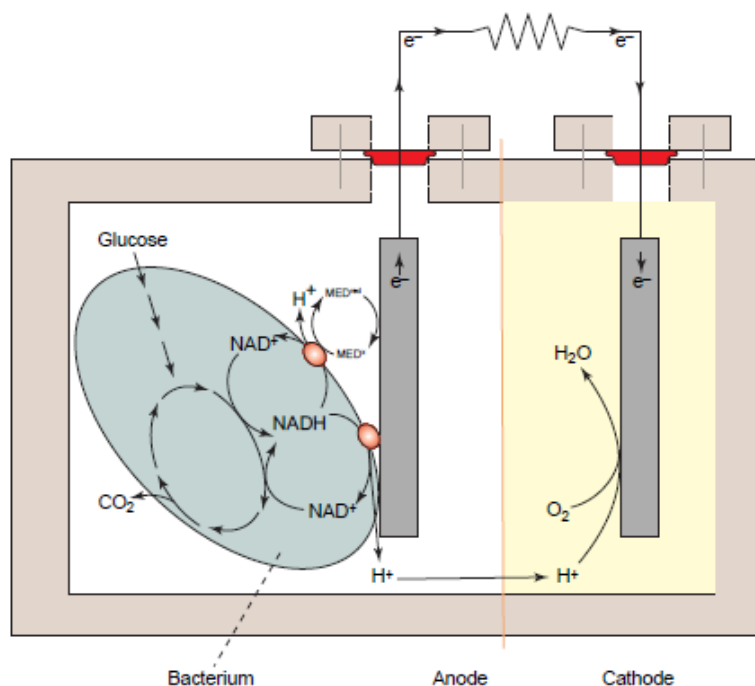
καταναλώνουν οργανικό υπόστρωμα ως καύσιμο. Πιο συγκεκριμένα, είναι ένας βιο-αντιδραστήρας στον οποίο η χημική ενέργεια που είναι δεσμευμένη στα οργανικά συστατικά μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική, μέσω καταλυτικών αντιδράσεων από μικροοργανισμούς σε αναερόβιες συνθήκες [13]. Γενικότερα, τα βακτήρια κερδίζουν ενέργεια μεταφέροντας ηλεκτρόνια από το οργανικό υπόστρωμα, όπως η γλυκόζη ή το οξικό οξύ, που είναι δότης ηλεκτρονίων, σε ένα τελικό δέκτη ηλεκτρονίων, όπως το οξυγόνο. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ενεργειακό κέρδος για τα βακτήρια. Σε μία ΜΚΚ, η παραπάνω διεργασία συμβαίνει από αναερόβιους μικροοργανισμούς οι οποίοι καθώς είναι προσκολλημένοι στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (σχηματισμός βιοφίλμ) οξειδώνουν το διαθέσιμο οργανικό υπόστρωμα, παράγοντας ηλεκτρόνια και πρωτόνια [14]. Η εξίσωση 2.1 περιγράφει την αντίδραση οξείδωσης στην άνοδο στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η γλυκόζη ως υπόστρωμα [15].



Αξίζει να σημειωθεί ότι τα βακτήρια των κυψελίδων δεν μεταφέρουν απευθείας τα ηλεκτρόνια στον τελικό αποδέκτη ηλεκτρονίων αλλά στο ηλεκτρόδιο της ανόδου (ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια). Στη συνέχεια, 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, λόγω της προσανατολισμένης ροής των ηλεκτρονίων στο σύστημα, είναι δυνατή η απευθείας μετατροπή 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) [16]. Η εξίσωση 2.2 περιγράφει την αντίδραση αναγωγής στο καθοδικό ηλεκτρόδιο στην περίπτωση όπου χρησιμοποιείται το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων.



Στο Σχήμα 2-1 απεικονίζεται το σχηματικό διάγραμμα μίας τυπικής ΜΚΚ δύο θαλάμων στην οποία χρησιμοποιείται το οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων [17].



Σχήμα 2-1: Σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής MKK δύο θαλάμων με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο

2.3 ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΣ

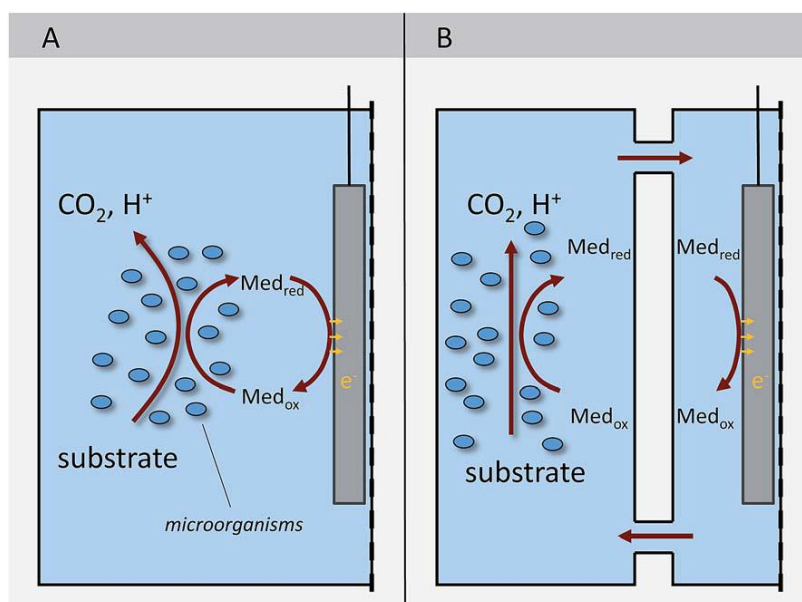
Η ροή των ηλεκτρονίων αποτελεί αναπόσπαστη διεργασία του μικροβιακού μεταβολισμού. Τα βακτήρια μεταφέρουν ηλεκτρόνια από ένα δότη ηλεκτρονίων (χαμηλότερο δυναμικό) σε ένα αποδέκτη ηλεκτρονίων (υψηλότερο δυναμικό). Ανάλογα με τον αποδέκτη ηλεκτρονίων διακρίνονται δύο μεταβολικές οδοί, η αναπνοή και η 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 [9, 18].

Τα βακτήρια στα πλαίσια των δυνατοτήτων τους, προσπαθούν να μεγιστοποιήσουν την ενέργεια που θα κερδίσουν, επιλέγοντας το διαθέσιμο αποδέκτη ηλεκτρονίων με το μέγιστο δυναμικό. Ωστόσο, οι διαλυτοί αποδέκτες ηλεκτρονίων ενδέχεται να εξαντληθούν στο μικροβιακό περιβάλλον. Στην περίπτωση αυτή τα βακτήρια μπορούν να επιλέξουν τη μεταβολική οδό της ζύμωσης, ή να χρησιμοποιήσουν μη διαλυτούς αποδέκτες ηλεκτρονίων. Στην τελευταία περίπτωση, οι μικροοργανισμοί μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια έξω από το κύτταρο προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αναγωγή. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως εξωκυτταρική

μεταφορά ηλεκτρονίων (extracellular electron transfer, EET). Ειδικότερα, στις MKK, η άνοδος λειτουργεί ως ο αδιάλυτος αποδέκτης ηλεκτρονίων [19]. Η διεργασία EET μπορεί να διεξαχθεί μέσα από αρκετούς μηχανισμούς οι οποίοι ωστόσο μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: την έμμεση και την άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων [19,20].

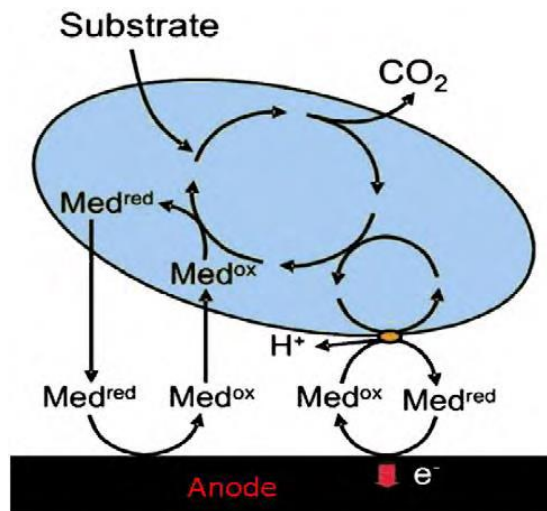
2.3.1 ΕΜΜΕΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Κατά την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων παρεμβάλλεται πάντα ένα οργανικό ή ανόργανο διαλυτό μόριο, γνωστό ως διαμεσολαβητής, το οποίο είτε ανάγεται είτε οξειδώνεται στο κύτταρο και ακολούθως διαχέεται προς τον αδιάλυτο αποδέκτη ή δότη ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Η έμμεση μεταφορά μπορεί να πραγματοποιείται με τη βοήθεια διαλυτών διαμεσολαβητών, οι οποίοι μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια με τα μόριά τους από το ένζυμο οξειδοαναγωγής στο ηλεκτρόδιο [12, 14, 21]. 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 [14, 30] (Σχήμα 2-2, Σχήμα 2-3) [9].



Σχήμα 2-2: Έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων σε ανοδικό θάλαμο ενός βιοηλεκτροχημικού συστήματος με διαμεσολαβητή. Αριστερά φαίνεται ένα συμβατικό κελί καυσίμου και δεξιά ένα BES αποτελούμενο από ξεχωριστές κυψέλες για τη ζύμωση και την ηλεκτρόλυση [7].

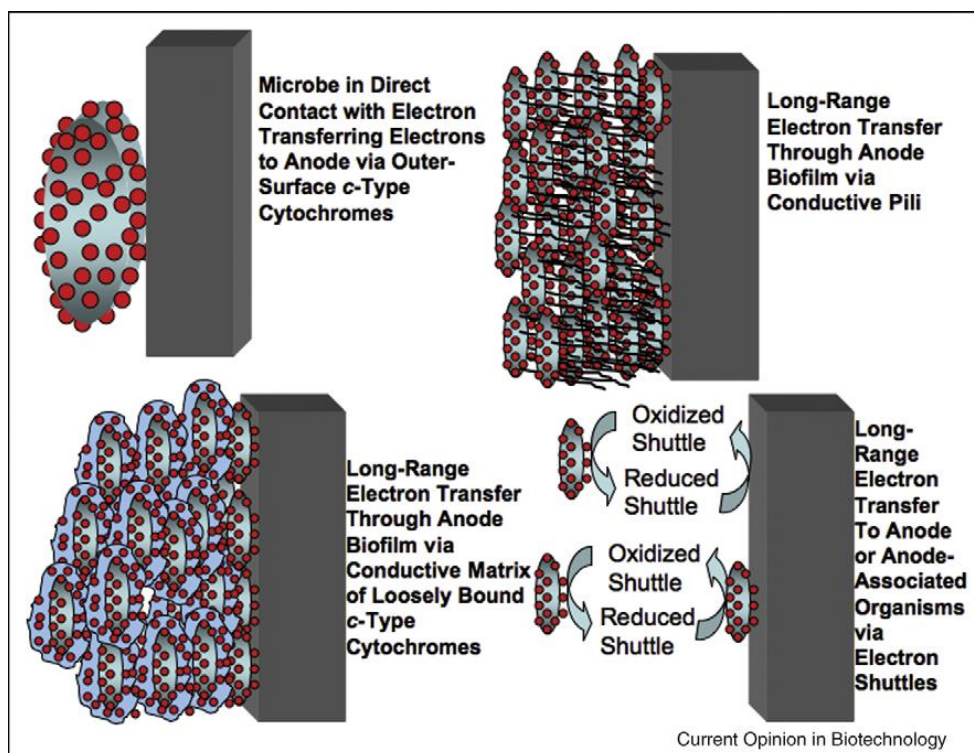
Πιο συγκεκριμένα, ο ρόλος των διαλυτών διαμεσολαβητών φαίνεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2-3: 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 [32].

2.3.2 ΑΜΕΣΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Η άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς στο ηλεκτρόδιο, λαμβάνει χώρα με τη συμμετοχή ενζύμων τα οποία είναι δεσμευμένα στην κυτταρική μεμβράνη (π.χ. κυτοχρώματα) ή μέσω αγώγιμων τριχοειδών διόδων (nanowires) τα οποία μπορεί να δημιουργηθούν από κάποια ανοδόφιλα είδη [33] (Σχήμα 2-3). Η παρουσία των αγώγιμων διόδων δεν αποκλείει τη δυνατότητα των βακτηρίων να μεταφέρουν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του κυττάρου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο χωρίς την παρουσία των αγώγιμων μονοπατιών [1, 9].



Σχήμα 2-4: Προτεινόμενοι μηχανισμοί για τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς την άνοδο των ΜΚΚ [8].

Στο Σχήμα 2-4 φαίνονται οι διάφοροι μηχανισμοί άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων προς το ανοδικό ηλεκτρόδιο των Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου. Οι μέθοδοι αυτοί δεν είναι απαραίτητα αλληλοαποκλειόμενες. Οι κόκκινες τελείες αντιπροσωπεύουν κυτοχρώματα εξωτερικής επιφάνειας, οι μαύρες γραμμές αντιπροσωπεύουν αγώγιμες τριχοειδείς διόδους (nanowires), και τα μπλε σύννεφα αντιπροσωπεύουν τη εξ' αποστάσεως μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω των εξωκυτταρικών μητρών του σχηματισμένου βιοφίλμ [8].

2.4 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΜΚΚ

Προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από τις ΜΚΚ πρέπει η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κυψελίδα να ευνοείται θερμοδυναμικά. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs αποτελεί ένα μέτρο για το μέγιστο έργο που μπορεί να ληφθεί από την αντίδραση και μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης 2.3 [34].

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

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

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

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

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

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

$$Q = n F \quad (\text{εξ. 2.6})$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση και F η σταθερά Faraday ($Q = F \text{ Coulombs} \cdot \text{mol}^{-1}$). Έτσι λοιπόν συνδυάζοντας την εξίσωση 2.5 με την εξίσωση 2.6 προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$E_{HE\Delta} = \frac{-\Delta G_r}{n F} \quad (\text{εξ. 2.7})$$

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

$$E_{HE\Delta}^0 = \frac{-\Delta G_r^0}{n F} \quad (\text{εξ. 2.8})$$

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

$$E_{HE\Delta} = E_{HE\Delta}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi) \quad (\text{εξ. 2.9})$$

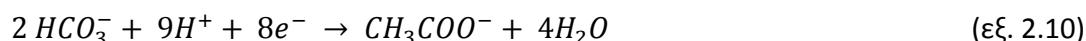
Η εξίσωση Nernst παρέχει ένα ανώτερο όριο στο δυναμικό της κυψελίδας, το οποίο πρακτικά είναι αρκετά μικρότερο του θεωρητικά προβλεπόμενου, εξαιτίας των ηλεκτροχημικών απωλειών [9].

Κανονικά ή πρότυπα δυναμικά

Σύμφωνα με την International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα είτε στο ανοδικό είτε στο καθοδικό ηλεκτρόδιο, εκφράζονται ως αντιδράσεις αναγωγής ιόντων, ενώ ορίζονται ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου (NHE) ή το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE), είναι εκείνο για το οποίο, σε πρότυπες συνθήκες (298.15 K, $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$, $[H^+] = 1 \text{ M}$) τιμή του δυναμικού του είναι ίση με το μηδέν.

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

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



Έτσι λοιπόν, η εξίσωση Nernst έχει ως εξής:

$$E_{αν} = E_{αν}^0 - \frac{RT}{8F} \ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2[\text{H}^+]^9}\right) \quad (\text{εξ. 2.11})$$

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



και εκφράζεται ως:

$$E_{καθ} = E_{καθ}^0 - \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{1}{p\text{O}_2[\text{H}^+]^4}\right) \quad (\text{εξ. 2.13})$$

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

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

Στον πίνακα 2-1 παρουσιάζονται τα πρότυπα δυναμικά (αναγωγής) διαφόρων ημιαντιδράσεων στους 298 K και για υδατικά διαλύματα [9].

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

Ηλεκτροδιακή αντίδραση ανόδου:	$E_{\text{HEΔ}}^0$
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24e^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	0.014
$\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8e^-$	0.187
Ηλεκτροδιακή αντίδραση καθόδου:	
$6\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.361
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.330
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.680

2.5 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΣΤΙΣ ΜΚΚ

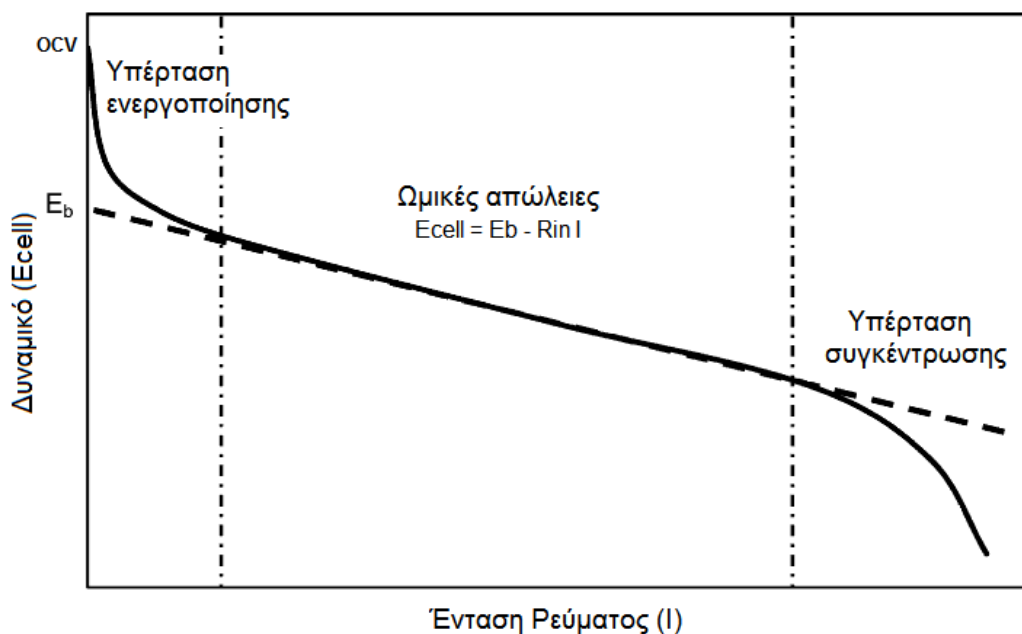
Το ηλεκτροχημικό δυναμικό της κυψελίδας, $E_{\text{HEΔ}}$, είναι μία θεωρητική τιμή η οποία δε λαμβάνει υπόψη τις εσωτερικές απώλειες. Επιπλέον, το δυναμικό ανοιχτού

κυκλώματος (OCP) είναι το δυναμικό της κυψελίδας το οποίο μπορεί να μετρηθεί όταν το κύκλωμα δε διαρρέεται από ρεύμα. Θεωρητικά, η τιμή OCP, θα έπρεπε να είναι ίση με την αντίστοιχη E_{HED} , ωστόσο, πρακτικά είναι αρκετά μικρότερη εξαιτίας των εσωτερικών απωλειών [9].

Η απώλεια ισχύος στις μικροβιακές κυψελίδες καυσίμου εξαρτάται τόσο από βιολογικές όσο και από ηλεκτροχημικές διεργασίες. Οι σημαντικότεροι λόγοι απώλειας ισχύος στις MKK είναι οι εσωτερικές αντιστάσεις της κυψελίδας, οι οποίες στο σύνολό τους αντιστοιχούν στη λεγόμενη υπέρταση της. Η υπέρταση ορίζεται ως η διαφορά της θεωρητικής ηλεκτρεγερτικής δύναμης της κυψελίδας με την πραγματική διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων και είναι αποτέλεσμα της αναπτυσσόμενης υπέρτασης στην άνοδο, στην κάθοδο και της ωμικής υπέρτασης.

- Η υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία επικρατεί σε χαμηλές εντάσεις ρεύματος και οφείλεται στην ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται από τα αντιδρώντα συστατικά προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση οξειδοαναγωγής. Σε αυτήν συνεισφέρουν όλα τα φαινόμενα που περιλαμβάνουν ρόφηση και εκρόφηση αντιδρώντων, μεταφορά ηλεκτρονίων καθώς και τα φυσικά στοιχεία του ηλεκτροδίου.
- Η υπέρταση συγκέντρωσης, η οποία 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.
- Οι ωμικές υπερτάσεις, που επικρατούν σε μεσαίες εντάσεις ρεύματος, 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.

Η κατασκευή της καμπύλης πόλωσης (polarization curve) ενός MKK μπορεί να προσδιορίσει ως ένα βαθμό τη συμμετοχή των τριών διαφορετικών υπερτάσεων στη συνολική λειτουργία του MKK [35]. Η καμπύλη πόλωσης είναι η γραφική παράσταση του δυναμικού του κελιού συναρτήσει της έντασης ή της πυκνότητας ρεύματος (κανονικοποίηση της έντασης ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ή του όγκου του ανοδικού διαλύματος) και σχηματικά έχει τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 2-5.



Σχήμα 2-5: Η καμπύλη πόλωσης ενός MKK υποδεικνύει τις περιοχές υπέρτασης ενεργοποίησης και υπέρτασης συγκέντρωσης καθώς και την περιοχή ωμικών απωλειών

2.6 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ MKK

Η απόδοση της λειτουργίας των MKK επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες που περιλαμβάνουν τα υλικά κατασκευής, την επιφάνεια και την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων, το σχεδιασμό του αντιδραστήρα, το σύστημα ανταλλαγής πρωτονίων, τους τύπους διαμεσολαβητών που ενδεχομένως χρησιμοποιούνται στην άνοδο, το είδος του αποδέκτη ηλεκτρονίων και άλλους παράγοντες οι οποίοι έχουν άμεση επίδραση και στις ηλεκτροχημικές απώλειες των MKK [36]. Εκτός από αυτές τις παραμέτρους, η απόδοση των MKK εξαρτάται και από τις συνθήκες λειτουργίας που επιβάλλονται όπως τη θερμοκρασία λειτουργίας, το pH και την αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών, το οργανικό φορτίο της τροφοδοσίας, τα χαρακτηριστικά της και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής [37, 38].

2.6.1 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

Η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από ένα MKK παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από την κινητική της αντίδρασης αναγωγής στην κάθοδο. Παρά το χαμηλό κόστος, την αφθονία και το υψηλό δυναμικό αναγωγής του, η χρήση του οξυγόνου ως τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων έχει το μειονέκτημα του χαμηλού ρυθμού αναγωγής στην επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων γραφίτη, καθώς και τον περιορισμό της διαλυτότητας του και του ενεργειακού κόστους παροχής του στο διάλυμα. Τα μειονεκτήματα αυτά οδήγησαν στη διερεύνηση εναλλακτικών αποδεκτών ηλεκτρονίων για την εφαρμογή τους στα MKK. Κάποιοι από αυτούς είναι το σιδηροκυανιούχο κάλιο και το διχρωμικό κάλιο. Απαιτείται όμως περαιτέρω διερεύνηση όσον αφορά την

κατάλληλη συγκέντρωση και τη σχέση κόστους – απόδοσης για κάθε ένα από αυτά [16, 37].

2.6.2 ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ

Πολλές βιομηχανίες οδηγούν στην παραγωγή αποβλήτων με αυξημένη αλατότητα και αυτή η αυξημένη συγκέντρωση αλάτων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις βιολογικές διεργασίες. Η μελέτη της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων NaCl στο ανοδικό διάλυμα των MKK μπορεί να οδηγήσει στην εύρεση μια βέλτιστης συγκέντρωσης για την αύξηση της απόδοσής τους, χωρίς να επηρεάζονται αρνητικά τα ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια [39].

2.6.3 pH

Τα περισσότερα MKK λειτουργούν υπό συνθήκες ουδέτερου pH προκειμένου να βελτιστοποιείται η ανάπτυξη των ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων. Η εύρεση της βέλτιστης τιμής pH για την καλύτερη λειτουργία μίας διάταξης MKK και η προσθήκη ρυθμιστικών διαλυμάτων στο ανοδικό και καθοδικό διάλυμα ώστε να διατηρείται σταθερό στην τιμή αυτή, είναι μία λύση που προτείνεται για τη βελτίωση της απόδοσης των MKK [40].

2.6.4 ΤΥΠΟΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Η επιλογή του υποστρώματος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους βιολογικούς παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από ένα MKK. Τα πιθανά υποστρώματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποικίλουν από καθαρά συστατικά έως πολύπλοκα μίγματα οργανικής ύλης όπως τα λύματα [41].

Ορισμένα από τα υποστρώματα που έχουν κατά καιρούς ερευνηθεί για την εφαρμογή τους στα MKK είναι το οξικό οξύ, η γλυκόζη, η αιθανόλη, η λιγνινοκυτταρική βιομάζα, τα απόβλητα ζυθοποιίας, τα απόβλητα επεξεργασίας αμύλου, τα αστικά και άλλα λύματα. Από αυτά, η γλυκόζη είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα και χρησιμοποιείται ευρέως στην παρασκευή συνθετικής τροφοδοσίας, σε μελέτες όπου εξετάζονται πρωτότυπες διατάξεις και νέες συνθήκες λειτουργίας των MKK. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της γλυκόζης είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα από μεγάλη ποικιλία μικροοργανισμών, γεγονός που διευκολύνει τον εμπλουτισμό των MKK με βακτήρια. Ένα μειονέκτημα της γλυκόζης είναι ότι μπορεί να υποστηρίξει την ανάπτυξη μεθανογόνων βακτηρίων που καταναλώνουν υπόστρωμα χωρίς την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, μειώνοντας έτσι την απόδοση των MKK [42].

2.6.5 ΥΔΡΑΥΛΙΚΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΠΑΡΑΜΟΝΗΣ

Ο ρυθμός ροής της τροφοδοσίας και συνακόλουθα ο υδραυλικός χρόνος παραμονής είναι παράγοντες που πρέπει να εξεταστούν πριν από την επιτυχή εφαρμογή των ΜΚΚ στην επεξεργασία αποβλήτων ή σε άλλες εφαρμογές. Σε μελέτες που έχουν διεξαχθεί σχετικά με αυτό το ζήτημα, βρέθηκε ότι η αύξηση του ρυθμού ροής της τροφοδοσίας και άρα η μείωση του χρόνου παραμονής, οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας ισχύος ενώ σε πολύ υψηλούς ρυθμούς ροής, η πυκνότητα ισχύος μειώνεται. Επιπλέον, η μείωση του χρόνου παραμονής έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απομάκρυνσης οργανικού φορτίου από την τροφοδοσία καθώς και τη μείωση της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου [40].

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

2.7 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΚΚ

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

Η βιολογική βελτιστοποίηση συνεπάγεται την επιλογή των κατάλληλων βακτηρίων και της βακτηριακής προσαρμογής στις βελτιστοποιημένες συνθήκες του αντιδραστήρα. Προκείμενου να αυξηθεί η παραγωγή ισχύος, θα ήταν πολύτιμη η εύρεση νέων ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων που θα βελτιώσουν το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων από το βιοφίλμ προς το ανοδικό ηλεκτρόδιο. Επιπλέον, είναι αναγκαία η ανάπτυξη βελτιωμένων διατάξεων με φθηνότερο κόστος και η εύρεση νέων τρόπων αξιοποίησης της παραγόμενης ενέργειας. Τέλος, κατά την ανάπτυξη ενός ΜΚΚ είναι απαραίτητη η μελέτη και επιλογή των κατάλληλων, εξειδικευμένων για τη συγκεκριμένη διάταξη, συνθηκών που θα μεγιστοποιήσουν την απόδοση και άρα την παραγωγή ισχύος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΕΣ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

3.1 ΟΙ ΜΚΚ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗ ΑΝΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Η συμβατική αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων είναι μια διεργασία που οδηγεί στην παραγωγή βιοαερίου υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο, με ταυτόχρονη απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των λυμάτων. Συνήθως, το βιοαέριο χρησιμοποιείται κατά τα δύο τρίτα για τη θέρμανση του χωνευτήρα σε θερμοκρασίες άνω των 30°C, οι οποίες είναι κατάλληλες για τη λειτουργία του, ενώ το ένα τρίτο που απομένει χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρισμού [43].

Τα ΜΚΚ έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν τη χημική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στους χημικούς δεσμούς των συστατικών της βιομάζας απευθείας σε ηλεκτρική, χρησιμοποιώντας βακτήρια ως καταλύτες. 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 [1].

Με τη χρήση των ΜΚΚ για την επεξεργασία αποβλήτων, επειδή η χημική ενέργεια των μορίων του υποστρώματος με την οξείδωση τους, αντί για θερμική, μετατρέπεται άμεσα σε ηλεκτρική, ο κύκλος Carnot με την περιορισμένη θερμική απόδοση παρακάμπτεται και θεωρητικά προκύπτει ότι στις ΜΚΚ 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 [37]. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος κατασκευής, δεν τα καθιστά ανταγωνιστικά της αναερόβιας χώνευσης. Για το λόγο αυτό, προτείνεται η εφαρμογή τους συμπληρωματικά της αναερόβιας χώνευσης και συγκεκριμένα, στην επεξεργασία λυμάτων με χαμηλό οργανικό φορτίο σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου η αναερόβια χώνευση γενικά δεν λειτουργεί ικανοποιητικά [43]. Όσον αφορά την παραγωγή ηλεκτρισμού, η ΜΚΚ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως συσκευή παροχής ενέργειας σε συσκευές με χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις.

3.2 ΟΙ ΜΚΚ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΑΕΡΟΒΙΑ ΧΩΝΕΥΣΗ

Οι βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων, περιλαμβάνουν κάποιο στάδιο αερόβιας επεξεργασίας, στο οποίο χρησιμοποιείται μία από τις τεχνικές ενεργού ιλύος, βιοφίλτρων ή βιοδίσκων. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των τεχνικών αυτών, ιδίως της τεχνικής ενεργού ιλύος, είναι η κατανάλωση ενέργειας για τη διατήρηση αερόβιων συνθηκών, η οποία μπορεί να είναι υπεύθυνη για έως και το 50% του κόστους λειτουργίας της εγκατάστασης [44].

Η πιθανή αντικατάσταση των διατάξεων αερόβιας επεξεργασίας από διατάξεις που βασίζονται στα ΜΚΚ, παρουσιάζει το σημαντικό πλεονέκτημα της παραγωγής ενός χρήσιμου προϊόντος με τη μορφή ηλεκτρικής ενέργειας (ή υδρογόνου). Το παραγόμενο

ρεύμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη μέρους των ενεργειακών αναγκών της εγκατάστασης, ενώ η έλλειψη υποχρεωτικού αερισμού των ΜΚΚ (κάθοδοι παθητικής μεταφοράς οξυγόνου) μπορεί να μειώσει επιπλέον το λειτουργικό κόστος. Ακόμα, το γεγονός ότι τα ΜΚΚ στηρίζονται σε αναερόβιες διεργασίες, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παραγωγή βιομάζας θα είναι μειωμένη, σε σχέση με εκείνη των αερόβιων συστημάτων, όπως οι διεργασίες ενεργού ιλύος. Συνεπώς, η παραγωγή στερεών και τα συνακόλουθα έξοδα για την επεξεργασία τους θα είναι, επίσης, μειωμένα [1].

3.3 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΓΙΑ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ

3.3.1 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΓΙΑ ΜΙΑ ΤΥΠΙΚΗ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ

Η ισχύς που απαιτείται σε διαφορετικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ποικίλλει ευρέως, αλλά αναλόγως τον τύπο της διαδικασίας επεξεργασίας των αποβλήτων, μπορεί να προβλεφθεί προσεγγιστικά. Τα φίλτρα στάλαξης (TF) χρησιμοποιούν 430 kW για κάθε m^3/s , με την ενεργό ιλύ (AS) να απαιτεί 2.4 με 5.9 φορές περισσότερη ενέργεια (1020-2550 kW για κάθε m^3/s). Ένα σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβράνης (MBR) απαιτεί 8520 kW για κάθε m^3/s για επεξεργασία, και έτσι δεν θα μπορούσε να αυτοσυντηρείται από την ενέργεια που περιέχεται στο απόβλητο.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται κάποιοι τρόποι επεξεργασίας αποβλήτων και το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την πραγματοποίησή τους.

Wastewater treatment process	Energy used, kW per m^3/s (kW/mgd)
Oxidation pond	170–430 (7.5–19)
Trickling filter (TF)	430 (19)
Activated sludge (AS)	1020–2550 (45–112)
+ nutrient control	840 (37)
Membrane bioreactor (MBR)	8520 (375)

Πίνακας 3-1: Ενεργειακές απαιτήσεις για διάφορους τρόπους επεξεργασίας αποβλήτων [1].

3.3.2 Η ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΤΟΡΟΝΤΟ

Είναι σημαντικό να εξεταστεί πως η ενέργεια που περιέχεται στα στερεά της εισροής μιας εγκατάστασης, διαχέεται μέσω του συστήματος ώστε να προσδιοριστεί πώς μπορεί να ανακτηθεί ενέργεια από τα λύματα. Στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Τορόντο, το 66% του ενεργειακού περιεχομένου των ακατέργαστων λυμάτων (2616 kW) καταλήγει στις δεξαμενές πρωτογενούς καθίζησης στερεών, αφήνοντας το 34% του ενεργειακού περιεχομένου στην εκροή της πρωτογενούς επεξεργασίας (886 kW). Από την αρχική εισερχόμενη ενέργεια, το 14% καταλήγει στην

δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης, και έτσι το 80% της ενέργειας του ακατέργαστου λύματος έχει διατηρηθεί στην λάσπη των δύο δεξαμενών καθίζησης. Στη συγκεκριμένη εγκατάσταση, το 25% της αρχικής ενέργειας υφίσταται στα επεξεργασμένα στερεά (βιοστερεά). Εκτιμάται ότι το 38% της ενέργειας στο ρεύμα τροφοδοσίας χρησιμοποιείται στην παραγωγή βιοαερίου ως μεθάνιο και ότι με βάση το ενεργειακό περιεχόμενο των στερεών, η διαδικασία παραγωγής βιοαερίου χρησιμοποιεί το 47% της ενέργειας των στερεών.

Stream	Flow	Energy	
	(m ³ /s)	(kJ/d, 10 ⁸)	(%)
Raw wastewater	0.413	2.26	100
Primary effluent	0.409	0.759	34
Primary sludge	0.0036	1.50	66
Secondary sludge	0.0094	0.317	14
Treated solids	0.0515 (kg/s)	0.565	25
Biogas production	0.0397	0.858	38

Πίνακας 3-2: Ροές και ενεργειακό περιεχόμενο ρευμάτων στην εγκατάσταση του Τορόντο [1].

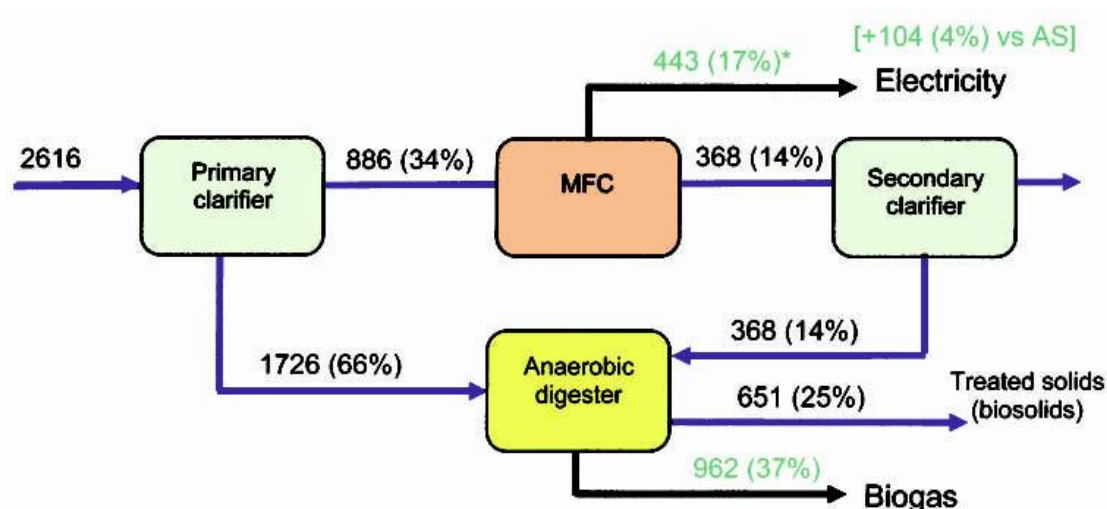
Οι εκτιμήσεις των ενεργειακών απαιτήσεων μιας τυπικής μονάδας επεξεργασίας λυμάτων είναι αρκετά υψηλότερες σε σχέση με αυτές του Τορόντο. Τα απόβλητα εκεί περιείχαν 431 mg-COD/L και 1930 mg-TS/L, και η ισχύς της εισροής ήταν 2616 kW. Έτσι, το ενεργειακό περιεχόμενο του αποβλήτου ήταν 9.3 φορές η απαίτηση σε ενέργεια για την επεξεργασία του (283 kW).

3.3.3 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΤΗΣ ΜΚΚ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ

Τα αποτελέσματα αυτά έχουν σημαντικές επιπτώσεις για το πώς μία ΜΚΚ θα μπορεί να σχεδιαστεί και να λειτουργήσει σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων. Για τη μεγιστοποίηση της ανάκτησης ενέργειας με τη μορφή ηλεκτρισμού, είναι καλύτερο να παραλειφθεί η πρωτογενής καθίζηση και το ακατέργαστο απόβλητο να οδηγείται κατευθείαν σε ένα αντιδραστήρα ΜΚΚ, αν και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε απόφραξη του συστήματος. Αυτή η απευθείας προσθήκη του αποβλήτου χωρίς να έχει προηγηθεί πρωτοβάθμια επεξεργασία απαιτεί η ΜΚΚ να προλαβαίνει να λαμβάνει την ενέργεια από τα στερεά σε ένα λογικό υδραυλικό χρόνο παραμονής, πεδίο που δεν έχει ακόμη ερευνηθεί ως εφικτό. Ο ρυθμός απομάκρυνσης των στερεών στην εγκατάσταση του Τορόντο είναι τυπικός αν και στο ανώτατο όριο των δυνατοτήτων παρόμοιων εγκαταστάσεων. Συνήθως, περίπου το 1/3 του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) απομακρύνεται στην πρωτοβάθμια επεξεργασία, μαζί με το 60-65% των ολικών στερεών, και άρα τα 2/3 ή το 66% της ενέργειας (ολικών στερεών) δεν οδηγείται στην ΜΚΚ και παραμένει στο ρεύμα της πρωτοβάθμιας καθίζησης. Ακόμα όμως και με την ενέργεια που απομένει των 886 kW, εξακολουθεί να υπάρχει επαρκής ενέργεια για να καταστήσει την ΜΚΚ αυτοσυντηρούμενη. Ένας εφικτός στόχος για την ανάπτυξη των ΜΚΚ είναι η ανάκτηση του μισού ενεργειακού περιεχομένου των λυμάτων σε μια εισροή με ενέργεια παρόμοια με την εγκατάσταση του Τορόντο. Εκτιμάται ότι 179 kW

θα απαιτούνται για τη λειτουργία μιας MKK η οποία θα έχει τη δυνατότητα να ανακτήσει 443 kW.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, η MKK λαμβάνει το 17% της ενέργειας σαν ηλεκτρική ενέργεια καθώς ο αναερόβιος χωνευτήρας λαμβάνει το 37% της ενέργειας σαν μεθάνιο, ή συνολικά ανακτάται το 54% της ενέργειας. Μια τυπική εγκατάσταση που χρησιμοποιεί διεργασία ενεργού ιλύος, απαιτεί 680 kW έναντι των 179 kW που απαιτεί μια MKK για να λειτουργήσει. Συνεπώς, μια εγκατάσταση με χρήση MKK έχει τη δυνατότητα παραγωγής 1518 kW και κατανάλωσης μόνο 179 kW, άρα μια κοινή εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων θα μπορούσε να είναι καθαρός εξαγωγέας ενέργειας (ηλεκτρισμού και ενέργειας από βιοαέριο) αντί ενός καταναλωτή ενέργειας.



Σχήμα 3-1: Διανομή της ενέργειας με βάση τα ενεργειακά ισοζύγια στο εργοστάσιο του Τορόντο, εκτός από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τη MKK η οποία εκτιμάται σε ανάκτηση ενέργειας 50%.

Ωστόσο, αυτοί οι υπολογισμοί της ενεργειακής παραγωγής δεν λαμβάνουν υπόψη τις σχετικά χαμηλές αποδόσεις μετατροπής για την τελική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ένα άλλο πλεονέκτημα των MKK έναντι μιας διαδικασίας αερόβιας επεξεργασίας είναι η μειωμένη παραγωγή στερεών από τον βιοαντιδραστήρα, υπάρχει όμως το μειονέκτημα της αργής αφαίρεσης θρεπτικών ουσιών [1].

3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ MKK

Έχουν προταθεί και κατασκευαστεί μια πληθώρα από MKK στις οποίες μελετώνται τόσο αστικά όσο και βιομηχανικά απόβλητα. Η εισαγωγή της τεχνολογίας των MKK στις μονάδες επεξεργασίας αστικού λύματος μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ως αυτόνομη μονάδα είτε ενσωματώνοντας την στις ήδη υπάρχουσες διατάξεις των βιολογικών καθαρισμών. Γενικά, προτείνεται η χρήση των MKK τροφοδοτούμενων με την απορροή αναερόβιων χωνευτήρων, στοχεύοντας στην περαιτέρω μείωση του οργανικού φορτίου με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Εναλλακτικά, η εισαγωγή των MKK σε ήδη υπάρχουσες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων για την

βελτίωση των αερόβιων διαδικασιών, αν και πολλά υποσχόμενη, παρουσιάζει και πάλι προβλήματα όσον αφορά την παραγόμενη ισχύ αλλά και λόγω της συσσώρευσης μη ηλεκτροπαραγωγών μικροοργανισμών στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων.

Ωστόσο, οι παραπάνω χρήσεις δεν αποτελούν απαραίτητα τις μοναδικές εφαρμογές της. Το σύστημα των ΜΚΚ με κατάλληλες τροποποιήσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου, ως βιοαισθητήρες, για την βιοαποκατάσταση των εδαφών αλλά και για την παραγωγή ενέργειας, για την απονιτροποίηση λυμάτων, ακόμα και για την παραγωγή ενέργειας στο θαλάσσιο υπέδαφος.

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 - ΜΚΗ) [1]. Επιπρόσθετα, αναμένεται η απόδοση του κελιού να βελτιωθεί, καθώς κατά την παραγωγή υδρογόνου, το οξυγόνο δεν είναι απαραίτητο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων και άρα δεν αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα εφόσον δεν υπάρχει διάχυση οξυγόνου προς τον ανοδικό θάλαμο. Τέλος, ένα άλλο πλεονέκτημα των Μικροβιακών Ηλεκτρολυτικών Κελιών είναι ότι το παραγόμενο υδρογόνο μπορεί να συλλεχθεί και να αποθηκευτεί για μελλοντική χρήση, σε αντίθεση με μια τυπική ΜΚΚ που χαρακτηρίζεται και από χαμηλή παραγωγή ισχύος [37].

Μια ΜΚΚ μπορεί, με κατάλληλες τροποποιήσεις, να χρησιμοποιηθεί για την απονιτροποίηση των λυμάτων. Η εισαγωγή της τεχνολογίας ΜΚΚ στην τρίτοβάθμια επεξεργασία των βιολογικών καθαρισμών αποτελεί μία 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 αναγκαστική 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. Συγκεκριμένα, η απονιτροποίηση του καθοδικού διαλύματος, το οποίο περιέχει άζωτο, επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης κάποιου τελικού αποδέκτη ηλεκτρονίων διαφορετικού του οξυγόνου, όπως τα οξείδια του αζώτου, έτσι ώστε το άζωτο να ανάγεται σε αέριο άζωτο [9, 45].

Η συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου ενός ΜΚΚ και του οργανικού φορτίου ενός λυμάτων που χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία, δίνει στα ΜΚΚ τη δυνατότητα να εφαρμοστούν ως αισθητήρες σε αναλύσεις ρύπανσης μέσω της μέτρησης του βιολογικά απαιτούμενου οξυγόνου (biological oxygen demand – BOD). Ένα μεγάλο μειονέκτημα στη συγκεκριμένη εφαρμογή είναι ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται από μια ΜΚΚ ώστε να καταναλωθεί όλο το διαθέσιμο υπόστρωμα σε

περιπτώσεις υψηλών συγκεντρώσεων BOD. Αντιθέτως, σε περιπτώσεις λυμάτων με χαμηλή οργανική φόρτιση, μπορεί να εφαρμοστεί γραμμική σχέση μεταξύ της τάσης του παραγόμενου ρεύματος και της συγκέντρωσης BOD αντί της απόδοσης ηλεκτρικού φορτίου. Έτσι, ο βιοαισθητήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό, σε πραγματικό χρόνο, του BOD επιφανειακών υδάτων, απορροών διαφόρων διεργασιών ή αραιωμένων δειγμάτων από λύματα υψηλών συγκεντρώσεων [37].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

4.1 ΕΥΡΕΣΗ ΥΛΙΚΩΝ ΧΑΜΗΛΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΑΙ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

Η κύρια πρόκληση στην κατασκευή μιας MKK είναι, αρχικά, η αναγνώριση των υλικών και ο κατάλληλος σχεδιασμός που θα αποδώσουν τη μέγιστη παραγωγή ισχύος και του CE (Coulombic efficiency), έπειτα όμως η επόμενη πρόκληση είναι να ελαχιστοποιήσει το κόστος λειτουργίας και να σχεδιαστούν συστήματα με την προοπτική χρήσης σε μεγαλύτερη κλίμακα. Είναι γνωστό, για παράδειγμα, ότι η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να αυξηθεί επιλέγοντας συστήματα καθόδου με αποδέκτες ηλεκτρονίων υψηλής ισχύος, όπως σιδηροκυανίδιο ή υπερμαγγανικό, αλλά η χρήση αυτών των υλικών δεν είναι βιώσιμη ούτε αποδοτική. Η γνώση των παραπάνω είναι βοηθητική ως ένα βαθμό, στον οποίο μπορούμε να μάθουμε πώς να σχεδιάσουμε καλύτερα μια MKK ή πώς να χειριστούμε την μικροβιακή κοινότητα. Τελικά για πρακτικές εφαρμογές χρησιμοποιείται οξυγόνο ως αποδέκτης ηλεκτρονίων και καλούμαστε να προσδιορίσουμε υλικά με τα οποία το σύστημα θα είναι πραγματικά βιώσιμο και εν δυνάμει επεκτάσιμο. Ενώ η χρήση φιαλών και ηλεκτροδίων carbon paper έχουν βοηθήσει στην κατανόηση παραγόντων όπως η εσωτερική αντίσταση και τα αποτελέσματα διαφορετικών μικροβίων και υποστρωμάτων, η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας επικεντρώνεται στις δοκιμές υλικών πιο ανθεκτικών και πιο πρακτικών για την κατασκευή μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρων.

Τα τρία κύρια μέρη μιας MKK είναι η άνοδος, η κάθοδος και η διαχωριστική μεμβράνη. Ομολογουμένως, η άνοδος έχει φτάσει στο υψηλότερο επίπεδο ανάπτυξης με τη χρήση των ηλεκτροδίων ινών γραφίτη (graphite fiber brush electrodes). Η χρήση μεμβρανών για τον διαχωρισμό της ανόδου από την κάθοδο είναι μια μεγάλη πρόκληση για τις MKK λόγω του υψηλού τους κόστους και της ιδιότητας τους να αυξάνουν την εσωτερική αντίσταση. Η κρίσιμη ιδιότητα της καθόδου, στην οποία διαφέρει από την άνοδο, είναι η ανάγκη για την ύπαρξη κάποιου καταλύτη. Η αντικατάσταση των πολύτιμων μετάλλων που χρησιμοποιούνται, με κάποιο φθινό αλλά εξίσου αποτελεσματικό υλικό είναι μια από τις κύριες δυνατότητες ανάπτυξης της καθόδου.

4.2 ΥΛΙΚΑ ΤΗΣ ΑΝΟΔΟΥ

Οι απαιτήσεις ενός ανοδικού υλικού είναι: υψηλή αγωγιμότητα, μη διαβρωτικό, υψηλή ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά όγκο), μεγάλο πορώδες, φθινό και εύκολα προσαρμόσιμο σε μεγάλη κλίμακα. Από αυτές τις ιδιότητες, η πιο σημαντική είναι η απαίτηση αγωγιμότητας στο υλικό. Αυτή μπορεί να μετρηθεί με μια απλή διάταξη με ένα βολτόμετρο το οποίο μετράει την αντίσταση του υλικού σε μια απόσταση. Τα ηλεκτρόνια που παράγονται από τα βακτήρια ρέουν από το σημείο παραγωγής τους, μέσω της επιφάνειας του υλικού, στο σημείο συλλογής τους (επαφή ηλεκτροδίου –

σύρματος), και μόνο μερικά ohms εσωτερικής αντίστασης έχουν την δυνατότητα να μειώσουν σημαντικά την ισχύ. Έτσι, απαιτείται η χρήση υλικών με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά θα πρέπει επίσης να είναι μη διαβρώσιμα, ιδιότητα η οποία εξαιρεί τα μέταλλα. Επιπλέον, τα βακτήρια θα πρέπει να ακουμπούν στο υλικό και να επιτυγχάνουν καλές ηλεκτρικές συνδέσεις. Ως εκ τούτου, κάποια υλικά, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, ενώ πληρούν πολλές απαιτήσεις για ένα υλικό ανόδου, αποτυγχάνουν να επιτύχουν καλή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Άρα, ακόμη και καλά αγωγίμα υλικά μπορεί να μην είναι κατάλληλα.

Η χρήση ηλεκτροδίων άνθρακα που βασίζεται σε διάφορες μορφές, οι πιο διαδεδομένες των οποίων είναι τα carbon paper και carbon cloth, για την άνοδο είναι συχνό φαινόμενο. Τα υλικά αυτά έχουν υψηλή αγωγιμότητα και φαίνονται να είναι κατάλληλα για βακτηριακή ανάπτυξη. Το υλικό carbon paper είναι άκαμπτο και σχετικά εύθραυστο, αλλά μπορεί εύκολα να συνδεθεί με σύρμα. Το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να σφραγίζεται με το σύρμα, με τη χρήση εποξικής κόλλας, με όλες τις εκτεθειμένες επιφάνειες του σύρματος καλυμμένες επίσης με κόλλα. Σύρμα χαλκού μπορεί να χρησιμοποιηθεί αλλά διαβρώνεται με την πάροδο του χρόνου, απελευθερώνοντας χαλκό στο διάλυμα της ανόδου (το οποίο μπορεί να είναι τοξικό για τα βακτήρια), ή προκαλεί την αποκόλληση του ηλεκτροδίου από το σύρμα. Σύρματα από ανοξείδωτο χάλυβα ή τιτάνιο λειτουργούν καλύτερα στις MKK. Το υλικό carbon paper είναι συνήθως διαθέσιμο σε απλές και αδιάβροχες μορφές, ενώ το υλικό carbon cloth είναι πιο περίπλοκο και φαίνεται να έχει μεγαλύτερο πορώδες [1].

4.3 MEMBRANES ΚΑΙ Η ΧΗΜΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΕΣΩ ΑΥΤΩΝ

Στα κελιά καυσίμου υδρογόνου (hydrogen fuel cell – HFC), η μεμβράνη είναι ένα βασικό συστατικό του συστήματος καθώς διαχωρίζει τα δύο αέρια (υδρογόνο και οξυγόνο) και παρέχει μια μέθοδο για να άγονται τα πρωτόνια μεταξύ των δύο αερίων. Για τον λόγο αυτόν, η μεμβράνη αναφέρεται ως μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (proton exchange membrane – PEM). Αντιθέτων, σε μια MKK το νερό άγει τα πρωτόνια και άρα η μεμβράνη δεν είναι απαραίτητη ως συστατικό του συστήματος. Οι Liu και Logan (2004) έδειξαν ότι μια MKK χωρίς μεμβράνη παρήγαγε περισσότερη ενέργεια σε σχέση με μια πανομοιότυπη MKK με μεμβράνη, συμπεραίνοντας ότι η μεμβράνη μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς την παραγωγή ενέργειας.

Οι μεμβράνες (κυρίως Nafion) χρησιμοποιούνται πρωτίστως σε MKK διπλού θαλάμου, ως μέθοδος διαχωρισμού των υγρών της καθόδου με της ανόδου. Επιπλέον, αυτές οι μεμβράνες πρέπει να είναι διαπερατές ώστε τα πρωτόνια που παράγονται στην άνοδο να μεταναστεύουν στην κάθοδο. Ένα κομμάτι χαρτιού μεταξύ των δύο θαλάμων δεν θα επέτρεπε την ανταλλαγή πρωτονίων. Οι μεμβράνες επίσης χρησιμεύουν σαν φράγμα στην μεταφορά άλλων ειδών στον θάλαμο, όπως για τη μείωση της ανεπιθύμητης ροής υποστρώματος από την άνοδο προς την κάθοδο (fuel

crossover) και του οξυγόνου από την κάθοδο προς την άνοδο, βελτιώνοντας την παραγωγή ισχύος και το Coulombic efficiency [49].

Τα μειονεκτήματα της χρήσης μεμβράνης σε μια MKK είναι το υψηλό τους κόστος και το γεγονός ότι μειώνουν την απόδοση του συστήματος. Οι μεμβράνες Nafion κοστίζουν ως και \$1400/m². Αυτά τα υψηλά κόστη κάνουν την χρήση τέτοιων μεμβρανών απαγορευτική σε εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας, όπως για επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η αρνητική επίδραση της μεμβράνης στην απόδοση είναι συνήθως αποτέλεσμα της αύξησης της εσωτερικής αντίστασης. Αν η αγωγιμότητα του διαλύματος ή η αποτελεσματικότητα στη διάχυση των πρωτονίων ή άλλων χημικών ειδών μειωθεί από την παρουσία της μεμβράνης, τότε και η εσωτερική αντίσταση του συστήματος θα αυξηθεί και ως αποτέλεσμα, η παραγωγή ισχύος θα μειωθεί.

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μεμβράνη ανταλλαγής κατιόντων (CEM) είναι η Nafion 117. Αναφορικά, η εσωτερική αντίσταση μιας τυπικής μεμβράνης CEM (Nafion) υπολογίζεται στα $1272 \pm 24 \Omega$ και η μέγιστη μείωση ισχύος στα $38 \pm 1 \text{ mW/m}^2$. Ο κωδικός 117 χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει το πάχος της μεμβράνης (0.019 cm) από άλλες μεμβράνες Nafion. Η συγκεκριμένη μεμβράνη αρχικά αναπτύχθηκε για χρήση σε κελί καυσίμου υδρογόνου (HFC) και έτσι, βελτιστοποιήθηκε για να δημιουργεί ένα σταθερό και αγωγίμο περιβάλλον για υψηλές συγκεντρώσεις πρωτονίων (χαμηλό pH) υπό συνθήκες όπου η περιεκτικότητα σε νερό ελέγχεται προσεκτικά. Ωστόσο, αυτό το υλικό γίνεται πλήρως κορεσμένο με νερό από την MKK, παράγοντας ένα pH αντιπροσωπευτικό των ιδιοτήτων του συστήματος (πιθανώς ουδέτερο). Έτσι, δεν λειτουργεί σύμφωνα με τις προδιαγραφές της σε μια MKK εφόσον επηρεάζεται από το περιβάλλον. Οι Nafion επίσης αναφέρονται ως PEM, με βάση ότι έχουν σχεδιαστεί για να μεταφέρουν πρωτόνια (H^+), αλλά σε μια MKK άγει κατά προτίμηση άλλα θετικώς φορτισμένα είδη (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+}) που είναι παρόντα συνήθως σε συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες σε σχέση με τα πρωτόνια στο διάλυμα. Η ανταγωνιστική μεταφορά κατιόντων εκτός από πρωτόνια επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της MKK. Όταν το υπόστρωμα αποικοδομείται, παράγονται πρωτόνια στην άνοδο και καταναλώνονται στην κάθοδο. Αν τα πρωτόνια αυτά δεν μπορούν να μεταναστεύσουν σε επαρκή ρυθμό από την άνοδο προς την κάθοδο, το pH αναμένεται να μειωθεί στην άνοδο και να αυξηθεί στην κάθοδο ενώ η ισορροπία φορτίου θα διατηρείται από την μετανάστευση των κατιόντων. Η μείωση του pH στην άνοδο επηρεάζει την βακτηριακή αναπνοή και άρα την παραγωγή ρεύματος. Στην κάθοδο, το pH μπορεί να αυξηθεί ραγδαία, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε μεταφορά μάζας περιορισμένων πρωτονίων στον καταλύτη. Ένα καλά ρυθμισμένο διάλυμα μπορεί να αντισταθμίσει αυτές τις μεταβολές του pH σε μια MKK δύο θαλάμων, αλλά δεν είναι σαφές σε ποιο βαθμό οι τοπικές μεταβολές του pH στο βιοφίλμ μπορούν να επηρεάσουν την παραγωγή ενέργειας [1].

4.4 ΥΛΙΚΑ ΤΗΣ ΚΑΘΟΔΟΥ

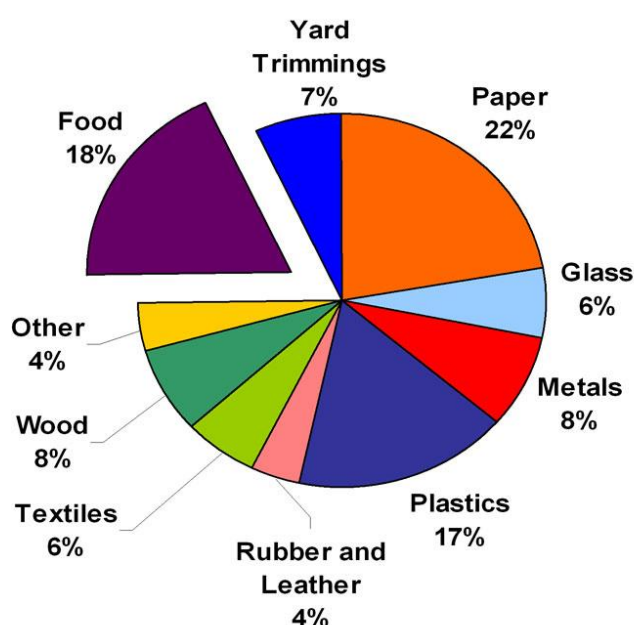
Ο σχεδιασμός της καθόδου είναι η μεγαλύτερη πρόκληση ώστε να γίνουν οι ΜΚΚ μια χρήσιμη και επεκτάσιμη τεχνολογία. Η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο είναι δύσκολο να αναλυθεί καθώς τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια και το οξυγόνο πρέπει όλα να συναντηθούν στον καταλύτη σε μια τριφασική αντίδραση (στερεός καταλύτης, αέρας και νερό). Ο καταλύτης πρέπει να βρίσκεται σε μια αγώγιμη επιφάνεια, αλλά πρέπει να είναι εκτεθειμένος και σε νερό και σε αέρα ώστε τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια σε αυτές τις διαφορετικές φάσεις να φτάσουν στο ίδιο σημείο. Το οξυγόνο μπορεί να διαχυθεί μέσα στο νερό, αλλά η διαλυτότητα του στο νερό είναι μόνο 4.6×10^{-6} στους 25°C σε σχέση με το 0.21 που είναι η διαλυτότητα του στον αέρα. Η διαλυτότητα των πρωτονίων στις μεμβράνες όπως οι Nafion μπορεί να συμβάλλει στην μείωση του pH, αλλά η συγκέντρωση των πρωτονίων στο νερό περιορίζεται από περιοχές pH ανεκτές από τα βακτήρια που είναι σχετικά ουδέτερα (έχουν τα ίδια pH από 6.5 ως 7.5). Χαμηλότερες τιμές pH μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον καθοδικό θάλαμο, αλλά αυτό μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα απώλειες τάσεων κατά μήκος της μεμβράνης. Τα ίδια υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των ηλεκτροδίων στην άνοδο, χρησιμοποιούνται και στην κάθοδο, με πιο διαδεδομένα τα carbon paper και carbon cloth [1].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΤΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

5.1 ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Τα απορρίμματα τροφίμων (food waste) είναι η δεύτερη μεγαλύτερη κατηγορία των αστικών στερεών αποβλήτων (ΑΣΑ) που αποστέλλονται σε χώρους υγειονομικής ταφής, και αντιπροσωπεύουν περίπου το 18% των αποβλήτων. Αυτά τα απόβλητα είναι πάνω από 30 εκατομμύρια τόνοι τροφίμων που οδηγούνται στις χωματερές κάθε χρόνο.

Municipal Solid Waste Sent to Landfill, 2007



Σχήμα 5-1: Ποσοστά διαφόρων τύπων απορριμάτων που οδηγήθηκαν σε υγειονομική ταφή το 2007 [61].

Μεγάλες ποσότητες παραγόμενου φαγητού σπαταλώνται κατά την αλυσίδα διανομής τους, καθώς και από καταναλωτές. Τα απόβλητα τροφίμων αποτελούν σημαντικό πρόβλημα για αρκετούς λόγους. Το φαγητό απαιτεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας και άλλων πόρων κατά την παραγωγή και διανομή του. Αυτή η σπατάλη αντιπροσωπεύει την σπατάλη των περιορισμένων πόρων του πλανήτη και οδηγεί σε ανεπιθύμητες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η διαχείριση των αποβλήτων τροφίμων, καθώς και των συσκευασιών τους, έχει αντίκτυπο στο περιβάλλον, που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Τα απορρίμματα τροφίμων έχουν επίσης μια σημαντική ηθική διάσταση δεδομένου ότι ένα μεγάλο μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού λιμοκτονεί.

Τα απορρίμματα τροφίμων κατά το στάδιο της παραγωγής στις βιομηχανίες και της κατανάλωσης από τους καταναλωτές, έχουν σημαντικότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον σε σχέση με το στάδιο της διανομής, και άρα είναι ακόμη πιο επιτακτική η ανάγκη μείωσης των απορριμμάτων. Μελέτες έχουν δείξει ότι η ποσότητα αποβλήτων τροφίμων προερχόμενα από καταναλωτές και βιομηχανίες στην Ευρώπη και την Αμερική κυμαίνονται ανάμεσα στο 15% με 30% του συνολικά αγοραζομένου φαγητού [61].

Προκειμένου να είναι επιτυχείς οι προσπάθειες μείωσης του όγκου των αποβλήτων τροφίμων, θα πρέπει να προέρχονται από τις πρωτοβουλίες όλων των καταναλωτών για μείωση των παραγόμενων αποβλήτων στα σπίτια τους. Πολλά από τα απόβλητα που προέρχονται από ανεπτυγμένες χώρες έχει αποδοθεί σε έλλειψη ενημέρωσης των πολιτών και κακή καταναλωτική συμπεριφορά, με τους καταναλωτές να έχουν την μεγαλύτερη συμβολή στη συσσώρευση αποβλήτων, σε σχέση με το στάδιο παραγωγής, διανομής λιανικής πώλησης και τις εταιρίες catering.

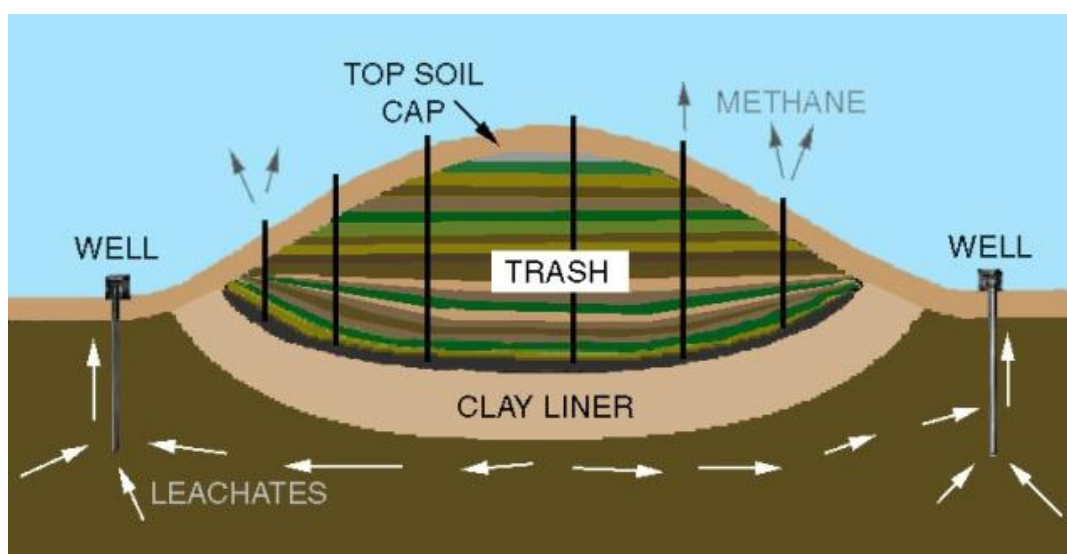
Υπάρχουν πολλές σοβαρές αρνητικές επιπτώσεις των οικιακών απορριμμάτων τροφίμων. Αρχικά, έχει κοινωνικές επιπτώσεις καθώς συμβάλλει στην αύξηση των τιμών τροφίμων παγκοσμίως, κάνοντας το φαγητό δυσκολότερα προσβάσιμο σε πολλές οικογένειες, καθώς και την αύξηση του αριθμού των υποσιτιζόμενων ανθρώπων τόσο στις ανεπτυγμένες όσο και στις αναπτυσσόμενες χώρες. Επιπλέον, υπάρχουν και οικονομικές επιπτώσεις όταν τα τρόφιμα που αγοράζονται δεν καταναλώνονται. Τέλος, η παραγωγή και διανομή τροφίμων έχει περιβαλλοντικές επιπτώσεις, δηλαδή τα απόβλητα τροφίμων συμβάλλουν στη ζήτηση για γεωργική γη, τη ήδη αυξημένη πίεση στη συρρίκνωση των δασών του κόσμου και την σπατάλη του νερού για την παραγωγή και επεξεργασία τους [62].

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

5.2 ΤΡΟΠΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Έχουν αναπτυχθεί πολλοί διαφορετικοί τρόποι επεξεργασίας των αποβλήτων τροφίμων, με βάση τις παραγόμενες ποσότητες κάθε περιοχής, την σύσταση τους, τις υποδομές επεξεργασίας και το βαθμό τεχνογνωσίας, καθώς και τους σκοπούς για την αξιοποίηση του εκάστοτε παραπροϊόντος. Παρακάτω γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των κύριων και πιο διαδεδομένων τρόπων διαχείρισης των αποβλήτων τροφίμων και αναφέρονται κάποια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Σήμερα, λιγότερο από το 3% των αποβλήτων τροφίμων οδηγούνται σε χώρους υγειονομικής ταφής, με σκοπό να κομποστοποιηθούν για την παραγωγή λιπάσματος. Η διοχέτευση των απορριμμάτων τροφίμων από τους χώρους υγειονομικής ταφής δεν εξοικονομεί μόνο χώρο, αλλά επίσης βοηθά στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Σε χώρους υγειονομικής ταφής, οργανικά υλικά, όπως υπολείμματα τροφών και απόβλητα κήπων, διασπώνται από τα βακτήρια και παράγουν μεθάνιο. Το μεθάνιο, ένα ισχυρό αέριο θερμοκηπίου, φαίνεται να έχει ένα δυναμικό θέρμανσης 21 φορές μεγαλύτερο εκείνου του διοξειδίου του άνθρακα. Για την καταπολέμηση της παγκόσμιας αλλαγής του κλίματος, πρέπει να μειθούν οι εκπομπές μεθανίου στην ατμόσφαιρα [46]. Η διάθεση των αποβλήτων τροφίμων σε χώρους υγειονομικής ταφής είναι όμως ένας μη βιώσιμος τρόπος διαχείρισης των αποβλήτων, καθώς τα απόβλητα τροφίμων εξακολουθούν να αποτελούν μία πολύτιμη πηγή θρεπτικών ουσιών και ενέργειας [52]. Με την τοποθέτηση των αποβλήτων τροφίμων σε χώρους υγειονομικής ταφής, χάνονται πολύτιμοι πόροι. Αν επεξεργαστούν κατάλληλα, τα υπολείμματα τροφών μπορούν να δημιουργήσουν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, να ενισχύσουν το έδαφος ως λίπασμα ή και να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφή. Τέλος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5-2, ένα ακόμη σημαντικό πρόβλημα της υγειονομικής ταφής είναι η διοχέτευση των στραγγισμάτων των αποβλήτων στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες, με αποτέλεσμα την μόλυνση τους.



Σχήμα 5-2: Μόλυνση του υπεδάφους από τα στραγγίσματα των απορριμμάτων

Η κομποστοποίηση των αποβλήτων τροφίμων παράγει ένα φυσικό λίπασμα, το οποίο μπορεί να δημιουργήσει πιο υγιές έδαφος και να μειώσει την ανάγκη για συνθετικά λιπάσματα, παρά ταύτα ούτε η κομποστοποίηση θεωρείται ο βέλτιστος τρόπος διαχείρισης απορριμμάτων και η χρήση της συνεχώς μειώνεται.

Τα απόβλητα τροφίμων συμβατικά καίγονται με άλλα καύσιμα εγχώρια απόβλητα για την παραγωγή ενέργειας. Η παραγωγή διοξινών είναι ένας από τους κύριους κινδύνους που συνδέονται με αυτή τη διαδικασία, εξαιτίας της αντίδρασης

μεταξύ αποβλήτων τροφίμων με υψηλή υγρασία και αποβλήτων χαμηλής υγρασίας, με απόβλητα υψηλής περιεκτικότητας σε ενέργεια. Επιπλέον, η διαδικασία της καύσης των αποβλήτων τροφίμων προκαλεί ρύπανση, καθώς και απώλεια των συνιστωσών της προστιθεμένης αξίας του προϊόντος, γεγονός που μεγιστοποιεί την ανάγκη για την κατάλληλη επεξεργασία τους.

Μέσω της αναερόβιας χώνευσης, τα βακτήρια μπορούν να τραφούν από τα απόβλητα τροφίμων για την παραγωγή μεθανίου, μια πολύτιμη πηγή ενέργειας, αν αξιοποιηθεί [46]. Η αναερόβια χώνευση είναι μια δοκιμασμένη τεχνολογία για διαχείριση οργανικών αποβλήτων και είναι σε θέση να ανακτήσει την ενσωματωμένη ενέργεια στα οργανικά απόβλητα (π.χ. απόβλητα τροφίμων) ως ανανεώσιμο βιοαέριο (μεθάνιο). Για να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή βιοαερίου, τα στάδια της υδρόλυσης και της ζύμωσης συνήθως διαχωρίζονται από το τελικό στάδιο μεθανογένεσης, χρησιμοποιώντας έναν αναερόβιο χωνευτήρα δύο βαθμίδων. Ωστόσο, η συνολική διαδικασία συχνά περιορίζεται από την επιβλαβή όξινη κατάσταση ($\text{pH} < 5$) που παράγεται από τη συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων (VFAs) [52].

Τα απόβλητα τροφίμων είναι η μεγαλύτερη συνιστώσα των αστικών στερεών αποβλήτων σε πολλές αστικές κοινωνίες (30-55% κατά βάρος), και με βάση τις προαναφερθέντες μεθόδους, η αναερόβια χώνευση θεωρείται ως η πιο ωφέλιμη για το περιβάλλον επιλογή για την επεξεργασία τους [47]. Οι άλλες συμβατικές μέθοδοι για την διάθεση των αστικών στερεών αποβλήτων ή των απορριμάτων τροφών, όπως η υγειονομική ταφή, η μετατροπή σε λίπασμα και η αποτέφρωση, έχουν γίνει λιγότερο επιθυμητές λόγω κάποιων περιορισμών δραστηριοτήτων ή λόγω διαφόρων προβλημάτων που προκαλούνται, όπως δυσάρεστες μυρωδιές και στραγγίσματα που ρυπαίνουν [48].

Τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα (BESs), όντας μια από τις πρόσφατες ελπιδοφόρες τεχνολογίες που αναπτύσσονται λόγω των πολύπλευρων εφαρμογών τους, όπως η παραγωγή βιοενέργειας, η επεξεργασία λυμάτων και η σύνθεση χημικών προϊόντων αξίας, έχουν έρθει στο προσκήνιο και για την επεξεργασία των αποβλήτων τροφίμων. Ένα ευρύ φάσμα λυμάτων, που κυμαίνονται από τα δημοτικά ή οικιακά απορρίμματα μέχρι και τα απόβλητα βιομηχανικής προέλευσης έχουν μελετηθεί σε συστήματα MFC για το δυναμικό τους που αναπτύσσουν και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [54].

Τα μικροβιακά κελιά καυσίμων (MFC), ως μια πολλά υποσχόμενη συσκευή αναερόβιας επεξεργασίας αποβλήτων, η οποία χρησιμοποιεί ως καταλύτη βακτήρια, έχει αναπτυχθεί για την αποτελεσματική παραγωγή βιοηλεκτρισμού από διάφορα οργανικά απόβλητα [48]. Τόσο τα μικροβιακά κελιά καυσίμου διπλού θαλάμου, όσο και αυτά μόνου θαλάμου είναι διαθέσιμα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από διαφορετικά είδη οργανικών ουσιών. Τα υγρά απόβλητα τροφίμων θεωρούνται ως το ιδανικό υπόστρωμα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω του πλούσιου οργανικού περιεχομένου τους, των βιοδιασπώμενων τασιενεργών στοιχείων τους και

της άφθονης διαθεσιμότητας τους. Μια ευρεία ποικιλία αποβλήτων τροφίμων έχει ερευνηθεί μέχρι σήμερα, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τη χρήση MFC, συμπεριλαμβανομένων των ροών αποβλήτων από ζυθοποιεία, οινοποιεία, γαλακτοκομικά, των κυλικείων, λύματα από άμυλο, ορός γάλακτος, λαχανικά, κρέας, ψάρι, και άλλες βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων.

Η αποδοτικότητα της ισχύος εξόδου και ο βαθμός επεξεργασίας του αποβλήτου εξαρτώνται από τη φύση και τη σύνθεση των λυμάτων, καθώς και το οργανικό φορτίο. Όσο μεγαλύτερη είναι η βιοδιασπασιμότητα του αποβλήτου, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η αποτελεσματικότητα μετατροπής [47]. Το στράγγισμα των αποβλήτων τροφίμων έχει μια σύνθετη δομή και υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Είναι αρκετά δύσκολο να αντιμετωπιστούν και να ανταποκριθούν στα πρότυπα διάθεσης [46]. Επίσης, είναι πλούσιο σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), τα οποία μπορούν να χρησιμεύσουν ως καλό οργανικό υπόστρωμα και να οδηγήσουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μικροβιακά κελιά καυσίμων (MFC) [47].

Σύμφωνα με πολλές μελέτες που χρησιμοποιούν πολύπλοκα υποστρώματα όπως τα πραγματικά δημοτικά απόβλητα τροφίμων ως πρώτης ύλης στα MFC, το ποσοστό απομάκρυνσης του COD και των VFAs είναι πολύ υψηλό (της τάξης του 90%), οι τιμές όμως του CE (Columbic Efficiency) που λαμβάνονται είναι γενικά χαμηλές, περίπου στο 20% [52].

5.3 ΟΙΚΙΑΚΑ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Από το συνολικό όγκο απορριμάτων τροφίμων που οδηγούνται σε χωματερές ή υφίστανται επεξεργασία με κάποιον από τους παραπάνω τρόπους, εκτιμάται ότι το 42% προέρχεται από νοικοκυριά, το 39% από βιομηχανίες, το 14% από εταιρίες catering και το 5% από πωλήσεις χονδρικής/λιανικής. Τα απορρίμματα τροφίμων προερχόμενα από τα νοικοκυριά και τους καταναλωτές (Household Food Waste – HFW) αποτελούν την μεγαλύτερη κατηγορία αποβλήτων τροφίμων και εκτιμώνται ότι είναι 1 kg ανά κάτοικο ετησίως. Το γεγονός αυτό είναι ο κύριος λόγος του συνεχώς αυξανόμενου ενδιαφέροντος για κατάλληλη αντιμετώπιση του προβλήματος. Επιπλέον, υπάρχει μια τάση ποσοτικοποίησης και καταγραφής των ποιοτικών χαρακτηριστικών των HFW, δεδομένου ότι τα υπάρχοντα στοιχεία είναι ελλιπή. Τα απόβλητα αυτά έχουν διαχωρισθεί σε δύο είδη: αυτά που μπορούν να αποφευχθούν και αυτά που δεν μπορούν να αποφευχθούν. Συγκεκριμένα, τα απόβλητα που μπορούν να αποφευχθούν είναι τα τρόφιμα που απορρίπτονται και συσσωρεύονται γιατί ετοιμάζονται δυσανάλογα μεγάλες ποσότητες τροφίμων ή επειδή έχει περάσει η ημερομηνία λήξης τους. Τα απόβλητα που δεν μπορούν να αποφευχθούν περιλαμβάνουν τα απόβλητα που προκύπτουν κατά τα στάδια της επεξεργασίας, του μαγειρέματος καθώς και μέρη τα οποία δεν είναι φαγώσιμα.

Η σύσταση των οικιακών αποβλήτων τροφίμων δεν δύναται να είναι η ίδια, καθώς εξαρτάται από παράγοντες που διαφέρουν σε κάθε οικογένεια. Ενδεικτικά, έγινε

στοιχειακή ανάλυση των αποβλήτων τροφίμων 5 οικογενειών σε διάστημα 4 εβδομάδων. Τα αποτελέσματα της έρευνας καθώς και η περιεκτικότητα των αποβλήτων κάθε οικογένειας για κάθε εβδομάδα, φαίνονται στους Πίνακες 5-1 και 5-2:

Πίνακας 5-1: Συγκέντρωση μετάλλων σε δείγματα HFW (mg / kg) σε ξηρή βάση [60].

	Cu mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg	Cr mg/kg	Zn mg/kg
H1W1	1,72 ±1,23	16,90±2,66	0,00	0,00	0,00	0,00	22,61±7,14
H1W2	1,42±0,58	18,15±1,72	0,00	0,00	0,00	0,00	14,76±1,44
H1W3	0,53±0,93	8,48±3,22	0,00	0,00	0,00	0,00	20,51±3,34
H1W4	3,55±0,98	12,12±0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	22,65±3,76
H2W1	0,55±0,16	19,73±0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	12,11±10,50
H2W2	1,25±0,18	14,50±0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	26,20±8,65
H2W3	3,60±0,27	17,94±1,03	0,00	0,00	0,00	0,00	17,29±0,96
H2W4	0,06±0,07	6,85±0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	12,48±11,23
H3W1	0,00	9,72±0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	16,80±2,44
H3W2	0,00	7,55±0,99	0,00	0,00	0,00	0,00	19,80±2,01
H3W3	0,00	6,92±0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	14,12±12,28
H3W4	0,00	13,12±2,60	0,00	0,00	0,00	0,00	18,01±2,26
H4W1	14,34±1,65	22,02±1,43	0,00	0,00	0,00	0,00	83,34±52,99
H4W2	3,38±0,46	14,24±0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	11,56±11,01
H4W3	0,57±0,59	8,06±0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	14,68±0,64
H4W4	0,06±0,11	9,40±1,63	0,00	0,00	0,00	0,00	48,98±8,86
H5W1	0,09±0,12	12,03±0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	9,09±7,89
H5W2	0,00	6,63±1,53	0,00	0,00	0,00	0,00	8,16±1,68
H5W3	3,08±5,33	21,35±4,24	0,00	0,00	0,00	0,00	29,12±11,86
H5W4	0,00	2,58±0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	6,86±5,94

Πίνακας 5-2: Συγκέντρωση K, Na, Ca και Mg σε δείγματα HFW (mg / kg) σε ξηρή βάση [60].

	K mg/kg	Na mg/kg	Ca mg/kg	Mg mg/kg
H1W1	19.476 ±2.016	1.988±349	8.978 ±1.188	2.818±913
H1W2	20.907 ±1.783	3.776 ±289	7.298 ±2.420	2.409±496
H1W3	11.573 ±3.107	3.695±898	2.859 ±507	807±190
H1W4	11.994 ±847	4.818±41	3.441 ±445	1.668±119
H2W1	8.775 ±284	6.556±225	4.623 ±260	1.707 ±43
H2W2	13.298 ±1.768	3.692±258	3.930 ±258	1.214 ±61
H2W3	14.349 ±914	2.452±75	6.820 ±250	1.431 ±71
H2W4	7.435 ±592	7.288±640	4.043 ±244	866 ±58
H3W1	12.105 ±879	1.413±79	4.793 ±250	1.179 ±59
H3W2	11.676 ±539	961±36	4.592 ±134	926 ±38
H3W3	11.409 ±3.345	835±265	4.844±1.463	851±249
H3W4	8.476 ±1.615	6.121±1.032	4.229 ±643	961±178
H4W1	14.762 ±1.047	4.141±162	4.173 ±231	1.709±114
H4W2	11.023 ±923	2.025±490	6.167±1.632	1.404±438
H4W3	9.491 ±406	2.024±94	3.501 ±168	763 ±63
H4W4	14.578 ±2.581	4.798±212	3.896 ±3.022	1.248 ±359
H5W1	12.834 ±526	6.111±1.135	20.011 ±2.575	2.914 ±995
H5W2	5.042 ±903	4.335±654	17.066 ±3.988	1.734 ±280
H5W3	15.882 ±453	2.234±860	36.997 ±4.716	2.159 ±864
H5W4	7.144 ±347	2.136 ±501	12.259 ±1.240	2.358 ±566

Στους παραπάνω Πίνακες 5-1 και 5-2 φαίνεται ότι ακόμη και οι ίδιες οικογένειες παρήγαγαν αρκετά διαφορετικά απόβλητα κάθε εβδομάδα. Η κατηγορία “Φρούτα και λαχανικά” αποβλήτων αποτελεί την κύρια κατηγορία αποβλήτων του ΗΦW, αντιπροσωπεύοντας σχεδόν το 90% του συνολικού ποσού που παράγεται. Από αυτά τα απόβλητα περίπου το 30% θα μπορούσε να είχαν αποφευχθεί. Τα απόβλητα της κατηγορίας “Ψωμί και Αρτοσκευάσματα” και τα “Μαγειρεμένα Τρόφιμα” θα μπορούσαν να μην υπήρχαν, αν γινόταν καλύτερη διαχείριση από τους ίδιους τους καταναλωτές, τις οικογένειες [60].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΤΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΕ

Το παρόν κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με τους υποψήφιους διδάκτορες Γεώργιο Λύτρα και Ιωάννη Μιχαλόπουλο. Ζυμώσιμα οικιακά απορρίμματα τροφίμων του δήμου Χαλανδρίου χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου.

6.1 ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ WASTE4THINK

Τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα είναι υπολείμματα τροφών κουζίνας, δηλαδή: υπολείμματα μαγειρεμένου φαγητού (εκτός από κόκκαλα), φρούτα, λαχανικά και χρησιμοποιημένα χαρτιά κουζίνας. Υπολογίζεται ότι το 40% των απορριμμάτων στο Χαλάνδρι αποτελείται από οργανικά απόβλητα [64].

Στο Δήμο Χαλανδρίου, στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος Horizon 2020 Waste4think, θα γίνεται συλλογή και αξιοποίηση οικιακών υπολειμμάτων τροφής. Στο πρόγραμμα αυτό συμμετέχουν 18 εταίροι (πανεπιστήμια, οργανισμοί τοπικής αυτοδιοίκησης, κ.ά.) από επτά κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Οι οικολογικά καινοτόμες λύσεις περιλαμβάνουν τεχνολογικά και μη εργαλεία όπως: α) εργαλεία πληροφορικής για την υποστήριξη της καθημερινής λειτουργίας και του μακροπρόθεσμου σχεδιασμού, β) εφαρμογές για τους συμμετέχοντες για την ενδυνάμωση και την δέσμευση τους, γ) εκπαιδευτικό υλικό βασισμένο σε καινοτόμες διδακτικές ενότητες, δ) εργαλεία για την επιστήμη των πολιτών για τη συν-δημιουργία νέων λύσεων, ε) μηχανισμούς για την τόνωση και προώθηση αλλαγών στη συμπεριφορά βασισμένους σε οικονομικά μέσα και κοινωνικές δράσεις και στ) αποκεντρωμένες λύσεις για αξιοποίηση και επαναχρησιμοποίηση πόρων υψηλής αξίας.

Σε τέσσερις ευρωπαϊκές πόλεις (Zamudio Ισπανίας, Χαλάνδρι, Seveso Ιταλίας, Cascais Πορτογαλίας) θα εξεταστούν διαφορετικές περιπτώσεις αξιοποίησης και διαχείρισης οικιακών απορριμμάτων σε πιλοτική βάση. Η πόλη Zamudio της Ισπανίας είναι μια ιδιαίτερα βιομηχανοποιημένη περιοχή με διάσπαρτο πληθυσμό, που χρησιμοποιεί διαχωρισμένο κράσπεδο συλλογής απορριμμάτων. Το Χαλάνδρι είναι μια μεγάλη προαστιακή πόλη με ένα ευρύ φάσμα επιχειρήσεων και χρησιμοποιεί ένα πολύ βασικό σύστημα διαχείρισης αποβλήτων. Το Seveso στην Ιταλία είναι μια μικρή κατοικημένη πόλη που χρησιμοποιεί σύστημα συλλογής απορριμμάτων από πόρτα σε πόρτα. Τέλος, το Cascais στην Πορτογαλία είναι μια μεγάλη και πολύ τουριστική παραθαλάσσια κωμόπολη που υλοποιεί ένα προηγμένο σύστημα συλλογής [65].

Σκοπός του προγράμματος είναι να μελετηθούν και να υλοποιηθούν πιλοτικά λύσεις που θα βελτιστοποιήσουν τη διαχείριση οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων με στόχο τη μείωση του τελικού όγκου τους που παράγει η πόλη. Τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα που θα συλλεχθούν σε χρονικό διάστημα 40 μηνών θα ακολουθήσουν μια διαδικασία προ-επεξεργασίας (ξήρανσης και τεμαχισμού), ώστε το τελικό προϊόν να συμβάλει στην ανάπτυξη νέων Καινοτόμων Τεχνολογιών επεξεργασίας και αξιοποίησης, όπως παραγωγή βιοαερίων καυσίμων (μεθάνιο, υδρογόνο, ΗΥTHANE), παραγωγή βιοαιθανόλης, χρήση στην τσιμεντοβιομηχανία ως εναλλακτικό καύσιμο, παραγωγή pellets, παραγωγή compost, παραγωγή ηλεκτρισμού με χρήση Μικροβιακών Κυψελίδων Καυσίμου, παραγωγή βιοπροσροφητικού υλικού, παραγωγή ζωικών τροφών. Απώτερος στόχος είναι να προχωρήσει ο Δήμος Χαλανδρίου σε ένα «έξυπνο», βιώσιμο και οικολογικά φιλικό σύστημα διαχείρισης/αξιοποίησης όλων των απορριμμάτων.

Αρχικά οι συμμετέχοντες στο πρόγραμμα θα είναι 240 κατοικίες αλλά σκοπός του Δήμου Χαλανδρίου είναι να αυξάνεται ο αριθμός αυτός προοδευτικά. Οι εθελοντές κάτοικοι, αντί να πετάνε τα οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα στους πράσινους κάδους (σύμμεικτα), θα τα διαχωρίζουν χρησιμοποιώντας τον εξοπλισμό που θα τους διαθέτει δωρεάν ο Δήμος. Θα συλλέγουν αυτά τα απορρίμματα σε ατομικό οικιακό καφέ κάδο χωρητικότητας 30 λίτρων, μέσα σε ειδικές βιοαποδομήσιμες σακούλες, φτιαγμένες από άμυλο. Έξω ή πολύ κοντά από τις κατοικίες που θα συμμετάσχουν στη δράση, θα τοποθετηθούν καφέ κάδοι των 120 λίτρων, στους οποίους και θα πετάνονται μόνο αυτές οι σακούλες. Η αποκομιδή θα γίνεται από την υπηρεσία καθαριότητας 3 φορές την εβδομάδα με ειδικό απορριμματοφόρο, κινούμενο με βιοαέριο, το οποίο θα παράγεται από τα συλλεγόμενα απόβλητα [65].

Πίνακας 6-1: Κύρια χαρακτηριστικά βιομάζας προερχόμενη από οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα.

Παράμετροι	Αποτέλεσμα
Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη	4264 kcal/kg
Τέφρα (550 °C)	3.1% κ.β.
Πτητικά	70.5% κ.β.
Κάλιο K	9150 mg/kg
Νάτριο Na	3720 mg/kg
Υδράργυρος Hg	<0.10 mg/kg

6.2 ΞΗΡΑΝΣΗ ΟΙΚΙΑΚΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ (ΔΗΜΟΣ ΧΑΛΑΝΔΡΙΟΥ)

Τα οικιακά απορρίμματα του Δήμου Χαλανδρίου που συλλέγονται στα πλαίσια του προγράμματος, οδηγούνται σε ξηραντήρα βιοαποβλήτων. Το σύστημα ξήρανσης μειώνει τον όγκο των ζυμώσιμων απορριμμάτων σε ποσοστό που φτάνει μέχρι και το 90%. Είναι απλά αυτόματα συστήματα ξήρανσης που στηρίζονται στη θέρμανση και την μηχανική ανάδευση. Από τη στιγμή που τα ποσοστά υγρασίας στα οργανικά απορρίμματα και τα απορρίμματα φαγητού είναι πολύ υψηλά (σε κάποιες περιπτώσεις μέχρι και 98%), η μείωση του όγκου και του βάρους επιτυγχάνεται με την εξάτμιση του

νερού, αφήνοντας ως προϊόν ξηρή βιομάζα (FORBI) που δεν μυρίζει και μπορεί να αποθηκευτεί για αρκετές εβδομάδες. Στον Πίνακα 6.1 φαίνονται τα κύρια χαρακτηριστικά της βιομάζας που προέρχεται από οικιακά ζυμώσιμα απορρίμματα.

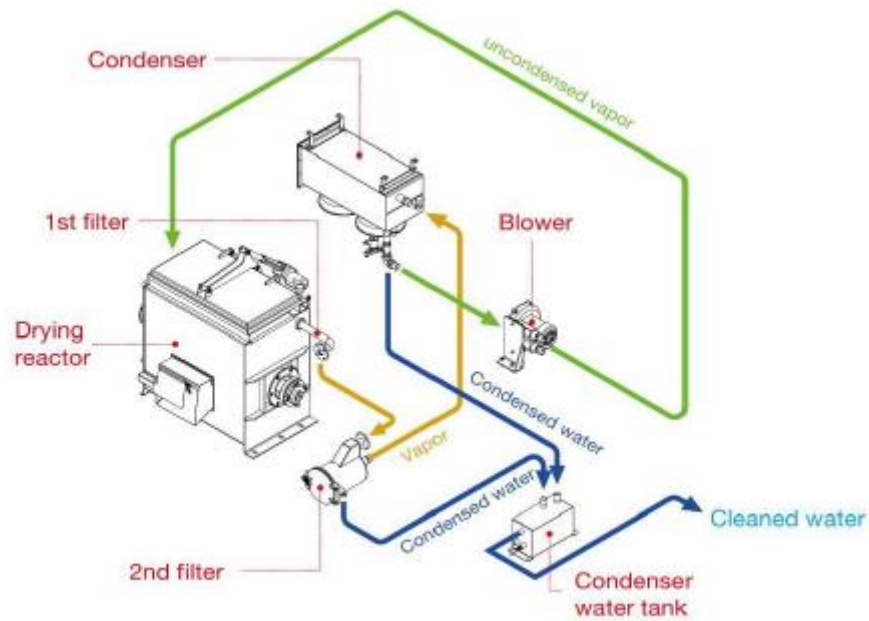


Εικόνα 6-1: Ο ξηραντήρας βιοαποβλήτων GC 300 που χρησιμοποιείται για την ξήρανση των οικιακών απορριμμάτων τροφίμων στον Δήμο Χαλανδρίου.

Το εύρος των ξηραντήρων περιλαμβάνει μονάδες ικανές να διαχειριστούν από 30 κιλά μέχρι και 200 τόνους απορρίμματα την ημέρα. Τροφοδοτούνται από ηλεκτρική ενέργεια ενώ η θέρμανση είναι δυνατό να προέρχεται από φυσικό αέριο, πετρέλαιο, ηλεκτρικό ρεύμα ή ακόμα και από ατμό. Οι χρόνοι επεξεργασίας και το κόστος χρήσης ποικίλουν και εξαρτώνται από τον τύπο των απορριμμάτων και την περιεκτικότητα αυτών σε υγρασία. Οι συνήθεις χρόνοι κατεργασίας κυμαίνονται από 5 έως 7 ώρες και η κατανάλωση από 0.28 έως 0.9 kW/kg. Κατά τη διάρκεια ξήρανσης, οτιδήποτε μη οργανικό (όπως πλαστικά και αλουμίνια) θρυμματίζεται επιτρέποντας στα οργανικά να ξεραθούν ενώ οι συσκευασίες παραμένουν διαθέσιμες για ανάκτηση μέσω μιας απλής μεθόδου διαλογής. Το τελικό ξηρό προϊόν έχει υψηλή θερμοδική αξία [66].

Πίνακας 6-2: Τα χαρακτηριστικά και οι απαιτήσεις λειτουργίας του ξηραντήρα βιοαποβλήτων GC 300 [66].

MODEL	VOLT-AGE (V)	SIZE (L*D*H)	MOTOR	BLOWER	T-HEATER	C.FAN	ELECTRIC CAPACITY	CURRENT (A)
GC-300	380	1820*1200*1662	0.75 Kw	0.5 Kw	21 Kw	0.2 Kw	22.5kW	34.1
300 KG PER DAY IN 2 CYCLES		WEIGHT 1250 KG	GEAR RATIO 1/200		(1.4kW*15ea)	(100W*2ea)	ELECTRIC CONSUMPTION 240 kWh/DAY	
		REACTOR VOLUME 380 LITERS	R.P.M 8 rpm		THERM OIL 105 KG			
		HEAT TRANSFER AREA 1.06 SQ.M.						



Σχήμα 6-1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης των μερών στο εσωτερικό του ξηραντήρα.



Εικόνα 6-2: Το προϊόν μετά την ξήρανση, το οποίο στη συνέχεια υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία.

Στην Εικόνα 6-2 φαίνεται το απόβλητο αμέσως μετά την ξήρανση του, που αποθηκεύεται σε ειδικό καφέ κάδο και στέλνεται στο εργαστήριο. Εκεί, πριν την εισαγωγή του στο σύστημα της ΜΚΚ, απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία όπως αυτή περιγράφεται παρακάτω.

6.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ FORBI & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ

Το ξηρό μίγμα των οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων (FORBI) κοσκινίστηκε σε μεταλλικό κόσκινο κοκκομετρίας διαμέτρου 0.4 cm για την αφαίρεση των μεγάλων στερεών ή και συσσωματωμάτων (Εικόνα 6-3) και το προϊόν του πρώτου κοσκίνισματος οδηγήθηκε σε δεύτερο κοσκίνισμα σε κόσκινο κοκκομετρίας διαμέτρου 0.1 cm (Εικόνα 6-4).



Εικόνα 6-3: Το απόβλητο μετά το πρώτο κοσκίνισμα σε κόσκινο κοκκομετρίας διαμέτρου 0.4 cm



Εικόνα 6-4: Το απόβλητο μετά το δεύτερο κοσκίνισμα σε κόσκινο κοκκομετρίας διαμέτρου 0.1 cm

Ακολούθησε ανάμειξη με νερό του ξηρού και κοσκινισμένου food waste, σε αναλογία 40 g ξηρού υλικού/L νερού (επιλογή αναλογίας βάσει επιθυμητού τελικού διαλυτού COD), ανάδευση για 30min και φιλτράρισμα υπό πίεση (leaching). Το στερεό υπόλειμμα αφαιρέθηκε, ενώ συλλέχθηκε το υγρό μέρος (leachate) από την διαδικασία αυτή. Με τον τρόπο αυτόν τελικά επιτεύχθηκε η απομάκρυνση πολλών στερεών, τα οποία θα δρούσαν ανασταλτικά στην λειτουργία και απόδοση της ΜΚΚ (επικάθιση στερεών στο

ηλεκτρόδιο της ανόδου με αποτέλεσμα την μείωση της ειδικής επιφάνειας του ηλεκτροδίου της ανόδου- βιοφίλμ).

Πίνακας 6-3: Τα χαρακτηριστικά του ομογενοποιημένου διαλύματος πριν το leaching

Χαρακτηριστικό	Τιμή
pH	6.20
Αγωγιμότητα (mS/cm)	2.18
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	7.34
Ολικό ΧΑΟ (g/L)	65.26
Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – TSS (g/L)	34.04
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – VSS (g/L)	33.29

Πίνακας 6-4: Τα χαρακτηριστικά του leachate

Χαρακτηριστικό	Τιμή
pH	6.43
Αγωγιμότητα (mS/cm)	2.31
Ολικό ΧΑΟ (g/L)	9.98
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	6.92
Ολικοί Υδατάνθρακες (g/L)	8.02
Διαλυτοί Υδατάνθρακες (g/L)	6.12
Ολικά Αιωρούμενα Στερεά – TSS (g/L)	2.36
Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά – VSS (g/L)	2.29
Ολικά Στερεά – TS (g/L)	9.83
Πτητικά Στερεά – VS (g/L)	8.04
Ολικό Άζωτο (g/L)	0.22
Ολικός Φώσφορος (g/L)	0.06

Πριν την εισαγωγή του leachate στο σύστημα MKK, πραγματοποιήθηκαν δύο διαδοχικές διηθήσεις υπό κενό, η 1^η από φίλτρο πορώδους 1.2 μm (Glass Microfiber Filter, GF/C, CAT No. 1822-090, διάμετρος 90mm) και η 2^η από φίλτρο πορώδους 0.7 μm (MN GF-1, διάμετρος 55mm). Στον παρακάτω Πίνακα 6.5 φαίνονται τα χαρακτηριστικά του αποβλήτου μετά τις διαδοχικές διηθήσεις, πλήρως απαλλαγμένο από στερεά.

Πίνακας 6-5: Τα χαρακτηριστικά του διηθημένου leachate, πλήρως απαλλαγμένου από στερεά

Χαρακτηριστικό	Τιμή
pH	6.53
Αγωγιμότητα (mS/cm)	2.18
Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	6.92

Στη συνέχεια, το διηθημένο leachate αραιώθηκε σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.7 (4 διαλύματα), 0.9 (2 διαλύματα), 1.4 (2 διαλύματα), 2.8 (1 διάλυμα) g dCOD/L) και χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ενέργειας για παραγωγή ηλεκτρισμού με την χρήση της MKK. Τα χαρακτηριστικά των διαλυμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.6.

Πίνακας 6-6: Τα χαρακτηριστικά του διηθημένου leachate για διαφορετικές συγκεντρώσεις g dCOD/L

Διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	Διαλυτοί υδατάνθρακες (g/L)	pH	Αγωγιμότητα (μS/cm)
0.709	0.485	7.10	861
0.692	-	7.04	861
0.718	-	7.45	862
0.667	0.474	7.11	856
0.943	0.572	7.24	934
0.886	0.568	7.21	949
1.409	0.778	7.14	1082
1.448	0.788	7.05	1084
2.863	1.489	7.25	1452

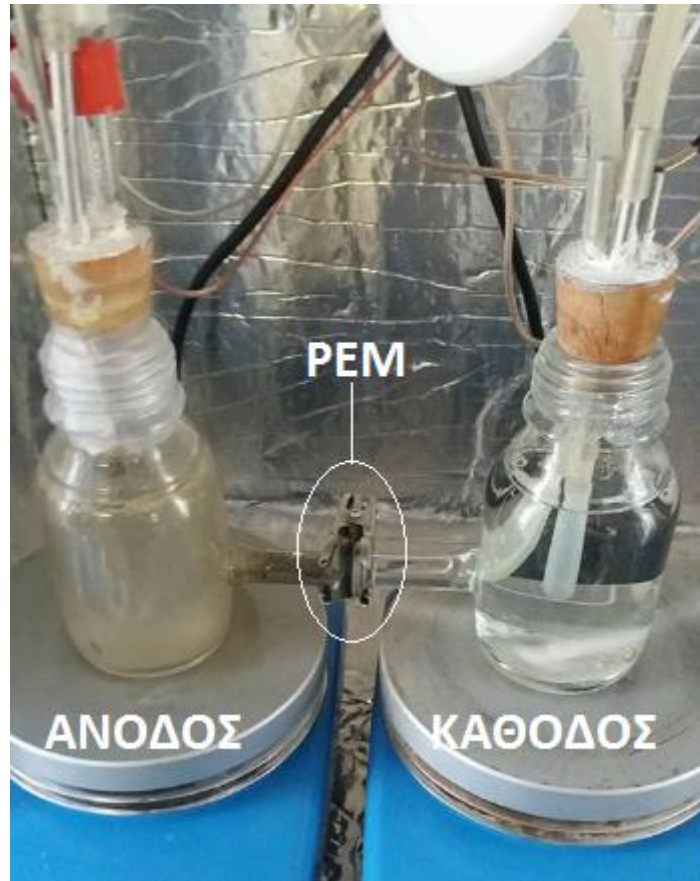
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται η Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου δύο θαλάμων και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τα οποία διεκπεραιώθηκαν στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Επιπλέον, παρατίθενται οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων [58, 59] καθώς και οι υπολογισμοί για την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων του συστήματος.

7.2 Η ΜΚΚ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ (H - TYPE)

Η ΜΚΚ δύο θαλάμων αποτελείται από δύο κυλινδρικές γυάλινες φιάλες (όγκος εργασίας 250 mL) συνδεδεμένες μεταξύ τους με γυάλινο σωλήνα (κυψελίδα τύπου H). Τα διαλύματα που περιέχουν οι δύο φιάλες και στα οποία είναι βυθισμένα τα ηλεκτρόδια του κελιού, έρχονται σε ηλεκτρολυτική επαφή μέσω μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane - PEM) (Nafion 117, DuPont), η οποία συγκρατείται με συνδετήρα στο μέσον του σωλήνα (Σχήμα 6.1). Η PEM πριν την τοποθέτησή της στη διάταξη, είχε υποστεί επεξεργασία με βύθιση σε υδατικό διάλυμα 0.1 M H₂O₂ στους 80 °C για 1 h, πλύση με απιονισμένο νερό, βύθιση σε υδατικό διάλυμα 0.1 M H₂SO₄ για μισή ώρα, πλύση με απιονισμένο νερό και φύλαξη σε αυτό μέχρι τη χρήση της.



Εικόνα 7-1: Φωτογραφία της MKK δύο θαλάμων (H – type) κατά την λειτουργία της με γλυκόζη (χωρίς τη χρήση εμβολίου) όπου φαίνονται ο ανοδικός και ο καθοδικός θάλαμος, η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και τα ηλεκτρόδια. Αναγωγικό μέσο είναι η γλυκόζη.



Εικόνα 7-1: : Φωτογραφία της MKK δύο θαλάμων (H – type) κατά την λειτουργία της με επεξεργασμένο και φιλτραρισμένο FORBI όπου φαίνονται ο ανοδικός και ο καθοδικός θάλαμος, η

μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) και τα ηλεκτρόδια. Αναγωγικό μέσο είναι το επεξεργασμένο και φιλτραρισμένο FORBI .

Το ανοδικό ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από χαρτί άνθρακα (carbon paper) (10 κ.β.% αδιάβροχο, E-Tek), ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από ύφασμα άνθρακα (carbon cloth) επικαλυμμένο με καταλύτη πλατίνας, Pt (E-Tek, 0.5 mg/cm²) στη μία του πλευρά. Τα δύο ηλεκτρόδια έχουν διαστάσεις 4 cm x 2.7 cm, με αποτέλεσμα η συνολική γεωμετρική επιφάνεια καθενός από αυτά να είναι $A = 2 \times 4 \text{ cm} \times 2.7 \text{ cm} = 21.6 \text{ cm}^2 = 0.00216 \text{ m}^2$. Τα δύο ηλεκτρόδια βυθιζόντουσαν σε απιονισμένο νερό για μια μέρα πριν από τη χρήση τους. Σύρματα από ασήμι (παχος 0.75mm) τοποθετημένα μέσα σε σωληνάκια κατασκευασμένα από Teflon (πολυτετραφθοροαιθυλένιο, PTFE) (ονομαστική διάμετρος 1mm) επικολλήθηκαν στα ηλεκτρόδια με χρήση εποξικής ρητίνης που περιείχε άργυρο (RS, No 496-265).

Στη σύνδεση του ανοδικού με το καθοδικό ηλεκτρόδιο παρεμβάλλεται κουτί αντιστάσεων (RS, No. 211-159) με εξωτερική φόρτιση 100 Ω, με εξαίρεση τα πειράματα πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε κύκλο λειτουργίας του συστήματος. Το δυναμικό του κελιού μετρούνταν ανά 50 seconds με σύστημα ανάκτησης δεδομένων (ADAM - 4019+) και καταγραφόταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η ένταση του ρεύματος μετρούνταν με πολύμετρο ακριβείας (Mastech, MY64).

Οι δύο φιάλες που περιείχαν το ανοδικό και καθοδικό διάλυμα είναι τοποθετημένες επάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες ενώ η διάταξη βρίσκεται εντός θερμοστατικού θαλάμου, που διέθετε θερμική αντίσταση και ανεμιστήρα για την ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας στο χώρο. Η θερμοκρασία του θερμοστατικού θαλάμου ήταν ρυθμισμένη στους $30 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Το δοχείο της ανόδου ήταν ερμητικά κλειστό με τάπα ώστε να διατηρούνται αναερόβιες συνθήκες στο ανοδικό διάλυμα και τυλιγμένο με πάραφιλμ για να εξασφαλισθεί ότι δεν θα υπάρξουν απώλειες. Το δοχείο της καθόδου δεν ήταν ερμητικό κλειστό, καθώς απαιτούνταν η επαφή του καθοδικού διαλύματος με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, οπότε ατμοσφαιρικός αέρας διοχετεύονταν στο δοχείο της καθόδου με τη βοήθεια αντλίας αέρα.

7.3 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΗΣ ΜΚΚ ΔΥΟ ΘΑΛΑΜΩΝ

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας έλαβαν χώρα σε συνθήκες διαλείποντος έργου. Ο εγκλιματισμός του ηλεκτροδίου της ανόδου (carbon paper) με ηλεκτροχημικά ενεργά βακτήρια διεξήχθη κατά την πρώτη μόνο περίοδο λειτουργίας της ΜΚΚ δύο θαλάμων, υπό συνθήκες διαλείποντος έργου και με χρήση υποστρώματος γλυκόζης. Αναλυτικότερα, σε κάθε κύκλο εγκλιματισμού, η άνοδος εμβολιαζόταν με αναερόβια ιλύ (10% κ.ό.) από τη μονάδα βιολογικού καθαρισμού της Λυκόβρυσης, ενώ παράλληλα φρέσκο θρεπτικό μέσο παρεχόταν στον ανοδικό θάλαμο. Τα κύρια χαρακτηριστικά της αναερόβιας ιλύος είχαν ως εξής: pH = 7.26 ± 0.21 , αγωγιμότητα

(conductivity) = 2.78 ± 0.78 mS/cm, διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (dCOD) = 0.20 ± 0.03 g/L, ολικό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (tCOD) = 33.01 ± 4.30 g/L, ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) = 44.30 ± 0.93 g/L, πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) = 18.55 ± 0.64 g/L. Το μέσο αυτό περιείχε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (5.288 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 3.447 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.16 g/L KCl, 5 g/L NaHCO_3 και 10 mL/L από τρία διαλύματα ιχνοστοιχείων Α, Β, Γ τα συστατικά των οποίων δίνονται στον Πινάκα 6-1 [57] και κατάλληλη ποσότητα γλυκόζης ώστε το ολικό COD του θρεπτικού μέσου να είναι 0.7 g/L. Μετά το πέρας των κύκλων εγκλιματισμού του ανοδικού ηλεκτροδίου, η άνοδος τροφοδοτήθηκε για δύο κύκλους με φρέσκο θρεπτικό μέσο (με βάση την γλυκόζη, 0.7 g cod/L), χωρίς την προσθήκη αναερόβιας ιλύος για συγκριτικούς λόγους. Εν συνεχεία, μελετήθηκε η συμπεριφορά και η απόδοση του συστήματος χρησιμοποιώντας ως υπόστρωμα (δότη ηλεκτρονίων) του κατάλληλα επεξεργασμένου αρχικού μίγματος ζυμώσιμων οικιακών απορριμμάτων (η μέθοδος επεξεργασίας παρουσιάζεται διεξοδικά στο κεφάλαιο 6.3) από τον Δήμο Χαλανδρίου. Το καθοδικό διάλυμα περιείχε, καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος, ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (5.288 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ και 3.447 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και 0.16 g/L KCl. Η άνοδος και η κάθοδος της MKK σε όλους τους κύκλους λειτουργίας ήταν υπό συνεχή ανάδευση. Η ποσότητα των διαλυμάτων της ανόδου και της καθόδου ήταν πάντα 250 mL. Η εξασφάλιση των αναερόβιων συνθηκών της ανόδου διεξαγόταν με παροχή αερίου μίγματος N_2/CO_2 (80/20% κ.ό) ή N_2 για τουλάχιστον 10 min (sparging) και έπειτα ο θάλαμος σφραγίζονταν αεροστεγώς.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν δειγματοληψία υγρού δείγματος προκειμένου να προσδιοριστεί το pH, η αγωγιμότητα και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD – Chemical Oxygen Demand) του δείγματος κατά τη διάρκεια των κύκλων του εγκλιματισμού και της περιόδου τροφοδότησης του συστήματος με γλυκόζη, ενώ κατά τη διάρκεια των κύκλων επεξεργασίας του αποβλήτου (food waste) έγιναν και μετρήσεις υδατανθράκων.

Πίνακας 7-1: Τα συστατικά των τριών διαλυμάτων ιχνοστοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή της τροφοδοσίας της ανόδου [57].

Συστατικό	Συγκέντρωση (mg/L)
Διάλυμα Α	
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22500
NH_4Cl	35900
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16200
KCl	117000
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1800
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2700
H_3BO_3	513
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	243
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	230
ZnCl_2	189
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200
H_2WO_4	10
Διάλυμα Β	

FeSO ₄	700
(NH ₄) ₂ HPO ₄	7210

Διάλυμα Γ

7.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

7.4.1 ΜΕΤΡΗΣΗ pH ΚΑΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται με την εμφύσηση του ηλεκτροδίου, φορητού, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού pH-μέτρου (WTW INOLAB PH720) μέσα σε δείγμα όγκου 10mL ενώ η μέτρηση της αγωγιμότητας πραγματοποιείται με την εμφύσηση του ηλεκτροδίου, φορητού, βαθμονομημένου, ηλεκτρονικού αγωγιμομέτρου (WTW INOLAB COND1) μέσα σε δείγμα όγκου 20mL.

7.4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΩΝ

Στα απόβλητα, ως στερεά υλικά ορίζονται τα υλικά που είναι διαλυμένα ή αιωρούνται στην μάζα του ρευστού και που μπορεί να επηρεάζουν την ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων με πολλούς τρόπους. Η ανάλυση των στερεών ενός δείγματος είναι σημαντική για τον έλεγχο της απόδοσης των φυσικοχημικών και βιολογικών διεργασιών σε μία μονάδα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων προκειμένου να εκτιμηθεί η ποιότητα των επεξεργασμένων αποβλήτων ως προς τα όρια που θέτει η νομοθεσία.

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

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

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

Διαδικασία μέτρησης: Στην περίπτωση προσδιορισμού των ολικών στερεών, οι κάψες θα πρέπει πρώτα να τοποθετηθούν στους 103–105 °C για μία ώρα και κατόπιν να αποθηκευτούν στον ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Στην περίπτωση

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

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

Τα ολικά στερεά (TS) υπολογίζονται από τη σχέση:

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

Όπου: A: Βάρος κάψας μετά τους 105 °C, g

B: Βάρος κάψας, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

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

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

Ολικά αιωρούμενα στερεά (ΟΑΣ) χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους γνωστή ποσότητα, καλώς αναμεμειγμένου δείγματος διηθείται σε προζυγισμένο ξηρό ηθμό ινών ύαλου. Το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 103-105 °C. Η αύξηση του βάρους του ηθμού αντιπροσωπεύει τα mg των ολικών αιωρούμενων στερεών ανά λίτρο δείγματος που διηθήθηκε. Τα αποτελέσματα της μέτρησης των αιωρούμενων στερεών δίνουν πληροφορίες για την ποσότητα των στερεών ενός δείγματος που μπορεί να απομακρυνθεί με διαδικασίες καθίζησης, επίπλευσης ή διήθησης.

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

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

Όπου: A: βάρος φίλτρου μετά τους 105 °C, g

B: βάρος φίλτρου, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

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

Όπως είναι φανερό από τα προηγούμενα ισχύει η σχέση:

Ολικά Στερεά (Total Solids) = Ολικά Διαλυμένα Στερεά (Total Dissolved Solids) + Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (Total Suspended Solids)

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

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

Τα πτητικά στερεά (VS) υπολογίζονται από τη σχέση:

$$VS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(A - B)}{V} * 10^3$$

Όπου: A: Βάρος κάψας μετά τους 105 °C, g

B: Βάρος κάψας μετά τους 550 °C, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

Επιπλέον και κατά συνέπεια των παραπάνω ισχύει η σχέση:

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

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

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

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

$$VSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(A - B)}{V} * 10^3$$

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

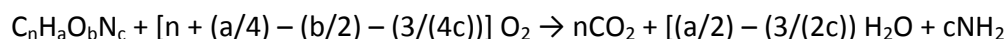
B= βάρος φίλτρου μετά την πυράκτωση στους 550 °C, g

V: ο όγκος του δείγματος, mL

Ο προσδιορισμός των ολικών και των πτητικών αιωρούμενων στερεών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις μεθόδους 2540D και 2540E, αντίστοιχα, όπως περιγράφονται στο εγχειρίδιο 'Standard Methods for the Examination of Water &

7.4.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ – ΧΑΟ (COD)

Ο προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) χρησιμοποιείται για την μέτρηση της οργανικής ισχύος των δειγμάτων σε γενική μορφή (C_nH_aO_bN_c) και αντιστοιχεί στην ισοδύναμη ποσότητα οξυγόνου σε ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών (άνθρακας) ενός δείγματος προς διοξείδιο του άνθρακα, νερό και αμμωνία (στην περίπτωση που το οργανικό δείγμα περιέχει άζωτο), σύμφωνα με την αντίδραση:



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

Η μέτρηση του COD χρησιμοποιείται ευρύτατα σε αναλύσεις του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε αστικά ή βιομηχανικά λύματα. Συνιστάται για τον γρήγορο και ακριβή χαρακτηρισμό των αποβλήτων σε αντίθεση με την αντίστοιχη μέτρηση του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου – ΒΑΟ (BOD) του οποίου ο προσδιορισμός παρουσιάζει περιορισμούς, όπως ο μακρύς χρόνος που απαιτείται για την διεξαγωγή του πειράματος, καθώς και τα αμφίβολα αποτελέσματα στις περιπτώσεις που το απόβλητο περιέχει τοξικές ουσίες οι οποίες νεκρώνουν τους μικροοργανισμούς και δεν μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά το BOD.

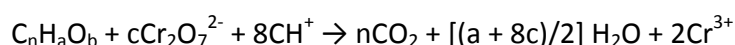
Η μέτρηση του ΧΑΟ είναι προτιμότερο να γίνεται με την μέθοδο των διχρωμικών ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) παρά με μεθόδους που χρησιμοποιούν άλλους οξειδωτικούς παράγοντες, λόγω της μεγαλύτερης οξειδωτικής ικανότητας, της εφαρμοσιμότητας σε ευρεία ποικιλία δειγμάτων και της απλότητας της πειραματικής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

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

Πειραματικές μέθοδοι προσδιορισμού ΧΑΟ

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

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



Όπου $c = (2/3)n + (1/6)a - (1/3)b$

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

A. Μέθοδος ανοιχτής επαναρροής με τιτλοδότηση

Η μέθοδος ανοιχτής επαναρροής με τιτλοδότηση περιγράφεται αναλυτικά στο εγχειρίδιο 'Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater' [58] – Μέθοδος 5220B. Εκτελείται σε συσκευή επαναρροής, η οποία αποτελείται από ηλεκτρικούς μανδύες, φιάλες (στις οποίες τοποθετείται το δείγμα και τα αντιδραστήρια) και ψυκτήρες για την επαναρροή των ατμών. Μετά το τέλος της χώνευσης το υπολειπόμενο ποσό των διχρωμικών ιόντων υπολογίζεται με τιτλοδότηση με εναμμώνιο θειικό σίδηρο. Αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για μέτρηση ΧΑΟ σε ένα ευρύ φάσμα αποβλήτων όπου προτιμάται μεγάλος όγκος δείγματος για ανάλυση, όπως σε δείγματα με υψηλή συγκέντρωση σε αιωρούμενα στερεά. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ΧΑΟ πρέπει να κυμαίνεται από 50 mg/L έως 900 mg/L. Για δείγματα με ΧΑΟ < 50 mg/L η μέθοδος εφαρμόζεται με μικρές παραλλαγές.

B. Μέθοδος κλειστής επαναρροής με τιτλοδότηση

Η μέθοδος κλειστής επαναρροής με τιτλοδότηση περιγράφεται αναλυτικά στο εγχειρίδιο 'Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater' [58] – Μέθοδος 5220C. Εκτελείται σε αεροστεγώς κλεισμένα φιαλίδια στα οποία έχουν τοποθετηθεί τα αντιδραστήρια και το προς ανάλυση δείγμα. Μετά το τέλος της χώνευσης, η οποία γίνεται στους 150 °C, υπολογίζονται τα υπολειπόμενα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ με τιτλοδότηση, ακριβώς όπως στην μέθοδο ανοικτής επαναρροής. Είναι πιο οικονομική μέθοδος όσον αφορά την χρήση αντιδραστηρίων (μικροί όγκοι), κυρίως των μεταλλικών αλάτων (Ag_2SO_4 , HgSO_4), αλλά είναι δύσκολη η λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος από απόβλητα με αιωρούμενα στερεά. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ΧΑΟ πρέπει να κυμαίνεται από 50 έως 400 mg/L.

Γ. Μέθοδος κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση

Η μέθοδος κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση περιγράφεται αναλυτικά στο εγχειρίδιο 'Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater' [58] – Μέθοδος 5220D. Ο προσδιορισμός του διαλυτού χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (διαλυτό ΧΑΟ) (Dissolved Chemical Oxygen Demand - dCOD) γίνεται με τη μέθοδο κλειστής επαναρροής με φωτομέτρηση στα 600nm σε ηλεκτρονικό φωτόμετρο (τύπου Hach DR 2800. Η μέθοδος βασίζεται στην φωτομέτρηση των ιόντων Cr^{3+} , τα οποία προκύπτουν έπειτα από την οξείδωση του οργανικού υλικού από το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και προφανώς όσο περισσότερο διχρωμικό κάλιο έχει αντιδράσει τόσο μεγαλύτερη η απορρόφηση που λαμβάνεται κατά την φωτομέτρηση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλυτού ΧΑΟ γίνεται με την αναγωγή της απορρόφησης σε συγκέντρωση, με τη βοήθεια "πρότυπης καμπύλης" βαθμονόμησης. Η καμπύλη αυτή προκύπτει με τη φωτομέτρηση πρότυπων δειγμάτων γνωστού διαλυτού ΧΑΟ.

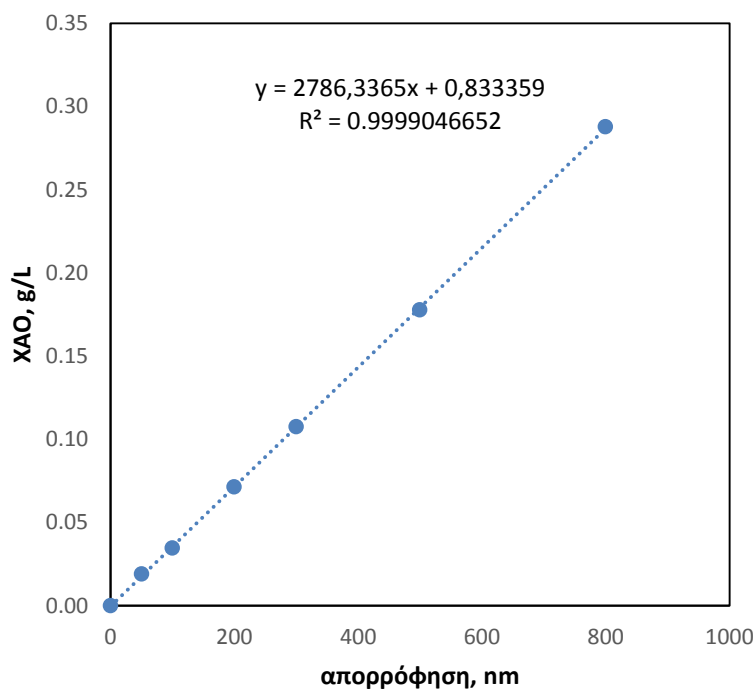
Αντιδραστήρια

- Αντιδραστήριο χώνευσης (διχρωμικό κάλιο): 10.216 g $K_2Cr_2O_7$, ξηραμένου στους $103\text{ }^\circ\text{C}$, προστίθενται σε 500 mL περίπου απιονισμένο νερό, 167 mL πυκνό H_2SO_4 και 33.3 g $HgSO_4$. Το διάλυμα αναμιγνύεται, και αφού διαλυθεί καλά και κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου αραιώνεται στο 1 L.
- Καταλύτης θειικού οξέος: προστίθεται Ag_2SO_4 σε πυκνό H_2SO_4 σε αναλογία 5.5 g $Ag_2SO_4/kg\ H_2SO_4$. Αφήνεται για 1-2 ημέρες ώστε να διαλυθεί ο Ag_2SO_4 .

Διαδικασία: Προστίθενται σε φιαλίδια 2.8 mL καταλύτης θειικού οξέος, 1.2 mL από το αντιδραστήριο χώνευσης και 2mL δείγματος (ή λιγότερα αναλόγως τις απαιτούμενες αραιώσεις) ή 2 mL απιονισμένου νερού για την μέτρηση του Blank. Τα δείγματα θερμαίνονται σε φούρνο των $148\text{ }^\circ\text{C}$ για 2 h και στη συνέχεια αφού κρυώσουν φωτομετρούνται στα 600nm. Η απορρόφηση που δίνεται από το φωτόμετρο ανάγεται σε συγκέντρωση με τη βοήθεια «πρότυπης καμπύλης».

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

Πρότυπη καμπύλη ΧΑΟ



7.4.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΩΝ

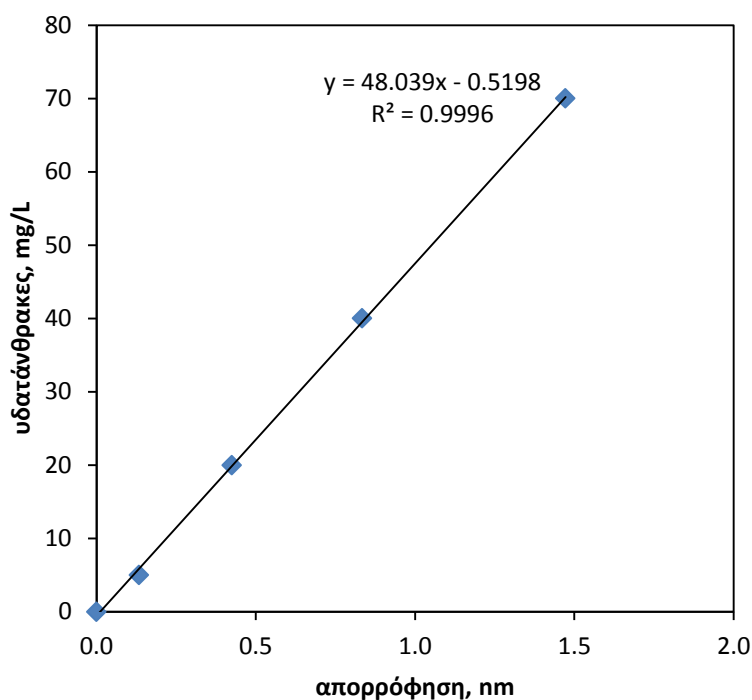
Ο προσδιορισμός των υδατανθράκων βασίζεται στη διάσπαση των πολυσακχαριτών σε μονομερή, η οποία λαμβάνει χώρα σε όξινες συνθήκες (διάλυμα L-τρουπτοφάνης, βορικού οξέος H_3BO_3 και θεικού οξέος H_2SO_4 και σε υψηλές θερμοκρασίες (χώνευση των δειγμάτων σε υδατόλουτρο στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ για 20 min), και στη δημιουργία έγχρωμων συμπλόκων του αμινοξέος της L-τρουπτοφάνης με τα μονομερή, τα οποία προσδιορίζονται με φωτομέτρηση στα 520 nm [59]. Σύμφωνα με τη μέθοδο, το αμινοξύ L-τρουπτοφάνη μπορεί να σχηματίζει σύμπλοκα με αρκετά διαφορετικά μονομερή. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των υδατανθράκων (ολικών και διαλυτών) έγινε με χρήση πρότυπης καμπύλης οπτικής απορρόφησης συναρτήσεως της συγκέντρωσης πρότυπων διαλυμάτων D-γλυκόζης.

Αντιδραστήρια

- L-τρουπτοφάνη: Διαλύονται 25g βορικού οξέος (H_3BO_3) + 5g L-τρουπτοφάνης σε 1L θεικού οξέος 95-97 % ($p > 1.80\text{ g/mL}$). Διατηρείται στο ψυγείο.
- Stock διάλυμα γλυκόζης: 1g γλυκόζης διαλύεται σε απιονισμένο νερό και αραιώνεται σε 1L. Για την διατήρηση του stock διαλύματος προστίθενται μερικές σταγόνες κορεσμένου διαλύματος χλωριούχου υδραργύρου. Από το διάλυμα αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 5, 20, 40 και 70 mg/L ισοδύναμης γλυκόζης.

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

Πρότυπη καμπύλη υδατανθράκων



7.4.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Προσδιορισμός Αμμωνιακού Αζώτου NH₄-N (Μέθοδος Nessler)

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

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

Σαν δείκτες αζωτούχου ρύπανσης χρησιμοποιούνται οι ανόργανες μορφές αζώτου.

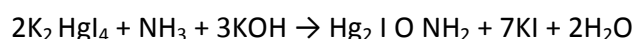
Στα νερά και στα απόβλητα οι μορφές του αζώτου που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι, με σειρά ελαττούμενης κατάστασης οξειδωσης: νιτρικά, νιτρώδη, αμμωνία και οργανικό άζωτο. Το οργανικό άζωτο περιλαμβάνει ενώσεις όπως πρωτεΐνες, πεπτίδια, νουκλεϊκά οξέα και ουρία και πολλές συνθετικές οργανικές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

Η αμμωνία υπάρχει σε φυσική κατάσταση στα επιφανειακά νερά και στα απόβλητα. Παράγεται κατά μεγάλο μέρος από την αποαμίνωση των ενώσεων που περιέχουν οργανικό άζωτο και από την υδρόλυση της ουρίας. Μπορεί επίσης να παραχθεί φυσικά από την αναγωγή των νιτρικών κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου χρησιμοποιήθηκε η φασματοφωτομετρική μέθοδος Nessler.

Αρχή της μεθόδου Nessler

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

Η μέτρηση της αμμωνίας πραγματοποιείται με βάση την ακόλουθη αντίδραση:



Αντιδραστήρια

- Αντιδραστήριο Nessler: Διαλύονται 100g HgI_2 και 70g KI σε μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού και το μίγμα αυτό προστίθεται αργά και υπό ανάδευση σ' ένα κρύο διάλυμα 160g NaOH σε 500mL νερό. Ακολουθεί αραίωση στο 1L. Διατηρείται στο ψυγείο, σε σκουρόχρωμη γυάλινη φιάλη με πλαστικό ή λαστιχένιο πώμα και μακριά από το φως, προκειμένου να παραμένει σταθερό για περίπου ένα χρόνο, κάτω από φυσιολογικές εργαστηριακές συνθήκες. Χρειάζεται προσοχή στο χειρισμό του γιατί είναι τοξικό.
- Διάλυμα άλατος Rochelle: Διαλύονται 50g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ σε 100mL απιονισμένο νερό. Απομακρύνεται η αμμωνία που συνήθως υπάρχει στο άλας, εξατμίζοντας το διάλυμα μέχρι όγκο 70mL. Αφού αυτό κρυώσει, ακολουθεί αραίωση στα 100mL. Το διάλυμα άλατος Rochelle εμποδίζει την καθίζηση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου παρουσία του αλκαλικού αντιδραστηρίου Nessler και έχει ρόλο σταθεροποιητή.
- Διάλυμα $ZnSO_4$: Διαλύονται 100g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1L. Η προεπεξεργασία με $ZnSO_4$ και άλκαλι πριν την άμεση εφαρμογή της μεθόδου καταβυθίζει τα άλατα των Ca, Fe, Mg και S τα οποία σχηματίζουν θολερότητα όταν αντιδρούν με το αντιδραστήριο Nessler κι εμποδίζουν έτσι τη φασματοφωτομετρική μέτρηση του δείγματος.

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

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

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

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

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

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

1. Μετατροπή της μορφής του P που μας ενδιαφέρει σε ευδιάλυτα ορθοφωσφορικά.
2. Χρωματομετρικό προσδιορισμό των ευδιάλυτων ορθοφωσφορικών

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

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

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

Αντιδραστήρια

- Διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 25g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε 175mL απιονισμένο νερό (Διάλυμα Α). 280mL π. H_2SO_4 προστίθενται προσεκτικά σε 400mL απιονισμένο νερό και το μίγμα αφήνεται να κρυώσει (Διάλυμα Β). Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και αραιώνονται στο 1 L.
- Διάλυμα $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 2,5g $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε 100mL γλυκερόλης. Η διάλυση επιταχύνεται με την θέρμανση σε υδρόλουτρο και ανάδευση. Αυτό το αντιδραστήριο είναι σταθερό και δεν απαιτεί ούτε ειδική ούτε συντηρητική αποθήκευση.
- Πρότυπο διάλυμα φωσφορικών: 219.5mg άνυδρου KH_2PO_4 διαλύονται στο απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1L (50 ppm). Σημ.: $\text{MBKH}_2\text{PO}_4 = 136.1$, $\text{MBP} = 31$.

Διαδικασία: Σε 50mL αραιωμένου ή όχι δείγματος προστίθεται μια σταγόνα δείκτη φαινολοφθαλεινης. Αν το δείγμα γίνει ροζ τότε προστίθεται H_2SO_4 1N ώσπου το δείγμα να αλλάξει χρώμα. Αυτό συμβαίνει όταν το pH γίνει όξινο. Λαμβάνονται 20mL από το δείγμα. Προστίθενται αναδεύοντας 0,4mL μολυβδαινικού αμμωνίου και 0,05mL διαλύματος $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 σταγόνες με το σιφόνι των 2mL). Μετά από ανάδευση 10 λεπτών (όχι παραπάνω από 12 και πάντα ο ίδιος χρόνος) μετριέται η απορρόφηση στα 690nm.

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

Προσδιορισμός Ολικού Αζώτου / Ολικού Φωσφόρου

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

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

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

Για ολικό N: Τοποθετούνται 20mL δείγματος σε ένα μικρό ποτήρι ζέσεως. Προστίθεται NaOH έτσι ώστε $pH = 8 - 10.5$. Γίνονται οι κατάλληλες αραιώσεις (+ τυφλό δείγμα). Προστίθενται 0.2mL αντιδραστήριο Nessler, 1 σταγόνα διάλυμα Rochelle και αναδεύεται στο Vortex. Αφήνεται το διάλυμα να ηρεμήσει για 12min. Πραγματοποιείται ανάλυση στο φασματόμετρο.

Για ολικό P: Ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως παραπάνω με την διαφορά ότι προστίθεται NaOH έτσι ώστε $pH = 4 - 5$ και μετά την αραιώση προστίθενται 0,4mL μολυβδαινικού αμμωνίου και 0.05mL διαλύματος $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (2 σταγόνες με το σιφόνι των 2mL).

7.4.6 ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΚΑΙ ΕΝΤΑΣΗΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Το δυναμικό (Ucell) της MKK μετρούνταν ανά 50 sec με χρήση συστήματος ανάκτησης δεδομένων (Advantech ADAM 4019+) και καταγραφόταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η ένταση του παραγόμενου ρεύματος I (mA) μετρούνταν με πολύμετρο ακριβείας (Mastech, MY 61).

7.4.7 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΙΣΧΥΟΣ

Η ισχύς συνήθως εκφράζεται ως προς ένα χαρακτηριστικό της MKK (όγκος του υγρού διαλύματος της ανόδου ή του ανοδικού θαλάμου, επιφάνεια ανοδικού ή καθοδικού ηλεκτροδίου κ.α.) ώστε να γίνεται δυνατή η σύγκριση της παραγωγής ισχύος μεταξύ των διαφορετικών συστημάτων. Η επιλογή του χαρακτηριστικού εξαρτάται από τη χρήση της κυψελίδας, καθώς οι MKK δε βελτιστοποιούνται πάντα ως προς την παραγωγή ισχύος [34].

Συγκεκριμένα, η ισχύς υπολογίστηκε ως προς την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου (πυκνότητα ισχύος). Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό

της πυκνότητας ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας του ανοδικού ηλεκτροδίου της κυψελίδας είναι η εξής:

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

Όπου: I: η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος στο κύκλωμα

U_{cell} : το δυναμικό της κυψελίδας

A: η γεωμετρική επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου

7.4.8 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ

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 [34]. Το ποσό Coulombs που πραγματικά ανακτήθηκε από το υπόστρωμα υπολογίζεται με ολοκλήρωση της έντασης του ρεύματος (I) με το χρόνο, οπότε για ένα κελί που λειτουργεί σε μορφή διαλείποντος έργου, η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου για διάρκεια (t_b) ενός κύκλου, είναι:

$$\epsilon_{cb} = \frac{M * \int_0^{t_b} I dt}{F * b * V * \Delta COD}$$

Όπου: M: το μοριακό βάρος του οξυγόνου (=32)

F: η σταθερά Faraday (=96.485 C/mol)

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

V: ο όγκος του ανοδικού διαλύματος

ΔCOD : το αρχικό μείον το τελικό ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος

7.4.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΟΛΩΣΗΣ

Η καμπύλη πόλωσης μιας ΜΚΚ είναι το γράφημα του δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (ένταση ρεύματος προς την επιφάνεια ή τον όγκο του ηλεκτροδίου). Μετά την προσθήκη νέας τροφοδοσίας για τη ΜΚΚ, στην αρχή κάθε κύκλου και όταν είχε επιτευχθεί σταθερό δυναμικό, διεξάγονταν πειράματα πόλωσης με μεταβολή της εξωτερικής αντίστασης της κυψελίδας στο εύρος τιμών 0Ω – 1ΜΩ. Παράλληλα γινόταν καταγραφή του αντίστοιχου δυναμικού και της έντασης ρεύματος όταν το κελί επανερχόταν σε ψεύδο-μόνιμη κατάσταση, και τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των καμπυλών πόλωσης και πυκνότητας ισχύος. Σημειώνεται ότι το δυναμικό που αντιστοιχεί σε μηδενισμό της έντασης του

παραγόμενου ρεύματος κατά τη διάρκεια του πειράματος πόλωσης ονομάζεται δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (open circuit voltage - OCV). Μετά το τέλος των πειραμάτων πόλωσης, η εξωτερική αντίσταση ρυθμιζόταν ξανά στα 100 Ω. Επιπλέον, με τη βοήθεια των καμπυλών πόλωσης κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες καμπύλες πυκνότητας ισχύος (γράφημα της πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος).

7.4.10 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος (P_{max}) που μπορούσε να παραχθεί από το κελί τη στιγμή διεξαγωγής του πειράματος πόλωσης υπολογιζόταν απευθείας από το ολικό μέγιστο της καμπύλης πυκνότητας ισχύος. Η εξωτερική αντίσταση που αντιστοιχούσε στη μέγιστη πυκνότητα ισχύος θεωρείται ότι ισούταν με την εσωτερική αντίσταση (R_{in}) της κυψελίδας. Αυτός είναι ο προσεγγιστικός τρόπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της εσωτερικής αντίστασης [63].

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

7.4.11 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (%COD REDUCTION)

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

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

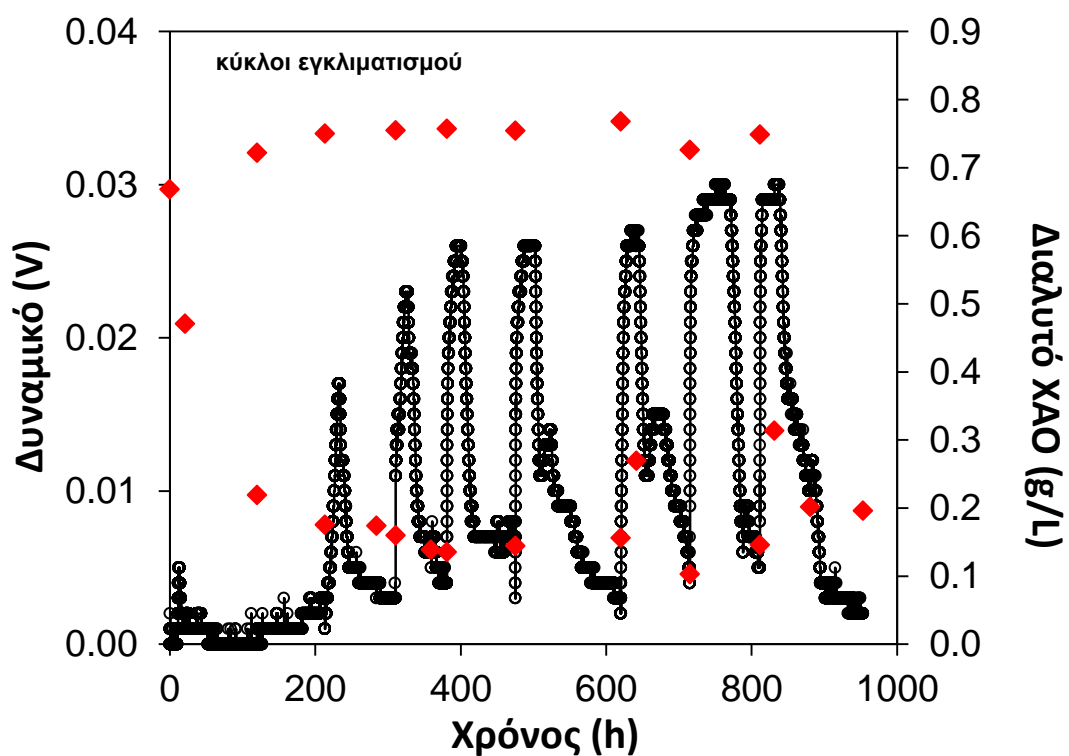
Όπου: $\text{ΧΑΟ}_{\text{αρχή}}$: το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος στην αρχή του κύκλου διαλείποντος έργου

$\text{ΧΑΟ}_{\text{τέλος}}$ το ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος στο τέλος του κύκλου διαλείποντος έργου.

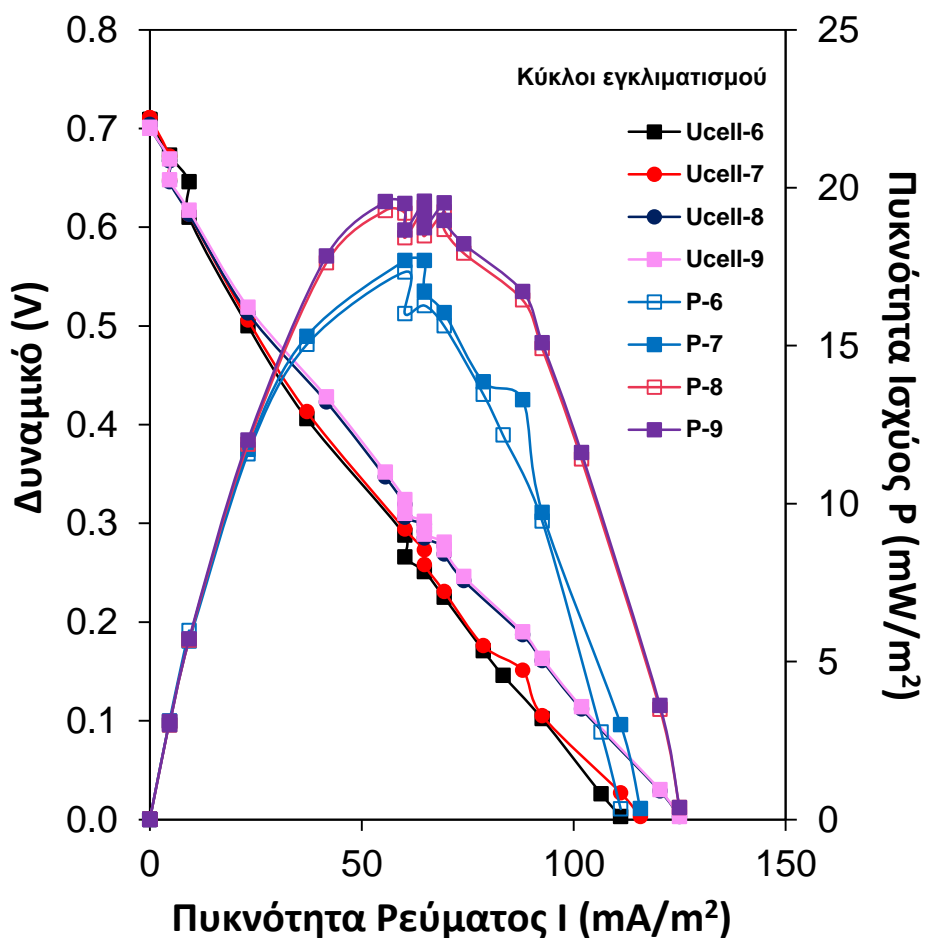
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

8.1 ΕΓΚΛΙΜΑΤΙΣΜΟΣ

Πραγματοποιήθηκαν εννέα κύκλοι διαλείποντος έργου με στόχο τον εγκλιματισμό ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Κατά τους κύκλους αυτούς γινόταν εμβολιασμός του ανοδικού διαλύματος με αναερόβια ιλύ (10% v/v) με χρήση υποστρώματος γλυκόζης (0.7 g ΧΑΟ/L) και με αποδέκτη ηλεκτρονίων το οξυγόνο (το οξυγόνο χρησιμοποιήθηκε ως οξειδωτικό μέσο στην κάθοδο για όλες τις περιόδους λειτουργίας του συστήματος). Στο Διάγραμμα 8-1 παρουσιάζεται το προφίλ του δυναμικού της MKK και της κατανάλωσης ΧΑΟ του υποστρώματος συναρτήσει του χρόνου, για τους πρώτους εννέα κύκλους εγκλιματισμού. Κατά τους πρώτους τρεις κύκλους οι τιμές του δυναμικού ήταν ακόμα σχεδόν μηδενικές (περίοδος υστέρησης). Κατά τους επόμενους πέντε κύκλους του εγκλιματισμού λίγο μετά από κάθε τροφοδοσία παρατηρήθηκε αύξηση στο δυναμικό του MFC ($4^{\text{ος}}$: 0.023 V, $5^{\text{ος}}$: 0.026 V, $6^{\text{ος}}$: 0.026 V, $7^{\text{ος}}$: 0.027 V, $8^{\text{ος}}$: 0.030 V, $9^{\text{ος}}$: 0.030 V). Ακολούθως, το δυναμικό του κελιού διατηρούσε μια ψευδο – μόνιμη κατάσταση η οποία διαρκούσε για κάποιες ώρες. Στη συνέχεια, παρουσίαζε μια απότομη πτώση με την απομάκρυνση του COD να κυμαίνεται για όλη τη φάση εγκλιματισμού σε εύρος τιμών από 74 ως 87%, ενώ η απόδοση ηλεκτρικού φορτίου σταδιακά αυξανόταν (από 1.5 ως 4.2%). Στους 6° , 7° , 8° και 9° κύκλους εγκλιματισμού κατά την χρονική περίοδο ψευδο – μόνιμης κατάστασης δυναμικού (V) πραγματοποιήθηκε πείραμα πόλωσης. Στο Διάγραμμα 8-2 παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης, καθώς επίσης και οι καμπύλες πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Η εσωτερική αντίσταση κατά τους κύκλους εγκλιματισμού κυμαινόταν περί τα 2.2 – 2.3 kΩ. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV) ήταν περίπου 0.700 V από τον 6° έως και τον 9° κύκλο εγκλιματισμού, οπότε και ολοκληρώθηκε η περίοδος αυτή. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος σε κάθε κύκλο, όπως προσδιορίζεται από τις καμπύλες πυκνότητας ισχύος (Διάγραμμα 8-2 **Error! Reference source not found.**), παρουσίασε σταδιακή αύξηση από τα 17.3 mW/m² για τον 6° κύκλο στα 17.7 mW/m², 19.4 mW/m² και 19.6 mW/m² για το 7° , 8° και 9° κύκλο, αντίστοιχα. Το COD της ανόδου παρέμεινε σταθερό καθ' όλη τη φάση εγκλιματισμού κοντά στα 0.7 g ΧΑΟ/L. Στους Πίνακες 8-1, 8-2 και 8-3 παρουσιάζονται οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν τη MKK δύο θαλάμων, όπως διαμορφώθηκαν κατά τους εννέα κύκλους εγκλιματισμού ηλεκτροπαραγωγών βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.



Διάγραμμα 8-1: Η απόδοση δυναμικού της ΜΚΚ (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους εννέα κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το διαλυτό ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος.



Διάγραμμα 8-2: Καμπύλες δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και καμπύλες πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος που αντιστοιχούν στα πειράματα πόλωσης τα οποία διεξήχθησαν κατά τους 6^ο, 7^ο, 8^ο και 9^ο κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.

Πίνακας 8-1: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ δύο θαλάμων για τους 4^ο, 5^ο, 6^ο, 7^ο, 8^ο και 9^ο κύκλους εγκλιματισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.

Κύκλοι	4 ^ο	5 ^ο	6 ^ο	7 ^ο	8 ^ο	9 ^ο
Αρχικό διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	0.755	0.757	0.754	0.768	0.726	0.748
Μέγιστο δυναμικό, U_{max} (V)	0.023	0.026	0.026	0.027	0.030	0.030
Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, ϵ_{cb} (%)	1.46	2.20	3.09	2.59	4.19	3.77
Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)	82	81	79	87	80	74

Χρόνος επεξεργασίας (h)	71	94	145	95	96	142
Εσωτερική αντίσταση, R_{in} (kΩ)	-	-	2.3	2.3	2.2	2.2
Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, OCV (V)	-	-	0.709	0.711	0.703	0.701
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, P_{max} (mW/m²)	-	-	17.3	17.7	19.4	19.6

Πίνακας 8-2: Παράμετροι χαρακτηρισμού της MKK δύο θαλάμων για τους 4^ο, 5^ο, 6^ο, 7^ο, 8^ο και 9^ο κύκλους εγκλιμτισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.

Κύκλοι	pH Ανόδου εισόδου	pH Ανόδου εξόδου	Αγωγιμότητα Ανόδου εισόδου, mS/cm	Αγωγιμότητα Ανόδου εξόδου, mS/cm
4 ^ο	6.95	7.63	11.34	11.10
5 ^ο	6.90	7.69	11.13	11.00
6 ^ο	6.84	8.17	11.31	11.03
7 ^ο	6.96	7.90	11.35	11.05
8 ^ο	7.06	7.73	11.10	10.84
9 ^ο	6.99	7.64	11.39	11.00

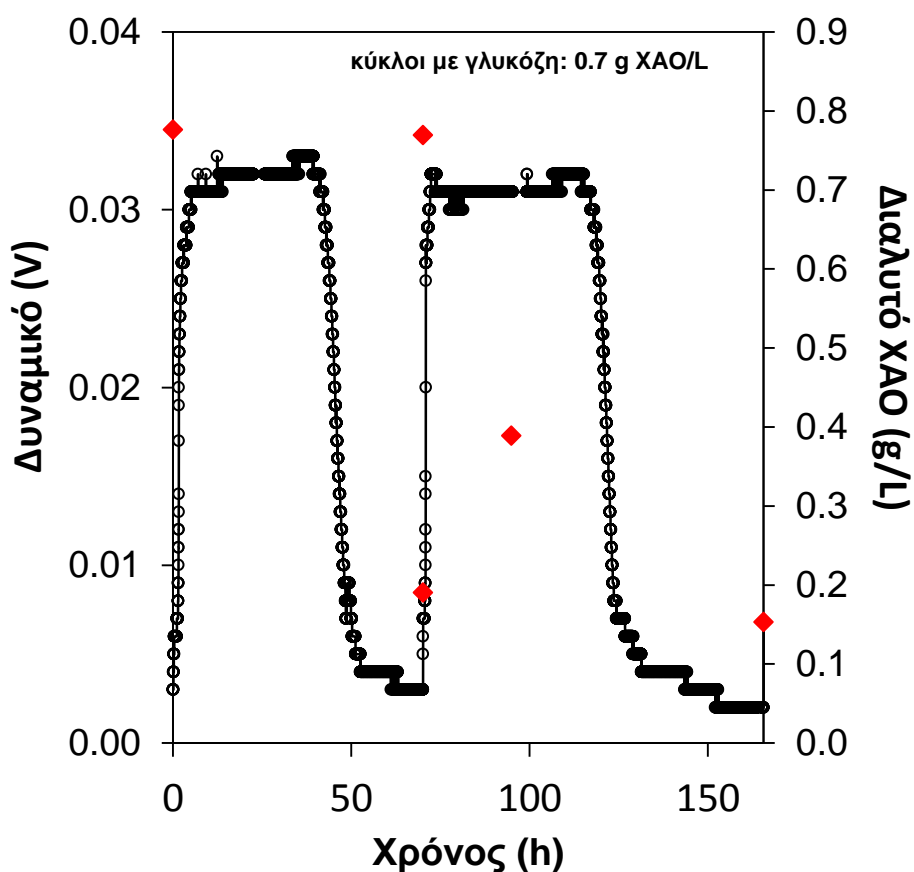
Πίνακας 8-3: Παράμετροι χαρακτηρισμού της MKK δύο θαλάμων για τους 4^ο, 5^ο, 6^ο, 7^ο, 8^ο και 9^ο κύκλους εγκλιμτισμού των βακτηρίων στο ανοδικό ηλεκτρόδιο.

Κύκλοι	pH Καθόδου εισόδου	pH Καθόδου εξόδου	Αγωγιμότητα Καθόδου εισόδου, mS/cm	Αγωγιμότητα Καθόδου εξόδου, mS/cm
4 ^ο	6,58	6.63	5.38	5.71
5 ^ο	6.52	6.64	5.43	5.70
6 ^ο	6.50	6.80	5.35	5.82
7 ^ο	6.68	6.77	5.48	5.76
8 ^ο	6.64	6.95	5.38	5.87
9 ^ο	6.90	6.77	5.39	5.91

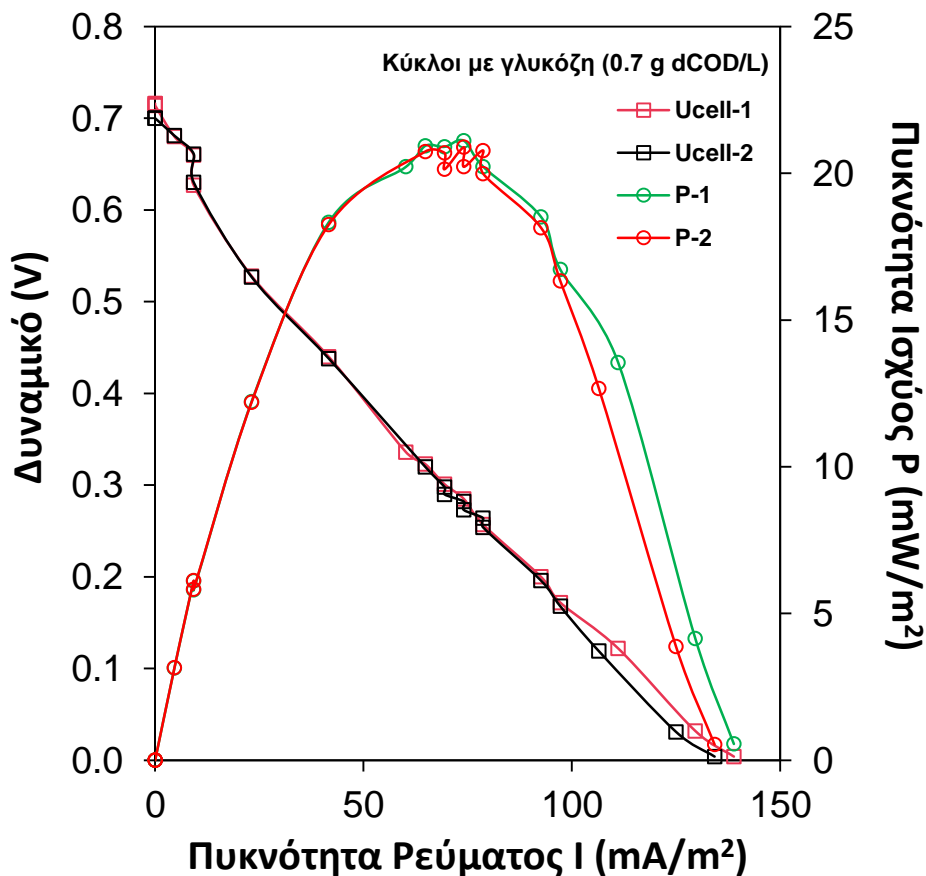
8.2 ΓΛΥΚΟΖΗ

Μετά την ολοκλήρωση των κύκλων εγκλιματισμού, υπόστρωμα με γλυκόζη συγκέντρωσης 0.7 g ΧΑΟ/L προστίθεται κάθε φορά στο διάλυμα της ανόδου για δύο διαδοχικούς κύκλους και χωρίς χρήση εμβολίου. Τα παρατηρούμενα δυναμικά της ψευδο – μόνιμης κατάστασης (μέσες τιμές) ήταν: 1^{ος} κύκλος: 0.033 V, 2^{ος} κύκλος: 0.032 V, ενώ παρατηρήθηκε σχετικά υψηλή απομάκρυνση σε οργανικό φορτίο με τη μέση τιμή της τελευταίας να κυμαίνεται στο 77 % (Διάγραμμα 8-3).

Η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος ήταν 21 mW/m² και για τους δύο κύκλους όπου έγινε χρήση γλυκόζης ως υπόστρωμα ανόδου (χωρίς τη χρήση εμβολίου) ενώ η απόδοση σε ηλεκτρικό φορτίο ήταν: 1^{ος} κύκλος: 3.1%, 2^{ος} κύκλος: 3.4%. Η εσωτερική αντίσταση ήταν 1.8 kΩ και για τους δύο κύκλους. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων πόλωσης παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8-4.



Διάγραμμα 8-3: Η απόδοση δυναμικού της ΜΚΚ (εξωτερική αντίσταση 100 Ω) κατά τους δύο κύκλους όπου έγινε χρήση γλυκόζης (χωρίς την χρήση εμβολίου), σε συγκέντρωση 0.7 g ΧΑΟ/L, ως πηγή ενέργειας. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το διαλυτό ΧΑΟ του ανοδικού διαλύματος.



Διάγραμμα 8-4: Καμπύλες δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και καμπύλες πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος που αντιστοιχούν στα πειράματα πόλωσης τα οποία διεξήχθησαν κατά τους 2 κύκλους όπου έγινε χρήση γλυκόζης (χωρίς την χρήση εμβολίου), σε συγκέντρωση 0.7 g XAO/L, ως πηγή ενέργειας.

Πίνακας 8-4: Παράμετροι χαρακτηρισμού της MKK δύο θαλάμων για τους δύο κύκλους όπου έγινε χρήση γλυκόζης (χωρίς την χρήση εμβολίου), σε συγκέντρωση 0.7 g XAO/L, ως πηγή ενέργειας.

Κύκλοι	1 ^{ος}	2 ^{ος}
Αρχικό διαλυτό XAO (g/L)	0.776	0.769
Μέγιστο δυναμικό, U_{max} (V)	0.033	0.032
Απόδοση	3.06	3.37

ηλεκτρικού φορτίου, ϵ_{cb} (%)		
Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)	75	80
Χρόνος επεξεργασίας (h)	70	96
Εσωτερική αντίσταση, R_{in} (k Ω)	1.8	1.8
Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, OCV (V)	0.716	0.700
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, P_{max} (mW/m ²)	21.1	21.0

Πίνακας 8-5: Παράμετροι χαρακτηρισμού της MKK δύο θαλάμων για τους δύο κύκλους όπου έγινε χρήση γλυκόζης (χωρίς την χρήση εμβολίου), σε συγκέντρωση 0.7 g ΧΑΟ/L, ως πηγή ενέργειας.

Κύκλοι	pH Ανόδου εισόδου	pH Ανόδου εξόδου	Αγωγιμότητα. Ανόδου εισόδου, mS/cm	Αγωγιμότητα Ανόδου εξόδου, mS/cm
1 ^{ος}	6.85	7.51	12.23	11.94
2 ^{ος}	6.86	7.67	12.22	12.26

Πίνακας 8-6: Παράμετροι χαρακτηρισμού της MKK δύο θαλάμων για τους δύο κύκλους όπου έγινε χρήση γλυκόζης (χωρίς την χρήση εμβολίου), σε συγκέντρωση 0.7 g ΧΑΟ/L, ως πηγή ενέργειας.

Κύκλοι	pH Καθόδου εισόδου	pH Καθόδου εξόδου	Αγωγιμότητα Καθόδου εισόδου, mS/cm	Αγωγιμότητα Καθόδου εξόδου, mS/cm
1 ^{ος}	6.58	6.70	5.37	5.79
2 ^{ος}	6.45	6.71	5.46	6.00

8.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΟ ΚΑΙ ΦΙΛΤΡΑΡΙΣΜΕΝΟ ΞΗΡΟ ΚΛΑΣΜΑ ΟΙΚΙΑΚΩΝ ΖΥΜΩΣΙΜΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ

Μετά από τους δύο κύκλους με χρήση γλυκόζης, πραγματοποιήθηκαν εννέα κύκλοι διαλείποντος έργου με επεξεργασμένο και φιλτραρισμένο ξηρό μίγμα

ζυμώσιμων οικιακών απορριμμάτων σε θρεπτικό μέσο όπως αυτό έχει περιγραφεί σε προηγούμενως (Κεφάλαιο 6). Πραγματοποιήθηκαν οι τέσσερις πρώτοι κύκλοι με αρχική συγκέντρωση αποβλήτου να είναι τα 0.7 g ΧΑΟ/L, έτσι ώστε η άνοδος να «εγκλιματιστεί» σιγά σιγά στις νέες συνθήκες. Το γεγονός της παραγωγής ισχύος χωρίς την προσθήκη νέων μικροοργανισμών, αποτελεί μία ισχυρή ένδειξη ότι βακτήρια που ήταν προσκολλημένα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο (βιοφίλμ) ήταν και ηλεκτροπαραγωγά.

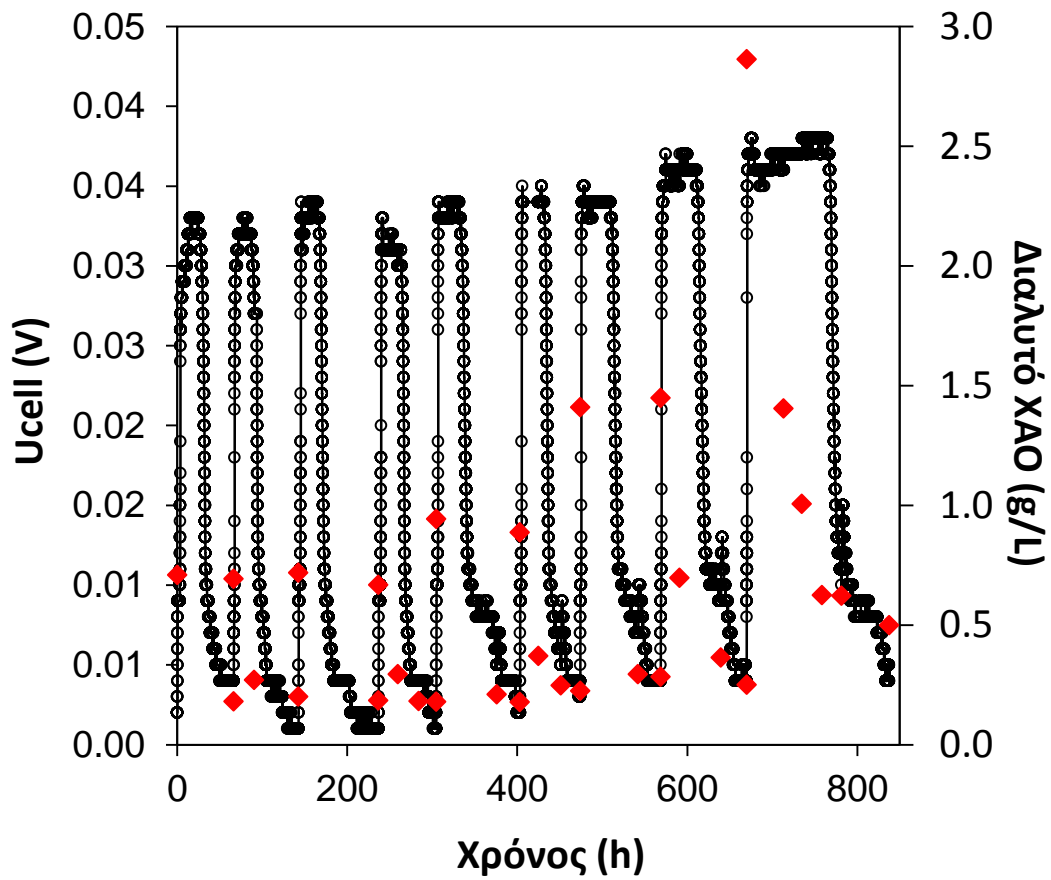
Το δυναμικό του κελιού καθώς και η κατανάλωση COD σε σχέση με τον χρόνο για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του αποβλήτου παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 8-5. Το τέλος κάθε κύκλου λειτουργίας προσδιοριζόταν από την απότομη πτώση του δυναμικού της κυψελίδας, σε πολύ χαμηλές, σχεδόν μηδενικές τιμές. Η τιμή του δυναμικού πριν από την απότομη πτώση του, αυξανόταν με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του αποβλήτου, καθώς η συγκέντρωση του COD αυξήθηκε από 0.7 σε 2.8 g ΧΑΟ/L (διάγραμμα 8-5).

Οι τέσσερις πρώτοι κύκλοι διεξήχθησαν με 0.7 g ΧΑΟ/L, ακολούθησαν δύο κύκλοι με 0.9 g ΧΑΟ/L, δύο κύκλοι με 1.4 g ΧΑΟ/L και ένας κύκλος με 2.8 g ΧΑΟ/L. Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου παρέμεινε πρακτικά σταθερή (73 – 83%) για όλες τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η ΜΚΚ μπορεί και λειτουργεί ακόμα και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αποβλήτου, δίνοντας τον απαιτούμενο χρόνο για την βιοαποδόμηση του αποβλήτου.

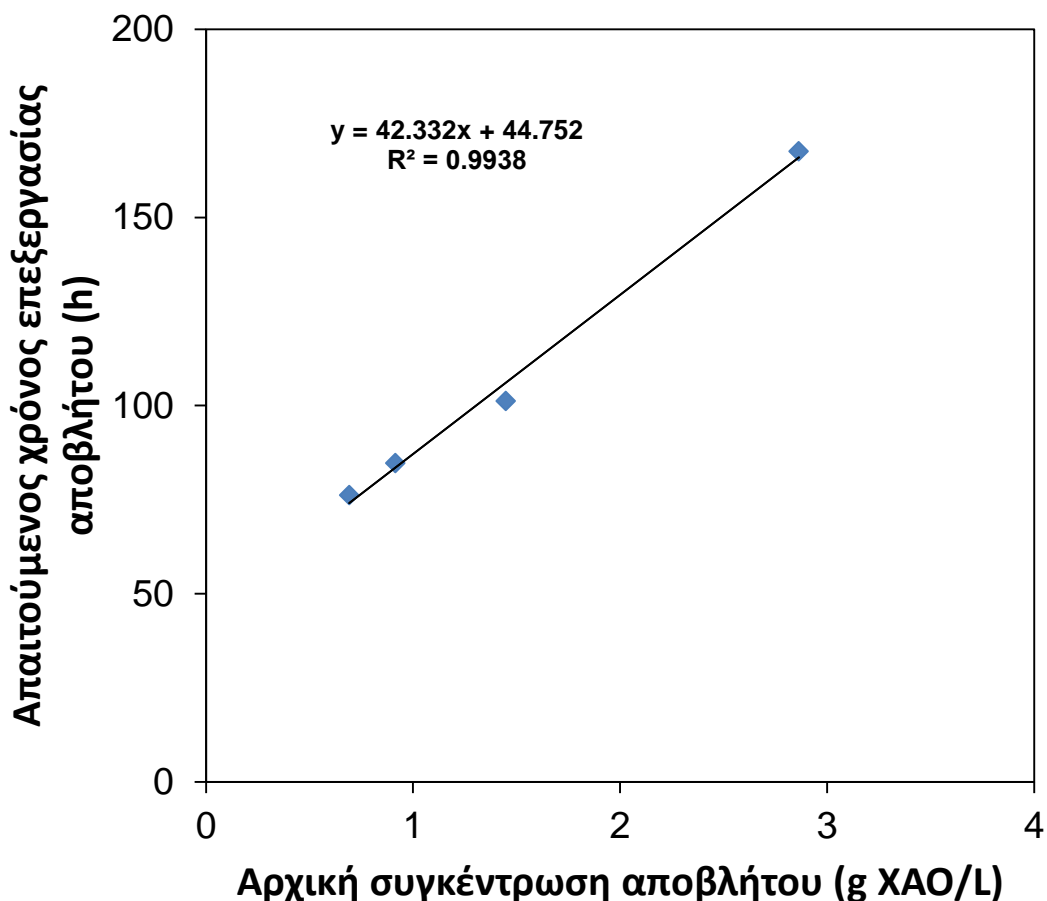
Το Διάγραμμα 8-6 παρουσιάζει την εξάρτηση της χρονικής διάρκειας κάθε κύκλου με την αρχική συγκέντρωση. Όπως φαίνεται, όσο μεγαλύτερη ήταν η αρχική συγκέντρωση του υποστρώματος, τόσο μεγαλύτερος ήταν και ο χρόνος που απαιτούταν για την πλήρη εξάντλησή του [67]. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι η διάρκεια κάθε κύκλου αυξανόταν γραμμικά με την αρχική συγκέντρωση του συνθετικού πραγματικού αποβλήτου σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$y = (42.332 * x) + 44.752$$

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι το συγκεκριμένο φιλτραρισμένο απόβλητο ισχύος τουλάχιστον έως 2.8 g ΧΑΟ/L επεξεργάστηκε επιτυχώς από το MFC δύο θαλάμων. Η απόδοση σε ηλεκτρικό φορτίο παρέμεινε σε σχετικά χαμηλές τιμές (κυμάνθηκε σε εύρος ~ 2%). Η χαμηλή απόδοση ηλεκτρικού φορτίου υποδηλώνει ότι ορισμένο ποσοστό του ΧΑΟ απομακρύνθηκε από μεθανογόνα ή άλλα μη ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια τα οποία δρούσαν ανταγωνιστικά με τα ηλεκτρογόνα βακτήρια, εντός του ανοδικού θαλάμου [68, 69, 70, 71]. Αντίστοιχα σχετικά υψηλές απομακρύνσεις οργανικού φορτίου συνοδευόμενες από χαμηλές αποδόσεις ηλεκτρικού φορτίου έχουν ήδη καταγραφεί για άλλους τύπους αποβλήτων / υποστρωμάτων [71, 72].

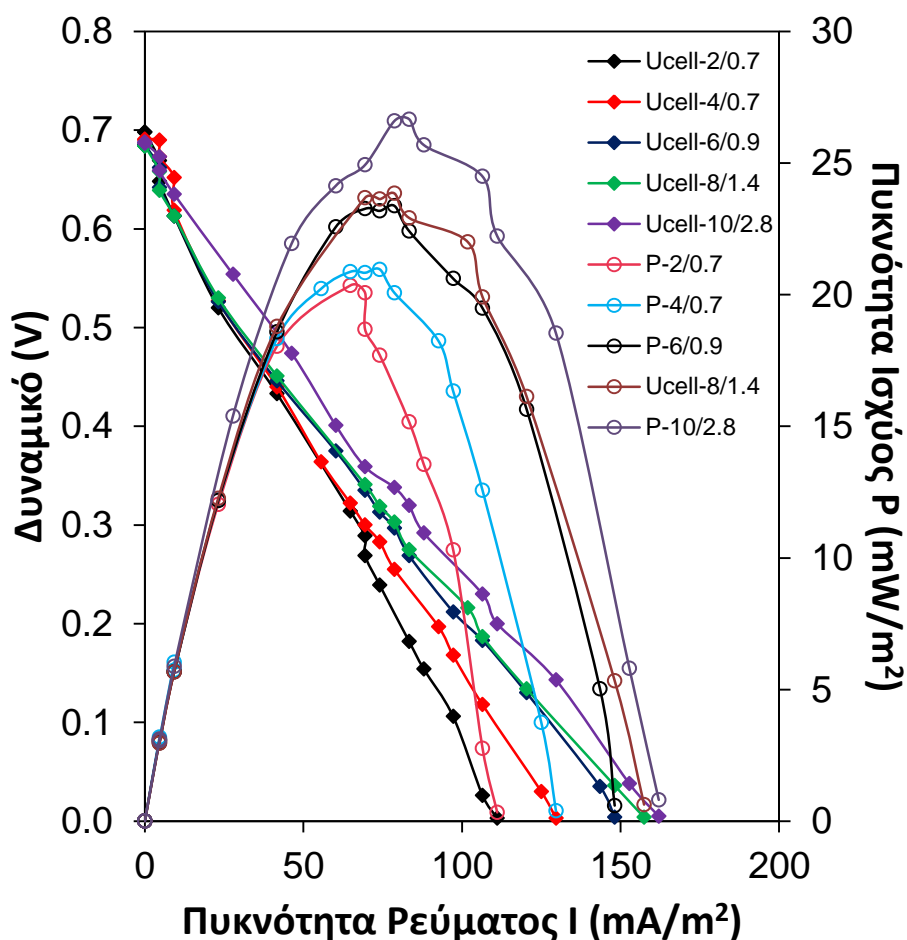


Διάγραμμα 8-5: Η απόδοση δυναμικού της MKK (εξωτερική αντίσταση 100Ω) κατά τους εννέα κύκλους όπου έγινε χρήση προεπεξεργασμένου και φιλτραρισμένου ξηρού μίγματος οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων, σε συγκεντρώσεις 0.7 (1^{ος}, 2^{ος}, 3^{ος} και 4^{ος} κύκλος), 0.9 (5^{ος} και 6^{ος} κύκλος), 1.4 (7^{ος} και 8^{ος} κύκλος) και 2.8 (9^{ος} κύκλος) g XAO/L, ως πηγή ενέργειας. Με κόκκινα στίγματα σημειώνεται το Διαλυτό XAO του ανοδικού διαλύματος.



Διάγραμμα 8-6: Εξάρτηση της χρονικής διάρκειας των κύκλων λειτουργίας με προεπεξεργασμένο και φιλτραρισμένο ξηρό μίγμα οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων με την αρχική συγκέντρωση του προεπεξεργασμένου και φιλτραρισμένου ξηρού μίγματος οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων.

Το Διάγραμμα 8-7 παρουσιάζει την εξάρτηση του δυναμικού της κυψελίδας και της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος P , σε σχέση με την πυκνότητα ρεύματος, για τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις του αποβλήτου. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν όταν το δυναμικό της κυψελίδας απέκτησε πρακτικά σταθερή τιμή, αμέσως μετά την προσθήκη υποστρώματος και για $R_{ext} = 100\Omega$. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος παρουσίασε αύξηση από 20.5 σε 26.7 mW/m^2 , με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από 0.7 σε 2.8 g XAO/L. Η εσωτερική αντίσταση ήταν σταθερή 1.8 k Ω για όλους τους κύκλους διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων αποβλήτου, με εξαίρεση τον 2^ο και πρώιμο ως προς την λειτουργία της MKK με το απόβλητο κύκλο, που εμφάνισε εσωτερική αντίσταση στα 2.3 k Ω .



Διάγραμμα 8-7: Καμπύλες δυναμικού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (καμπύλες πόλωσης) και καμπύλες πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος που αντιστοιχούν στα πειράματα πόλωσης τα οποία διεξήχθησαν κατά τους εννέα κύκλους όπου έγινε χρήση προεπεξεργασμένου και φιλτραρισμένου ξηρού μίγματος οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων, σε συγκεντρώσεις 0.7 (1^{ος}, 2^{ος}, 3^{ος} και 4^{ος} κύκλος), 0.9 (5^{ος} και 6^{ος} κύκλος), 1.4 (7^{ος} και 8^{ος} κύκλος) και 2.8 (9^{ος} κύκλος) g XAO/L, ως πηγή ενέργειας.

Πίνακας 8-7: Παράμετροι χαρακτηρισμού της MKK δύο θαλάμων κατά τους εννέα κύκλους όπου έγινε χρήση του προεπεξεργασμένου και φιλτραρισμένου μίγματος οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων, σε συγκεντρώσεις 0.7 (1^{ος}, 2^{ος}, 3^{ος} και 4^{ος} κύκλος), 0.9 (5^{ος} και 6^{ος} κύκλος), 1.4 (7^{ος} και 8^{ος} κύκλος) και 2.8 (9^{ος} κύκλος) g XAO/L, ως πηγή ενέργειας.

Κύκλοι	1 ^{ος}	2 ^{ος}	3 ^{ος}	4 ^{ος}	5 ^{ος}
Αρχικό διαλυτό XAO (g/L)	0.709	0.692	0.718	0.667	0.943
Μέγιστο δυναμικό, U_{max} (V)	0.033	0.033	0.034	0.033	0.034
Απόδοση	2.49	2.47	2.44	2.48	2.34

ηλεκτρικού φορτίου, ϵ_{cb} (%)					
Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)	74	71	74	73	81
Χρόνος επεξεργασίας (h)	66	76	94	68	98
Εσωτερική αντίσταση, R_{in} (k Ω)	-	2.3	-	1.8	-
Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, OCV (V)	-	0.698	-	0.691	-
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, P_{max} (mW/m ²)	-	20.4	-	21.0	-

Πίνακας 8-8: Παράμετροι χαρακτηρισμού της ΜΚΚ δύο θαλάμων κατά τους εννέα κύκλους όπου έγινε χρήση του προεπεξεργασμένου και φιλτραρισμένου μίγματος οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων, σε συγκεντρώσεις 0.7 (1^{ος}, 2^{ος}, 3^{ος} και 4^{ος} κύκλος), 0.9 (5^{ος} και 6^{ος} κύκλος), 1.4 (7^{ος} και 8^{ος} κύκλος) και 2.8 (9^{ος} κύκλος) g ΧΑΟ/L, ως πηγή ενέργειας.

Κύκλοι	6 ^{ος}	7 ^{ος}	8 ^{ος}	9 ^{ος}
Αρχικό διαλυτό ΧΑΟ (g/L)	0.886	1.409	1.448	2.863
Μέγιστο δυναμικό, U_{max} (V)	0.035	0.035	0.037	0.038
Απόδοση ηλεκτρικού φορτίου, ϵ_{cb} (%)	2.31	1.86	2.12	2.19
Απομάκρυνση ΧΑΟ (%)	75	80	83	83
Χρόνος επεξεργασίας (h)	71	95	101	168
Εσωτερική	1.8	-	1.8	1.8

αντίσταση, R_{in} (kΩ)				
Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, OCV (V)	0.685	-	0.684	0.688
Μέγιστη πυκνότητα ισχύος, P_{max} (mW/m²)	23.4	-	23.8	26.7

Πίνακας 8-9: Παράμετροι χαρακτηρισμού της MKK δύο θαλάμων κατά τους εννέα κύκλους όπου έγινε χρήση του προεπεξεργασμένου και φιλτραρισμένου μίγματος οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων, σε συγκεντρώσεις 0.7 (1^{ος}, 2^{ος}, 3^{ος} και 4^{ος} κύκλος), 0.9 (5^{ος} και 6^{ος} κύκλος), 1.4 (7^{ος} και 8^{ος} κύκλος) και 2.8 (9^{ος} κύκλος) g XAO/L, ως πηγή ενέργειας.

Κύκλοι	pH Ανόδου εισόδου	pH Ανόδου εξόδου	Αγωγιμότητα Ανόδου εισόδου, mS/cm	Αγωγιμότητα Ανόδου εξόδου, mS/cm
1 ^{ος}	6.87	7.40	12.01	12.37
2 ^{ος}	6.93	7.66	12.30	12.20
3 ^{ος}	6.80	7.50	12.52	12.08
4 ^{ος}	6.81	7.71	12.82	12.30
5 ^{ος}	7.10	7.70	12.33	12.25
6 ^{ος}	7.21	7.64	12.65	12.45
7 ^{ος}	6.98	7.61	12.64	12.51
8 ^{ος}	6.93	7.84	12.89	12.59
9 ^{ος}	7.28	7.87	13.04	12.55

Πίνακας 8-10: Παράμετροι χαρακτηρισμού της MKK δύο θαλάμων κατά τους εννέα κύκλους όπου έγινε χρήση του προεπεξεργασμένου και φιλτραρισμένου μίγματος οικιακών ζυμώσιμων απορριμμάτων, σε συγκεντρώσεις 0.7 (1^{ος}, 2^{ος}, 3^{ος} και 4^{ος} κύκλος), 0.9 (5^{ος} και 6^{ος} κύκλος), 1.4 (7^{ος} και 8^{ος} κύκλος) και 2.8 (9^{ος} κύκλος) g XAO/L, ως πηγή ενέργειας.

Κύκλοι	pH Καθόδου εισόδου	pH Καθόδου εξόδου	Αγωγιμότητα Καθόδου εισόδου, mS/cm	Αγωγιμότητα Καθόδου εξόδου, mS/cm
1 ^{ος}	6.62	6.76	5.74	6.24
2 ^{ος}	6.59	6.88	5.79	6.21
3 ^{ος}	6.65	6.83	5.82	6.30
4 ^{ος}	6.62	6.92	5.81	6.14
5 ^{ος}	6.81	6.93	5.82	6.31
6 ^{ος}	6.70	6.91	5.85	6.23
7 ^{ος}	6.76	6.73	5.88	5.89

8 ^{ος}	6.73	7.27	5.89	6.42
9 ^{ος}	7.01	7.35	5.87	6.71

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παραγωγή ισχύος έδειξε να είναι δυνατή με χρήση του επεξεργασμένου και φιλτραρισμένου FORBI ως υπόστρωμα (δότης ηλεκτρονίων) σε Μικροβιακή Κυψελίδα Καυσίμου δύο θαλάμων. Παρουσιάστηκε σχετικά υψηλή απομάκρυνση οργανικού φορτίου για όλες τις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν, όμως η αποδόσεις σε ηλεκτρικό φορτίο κυμαινόντουσαν σε χαμηλές τιμές, αποτέλεσμα που μπορεί να αποδοθεί στην βιοχημική οξείδωση του οργανικού υποστρώματος από μη-ηλεκτροπαραγωγά βακτήρια που ενδέχεται και να περιέχονται στο ίδιο το απόβλητο. Ενδεχομένως πολλαπλές φιλτράσεις στο ίδιο το απόβλητο – πριν από τη χρήση του στη ΜΚΚ- να βελτιώσουν την λειτουργία και απόδοση του συστήματος. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η απαραίτητη περίοδος για την βιοαποδόμηση του αποβλήτου αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης σε οργανικό φορτίο του αποβλήτου. Η απομάκρυνση οργανικού φορτίου έδειξε να μην επηρεάζεται από υψηλότερες οργανικές φορτίσεις του αποβλήτου. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ωστόσο παρουσίασε αυξητική τάση ως προς την τιμή της με την αύξηση του οργανικού φορτίου του αποβλήτου. Περαιτέρω μελέτη χρειάζεται προκειμένου να διευκρινιστεί η επίδραση των χαρακτηριστικών του συγκεκριμένου αποβλήτου και να βελτιστοποιηθεί η απόδοση της λειτουργίας του συστήματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Logan, B.E., 2008. *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, New Jersey.
2. Greenpeace. (2010). *The Energy [R]evolution*
3. Τσακαλάκης Κ. Παραγωγή ενέργειας από συμβατικά ορυκτά καύσιμα και από εναλλακτικές πηγές ενέργειας.
4. Γκίκα Ε., Ιωαννίδου Α., Κάτσαρης Α., Λαζαρίδης Γ. Σύγχρονες τάσεις στη διδακτική των βιολογικών μαθημάτων και νέες τεχνολογίες. Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης.
5. Περιβάλλον και διαχείριση ενέργειας. All about energy.
6. Foreign Ministry of Hungary. Invest in renewables – an emerging sector
7. Schroder U., Harnisch F. and Angenent L.T.. (2015). *Microbial electrochemistry and technology: terminology and classification*.
8. Lovley D.R. (2008). *The microbe electric: conversion of organic matter to electricity*
9. Ασημίνα Ι. Τρεμούλη, 2013. Ανάπτυξη Καινοτόμου Διεργασίας Κυψελίδας Καυσίμου για την Ενεργειακή Αξιοποίηση Υγρών Αποβλήτων. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών.
10. Piccolino, M., 1998. Animal electricity and the birth of electrophysiology: the legacy of Luigi Galvani. *Brain Research Bulletin* 46, 381–407.
11. Cohen, B., 1931. The bacterial culture as an electrical half-cell. *Journal of Bacteriology*, 21, 18-19.
12. Habermann, W., Pommer, E.H., 1991. Biological fuel cells with sulphide storage capacity. *Applied Microbiology and Biotechnology* 35,128–133.
13. 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.
14. 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.
15. Bennetto, H.P., 1990. Electricity generation by microorganisms. *Biotechnology Education* 1, 163-168.
16. 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.
17. Rabaey K., Verstraete W., 2005. *Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation*, 292.
18. Αγγελής, Γ., 2007. *Μικροβιολογία και μικροβιακή τεχνολογία*. Εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε., Αθήνα.
19. Rabaey, K., Rodriguez, J., Blackall, L.L., Keller, J., Gross, P., Batstone, D., Verstraete, W., Nealson, K.H., 2007. Microbial ecology meets electrochemistry: electricity driven and driving communities. *ISME Journal* 1, 1, 9-18.

20. Schröder, U., 2007. Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (21), 2619-2629.
21. Kim, B.H., Park, D.H., Shin, P.K., Chang, I.S., Kim, H.J., 1999c. Mediator-less biofuel cell. U.S. Patent 5976719.
22. 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.
23. 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. *Bioresour. Technol.* 142, 407-414.
24. 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.
25. Logan, B.E., 2004. Extracting hydrogen and electricity from renewable resources. *Environmental Science and Technology* 38(9), 160A-167A.
26. 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.
27. Ieropoulos, I., Greenman, J., Melhuish, C., Hart, J., 2005. Comparative study of three types of microbial fuel cell. *Enzyme and Microbial Technology* 37, 238–245.
28. Rabaey, K., Boon, N.; Hofte, M.; Verstraete, W., 2005. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells. *Environmental Science and Technology* 39, 3401-3408.
29. 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.
30. Zhang, T., Zhang, L., Su, W., Gao, P., Li, D., He, X., Zhang, Y., 2011. The direct electrocatalysis of phenazine-1-carboxylic acid excreted by *Pseudomonas alcaliphila* under alkaline condition in microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 102, 7099-7102.
31. Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S.D., Verhaege, M., Verstraete, W., 2004. Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer. *Applied and Environmental Microbiology* 70 (9), 5373-5382.
32. 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.
33. Rabaey, K., Angenent, L., Schröder, U., Keller, J., 2010. *Bioelectrochemical systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application*. 1st ed. London, IWA Publishing.

34. 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.
35. Fan Y., Sharbrough E., Liu H. (2008). Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 42, 8101-8107.
36. Zuo, Y., Cheng, S., Call, D., Logan, B.E., 2007. Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology* 41, 3347-3353.
37. 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.
38. Behera, M., Ghangrekar, M.M., 2009. Performance of microbial fuel cells in response to change in sludge loading rate at different anodic feed pH. *Bioresource Technology* 100, 5114–5121.
39. Lefebvre O., Moletta R. (2006). Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. *Water Research* 40, 3671–3682.
40. 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.
41. Liu H., Ramnarayanan R., Logan B.E. (2004). Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology* 28, 2281-2285.
42. Pant D., Bogaert G., Diels L., Vanbroekhoven K. (2010). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology* 101, 1533–1543.
43. Pham T.H., Rabaey K., Aelterman P., Clauwaert P., De Schampelaire L., Boon N., Verstraete W. (2006). Microbial Fuel Cells in Relation to Conventional Anaerobic Digestion Technology. *Eng. Life Sci.* 6, 285-292.
44. 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.
45. Clauwaert P., Rabaey K., Aelterman P., de Schampelaire L., Pham T.H., Boeckx P., Boon N., Verstraete W. (2007). Biological Denitrification in Microbial Fuel Cells. *Environ. Sci. Technol.* 47, 3354-3360.
46. United States Environmental Protection Agency, Turning Food Waste into Energy at the East Bay Municipal Utility District (EBMUD).
47. Li XM, Cheng KY, Wong JW. (2013). Bioelectricity production from food waste leachate using microbial fuel cells: Effect of NaCl and pH. *Bioresource Technology*.
48. Jianna Jia, Yu Tang, Bingfeng Liu, Di Wu, Nanqi Ren, Defeng Xing. (2013). Electricity generation from food wastes and microbial community structure in

- microbial fuel cells. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China.
49. Kim JR, Min B, Logan BE. (2005). Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. *Applied Microbiology and Biotechnology*.
 50. Michael Winkler. Optimal nutrient ratios for wastewater treatment. *Laboratory Process and Analysis*.
 51. You SJ, Zhao QL, Jiang JQ, Zhang JN, Zhao SQ. (2006). Sustainable approach for leachate treatment: electricity generation in microbial fuel cell.
 52. Xiao Min Li, Ka Yu Cheng, Ammaiappan Selvam, Jonathan W.C. Wong. (2013). Bioelectricity production from acidic food waste leachate using microbial fuel cells: Effect of microbial inocula.
 53. Satish S. Rikame, Alka A. Mungray, Arvind K. Mungray. (2012). Electricity generation from acidogenic food waste leachate using dual chamber mediator less microbial fuel cell. Volume 75.
 54. Ahmed ElMekawy, Sandipam Srikanth, Suman Bajracharyc, Hanaa M. Hegab, Poonam Singh Nigam, Anoop Singh, S. Venkata Mohan, Deepak Pant. (2015). Food and Agricultural Wastes as Substrates for Bioelectrochemical System (BES): The Synchronized Recovery of Sustainable Energy and Waste Treatment.
 55. D. Elango, M. Pulikesi, P. Baskaralingam, V. Ramamurthi, S. Sivanesan. (2006). Production of biogas from municipal solid waste with domestic sewage.
 56. Liu H., Logan B.E. (2004). Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane.
 57. Skiadas I.V., Lyberatos G., 1998. The Periodic anaerobic baffled reactor. *Water Science Technology* 38, 401-408.
 58. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995, 19th edition. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
 59. Joseffson B., 1983. Rapid spectrophotometric determination of total carbohydrates. In : *Methods of seawater analysis*, K.Grasshoff, M. Ehrhardt K. Kremling (eds), Verlag Chemie GmbH, 340-342.
 60. Valta K., Alexandropoulou M., Antonopoulou G., Drosou V., Panaretou V., Novakovitc J., Loizidou M., Lyberatos G. (2015). Assessment of Household Food Waste as a potential source for energy generation.
 61. Helén Williams, Fredrik Wikström, Tobias Otterbring, Martin Löfgren, Anders Gustafsson. (2011). Reasons for household food waste with special attention to packaging
 62. Ella Graham-Rowe, Donna C. Jessop, Paul Sparks. (2013). Identifying motivations and barriers to minimising household food waste.
 63. 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.

64. Δήμος Χαλανδρίου – Επίσημος Διαδικτυακός Τόπος. Waste4think.
65. Moving towards Life Cycle Thinking by integrating Advanced Waste Management. WASTE-6a-2015. Eco-innovative solutions. 688995.
66. Εξοπλισμοί Διαχείρισης Απορριμμάτων. EcoVRS.
67. Min, B., Kim, J., Oh, S., Regan, J.M., & Logan, B. E. 2005. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Research*, 39(20), 4961–4968.
68. Stamatelatou, K., et al. Production of Gaseous Biofuels and Electricity from Cheese Whey. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, Vol. 50.
69. Tremouli, A., et al. Operation and characterization of a microbial fuel cell fed with pretreated cheese whey at different organic loads. *Bioresource Technology*. 2013, Vol. 131.
70. He, Zhen, et al., Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*. 2008, Vol. 74.
71. He Z., Minteer S., Angenent L., 2005. Electricity generation from artificial wastewater using an upflow Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Technology* 39, 5262-5267.
72. Jadhav, G.S., et al., 2009. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresour. Technol.* 100, 717-723.2